

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE ACEROS AUSTENÍTICOS UTILIZADOS EN HORNOS DE PIRÓLISIS

Daniela Alessio ^{*1}, Aldo Garófoli ¹, C. Lanz^{1,2}, A. Picasso ^{3,4}, Lilian Moro ^{2,5}

^{*1} Departamento de Ingeniería – Universidad Nacional del Sur
Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina

² Departamento de Mecánica – Facultad Regional Bahía Blanca –
Universidad Tecnológica Nacional – 11 de abril 461 – (8000) Bahía Blanca

³ Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), U.N.C.P.B.A., Pinto 399 (7000) Tandil

⁴ Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

⁵ Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur

Av. Alem 1253. (8000) Bahía Blanca.

e-mail: lmoro@frbb.utm.edu.ar

RESUMEN

La industria petroquímica ha venido utilizando desde la década del '60, aceros colables del tipo 25% Cr – 20% Ni (identificados, tipo HK) para su aplicación en hornos de pirólisis. Esta clase de aceros, ha reemplazado a las tradicionales superaleaciones, reduciendo los costos y presentando propiedades similares bajo condiciones de creep, el cual es uno de los principales mecanismos de degradación que conducen a fallas en servicio a elevadas temperaturas. Actualmente, gran parte de estas industrias utiliza un nuevo tipo de acero, desarrollado a partir de los aceros tipo HK, el cual ha demostrado una mejor performance en servicio, debido a una mayor estabilidad en sus fases componentes. Esta clase de aceros de composición 25% Cr - 35% Ni, identificado como HP, continúan siendo mejorados a través de la incorporación de elementos químicos formadores de precipitados; tales como, Nb, Ti, Zr, tierras raras, etc., constituyendo la nueva generación de aceros HP modificados.

La microestructura de estas aleaciones evidencia la presencia de tres fases principales; a) una fase matriz, austenita gama, b) una fase de precipitación llamada gama prima, donde intervienen el Ni y el Al y c) carburos ubicados principalmente en borde de granos. Estas fases cambian durante el tiempo en que los materiales son sometidos a altas temperaturas y se producen nuevas fases e incluso aumenta el tamaño de los carburos

El objetivo del presente trabajo fue caracterizar la microestructura de los aceros austeníticos, tipo HK y HP modificados, utilizando técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis de espectroscopia dispersiva de rayos X (EDX). De esta manera, una descripción completa de las fases presentes fue obtenida en la condición as-cast y de material envejecido en servicio, en función de los elementos componentes.

Palabras Claves: microestructura, aceros austeníticos, HK40, HP modificado.

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología actual requiere del uso de materiales que permitan ser utilizados a altas temperaturas (entre 800 y 1150 °C) durante largos períodos de tiempo. La alta competitividad del mercado exige que estos materiales no solo cumplan los requerimientos de trabajo sino que, para disminuir costos, tengan una vida útil lo más amplia posible. Esta situación se presenta en refinerías, plantas petroquímicas e industrias de fertilizantes donde se utilizan hornos de pirolisis que trabajan a altas temperaturas y el material está sometido a condiciones de creep, que es uno de los principales mecanismos que produce su falla.

Los hornos de pirolisis están constituidos por un serpentín, expuesto a altas temperaturas, por donde circula una mezcla gaseosa que consiste en vapor y etano. El serpentín tiene forma de radiador y está construido con tubos de aproximadamente 110 mm de diámetro exterior, que son fabricados con aceros austeníticos muy resistentes al calor y al medio agresivo al que se encuentran expuestos. El flujo gaseoso es calentado rápidamente a temperaturas entre 950 y 1150 °C y circula a alta velocidad, con escaso tiempo de permanencia dentro del serpentín [1].

En la Figura 1, se muestra en forma esquemática, un horno de pirolisis.

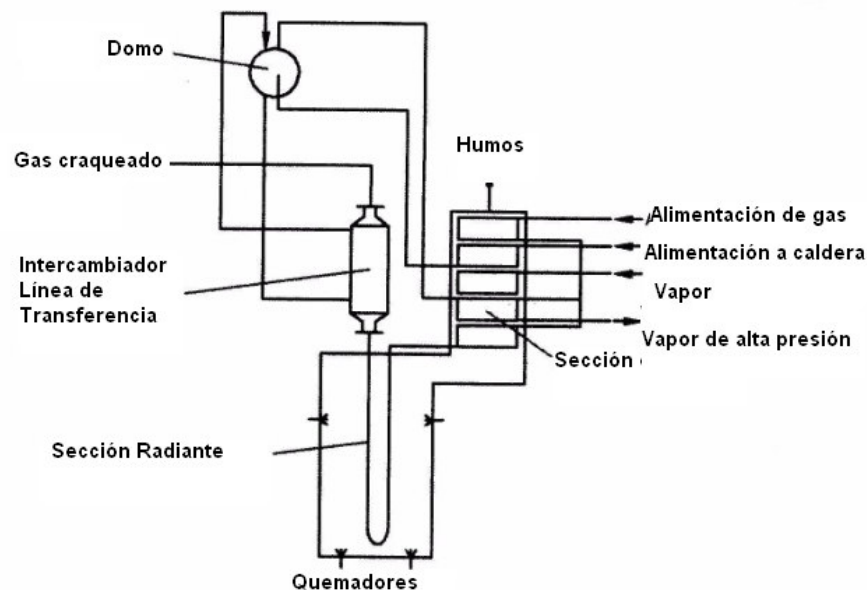
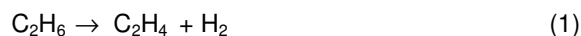


Figura 1. Esquema de un horno de pirolisis

A partir del craqueo (combustión a alta temperatura) del etano (C_2H_6) se obtiene el etileno (C_2H_4), este proceso puede representarse mediante la siguiente fórmula de la reacción química:



Durante el proceso de fabricación de etileno, se crea como residuo carbono libre, de acuerdo a la siguiente reacción:



El carbono libre formado se va depositando en las paredes internas del tubo de acero, en forma de coque y debe ser removido, para ello se hace circular una mezcla de aire y vapor por el serpentín a una temperatura de 850°C, a este procedimiento se lo conoce como decoquización.

Si la decoquización se realiza con frecuencia, entonces se acelera el daño térmico producido a los tubos; pero si por el contrario se disminuyen el número de estos procesos, se incrementa la carburización de los tubos. Bajo estas condiciones, el material sufre modificaciones en su estructura y composición, donde se ha observado un agotamiento de los elementos constitutivos de la aleación producida por oxidación y la carburización. Este fenómeno de corrosión conduce a la degradación de la aleación y a la formación de un polvillo formado por finas partículas de metal y carbono [2, 3].

Si la decoquización se realiza con mucha frecuencia, la vida útil de los tubos disminuirá; por el contrario, si es baja se incrementará la carburización en los tubos.

Simultáneamente, los carburos crecen en volumen generando estados de tensión en el interior de los tubos y produciendo la pérdida de ductilidad y tenacidad del material [4].

Durante la década del 70, numerosos trabajos fueron publicados estudiando este tipo de comportamiento en particular, H. Grabke realizó una revisión amplia sobre los trabajos publicados hasta entonces y además, sus contribuciones permitieron comprender los procesos con mayor claridad [5].

El objetivo del presente trabajo fue caracterizar la microestructura en los aceros: HK - 40 (25% Cr – 20% Ni) y HP- modificado (25% Cr – 35% Ni) y a partir de ésta, analizar la estabilidad o evolución de las fases presentes, mediante el uso de técnicas tales como, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, a efecto de comprender y poder estimar el comportamiento de sus principales propiedades mecánicas bajo las condiciones de servicio, señaladas precedentemente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras, para el presente trabajo, fueron tomadas de dos tipos de tubos: unos sin uso y otros que fueron utilizados durante 30000 h de servicio en una planta petroquímica. Los tubos poseen 110 mm de diámetro externo y 11 mm de espesor.

A partir de ellos, se seleccionaron muestras para la determinación de la composición química y para su observación, mediante microscopía óptica y de barrido.

2.1 Composición química.

Las composiciones químicas correspondientes, fueron determinadas mediante un espectrómetro de emisión por plasma, marca Spectromax modelo X y se realizaron cinco determinaciones por muestra.

En la Tabla 1, se presentan los elementos componentes y los valores de las concentraciones (% en peso) para los aceros HP – modificado y HK – 40.

Tabla 1. Composición química nominal de las aleaciones HK-40 y HP– modificado

Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Mo	Fe
HP – mod.	0.60	1.8	2.0	25	35	1.34	0.5	Bal.
HK – 40	0.42	1.7	1.4	24.6	20.4	---	<0.5	Bal.

Estas aleaciones difieren principalmente en el contenido de Ni y en el agregado de Nb en el HP modificado.

Cuando el material se encuentra a temperaturas entre 800 y 1050 °C, el Cr se oxida y forma en la cara exterior del tubo el compuesto espinoidal (Fe, Mn) Cr₂O₃ y en la cara interior Cr₂O₃. Estos óxidos impiden el ingreso del carbono, que solo pueda traspasar la barrera a través de poros o microfisuras de la superficie.

Luego de ingresar difunde en la matriz del metal, precipitando en forma de carburos del tipo M₂₃C₆ y M₇C₃ (M= Cr, Fe, Ni), disminuyendo la ductilidad, la tenacidad y la resistencia al creep del metal.

2.2 Microestructura.

La microestructura de estas aleaciones evidencia la presencia de tres fases principales:

- a) Una fase matriz austenítica (γ), que es fcc compacta y formada por el Fe, Ni y otros elementos como el Cr que forman solución sólida. El Ni actúa como estabilizante de la fase.
- b) Dos fases formadas por intermetálicos de Ni: la γ' (Ni₃Al) y la γ'' (Ni₃Nb), que precipitan en borde de granos
- c) Carburos de composición estequiométrica: MC, M₆C, M₂₃C₆ y M₇C₃. El Ni no es formador de carburos.

Los carburos MC (con M = W, Ta, Ti, Mo, Nb) son grandes y se ubican tanto adentro como fuera del grano. El CNb es característico del HP modificado.

Los M_6C (con $M = Mo, W$) precipitan en forma de pequeñas placas pero se transforman durante el servicio en los carburos $M_{23}C_6$ y M_7C_3 .

Los M_7C_3 precipitan como partículas discretas y junto a los $M_{23}C_6$, que tienen forma de placas, se ubican principalmente en borde de granos, que impide el deslizamiento de los mismos y mejoran las propiedades al creep [6].

Las fases características, principalmente los compuestos de carbono, cambian el material durante el largo período tiempo que es sometido a altas temperaturas y se producen nuevas fases incluso en algunos casos se incrementan el tamaño de ciertos tipos de carburos. Estas modificaciones morfológicas que se producen por la transformación de fases hacia otras más estables, durante el envejecimiento del material son la causa del cambio de sus propiedades mecánicas [7].

Se observaron las muestras de ambos materiales mediante microscopía óptica y microscopía de barrido (SEM), para lo que se utilizó un Microscopio Electrónico marca Jeol (JSM-35CF) y se analizaron las fases presentes mediante una microsonda EDAX.

Las muestras obtenidas fueron desbastadas con papeles abrasivos de diferentes granulometría y con pulido electroquímico, usando como electrolito el butilcellosolve y una tensión de 30 – 40Volts . Luego fueron atacadas químicamente por inmersión, con Gliceregria (60% HCl, 20% HNO_3 , 40% glicerol), durante 25 segundos a temperatura ambiente.

En la figura 2 y 3, se presentan las microestructuras correspondientes al acero HK -40 y al HP – modificado con el material en condiciones as- cast (sin uso).

La microestructura del acero HK-40, está caracterizada por una matriz austenítica y donde se observan carburos del tipo $M_{23}C_6$ alargados, preferencialmente ubicados en bordes dendríticos (en forma de collar rodeando a la fase austenítica) y en bordes de grano, mostrando una precipitación parcial.

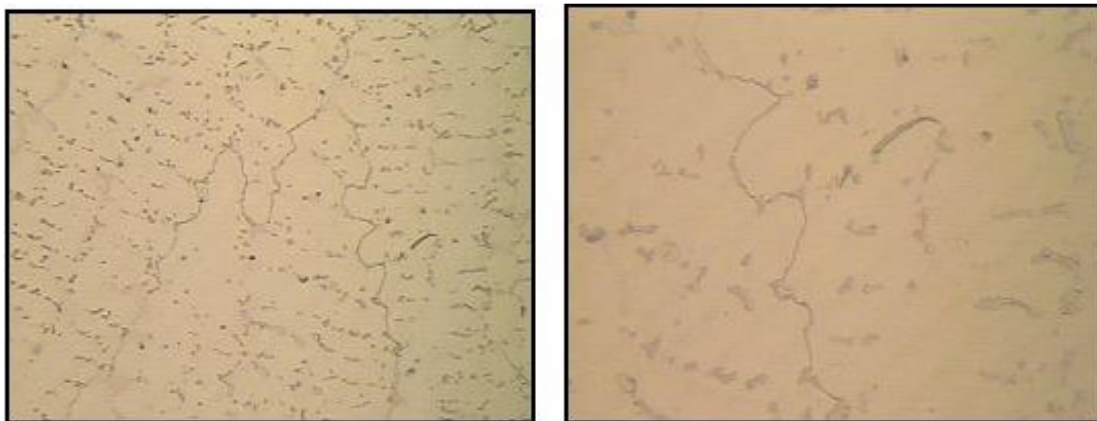


Figura 2.- a) Microestructura del acero HK-40 donde se observa la estructura dendrítica y la presencia carburos en bordes de dendritas y de granos (aumento: 160x),
b) La misma estructura pero con mayor magnificación (aumento: 400x).

El acero HP-modificado, muestra una microestructura compuesta por una matriz austenítica γ y carburos ubicados principalmente entre las dendriticas pero también hay una leve dispersión de carburos intragranulares.

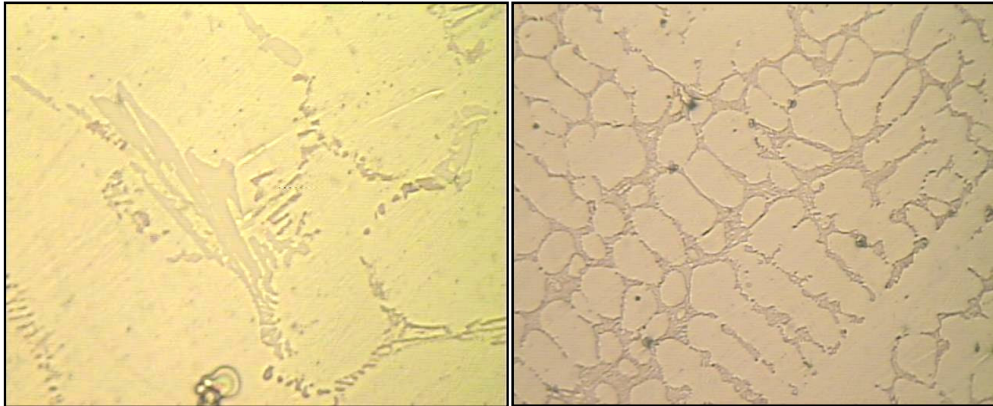


Figura 3.- Microestructura característica del acero HP-modificado; a) estructura dendrítica compuesta por austenita (zonas claras) y carburos primarios eutécticos en bordes dendríticos (aumento: 160x), b) borde dendrítico donde puede apreciarse la presencia de dos fases (aumento: 800x).

Para evidenciar la alta presencia de carburos que se encuentran en el material luego que ha sido sometido a una prolongada exposición en las condiciones de servicio, en la Figura 4 se

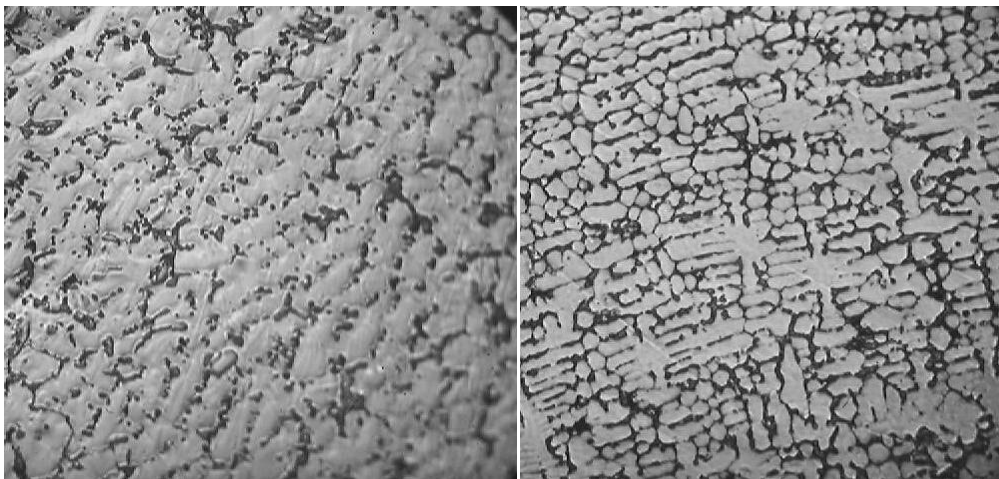


Figura 4.- Microestructura característica del ambos aceros sin ataque químico.

- a) acero HK 40 acero donde se evidencia la gran precipitación y el tamaño de los carburos que decoran la matriz austenítica (aumento: 200x).
- b) acero HP-modificado; estructura dendrítica compuesta por austenita (zonas claras) y carburos primarios eutécticos en bordes dendríticos (aumento: 200x).

muestran micrografías de ambos aceros en esta situación. Las muestras fueron pulidas, pero no se han sometido al ataque químico.

A la izquierda se observa al HK – 40, donde evidencia una gran coalescencia de carburos decorando la matriz austenítica y a la derecha el HP modificado que presenta una estructura dendrítica característica rodeada por carburos. Se observa una mayor precipitación de carburos en el acero HK 40.

En la Figura 5, se presenta la microestructura del acero HP modificado, donde puede apreciarse la fase gamma austenítica y una red, compuesta por dos fases; mientras que, en la Figura 6, se presentan los espectros obtenidos para las dos fases presentes.

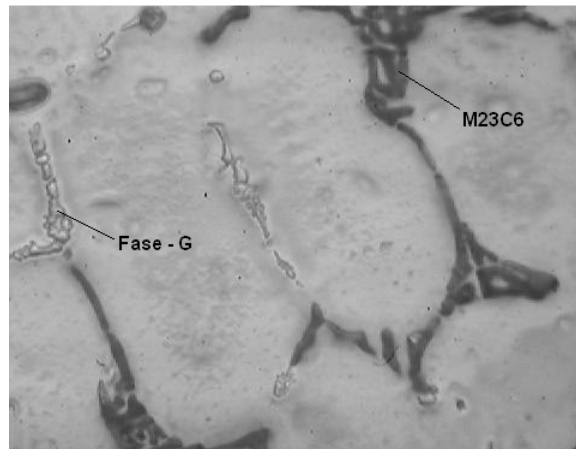


Figura 5.- Microestructura del acero HP-modificado. Se observa la matriz austenítica y la presencia de dos fases (carburos eutécticos del tipo $M_{23}C_6$ y la fase – G), (aumento 1000x).

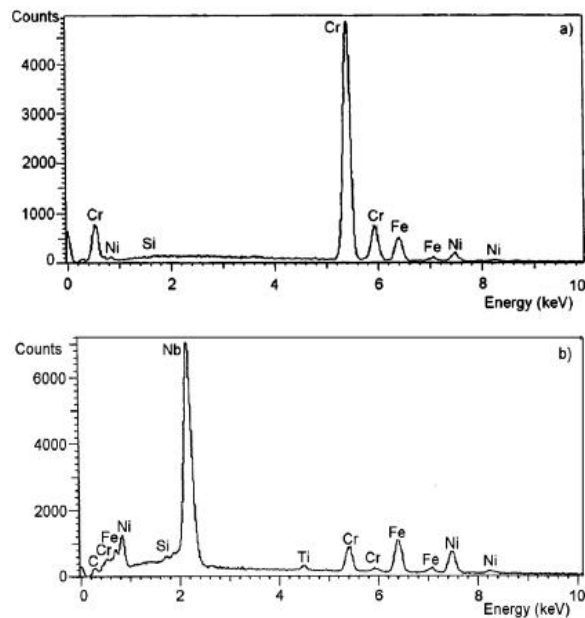


Figura 6.- Espectros característicos de las fases presentes el acero HP-modificado;

a) del eutéctico primario $M_{23}C_6$ y, b) fase – G, obtenidas mediante EDX

En la Figura 7 se observa la microestructura obtenida de una muestra de acero HP-modificado, expuesta a las condiciones de servicio, se puede apreciar que la red de carburos primarios de forma esquelética ha cambiado su morfología, mientras que en la Figura 8 se presenta una micrografía SEM de los carburos eutécticos tipo $M_{23}C_6$.

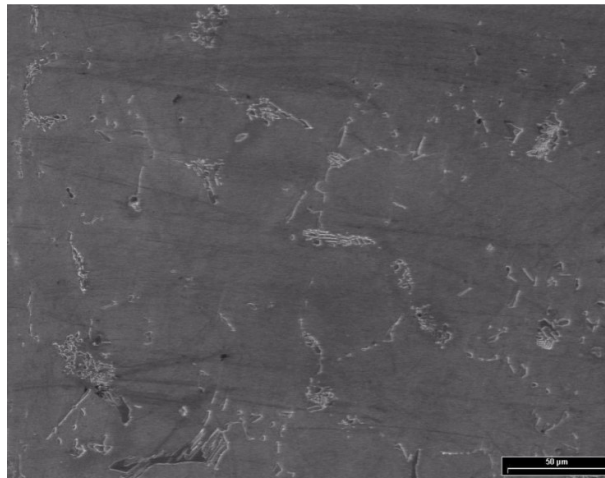


Figura 7.- Microestructura del acero HP-modificado, expuesto a las condiciones de servicio (ampliación 500x)

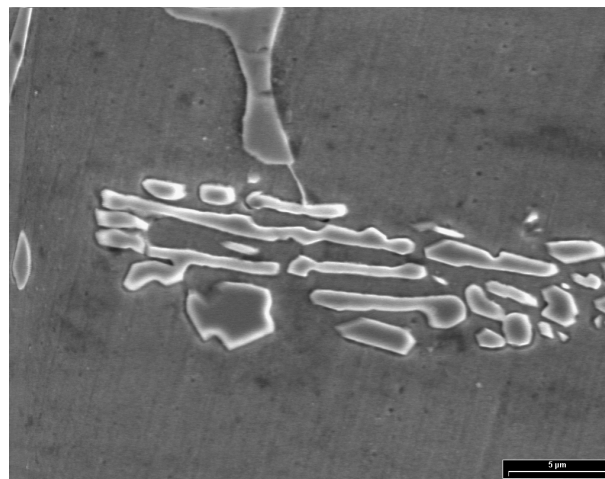


Figura 8.-Micrografía SEM de carburos eutécticos tipo $M_{23}C_6$ del acero HP-modificado, luego de expuesto a las condiciones de servicio (ampliación 5000x)

3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

De acuerdo con lo anterior, podemos diferenciar ambos aceros desde el punto de vista microestructural y composicional, como sigue:

El acero HK-40, presenta una microestructura caracterizada por carburos del tipo M_7C_3 alargados, preferencialmente ubicados en bordes dendríticos (en forma de collar rodeando a la fase austenítica), y en bordes de grano, mostrando una precipitación parcial.

El acero HP-modificado, muestra una microestructura compuesta por dos fases entrelazadas y una matriz austenítica. Ambas fases, presentan una morfología de tipo esquelética. De acuerdo con las composiciones determinadas mediante EDX; una de ellas correspondería al carburo eutéctico primario $M_{23}C_6$; mientras que, el otro compuesto podría corresponder a la fase G, rica en Nb. Cabe destacar que, no han sido observados carburos del tipo NbC ni carburos intragranulares, los cuales sí han sido detectados en esta clase de aceros por otros investigadores [8].

Es importante señalar que, en este tipo de aceros los carburos del tipo $M_{23}C_6$ y M_6C son en general, los más estables [9].

Por otra parte, el análisis realizado sobre las microestructuras de ambos aceros; luego de operar bajo las condiciones de servicio, permitió observar las siguientes características.

En el acero HK 40 se observó; a) la presencia de carburos en el interior de los granos y en bordes de granos de tamaños apreciables; y b) cavidades orientadas entre los granos y la presencia de algunas microfisuras en bordes de grano. Esto, conduciría a pensar que el daño observado en la microestructura, podría estar asociado con la generación de tensiones internas provocadas por la inestabilidad de los carburos y crecimiento por envejecimiento, en una matriz austenítica estable (ver figura 9).

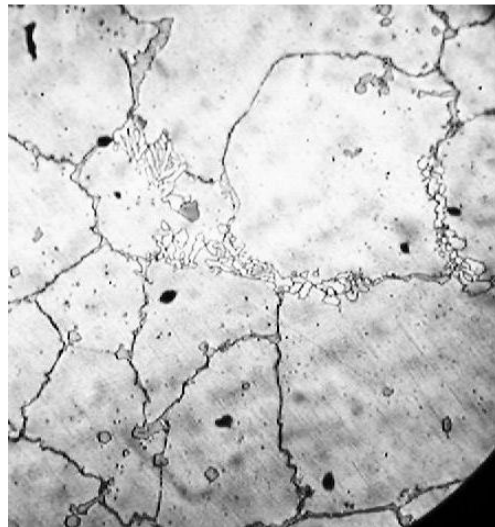


Figura 9.- Microestructura del acero HK - 40, expuesto a las condiciones de servicio donde se observa daño por creep (ampliación 1000x)

Por otra parte, recordemos que el acero HP – modificado no solo posee un mayor contenido de Ni, lo cual incrementa su resistencia mecánica, sino que además la presencia del Nb, induce transformaciones en los carburos, provocando el desplazamiento del Cr en algunos carburos y formando otros más estables con el Nb [7]. Schaanas et al. han podido demostrar que estas transformaciones, producidas en los aceros HP modificados, disminuyen la presencia de tensiones internas; además, Almeida et al. han obtenido mejoras importantes en la resistencia al creep y una mayor vida útil en estos aceros, respecto a los aceros del tipo HK [10, 9].

Por último, cabe destacar que el HK – 40 envejecido en servicio puede formar una fase σ , que fragiliza al material; mientras que, en el HP – modificado la presencia de Nb impide su formación [6].

4. CONCLUSIONES

El análisis microestructural mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, realizado sobre muestras de aceros del tipo HK y HP modificados, sin uso y envejecidos en servicio, nos conduce a las siguientes conclusiones.

1.- En aquellas muestras donde la falla ocurrió por corrosión, es posible que el carbono haya difundido hacia el interior de la pared del tubo incrementando la fracción en volumen de carburos $M_{23}C_6$. Esto significa que, átomos de Cr de la matriz difundirán hacia estos carburos. Como consecuencia, una región próxima a los carburos queda libre de Cr, luego de haberse producido la difusión, creando una región expuesta a la corrosión [6].

2.- La presencia de Nb en los aceros del tipo HP modificado, podría conducir a mejoras importantes en la vida útil de los tubos; principalmente, debido a su estabilidad microestructural y a su resistencia al creep.

5. REFERENCIAS

- [1] H. J. Grabke, D. Jakobi, *Materials and corrosion*. Vol. 53, pp. 494-499, (2002).
- [2] K. J. Stevens, A. J. Tack. Institute of Physics Publishing. *J. Phys. D.*, Vol. 34, pp.814-822, (2001).
- [3] E. Pippel and J. Woltersdorf, *Materials and Corrosion*. Vol 49, pp.30, (1998).
- [4] H. J. Grabke, A. Schanas, *Werkst. Korros.*, Vol. 30, PP.794 (1979)
- [5] H. J. Grabke, *Mater. Tech.*, MTI Publication 52 (1998)
- [6] T. Souramil, *Mat. Scien. Tech.*, 17, pp. 1 – 18 (2001)
- [7] J. Rodriguez, S. Hara, A. Velasco, R. Colás, *Mat. Charac.*, 45, pp. 25 – 32 (2001)
- [8] G. de Almeida Soares, L. de Almeida, T. da Silveira, I. Le May, *Mat. Charac.*, 29 (4), pp. 387-396 (1992).
- [9] L. de Almeida, A. Ribeiro, I. le May, *Mat. Charac*, 49, pp. 219 – 229 (2003)
- [10] A. Schaanas, H. Grabke, *Werst. Korros.*, Vol. 30, pp. 794 (1979)