

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA CARBURIZACIÓN EN LA ALEACIÓN HP40, EXPUESTA AL AMBIENTE SIMULADO DEL HORNO DE PIRÓLISIS DE ETANO MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA¹

Jaqueline Saavedra Rueda²
Juan Carlos Amézquita³
Dario Yesid Peña Ballesteros⁴
Francisco Javier Pérez Trujillo⁵
Pedro Nel Pérez⁶

Resumen

Aunque muchos investigadores han estudiado la carburización, los mecanismos no han sido entendidos o estudiados completamente, debido a la complejidad de las variables tales como: tipo de proceso, tipo de hidrocarburo utilizado como carga, presión, temperatura, conversión, tiempo de residencia, aleación; que son particulares de cada proceso y aplicación. En este trabajo, se estudió la aleación HP40, expuesta al ambiente simulado de un horno de pirólisis de etano usando una balanza termogravimétrica. Los resultados obtenidos del análisis de termogravimetría continua, de la caracterización del coque adherido al tubo de HP40 caso base, y de la caracterización del material, antes y después de exponerlo en la balanza termogravimétrica, permitieron proponer a un modelo mecanístico del daño por carburización. Lo cual contribuirá a tener un mejor control del proceso, mejorar la selección de materiales, trabajar en nuevos recubrimientos para los tubos expuestos a condiciones similares; con el fin de evitar daños en el material HP40 del horno, que impacten el ambiente y la seguridad.

Palabras clave: Carburización; HP40; Termogravimetría; Corrosión; Alta temperatura.

EXPERIMENTAL STUDY CARBURIZATION OF A HP-40 STAINLESS STEEL, EXPOSED TO SIMULATED ENVIRONMENT OF ETHANE PYROLYSIS FURNACE BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Abstract

Although many researchers have studied the carburization, the mechanisms has not been completely understood, due to complexity of variables such as: type of process, type of hydrocarbon used as load, pressure, temperature, conversion, residence time, type of alloy; all they, are individuals of each process and application. This work, studied the HP40 alloy, exposed to the simulated environment of a pyrolysis furnace of ethane by thermogravimetric analysis. The results obtained from the analysis of continuous Thermogravimetry of the characterization of Coke joined the HP40 tube case base, and characterization of the material, before and after of exposing to simulated environment, they allowed to propose a mechanistic damage model by carburization. Which will contribute to better control of the process, improving the selection of materials, work on new coatings for the pipes exposed to similar conditions; in order to avoid damage to the HP40 material, impacting on the environment and safety.

Keywords: Carburizing; HP40; Thermogravimetry; Corrosion; High temperature.

¹ Contribución técnica al 67° Congreso ABM Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doctora en ingeniería química, funcionaria del Instituto Colombia del Petróleo (Ecopetrol), ICP, Colombia.

³ Ingeniero Químico, estudiante de maestría en ingeniería química de la Universidad Industrial de Santander (UIS), Colombia.

⁴ Doctor ingeniería de Materiales, profesor de la escuela de ingeniería de Materiales de UIS, Colombia.

⁵ Doctor y profesor de la Universidad Complutense de Madrid, España.

⁶ Magister en Ingeniería Química y funcionario de la Fabrica Carioca de Catalizadores, Brasil.

1 INTRODUCCION

La Pirólisis térmica de hidrocarburos es el rompimiento de moléculas de la carga en unidades más pequeñas. Hay dos clases de reacciones de pirólisis:

Reacciones principales, mediante las cuales se forman radicales libres que favorecen reacciones en cadena para formar el producto.⁽¹⁾

Reacciones secundarias, estas reacciones son indeseables en el proceso, ya que involucran la formación de moléculas grandes como ciclo-diolefinas, aromáticos y coque.

Este tipo de procesos se llevan a cabo en hornos generalmente tipo cabina de dos zonas, una zona de precalentamiento de la carga y otra de radiación, la Figura 1 es un esquema de la zona radiante de un horno de pirólisis de etano para producción de etileno.

La carburización es el mecanismo en el cual los átomos de carbono difunden a través de la matriz metálica de un material.

En atmósferas compuestas de hidrocarburos, vapor de agua, CO₂, y bajo condiciones de alta temperatura, como las que se presentan en el proceso de pirólisis, ocurren tres reacciones que implican la formación de carbono en fase gaseosa (Ecuaciones 1-3):^(2,3)

- la reacción de gas de síntesis - $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ (1);
- la reacción de Boudouard - $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ (2);
- reacción de descomposición de hidrocarburos - $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ (3).

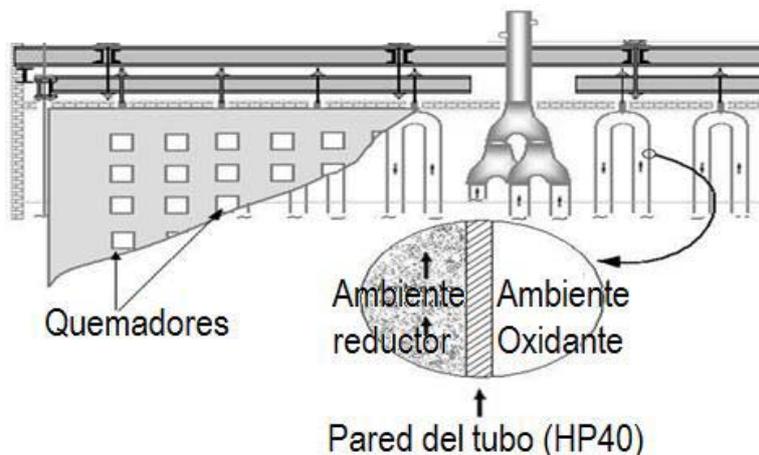


Figura 1. Zona radiante de un horno de pirólisis de etano para la producción de etileno donde ocurren los fenómenos de carburización.

El carbono libre del ambiente difunde hacia el interior del material, y se ve favorecido por factores críticos como:

- exposición del material a ambientes carburizantes que contienen hidrocarburos, coque, gases ricos en CO, CO₂, CH₄, con baja presión parcial de oxígeno, y una actividad de carbono menor o igual que uno; y
- altas temperaturas: el aumento en la temperatura incrementa la difusión de carbono.

El carbono difundido puede permanecer en solución o formar carburos,⁽⁴⁾ los cuales introducen esfuerzos que deforman la estructura del material, el carbono disuelto también modifica las propiedades de la aleación.⁽⁵⁾

2 METODOLOGÍA

A continuación se describe la metodología aplicada para simular en el laboratorio el ambiente propio del proceso de pirólisis para la producción de etileno al que se ven sometidos los tubos de la zona radiante de un horno en este tipo de procesos.

En primer lugar se hizo una caracterización del material de estudio, luego se caracterizó la corriente de salida del proceso para con esta información hacer una simulación termodinámica y determinar la composición del ambiente gaseoso con el cual se hizo la exposición del material de estudio en una balanza termogravimétrica.

La aleación se caracterizó mediante análisis destructivos y no destructivos con el fin de determinar su composición y su microestructura una vez retirado de servicio. Entre los análisis destructivos están la composición química y microscopía óptica.

Mediante análisis cromatográfico se determinó la composición de la corriente de salida del proceso.

Se definieron las variables relevantes del proceso como la temperatura, presión y reacciones.

Se hizo una simulación de comportamiento termodinámico de la aleación HP40 en el ambiente del proceso a partir de la información de la caracterización del material de estudio y de la composición de la corriente de salida del proceso mediante los software Thermocalc® y HSCC®.

Se simuló en la balanza termogravimétrica Thermax 300 modelo 2131, el ambiente gaseoso de un horno de pirólisis de etano para producir etileno, utilizando como corriente de entrada una mezcla con una composición de 3% de Metano y 97% de Argón, esta mezcla fue obtenida de la simulación termodinámica, y se trabajó con una velocidad de flujo de 20ml/min controlada por una estación de análisis de gases, a cinco diferentes niveles de temperatura: 850°C, 900°C, 950°C, 1.000°C y 1.050°C, en la cual se expusieron muestras de acero HP40. En la Figura 2 se muestra el montaje en el que se realizaron las pruebas.

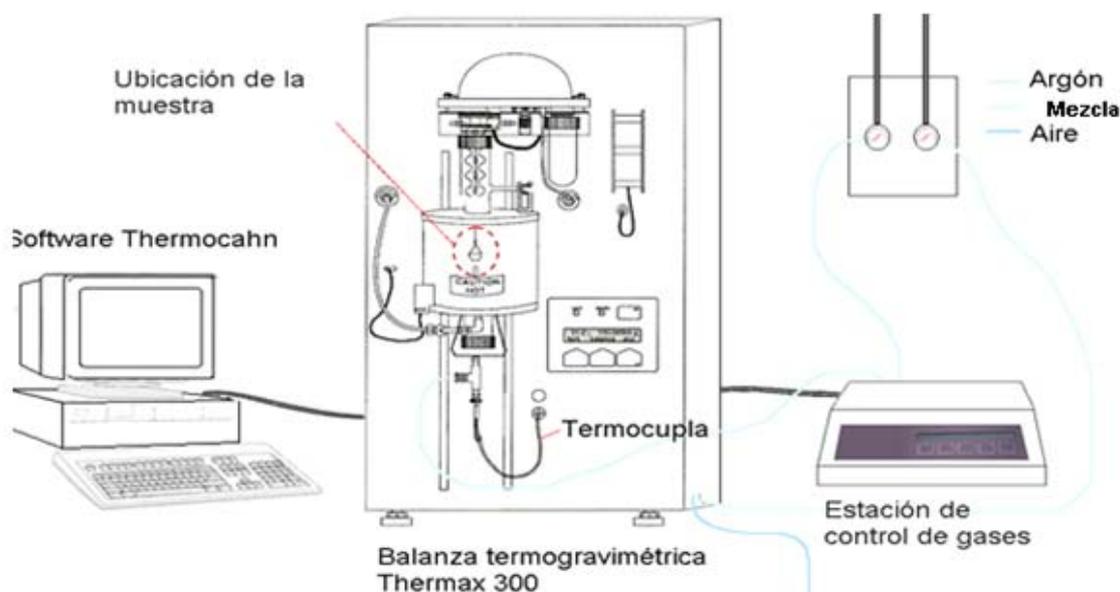


Figura 2. Montaje realizado en la balanza termogravimétrica para simular la atmósfera carburizante.

Después de la exposición, las muestras fueron nuevamente caracterizadas, para determinar la carburización lograda durante la experimentación.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Simulación Termodinámica en el Software Comercial HSCC® y Thermocalc®

Para definir los valores de las variables requeridas para la simulación termodinámica, fue necesario realizar la revisión del proceso de pirólisis de etano, siguiendo en planta el diagrama del proceso, identificando las corrientes de entrada y salida, caracterizando las corrientes con las condiciones de temperatura, presión, tomando muestras representativas del gas de pirólisis, que fueron posteriormente analizadas en el laboratorio.

Al analizar el diagrama de estabilidad para el sistema Cr-O-C, se pudieron observar la temperatura y las condiciones de presión parcial de oxígeno y carbono en las que predominan los carburos Cr₇C₃ y Cr₂₃C₆, y no el óxido de cromo que constituye la capa protectora del acero HP40. A continuación se simularon diferentes composiciones del gas de proceso de pirólisis en las que se alcanzaban altas temperaturas y presiones parciales que conducían a la zona de estabilidad de los carburos de cromo, determinándose que era suficiente una composición de 3% CH₄ para alcanzar estas condiciones a las temperaturas de operación del horno de pirólisis (Figura 3).

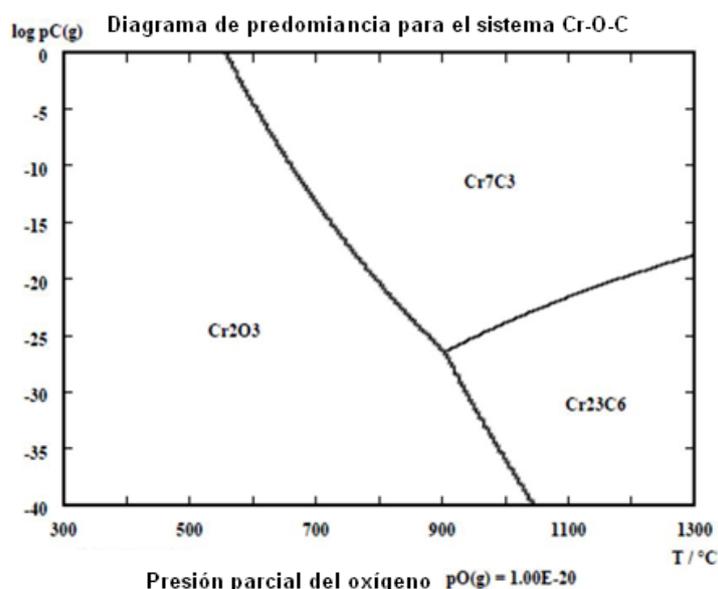


Figura 3. Diagrama de estabilidad de las fases Cr-O-C en el rango de temperatura de 300°C a 1.300°C, generado en el *software* Thermocalc.

Se simuló en el mismo *software* el comportamiento de la mezcla combustible con el incremento de la temperatura (Figura 4), lo que permitió establecer que a partir de una temperatura superior a los 700°C se lleva a cabo la descomposición del metano y de los demás hidrocarburos, lo que conduce a un incremento en la concentración de carbono en fase gaseosa.

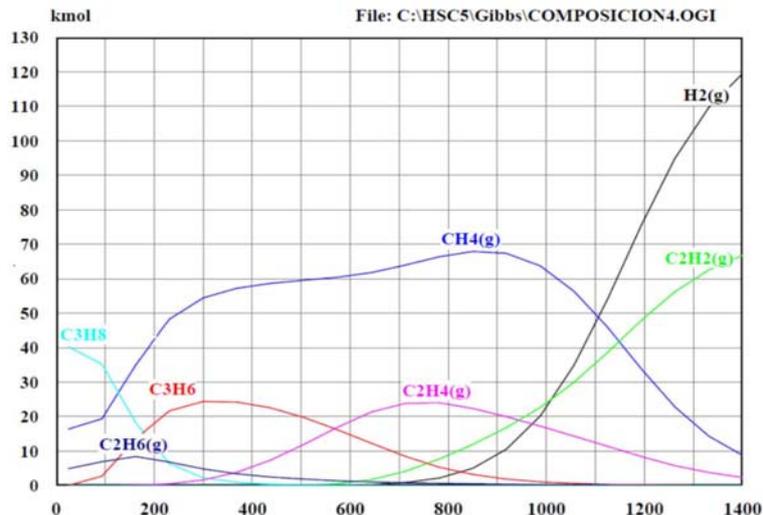


Figura 4. Composiciones en el equilibrio del gas de pirólisis, generadas en el software HSCC.

3.2 Analisis Datos Termogravimétricos

En el ambiente carburizante simulado en la balanza termogravimétrica, a medida que se incrementa la temperatura de exposición, se incrementa la difusión de carbono hacia el interior de la aleación de acero HP40 expuesta, se acelera el deterioro de la capa protectora de óxidos, mostrando una zona carburizada más definida en los análisis metalográficos (Figura 5)

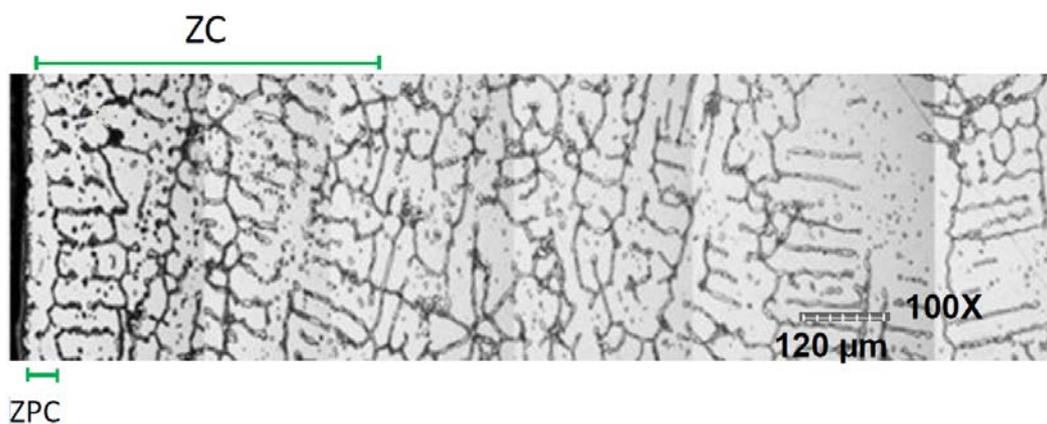


Figura 5. Metalografía del material expuesto a 1.050°C.

Se representa por la sigla ZC la zona carburada y ZPC es la zona pobre en cromo cerca a la superficie carburada.

Se determinó la relación Cr/C, mediante análisis químico a las muestras expuestas a un ambiente carburizante gaseoso a la temperatura de 1.050°C en la balanza termogravimétrica. El valor de dicha relación para las temperaturas inferiores no se encontraron variaciones significativas en la relación Cr/C, con respecto a la posición desde la superficie expuesta al ambiente carburizante, hacia el interior de las muestras.

La relación Cr/C en la zona carburizada (ZC) en el acero HP40 se incrementa a través de la profundidad de la muestra, ya que depende del perfil de concentración de carbono, el cual disminuye hacia el interior del material, siendo menor en la superficie (31,44), que en el material base (44,88) debido a la cantidad de carbono difundido. Este carbono puede permanecer disperso en el material o reaccionar con

el metal de la aleación para formar carburos, las simulaciones de la estabilidad de fases realizadas en el *software* HSCC®, muestran la formación principalmente de carburos de tipo Cr₇C₃.

De acuerdo con la teoría de Wagner,⁽⁶⁾ el crecimiento de la capa carburizada se lleva a cabo mediante una cinética de segundo orden y el transporte de materia a través de la capa está controlado por la difusión de carbono hacia el interior del material, una mayor cantidad de carbono puede ingresar en la aleación sin que el cromo disponible en ella pueda difundir hacia el exterior para generar una capa protectora. Con los datos obtenidos de la termogravimetría y la ecuación que relaciona la ganancia de masa por unidad de área (X), la constante K_p y el tiempo de exposición (t).^(7,8)

$$X^2 = 2K_p t \quad (4)$$

Linealizando la Ecuación 4, se determinó a las diferentes temperaturas de exposición el valor de la constante cinética de crecimiento de la capa carburada, K_p. Estos valores obtenidos experimentalmente para K_p se compararon con los valores de K_p reportados en la literatura para el acero HP40 dados en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de la constante cinética de crecimiento de la capa carburada, K_p, a las diferentes temperaturas de experimentación del acero HP40 comparado con los datos teóricos reportados en la bibliografía y el valor del coeficiente de difusión del carbono

Temperatura (°C)	K _p (gm ² /cm ⁴ h)	Referencia	R	D _c (cm ² /s)
700	0,045E-7	(9)	--	--
800	0,404E-7	(9)	--	--
850	3,55E-7	(9)	--	--
850	2,71E-8	Calculado	0,86	4,267E-10
900	3,16E-8	Calculado	0,91	4,97E-10
950	1,25E-7*	Calculado	0,87	1,96E-9*
1.000	11,25E-7*	Calculado	0,91	1,77E-8*
1.050	31,3E-7*	Calculado	0,93	4,92E-81

*Valores calculados con los datos experimentales

Se observa en los datos tabulados que el valor de K_p con la temperatura y los valores hallados para el coeficiente de difusión del carbono en el acero HP40 a las temperaturas de trabajo, 850°C, 900°C, 950°C, 1.000°C, 1.050°C.

Con el valor de la constante cinética de crecimiento de la capa carburada, K_p, se determinó el coeficiente de difusión de carbono para las temperaturas de exposición (Tabla 1), a partir de la Ecuación 5.

$$K_p = \frac{\epsilon N_c D_c}{\nu N_m} \quad (5)$$

Dónde:

- N_c : concentración de carbono en la superficie del material en equilibrio con la atmósfera;
- D_c : coeficiente de difusividad del carbono en la aleación;
- N_m : concentración de cromo original en la aleación;
- ν : coeficiente estequiométrico para la reacción de formación del carburo predominante, o razón Cr/C en la fase formada por carburización;
- ϵ : constante adimensional; y
- K_p : constante cinética de crecimiento de la capa carburada.

Tomando un modelo simplificado la difusividad del carbono descrita como función de la temperatura a través de una ecuación tipo Arrhenius, considerándola

independiente de la concentración de carbono, se puede llegar a obtener la energía de activación en 107,75 kJ/mol, y la constante de difusión de carbono D_0 es $5,14 \times 10^{-7}$ cm²/s. El valor del coeficiente de difusión de carbono en la austenita reportado en la literatura es de $3,3E-8$ cm²/s.⁽¹⁰⁾

4 CONCLUSIONES

En la simulación termodinámica realizada en el *software* Thermocalc se determinó la descomposición del metano como la reacción predominante en el mecanismo de daño por carburización, ya que en condiciones del proceso a temperaturas superiores a los 700°C, los hidrocarburos presentes en la carga se fragmentan en moléculas más livianas como metano, mediante reacciones en cadena que liberan carbono en fase gaseosa.

A temperaturas comprendidas entre 850°C y 1.050°C, en una atmósfera pirolítica, la energía de activación para que ocurra la difusión de átomos de carbono hacia el interior del acero HP40 es de 107,75 kJ/mol. El valor del coeficiente de difusión de carbono en el acero HP40 D_0 es $5,14 \times 10^{-7}$ cm²/s. El valor del coeficiente de difusión de carbono en la austenita reportado en la literatura es de $3,3E-8$ cm²/s. Estos valores hallados para el coeficiente de difusión de carbono y la energía de activación están en el orden de magnitud de los datos correspondientes encontrados en la literatura.

La relación Cr/C carbono es menor en la superficie que en el interior del material expuesto y aumenta con la profundidad de la muestra hasta alcanzar el valor de la relación en el material base a donde no ha llegado carbono difundido.

En las condiciones evaluadas el coeficiente de difusión de carbono y la constante cinética de crecimiento de la capa carburada, aumentan con la temperatura.

REFERENCIAS

- 1 HM. Tawancy. Structure and properties of high-temperature alloys: applications of analytical electron microscopy. Dhahran (Saudi Arabia): KFUPM. Press; 1993.
- 2 R. Voicua, E. Andrieua, D. Poquillona, J. Furtadob, J. Lacaze. Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000 °C. 2009.
- 3 R. Kirchheiner, J. L. Jimenez Soler. Correlation of oxidation, carburization and metal dusting; "controlling corrosion by corrosion". 2001
- 4 WOLF I., GRABKE H.J, SCHMIDT H.P. Oxidation of metals vol 29 (1988). pp 289.
- 5 GRABKE H.J. Carburization, carbide formation, metal dusting, coking. *Materiali in tehnologie*, 36, p. 297-305, 2002.
- 6 JOUNG, David. High temperature oxidation and corrosion of metals. Elsevier. Corrosion series. Oxford. 2008. pp 93-107.
- 7 GRABKE H.J. supersaturation of iron with nitrogen, hydrogen or carbon and the consequences. *Mtaec9*, 38 (5), p. 211-221, 2004.
- 8 Farrell, K. Specht, E.D.. Pang, J. Walker, L.R. Rar, A. Mayotte, J.R. Characterization of a carburized surface layer on an austenitic stainless steel. *Journal of nuclear materials* 343, p.123-133, 2005.
- 9 J. L. Cavazoz García. Comportamiento de los aceros refractarios AISI 304 y HP40+Nb sometidos a altas temperaturas y una atmosfera oxi-carburizante. Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 1993.
- 10 SERNA, Anibal. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°. Tesis doctoral. Bucaramanga. Colombia. Universidad Industrial de Santander.2003. 285 p.