

**MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE CARBURACION EN
ALEACIONES Fe-9Cr-1Mo MODIFICADO EN AMBIENTES CON
HIDROCARBUROS A ALTAS TEMPERATURAS**

CARMEN ALICIA DORADO DOMINGUEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2004**

**MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE CARBURACION EN
ALEACIONES Fe-9Cr-1Mo MODIFICADO EN AMBIENTES CON
HIDROCARBUROS A ALTAS TEMPERATURAS**

CARMEN ALICIA DORADO DOMÍNGUEZ

**TESIS REQUISITO PARA OPTAR EL TÍTULO DE MAGÍSTER EN INGENIERIA
QUÍMICA**

**Director: DIONISIO LAVERDE
Ph. D. Ingeniero Metalúrgico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2004**

A los seres que más amo y quienes significan todo en mi vida, mis hijos JUAN SEBASTIÁN y VALERIA.

A mi esposo MILTON BORJA SAENZ, quien significa el amor, la generosidad y el apoyo incondicional.

A mi madre ALICIA DOMÍNGUEZ DE DORADO, el ser que nunca se cansará de darlo todo por amor.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de proyecto, el Doctor DIONISIO LAVERDE y el Ingeniero ANIBAL SERNA, por su especial colaboración y apoyo incondicional en la realización de este trabajo de investigación.

A ECOPETROL ICP, COLCIENCIAS y la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER por su contribución en los aspectos logístico, financiero e intelectual que permitieron avanzar y lograr los objetivos propuestos.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	1
1.ACERO FERRITICO 9Cr-1Mo MODIFICADO	6
1.1 COMPOSICIÓN	7
1.2 MICROESTRUCTURA	13
1.3 PROPIEDADES	15
2.CARBURACION	18
2.1 GENERALIDADES	18
2.2 FACTORES QUE AFECTAN LA CARBURACIONA ALTAS TEMPERATURAS	19
2.2.1 Temperatura del proceso	20
2.2.2 Tiempo de exposición del material	20
2.2.3 Actividad del Carbono	21
2.2.4 Forma metalúrgica del metal	22

2.2.5 Condición superficial del material	22
2.3 DIFUSION EN ESTADO SÓLIDO	23
2.3.1 Mecanismos de difusión	23
2.4 TERMODINAMICA ASOCIADA A LA CARBURACION	25
2.4.1 Calculo de la actividad de Carbono en el ambiente	26
2.4.2 Calculo de la actividad de Carbono en la aleación	28
2.4.3 Cálculos asociados a la precipitación de carburos	32
3. MODELOS QUE PREDICEN LA CARBURACION	35
3.1 GENERALIDADES	35
3.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO MATEMÁTICO	39
3.2.1 Modelo Bongartz	41
3.2.2 Modelo CARBUFER	48
4. RESULTADOS	53
4.1 SIMCAR PROGRAMA PARA PREDECIR EL PERFIL DE CARBONO Vs ESPESOR DEL MATERIAL EN UN DETERMINADO TIEMPO	38
4.1.1 Pantalla de acceso al programa.	38

4.1.2 Pantalla de recepción de datos.	39
4.1.3 Pantalla de resultados.	41
4.2 ANALISIS COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS CALCULADOS PARA LA ALEACIÓN 800H VS VALORES CALCULADOS POR EL PROGRAMA CARBUFER	58
4.2.1 Resultados usando el programa CARBUFER	58
4.2.2 Análisis Comparativo	61
4.2.3 Análisis estadístico comparativo de los resultados calculados para la aleación 800H por Bongartz Vs valores calculados por el programa CARBUFER	68
4.3 ANALISIS COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS CALCULADOS PARA LA ALEACIÓN FERRITICA Fe- 9Cr-1Mo VS VALORES CALCULADOS POR EL PROGRAMA CARBUFER	71
4.3.1 Resultados usando el programa CARBUFER	72
4.3.2 Análisis estadístico comparativo de los resultados calculados para la aleación Fe-9Cr-1Mo Vs valores calculados por el programa CARBUFER.	76
5. CONCLUSIONES	78
6. RECOMENDACIONES	84
BIBLIOGRAFÍA	85

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición de los aceros 9Cr-1Mo modificado.	8
Tabla 2. Composición Aleación 800H.	59
Tabla 3. Comparación del Perfil de Carbono en solución calculado por Bongartz et al. 1980 y el Perfil de Carbono en solución calculado por el programa CARBUFER para la aleación 800H.	69
Tabla 4. Comparación del Perfil de Carbono total calculado por Bongartz et al. 1980 y el Perfil de Carbono total calculado por el programa CARBUFER para la aleación 800H.	70
Tabla 5. Composición aleación Fe–9Cr-1Mo .	72
Tabla 6. Comparación del Perfil de Carbono total experimental reportado por Serna et al. y el Perfil de Carbono total calculado por el programa CARBUFER para aleación Fe-9Cr-1Mo.	77

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. SEM-ICP Microestructura del 9Cr-1Mo modificado	15
Figura 2. Energía Libre de Gibbs Vs Temperatura para la reacción de disociación de Metano.	28
Figura 3. Energías libres estándar de formación para carburos.	33
Figura 4. Diagrama de estabilidad para el sistema Cr-C-O aplicable para los aceros ferríticos a 620°C.	34
Figura 5. Red con puntos en el espacio y en el tiempo.	42
Figura 6. Pantalla de acceso al programa CARBUFER.	54
Figura 7. Pantalla de recepción de datos.	56

Figura 8. Pantalla de resultados.

57

Figura 9. Resultados reportados por el programa para una pared de tubo de espesor de 15 mm de aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración superficial constante del 1% en peso por un tiempo de 100.000 horas.

60

Figura 10. Comparación del perfil de C en solución sólida reportado por el programa y el perfil que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de C superficial constante del 1% en peso para un tiempo de exposición de 2.000 h.

61

Figura 11. Comparación del perfil de C en solución sólida reportado por el programa y el que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de una aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de C superficial constante del 1% en peso para un tiempo de exposición de 10.000 h y 20.000 h

62

Figura 12. Comparación del perfil de C en solución sólida reportado por el programa y el que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de una aleación 800H expuesta a un ambiente

carburante de concentración de C superficial constante del 1% en peso
para un tiempo de exposición de 50.000 h y 100.000 h 63

Figura 13. Comparación del perfil de Carbono total reportado por el programa y el perfil que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de Carbono superficial constante del 1% en peso por un tiempo de exposición de 2.000 h y 10.000 h. 65

Figura 14. Comparación del perfil de Carbono total reportado por el programa y el perfil que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de Carbono superficial constante del 1% en peso por un tiempo de exposición de 20.000 h y 50.000 h. 66

Figura 15. Comparación del perfil de Carbono total reportado por el programa y el perfil que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de Carbono superficial constante del 1% en peso por un tiempo de exposición de 100.000 h. 67

Figura 16. Resultados reportados por el programa para una pared de tubo

de espesor de 5 mm de aleación Fe-9Cr-1Mo expuesta a un ambiente carburante de concentración superficial constante del 8.7 % en peso por un tiempo de 104371 horas.

74

Figura 17. Comparación del perfil de C total reportado por el programa y el perfil que reporta Serna et al. para una pared de tubo de espesor de 5 mm de aleación Fe-9Cr-1Mo expuesta a un ambiente carburante de concentración de C superficial constante del 0.87 % en peso por un tiempo de exposición 104.371h.

75

TITULO* MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DEL FENÓMENO DE CARBURACION EN ALEACIONES Fe-9Cr-1Mo MODIFICADO EN AMBIENTES CON HIDROCARBUROS A ALTAS TEMPERATURAS

C.A. DORADO.**

PALABRAS CLAVES: Carburación, aleación austenítica, aleación ferrítica, diferencias finitas.

Se propone un modelo matemático utilizando la técnica de diferencias finitas para predecir la carburación en aleaciones austeníticas y aleaciones ferríticas sometidas a ambientes con hidrocarburos a altas temperaturas.

El objetivo de esta investigación es estudiar el fenómeno de carburación en aleaciones ferríticas pues aunque teóricamente no debería existir carburación para este tipo de aleaciones, experimentalmente en otro trabajo de investigación anterior se encontró que existe carburación significativa en este tipo de aleaciones bajo largos periodos de exposición a ambientes con hidrocarburos y además, proponer un modelo que sea capaz de predecir la carburación especialmente en las aleaciones ferríticas. El modelo propuesto considera los mecanismos de difusión del carbono y la simultánea formación y precipitación de carburos. Se usó la técnica de diferencias finitas para resolver el modelo y se desarrolló un programa CARBUFER en Visual C++ 6.0, el cual calcula los perfiles de concentración de carbono total y el perfil de carbono y cromo en solución para cualquier configuración geométrica (planar, cilíndrica y esférica), dado un conjunto de datos de entrada y permite escoger la formación de dos carburos del tipo $M_{23}C_6$. CARBUFER es básicamente una herramienta que permite evaluar, predecir y controlar este fenómeno de corrosión a alta temperatura.

En este trabajo se presentan resultados y análisis de resultados de comparaciones realizadas con resultados obtenidos en otros trabajos de investigación de carburación en una aleación austenítica 800H y una aleación ferrítica Fe-9Cr-1Mo convencional.

* Tesis de Postgrado

** Facultad de Ingeniería Química. Postgrado de Ingeniería Química. PhD. Dionisio Laverde, PhD. Anibal Serna

**TITULO* A MATHEMATICAL MODEL AND A SIMULATION OF THE CARBURIZATION
PROCESS IN A MODIFIED Fe-9Cr-1Mo ALLOY IN ENVIRONMENTS WITH HYDROCARBONS AT
HIGH TEMPERATURE**

C.A. DORADO.**

KEY WORDS: Ferritic steels, austenitic steels, high temperature.

A mathematical model based on finite differences has been developed to predict the carburization of ferritic alloys and austenitic alloys under environments with hydrocarbons at high temperature.

The principal object of the work is study about the carburization process in ferritic alloys and developed a mathematical model permit the prediction of total carbon concentration profiles and solution carbon concentration profiles, because theoretically the rates of transfer are bajas in other experimental works have shown carburization in the inner diameter in ferritic alloys used in refinery and petrochemical industries when are exposition for long times at environments with hydrocarbons. The model calculates the diffusion of carbon based on Fick's second law de diffusion and he simultaneous formation and precipitation of chromium carbides. The model of precipitation of carbides based on the equations of equilibrium for the reactions of the formation of the carbides Cr_{23}C_6 . The model used finite differences and developed a computer program CARBUFER in visual C++6.0 to predict la carburization using data of entrance. CARBUFER is a tool to permit to evaluate, to predict and to control the carburization process.

In this work to shown resulting and analysis of resulting de comparisons with other experimental works where a good agreement is found for an austenitic alloy 800H and a ferritic alloy Fe-9Cr-1Mo.

* Tesis de Postgrado

** Facultad de Ingenieria Química. Postgrado de Ingenieria Química. PhD. Dionisio Laverde, PhD. Anibal Serna

INTRODUCCIÓN

A escala industrial, el desarrollo de nuevos sistemas de generación de energía, los avances en la industria petroquímica y de tratamiento térmico, ha generado procesos donde las estructuras metálicas son sometidas a condiciones críticas de operación dando lugar, entre otros, a fenómenos tales como la oxidación, carburación y/o sulfidación, los cuales generan problemas de transferencia de calor y cambio en las propiedades mecánicas de las estructuras metálicas.

Algunos procesos en la industria de refinación y petroquímica tales como: destilación primaria, viscorreducción y coquización fluidizada, se llevan a cabo a altas temperaturas y atmósferas carburantes. Aceros de la familia Fe-Cr-Mo son expuestos a ambientes carburantes y temperaturas de operación entre 550°C y 650°C, los cuales luego de largos períodos de exposición presentan una capa de carburos de profundidades significantes, indicando la presencia del llamado fenómeno de carburación.

La carburación, que es un fenómeno de corrosión a alta temperatura causado por el ingreso de carbono desde el ambiente al componente metálico en procesos

industriales, promueve la precipitación interna de carburos y cambios en las propiedades mecánicas del material, lo cual ha generado un gran interés especialmente en relación con la confiabilidad y seguridad operacional.

En la industria de refinación y petroquímica se ha evaluado poco este tipo de fenómeno aunque se han encontrado daños severos en estructuras metálicas a las condiciones en estudio causados por el fenómeno de carburación; lo cual justifica la iniciación de un programa de investigación en este sentido.

El grupo de investigaciones de Corrosión de la UIS, en asocio con ECOPETROL-ICP y con la financiación de COLCIENCIAS desarrolló un programa de corrosión a altas temperaturas, dentro del cual se realizó un proyecto de investigación dirigido a los fenómenos de carburación, oxidación y sulfidación de este tipo de aleaciones. Esta investigación hace parte del proyecto mencionado, específicamente se dedicará al estudio del fenómeno de carburación y tiene como objetivo principal el desarrollo de un modelo matemático que describa la carburación del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado, teniendo en cuenta tanto el mecanismo de difusión como el de precipitación, en atmósferas de una moderada actividad de carbono a temperaturas entre 550°C y 650°C, que coinciden con el rango de temperaturas de operación en planta. Por medio de este modelo se

proyecta entonces plantear una alternativa para evaluar, predecir y controlar este fenómeno.

Se han realizado extensos estudios del fenómeno de carburación en diferentes tipos de aceros austeníticos y a temperaturas entre 850°C y 1100°C. Se han desarrollado modelos matemáticos para predecirlo, considerando solamente el mecanismo de la difusión, otros teniendo en cuenta tanto el mecanismo de difusión del carbono como el de precipitación de carburos e inclusive modelos que consideran el mecanismo de transformación de carburos.

El fenómeno de carburación a temperaturas menores de 700°C no se había considerado importante porque teóricamente las velocidades de transferencia de masa son bajas. Sin embargo, bajo largos períodos de exposición del material en atmósferas carburantes, se ha observado que la carburación adquiere profundidades significativas que implican un alto potencial de riesgo, lo cual ha generado un gran interés técnico. Así, desde el punto de vista de seguridad operacional es éste un fenómeno que debe ser evaluado, cuantificado y controlado adecuadamente.

De esta manera el desarrollo de un modelo matemático que describa y simule el fenómeno de carburación bajo las condiciones mencionadas es de gran aplicación y ayuda en la toma de decisiones en cuanto a seguridad operacional, programas de mantenimiento preventivo-predictivo, en el diseño de equipos y en la determinación de la vida útil de los mismos.

En el capítulo 1 se describirá el acero ferrítico 9Cr–1Mo modificado, algunas generalidades, su composición, microestructura y propiedades.

En el capítulo 2 se hará referencia al proceso de carburación, generalidades, factores que afectan la carburación, se tendrá en cuenta la difusión en estado sólido y la termodinámica asociada al proceso.

En el capítulo 3 se expondrán los modelos existentes para predecir la carburación en aleaciones austeníticas y se describe el modelo propuesto para predecir la difusión del carbono y el modelo de formación y precipitación de carburos.

En el capítulo 4 se presentan los resultados del programa de simulación para una aleación austenítica y una aleación ferrítica y se comparan estos resultados con los presentados por otros autores en anteriores trabajos para una aleación austenítica 800H y una aleación ferrítica 9Cr-1Mo sin modificar.

Finalmente en el capítulo 5 se presentan las principales conclusiones y recomendaciones de este trabajo de investigación.

1. ACERO FERRITICO 9Cr-1Mo MODIFICADO

Debido a las exigencias en cuanto a temperatura, presión y ambientes agresivos en plantas de procesos químicos, de refinación y petroquímica y de conversión de carbón, se han desarrollado algunas aleaciones de Fe-Cr-Mo modificados con elementos de aleación como Vanadio, Boro, Niobio y Titanio. Las altas temperaturas alcanzadas en estos procesos industriales afectan la resistencia mecánica, la deformación dimensional y la estabilidad metalúrgica de la aleación, mientras las altas presiones requieren de aleaciones con mayor resistencia o secciones con mayor espesor. Para aplicación industrial se han desarrollado principalmente tres categorías de aceros modificados como son 2 1/4Cr-1Mo y 3Cr-1Mo modificados con V,Ti, ; y el 9Cr-1Mo modificado con Nb (Niobio o Columbio Cd) y V, clasificado en la norma ASTM como A-335, T91 o P91.

Actualmente, las plantas industriales operan a altas temperaturas y presiones para incrementar la eficiencia de los procesos, lo cual hace del acero T91/P91 una solución técnica y económicamente superior a otros materiales. Este material obedece a las especificaciones de diseño, planeación, fabricación y operación de las modernas plantas en construcción y cumple con las bases de las 5E's: Ecología, Eficiencia, Elasticidad, Experiencia y Economía.

Las mejores propiedades del acero Fe-9Cr-1Mo modificado y su buen comportamiento en servicio en la industria de generación de energía han motivado el cambio de tuberías de materiales 2 ¼ Cr-1Mo y aceros inoxidables por tubería de acero 9Cr-1Mo modificado, en plantas industriales en países como Brasil, Estados Unidos, Inglaterra, Corea, Alemania y Dinamarca [1].

1.1 Composición

El acero 9Cr-1Mo modificado, es un acero de grado T91 según la norma ASTM A 213, si su aplicación es en tuberías para intercambiadores de calor y supercalentadores y P91 según la norma ASTM A 335, si su aplicación es en tuberías para servicio a altas temperaturas, denominado por la UNS (Sistema Unificado de numeración) como K91560, el cual hace referencia a la composición en porcentaje en peso de sus elementos; y tiene la composición química, que se presenta en la Tabla 1. La primera composición química hace referencia a la norma ASTM A 335 y la segunda al análisis realizado por el Laboratorio ICP-TEM para la presente tesis a una muestra de acero en servicio.

Tabla 1. Composición de los aceros 9Cr-1Mo modificado

Componente	%Peso/Peso ^{*2}	%Peso/Peso ^{*3}
Carbono	0.08-0.12	0.094
Manganeso	0.30-0.60	0.431
Fósforo	0.020	0.016
Azufre máximo	0.010	0.006
Silicio	0.20-0.50	0.370
Cromo	8.00-9.50	8.618
Molibdeno	0.85-1.05	0.965
Vanadio	0.18-0.25	0.204
Nitrógeno	0.030-0.070	0.054
Níquel máximo	0.40	0.077
Aluminio máximo	0.04	0.029
Niobio	0.06-0.10	0.086
Hierro	Balance	Balance

***2** Composición química según la norma ASTM A-335.

***3** Análisis realizado por Laboratorio ICP-TEM acreditado por la Superintendencia de Industria y Comercio según resolución No 014 de Enero de 1997 a muestra extraída de una tubería de horno de $\Phi_{OD} = 4.5''$ (114.3 mm)

De otra parte, teniendo en cuenta que la composición y otros factores como el tratamiento térmico y la microestructura determinan las propiedades mecánicas de los aceros, a continuación se presentan algunos de los efectos que los diferentes

elementos de la aleación producen en las propiedades mecánicas de los aceros ferríticos cromo molibdeno [1].

Carbono

Para aceros que contienen cromo, el contenido de carbono es benéfico en pequeñas cantidades con un porcentaje máximo de 0.15%. El carbono incrementa la resistencia a la tensión obtenida en los ensayos realizados para tiempos cortos, pero afecta la resistencia a la termofluencia a temperaturas superiores a 540°C porque los carburos pueden comenzar a esferoidizarse a tales temperaturas.

Manganeso

Su principal función es prevenir la fragilidad en caliente al formar inclusiones de sulfuro de manganeso dispersas en la matriz.

Fósforo y azufre

Son considerados elementos indeseables porque reducen la ductilidad del acero a elevada temperatura, además promueven la formación de inclusiones no metálicas, que afectan la resistencia a la tensión.

Silicio

Incrementa la resistencia del acero a elevada temperatura, además aumentan la resistencia a la oxidación de los aceros de bajo cromo en aire a alta temperatura. También es un elemento que contribuye con la fragilidad por revenido.

Cromo

Este elemento en pequeñas cantidades (más de 0.5%) es un estabilizador y formador de carburos, disminuye la grafitización y evita la esferoidización.

En mayores cantidades (más del 9%) incrementa la resistencia del acero a la corrosión (oxidación), además afecta la templabilidad. Cuando se adiciona junto con molibdeno, el cromo generalmente produce reducción de la resistencia a la termofluencia para adiciones mayores a 2%, sin embargo para temperaturas superiores a 540°C el cromo es esencial para una mejor resistencia a la oxidación, especialmente en presencia de gases de combustión.

El efecto del contenido de cromo en la resistencia a la tensión y el esfuerzo de fluencia en aceros con porcentajes de molibdeno de 0.5 a 1.0%, muestra su mejor desempeño con un porcentaje de cromo hasta del 2.25% , con mayores cantidades no se observa un efecto marcado en la resistencia mecánica, su efecto es en la resistencia a la oxidación. Esto explica las excelentes propiedades y el desarrollo que ha alcanzado el acero 2¼Cr-1Mo para desempeño a alta temperatura.

Molibdeno

Este elemento de aleación es esencial en los aceros ferríticos para mejorar la resistencia a la termofluencia requerida a temperaturas por encima de 450°C. Pequeñas adiciones de molibdeno (0.1% - 0.5%) aumentan la resistencia de los aceros ferríticos a la deformación a elevada temperatura y reduce y previene la fragilización.

Vanadio

El vanadio en porcentajes de 0.2% incrementa la resistencia a la termofluencia a elevada temperatura por la formación de carburos estables dispersos finamente en la matriz y además retarda el crecimiento de los carburos a alta temperatura. Tienen un efecto combinado con el molibdeno en el aumento de la resistencia a la

termofluencia para temperaturas mayores a 750°C. También mejora la resistencia al revenido en aceros de alto carbono y la resistencia al ataque por hidrógeno, pero puede promover el agrietamiento en caliente.

Niobio o Columbio (Nb o Cd)

Su principal función es disminuir el carácter autotemplable de los aceros al cromo y junto con el molibdeno mejoran las propiedades de resistencia a la termofluencia a elevada temperatura.

Titanio

En porcentajes de 0.02 % es un elemento que actúa en el refinamiento del tamaño de grano en los aceros ferríticos aumentando su tenacidad y junto con el vanadio, aumenta la resistencia al agrietamiento por alivio de tensiones y la estabilidad de los carburos a elevada temperatura comparado con los carburos de cromo.

Tungsteno (W)

Tiene un comportamiento similar al molibdeno y al vanadio para mejorar la resistencia a alta temperatura estabilizando carburos, formando compuestos intermetálicos o retardando la recristalización. Muestra un buen desempeño en

aplicaciones nucleares, tendiendo a reemplazar al molibdeno en estos ambientes a elevada temperatura, mejorando la soldabilidad y tenacidad de los aceros Cr-Mo.

1.2 Microestructura

El acero 9Cr-1Mo modificado presenta una estructura de martensita revenida producto de su correspondiente tratamiento térmico. El tratamiento térmico usado para este acero y con el cual presenta las mejores propiedades es el siguiente: Inicialmente se realiza una austenización a 1040°C por una hora, seguido de un normalizado (precipitación de finas partículas de $(Fe, Cr)_3C$ dentro de las agujas de martensita) y un posterior revenido de la martensita por una hora a 760°C (precipitación adicional de carburos y cambios en la estructura de las dislocaciones).

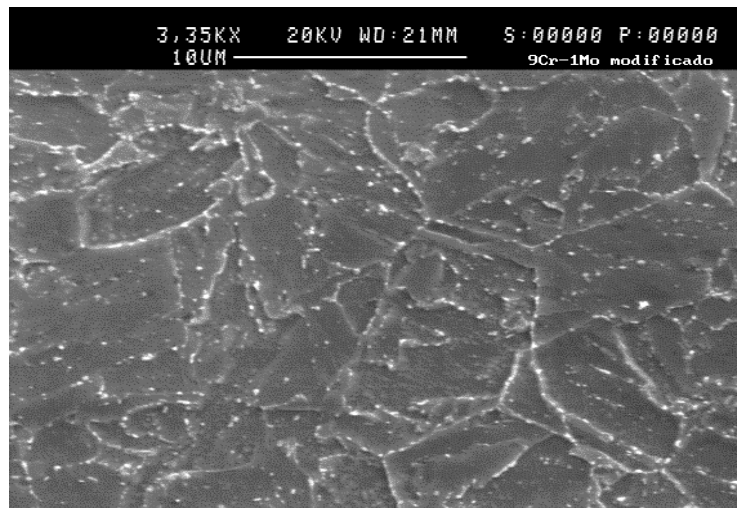
El acero 9Cr-1Mo modificado presenta una microestructura estable hasta temperaturas de 650°C bajo cargas estáticas de tensión y condiciones de termofluencia, por efecto de la formación de finas partículas de carburos de V a lo largo de la interfase de las agujas de martensita.

La estructura martensítica del acero 9Cr-1Mo modificado es afectada por cargas cíclicas en fatiga a temperaturas mayores a 550°C, siendo mejor el desempeño del acero 9Cr-1Mo normal para esta condición.

Las pequeñas adiciones de Nb y V en el acero modificado favorecen durante el revenido la formación de carburos (Nb,V)C y carbonitruros finamente distribuidos de tamaño menor a 0.1 μm .

A continuación se presenta un micrografía por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado donde se observa su microestructura uniforme de grano fino con distribución de carburos redondeados dispersos en la matriz.

Figura 1. SEM-ICP Microestructura del 9Cr-1Mo modificado



1.3 Propiedades

Las propiedades mecánicas de este material a nivel de laboratorio y su desempeño en planta han sido extensamente caracterizadas, entre las que se incluyen las siguientes:

Microestructura estable hasta 650°C bajo cargas estáticas de tensión y condiciones de termofluencia. A temperaturas superiores a 650°C, hay cambios microestructurales luego de la deformación por termofluencia que incluye un reordenamiento y eliminación de dislocaciones y el crecimiento de partículas de carburos. Sin embargo, cuando el material esta sometido a fatiga a temperaturas superiores a 550°C, la estructura de agujas de martensita presenta cambios significativos por efecto de alta temperatura y esfuerzos cíclicos, originando una estructura con granos equiaxiados y un acelerado crecimiento de partículas de carburos.

Altos valores de UTS (Ultimo esfuerzo de tracción) y Y_s (Ultimo esfuerzo de fluencia, a partir de este valor se presenta deformación plástica). Este acero presenta además altos esfuerzos admisibles, aproximadamente dos veces mayor

que el del acero 9Cr-1Mo normal. En cuanto a la termofluencia, este material muestra alta resistencia por encima de 550°C.

Presenta además, mejores propiedades de impacto por bajas temperaturas de transición y alta absorción de energía.

Buena soldabilidad en secciones gruesas y delgadas. Además presenta alta resistencia al agrietamiento por relevo de tensiones y menor riesgo de agrietamiento por fatiga térmica comparado con aceros Cr-Mo de baja aleación. Relativa alta conductividad térmica y bajos coeficientes de expansión térmica.

Buena resistencia a la corrosión y al agrietamiento en ambientes acuosos y gaseosos (Hidrógeno). La mayor resistencia de esta aleación se debe a dos factores principales: Primero, las finas partículas precipitadas de carburos $M_{23}C_6$ formadas en los carburos o nitruros de Nb, Nb(C,N) que precipitan en primera instancia durante el tratamiento térmico. Segundo, el Vanadio difunde en los carburos $M_{23}C_6$ y retarda su crecimiento durante la exposición a alta temperatura, precipitando en las interfaces de las agujas de martensita como V_4C_3 . Esta fina distribución de carburos $M_{23}C_6$ por efecto del Nb y su crecimiento retardado por efecto de V, proveen estabilidad microestructural incrementando la resistencia del

material por largos periodos de tiempo a la temperatura de servicio y la resistencia a la corrosión. En otros aceros ferríticos se observan carburos de mayor tamaño del tipo $M_{23}C_6$, con diámetros menores a $0.5\ \mu\text{m}$ y con elementos como Cr, Fe, V y Mo.

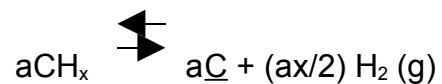
2. CARBURACION

2.1 GENERALIDADES

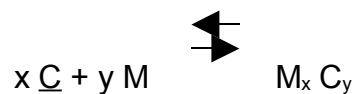
La carburación es un fenómeno de corrosión a alta temperatura causado por el ingreso de carbono desde el ambiente al componente metálico cuando este último en procesos industriales es expuesto a ambientes carburantes y altas temperaturas. Este fenómeno promueve la precipitación interna de carburos y como consecuencia los cambios en la propiedades mecánicas del material.

El proceso de carburación a altas temperaturas sucede de acuerdo con la siguiente secuencia de eventos [4]:

- Disociación del hidrocarburo en la superficie del acero liberándose hidrógeno puro.



- Adsorción y Difusión del carbono en la aleación. En este evento el carbono formado por disociación del hidrocarburo se absorbe y difunde en la aleación para dar paso a la siguiente etapa.
- Precipitación de los carburos formados. En este evento el carbono reacciona con cada uno de los metales que constituyen la aleación para formar el carburo:



Los dos primeros eventos (la disociación del hidrocarburo y la adsorción y difusión del carbono en la aleación) están relacionados con la difusión en estado sólido y la termodinámica del proceso, mientras el último (la precipitación de carburos) es un evento determinado básicamente por la termodinámica asociada al proceso.

2.2 FACTORES QUE AFECTAN LA CARBURACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

Dentro de los factores que se deben tener en cuenta como variables determinantes del proceso se encuentran: la temperatura del proceso, el tiempo

de exposición del material, la actividad del carbono, la estructura metalúrgica y la condición superficial del material [5].

2.2.1 Temperatura del proceso. El aumento de la temperatura incrementa la solubilidad del carbono y la velocidad de las reacciones de carburación. Aunque para las temperaturas de carburación propuestas entre 550°C y 700°C, la ferrita no es tan rápidamente saturada como la austenita, simultáneamente la temperatura y el tiempo de exposición son un factor determinante y crítico. Para las temperaturas de carburación propuestas entre 550°C y 700°C la solubilidad límite de equilibrio del Carbono en la ferrita es aproximadamente 0.02%.

2.2.2 Tiempo de exposición del material. La relación entre el tiempo de exposición y la profundidad de la capa carburada se observa claramente en la siguiente expresión desarrollada por varios investigadores (entre ellos Valencia [7]) en los primeros intentos por describir el proceso de carburación:

$$X = K_1 \sqrt{D_{CM} t} \quad (1)$$

donde.

X : Profundidad de la capa carburada.

K₁ : Constante característica del tipo de difusión

D_{CM} : Difusividad del carbono en el acero

Así, según Valencia [7], quien considera sólo el fenómeno de carburación sin precipitación y el coeficiente de difusividad independiente de la concentración, la profundidad de la capa carburada es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de exposición, o entendido de otra forma, cuanto mayor sea el tiempo de exposición mayor será la profundidad de la capa carburada.

2.2.3 Actividad del carbono. La actividad de carbono para mezclas binarias de H_2 - CH_4 está dada por la siguiente expresión:

$$a_c = \exp\left(\frac{-\Delta G}{R * T}\right) * \frac{X_{CH_4}}{(X_{H_2})^2 * P} \quad (2)$$

donde:

ΔG : Energía libre de reacción

R : Constante de los gases ideales

T : Temperatura (K)

P_{CH_4} : Presión parcial del CH_4 (atm)

P_{H_2} : Presión parcial del H_2 (atm)

Según la ecuación (2), a_c depende de la temperatura y la presión, a una presión constante, a_c solo depende de la temperatura.

En cuanto a la dependencia del proceso de carburación con la a_c , un incremento de la actividad de carbono aumenta la velocidad del proceso de carburación. Se ha encontrado que un aumento de la actividad de carbono del ambiente por ejemplo de 0.3 a 0.8 en la carburación de aceros austeníticos se aumenta la velocidad de carburación al doble aproximadamente [5].

2.2.4 Forma metalúrgica del material. La forma metalúrgica hace referencia a la estructura cristalina y tamaño del grano y depende de los procesos usados en la manufactura del material. Estos procesos son un factor determinante en el tamaño y distribución de los carburos precipitados resultado de la adición de elementos de aleación y carbono a las aleaciones.

Al respecto, Norton [6] afirma que el efecto es mucho más pronunciado a temperaturas mayores de 925°C. En cuanto a la velocidad de la carburación Norton [6], no encontró una diferencia significativa entre las aleaciones estudiadas a 1000°C en una actividad de carbono de 0.3.

2.2.5 Condición superficial del material. Una contribución a la resistencia a la carburación por la condición superficial fue observada por Norton, Blidegn, Canetoli y Frampton en 1979 [6], quienes en su investigación probaron que los tratamientos que inducen deformación en las regiones superficiales causan una alta resistencia a la carburación.

2.3 DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO

La difusión en estado sólido hace referencia al fenómeno de migración o transporte de masa de un determinado componente (carbono) a través de un cuerpo sólido (metal). Este fenómeno es favorecido por el potencial químico y se debe a la existencia de gradientes de concentración del componente que se difunde.

2.3.1 Mecanismos de difusión. Para describir los procesos difusionales en sólidos se han propuesto varios mecanismos que dependen de la estructura de los sólidos y la naturaleza de los procesos [8]. Algunos de los más importantes descritos por Darken y Smith [10] son:

- Mecanismo Intersticial

- Mecanismo de acoplamiento
- Mecanismo de intercambio
- Mecanismo de vacantes
- Difusión en límites de grano y dislocaciones

En modelos de carburación como los propuestos se tienen en cuenta específicamente, los mecanismos intersticial y de difusión en límites de grano y dislocaciones.

El mecanismo intersticial, está asociado con la difusión de pequeños átomos de soluto a través de la red de los átomos de solvente más grandes y se caracteriza por una baja energía de activación.

La difusión en límites de grano y dislocaciones describe la difusión en sólidos reales a lo largo de una trayectoria de alta difusividad como un límite de grano o a lo largo de una superficie. Los coeficientes de difusión para este último mecanismo son significativamente más grandes que los valores encontrados para la difusión por los otros mecanismos. No obstante, no es rara para la difusión a lo largo de una trayectoria de alta difusividad ser cuatro o cinco ordenes de magnitud más grande que la difusión en un cristal casi perfecto [8].

Cuando un átomo se mueve de un lugar a otro, se requiere una energía de activación para vencer la energía de la barrera asociada con el rompimiento de los enlaces interatómicos entre el átomo que se difunde y los que lo rodean. Se ha demostrado empíricamente que los coeficientes de difusión para sólidos obedecen a una relación de Arrhenius dentro de un amplio rango de temperaturas. Sherby y Simnad [11] plantearon la siguiente expresión para predecir los coeficientes de autodifusión en sólidos:

$$D_{AA} = D_0 \exp(-E / RT) = D_0 \exp(-(K_0 + V)T_m R / T) \quad (3)$$

donde:

V : Valencia

T_m : Temperatura del punto de fusión (K)

K₀ : Constante que depende de la estructura del metal.

2.4 TERMODINÁMICA ASOCIADA A LA CARBURACIÓN

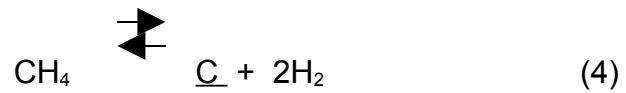
El conocimiento de la termodinámica asociada a la carburación es importante para predecir la existencia de carburación, la precipitación de carburos y el cálculo de la composición del precipitado y el metal.

La condición termodinámica para predecir la carburación en una aleación depende de la actividad de carbono en el ambiente y la actividad de carbono en la aleación así:

$$a_{\text{C ambiente}} \gg a_{\text{C aleación}}$$

Cuando esta condición se cumple se dice entonces que la aleación tiende a ser carburada o a ganar carbono del ambiente.

2.4.1 Cálculo de la actividad de carbono en el ambiente. La atmósfera o medio del que se habla está constituido por la mezcla binaria H_2 - CH_4 . Así el cálculo de la actividad del carbono en este medio se realiza teniendo en cuenta la reacción de formación del metano:



Teniendo en cuenta lo expuesto, la a_c del medio se calcula con la siguiente ecuación:

$$a_c = \exp(-\Delta G / (R \cdot T)) \cdot (X_{\text{CH}_4} \cdot P^\circ) / (X_{\text{H}_2}^2 \cdot P) \quad (5)$$

donde:

ΔG : Energía libre de Gibbs de la reacción (4)

R : Constante de los gases ideales

T : Temperatura del sistema (K)

P° : Presión standard = 1 atm.

P : Presión total del sistema (atm.)

X_{CH_4} : Composición molar del CH_4

X_{H_2} : Composición molar del H_2

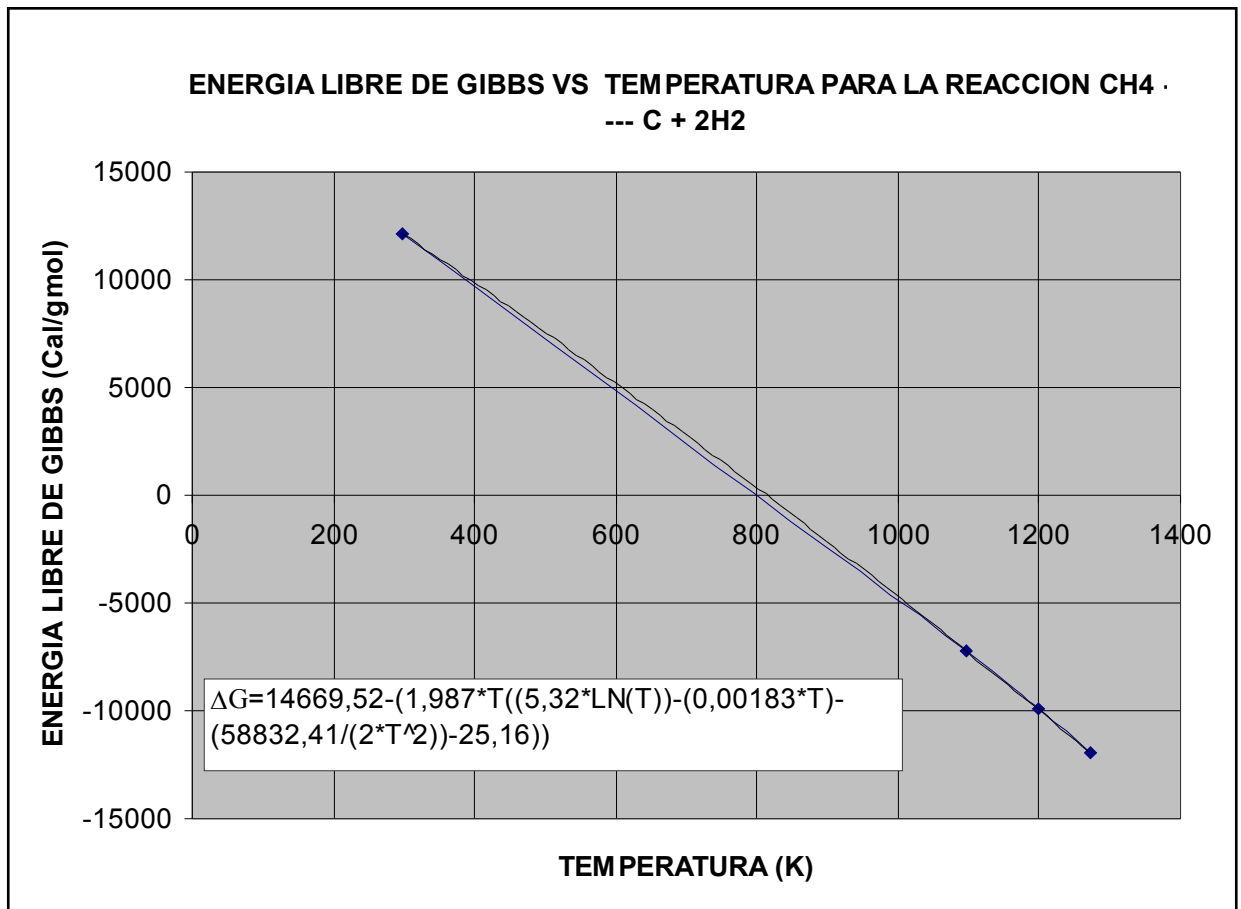
De acuerdo con la Ecuación (5), la a_c del medio depende de : La temperatura del sistema, la presión del sistema, la composición de la mezcla H_2 - CH_4 . Otros términos de la Ecuación (5) son:

1. La Energía libre de Gibbs a cualquier temperatura para la reacción de disociación del metano. Este cálculo se lleva a cabo usando la siguiente ecuación de ΔG en función de la temperatura. Adicionalmente se presenta la figura 2 (en la siguiente página) que corresponde a la Energía Libre de Gibbs Vs Temperatura.

$$\Delta G = 14669,52 - 1.987 \cdot T \cdot (5.32 \ln T - 0.00183T - 58832,41 / (2 \cdot T^2) - 25,16) \quad (6)$$

2. La composición del CH_4 en la mezcla. Esta composición se puede incrementar o reducir para obtener la actividad de carbono deseada.

Figura 2. Energía Libre de Gibbs Vs Temperatura para la reacción de disociación de Metano.

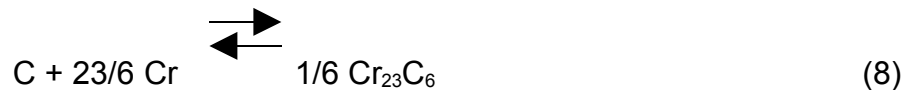


2.4.2 Cálculo de la actividad del carbono en la aleación

Respecto al cálculo de la actividad del carbono en la aleación es necesario conocer la composición de la aleación y la reacción de formación del carburo más probable. Para el caso específico del presente trabajo, donde la aleación a trabajar 9Cr-1Mo modificado y suponiendo que el carburo más probable para esta aleación es Cr_{23}C_6 , la a_c en la aleación se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln \left((a_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6})^{1/6} / ((a_{\text{Cr}})^{23/6} \cdot a_c) \right) \quad (7)$$

de acuerdo con la reacción de formación del Cr_{23}C_6



En la Ecuación (8) se asume además la actividad del carburo $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 = 1$ porque se supone el precipitado sólido.

Despejando de (8) la actividad del Carbono se obtiene que a_c es:

$$a_c = \exp(-\Delta G / (R \cdot T)) \cdot 1 / (a_{\text{Cr}})^{23/6} \quad (9)$$

donde:

ΔG : Energía libre de Gibbs de la reacción (8)

R : Constante de los gases ideales

T : Temperatura del sistema (K)

a_{Cr} : Coeficiente de actividad del Cromo

Algunos términos de la Ecuación (9) son:

- La Energía libre de Gibbs a cualquier temperatura para la reacción de formación del carburo más probable. Este cálculo se lleva a cabo usando la siguiente ecuación de ΔG en función de la temperatura:

$$- \Delta G = 16380 + 1.54 \cdot T \quad (10)$$

- La actividad del Cromo, cuyo cálculo está definido por:

$$a_{Cr} = \gamma_{Cr} N_{Cr} \quad (11)$$

donde:

γ_{Cr} : Coeficiente de actividad del Cromo

N_{Cr} : Fracción molar del Cromo

- El coeficiente de actividad del Cromo, que de acuerdo con la literatura :

$$\ln \gamma_{Cr} = \alpha N_{Fe}^2 \quad (12)$$

donde:

α : Constante independiente de la concentración e inversamente relacionado con la temperatura.

Para el sistema Fe-Cr α tiene un valor de 2.0 a 560°C.

N_{Fe} : Numero de moles de Hierro.

$$\gamma_{Cr}=4.74 \quad y \quad a_{Cr}=0.4355$$

Finalmente, usando la Ecuación (9), se calcula la actividad del carbono en la aleación, que para el cálculo específico de la presente tesis se obtiene entonces que la a_C en la aleación = 0.002.

De otra parte, para confirmar se realizó el cálculo de la composición del carbono en el equilibrio así:

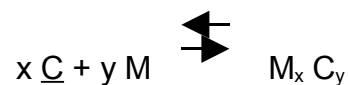
Tomando como base 1 mol de acero.

La composición del carbono en el equilibrio es = 0.00434 – X.

La composición del cromo en el equilibrio es = 0.00188 – 23/6X

Remplazando en la Ecuación (9). por prueba y error se encontró que $X=0.014$ y la composición del carbono en el equilibrio corresponde a 0.00294.

2.4.3 Cálculos asociados a la precipitación de carburos. Al respecto del proceso de precipitación de carburos los cálculos tienen que ver con establecer la cantidad de carbono que se combina con el metal para formar el precipitado (el o los carburos) a partir de las constantes de equilibrio de las reacciones de formación de carburos, las cuales están definidas en términos de las actividades de los elementos participantes en las reacciones. En el caso particular de formación únicamente del $M_{23}C_6$, la reacción y la ecuación que define la constante de equilibrio se presentan a continuación:



$$K = \frac{1}{a_M^y * a_C^x} \quad (13)$$

donde:

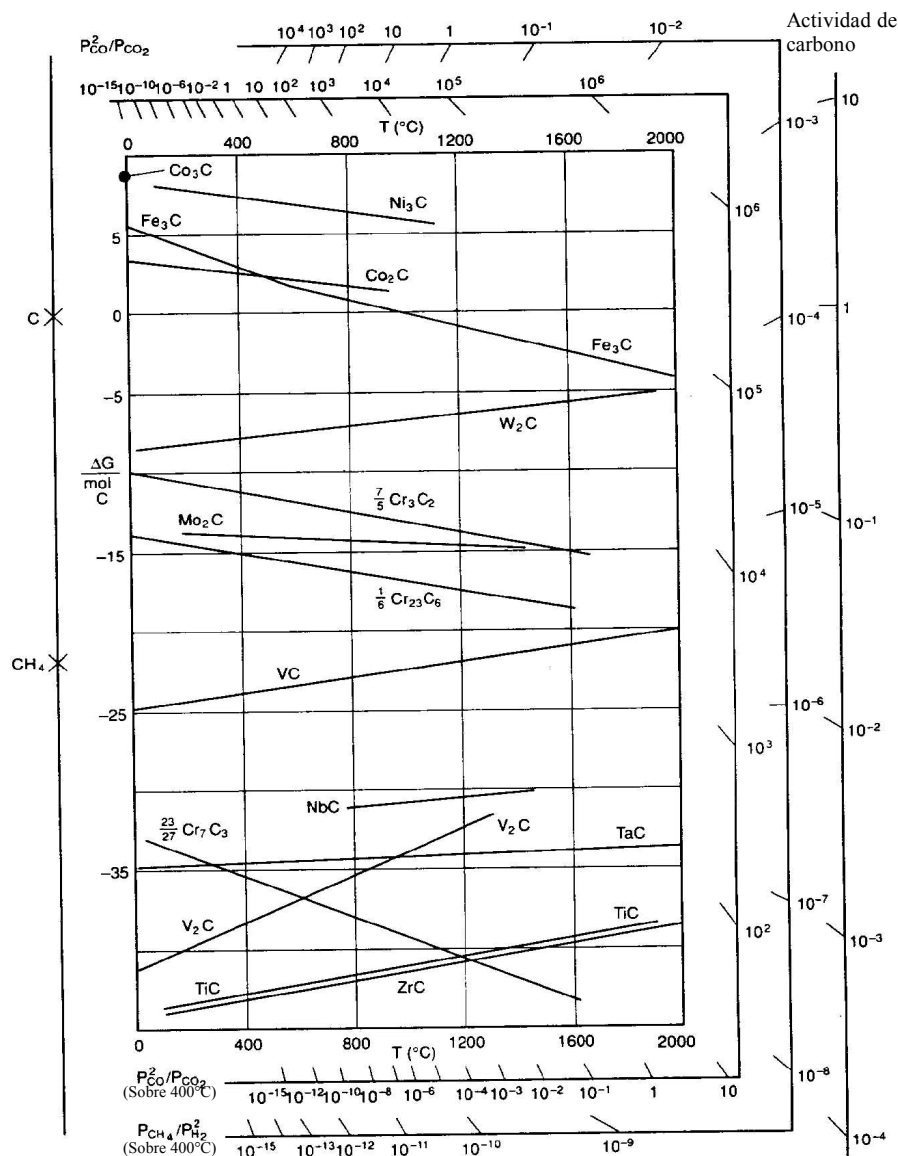
K : Constante de Equilibrio

a_M, a_C : Coeficiente de actividad del Metal y Carbono

respectivamente

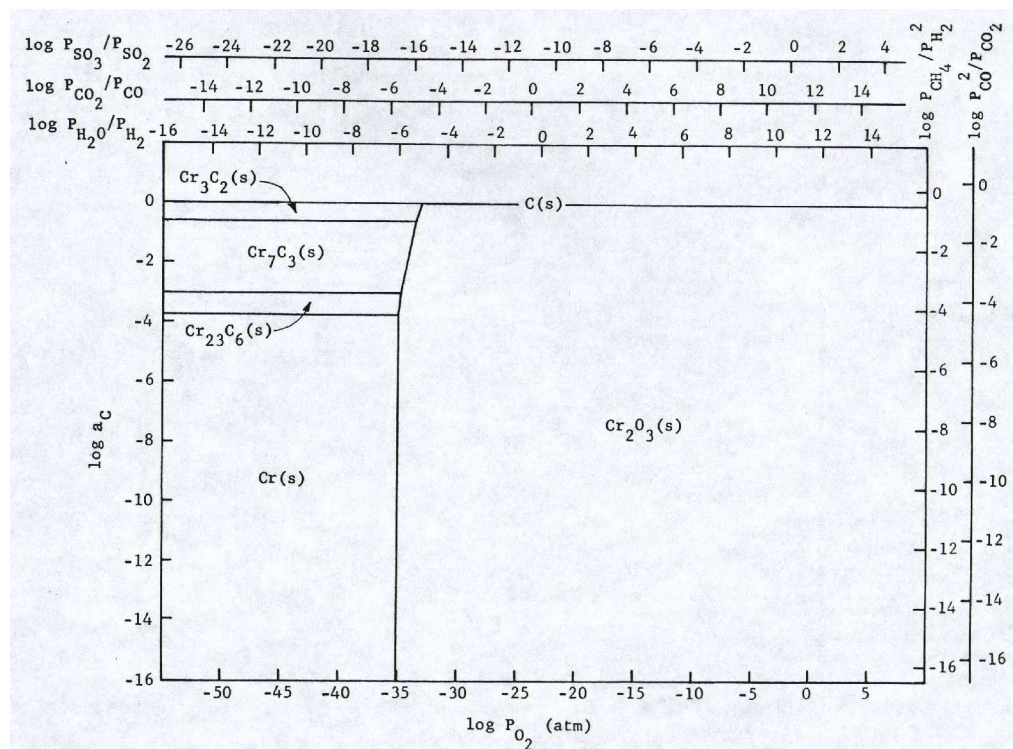
De otra parte, una herramienta interesante que permite verificar la estabilidad de los carburos con la temperatura o conocer acerca de la relativa estabilidad de los compuestos de las reacciones gas metal, son los diagramas de Temperatura Vs Energía Libre de Gibbs. En la siguiente figura se muestra el diagrama de Energías de formación de carburos en función de la temperatura.

Figura 3. Energías libres estándar de formación para carburos.



Otro de los diagramas más usados son los de estabilidad isotérmicos, con los cuales se pueden predecir para nuestro caso M-C-O por ejemplo las posibles fases que se forman en la interfase metal-gas a una determinada temperatura como se muestra en la Figura 4.

Figura 4. Diagrama de estabilidad para el sistema Cr-C-O aplicable para los aceros ferríticos a 620°C.



3. MODELOS QUE PREDICEN LA CARBURACION

3.1 GENERALIDADES

El modelo del proceso de difusión del carbono en aceros está basado en la primera y segunda ley de Fick [13,14]:

$$J_{CM} = -D_{CM} \frac{\partial C_C}{\partial X} \quad (14)$$

donde:

J_{CM} : Flujo de masa de Carbono en la aleación. (masa/ L²t).

D_{CM} : Coeficiente de difusión del carbono. (L²/t).

C_C : Concentración de carbono. (masa/ L³).

X : Profundidad de la capa carburada. (L).

Una predicción aproximada de la composición de carbono con el tiempo debida a la carburación, está dada por la ecuación de continuidad, la cual involucra transporte y difusión de carbono sin reacción química entre el carbono y los elementos activos de la aleación y sin transformación de carburos.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{CM} \left(\frac{\partial C_C}{\partial X} + \frac{\partial C_C}{\partial Y} + \frac{\partial C_C}{\partial Z} \right) = D_{CM} \nabla^2 C_C \quad (15)$$

Algunos investigadores [11,17] posteriormente plantearon sus modelos para el caso en el que sólo hay variación de la concentración de carbono en la dirección X y el coeficiente de difusión depende de la concentración de carbono. Para este caso la segunda ley de Fick se escribe:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial D}{\partial C} \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)^2 \quad (16)$$

Se han planteado soluciones tanto de tipo analítico como numérico para resolver las ecuaciones diferenciales asociadas con el transporte difusional, específicamente a condiciones de temperaturas más altas (entre 850°C-1100 °C) y para el caso de aceros austeníticos.

Un modelo analítico que describe la formación de carburación ha sido desarrollado por Jäger y Matuschek [19]. Una extensión del modelo podría permitir principalmente la descripción de la precipitación de más de una fase de carburo, pero sin tener en cuenta la transformación de diferentes fases de carburos que podría ocurrir.

Snyder, Natesan and Cáncer [20] desarrollaron un modelo de carburación basado en una solución numérica de la ley de difusión de Fick, la cual fue extendida adicionando un termino que permitiera tener en cuenta la influencia de la formación de carburos. Ellos usaron una expresión empírica para describir si ocurría o no la formación de carburos.

Si bien es cierto que el grado de aproximación de modelos analíticos es bueno, su uso es limitado cuando los sistemas considerados son más complejos, por ejemplo, cuando se considera dependencia del coeficiente de difusión con la concentración, condiciones limites que varían con el tiempo, formación de más de una fase, condiciones no isotérmicas que afectan los coeficientes de difusión, condiciones limites, y/o productos de solubilidad ó si adicional a la difusión del carbono, se tiene en cuenta la difusión de algunos elementos aleantes [16,21].

Para estos casos entonces, varias técnicas numéricas han sido empleadas para resolver las ecuaciones diferenciales asociadas con el transporte difusional y la más común es la técnica de diferencias finitas. Algunos de los modelos basados en la técnica de diferencias finitas se presentan a continuación.

Goldstein y Moren [12], en 1978 presentan un modelo que describe el proceso de carburación para el caso de difusión binaria de aleaciones Fe-C y ternaria Fe-C-X, donde X es un elemento soluto como Ni, Mn, Cr, Si, que afectan la difusividad y la solubilidad de C en austenita. En su modelo plantea la primera y segunda ley de Fick modificadas para cada una de las aleaciones según sean binarias o terciarias.

Otros modelos son los descritos por Bongartz, Lupton y Schuster en 1980 [17]; Farkas y Ohla en 1983 [22] y Bongartz, Schulten, Quadakkers y Nickel en 1986 [16], los cuales describen la carburación en sistemas que forman tres carburos de cromo.

Finalmente, otro de los modelos al cual se hará referencia es el planteado por Bongartz, Schulten, Quadakkers y Nickel en 1989 [16], el cual es una extensión del presentado en 1986 [17] por los mismos autores. Este modelo describe la carburación en aleaciones austeníticas a una temperatura de 850°C. Además describe la formación de cualquier número y tipo de carburos y la formación de cualquier número de carburos que puedan coexistir simultáneamente en un mismo lugar.

3.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO MATEMÁTICO

Con base en la exhaustiva revisión bibliográfica realizada y teniendo en cuenta que se quiere plantear un modelo capaz de predecir el fenómeno de carburación para las aleaciones ferríticas, se tomó como base el modelo planteado por Bongartz et al. de 1980, primero porque este es uno de los autores que más ha estudiado el fenómeno de carburación para las aleaciones austeníticas y segundo porque es un modelo no tan complejo que aborda el estudio de la difusión del carbono y simultanea precipitación de carburos, de forma independiente y que además ha demostrado buenos resultados para aleaciones austeníticas.

Otra de las razones por la que se trabajó sobre este modelo es que inicialmente se simuló el proceso de carburación sólo teniendo en cuenta la etapa de difusión y se calculó un error relativo máximo del 70% en el cálculo del perfil de Carbono, demasiado alto. Así, se analizó y se consideró que la etapa de formación y precipitación de carburos es determinante a la hora de calcular el perfil de Carbono. Dependiendo de los resultados encontrados considerando las dos etapas de difusión del carbono y formación y precipitación de carburos, se analizaría la influencia de la etapa de transformación de carburos.

A este modelo se le hicieron algunas modificaciones para ajustarlo a nuestro objetivo principal, desarrollar un modelo matemático capaz de describir y simular el fenómeno de carburación, que involucre los mecanismos de difusión del carbono desde un medio carburante hacia el metal (aleaciones ferríticas) y la formación de carburos y su precipitación a unas condiciones de temperatura de operación entre 550°C-700°C, en una atmósfera carburante. Estas modificaciones se analizarán más adelante.

Al respecto del aporte de este trabajo de investigación lo realmente significativo es que para aleaciones ferríticas no se ha estudiado este fenómeno, porque no había sido considerado relevante, pues el fenómeno de carburación a temperaturas menores de 700°C teóricamente debido a las bajas velocidades de transferencia de masa se pensaba que no adquiriría profundidades significativas que implicaran algún riesgo en cuanto a operatividad o seguridad, sin embargo lo que se ha observado es que bajo largos períodos de exposición del material en atmósferas carburantes, sí hay carburación y es significativa [4].

De otra parte, es importante hacer énfasis en la hipótesis en la que se fundamenta este trabajo, pues se plantea que el modelo que predice el fenómeno de la carburación en los aceros austeníticos puede también predecir este fenómeno en los aceros ferríticos y que la diferencia se encuentra principalmente

en los parámetros activados térmicamente tales como el coeficiente de difusión del carbono, los parámetros de equilibrio y en los datos termodinámicos como actividad del carbono y coeficientes de actividad.

3.2.1 Modelo matemático de Bongartz

A continuación se expondrá el modelo propuesto por Bongartz et al. en 1980.

3.2.1.1 El modelo de difusión

Consideraciones específicas

- Difusión volumétrica.
- Variación del coeficiente de difusividad sólo con la temperatura, se supondrá que este es independiente con respecto a la composición.
- Difusión en una dimensión del espacio, x.

El modelo de difusión es la segunda ley de Fick con las restricciones anteriormente mencionadas.

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + D \frac{Z}{x} \frac{dC}{dx} = \frac{dC}{dt} \quad (17)$$

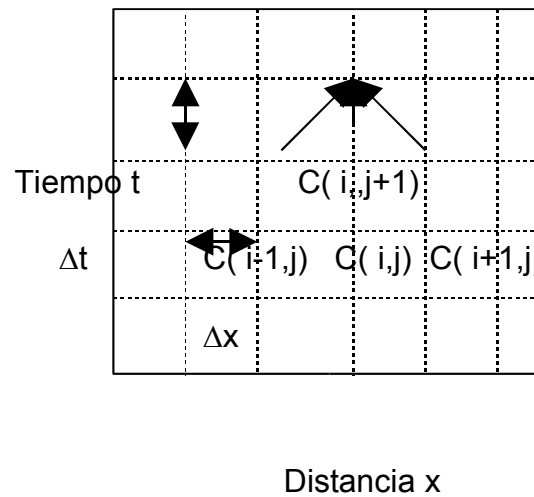
donde:

Z : Constante dependiente de la geometría.

$$Z = \begin{cases} 0. geom. planar \\ 1. geom. cilíndrica \\ 2. geom. esférica \end{cases}$$

Cada una de las diferenciales son expresadas en diferencias finitas. Se asume una red bidimensional de puntos de espacio / tiempo con diferencias finitas en x , Δx y t , Δt , como se observa en la Figura 5. La concentración $C(x,t)$ será $C(i,j)$.

Figura 5. Red con puntos en el espacio y en el tiempo.



El modelo de difusión transformado a diferencias finitas queda de la siguiente manera:

$$C(i, j + 1) = U(i) * C(i - 1, j) + V * C(i, j) + W(i) * C(i + 1, j) \quad (18)$$

$$U(i) = \frac{D\Delta t}{2\Delta x} \left(\frac{2}{\Delta x} - \frac{Z}{x_i} \right)$$

$$V = 1 - \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2}$$

$$W(i) = \frac{D\Delta t}{2\Delta x} \left(\frac{2}{\Delta x} + \frac{Z}{x_i} \right)$$

- Se asume difusión del carbono a través de un cilindro con radio R. En el centro del cilindro: $x=0$ y $i=0$. En la superficie: $x=R$ y $i=N$.
- Se consideraron las siguientes condiciones inicial y límite:

Condición inicial. Para un $t=0$, se usa un perfil $C=C(i,0)$ para $i=0,2\dots N$. Como condicional inicial puede asumirse inicialmente la composición de carbono en la aleación. Luego de un Δt $C(i,2)$ puede ser calculada con la ecuación (18) para $i=2,3,4\dots N-1$. $C(1,2)$ y $C(N,2)$ se pueden determinar por aplicación de condiciones límite.

Condiciones límite. En el centro del cilindro, el flux es cero, utilizando diferencias progresivas se tiene que $C(0,1)=C(1,1)$. En la superficie del cilindro, se plantean dos alternativas:

- La concentración en la superficie dada en función del tiempo $C_s(j)$.

- El flux ϕ a través de la superficie esta dado en función del tiempo. Así, de la primera ley de Fick :

$$\phi = -D \text{grad} C \quad (19)$$

se obtiene en diferencias finitas:

$$C(N,2) = C(n-1,2) + (x/D) * J(N,2) \quad (20)$$

- Se consideró el siguiente criterio para la convergencia de la solución de la segunda ley de Fick:

De la ecuación (18) se obtiene este criterio de convergencia pues V debe ser mayor igual a cero, ya que un valor de C negativo no existe. Así :

$$V = 1 - 2D * (\Delta t / \Delta x^2) \quad (21)$$

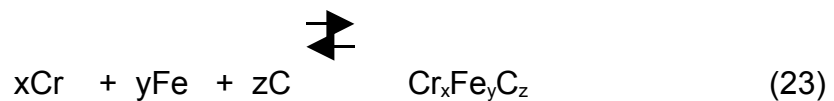
$$\Delta t = a \frac{\Delta x^2}{D} \quad (22)$$

donde a debe ser menor igual a 1/2. Se estableció a= 1/3

3.2.1.2 Modelo de precipitación

Consideraciones específicas

- El incremento Δt es lo suficientemente grande para que los carburos precipitados reaccionen hasta alcanzar el equilibrio.
- Se supondrá que sólo se forma y precipita como carburo el carburo más estable $M_{23}C_6$ donde M es fundamentalmente Cr y Fe, por ser los que se encuentran en mayor proporción, de acuerdo con la reacción



- La nucleación ocurre homogéneamente (la nucleación en los límites de grano no se tiene en cuenta).

El modelo de formación y precipitación de carburos está asociado a la siguiente ecuación que define el producto de solubilidad del carburo más probable, con la cual se calcula el carbono en equilibrio que se combina con el Cr para formar el carburo en cada punto de la red.

$$K'_{S(M_{23}C_6)} = \frac{1}{N_{Cr}^{16} * N_C^6}$$

(24)

donde:

N_{Cr} : Fracción Molar del Cromo

N_C : Fracción Molar del Carbono

Cálculo del Producto de Solubilidad

Se calcula la constante de equilibrio de la reacción de carburación:

$$K = \frac{1}{a_{Cr}^{16} * a_{Fe}^7 * a_C^6} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = 3.1 * 10^{23} \quad (25)$$

Con la constante de equilibrio se calcula el parámetro de solubilidad (reciproco del producto de solubilidad), así:

$$K'_{S(M_{23}C_6)} = \frac{1}{N_{Cr}^{16} * N_{Fe}^7 * N_C^6} = \frac{\gamma_{Cr}^{16} * \gamma_{Fe}^7 * \gamma_C^6}{a_{Cr}^{16} * a_{Fe}^7 * a_C^6} = \gamma_{Cr}^{16} * \gamma_{Fe}^7 * \gamma_C^6 * K \quad (26)$$

$$\ln K'_{S(M_{23}C_6)} = 16 * \ln \gamma_{Cr} + 7 * \ln \gamma_{Fe} + 6 * \ln \gamma_C + \ln K \quad (27)$$

Finalmente para el cálculo de Ks se asume $\gamma_{Fe}=1$ y solo es necesario conocer γ_c .

$$\ln \gamma_c = \ln \gamma_C^C + \ln \gamma_C^{Ni} + \ln \gamma_C^{Cr} \quad (28)$$

Los coeficientes de actividad de interacción son datos que se encuentran en la literatura.

Mecanismo del fenómeno de carburación propuesto por Bongartz

El proceso de carburación se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. En un punto de red, la concentración del carbono que difunde se calcula con el modelo de difusión en diferencias finitas.
2. De acuerdo con el parámetro de solubilidad para la reacción de formación del carburo más probable, ecuación (19), se calcula la cantidad de carbono removido del carbono que difunde y que se combina con el Cr.

3. El carbono remanente luego del segundo cálculo es entonces el carbono disponible para difundir en el siguiente punto de red. De esta forma el contenido total de carbono y el contenido de carbono, y cromo remanentes en solución sólida pueden ser calculados.

3.2.2 Modelo matemático usado en el programa CARBUFER

Se estudian dos de los mecanismos involucrados en el fenómeno de carburación, el mecanismo de difusión y el de formación y precipitación de carburos de forma independiente. Las consideraciones o modificaciones realizadas para cada una de las etapas son las siguientes:

3.2.2.1 Modelo de difusión

El modelo de difusión es el mismo, la ecuación de continuidad sin reacción química entre el carbono y los elementos activos de la aleación y sin transformación de carburos (la segunda ley de Fick) con las mismas restricciones, ecuación (18). Así, la diferencia en cuanto al modelo de difusión radica en el establecimiento de las condiciones inicial y límite:

Condición inicial. Para un $t=0$, se asume como condición inicial la composición de carbono constante e igual a la concentración inicial de carbono soluble en la aleación.

Condiciones límite. En el centro del cilindro, el flux es cero, utilizando diferencias progresivas se tiene que $C(0,1)=C(1,1)$. En la superficie del cilindro, se asume constante e igual a la máxima solubilidad de C en la aleación.

3.2.2.2 Modelo de formación y precipitación de carburos

Las ecuaciones del modelo de formación y precipitación de carburos se presentan a continuación, están basadas en las ecuaciones de equilibrio para la reacción (23) pues se supone que sólo se forma y precipita como carburo más estable $M_{23}C_6$ donde M es fundamentalmente Cr y Fe, por ser los que se encuentran en mayor proporción. La diferencia principal entre el modelo modificado y el modelo de Bongartz es la forma como se plantea el mecanismo del fenómeno de carburación.

Mecanismo del fenómeno de carburación

El proceso de carburación se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Se determina el carbono que se encuentra soluble inicialmente, que es el que realmente está disponible para difundir según el modelo de formación y precipitación de carburos, ecuación (29), y se plantean dos ecuaciones más (30 y 31) para formar un sistema no lineal de 3 ecuaciones con 3 incógnitas (R , N_{Cr} , N_{Cp}), que se resuelve usando el método de Newton-Raphson y permite determinar tanto el Carbono, como el Hierro y Cromo solubles y precipitados inicialmente.

$$R = \log K_s + z * \log(N_{Cr} - zN_{Cp} \frac{1}{z}) + y * \log(N_{Fe} - yN_{Cp} \frac{1}{z}) + x * \log(N_C - xN_{Cp} \frac{1}{z})$$

(29)

donde:

N_{Cr} : Fracción molar del Cr

N_{Fe} : Fracción molar del Fe

N_C : Fracción molar del C

N_{Cp} : Fracción molar inicial precipitada de C

x,y,z : Coeficientes estequiométricos de Cr, Fe, C.

$$Derivada = -\left(\frac{x^* z}{z^* (N_{Cr} * x N_{Cp} / z)} + \frac{y^* z}{z^* (N_{Fe} - y N_{Cp} / z)} + \frac{z^* z}{z(N_C - z N_{Cp} / z)}\right) \quad (30)$$

$$N_{Cp} = N_{Cp} - 0.1 * R / Derivada \quad (31)$$

Las concentraciones iniciales de Hierro, Cromo, Carbono solubles y las concentraciones de Hierro, Cromo, Carbono precipitados se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$N_{Crp} = x^* N_{Cp} / z \quad (32)$$

donde:

N_{Crp} : Fracción molar precipitado inicial de Cr

$$N_{Fep} = y^* N_{Cp} / z \quad (33)$$

donde:

N_{Fep} : Fracción molar precipitada inicial de Fe

$$N_{Crs} = N_{Cr} - N_{Crp} \quad (34)$$

donde:

N_{Crs} : Fracción molar en solución inicial de Cr

$$N_{Fe\ s} = N_{Fe} - N_{Fe\ p} \quad (35)$$

donde:

$N_{Fe\ s}$: Fracción molar en solución inicial de Fe

$$(36) \quad N_{C\ s} = N_C - N_{C\ p}$$

donde:

$N_{C\ s}$: Fracción Molar en solución de C

2. Luego, en un punto de la red, se calcula la concentración del carbono c_i que difunde, con el modelo de difusión en diferencias finitas (ecuación 18)

3. En el mismo punto con la ecuación (38) se calcula la cantidad de carbono removido que se combina con el Cr.

$$c = \exp\left(\frac{-\log(Ks * \exp(\log N_{Cr\ s} * x) * \exp(\log N_{Fe\ s} * y))}{z}\right) \quad (38)$$

donde:

$N_{Cr\ s}$: Fracción molar en solución de Cr

$N_{Fe\ s}$: Fracción molar en solución de Fe

$N_{C\ s}$: Fracción Molar en solución de C

x, y, z : Coeficientes estequiométricos según Ec. (23)

4. Se establece la comparación entre el carbono calculado por difusión c_1 y el carbono en equilibrio que se combina para formar la fase carburo, si este es menor que el primero hay precipitación y se calcula el dc removido desde c_1 . Así el carbono soluble restante luego del segundo cálculo es entonces el carbono disponible para difundir en el siguiente punto de red. De esta forma se calcula el contenido total de carbono, el contenido de carbono y cromo en solución sólida y el contenido de carbono y cromo precipitados.

4. RESULTADOS

Como resultado de este trabajo se presenta el programa CARBUFER construido en Visual C++ 6.0, el cual simula el proceso de carburación para aleaciones austeníticas, y lo más importante, simula la carburación en aleaciones ferríticas usando el modelo presentado en el capítulo anterior. Este programa calcula el perfil de concentración de C total Vs el espesor y los perfiles de C y Cr en solución Vs el espesor para un tiempo determinado. Además, como resultado se presentan comparaciones y análisis de los resultados reportados por el programa CARBUFER con resultados de pruebas experimentales realizadas para aleaciones austeníticas y aleaciones ferríticas.

4.1 CARBUFER, PROGRAMA PARA PREDECIR EL PERFIL DE CARBONO Vs ESPESOR DEL MATERIAL EN UN DETERMINADO TIEMPO

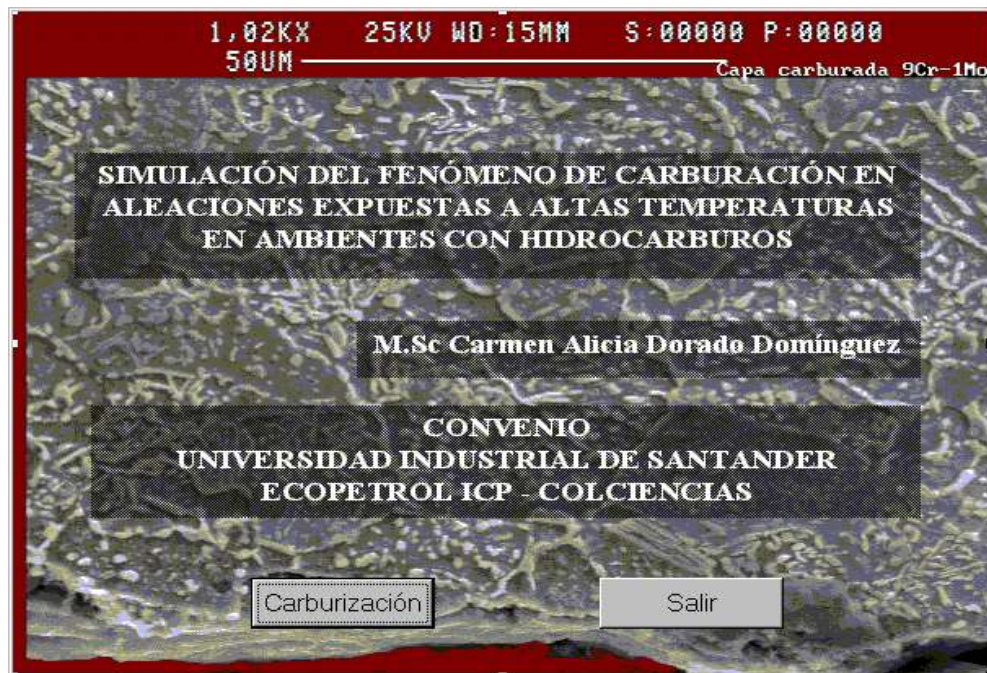
El usuario del programa CARBUFER puede simular el proceso de carburación a través de las siguientes pantallas, una pantalla de acceso al programa, otra de recepción de datos y una pantalla final de resultados.

4.1.1 Pantalla de acceso al programa. En esta pantalla se muestra información general del programa, según como se observa en la figura 6. Además, se encuentran los siguientes botones que hacen referencia a:

BOTÓN CARBURACION: a través de este botón al usuario se le permite avanzar en el programa.

BOTON SALIR: Permite salir del programa.

Figura 6. Pantalla de acceso al programa CARBUFER.



4.1.2 Pantalla de recepción de datos. En esta pantalla se solicita al usuario datos y condiciones correspondientes a la simulación del proceso de carburación:

- Temperatura : En grados Kelvin (°K), para aleaciones austeníticas en un rango de 1173°K -1373°K y en aleaciones ferríticas en un rango de 823°K-923°K.
- Espesor : Espesor del material en centímetros (cm)
- Divisiones : Numero de fracciones en que se divide la abscisa x. El rango Es 1-100.
- Coeficiente de Difusividad : En centímetros cuadrados por segundo (cm²/s)
Coeficiente de actividad de C, Cr ,Fe
- Carburo más probable $M_{23}C_6$: El usuario puede escoger entre dos carburos $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$, $Cr_{16}Fe_7C_6$)
- Configuración geométrica : El usuario puede escoger la configuración entre planar, cilíndrica o esférica
- Concentración máxima de C en solución sólida: Esta es una condición límite que el usuario determina en fracción molar.

En esta pantalla además se encuentra el botón simular y regresar, de acuerdo con lo que se muestra en la figura 7:

BOTON SIMULAR: permite al usuario avanzar en el programa y ejecutar la acción de simular el proceso de carburación. Mediante este botón se accede a la pantalla de resultados, el programa CARBUFER realiza la rutina para calcular el perfil de C Vs Espesor.

BOTON REGRESAR: permite regresar a la pantalla anterior.

Figura 7. Pantalla de recepción de datos.

Simulación	
Tiempo (horas)	1000
Divisiones (10 - 100)	50
Espesor (cm)	0.8
Difusividad (cm ² /seg)	1.09e-007
Temperatura (°K)	873
Geometría	☒ Plana ☐ Cilíndrica ☐ Esférica

Coeficientes de Actividad	
Cr	3.73
Fe	1
C	2.31

Porcentaje en Peso			
Cr	8.425	Al	0.031
Fe	88.99	Si	0.716
C	0.13	Mn	0.472
Ni	0.193	Nb	0.008
Ti	0	V	0
P	0.017	S	0.009
Co	0.022	Cu	0.039
Sn	0	Mo	0.946

Carburo	
☒	Cr ₂₃ C ₆ (298°K-1673°K)
☐	Cr ₁₆ Fe ₇ C ₆ (298°K-1673°K)

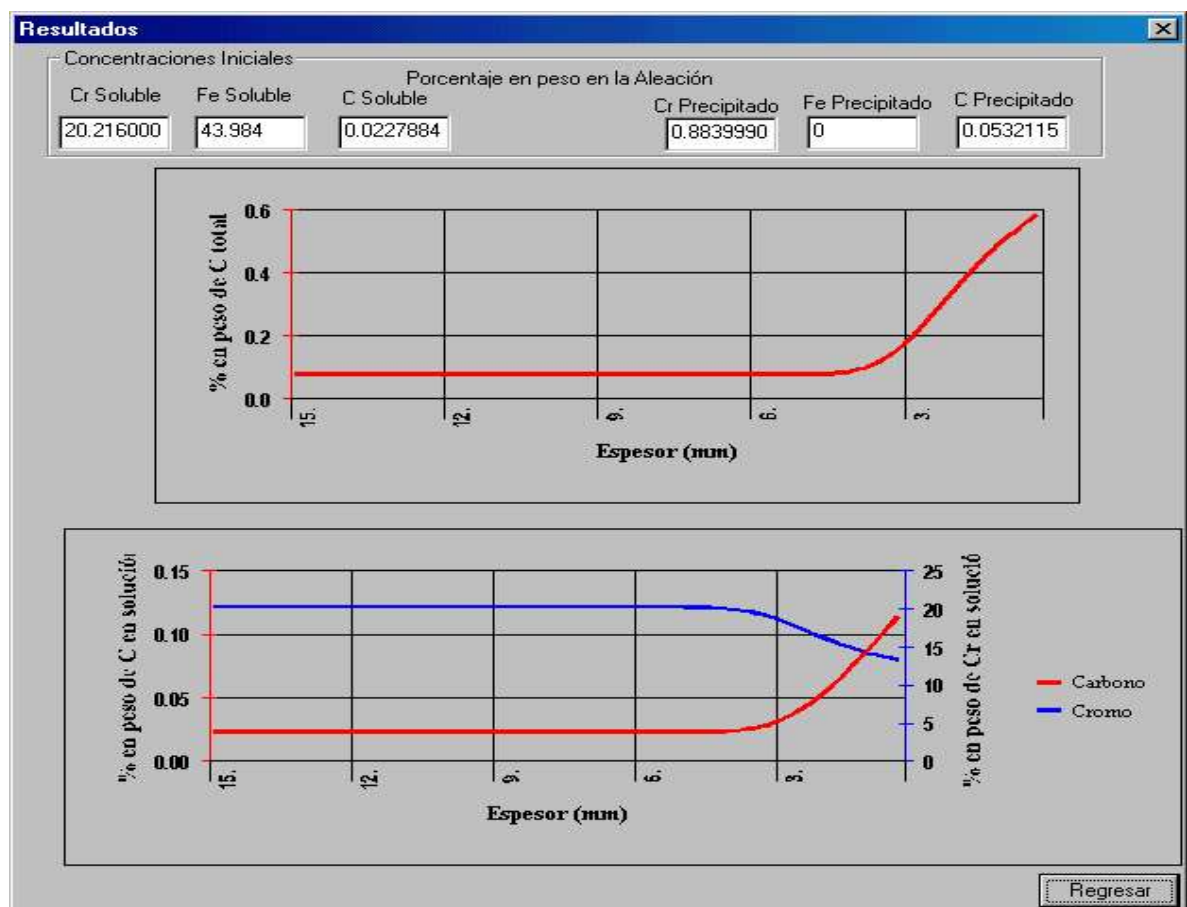
Fracción Molar en el Ambiente	
C Soluble	0.0057664

Simular Regresar

4.1.3 Pantalla de resultados. El usuario en la pantalla de resultados puede observar valores de las concentraciones iniciales de C, Fe y Cr solubles y precipitados, en forma grafica se puede observar el porcentaje en peso de C total Vs. Espesor y porcentaje en peso de C y Cr en solución Vs. Espesor. Tiene

además un botón para regresar a la pantalla anterior. Un ejemplo de una pantalla de resultados se muestra en la figura 8.

Figura 8. Pantalla de resultados.



4.2 ANALISIS COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS CALCULADOS PARA LA ALEACIÓN 800H VS VALORES CALCULADOS POR EL PROGRAMA CARBUFER

Inicialmente se presentan los resultados calculados usando el programa CARBUFER, luego se establece la validez del modelo comparando estos resultados con los reportados para una aleación austenítica 800H por Bongartz et al. 1980. Se propuso hacer algunas modificaciones a este modelo (las cuales se encuentran en el capítulo anterior) para ajustarlo al objetivo principal (predecir la carburación para aleaciones ferríticas). Sin embargo, los resultados de CARBUFER no se deben alejar de los resultados reportados por Bongartz, pues la hipótesis es que el modelo propuesto debe predecir la carburación en aleaciones austeníticas y además predecir la carburación en aleaciones ferríticas. El siguiente paso es comparar con resultados experimentales para aleaciones ferríticas y se espera un buen ajuste.

4.2.1 Resultados usando el programa CARBUFER

El programa se usó para predecir la carburación en una aleación 800 H que tiene la siguiente composición:

Tabla 2. Composición Aleación 800H.

Elemento	C	Cr	Ni	Ti	Al	Si	Mn
% en peso	0.076	21.1	32.7	0.38	0.42	0.39	0.95

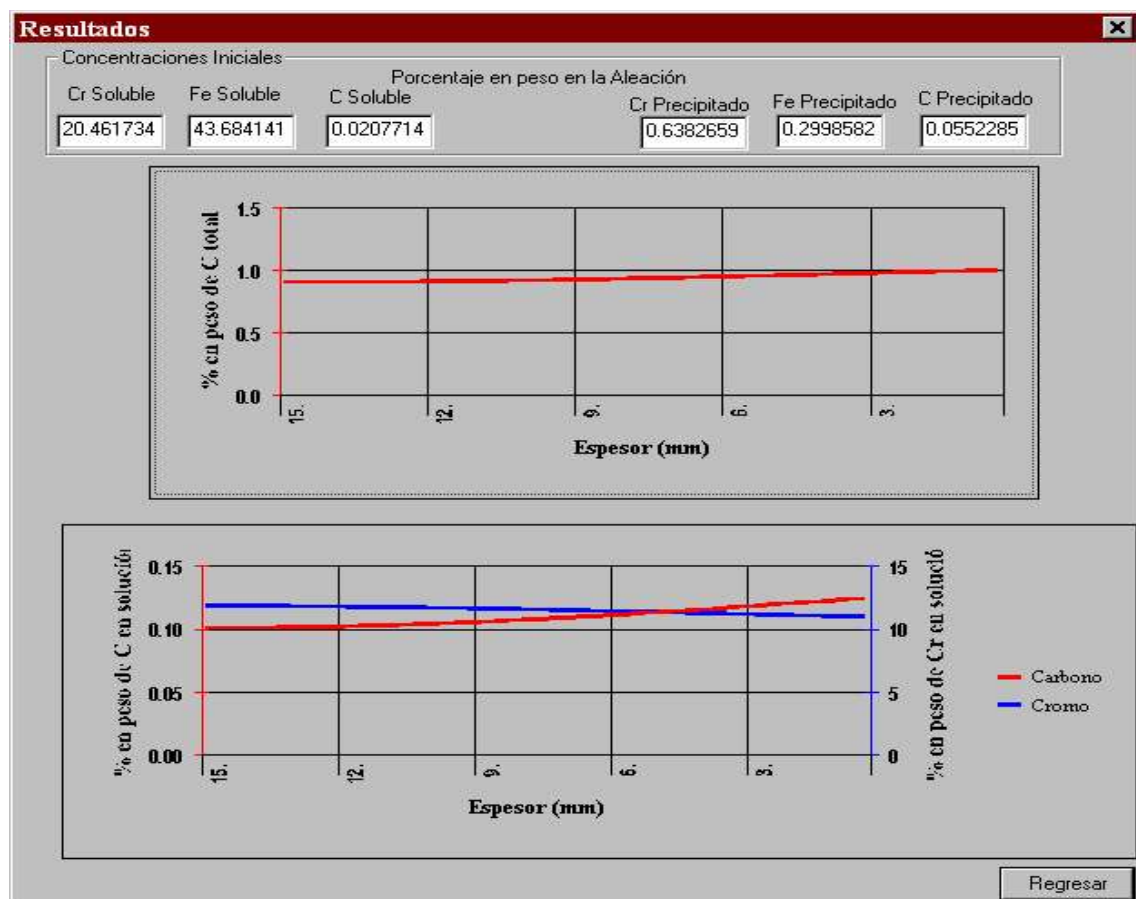
Otros datos de entrada son:

Temperatura	:	1173 (°K)
Espesor	:	1.5 (cm)
Divisiones	:	50
Coeficiente de Difusividad	:	$3.3 \cdot 10^{-8}$ (cm ² /s)
Coeficiente de actividad de C	:	2.39
Coeficiente de actividad de Cr	:	2.9
Coeficiente de actividad de Fe	:	1.0
Se escoge como el carburo más probable	:	Cr ₁₆ Fe ₇ C ₆
Se escoge como configuración geométrica	:	Planar

La condición limite es la concentración máxima de C en solución sólida que esta aleación austenítica acepta a las condiciones de trabajo y se encontró que es de 0.125% en peso. Así la fracción molar de C en el ambiente soluble es 0.0057664

Los resultados reportados por el programa son los siguientes de acuerdo con la figura 9:

Figura 9. Resultados reportados por el programa para una pared de tubo de espesor de 15 mm de aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración superficial constante del 1% en peso por un tiempo de 100000 h.



4.2.2 Análisis Comparativo

Una comparación de los perfiles de concentración de carbono en solución y carbono total calculados por el programa y los resultados que predice Bongartz et al. 1980 para tiempos de 2.000 h, 10.000 h, 20.000 h, 50.000 h y 100.000 h, se muestra en las siguientes graficas:

Figura 10. Comparación del perfil de C en solución sólida reportado por el programa y el perfil que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de C superficial constante del 1% en peso para un tiempo de exposición de 2.000 h.

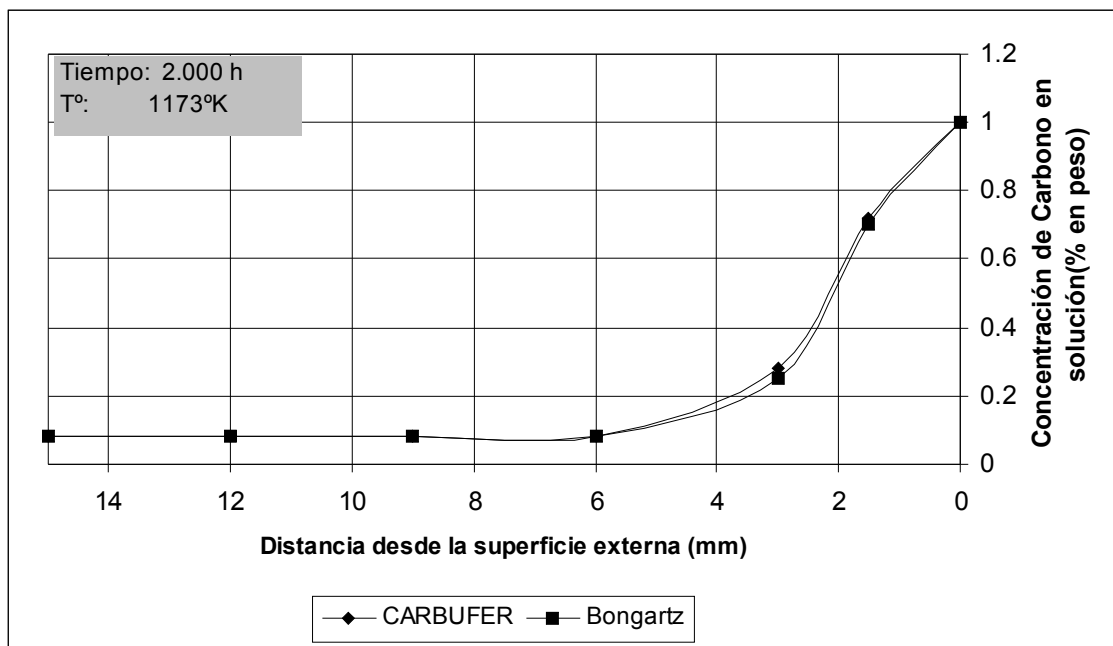


Figura 11. Comparación del perfil de C en solución sólida reportado por el programa y el que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de una aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de C superficial constante del 1% en peso para un tiempo de exposición de 10.000 h y 20.000 h

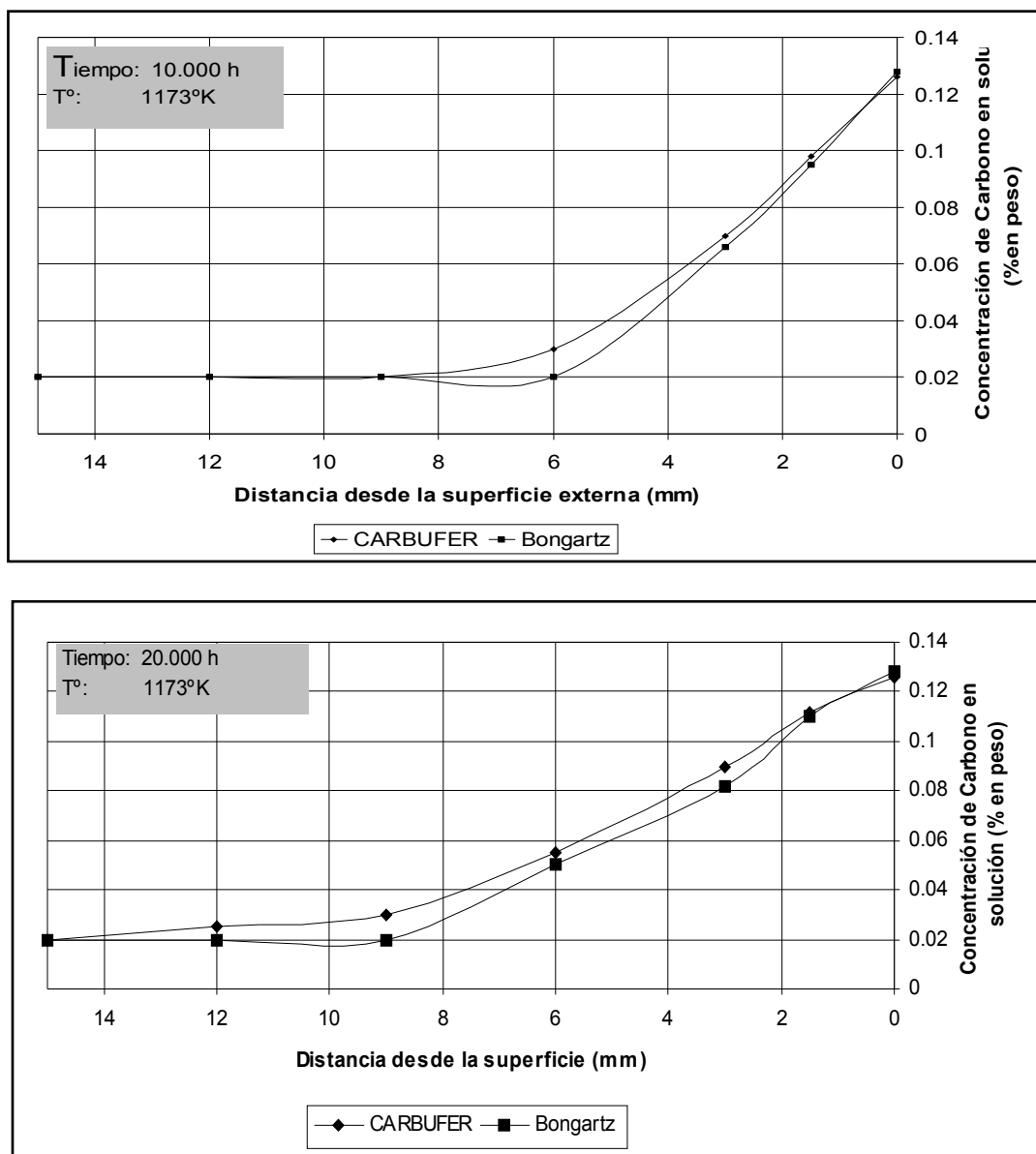
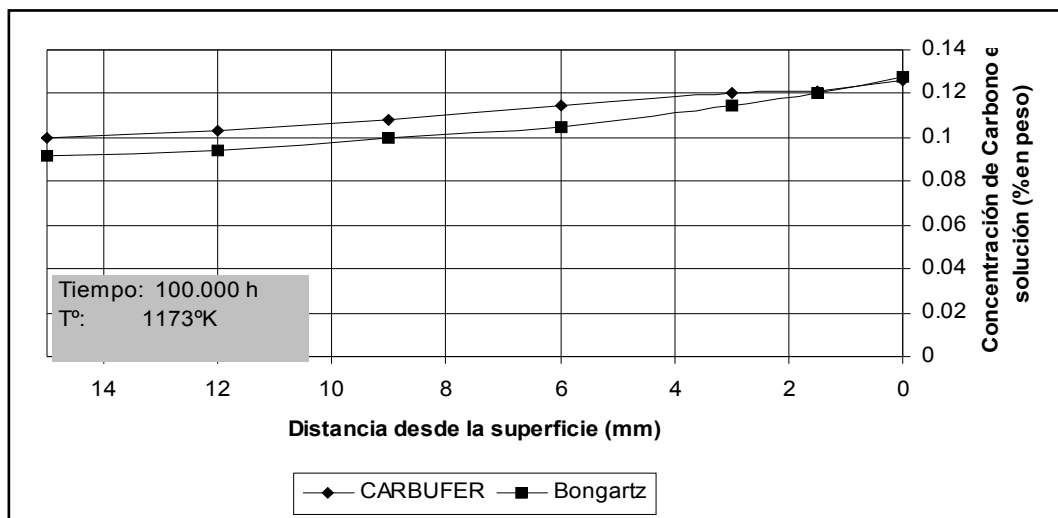
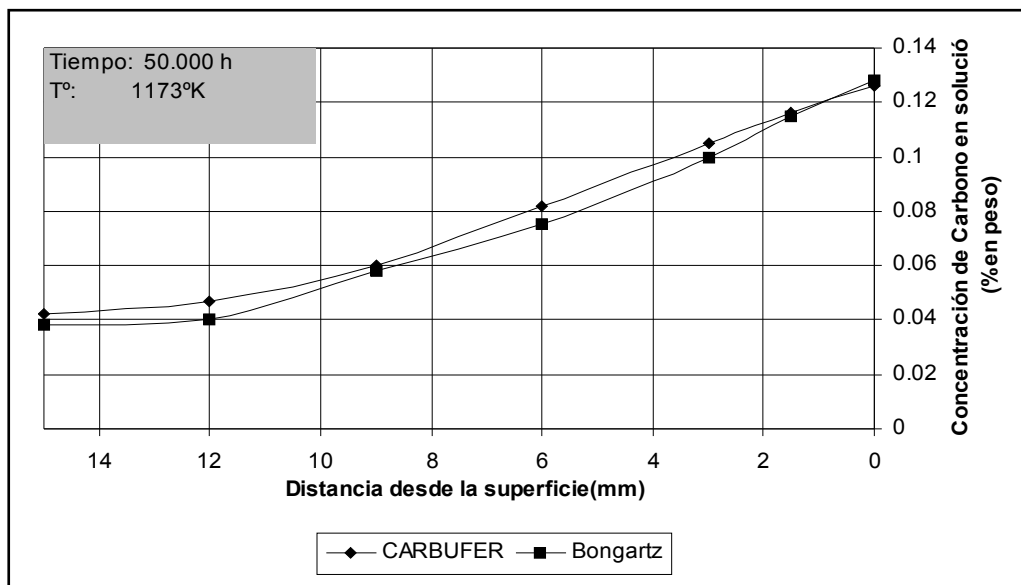


Figura 12. Comparación del perfil de C en solución sólida reportado por el programa y el que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de una aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de C superficial constante del 1% en peso para un tiempo de exposición de 50.000 h y 100.000 h



De acuerdo con las Figuras 10, 11 y 12 que hacen referencia a la comparación del perfil de carbono en solución sólida que predice Bongartz et al. 1980 y el perfil que predice el programa CARBUFER se observa que la predicción es buena. Además se observa que el valor de concentración inicial de carbono en solución sólida calculado por Bongartz es 0.02% en peso y coincide con el calculado por el programa CARBUFER, así del 0.076 % en peso de concentración de carbono total (según la composición inicial de la aleación 800H) el 0.02 % en peso esta realmente en solución sólida. El análisis realizado es cualitativo, más adelante se muestran cuantitativamente las diferencias cuando se realiza la comparación estadística.

El programa CARBUFER de acuerdo con los resultados obtenidos se puede afirmar que es capaz de predecir la concentración de carbono en solución sólida para una aleación austenítica.

A continuación se presenta la comparación del perfil de carbono total calculado por Bongartz et al. y el calculado por el programa CARBUFER.

Figura 13. Comparación del perfil de Carbono total reportado por el programa y el perfil que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de Carbono superficial constante del 1% en peso por un tiempo de exposición de 2.000 h y 10.000 h.

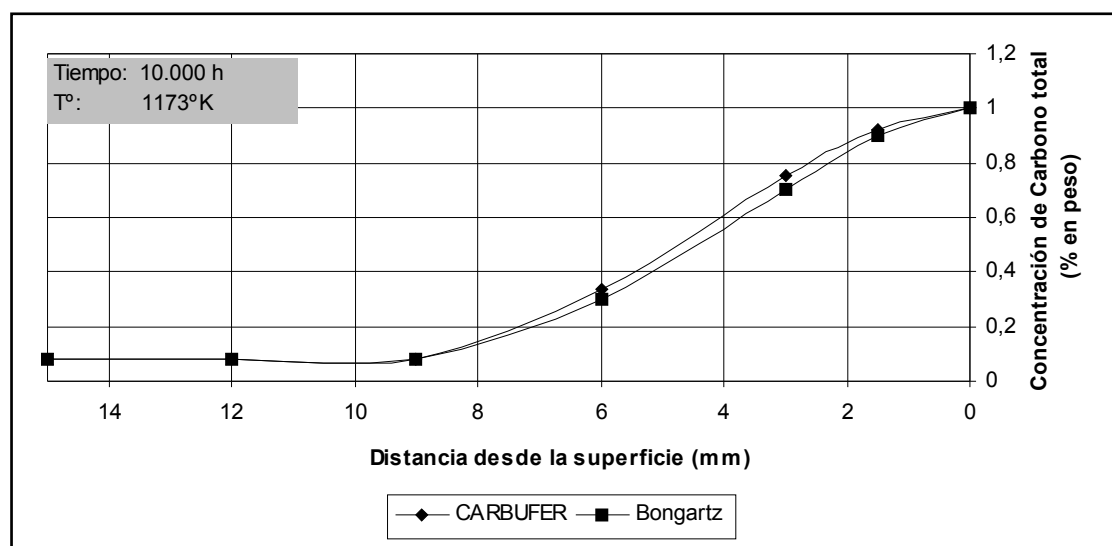
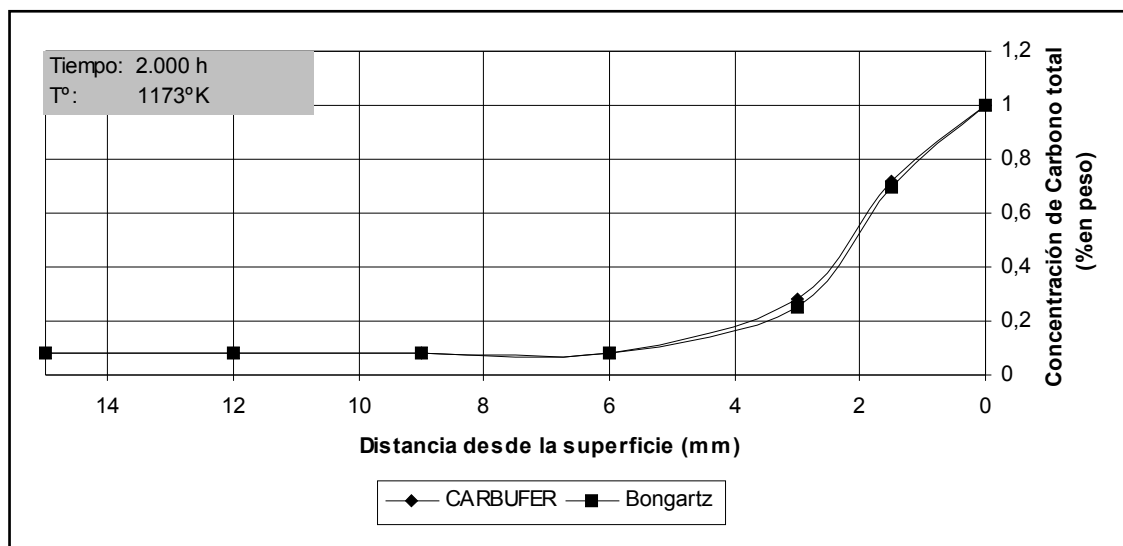


Figura 14. Comparación del perfil de Carbono total reportado por el programa y el perfil que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de Carbono superficial constante del 1% en peso por un tiempo de exposición de 20.000 h y 50.000 h.

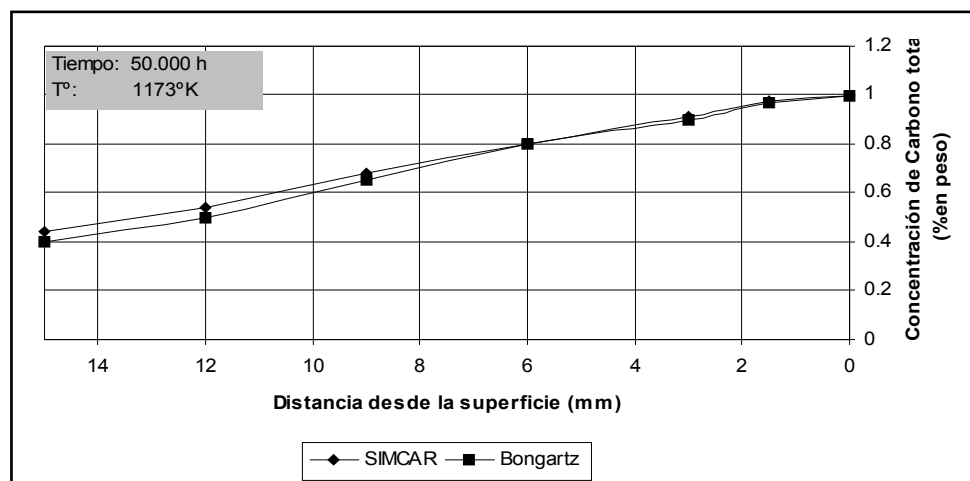
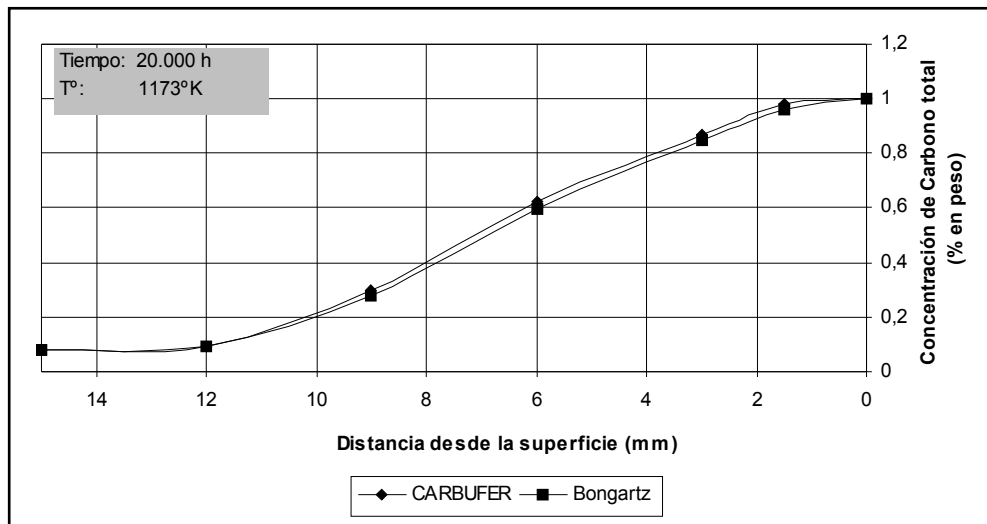
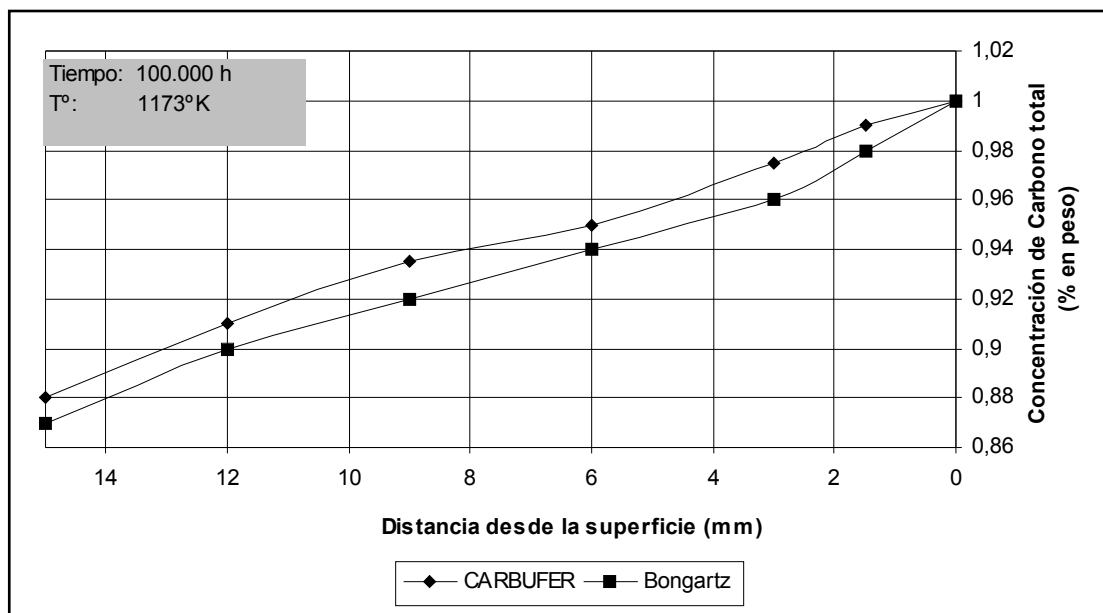


Figura 15. Comparación del perfil de Carbono total reportado por el programa y el perfil que predice Bongartz et al. 1980 para una pared de tubo de espesor de 15 mm de aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de Carbono superficial constante del 1% en peso por un tiempo de exposición de 100.000 h.



De acuerdo con las Figuras 13, 14, y 15, se observa que los resultados obtenidos por el programa CARBUFER del perfil de Carbono total se ajusta a los resultados reportados por Bongartz et al. 1980 desde tiempos muy pequeños, se puede afirmar entonces que el cálculo del equilibrio para todos los puntos tiene un buen

ajuste y que la diferencia cualitativamente hablando es pequeña para todas las profundidades y todos los tiempos hasta 100.000 horas.

El programa CARBUFER de acuerdo con los resultados se puede afirmar que es capaz de predecir la concentración de carbono total para una aleación austenítica.

4.2.3 Análisis estadístico comparativo de los resultados calculados para la aleación 800H por Bongartz Vs valores calculados por el programa CARBUFER

Con el objetivo de confirmar lo que el análisis cualitativo dice acerca de la buena correspondencia entre los resultados de Bongartz et al 1980 y los resultados calculados por el programa CARBUFER se acude a la estadística. Se usó como medida de correlación, el error relativo .

Error relativo: hace referencia a la dispersión de los datos experimentales respecto los datos calculados. Se define como la diferencia entre el valor exacto y el valor calculado dividido entre el valor exacto, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Error_relativo = \frac{|ValorExacto - ValorCalculado|}{ValorExacto} \quad (39)$$

Se realizó el cálculo del error relativo usando como variable el porcentaje en peso de Carbono en solución y el porcentaje en peso de Carbono total calculado por Bongartz y el calculado por el programa CARBUFER. En las Tablas 3 y 4 se muestran los valores de error relativo calculados.

Tabla 3. Comparación del Perfil de Carbono en solución calculado por Bongartz et al. 1980 y el Perfil de Carbono en solución calculado por el programa CARBUFER para la aleación 800H.

X(mm)	%PESO C EN SOLUCION BONGARTZ	%PESO C EN SOLUCION SIMCAR	ERROR RELATIVO (POR CIENTO)
0	0.128	0.126	1.5625
1.5	0.12	0.123	2.5000
3	0.115	0.12	4.3478
6	0.105	0.112	6.6666
9	0.1	0.108	8.000
12	0.094	0.102	8.5106
15	0.092	0.1	8.6959

Tabla 4. Comparación del Perfil de Carbono total calculado por Bongartz et al. 1980 y el Perfil de Carbono total calculado por el programa CARBUFER para la aleación 800H.

X (mm)	%PESO C TOTAL BONGARTZ	%PESO C TOTAL SIMCAR	ERROR RELATIVO (POR CIENTO)
0	1	1	0
1.5	0.98	0.99	1.020
3	0.96	0.975	2.083
6	0.93	0.95	2.1505
9	0.92	0.935	2.1739
12	0.9	0.91	1.1111
15	0.87	0.88	1.1494

En las Tablas 3 y 4 se observa que el error relativo máximo es del 8.7 % en el cálculo de carbono en solución y del 2.17 % en el cálculo del carbono total, lo cual confirma que los resultados reportados por el programa CARBUFER tienen un buen ajuste. Las diferencias se deben básicamente a las modificaciones realizadas al modelo y a la forma como se propuso el mecanismo del fenómeno de carburación.

4.3 ANALISIS COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS CALCULADOS PARA LA ALEACIÓN FERRITICA Fe- 9Cr-1Mo VS VALORES CALCULADOS POR EL PROGRAMA CARBUFER

A continuación se presentan los resultados calculados usando el programa CARBUFER, luego se establece la validez del modelo comparando estos resultados con los reportados por Serna et al. Esta investigación se escoge porque estos autores estudiaron la carburación en el acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo y son los únicos que presentan resultados de concentración en peso de carbono (carburación) producto del trabajo experimental con material usado en refinería (específicamente de la superficie superior de los tubos instalados en los calentadores de aceite y hornos de viscorreducción) que fue expuesto hasta por 104371 h.

Inicialmente se presentan los resultados usando el programa CARBUFER con las condiciones usadas experimentalmente por Serna et al. y posteriormente se establece la comparación cualitativa y cuantitativa de los mismos.

4.3.1 Resultados usando el programa CARBUFER

El programa se usó para predecir la carburación en una aleación Fe-9Cr-1Mo que tiene la siguiente composición:

Tabla 5. Composición aleación Fe–9Cr-1Mo .

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Nb	Co
%en peso	0.130	0.472	0.017	0.009	0.716	0.039	0.193	8.425	0.946	0.031	0.008	0.022

Otros datos de entrada son:

Temperatura	:	923 (°K)
Divisiones	:	50
Espesor	:	0.5(mm)
Coeficiente de Difusividad	:	$4.4 \cdot 10^{-11}$ (cm ² /s)
Coeficiente de actividad de C	:	2.86
Coeficiente de actividad de Cr	:	3.73
Coeficiente de actividad de Fe	:	1.0
Se escoge como el carburo más probable	:	Cr ₂₃ C ₆

Se escoge como configuración geométrica : Planar

La condición límite es la concentración máxima de C en solución sólida que esta aleación ferrítica acepta a las condiciones de trabajo y se encontró que es de 0.6% en peso. Así la fracción molar de C en el ambiente soluble es 0.029

Respecto a los datos de entrada se plantea la discusión respecto al valor del coeficiente de difusividad usado para la temperatura de 650°C al que se le asignó un valor de $4 \cdot 10^{-11}$ cm²/s, pues con este valor el ajuste con los datos experimentales encontrados por Serna et al es el mejor. El valor encontrado por Jeffcoat et al en 1984 para el coeficiente de difusividad en el 9Cr–1Mo a la temperatura de 600°C es de $1.09 \cdot 10^{-9}$ cm²/s y para la temperatura de 700°C es un orden mayor $\cdot 10^{-10}$ cm²/s. El coeficiente de difusividad usado es aproximadamente un orden menor pues se considera un poco alto el valor reportado por Jeffcoat et al en 1984.

Los resultados reportados por el programa para un tiempo de exposición de 104371h y la comparación con los resultados reportados por Serna et al. se presentan a continuación:

Figura 16. Resultados reportados por el programa para una pared de tubo de espesor de 5 mm de aleación Fe-9Cr-1Mo expuesta a un ambiente carburante de concentración superficial constante del 8.7 % en peso por un tiempo de 104371 horas.

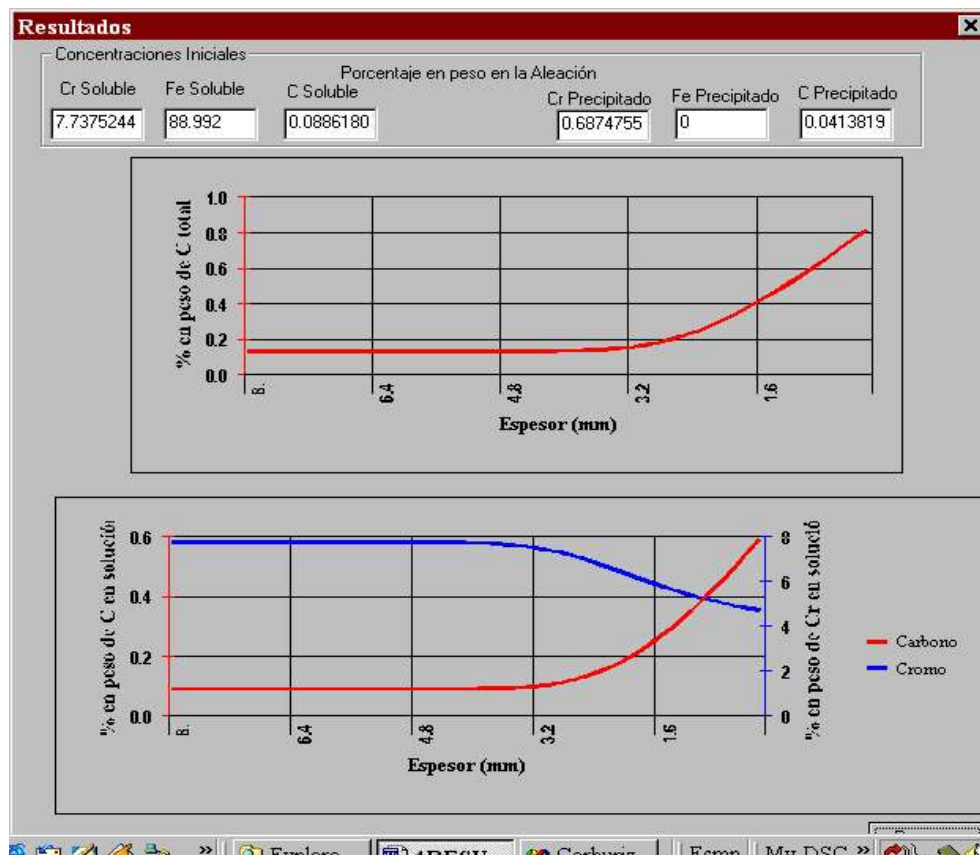
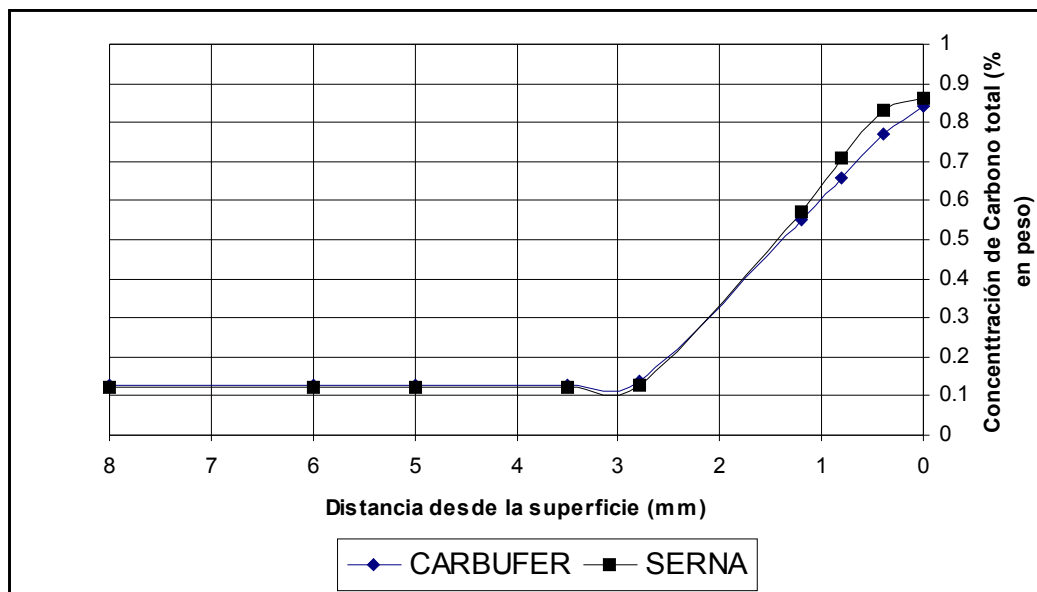


Figura 17. Comparación del perfil de C total reportado por el programa y el perfil que reporta Serna et al. para una pared de tubo de espesor de 5 mm de aleación Fe-9Cr-1Mo expuesta a un ambiente carburante de concentración de C superficial constante del 0.87 % en peso por un tiempo de exposición 104.371h.



De acuerdo con la Figura 17 se puede afirmar cualitativamente que el perfil de carbono total calculado por el programa tienen un buen ajuste con los datos experimentales reportados por Serna et al.

De otra parte, analizando los resultados como tal, se observa que luego de 104371 horas en la aleación ferrítica 9Cr-1Mo la carburación alcanza sólo una penetración de aproximadamente 2.8 mm.

Para el acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado se espera un comportamiento similar pues, se realizaron pruebas para tiempos de exposición cortos y se observó que no hubo carburación, se plantea en las recomendaciones que sería interesante un trabajo experimental en este sentido.

4.3.2 Análisis estadístico comparativo de los resultados calculados para la aleación Fe-9Cr-1Mo Vs valores calculados por el programa CARBUFER

Con el objetivo de confirmar lo que el análisis cualitativo dice acerca de la buena correspondencia entre los resultados de Serna et al y los resultados calculados por el programa CARBUFER se acude a la estadística, se usó como medida de correlación: el error relativo .

Se realizó el cálculo del error relativo usando como variable el porcentaje en peso de Carbono total reportado por Serna et al. y el calculado por el programa CARBUFER. En la Tabla 6 se muestran los valores de error relativo calculados.

Tabla 6. Comparación del Perfil de Carbono total experimental reportado por Serna et al. y el Perfil de Carbono total calculado por el programa CARBUFER para aleación Fe-9Cr-1Mo.

X (mm)	%PESO C TOTAL SERNA	%PESO C TOTAL SIMCAR	ERROR RELATIVO (POR CIENTO)
0	0.86	0.84	2.3256
0.4	0.71	0.77	7.2289
0.8	0.71	0.66	7.0423
1.2	0.571	0.55	3.6778
2	0.29	0.3	3.4483
3.5	0.12	0.13	8.3333
5	0.12	0.13	8.3333
6	0.12	0.13	8.3333
8	0.12	0.13	8.3333

En la Tabla 6 se observa que el error relativo máximo del 8.3% en el cálculo de carbono total, lo cual confirma que los resultados reportados por el programa CARBUFER tienen un buen ajuste.

5. CONCLUSIONES

1. Inicialmente el objetivo principal era predecir el fenómeno de carburación para un material, específicamente la aleación ferrítica Fe-9Cr-1Mo modificado. Se ha observado a nivel industrial que bajo largos períodos de exposición del material en atmósferas carburantes, la carburación adquiere profundidades significativas aunque no se ha cuantificado, sin embargo se han realizado pruebas experimentales a nivel de laboratorio pero no se tienen resultados que demuestren carburación, por lo tanto no fue posible validar el programa para esta aleación. No obstante, el aporte de esta investigación radica en que se plantea una herramienta, que permite estudiar y evaluar el fenómeno de carburación para las aleaciones ferríticas, pues este fenómeno no se había considerado importante en este tipo de aleaciones.
2. De esta manera se plantea un modelo que usa como datos de entrada parámetros físicos y químicos, el cual está en la capacidad de describir y simular las etapas de difusión de carbono y simultánea formación y precipitación de carburos tanto para aleaciones austeníticas como

ferríticas, lo que permite avanzar en el estudio de los diferentes mecanismos.

Inicialmente se planteó el modelo solo teniendo en cuenta la etapa de difusión y se calculó un error relativo máximo de 70% por lo cual se consideró importante estudiar y tener en cuenta la etapa de formación y precipitación de carburos.

Para resolver el modelo matemático se utilizó como método de análisis y solución numérica: diferencias finitas progresivas.

Además, teniendo en cuenta el modelo, se desarrolló el programa CARBUFER en Visual C++ 6.0 que esta en la capacidad de predecir el perfil de concentración de Carbono en solución y el perfil de Carbono total Vs espesor del material tanto para aleaciones austeníticas como para aleaciones ferríticas.

3. Respecto a los resultados encontrados para las aleaciones austeníticas, el programa se validó para una aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración de Carbono superficial constante del 1.2 % en peso por tiempo de exposición desde 2.000 horas, hasta 100.000 horas.

De acuerdo con los resultados observados del perfil de Carbono total el programa CARBUFER se ajusta a los resultados reportados por Bongartz et al. 1980 desde tiempos muy pequeños y para todas las profundidades. Esta observación se confirma con la comparación estadística realizada, según la cual el error relativo máximo es del 8.7 % en el cálculo de carbono en solución y del 2.17 % en el cálculo del carbono total.

De acuerdo con los resultados reportados por el programa CARBUFER para la aleación austenítica 800 H del perfil de Carbono total Vs Distancia desde la superficie luego de un tiempo de exposición de 100.000 horas, se puede afirmar que el fenómeno de carburación es severo pues se observa que en el centro del material se ha alcanzado hasta un 88% de saturación de Carbono teniendo en cuenta que la máxima cantidad de Carbono total en las condiciones de estudio es equivalente al porcentaje en peso de Carbono total en la superficie e igual 1% en peso.

Se observa además que luego de aproximadamente 25.000 horas de exposición a las condiciones de estudio el material en el centro empieza a carburarse.

4. En cuanto a los resultados encontrados para las aleaciones ferríticas, el programa se validó comparando los resultados reportados por el programa CARBUFER con los resultados de Serna et al., el cual trabajó con una

aleación Fe-9Cr-1Mo expuesta a un ambiente carburante de concentración de Carbono superficial constante del 0.87 % en peso por un tiempo de exposición de 104.371 horas.

De acuerdo con los resultados observados del perfil de Carbono total el programa CARBUFER se ajusta a los resultados reportados por Serna et al. desde tiempos muy pequeños y para todas las profundidades. Esta observación se confirma con la comparación estadística realizada, según la cual el error relativo máximo es del 8.33 % en el cálculo del Carbono total.

De acuerdo con los resultados reportados por el programa CARBUFER para la aleación ferrítica Fe-9Cr-1Mo del perfil de Carbono total Vs Distancia desde la superficie luego de un tiempo de exposición de 104.371 horas se puede afirmar que a las condiciones de estudio el material en el centro aún no ha empezado a carburarse.

5. De acuerdo con los resultados obtenidos respecto a los perfiles de Carbono y Cromo en solución en la matriz del material se observa tanto para las aleaciones austeníticas como ferríticas el ataque interno del carbono comportamiento característico de que esta ocurriendo el fenómeno de carburación, pues se observa que hay un incremento en la solubilidad del

Carbono causada por el desplazamiento de Cromo para combinarse y enriquecer la fase carburo.

6. Con base en los resultados encontrados tanto para aleaciones austeníticas como ferríticas se observa que el programa CARBUFER como tal es una herramienta interesante, pues permite entre otras aplicaciones:

- Predecir los daños causados en las estructuras metálicas por problemas comunes a escala industrial en procesos con ambientes carburantes como incremento de la temperatura de operación o simplemente por tiempo de exposición.
- Predecir y tomar decisiones sobre la vida útil del material y tiempo de servicio del mismo.

7. El programa CARBUFER no se validó para Fe 9Cr-1Mo modificado como se mencionó, no obstante se podría pensar teniendo en cuenta que es un acero mejorado con Niobio y Vanadio que el fenómeno de carburación sería mas lento, pues estos elementos retardan el crecimiento de los carburos a alta temperatura. Esta es una suposición que seria muy

interesante confirmar por lo cual sobre esta conclusión se hace referencia en las recomendaciones.

8. Algunos sistemas más complejos que se podrían considerar en aras de continuar investigando y avanzando en el estudio de los mecanismos involucrados en el fenómeno de carburación para las aleaciones ferríticas son los siguientes:

- Dependencia del coeficiente de difusión con la concentración.
- Condiciones límites que varían con el tiempo.
- Formación de más de una fase de carburos.
- Condiciones no isotérmicas que afectan los coeficientes de difusión, condiciones límites, y/o productos de solubilidad.
- Difusión de algunos elementos aleantes, adicional a la difusión del carbono.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda validar el modelo para otros aceros austeníticos y ferríticos. Sería muy interesante primero realizar experimentación y estudiar el fenómeno de carburación para el Fe-9Cr-1Mo modificado y/o para otros aceros ferríticos modificados debido a las características especiales en cuanto a composición se refiere y específicamente aquellas aleaciones que contienen elementos como el Niobio o el Vanadio que retardan el crecimiento de los carburos, y segundo, más interesante aún, validar el modelo para estos aceros, pues el modelo que se presenta en este trabajo no tiene en cuenta la presencia de estos elementos, pues podría pensarse como se mencionó en una de las conclusiones que este hecho no sea relevante y simplemente lo que podría suceder es que el fenómeno de carburación sería mas lento.

BIBLIOGRAFIA

1. **SMALL M.; RYBA E.** Metallurgical Transactions A. Vol. 12A. 1981. Pp. 1389-1396.
2. **JEFFCOAT, P. J.; THORLEY, A. W.** The influence of carburization on the structure and mechanical properties of a 9Cr-1Mo Ferritic Steel. En: Liquid metal engineering and technology. BNES. London. 1984. Pp. 489-496.
3. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service. En ASTM A 335/ A 335M – 95a.
4. **SERNA, A.; AFANADOR, W.** PICAT (Proyecto de Investigación en Corrosión a Alta Temperatura). Acero Ferrítico 9Cr-1Mo modificado A335-P91. Documento ECOPETROL-ICP. 1998.
5. **RINCON, S. L.; FLOREZ, J. O.** Diseño, construcción y puesta a punto de una cámara de carburación en vacío. Tesis de pregrado de Ingeniería Mecánica de la Universidad Nacional de Colombia. 1996.

6. **NORTON, J. F.; BLIDEGN, L.; CANETOLI, S.; FRAMPTON, P. D.** Factors affecting the high-temperature carburisation behaviour of chromium-nickel alloys in gaseous environments. En: Werkstoffe und Korrosion 1981. 32. Pp. 467-478.
7. **VALENCIA, A.** Termodinámica metalúrgica-Cinética y Difusión. Universidad de Antioquia, Notas del curso IMT-313, Medellín, 1984. Pp. 470-515.
8. **HARRISON, J. M.; NORTON, J. F.; DERRICOTT, R. T.; MARRIOTT, J. B.** En: Werkstoffe und Korrosion . 1979. 30. Pp. 785-794.
9. **HINES, A. L.; MADDOX, R. N.** Transferencia de Masa. Fundamentos y Aplicaciones. Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. México. 1987. Pp. 42-45.
10. **DARKEN, L. S.; SMITH, R. P.** En: Corrosion. Vol.5 1949. Pp. 1.
11. **SHERBY, O. D.; SMNAD, M.T.** Trans. ASM, 1961. 54. Pp. 227.

12. **GOLDESTEN**, J.I.; **MOREN** A.E. Diffusion modeling of the carburization process. En: Metallurgical Transactions A. 1978. November. Pp. 1515-1525.
13. **TERRY**, B. S.; **WRIGHT**, J. A model for prediction of carburization in steel for ethylene production furnaces. Este artículo fue presentado a la High Temperature Materials Meeting, como parte de UK Corrosion'87. Brighton. England. 26-28 Octubre 1987. Pp. 717-734.
14. **SERNA**, A.; **LAVERDE**, D.; **VASQUEZ**, C. **RETAMOSO**, C. Carburization of Fe-Cr-Mo alloys in environments with hydrocarbons at high temperature. Este artículo fue presentado en el Congreso de Corrosión 1998 NACE Internacional. 18-20 Mayo 1998.
15. **DIFFUSION IN SOLIDS.**
16. **BONGARTZ**, K.; **QUADAKKERS**, R.; **SCHULTEN**, R.; **NICKEL**, H. A mathematical model describing carburization in multielement alloy systems. En: Metallurgical Transactions A. 1989. Junio. Pp. 1021-1028.
17. **BONGARTZ**, K.; **QUADAKKERS**, R.; **SCHULTEN**, R.; **NICKEL**, H. A finite difference model describing carburization in high-temperature alloys. En: Corrosion NACE. 1986. Vol. 42. No 7. Julio. Pp. 390-397.

18. **BONGARTZ, K.; LUPTON, D. F.; SHUSTER, H.** A model to predict carburization profiles in high temperature alloys. En: Metallurgical Transactions A. 1980. Vol.11A. Noviembre. Pp. 1883-1893.
19. **JAGER, L.; MATAUSCHEK, J.** En: Z. f. Metallkunde. 1978. Vol. 69. Pp. 761-765.
20. **SNYDER, R. B.; NATESSAN K.; KASSNER, T. F.** En: Journal of Nucl. Mater. 1974. Vol 50. Pp. 259-274.
21. **NESBITT, J. A.** Numerical modeling of high-temperature corrosion processes. En: Oxidation of Metals. 1995. Vol. 44. Pp 309-338.
22. **FARKAS, D.; OHLA, K.** En: Oxidation of Metals. 1983. Vol. 19. Pp.99-115.
23. **SINDO, M.; NAKAJIMA, H.** Carburization behavior of high temperature alloys in carburizing environment. En: Journal of Nuclear Materials. 1989. 166. Pp. 278-286.
24. **RAMANARAYANAN, T. A.; MUMFORD, J.** Carburization beneath chromium carbide scales on high temperature alloys. En: Journal Electrochem. Soc. 1989. No 5. Vol. 136. Pp. 1581-1583.

25. **KINNIARD**, S. P.; **YOUNG**, D. J.; **TRIMM**, D. L. Effect of scale constitution on the carburization of heat resistant steels. En: Oxidation of Metals. 1986. Nos. 5/6. Vol. 26.
26. **SMITH**, G.M.; **YOUNG**, D. J.; **TRIMM**, D. L. Carburization kinetics of heat-resistant steels. En: Oxidation of Metals. 1982. Nos 5/6. Vol. 18.
27. **CHOU**, Y. T., **LI**, Y. Z.; **LIU** C. T. Analysis of mean square penetration depth in grain boundary diffusion. En: Metallurgical and Materials Transactions A. 1996. Vol. 27A. Noviembre. Pp. 3473-3477.
28. **WAN**, X.; **HAN**, Q.; **HUNT**, J. D. A diffusion solution for the melting/dissolution of a solid at constant temperature and its use for measuring the diffusion coefficient in liquids. En: Metallurgical and Materials Transactions A. 1998. Vol. 29A. Marzo. Pp. 751-755.
29. **JOHN**, R. C.; **YOUNG**, A. L.; **THOMPSON**, W.T. A computer program for engineering assessment of alloy corrosion in complex, high temperature gases. Este artículo fue presentado en el Congreso de Corrosión 1997 NACE Internacional. Artículo No 142.