

Estudio del efecto de una atmósfera gaseosa de amoníaco en un componente de un reactor catalítico fabricado en acero inoxidable AISI-SAE 304

Study of the effect of a gaseous atmosphere of ammonia in a component of a catalytic reactor manufactured of an AISI type 304 stainless steel

Carlos Alberto López C.

Ms. C en Gestión Tecnológica, Universidad Pontificia Bolivariana
Director de Proyectos, Investigador Grupo Procesos
Metalmecánicos Eco-eficientes
Corporación Eco-eficiente
Medellín, Colombia
clopez@corpoeeco.org

Resumen— Algunos procesos industriales se realizan bajo exigentes condiciones para los equipos debido a que en distintas ocasiones involucran estados estresantes y agresivos para los materiales como son algunas variables de operación referidas a altas temperaturas y presiones de operación y contacto con sustancias corrosivas, por lo cual se pueden generar importantes daños o fallas catastróficas en los mismos, con las consiguientes pérdidas económicas debido a su prematuro reemplazo, a costosas reparaciones y el lucro cesante por las paradas obligatorias. Se presenta el estudio de un acero inoxidable AISI tipo 304 con el cual fue construida una cápsula interna de dos intercambiadores en serie por donde circulan los gases de proceso y que alberga un catalizador para la reacción de producción de NH_3 (Amoníaco) en un reactor catalítico empleado en una planta de producción de fertilizantes. Este equipo opera a condiciones bastante exigentes como son temperaturas en el rango de los 427°C y 566°C , una presión de 4200 Psi. y se encuentra en contacto con gases de síntesis como H_2 , el N_2 , el CH_4 y el NH_3 , entre otros. Este equipo ha estado en servicio por cerca de 30 años, del cual se tomó una muestra para evaluar su condición actual por medio de diferentes ensayos mecánicos y metalúrgicos como composición química, metalografía, microscopía óptica de barrido (SEM) y estereoscopia. El resultado del análisis concluyó que el material sufrió el fenómeno de nitruración en un determinado espesor; se encontró además la presencia de numerosas grietas y precipitación de carburos. Se hace como parte de la evaluación, una serie de recomendaciones para el empleo de un determinado tipo de material para la construcción de un nuevo equipo de producción.

Palabras clave— Acero inoxidable, amoníaco, nitrógeno, nitruración, agrietamiento, precipitación en límites de granos.

Abstract— Some industrial processes are conducted under stringent conditions for the materials due to that

in several opportunities, it is involved stressful states for materials like some work variables related to high temperatures and pressures and corrosive substances. Also, sometimes a combination of the above factors may lead to affect the integrity of the equipment, which can generate significant damage or catastrophic failure of equipment or its components, with consequent economic losses generated due to the replacement of these, to expensive repairs and lost profits for the stops on the production floor. This paper presents the study of AISI type 304 stainless steel which was built an internal capsule or basket that corresponds to two exchangers arranged in series where process gases circulate, which contains a catalyst, that give the reaction necessary to produce NH_3 (ammonia) in a catalytic reactor plant used in fertilizer production. This equipment operates quite demanding conditions such as temperatures in the range of 427°C and 566°C , an operating pressure of 4200 psi. Furthermore, it is in contact with synthesis gas as H_2 , N_2 , CH_4 and NH_3 , among others. This equipment has been in service for about 30 years, from which sample was taken to assess their current status through various metallurgical and mechanical tests like chemical composition, metallography, optical microscopy (SEM), X-Ray and stereoscopy. The result of analysis led to the conclusions that the material suffered the phenomenon known as nitriding at a given thickness, also found the presence of numerous cracks and precipitation of carbides. It is done as part of the evaluation, a number of recommendations for the use of a particular type of material for the construction of new production equipment.

Keywords— Stainless Steel, ammonia, nitrogen, nitriding, cracking, carbides precipitation.

I. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable AISI 304 es normalmente empleado como material de construcción de equi-

pos como los convertidores o reactores catalíticos que procesan amoníaco y otros gases de síntesis como el Nitrógeno, el Hidrógeno y el CH_4 , entre otros, los cuales son empleados en la industria de procesamiento de abonos y fertilizantes, ya que es normal que los procesos en este tipo de industrias se dan a temperaturas altas, muchas veces mayores a 450°C , donde su contenido de Cromo de al menos 18% y Níquel del 8%, le confieren una adecuada resistencia a la corrosión en estas condiciones [1].

La formación de una capa de Nitruros (Nitruración) es un procedimiento que se realiza en diversos materiales como el hierro, el acero y otras aleaciones para mejorar propiedades superficiales, lo que se da por la formación de dos capas, una de las cuales es un compuesto de nitruros de hierro y la otra es la llamada capa de difusión [2]. Un objetivo de formar estas capas es incrementar la dureza del material y proporcionarle de esta forma una mayor resistencia. El espesor de las diferentes capas es controlado por los parámetros de nitrurado como el contenido de Nitrógeno y la composición química del material, no obstante en los equipos que se procesan gases de síntesis que contienen Nitrógeno y amoníaco, se puede presentar el fenómeno de nitruración sin ningún control que puede afectar negativamente las propiedades de los materiales.

Diversos estudios han mostrado que la nitruración por gas de aceros inoxidables austeníticos a temperaturas convencionales de 500°C a 650°C resulta en la formación de nitruros de Cromo que puede conducir a un deterioro de las propiedades de corrosión, aunque se incrementa significativamente la resistencia al desgaste, por lo que se han llevado a cabo diversas aproximaciones para reducir la formación de estos nitruros en estos materiales y en el rango de temperatura mencionado [3].

La muestra estudiada, la cual se observa en la Fig. 1, corresponde a una pieza que fue extraída de un espaciador perteneciente a los elementos internos de una canasta o cápsula de un equipo denominado reactor catalítico, el cual se encuentra en el interior del lecho de este último, por lo que se desea diagnosticar el estado de esta pieza referido principalmente a si presenta una posible nitruración u otras indicaciones y sus posibles mecanismos de generación. La

muestra del espaciador de la canasta del reactor catalítico se encuentra sometida a diferentes condiciones de proceso que conducen a suponer que el material pudo haber presentado un proceso de nitruración, ya que se encuentra sometido a gases de síntesis, entre los cuales se encuentran el Nitrógeno y el Amoníaco a temperaturas que favorecen este tipo de fenómeno como es el rango entre 427°C y 566°C . Es de observar que este equipo ha operado por cerca de 30 años.

II. MUESTRAS PARA LOS DISTINTOS ENSAYOS

En la inspección visual realizada a la muestra antes de proceder con su seccionamiento para las distintas pruebas de laboratorio, se pudo apreciar la presencia de grietas en diversos puntos y discontinuidades en los bordes en cierta forma similares a lo observado con una lámina de acero cuando presenta una delaminación por la inclusión de una impureza como el óxido, como se observa en la Fig. 1.

Fig. 1. EN LA MUESTRA RECIBIDA PARA ESTUDIO SE APRECIAN GRIETAS Y DISCONTINUIDAD EN LOS BORDES DE ESTA



Fuente: Autor del artículo

La muestra fue seccionada en diversas partes para los distintos ensayos realizados:

- Composición química
- Metalografía
- Microscopía óptica de barrido (SEM)
- Estereoscopio

III. ENSAYOS Y RESULTADOS

A. Composición química

Ensayo realizado en Espectrómetro de Emisión Óptica Marca Shimadzu, Modelo OES 5500, mediante el Estándar de Verificación NBS 1264A.

Dado que al cortar las muestras para los distintos ensayos se apreciaba una especie de división en esta, dando la impresión de que estuviera conformada por al menos dos diferentes

aceros (se asemejaba a la vista que se tiene en una zona afectada por el calor donde se aprecia la coalescencia del metal base con el metal de aporte, pero diferenciándose entre ellas).

Para el ensayo de composición química estas dos zonas de la muestra se denominaron “Acero Superficial” y “Acero Central” con los siguientes resultados, como se expone en las Tablas I y II respectivamente.

Por la composición química reportada, el material corresponde a un acero inoxidable AISI tipo 304, aunque en la composición nominal el Níquel se encuentra entre el 8%-10.5% y lo encontrado es de 7.244% para el caso de la muestra marcada como “acero superficial”, ya que la correspondiente al “acero central”, si corresponde con la composición nominal.

TABLA I.
 RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO MUESTRA “ACERO SUPERFICIAL”

ELEMENTO	MUESTRA: ACERO SUPERFICIAL 100712 - 15
Carbono (C)	0.006
Silicio (Si)	0.622
Manganeso (Mn)	1.036
Azufre (S)	0.014
Fósforo (P)	0.014
Níquel (Ni)	7.244
Cromo (Cr)	17.699
Molibdeno (Mo)	0.014
Aluminio (Al)	0.000
Cobre (Cu)	0.067
Titanio (Ti)	0.008
Vanadio (V)	0.051

La composición se da en porcentaje en peso.

Fuente: Autor del artículo

TABLA II.
 RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO MUESTRA “ACERO CENTRAL”

ELEMENTO	MUESTRA: ACERO SUPERFICIAL 100712 - 16
Carbono (C)	0.056
Silicio (Si)	0.639
Manganeso (Mn)	0.982
Azufre (S)	0.013
Fósforo (P)	0.035
Níquel (Ni)	8.656
Cromo (Cr)	18.771
Molibdeno (Mo)	0.102
Aluminio (Al)	0.000
Cobre (Cu)	0.110
Titanio (Ti)	0.007
Vanadio (V)	0.059

La composición se da en porcentaje en peso.

Fuente: Autor del artículo

La muestra luego de cortada exhibía una apariencia de estar conformada por dos materiales, lo cual se trató de verificar al tratar de laminar esta para determinar su posibilidad de separación con este proceso. Lo anterior no ocurrió, pero se observó algo inusual en un material como el acero inoxidable tipo 304 y lo que aparecía como la “capa externa”, se resquebrajó lo que indica que podía tener una dureza superior a la región interna, dando muestras de una notable fragilización como se aprecia en la fig. 2.

La reacción con los fluidos del proceso, que afectan el material, es evidente porque el acero se descarburó de 0.056% a 0.006%C y todos los otros elementos también disminuyeron en la matriz de la capa externa incluidos el cromo y el níquel, que entraron a formar compuestos.

Fig. 2. MUESTRA LAMINADA QUE EXHIBE FRAGILIZACIÓN DEL MATERIAL

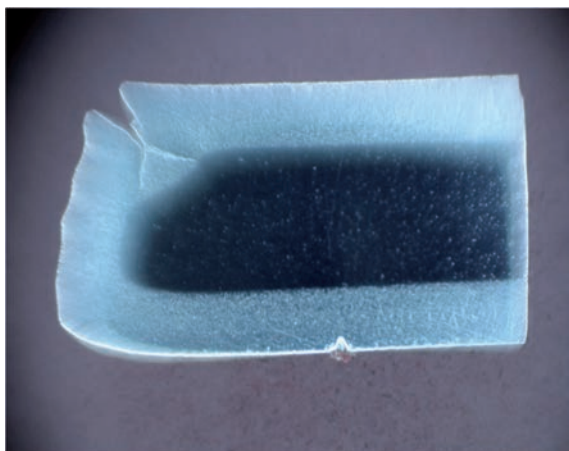


Fuente: Autor del artículo

B. Observación con el microscopio estéreo

En la Fig. 3 Se observa una fotografía tomada con el microscopio estéreo de la probeta en estado pulida para el ensayo metalográfico, con la norma ASTM E3-01 *Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens*, donde se aprecia que el material presenta dos capas claramente diferenciadas, lo que indica que se pudo haber presentado una posible afectación de la zona más externa de un tono más claro (que en la fotomicrografías corresponden a la zona oscura). Lo anterior coincide con lo mostrado en la Fig. 2 con la zona fragilizada luego de la laminación de la muestra para el ensayo de composición química, donde se trató de corroborar que fueran dos materiales, induciendo su separación por medio del proceso de laminación. También se observan algunas grietas en el extremo superior izquierdo.

Fig. 3. VISTA EN EL MICROSCOPIO ESTÉREO DE LA PROBETA PULIDA QUE MUESTRA DOS ZONAS CLARAMENTE DIFERENCIADAS



Fuente: Autor del artículo

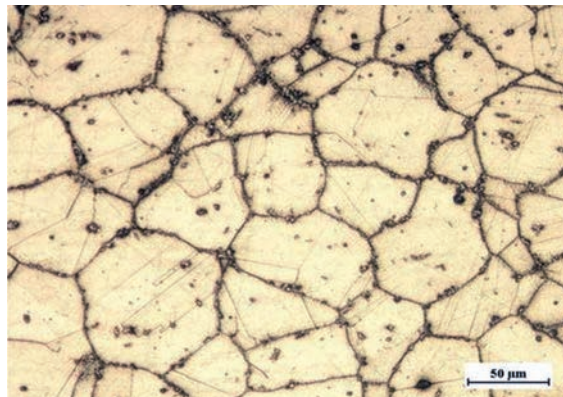
C. Resultados del ensayo de metalografía

El material recibido se cortó para análisis y se embebió en baquelita, probeta que fue pulida a grado espejo para luego ser atacada con Cloruro de Hierro y Nital al 2%, de acuerdo a la norma ASTM E3-01 *Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens*. Se realizó observación al microscopio y se registraron todos aquellos aspectos de más relevancia.

En la Fig. 4 se aprecia, la zona más clara de la probeta, la presencia de una gran cantidad de precipitados, que por la composición química del material, pueden tratarse de carburos o nitruros de Cromo en una matriz austenítica, o sea, que in-

cluso en la zona central el material está fragilizado porque esa morfología de límites de grano indica que el material está altamente «sensibilizado».

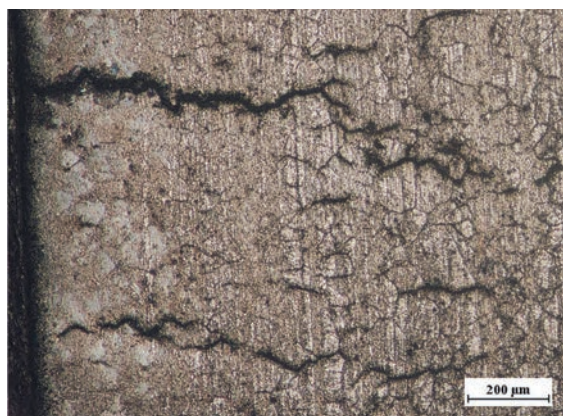
Fig. 4. ZONA CENTRAL DE TONO MÁS CLARO. MATRIZ AUSTENÍTICA (AUMENTOS: 200X)



Fuente: Autor del artículo

En la Fig.5, correspondiente a la zona más oscura, se encuentran numerosas grietas de distinto tamaño y en algunos puntos, forma especies de redes. Esta zona está completamente degradada, si la central está sensibilizada, está ya está fracturada y degradada químicamente porque el ataque para fines metalográficos la oscurece completamente, indicación de que está fuertemente debilitada en sus resistencia química y anticorrosiva.

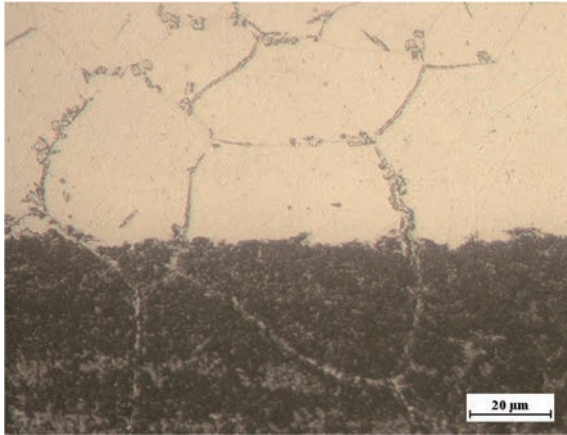
Fig. 5. ZONA MÁS OSCURA DE LA MUESTRA (PARTE EXTERNA), QUE EXHIBE UN CONSIDERABLE NÚMERO DE GRIETAS EN ALGUNOS PUNTOS FORMANDO UNA ESPECIE DE RED. (AUMENTOS: 200X)



Fuente: Autor del artículo

La Fig. 6, exhibe un contraste entre la zona más clara con respecto a la más oscura, muestra que se trata de un mismo material al poderse observar la continuidad entre una y otra de los límites de grano y observándose la presencia de precipitados en estos.

Fig. 6. INTERFAZ ENTRE LAS DOS ZONAS CLARAMENTE DIFERENCIADAS EN LA MUESTRA ANALIZADA . SE APRECIA LA CONTINUIDAD EN LOS LÍMITES DE GRANO (AUMENTOS: 500X)



Fuente: Autor del artículo

La Fig. 7 muestra que el material se encuentra con presencia de maclas en algunos puntos en la región más clara, mientras que en la zona más oscura se observan numerosas grietas.

Fig. 7. EN ESTA REGIÓN DE LA MUESTRA SE OBSERVA UN BUEN CONTRASTE ENTRE LA ZONA OSCURA MÁS AFECTADA Y LA ZONA MÁS CLARA. SE APRECIA NUMEROSAS GRIETAS, PRINCIPALMENTE EN LA ZONA OSCURA Y EN EL MATERIAL SE OBSERVAN MACLAS, LAS CUALES, EN ESTE CASO, PUEDEN DEBERSE AL CRECIMIENTO DE GRANO POR AFECTACIÓN TÉRMICA DEL MATERIAL, ES DECIR, POR HABER ESTADO SOMETIDO A DETERMINADAS TEMPERATURAS DURANTE UN DETERMINADO PERIODO DE TIEMPO. (AUMENTOS: 500X)

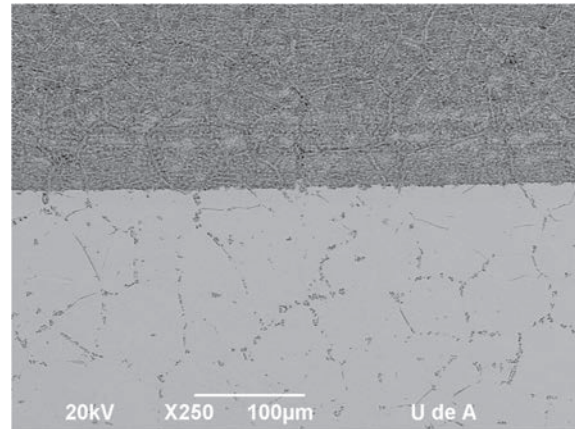


Fuente: Autor del artículo

D. Resultados del ensayo SEM (microscopio electrónico de barrido)

Con el empleo del microscopio electrónico de barrido se muestran con un mayor grado de detalle las indicaciones en el material, como se ve en la Fig. 8 con los precipitados, presumiblemente, de carburos o nitruros de Cromo y la forma irregular que presenta la muestra en la región más oscura que indica una fuerte afectación del material.

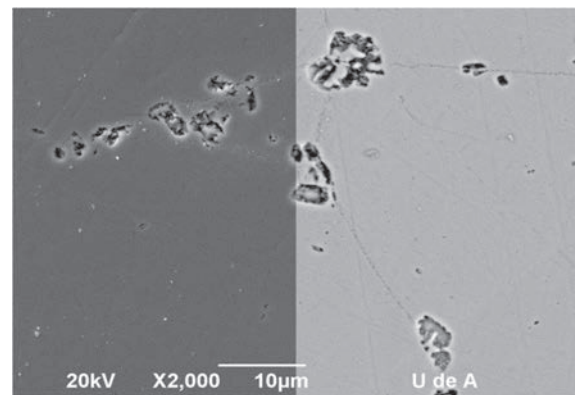
Fig. 8. FOTOGRAFÍA TOMADA CON EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO QUE MUESTRA LA GRAN CANTIDAD DE PRECIPITADOS, PRESUMIBLEMENTE, DE CARBUROS Y/O NITRUROS DE CROMO EN LOS LÍMITES DE GRANO Y LA GRAN AFECTACIÓN DE LA ZONA OSCURA, LA CUAL PRESENTA UNA APARIENCIA BASTANTE IRREGULAR. (AUMENTOS: 250X)



Fuente: Autor del artículo

Con un aumento de 2000X se pueden observar los precipitados en los límites de grano del material, como es exhibido en la Fig. 9.

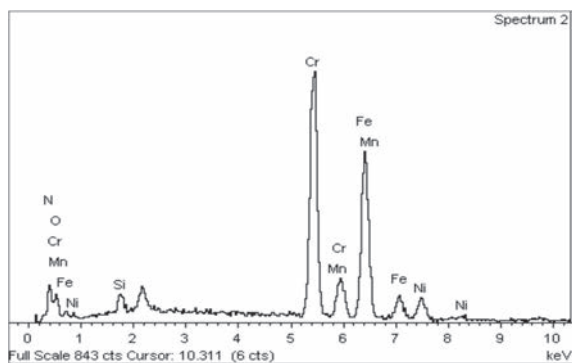
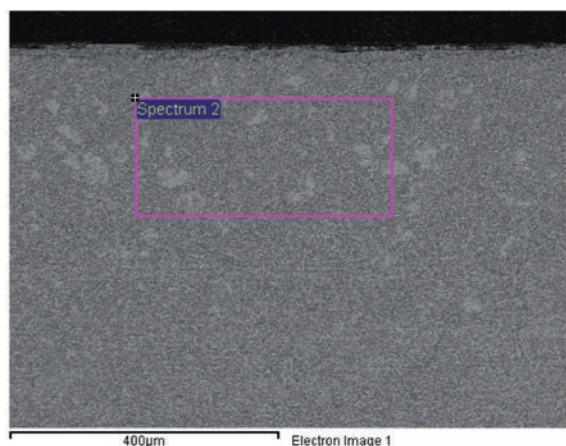
Fig. 9. PRECIPITADOS EN LA MUESTRA, TANTO EN LA ZONA MÁS OSCURA, COMO EN LA ZONA MÁS CLARA. (AUMENTOS: 2000X)



Fuente: Autor del artículo

En la Fig. 10 se muestra la composición química tomada con el EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*), la cual da como resultado una capa rica en Nitrógeno, donde este elemento alcanza una composición del 9.97%, al igual que un contenido de Cromo del 37.22%. Lo anterior puede indicar también que al tener esta zona un contenido alto en Cromo y en Nitrógeno en la forma de precipitados, la región adyacente sufrió un empobrecimiento del Cromo, por lo que se produce el efecto de volverse magnético el material.

Fig. 10. COMPOSICIÓN QUÍMICA TOMADA CON EL EDS DEL ESPECTRÓMETRO DE EMISIÓN ÓPTICA EN LA ZONA

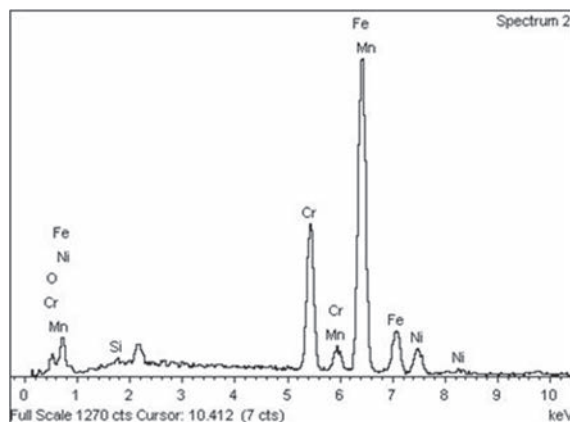
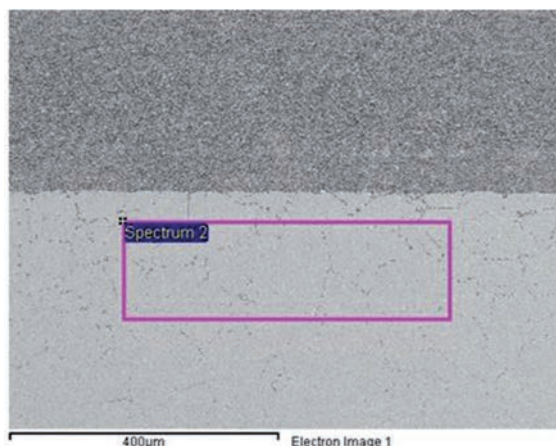


Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
N K	4.00	0.3753	9.97	1.07	27.61
O K	4.85	1.0980	4.13	0.66	10.02
Si K	1.03	0.6794	1.42	0.18	1.96
Cr K	40.70	1.0224	37.22	0.75	27.78
Mn K	1.99	0.9510	1.95	0.39	1.38
Fe K	36.85	0.9046	38.09	0.78	26.47
Ni K	6.81	0.8810	7.22	0.48	4.78
Totals			100.00		

Fuente: Autor del artículo

La Fig. 11 muestra que no se identificó Nitrógeno en la zona que se ha denominado en este informe como más clara y además se mide un contenido de Cromo del 19.07%, el cual está acorde con la composición química reportada, al igual que el Níquel.

Fig. 11. COMPOSICIÓN QUÍMICA EN LA ZONA DE UN TONO MÁS CLARO



Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	4.86	1.4729	2.34	0.43	7.61
Si K	0.38	0.6308	0.43	0.15	0.80
Cr K	30.29	1.1242	19.07	0.38	19.09
Mn K	1.53	0.9777	1.11	0.28	1.05
Fe K	94.23	0.9652	69.11	0.62	64.41
Ni K	9.98	0.8896	7.94	0.43	7.04
Totals			100.00		

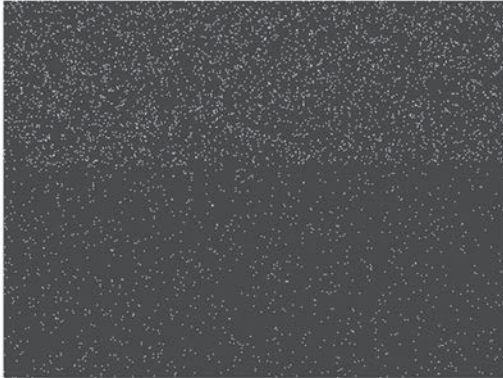
Fuente: Autor del artículo

Un perfil de composición química realizado con el EDS, del SEM presentado en la Fig. 12 muestra que en las gráficas a y b se puede observar que la zona más oscura presenta una mayor concentración del nivel de Nitrógeno (Fig. 12a, representado por la cantidad de puntos blancos).

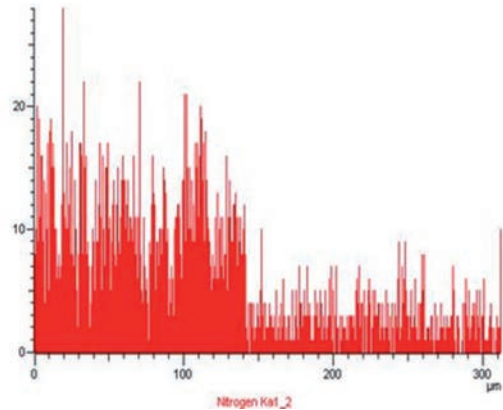
En la Fig. 12b se aprecia que desde la superficie y hasta unos 150 micrómetros, el contenido de Nitrógeno es mayor. En la fig. 12c, se aprecia que igualmente esta zona es más rica en Cromo.

En la Fig. 12d se observa que la zona clara es más rica en Fe que en la zona más oscura. Lo anteriores hechos corroboran que la zona más oscura se encuentran las mayores cantidades de precipitados formados por Nitrógeno (nitruros) y de Cromo.

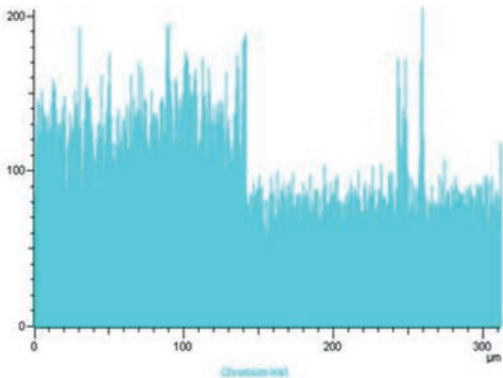
Fig. 12. PERFIL DE COMPOSICIÓN QUÍMICA REALIZADO CON EL EDS, DEL SEM



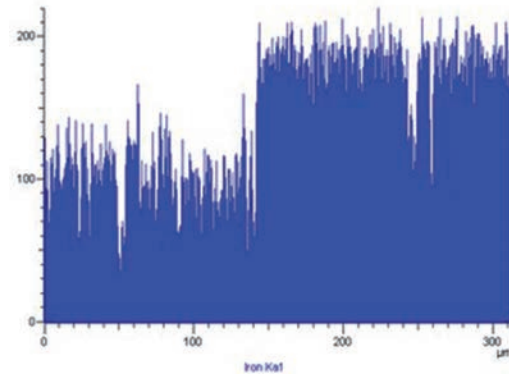
A. Concentración del Nitrógeno representado por una mayor cantidad de puntos blancos en la parte superior (zona más oscura de la muestra estudiada)



B. La presencia de Nitrógeno en la muestra es más alta hasta aproximadamente los 150 micrómetros, lo que indica la presencia de una capa nitrurada sobre el material



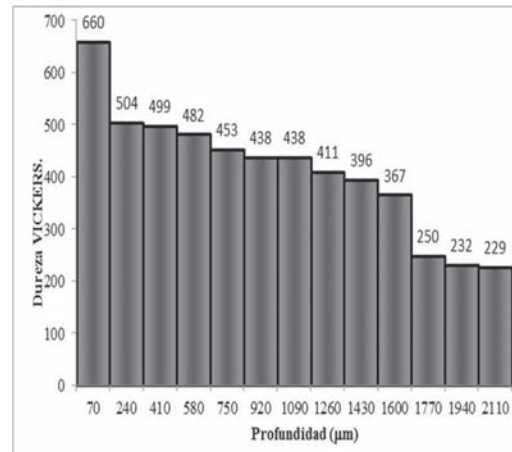
C. La presencia de Cromo es mayor hasta los 150 micrómetros e indica la precipitación de este elemento en alguna forma de carburos o nitruros de Cromo



D. El contenido de Hierro (Fe) es menor hasta los 150 micrómetros desde la superficie de la muestra, indica su empobrecimiento por la posible combinación con el Cromo o el Nitrógeno para la formación de los precipitados observados en los límites de grano de la muestra analizada

En la Fig. 13 se observa el perfil de microdureza Vickers tomado a la muestra desde la parte externa de la misma, pudiéndose observar que la dureza disminuye desde la superficie a medida que aumenta la profundidad. En los primeros puntos de la superficie se tiene un valor de 660 HV y este disminuye de una forma regular hasta una profundidad aproximada de 1600 micrómetros (1.6 mm.) con un valor de dureza de 360 HV. En este punto presenta una caída apreciable hasta 250 HV.

Fig. 13. PERFIL DE MICRODUREZA MEDIDO DESDE LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA. CARGA= 200 GR. REALIZADO BAJO LA NORMA NTC 3923 (1996-08-21) "MATERIALES METÁLICOS. ENSAYO DE DUREZA. ENSAYO VICKERS. PARTE 2. HV 0,2 A HV 5



Fuente: Autor del artículo

La descripción anterior corresponde con los estudios encontrados en la literatura, [2], [3], [4], [5], [6], sobre el efecto del amoníaco en el acero inoxidable de fabricación del equipo, el cual por acción de la temperatura y la presión, conduce a que el Nitrógeno se difunda hacia el material para

formar una capa dura y frágil que varía en espesor principalmente de acuerdo con el tiempo de exposición a estas condiciones. Esto se corrobora con lo observado en las Fig. 2, 3 y 12a y 12b donde se muestran diversos aspectos, como una capa frágil, dos capas diferenciadas en el material y el incremento en el contenido de Nitrógeno.

IV. ANÁLISIS Y CONCLUSIONES

Algunos estudios han determinado que en atmósferas de amoníaco se forma una capa frágil no metálica compuesta por nitruros de Hierro expuesta a la descomposición del amoníaco a temperaturas por encima de 400°C y se ha observado que su máxima acción destructiva se encuentra entre los 550°C y 750°C. Se ha podido observar en los materiales sometidos a estas condiciones la aparición de numerosas grietas [4].

También es importante tener en cuenta que se ha determinado a través de la experimentación de diversos materiales, incluidos los aceros inoxidable, que la temperatura de exposición influye en el espesor de la capa nitrurada, en el aumento de la dureza, así como a la propensión a la aparición de grietas, cuando se está sometido a una atmósfera con amoníaco [5].

El amoníaco es un producto químico ampliamente utilizado por diversos tipos de industrias como en la producción de fertilizantes y ácido nítrico, entre otros, donde a condiciones ambientales los aceros inoxidables poseen una buena resistencia a este compuesto tanto en forma líquida como gaseosa, pero este tiene el efecto de formar una capa nitrurada sobre estos por encima de temperaturas de 450°C, que lleva a la fragilización del material, así como la posibilidad de generar grietas y cuando se encuentra bajo presión, este fenómeno puede ocurrir o iniciar a temperaturas aún más bajas, cerca de los 350°C. También se da que debido a la alta reactividad del Cromo con el Nitrógeno, puede ser preferencialmente consumido, pudiendo dejar en la superficie del material una matriz más rica en la aleación Hierro-Níquel el cual, a su vez, puede ser más susceptible a la corrosión [6]. También se reporta en la literatura que el amoníaco es reconocido como una sustancia dañina para los materiales de construcción de los equipos para su procesamiento bajo ciertas condiciones de altas temperaturas y presiones, ya que

se puede disociar en Nitrógeno atómico e Hidrógeno atómico, donde el primero puede conducir a la formación de una capa nitrurada, mientras el Hidrógeno atómico puede causar descarburación y aún sin presurizar puede inducir la formación de una capa de nitruración por encima de 450°C y si el amoníaco se encuentra presurizado, causa nitruración y consecuentemente fragilización a temperaturas por encima de 350°C [7].

Los aceros inoxidables son comúnmente empleados en aplicaciones donde se requiera buena resistencia mecánica y contra la corrosión. Para el caso de los convertidores de amoníaco, estos normalmente operan a temperaturas entre los 500°C y 600°C, donde los materiales de construcción del equipo, se encuentran expuestos a gases de síntesis, los cuales son, por lo general, una mezcla de Nitrógeno, Hidrógeno y un porcentaje comúnmente de entre 5% y 6% de amoníaco gaseoso (NH_3). Los aceros inoxidables empleados para la canasta que contiene el catalizador son propensos a sufrir de degradación por nitruración durante el servicio. En este tipo de aplicaciones, las aleaciones basadas en Hierro pueden desarrollar una capa superficial frágil no metálica compuesta por nitruros de Hierro (Fe_2N), que puede conducir a que toda la pieza pueda ser susceptible de fragilización. En diversos estudios se ha reportado que ciertos aceros inoxidables son más resistentes a las condiciones de trabajo de los convertidores de amoníaco, pero también pueden estar propensos a la nitruración bajo las condiciones de operación. Uno de los efectos es la formación de una capa externa nitrurada que contiene precipitados de nitruro en los límites de grano [8].

Las condiciones reportadas del equipo donde se encontraba ubicada la muestra y por los procesos que realiza, donde las temperaturas se encuentran en un rango de 288°C y 566°C y la presión es de 4200 Psi., más el hecho del procesamiento de los gases de síntesis, entre los cuales se encuentran el Amoníaco, Nitrógeno e Hidrogeno y los resultados de los distintos ensayos, donde se muestra una capa con un mayor valor de dureza en la zona externa, mientras en la zona central presenta una dureza menor, más lo mostrado en la Fig. 5 con la fragilización del material cuando se sometió a laminación, así como en los resultados de la composición química, lo observado en las Fig. 10, 12a y 12b que muestran

un mayor contenido de Nitrógeno en una capa de aproximadamente 1.6mm., medida desde la superficie, conducen a establecer que el material de la muestra analizada sufrió un proceso de difusión de Nitrógeno por ataque del amoníaco que forma una capa nitrurada frágil con el espesor aproximado mencionado antes.

El Nitrógeno puede encontrarse en la capa nitrurada al formar precipitados de nitruros de cromo (Cr_2N), o de Hierro (Fe_2N), dada la gran afinidad del Cromo para unirse con el Nitrógeno y también en parte con el Hierro, lo cual ha sido corroborado para aceros inoxidables con contenidos de Cromo superiores al 12% [8], lo que puede resultar en un empobrecimiento del Cromo del material adyacente a la capa nitrurada que causa que el material se vuelva magnético, como efectivamente se pudo comprobar con la muestra analizada en este trabajo y donde además, esta capa, por estar conformada por precipitados de nitruros que son frágiles y duros, posee estas mismas características. Los precipitados de nitruros poseen una alta temperatura de disolución, por lo cual a las condiciones de operación del reactor catalítico, estos no se pueden disolver, formándose por lo tanto la capa nitrurada dura y frágil observada en la muestra, la cual además presenta ya numerosas grietas.

V. OBSERVACIONES Y RECOMENDACIONES

El amoníaco a altas temperaturas posee un gran potencial para formar una capa nitrurada en los metales, al igual que a altas presiones se pueden formar compuestos corrosivos y en algunas aleaciones presentarse el agrietamiento por corrosión bajo tensión [9]. En general, con el amoníaco (NH_3) e hidróxido de amonio (NH_4OH), los aceros inoxidables han demostrado una buena resistencia a todas las concentraciones y hasta el punto de ebullición, solo que se encuentran algunos con mejores resistencias a estas condiciones de operación que otros [10].

Las inestabilidades metalúrgicas como la recristalización, el envejecimiento, la precipitación de fase intermetálica, entre otras, pueden ocurrir en un material cuando se encuentra sometido a ciertas condiciones como por ejemplo esfuerzos, temperaturas elevadas y factores ambientales [11].

De acuerdo con la literatura técnica, para tratar de reducir la degradación del material por efectos de la capa de nitruración que se forma en un medio ambiente de amoníaco a temperaturas alrededor de 350°C – 600°C , más la influencia de la presión en el equipo (en este caso 4200 Psi.), se pueden seguir las siguientes recomendaciones:

Emplear aceros estabilizados con niobio y titanio para fijar el carbono y evitar la formación de carburos de cromo. En su lugar, se forman nitruros de Niobio y de Titanio, lo cual retrasa la degradación del acero en algún grado [12]. Solo que para un tiempo de servicio prolongado, se puede de todas formas presentar la situación de generarse de nuevo precipitados de nitruros de Cromo u otros y la degradación del material por el agotamiento del Niobio y el Titanio. Por la anterior razón es preferible seleccionar un acero con una mayor resistencia a la nitruración y al hacer una revisión de la literatura se encuentra que para el trabajo en convertidores de amoníaco que operan a temperaturas entre 500°C y 600°C , se obtiene que materiales con más altos contenidos de Níquel y más bajos de Cromo, son más adecuados para tales condiciones.

De acuerdo con el punto anterior, se presenta que un material adecuado para las condiciones del reactor catalítico donde se encontraba ubicada la muestra en estudio, puede ser el acero inoxidable AISI-SAE 330, el cual es una aleación Níquel-Cromo (34-37% Níquel, 17-20% Cromo, 0.08% Carbono) [13], que es apropiado para temperaturas por encima de 900°C . [8].

En general, para la selección de materiales para este tipo de aplicaciones se deben considerar aspectos como la resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, conducción del calor y además los costos, por lo cual seleccionar un material adecuado a las condiciones de servicio puede ser bastante complejo en algunos casos [14]. En este caso, la recomendación es emplear aceros inoxidables con contenidos de Níquel preferiblemente entre 30% y 40% y en todo caso inferiores al 80 %, que han mostrado ser los más resistentes. Los inoxidables 309, 310 y 314 también han mostrado buen comportamiento a la degradación por nitruración en los ambientes con amoníaco descritos anteriormente, pero menor que el acero 330 y mejor que los aceros inoxidables 321 y 347 estabilizados con Niobio y Titanio [8].

Otra razón principal por la cual son usados los aceros inoxidable, es por sus propiedades a altas temperaturas como resistencia a la oxidación y resistencia mecánica, donde el Cromo es uno de los elementos que contribuyen a obtener estas importantes propiedades [15]. Un acero inoxidable como el 304, que presenta precipitados de nitruros de Cromo o de Hierro, puede tratarse térmicamente con un recocido de disolución a 1100°C, lo cual podría conducir a la eliminación de una buena parte de estos nitruros, pero esto no se puede asegurar al 100%. Además, para el caso de la muestra examinada, se encuentra la presencia de numerosas grietas, las cuales ya no podrían ser eliminadas.

Aparte de las recomendaciones anteriores referidas a la selección de aceros para las condiciones de operación, se recomienda, de acuerdo con las posibles dificultades de acceso y de parada de este tipo de equipo, diseñar un plan de inspección que permita monitorear la posible formación de una capa de nitruración a lo largo del tiempo, especialmente cuando el tiempo de servicio es prolongado.

REFERENCIAS

- [1] Singh, R., Swaminathan, J. Paswan, S., Rajinikanth, V. and Chattoraj, I. "Investigations on high temperature corrosion of wire enameling oven", *Engineering Failure Analysis*, No. 18, pp. 1375-1387, 2011.
- [2] Jessner, P., Danoix, R., Hannover, B. and Danoix, F. "Investigations of the nitrated subsurface layers of a Fe-Cr-model alloy", *Ultramicroscopy*, No. 109, pp. 530-534, 2009.
- [3] Peng, D.Q., Kim, T.H., Chung, J.H. and Park, J.K. "Development of nitride-layer of AISI 304 austenitic stainless steel during high-temperature ammonia gas-nitriding", *Applied Surface Science*, No. 256, pp. 7522-7529, 2010.
- [4] Moran J.J., Mihalisin, J.R. and Skinner, E.N. "Behavior of stainless steel and other engineering alloys in hot ammonia atmospheres", *National association of corrosion engineers*, pp. 115-119, 1961.
- [5] Marsh, Hands D. Nitriding of steel. "A very detailed German study of the nitriding of structural steels in ammonia synthesis service", *Plant operation progress*, pp. 152-159, 1982.
- [6] De Sanctis, O., Gómez L., Pellegrini, N. and Durfi, A. "Behavior in hot ammonia atmosphere of SiO₂-coated stainless steels produced by a sol-gel procedure", *Surface and Coatings Technology*, No. 70, pp. 251-255, 1995.
- [7] Shaikh, H., Subba Rao, R.V., George, R.P., Anita T. and Khatak, H.S. "Corrosion failures of AISI type 304 stainless steel in a fertilizer plant", *Engineering Failure Analysis*, No. 10, pp. 329-339, 2003.
- [8] Kain, Vivekanand, Gupta, Vipul K. and De K., Pranab. "Embrittlement Cracking of a Stabilized Stainless Steel Wire Mesh in an Ammonia Converter", *Prediction, Industrial Developments and Evaluation*, pp. 411-420, 2008.
- [9] Committee of stainless steel producers. American iron and steel institute. *Stainless steel in ammonia production*, 1978, pp. 1-22.
- [10] ASM Handbook, Volume 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*, 1997, p. 2122.
- [11] Wulpi J. Donald. *Understanding how components fail*. ASM International, 2nd ed., 1999, p. 234.
- [12] Smith, William F. and Ashemi, Javad. *Foundations of materials science and engineering*, 2006, pp. 751-753.
- [13] ASM Handbook, *Materials Selection and Design*, 9th ed., Vol. 20, 1997, p. 363.
- [14] ASM Handbook, *Failure Analysis and Prevention*, 9th ed., Vol. 11, 1986, p. 628.
- [15] Atlas Specialty Metals. *Technical Handbook of Stainless Steel*, 2003, p. 15.