

Evaluación de la degradación microestructural del acero inoxidable dúplex SAF 2507 expuesto a una solución de ácido clorhídrico a bajas temperaturas

Laura Saenz*, Fabricio Rodríguez, Thomas Loaiza

Centro de Investigaciones en Mecánica, CIMEC, Facultad de Ingeniería, Escuela de Mecánica. Universidad de Carabobo. Valencia, Edo. Carabobo. Venezuela

Resumen.-

La degradación microestructural del acero dplex SAF 2507 fue evaluada, se expuso a una solución acuosa de ácido clorhídrico con concentraciones de 3 %, 4 % y 5 % a temperaturas de 27C, 47C y 65C con tiempos de duración de 24, 48 y 72 horas respectivamente. La técnica para determinar la velocidad de corrosión promedio fue basada en el método de la pérdida de peso, de conformidad con la norma ASTM 262-C. Se realizó microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersa de rayos X. Los resultados en las velocidades de corrosión se expresan en un rango desde 0,67 mm/ao para la concentración de 3 % de cido clorhídrico a temperatura de 27C hasta 49,17 mm/ao para la condición ms crítica de 65C a 5 % de HCl. La velocidad de corrosión mostró un comportamiento constante para una misma condición de ensayo. A nivel microscópico el deterioro evidenció picaduras, pérdida de la fase ferrita, pérdida de límite de grano y separación intergranular. Mediante el análisis de espectroscopía de energía dispersa de rayos X se demostró la pérdida de la fase de ferrita a partir de condiciones de temperatura de 47C y concentraciones de 4 % de cido clorhídrico.

Palabras clave: Ácido clorhídrico, Acero inoxidable dúplex, Picaduras, Separación intergranular.

Evaluation of microstructure degradation of duplex stainless steel SAF 2507 exposed to a solution of hydrochloric acid at low temperatures

Abstract.-

The microstructural degradation was research on the duplex stainless steel SAF 2507 exposed to an aqueous solution of hydrochloric acid with 3 %, 4 % and 5 % concentration at temperatures 27 C, 47 C and 65 C for 24, 48 and 72 hours, respectively. The technique to determine the average corrosion rate was based on the method of weight loss; undergo standard ASTM 262-C. They study of electron microscopy of scanning with dispersed energy of x-ray spectroscopy. The was study results of corrosion rates are expressed in a range from 0.67 mm/year for the 3 % concentration of hydrochloric acid at a temperature of 27 C to 49,17 mm/year for the more critic condition of 65 C to 5 % of HCl. The pitting deterioration was evident at a microscopic level, the ferrite phase loss, grain loss and intergranular separation limit. Through the analysis of scattered x-ray energy spectroscopy X showed the loss of the phase of ferrite from conditions of temperature of 47 C and concentrations of 4 % of acid hydrochloric.

Keywords: Hydrochloric acid, Pitting, Separation intergranular, Duplex stainless steel.

Recibido: 09 Diciembre del 2011

Aceptado: 12 Marzo del 2012

1. Introducción

El estudio de los aceros en la industria petrolera y la apropiada selección de los mismos, constituye una labor de gran relevancia que implica aspectos

*Autor para correspondencia
Correo-e: lsaenz29@gmail.com (Laura Saenz)

productivos, económicos y de seguridad para los trabajadores y el medio ambiente.

Uno de los problemas más frecuentes es el deterioro por corrosión que sufren las tuberías de los intercambiadores de calor y los condensadores, debido a la presencia de ácido clorhídrico. Esto ocasiona altos costos de mantenimiento, contaminación de productos refinados y pérdida de eficiencia térmica [1]– [8].

En la actualidad la industria siderúrgica internacional ofrece aceros dúplex de tercera generación que proporciona una combinación óptima de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, diseñados especialmente para las condiciones de trabajo en las refineras de petróleo y plataformas petroleras de extracción [5].

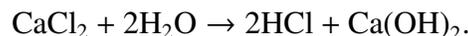
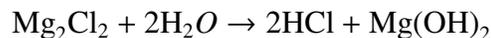
Los procesos de refinación del petróleo presentan un entorno donde existe una gran variedad de operaciones con elevadas exigencias en los materiales de construcción. Entre las operaciones críticas en esta industria se destacan: un primer ejemplo es la recuperación de calor de los procesos que se pueden utilizar como fuente de energía en otras partes de las operaciones. Esto involucra el uso de intercambiadores de calor, Sala (2004) [6]. Las severas condiciones dentro de intercambiadores de calor requiere el uso de materiales resistentes a la corrosión para reducir la necesidad de mantenimiento, prevenir la contaminación de los productos refinados y minimizar la pérdida de calor causada por la contaminación del equipo [1].

El segundo ejemplo es el proceso de refinación atmosférica de petróleo, en los sistemas de condensadores de tope. En donde con el espesor limitado de los tubos en comparación con otras partes del sistema, los efectos negativos de la corrosión tendrán un pronunciado efecto en el rendimiento general del sistema. Por otra parte la corrosión de los sistemas de condensación de tope en unidades de destilación del crudo es un problema común en las refineras de todo el mundo. Las causas de la corrosión son por ejemplo cloruros (inorgánicos y orgánicos), sulfuro de hidrógeno, formación de sales y ácidos.

Existen condiciones ácidas a partir de sales de cloruro presentes en el aceite crudo, incluso

después de la desalinización, hay algunos residuos de sales dejados en el crudo que se hidroliza con HCl.

Las reacciones típicas que ocurren para la formación de HCl en las unidades de crudo son



El HCl generado no es corrosivo en forma de vapor, pero se activa cuando la temperatura cae por debajo del punto de rocío del ácido. En este punto de condensación inicial, donde el pH más bajo se manifiesta, las condiciones para los materiales se tornan severas [6].

El uso de los aceros inoxidable de la serie AISI 300 (austénicos) se ha limitado principalmente por la susceptibilidad inherente a la corrosión intergranular y corrosión bajo tensión en ambientes con elevados contenidos de cloruros, y al alto costo inducido por la adición de la gran cantidad de níquel en su fabricación [1].

Los aceros dúplex SAF provienen de una gama de aleaciones de última generación que presentan dos fases: ferrita y austenita, con un contenido típico de ferrita entre 40 % y 60 %. Las aleaciones dúplex ofrecen la ventaja con respecto a otros aceros ordinarios de poseer la mayor resistencia a la corrosión y presentar mejores propiedades mecánicas [1].

El objetivo de la presente investigación es evaluar el comportamiento mecánico del acero dúplex SAF 2507 frente al fenómeno de la corrosión, utilizando el método de pérdida de peso para determinar la velocidad de corrosión. También se evalúa la degradación microestructural a través de microscopía electrónica de barrido con EDX.

2. Metodología

Se utilizó un acero Dúplex grado SAF 2507, fue suministrado por la empresa Sandvik Venezuela en barras calibradas de 90 cm de longitud por 30 mm de diámetro, con certificado de composición química especificado en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición química del acero duplex SAF 2507 (%Wt.)

Cr	Mo	Si	Mn	P
25,15	3,91	0,33	0,77	0,017
S	Ni	N	C	Cu
0,0006	6,96	0,282	0,014	0,11

Fuente: Certificado No. A/06-060956. SANDVIK.

Tabla 2: Condición de los ensayos de corrosión

Condición	N	T(C)	% HCl	Duración(h)
1	6	27	3	24, 48 y 72
2	6	27	4	24, 48 y 72
3	6	27	5	24, 48 y 72
4	6	47	3	24, 48 y 72
5	6	47	4	24, 48 y 72
6	6	47	5	24, 48 y 72
7	6	65	3	24, 48 y 72
8	6	65	4	24, 48 y 72
9	6	65	5	24, 48 y 72

La investigación se fundamentó en una adaptación de los ensayos que plantea la Norma ASTM 262-2002 práctica C [2]. Las técnicas de medición y procesamiento de información están de acuerdo con los estándares exigidos por las normas ASTM G1-03 y ASTM G4-01 [3] y [4]. En la Tabla 2 se presenta un cuadro resumen de las condiciones en los ensayos de corrosión.

Para el cálculo de la velocidad de corrosión VC, se utilizó la Ecuación 1 basado en la norma ASTM G31 [10].

$$VC = \frac{K \cdot W}{A \cdot T \cdot D} \quad (1)$$

Unidades: VC viene expresada en milímetros por año (mm/año) donde: K es una constante de conversión de unidades igual a 8,76X10⁴, W: pérdida de peso en gramos, A: área en pulgadas cuadradas, D: densidad de la muestra en gramos por centímetro cuadrado y T: tiempo de exposición en horas.

El área de las probetas de acero duplex SAF 2507 es de 16,96 cm². Debido a la gran exactitud en

el corte que proporciona la máquina de electroerosión por hilo, no se considera las variaciones de área en las probetas. El valor de densidad que proporciona el fabricante del acero duplex SAF 2507 es de 7,8 g/cm³.

La evaluación de las muestras metalográficas se realizó con un microscopio óptico *Versamet* y el estudio de microscopía electrónica de barrido con espectrometría difractoria de rayos X con un equipo Jeol.

3. Resultados y discusión

Con el fin de medir el daño causado por la interacción del ácido clorhídrico de las muestras ensayadas, se estudia la pérdida de peso y se calcula la velocidad de corrosión de conformidad con las normas ASTM G31-72 y A262-02 práctica C.

Tabla 3: Resultados de velocidad de corrosión del acero Duplex SAF 2507 en función de la temperatura.

Temperatura (C)	HCl (%)	Velocidad promedio (mm/ao)
27	3	0,67
	4	1,91
	5	3,74
47	3	5,68
	4	11,75
	5	19,91
65	3	17,14
	4	33,35
	5	49,17

La Tabla 3 muestra un resumen de las velocidades de corrosión en función de la temperatura a concentraciones de 3 %, 4 % y 5 % de ácido clorhídrico. La influencia del aumento de 27C a 47C en la temperatura provoca un incremento en la velocidad de corrosión de 747,76 % para un 3 % de HCl, 322,35 % para un 4 % de HCl y de 432,35 % para un 5 % de HCl. Este aumento en la temperatura afecta con mayor intensidad a las muestras expuestas a una concentración de 3 % de HCl.

Cuando se considera el aumento de 47C a 65C en la temperatura de los ensayos, podemos

apreciar un incremento en la velocidad de corrosión de 201,76 % para un 3 % de HCl, 183,82 % para un 4 % de HCl y de 146,96 % para un 5 % de HCl. El incremento en la temperatura afecta drásticamente a las muestras que se encuentran a una concentración de 3 % de ácido clorhídrico.

Tabla 4: Velocidad de corrosión del acero Dúplex SAF 2507 en función de la concentración de ácido clorhídrico.

% HCl	Temperatura (C)	Vc. promedio (mm/año)
3	27	0,67
	47	5,68
	65	17,14
4	27	1,91
	47	11,75
	65	33,35
5	27	3,74
	47	19,91
	65	49,17

La Tabla 4 muestra los resultados de las velocidades de corrosión en función de la concentración de ácido clorhídrico para temperaturas de 27C, 47C y 65C.

Cuando analizamos la velocidad de corrosión en función de la concentración, se corrobora que es la temperatura la que rige el comportamiento de la velocidad de corrosión, debido a que solo sufre incrementos de 2 y 3 veces la velocidad de corrosión en función de la concentración, mientras que, cuando se analiza la corrosión en función de la temperatura los incrementos llegan a ser hasta 15 veces en los intervalos de 3 % a 5 % de HCl.

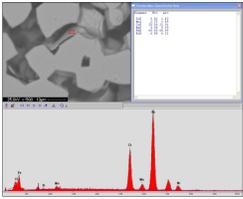
El estudio de la microestructura del acero dúplex SAF 2507 se fundamenta en las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido con EDX. Se puede observar las características de los límites de granos, la diferenciación de las fases de austenita y ferrita, y la degradación microestructural que sufre el material luego de los ensayos de corrosión.

La naturaleza de los ensayos según la norma ASTM A262-02 práctica C propone la susceptibilidad a la corrosión intergranular y la corrosión por picaduras. En las muestras ensayadas se observó la corrosión selectiva en la fase de ferrita del acero

dúplex SAF 2507.

Tabla 5: Análisis de EDX, condición 47 %, 4 % HCl, acero dúplex SAF 2507 (interface)

MUESTRA 1		
ELEMENTO	Wt%	At%
SiK	0.82	1.62
Mol	2.75	1.59
CrK	20.58	21.91
MnK	0.58	0.59
FeK	68.68	68.09
NiK	6.58	6.21



En la Tabla 5 por microscopía electrónica de barrido donde se puede apreciar los cambios microestructurales que ocurren en las muestras de acero dúplex SAF 2507 expuesto a las soluciones de ácido clorhídrico a las condiciones de temperaturas ensayadas.

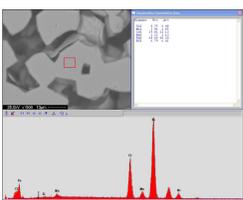
La Figura 1(a) revela el acero dúplex SAF 2507 en condiciones originales, se puede apreciar la diferenciación entre las fases de ferrita y austenita. Los granos de austenita muestran uniformidad y los límites de grano son continuos.

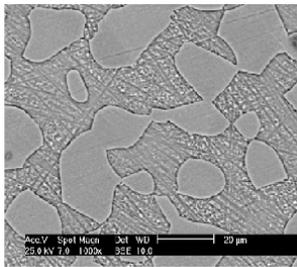
La Figura 1(b) refleja las características de las muestras de acero dúplex SAF 2507 luego del tratamiento térmico de sensibilización. Se observa un cambio de tonalidad en los límites de grano de la fase austenítica, presentando zonas ligeramente oscuras debido a la posible formación de carburos de cromo como consecuencia de la sensibilización.

La Figura 1(c) corresponde a una probeta expuesta durante 48 horas a una solución de ácido clorhídrico de 4 % de concentración a 27C de temperatura. Se puede apreciar la formación de puntos localizados de corrosión por picadura en la fase de ferrita.

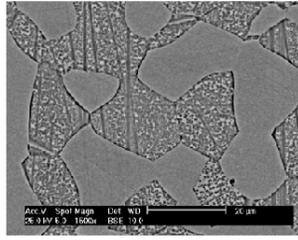
Tabla 6: Análisis de EDX, condición 47 %, 4 % HCl, acero dúplex SAF 2507 fase austenita

MUESTRA 1		
ELEMENTO	Wt%	At%
SiK	0.75	1.48
Mol	2.86	1.65
CrK	19.81	21.13
MnK	1.12	1.13
FeK	68.68	68.20
NiK	6.79	6.41

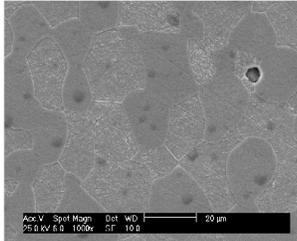




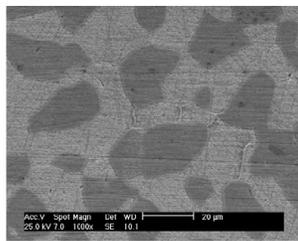
(a) original



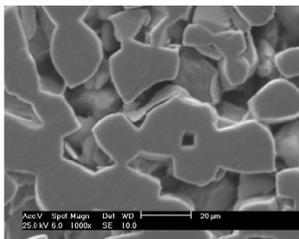
(b) sensibilizada



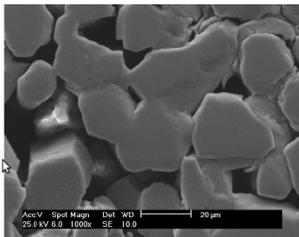
(c) Temperatura de 27C a 4 % HCl



(d) Temperatura de 27C a 5 % HCl



(e) Temperatura de 47C a 4 % HCl



(f) Temperatura de 65C a 5 % HCl

Figura 1: Microscopía óptica de barrido acero duplex SAF 2507 para las condiciones (a) original; (b) sensibilizada; (c) temperatura de 27C a 4 % HCl; (d) temperatura de 27C a 5 % HCl; (e) temperatura de 47C a 4 % HCl. (f) temperatura de 65C a 5 % HCl.

La Figura 1(d) muestra los efectos de la corrosión sobre una probeta expuesta durante 72 horas a una solución de 5 % de ácido clorhídrico a 27C de temperatura. Se puede observar la degradación de los límites de grano de ferrita debido a una susceptibilidad a la corrosión intergranular. La Figura 1(e) corresponde a una probeta expuesta durante 48 horas a una solución de ácido clorhídrico de 4 % de concentración a una temperatura de 47C. En la imagen se puede apreciar el ataque selectivo de corrosión a la fase ferrítica. Por otra parte fue realizado un análisis por Ed-X de la interfase (Tabla 5) y de la fase austenita (Tabla 6), estos análisis de Ed-X evidencian que la fase austenita presenta una mayor resistencia a los cloruros como ácido clorhídrico si comparamos con los análisis de la interfase. La Figura 1(f) corresponde a la condición más crítica ensayada, esto es una probeta expuesta durante 72 horas a una solución de ácido clorhídrico a 65C de temperatura. Se puede evidenciar únicamente la presencia de la fase de austenita en la muestra. La fase de ferrita fue degradada en su totalidad. El proceso de corrosión ataca selectivamente a la ferrita por ser la fase menos resistente debido a los bajos contenidos de níquel respecto a la fase austenítica.

En resumen, la degradación que sufren las muestras ensayadas se produce debido a la corrosión por picaduras y a un ataque de corrosión selectiva en la fase ferrítica del acero duplex SAF 2507. La elevada velocidad de corrosión de las probetas en las condiciones ensayadas es causada principalmente por la concentración de ácido clorhídrico en la solución de más de 4 % y por temperaturas superiores a las condiciones ambientales.

Agradecimiento

Los autores quieren agradecer al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad de Carabobo por la subvención para desarrollar el proyecto de Inversión Menor N 0431-10.

Referencias

- [1] AB Sandvik Steel S-1541-ENG 97. *The role of duplex stainless steels in oil refinery heat exchanger applications*. AB Sandvik Steel. 1997.
- [2] ASTM A 262-02a. Práctica C: prueba de ácido nítrico para detección de sensibilidad en ataque intergranular en aceros inoxidable austénicos, Estándares Nacionales Americanos.
- [3] ASTM G1-03, 2003, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- [4] ASTM G4, 2001, Standard Guide for Conducting Corrosion Tests in Field Applications.
- [5] Charles J. *Super Duplex Stainless Steels: Structure and Properties*, Duplex Stainless Steel '91 Conference Proceedings, Beaune, Francia, (1991). Volumen 1.
- [6] Giuseppe Sala. *Super Dplex stainless steel saf 2507 for corrosion control in refinery overhead condensers*. Sandvik Italia. Genova, 2004.
- [7] Nochon, A. Y Aguen, G. *Embrittment of Ferritic Stainles Steel*. Metal. Trans. Vol. 11A, p.p. 573-585. 1980.
- [8] Oropeza, A. *Calificación de un recubrimiento de acero inoxidable dúplex ER 2209 aplicado por el proceso de soldadura GMAW-P con pulsaciones térmicas. Trabajo de Grado publicado*. (UCV, Caracas). 2004.
- [9] Rodrguez M., Almagro J., Botella J. y Valerga P. *Cinticas de Transformación de Fases a 850 C de Aceros Inoxidables Dúplex Clásicos (2205 y 2507) y de uno Nuevo de Bajo Contenido en Níquel y Alto en Manganeso (DBNi)*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, (2004) Volumen 43.S-120-ENG 021126. Duplex Stainless Steel Sandvik.
- [10] ASTM G31-72- 72(2004) Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.