

EFFECTO DE LOS PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN DE EMULSIONES DE CRUDO PESADO SOBRE LA ALEACIÓN 2 ¼ Cr-1Mo

EFFECT OF THE PRODUCTS OF COMBUSTION HEAVY OIL EMULSIONS ON THE 2 ¼ Cr-1Mo ALLOY

RESUMEN

El propósito de esta investigación fue estudiar el efecto de los productos de combustión de emulsiones de crudo pesado sobre la aleación 2 ¼ Cr -1Mo. Para la experimentación se utilizó una caldera pirotubular de 100 HP en donde se colocaron la muestras por duplicado, las cuales se retiraron a las 8, 50, 124, 203, 305 y 500 horas de exposición. Los ensayos se realizaron en función de la ganancia de masa respecto al tiempo, las muestras fueron analizadas mediante metalografía óptica, microscopía electrónica de barrido SEM-EDX, y DRX.

El análisis de los resultados muestra que la sulfidación fue el fenómeno dominante en el proceso.

PALABRAS CLAVES: Aleación ferrítica, corrosión a alta temperatura, crudo pesado, MOC, sulfidación, SEM-EDX

ABSTRACT

The purpose of this investigation was to study the influence of the products of combustion of emulsions of heavy oil on 2 ¼ Cr-1Mo alloys, for such purpose a boiler pirotubular of 100 HP was used where samples were placed by copy of each material class, which retired at 8, 50, 124, 203,305 and 500 hours of exposition. The tests were carried out in function of the gain of mass regarding the time; the samples were analyzed by means of optic metallography, electronic microscopy of sweeping SEM-EDX, and DRX.

The global analysis of the results sample that the sulfidation was the dominant phenomenon in the process.

Keywords: Ferrite Alloy, Corrosion to high temperature, raw heavy, oxidation, sulfidation, COM, SEM-EDX.

1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los combustibles pesados se usan como emulsiones y estas están caracterizadas por su alto contenido de azufre, vanadio, asfáltenos y su alta viscosidad. Es un hecho que existe una dependencia lineal entre el contenido de asfáltenos, vanadio y azufre. La alta viscosidad de esta clase de combustibles complica su quemado y la combustión se realiza generalmente con grandes excesos de aire. Bajo estas condiciones de combustión, se incrementa la formación de compuestos de bajo punto de fusión y se acelera el inicio de la corrosión de las aleaciones. Por otra parte, la combustión de estos combustibles con altos contenidos de asfáltenos resulta en grandes llamas y grandes partículas carbonáceas [1].

El vanadio ocasiona serios problemas en corrosión debido a la formación del pentóxido de vanadio, el cual tiene un bajo punto de fusión. El problema se incrementa

cuando hay presencia de sodio, ya que algunos óxidos mezclados de V-Na tienen puntos de fusión más bajos, y los depósitos líquidos que se forman, cubren las capas protectoras de óxido de las aleaciones estructurales, haciéndolas más vulnerables a una rápida corrosión [2].

En el presente trabajo de investigación se estudió el efecto de los productos de combustión sobre la oxidación y la sulfidación de la aleación 2 ¼ Cr-1Mo en un rango de temperatura entre 550 a 750°C y se determinó el fenómeno de corrosión de este material con base en los resultados experimentales.

Después de cada prueba las muestras fueron pesadas, para determinar la ganancia de peso, cortadas, montadas en baquelita para examinar la sección transversal por el método SEM-EDAX, con el fin de determinar las morfología, composición semicuantitativa y espesor de las capas formadas.

JENNY ROCÍO GUTIÉRREZ P

Universidad Industrial de Santander.
GIC. Docente Cátedra - Estudiante
de Maestría. jrociog@hotmail.com

CUSTODIO VÁSQUEZ Q.

Universidad Industrial de Santander.
Grupo de Investigaciones en
Corrosión GIC
Profesor Titular
custodio@uis.edu.co

JOSÉ ANÍBAL SERNA GIL.

Instituto Colombiano del Petróleo
Ph.D Ingeniería Química
jserna@ecopetrol.com.co

2. CONTENIDO

2.1 Ganancia de peso

Los resultados de gravimetría discontinua de las muestras se detallan en la Figura 1, donde se aprecia la variación de la ganancia de peso mg/cm^2 Vs el tiempo de exposición en horas. Estos datos dan una medida de la velocidad de oxidación como función del tiempo de exposición. Se observa que el acero presenta un comportamiento de ganancia de peso tipo parabólico demostrando que este es un proceso controlado por difusión en estado sólido, característico cuando se generan capas de óxidos protectores de alta estabilidad termodinámica sobre la superficie metálica del acero en trabajo, pero cuando la oxidación ocurre demasiado rápido las capas de óxido tienden a ser porosas, esponjosas o perder su adherencia al sustrato, este tipo de capas tienen poca capacidad protectora, esta porosidad se desarrolla frecuentemente por fractura de la capa después de un periodo inicial de oxidación protectora.

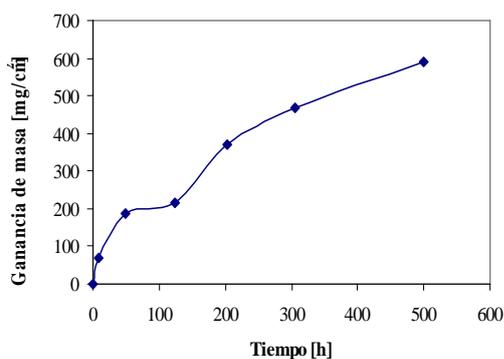


Figura 1. Ganancia de peso Vs tiempo de exposición del acero ferrítico 21/4Cr-1Mo en un ambiente de caldera, Temperatura entre 550 y 750 °C.

2.2 Caracterización de las capas de óxido.

Mediante el uso de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDAX), y microscopía óptica convencional, se procedió a caracterizar las capas de óxido estableciendo características tales como la morfología, crecimiento y composición elemental de las capas.

2.2.1 Microscopía óptica

La imagen obtenida en el microscopio óptico del acero muestra en general la presencia de una capa compacta sin evidencia de daño, ni oxidación interna de la aleación, a pesar de que el espesor de la capa aumenta con el transcurso del tiempo, después de las 203 horas se observa un crecimiento acelerado lo cual puede causar que debido al tamaño de las capas se formen esfuerzos de compresión que desprendan totalmente la capa protectora; haciendo que el metal quede expuesto, y que nuevamente se inicie el proceso de formación de capas

que pueden ser o no protectoras dependiendo de su adherencia y porosidad.[3]

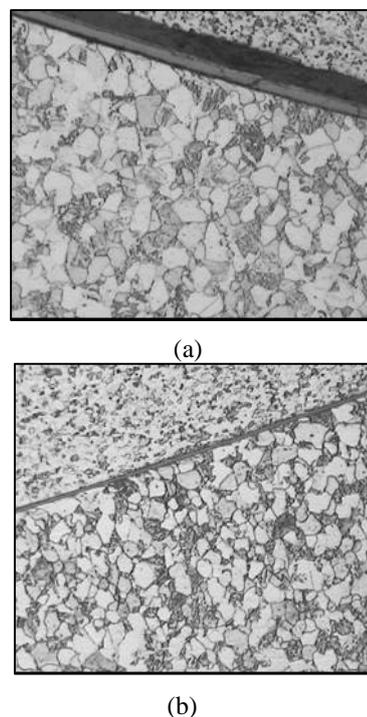
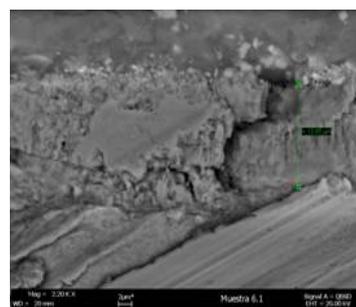


Figura 26. Micrografía a 100x del acero 21/4Cr-1Mo expuesto a un ambiente de caldera. Ataque químico Nital (a) a las 8 horas de exposición y (b) a las 500 horas de exposición.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido-SEM

En el acero 2 ¼ Cr-1Mo a las 8 hora de exposición se observó la formación de una capa compuesta principalmente de óxido de hierro, y en menor proporción de V, C, K, Ca y Cr, ver Tabla 1. morfológicamente se aprecia que la capa es homogénea, uniforme sin defectos y de considerable espesor el cual tiene una longitud de $3.27\mu\text{m}$, ver Figura 2, en la sección longitudinal se aprecia mejor la morfología de la capa, la cual presenta granos aglomerados y partículas aciculares depositadas sobre ésta, ver Figura 3.



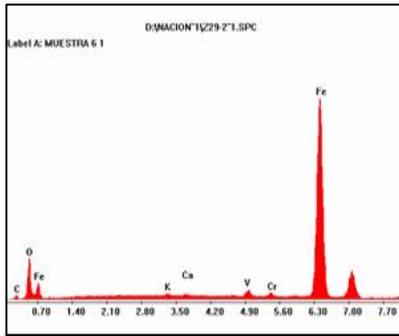


Figura 2. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 21/4Cr-1Mo, Muestra 6 a las 8 horas de exposición.

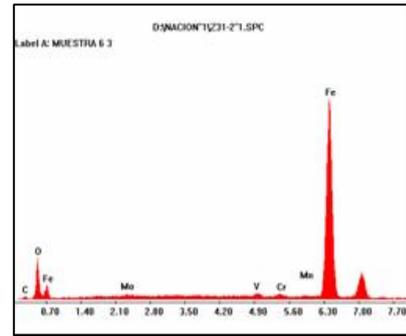


Figura 4. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 21/4Cr-1Mo, Muestra 6 a las 50 horas de exposición.

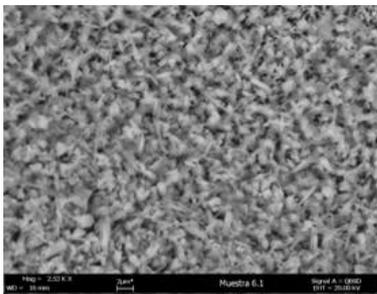


Figura 3. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 21/4Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 8 horas de exposición

C	O	K	Ca	V	Cr	Fe
8.72	27.31	0.33	0.35	1.17	0.62	61.51

Tabla 1. Composición de la capa a las 8 horas de exposición.

A las 50 horas sobre este material se formó una capa de mayor espesor el cual alcanza una extensión de 5.16µm, adherente, compacta y de granos aglomerados, todavía sin presencia de poros o grietas, el espectro de composición química, que se puede observar en la Figura 4 indica que en la capa hay presencia en mayor proporción de óxido de hierro, en menor cantidad otros elementos como C, Cr, Mo, V y Mn, su composición se presenta en la Tabla 2. En la Figura 5, de la sección longitudinal se observa la morfología de granos columnares y equiaxiales que se depositaron sobre la capa.

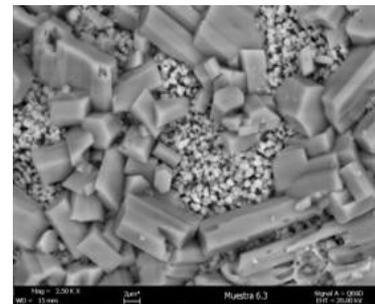
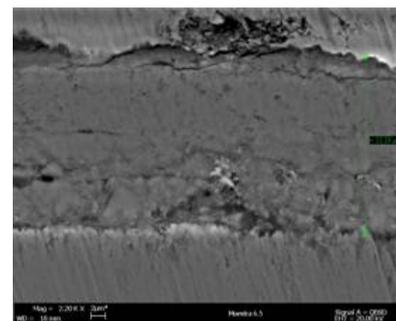
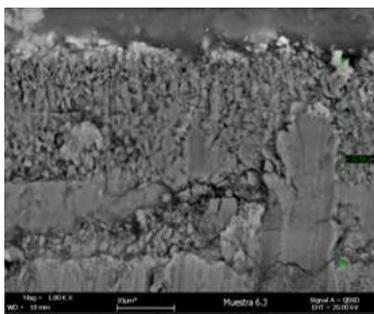


Figura 5. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 21/4Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 50 horas de exposición.

C	O	Mo	V	Cr	Mn	Fe
8.72	27.31	1.6	0.9	0.76	0.68	61.51

Tabla 2. Composición de la capa a las 50 horas de exposición.

A las 124 horas se formó una capa de óxido de hierro de mayor espesor que las anteriores, alcanzando una longitud de 14.6µm, se observó la presencia de algo de azufre, el cual no se halló en las capas formadas en los tiempos anteriores, también algo de Si, C, V y Cr. La composición de la capa se presenta en la Tabla 3, morfológicamente se observa el inicio del agrietamiento de la capa, debido a su gran tamaño, como se observa en la Figura 6. En los espectros y semicuantificaciones obtenidos por SEM se observa la variación de la composición del metal base ya que a partir de las 124 horas los espectros reportan la presencia de azufre en el metal base que pudo difundir al metal debido al agrietamiento de la capa.



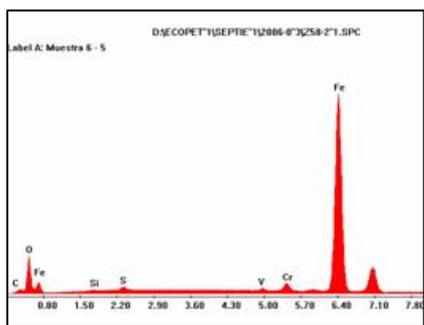


Figura 6. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 21/4Cr-1Mo, Muestra 6 a las 124 horas de exposición.

C	O	Si	S	V	Cr	Fe
7.27	24.83	0.6	0.86	0.51	1.58	64.35

Tabla 3. Composición de la capa a las 124 horas de exposición.

Se observó a las 203 horas la formación de una capa de mayor espesor que la formada en los tiempos anteriores de 18.28µm de longitud, esta capa esta compuesta por óxidos de hierro, carbono, silicio, azufre, vanadio y cromo, la composición de la capa se presenta en la Tabla 4. Morfológicamente se observa el desprendimiento total de la capa y la aparición de defectos tipo poro. Ver Figuras 7 y 8.

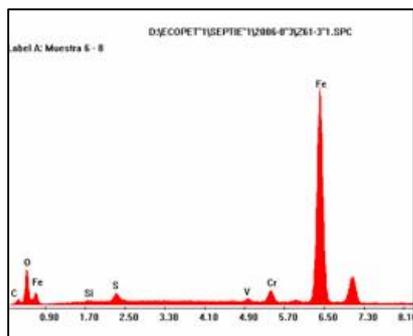
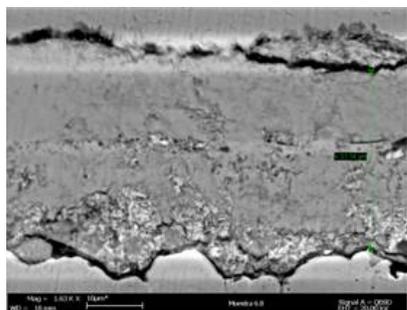


Figura 7. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 21/4Cr-1Mo, Muestra 6 a las 203 horas de exposición.

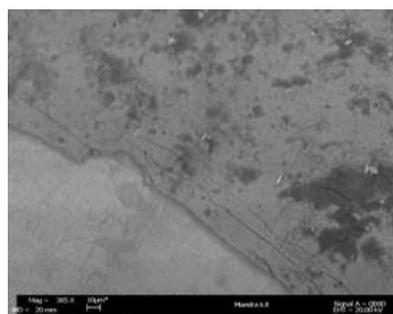


Figura 8. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 21/4Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 203 horas de exposición.

C	O	Si	S	V	Cr	Fe
7.25	23.42	0.7	2.16	0.66	2.25	63.58

Tabla 4. Composición de la capa a las 203 horas de exposición.

A las 305 se observa la formación de una capa que alcanza una longitud de 30.4µm, morfológicamente se observa que la capa es porosa y esta poco adherida al metal, ver Figura 9, en la sección longitudinal es claro el inicio del ampollamiento de la capa, ver Figura 10, esto pudo ser causado por las variaciones de temperatura. La capa esta compuesta por óxidos de hierro algo de silicio, carbono, vanadio, cromo y azufre cuya concentración es mayor que la obtenida a las 124h y 203h horas. La composición de la capa se presenta en la Tabla 5.

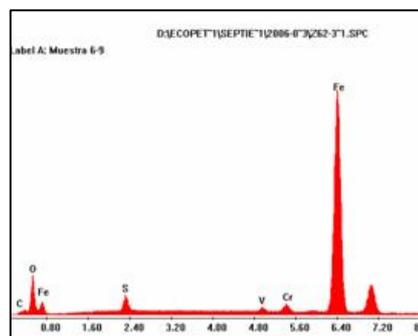
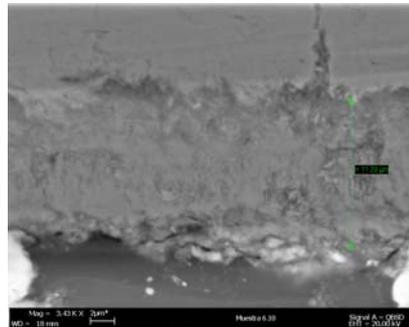


Figura 9. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 21/4Cr-1Mo, Muestra 6 a las 305 horas de exposición.

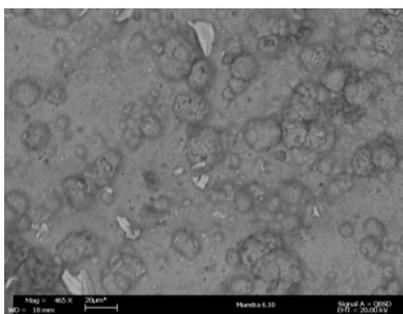
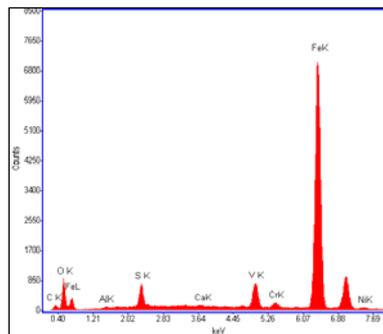


Figura 10. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 21/4Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 305 horas de exposición.

C	O	S	V	Cr	Fe
8.79	24.34	3.32	0.79	1.37	61.39

Tabla 5. Composición de la capa a las 305 horas de exposición.

A las 500 horas se observa la formación de dos capas que alcanzaron una longitud de 35.95µm, la capa interna esta compuesta por sulfuros de hierro, acompañada por algo de carbono, aluminio, calcio, vanadio, potasio, cromo y níquel, la capa externa en su gran mayoría por óxidos de hierro y aluminio, azufre, vanadio, cromo, calcio y níquel en menor concentración, la composición de las capas se presenta en la Tabla 6. Morfológicamente se observa una interna compacta, y una capa externa esponjosa, en la sección longitudinal se confirma que la capa externa es esponjosa o porosa. Ver Figuras 11 y 12.



Capa externa

Figura 11. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 21/4Cr-1Mo, Muestra 6 a las 500 horas de exposición

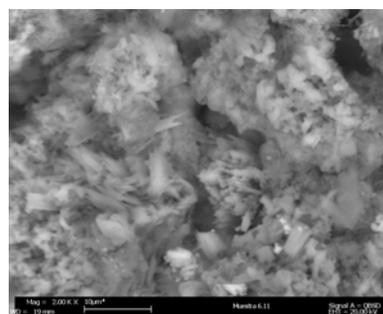
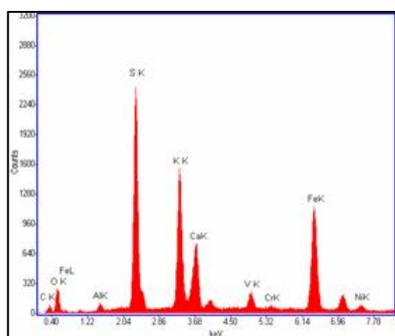
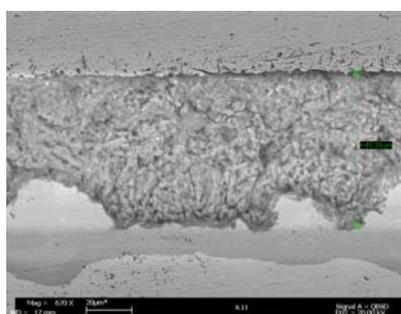


Figura 12. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 21/4Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 500 horas de exposición.



Capa interna

C	O	Al	S	K
9.43	23.51	1.29	20.9	14.18
Ca	V	Cr	Fe	Ni
7.8	2.42	0.2	18.93	1.34

(a)

C	O	Al	S	K
14.44	24.52	0.95	1.50	0.36
Ca	V	Cr	Fe	Ni
0.43	1.63	3.22	52.21	0.74

(b)

Tabla 6. Composición de la capa a las 500 horas de exposición (a) Capa interna, (b) Capa externa.

2.3 Espesor de capa.

El comportamiento seguido por el crecimiento de capa es de tipo parabólico tal y como se ve en la Figura 13, característico por un proceso controlado por difusión en estado sólido, pero si este caso la difusión es demasiado rápida las capas formadas no serian protectoras, las micrografías obtenidas por SEM muestran que las capas formadas son porosas o esponjosas, que son las que se forman debido a una rápida difusión y este tipo de capas son poco o nada protectoras ya que elementos como el

azufre y el oxígeno pueden difundir a través de ellas en ambas direcciones del metal a las capa o de la capa al metal.

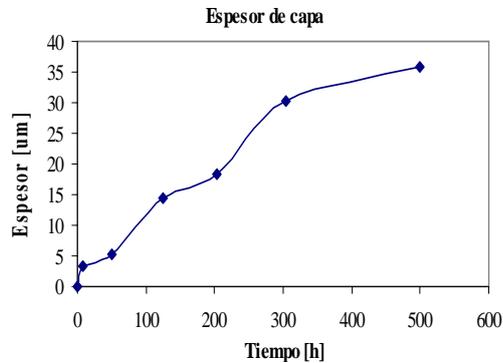


Figura 13. Espesor de capa Vs el tiempo de exposición para el acero Ferrítico 21/4Cr-1Mo

3. CONCLUSIONES

En cuanto a la morfología de las capas en general las capas tienen algunas características comunes la superficie externa es porosa y tiene algunas impurezas que pueden ser Fe_2O_3 .

Las gráficas de las Figuras 1 y 13 muestran que el comportamiento del acero obedece la ley parabólica, de acuerdo a Wong Moreno y Brito [4] generalmente, la sulfidación a alta temperatura de metales y aleaciones también sigue la ley parabólica, similar a la oxidación a alta temperatura, y la capa formada puede ser uniforme y adherente. El metal se está sulfidando debido a que en los espectros y semicuantificaciones reportadas por SEM para el metal base a partir de las 124 horas hay presencia de azufre en una concentración mayor a la que poseía el metal base antes de iniciar las pruebas.

El incremento del peso de las muestras inicialmente no fue uniforme, por la entrada de SO_2 al metal base, ya que este en la pruebas tuvo una alta concentración que varió entre 9 y 457 ppm, pero después de las 124 horas el incremento de peso fue más uniforme.

La velocidad de crecimiento de las capas fue aproximadamente parabólica, lo que significa que el proceso fue controlado por difusión en estado sólido, esto quiere decir que pudo haber difusión de los reactantes a través de las capas (Mecanismo de Wagner) o difusión del gas dentro del metal. Sin embargo cuando las películas de óxido formadas a alta temperatura son porosas y no protectoras usualmente se presenta una reacción interfacial [5]

Frecuentemente cuando la oxidación ocurre rápidamente la capa de óxido tiende a ser porosa, (ver Figuras 9 y 10) esponjosa (Figuras 11 y 12) o perder su adherencia al sustrato (Ver Figuras 7 y 8), obviamente la capa porosa tiene poca capacidad protectora, la porosidad frecuentemente es desarrollada por fractura y roturas de la capa después de un periodo inicial de oxidación protectora, según Wong Moreno y Brito[4], la porosidad de la capa se incrementa con un aumento de la temperatura de oxidación, por lo tanto mejora el transporte de oxidante a la interfase metal-óxido (es decir el transporte interno de azufre y oxígeno).

En la Figura 5 de la capa formada a las 50 horas de exposición se observan cristales en la superficie de la capa, estos cristales están asociados a óxidos (es decir tienen sus propios sitios de nucleación y se originan en la base de la película de óxido y no en el metal directamente) el crecimiento de estas impurezas puede ser resultado de efectos secundarios y cambios en la película asociados con la generación de esfuerzos en esta.

La estructura y composición de las fases de las capas formadas en la aleación depende del tipo y concentración de elementos de aleación. El bajo contenido de cromo en esta aleación puede resultar en una rápida velocidad de sulfidación.

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] P.I. Yanko, E.V. Kuznetsov, L.G. Madoyan, *Thermal Engineering*, 37, 2 (1990): p. 71 -73.
- [2] Tristancho, J. Evaluación de la Corrosión en Caliente de Aleaciones, en un Electrolito de 80% V_2O_5 - 20% Na_2SO_4 entre 550°C Y 750°C por Medio de Métodos Electroquímicos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga; 2004
- [3] A. Wong Moreno, "Corrosión de Aleaciones Resistentes a Alta Temperatura Expuestas a Cenizas de Combustible Pesado". PhD Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, April 1998.
- [4] Wong, A.C. Brito, A.L "High Temperature Oxidation of 1.25Cr-0.5Mo Steel in SO_2 " *Oxidation of Metals*, Vol 35, Nos 3/4, 1991 p. 245-258
- [5] H.E. Evans, D.A Hilton, R. A. Holm, S.J. Webster, "Influence of Silicon Additions on the Oxidation Resistance of a Stainless Steel. *Oxidation of Metals*, Vol. 19