

**CARACTERIZACION MICROESTRUTURAL DE TUBOS DE COLUMNAS EN
HORNOS DE REFORMA DE LA ALEACION HP-40 A ALTAS TEMPERATURAS
ENVEJECIDOS EN SERVICIO**

JAIME ANDRÉS REY GÓMEZ

ELIÉCER MÉNDEZ DUARTE

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2012



CARACTERIZACION MICROESTRUTURAL DE TUBOS DE COLUMNAS EN
HORNOS DE REFORMA DE LA ALEACION HP-40 A ALTAS TEMPERATURAS
ENVEJECIDOS EN SERVICIO

**CARACTERIZACION MICROESTRUTURAL DE TUBOS DE COLUMNAS EN
HORNOS DE REFORMA DE LA ALEACION HP-40 A ALTAS TEMPERATURAS
ENVEJECIDOS EN SERVICIO**

JAIME ANDRÉS REY GÓMEZ

ELIÉCER MÉNDEZ DUARTE

**Trabajo de grado, presentado como requisito para optar al título de
ingeniero metalúrgico**

DIRECTOR

MSc. IVAN URIBE PEREZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2012

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|---|-----------|
| Introducción..... | 14 |
| Objetivos..... | 15 |
| 1. REVISION BIBLIOGRAFICA..... | 16 |
| 1.1 Horno..... | 16 |
| 1.2 tubos..... | 17 |
| 1.3 Microestructura..... | 17 |
| 1.4 Influencia de los elementos básicos..... | 18 |
| 1.4.1 Carbono (0,37 a 0,45%)..... | 18 |
| 1.4.2 Cromo (23,5 a 26,5 %) y Níquel (34 a 37%)..... | 18 |
| 1.4.3 Molibdeno (0,5% máx.)..... | 18 |
| 1.4.4 Manganeso (1,25% máx.)..... | 18 |
| 1.4.5 Silicio (1,5 a 2%)..... | 19 |
| 1.5 Matriz austenítica..... | 19 |
| 1.6 Carburos..... | 20 |
| 1.6.1 Carburo MC..... | 21 |
| 1.6.2 Carburo M_6C | 21 |
| 1.6.3 Carburo $M_{23}C_6$ | 21 |
| 1.6.4 Carburo M_7C_3 | 22 |
| 1.7 Vacíos de fluencia..... | 22 |
| 1.7.1 Acumulación de daños por vacíos de fluencia..... | 23 |
| 2. METODOLOGÍA..... | 27 |
| 2.1 Adquisición de materiales y reactivos..... | 28 |
| 2.1.1 Material UIS..... | 28 |
| 2.1.2 Reactivos..... | 30 |
| 2.2 Preparación de probetas..... | 30 |
| 2.3 Desbaste..... | 30 |
| 2.4 Pulido..... | 30 |
| 2.5 Ataque químico..... | 30 |
| 2.6 Preparación de reactivos..... | 31 |
| 2.6.1 Groesbeck's..... | 31 |
| 2.6.2 Ataque electrolítico con Acido oxálico..... | 32 |
| 2.6.3 Ataque electrolítico con Cr_2O_3 | 32 |
| 2.7 Registro fotográfico..... | 33 |
| 3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS..... | 34 |
| 3.1 Muestra de acero hp-40 en estado nuevo (sin uso)..... | 34 |

| | | |
|----------------|--|-----------|
| 3.2 | Muestra TSEC 861C2 66000 horas de servicio a una T entre 800 y 900 °C.... | 37 |
| 3.3 | Muestra TSEC 862A1 66000 horas de servicio a una T 1000 °C..... | 38 |
| 3.4 | Muestra TSEC 861A1 66000 horas de servicio a una T entre 800 y 900 °C.... | 39 |
| 3.5 | Muestra TSEC 862C1 66000 horas de servicio a una T 1000 °C..... | 41 |
| 3.6 | Muestra TSEC 863A1 66000 horas de servicio sobrecalentada a una T 1300°C..... | 42 |
| 3.7 | Muestra de junta soldada 65000 horas de servicio a una T 1000 °C..... | 44 |
| 3.8 | Difracción de rayos X..... | 47 |
| 3.8.1 | Preparación y Montaje de las muestras..... | 47 |
| 3.8.2 | Toma de datos de difracción..... | 47 |
| 3.8.3 | Tipo de Análisis..... | 47 |
| 3.8.4 | Resultados..... | 48 |
| 3.8.4.1 | Muestra TSEC 861C2..... | 48 |
| 3.8.4.2 | Muestra TSEC 863A1..... | 49 |
| 3.8.4.3 | Muestra TSEC 862C1..... | 50 |
| 3.9 | Evaluación de los vacíos de fluencia..... | 51 |
| 3.9.1 | Vacios presentes en los tubos..... | 51 |
| 3.9.2 | Vacios presentes en la junta soldada..... | 54 |
| 4. | PROCEDIMIENTO DE INSPECCIÓN PARA EVALUAR EL GRADO DE ENVEJECIMIENTO DE LOS TUBOS DE COLUMNAS DE REFORMA DE ALEACIÓN HP-40..... | 55 |
| 4.1 | Objetivo..... | 55 |
| 4.2 | Aplicación..... | 55 |
| 4.3 | Procedimiento..... | 55 |
| 4.4 | Curva representativa de las probetas usadas en el presente proyecto..... | 57 |
| 5 | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 58 |
| 6. | BIBLIOGRAFIA..... | 60 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** arreglo físico de un horno de reforma. Fuente: Hill Tim, quest reliability, Automated Inspection, Fitness for Service, and Remaining Life Assessment of Reformer Heater Tubes.....**Pag.17**
- Figura 2:** (a) Carburos de cromo precipitados en el límite de grano, (b) Morfología del carburo tipo $M_{23}C_6$. Tomado de “8º congreso iberoamericano de ingeniería mecánica”. [En línea] <http://congreso.pucp.edu.pe/cibim8/pdf/15/15-78.pdf>..**Pag.20**
- Figura 3:** Mecanismos de formación de vacíos. Fuente: CYTED- IBEROEKA, Conceptos a considerar en el comportamiento y la aptitud en servicio, Montevideo, Junio del 2008.....**Pag.23**
- Figura 4:** Esquema de la evolución típica del daño en una estructura que trabaja en el régimen de fluencia, y su relación con la curva tensión-tiempo. Fuente: Hill Tim, quest reliability, Automated Inspection, Fitness for Service, and Remaining Life Assessment of Reformer Heater Tubes.....**Pag.25**
- Figura 5:** Clasificación de los daños en la pared de un tubo de reforma, después de la preparación metalográfica. Fuente: CYTED- IBEROEKA, Conceptos a considerar en el comportamiento y la aptitud en servicio, Montevideo, Junio del 2008.....**Pag.26**
- Figura 6:** Esquema de la metodología experimental. Fuente: Autores.....**Pag.27**
- Figura 7:** esquema del horno ubicando las zonas de donde se tomaron las muestras. Fuente autores.....**Pag.28**
- Figura 8:** estructura de una probeta de acero HP con matriz austenítica en estado nuevo (sin uso). A 200X y 1000X. Reactivo: Nital al 5%, (fuente autores)....**Pag.35**
- Figura 9:** evolución microestructural del acero HP producido por el efecto de la temperatura y el tiempo. Muestras en estado nuevo (sin uso) y con 66000 horas de servicio, sometidas a diferentes temperaturas de servicio. A 1000X. Reactivo: Nital al 5%. (Fuente autores).....**Pag.36**
- Figura 10:** muestra TSEC 861C2 con 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con Cr_2O_3 . 1500X (fuente autores).....**Pag.37**
- Figura 11:** muestra TSEC 861C2 con 66000 horas de servicio. Ataque Groesbeck. 1000X (fuente autores).....**Pag.37**

- Figura 12:** muestra TSEC 861C2 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con acido oxálico.2000X (fuente autores).....**Pag.37**
- Figura 13:** muestra TSEC 862A1 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con acido oxálico. 2000X (fuente autores).....**Pag.38**
- Figura 14:** muestra TSEC 862A1 66000 horas de servicio. Ataque Groesbeck. 1000X (fuente autores).....**Pag.38**
- Figura 15:** muestra TSEC 862A1 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con Cr_2O_3 . 500X (fuente autores).....**Pag.39**
- Figura 16:** estructura de una probeta de acero HP con matriz austenítica con 66000 horas de servicio. A 200X, 500X, 1000X, 1500X. Reactivo: ataque electroquímico con acido oxálico. (Fuente autores).....**Pag.40**
- Figura 17:** muestra TSEC 862C1 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con Cr_2O_3 . 1000X (fuente autores).....**Pag.41**
- Figura 18:** muestra TSEC 862C1 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con acido oxálico. 1000X (fuente autores).....**Pag.41**
- Figura 19:** muestra TSEC 862C1 66000 horas de servicio. Reactivo: Groesbeck. 1000X (fuente autores).....**Pag.41**
- Figura 20:** muestra TSEC 863A1 66000 horas de servicio. Ataque con Nital al 5%. 200X (fuente autores).....**Pag.42**
- Figura 21:** muestra TSEC 863A1 66000 horas de servicio. Ataque con Nital al 5%. 1000X (fuente autores).....**Pag.42**
- Figura 22:** muestra TSEC 863A1 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con acido oxálico. 500X (fuente autores).....**Pag.43**
- Figura 23:** muestra TSEC 863A1 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con acido oxálico. 500X (fuente autores)..... **Pag.43**
- Figura 24:** Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (200X). Reactivo: Cr_2O_3 . (Fuente autores).....**Pag.44**

- Figura 25:** Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (2000X). Reactivo: Cr_2O_3 . (Fuente autores)..... **Pag.44**
- Figura 26:** Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (200X). Reactivo: Groesbeck. (Fuente autores).....**Pag.45**
- Figura 27:** Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (2000X). Reactivo: Groesbeck. (Fuente autores).....**Pag.45**
- Figura 28:** Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (200X). Reactivo: acido oxálico. (Fuente autores).....**Pag.46**
- Figura 29:** Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (2000X). Reactivo: acido oxálico. (Fuente autores)..... **Pag.46**
- Figura 30:** Resultados arrojados por la muestra TSEC 861C2 luego de la difracción de rayos X.....**Pag.48**
- Figura 31:** Resultados arrojados por la muestra TSEC 863A1 luego de la difracción de rayos X.....**Pag.49**
- Figura 32:** Resultados arrojados por la muestra TSEC 862C1 luego de la difracción de rayos X.....**Pag.50**
- Figura 33:** Análisis del daño por los vacios de fluencia. Probeta en estado nuevo (sin uso), ataque electrolítico con acido oxálico, 200X (fuente autores).....**Pag.51**
- Figura 34:** Análisis del daño por los vacios de fluencia. Muestra TSEC 862A1, 66000 horas de servicio. Ataque Groesbeck. 200X (fuente autores).....**Pag.52**
- Figura 35:** Análisis del daño por los vacios de fluencia. Muestra TSEC 861C2, 66000 horas de servicio. Ataque Groesbeck. 200X (fuente autores).....**Pag.52**
- Figura 36:** Análisis del daño por los vacios de fluencia. Muestra TSEC 863A1, 66000 horas de servicio. Ataque con Nital al 5%. 200X (fuente autores).....**Pag.53**
- Figura 37:** Análisis del daño por los vacios de fluencia. Muestra junta soldada con 65000 horas de servicio. (200X). Reactivo: Groesbeck. (Fuente autores).....**Pag.54**

RESUMEN

TITULO:

CARACTERIZACION MICROESTRUTURAL DE TUBOS DE COLUMNAS EN HORNOS DE REFORMA DE LA ALEACION HP-40 A ALTAS TEMPERATURAS ENVEJECIDOS EN SERVICIO.*

AUTORES:

Jaime Andrés Rey Gómez.**

Eliecer Méndez Duarte.**

PALABRAS CLAVES: carburos, metalografía del color, ataque selectivo, hornos de reforma.

DESCRIPCIÓN:

En la industria, los tubos de aleación HP-40 actúan como dispositivos térmicos mediante los cuales el calor se utiliza en forma de radiación.

Los aceros utilizados en estos tubos, son aceros que están sometidos a largos tiempos de exposición y temperaturas elevadas; por lo que la microestructura inicial sufre una serie de transformaciones asociadas al tiempo y temperatura de servicio, esperándose una precipitación masiva de carburos y una variación de dureza y resistencia a la fluencia.

En este trabajo se presentan los principales fundamentos teóricos de la formación de estos carburos en los aceros y su identificación por medio de los ataques selectivos siendo esta una técnica viable, económica y fácil de utilizar.

Se estudia la formación de carburos tipo M_7C_3 , M_6C , M_3C y $M_{23}C$ en el acero HP-40, para tal efecto se tomó de base un material nuevo y una segunda condición obtenida a partir de un envejecimiento en servicio. Para cada una de estas condiciones se realizan diferentes ataques selectivos por medio de reactivos que han sido reportados en la literatura los cuales delinear, colorean y atacan los carburos anteriormente mencionados, estos ataques revelan las diferentes fases presentes en el acero ya sea nuevo o envejecido por medio de colores que nos permite de manera fácil y sencilla diferenciar cada una de ellas y relacionarlos al grado de envejecimiento del material, siendo esta una técnica viable para el análisis microestructural de aceros que trabajan a temperaturas elevadas y largos tiempos de servicio.

Mediante la realización del presente trabajo se han estudiado aspectos fundamentales en el envejecimiento del material siendo estos identificados por medio de la metalografía del color utilizando ataques selectivos lo que permitió identificar el nacimiento de diferentes carburos presentes en el acero HP-40 a lo largo del tiempo y la temperatura expuesta.

*Proyecto de pregrado.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica.
Ingeniería metalúrgica. Director: Iván Uribe Pérez.

ABSTRACT

TITLE:

**CHARACTERIZATION MICROESTRUTURAL TALL TUBE FURNACES
REFORM HP-40 ALLOY HIGH TEMPERATURE AGED IN SERVICE. ***

AUTHORS:

Jaime Andrés Rey Gómez.**

Eliecer Méndez Duarte.**

KEYWORDS: carbides, color metallography, selective attack, furnaces reform.

DESCRIPTION:

In the industry, the alloy tubes HP-40 act as thermal devices whereby the heat (generated in the combustion of a gaseous fuel) is used as radiation.

The steels used in these tubes, used in reform furnaces, in which performs catalytic decomposition of hydrocarbons, are steels are subjected to long time exposure and elevated temperatures; therefore the initial microstructure undergoes a series of transformations associated with the time and temperature, expected massive precipitation of carbides and a variation of hardness and resistance to creep, These changes in initial microstructure represent loss of mechanical properties.

This paper presents the main theoretical basis of the formation of these carbides in steels and their identification by targeted attacks this being a viable technique, economical and easy to use in a laboratory.

We study the formation of carbides type M_7C_3 , M_6C , M_3C y $M_{23}C$ steel in the HP-40, to this effect was taken basis from a new material and a second condition obtained after aging in service. For each of these conditions performed different targeted attacks by reagents that have been reported in the literature which outline, color and attack the abovementioned carbides, these attacks reveal the different phases present in the steel either new or old by color that allows easy and simple way to differentiate each and relate to the degree of aging of the material, being this a viable technique for microstructural analysis working steels at elevated temperatures and longer operating times.

By the completion of this work fundamental aspects have been studied in the aging of the material these being identified by the color metallography using targeted attacks allowing identify the birth different carbides present in the steel HP-40 over the temperature and exposure time.

* Undergraduate project.

** Faculty of Engineering Physicochemical, School of Metallurgical Engineering.
Metallurgical Engineering. Director: Ivan Perez Uribe.

INTRODUCCION

En la industria, los tubos radiantes actúan como dispositivos térmicos mediante los cuales el calor (que se genera en la combustión de un combustible gaseoso) se utiliza en forma de radiación. Los tubos radiantes constituyen el sistema de calentamiento indirecto a gas de alta temperatura, estos pueden definirse como unos equipos de calentamiento indirecto. El comburente se precalienta mediante una circulación en contracorriente de los productos de combustión en el interior de un intercambiador de calor gas/gas.

Los aceros utilizados en estos tubos usados en hornos de reforma en los cuales se lleva a cabo la descomposición catalítica de hidrocarburos produciendo constituyentes de bajo punto de ebullición por rompimiento de moléculas de mayor tamaño, son aceros que están sometidos a largos tiempos de exposición y temperaturas elevadas; por lo que la microestructura inicial sufre una serie de transformaciones asociadas al tiempo y temperatura de servicio, esperándose una precipitación masiva de carburos y una variación de dureza y resistencia a la fluencia, estos cambios en la microestructura inicial representan pérdida de las propiedades mecánicas.

Con referencia a lo anterior nace el hecho de analizar los cambios microestructurales que se presentan en los aceros, como una medida del daño acumulado en servicio y su relación con la pérdida de dichas propiedades, ocasionando en algunos casos grandes pérdidas económicas a la industria petroquímica, por la falla en tuberías y equipos.

El presente proyecto busca evaluar el grado de deterioro de los tubos radiantes mediante un análisis metalográfico, con el fin de identificar diferentes carburos (M_3C , M_7C_3 , M_6C , $M_{23}C_6$, M_2C) que se precipitan como consecuencia del tiempo y la temperatura a la que han sido expuestos durante su funcionamiento en servicio y por consiguiente determinar las mejores condiciones de uso.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Determinar la integridad estructural de tubos de columnas en hornos de reforma de la aleación HP-40.

Objetivos específicos

- Evaluar los cambios en la microestructura durante diferentes tiempos de servicio de los tubos de columnas en hornos de reforma de la aleación HP-40.
- Elaborar un procedimiento de inspección que permita evaluar el grado de envejecimiento de los tubos de columnas en hornos de reforma.

REVISION BIBLIOGRAFICA

1.1 Horno

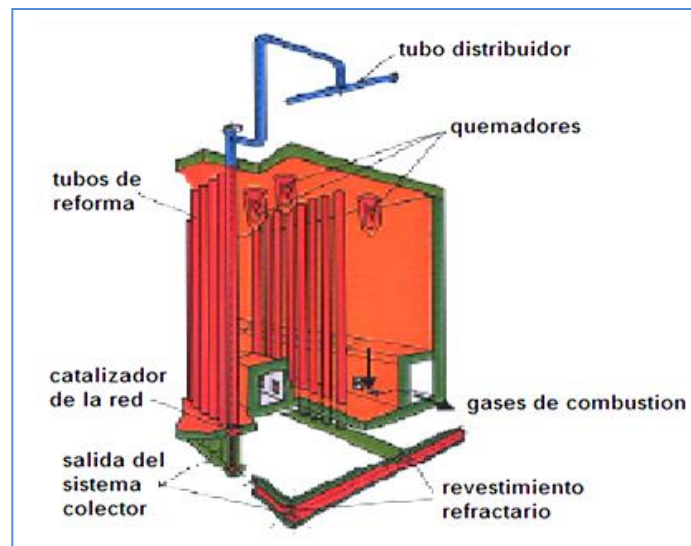
Los hornos de reforma se destinan a producir en régimen de operación continua un gas rico en hidrogeno a partir de una mezcla de hidrocarburos que pueden ser gas natural, nafta, gas oleo y etano mezclado con vapor de agua y ocasionalmente CO_2 . En la zona de irradiación ocurre el rompimiento de hidrocarburo resultando la formación del H_2 , CO_2 , productos petroquímicos y el coque.[13]

La disposición física del horno depende exclusivamente del proceso, puesto que la reacción de rompimiento de la molécula ocurre en presencia de un catalizador, se tiene que el gas de reacción atraviesa la cámara de irradiación una sola vez, el flujo gaseoso en el horno, circula a través de una columna de reforma y es calentado a temperaturas entre 800 y 1200 °C. La temperatura del gas aumenta rápidamente, y circula por el tubo a alta velocidad con escaso tiempo de permanencia dentro de él.

Para lo cual, cuenta con un conjunto de tubos verticales dispuestos en paralelo; Tales tubos que forman la columna de reforma reciben la carga a través de un tubo distribuidor dispuesto sobre el techo del horno (Figura 1).

El gas alcanza cada columna de reforma por intermedio de un tubo de unión siendo encaminada para las siguientes etapas del proceso a través de un tubo colector. Un arreglo físico de un horno pequeño de reforma contiene 20 columnas y 10 quemadores dispuestos en el techo, aunque en algunos hornos los quemadores están dispuestos en las paredes laterales.

Figura 1: arreglo físico de un horno de reforma.



Fuente: Hill, Tim, quest reliability, Automated Inspection, Fitness for Service, and Remaining Life Assessment of Reformer Heater Tubes.

1.2 Tubos

Para la fabricación de los tubos para los hornos de reforma se utiliza acero inoxidable de alto contenido de carbono; su composición básica es 0.4% C, 25% Cr, 35% Ni. Se identifican de acuerdo a la norma ASTM A297 con grado HP-40. Los cuales son fabricados por centrifugación en longitudes de 2 a 6 metros y unidos por soldadura hasta alcanzar la longitud deseada.[6]

1.3 Microestructura

Este tipo de aleación en condición bruta de solidificación presenta una matriz austenítica con carburos eutécticos en los límites de las dendritas. Generalmente estos carburos eutécticos son de tipo M_7C_3 ; También pueden ser del tipo $M_{23}C_6$ donde M es básicamente Cromo, con un contenido de Hierro y Níquel en pequeñas proporciones. [19, 15, 20]

La matriz de esta aleación cuando es fundida por centrifugación es una solución sólida básicamente de Fe y en menor cantidad Si, Mn y C, con ausencia de precipitados.

Cuando la aleación es expuesta a altas temperaturas, como sucede en las condiciones de operación, ocurre una precipitación de carburos secundarios en la matriz y en los límites de grano. Esos carburos son función de la temperatura y el tiempo. [20]

Inicialmente la precipitación de esos carburos secundarios ocurre junto a los límites de las células dendríticas. Con un aumento de tiempo una precipitación tiende a extenderse hacia el interior de la matriz. Después de la exposición a temperaturas elevadas durante largos periodos de tiempo, los carburos precipitados coalescen y forman unas redes casi continuas. [15, 20]

1.3 Influencia de los elementos básicos

1.3.1 Carbono (0,37 a 0,45 %): la concentración de carbono define el tamaño de grano de esa clase de material. Durante la solidificación parte del carburo es consumido en forma de carburos ricos en cromo y otra parte forma una solución sólida. Durante la operación del horno, a temperaturas elevadas este carbono en solución posibilita la formación de precipitados dispersos en la matriz. [23, 16]

1.3.2 Cromo (23,5 a 26,5 %) y Níquel (34 a 37 %): la aleación tiene suficiente Cromo como para asegurar una buena resistencia a la corrosión por gases calientes, incluyendo gases que contienen azufre en condiciones oxidantes o reductoras mientras que los porcentajes de Níquel hacen de la aleación una de las más resistentes a temperaturas del orden de 1150 °C, por esto se utilizan para aplicaciones que demanden elevada resistencia al calor. [15, 16]

1.3.3 Molibdeno (0,5% máx.): El molibdeno no es intencionalmente adicionado en estos aceros ya que es un elemento ferritizante en la misma proporción que el cromo, cuando se presenta proviene de la materia prima utilizada, siendo admisible un máximo de 0,5% en la aleación. [23,15]

1.3.4 Manganeso (1,25% máx.): además de promover el endurecimiento de la matriz por solución sólida, el Manganeso también actúa como neutralizador del Azufre, formando Sulfuro de Manganeso. [16]

1.3.5 Silicio (1,5 a 2%): En estos aceros, el Silicio aumenta la resistencia a la carburización. El silicio aumenta la tendencia a la formación de la fase sigma en servicio.

Además de la influencia que tienen estos elementos en el acero, el desempeño de las aleaciones utilizadas a altas temperaturas es afectado por la presencia de elementos que se encuentran normalmente en pequeñas cantidades o cantidades residuales. [7, 23]

Entre los elementos residuales que tienen una mayor influencia en el comportamiento de estas aleaciones están el Azufre y el Fósforo. El azufre influye sobre las propiedades mecánicas en forma nociva a altas temperaturas, favoreciendo el crecimiento de cavidades. [15]

El Fósforo puede afectar la cantidad y la morfología de precipitados en la matriz austenítica y de esa forma interfiere de modo indirecto con el comportamiento del material. [23]

1.4 Matriz austenítica

La resistencia a temperaturas elevadas se debe en principio, a las propiedades de la matriz F.C.C. sus características relevantes son: elevado módulo de elasticidad, baja difusividad para elementos de aleación y alta solubilidad de elementos de aleación. [14]

Además proporciona elevada resistencia a altas temperaturas si está reforzada con partículas de carburos y nitruros, sin estas partículas se disminuye ampliamente su resistencia.

Otra consideración esencial es que la austenita no contenga ferrita si se desea obtener la máxima resistencia a la fluencia, ya que las aleaciones en las que predomina el cromo como elemento principal de aleación, la formación de ferrita se ve favorecida si la relación Cr-Ni está por encima del rango de especificación y se suprime si está por debajo de ese valor, sin embargo en las aleaciones que

contienen Níquel como elemento de aleación predominante tienen estructura austenítica estable en todo el rango de composición.

La ferrita a temperaturas elevadas es más débil que la austenita, reduce la resistencia a la rotura por creep y mejora la ductilidad siempre y cuando no se transforme a fase sigma. [12]

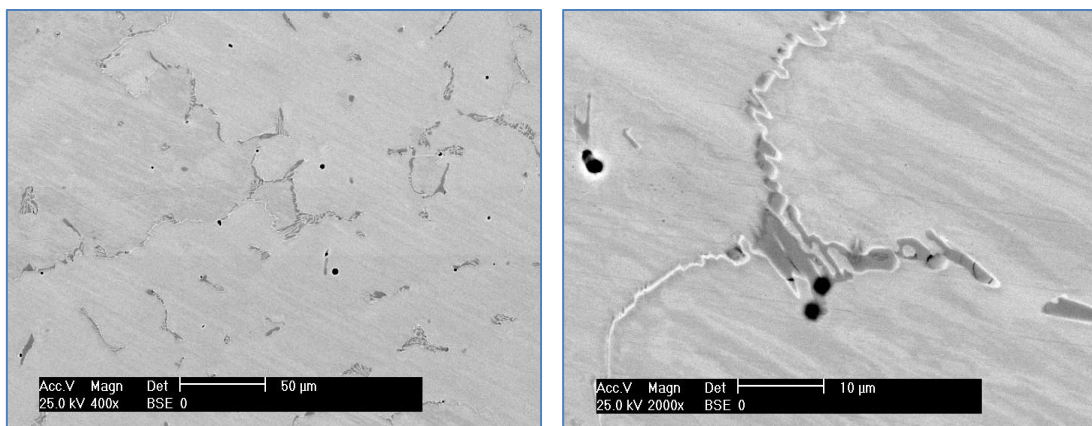
1.5 Carburos

Los carburos aparecen como cadenas de partículas a lo largo de los bordes de grano de la austenita, cuando la aleación se calienta hasta la temperatura de servicio, se precipitan desde la matriz partículas finas de carburos.

El carburo predominante es el $M_{23}C_6$ donde M representa la suma de los elementos formadores de carburos, y también un segundo carburo M_6C que presenta una morfología laminar. [7, 3]

La precipitación de carburos ocurre en un rango de temperatura de 550-950°C. En general, los carburos con alta energía se forman a altas temperaturas. [8]

FIGURA 2: (a) Carburos de cromo precipitados en el límite de grano, (b) Morfología del carburo tipo $M_{23}C_6$.



(a)

(b)

Tomado de “8° CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIERIA MECANICA”. [EN LÍNEA]<
<http://congreso.pucp.edu.pe/cibim8/pdf/15/15-78.pdf>> (Cusco, 23 al 25 de Octubre de 2007)

1.5.1 Carburo MC

Es un carburo con estructura cubica compacta, precipita en los aceros cuando estos contienen V, Nb y Ti. Este carburo es muy estable en una amplia gama de temperaturas. Generalmente tiene forma de plumillas (script), precipita como partículas discretas distribuidas heterogéneamente a través de la matriz dentro del grano o en el límite de grano. Son la principal fuente de carbono en el acero para utilizarse durante un tratamiento térmico o durante el servicio para la formación de nuevos carburos. Durante el servicio prolongado los carburos del tipo MC se descomponen en carburos ricos en cromo ($M_{23}C$). La descomposición del carburo MC ocurre por difusión del carbón hacia la matriz, de donde se combina y se forma el $M_{23}C$. [4]

1.5.2 Carburo M_6C

Este es el carburo más próximo al equilibrio con una estructura cristalina cubica de cuerpo centrado. Esencialmente es un carburo ternario, variando de Fe_3M_3C a Fe_4M_2C , compuesto principalmente por hierro con un porcentaje del 40%, de Mo y Cr. El precipitado M_6C nuclea en los contornos de grano, especialmente en la interface de los carburos presentes de la matriz, o por la transformación del $M_{23}C_6$. También puede precipitarse por la transformación directa del M_2C siempre que el contenido de molibdeno sea mayor al 2% y que exista una proporción adecuada entre los porcentajes de C y Mo. [24]

1.5.3 Carburo $M_{23}C_6$

Son abundantes en aleaciones con contenidos moderados y altos de Cromo. Se forman durante el servicio o tratamiento térmico a temperaturas entre 760 y 980 °C, a consecuencia de la degeneración del carburo MC y del carburo residual presente en solución en la matriz de la aleación. [24] Aparece frecuentemente en

los bordes de grano, donde agotan el Cromo en las inmediaciones de la matriz.
[24,22]

1.5.4 Carburo M_7C_3

Se encuentran como partículas en forma de bloques irregulares, en posición intergranular, en aleaciones con bajo contenido de Cromo y elementos refractarios, son muy estables. Cuando un carburo M_7C_3 se forma se transforma por envejecimiento en $M_{23}C_6$. [22, 5, 21]

1.6 Vacios de fluencia

Un material puede adoptar diferentes modos de fractura de acuerdo a las condiciones a que está sometido durante la fluencia.

La fractura intergranular asociada a la formación de cavidades en los contornos de grano, fue inicialmente estudiada por Greenwood en 1952. Greenwood, Miller y Suiter observaron que las cavidades ocupaban preferencialmente contornos de grano normales a la dirección del eje de tracción y que la fractura cuando asocia las cavidades van acompañadas por un desprendimiento brusco del material. [12]

Greenwood y sus colaboradores consideran la nucleación como el resultado de condensación de vacancias y el crecimiento posterior como un compromiso entre esta y los efectos de concentración de tensiones en la periferia de los vacios.

Balluffi y Seigle en 1957, consideraban que la nucleación de cavidades no podía atribuirse únicamente a la condensación homogénea de vacancias ya que debía existir un sitio preferencial para la nucleación el cual era influenciado por la tensión aplicada. Los vacios de fluencia pueden controlarse de acuerdo a las circunstancias, por deformación o por difusión. [23, 12]

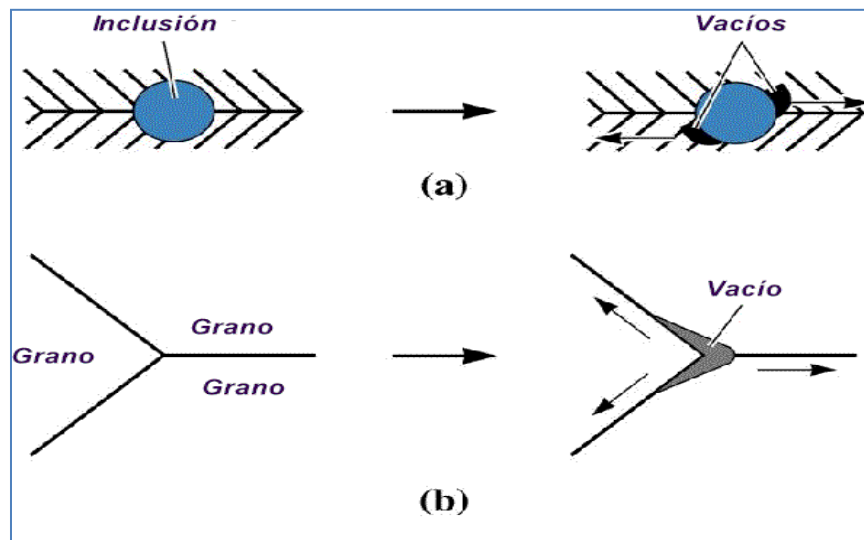
Una explicación más general para la nucleación de vacios de fluencia en los contornos de grano fue presentada por Beere y Speight en 1978. Según ellos los

vacíos cuando son pequeños son absorbidos por las zonas donde la deformación ocurre por difusión.

El crecimiento de los vacíos ocurre a consecuencia de los efectos combinados entre mecanismos de fluencia por dislocaciones y fluencia por difusión. Cuando los vacíos están suficientemente grandes o cuando el material se vuelve plásticamente inestable, los vacíos coalescen y el material se fractura.

A tensiones de trabajo usuales en estructuras, el agrietamiento por fluencia en general es generado por cavitación intergranular partiendo de inclusiones en los contornos de grano (Figura 3.a) o los puntos triples (encuentro entre 3 granos), seguido de la coalescencia de estos vacíos (Figura 3.b).

Figura 3: Mecanismos de formación de vacíos.



Fuente: CYTED- IBEROEKA, Conceptos a considerar en el comportamiento y la aptitud en servicio, Montevideo, Junio del 2008

1.6.1 Acumulación de daños por vacíos de fluencia

En materiales cristalinos que están bajo el efecto de temperaturas elevadas, la difusión de los átomos de soluto o intersticiales así como la autodifusión, ocurre a

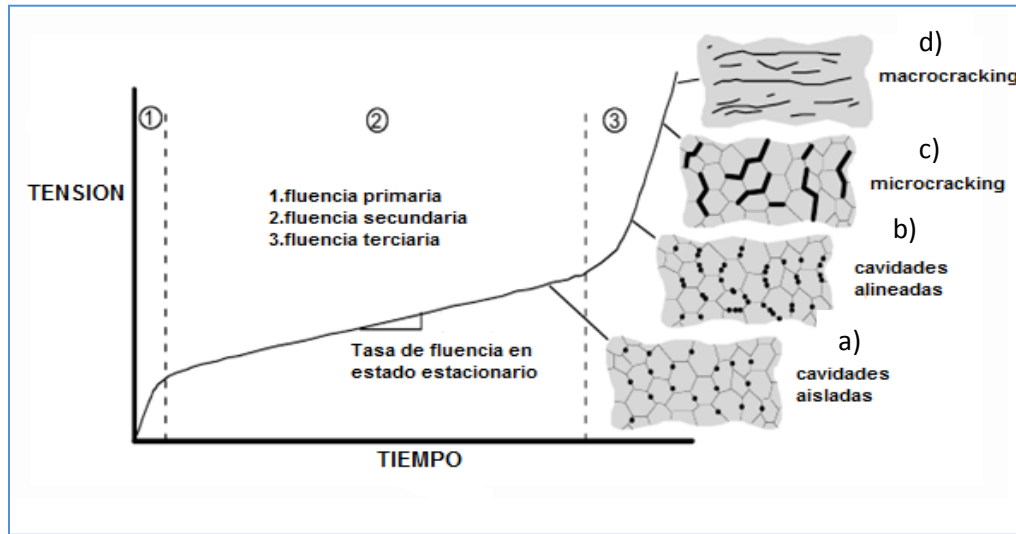
tasas bastante apreciables. Para cada material se entiende por temperatura elevada aquellas que se sitúan más o menos a la mitad de la temperatura absoluta de fusión. [18]

En los aceros austeníticos la temperatura de fusión es del orden de los 1600°C por lo que el proceso de difusión de los átomos se vuelve apreciable alrededor de los 600°C. [18]

Considerando las temperaturas usuales de operación de los hornos de reforma, estos se encuentran a temperaturas favorables para la ocurrencia de la difusión; A medida que la temperatura se eleva a lo largo de los tubos, en los cuales se encontraran partes sometidas a sobrecalentamientos localizados, la difusión se acelera produciendo transformaciones que se vuelven estructuralmente diferentes de las regiones vecinas.

Los daños que se acumulan durante estas transformaciones llevan el material a la fractura o al fin, del así conocido como tercer estado de fluencia que se caracteriza por una tasa de deformación siempre creciente, como se puede ver en la figura 4, donde a) aparecen vacíos de fluencia, b) dichos vacíos de fluencia están alineados, c) 40% del espesor del tubo contados a partir de la superficie externa libre de microgrietas (microcracking), d) menos del 40% del espesor libre de microgrietas (macrocracking). [12]

Figura 4: Esquema de la evolución típica del daño en una estructura que trabaja en el régimen de fluencia, y su relación con la curva tensión-tiempo

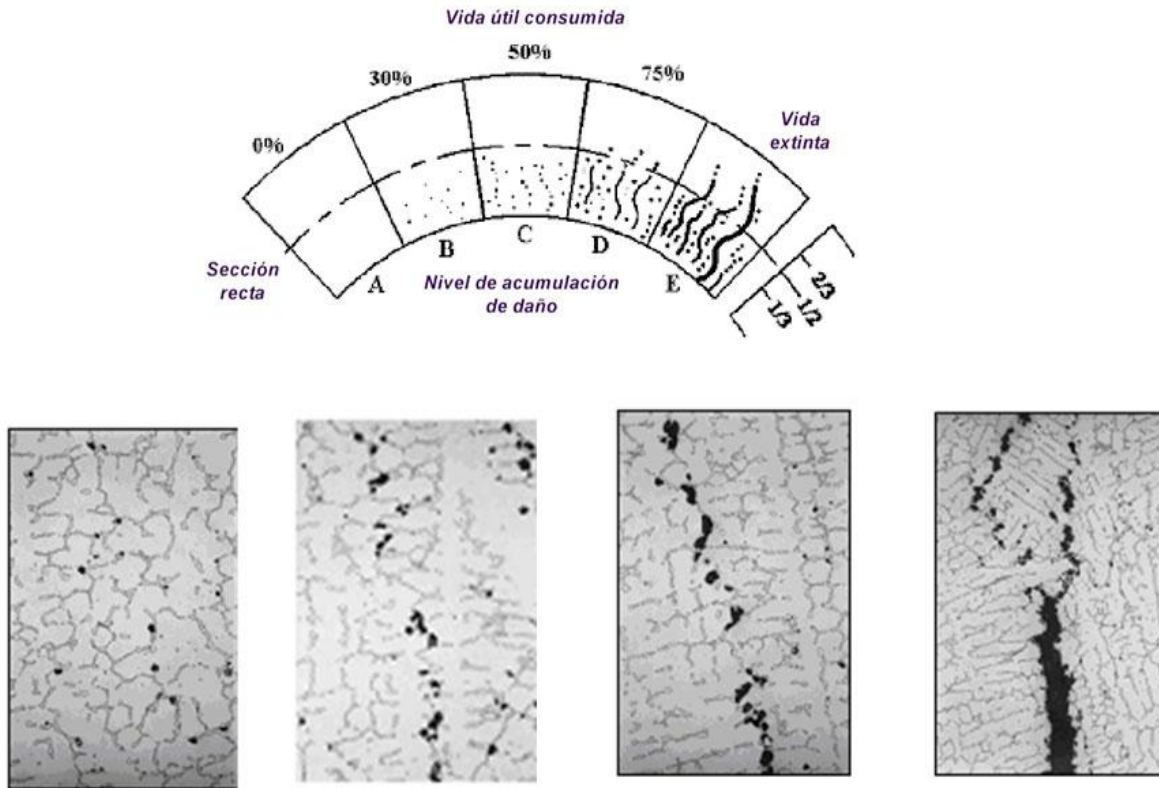


Fuente: Hill Tim, quest reliability, Automated Inspection, Fitness for Service, and Remaining Life Assessment of Reformer Heater Tubes.

Diferentes métodos de análisis han sido desarrollados para evaluar la duración de la columna de reforma, como la evaluación de los daños y la planificación anticipada de la sustitución de la columna, Un problema básico de los métodos analíticos es que existe un alto grado de incertidumbre involucrado, y una estimación pesimista de la vida restante. Sin embargo, el uso inicial de un método analítico para proporcionar una primera estimación, es valioso en la identificación de si puede haber un problema potencial, y si una evaluación más directa, utilizando los procedimientos de inspección debe hacerse. [12]

La figura 5 ilustra la forma de los daños de fluencia dentro de una sección de un tubo del horno y la manera en que se pueden clasificar. Los cinco niveles de daño que se asignan se basan en la clasificación adoptada por Neubauer y Wedel, para los generadores de vapor, en el que El daño se atribuye en cuatro niveles diferentes, que van desde La formación de cavidades aisladas a la Presencia macrofisuras. [1]

Figura 5: Clasificación de los daños en la pared de un tubo de reforma, después de la preparación metalográfica.



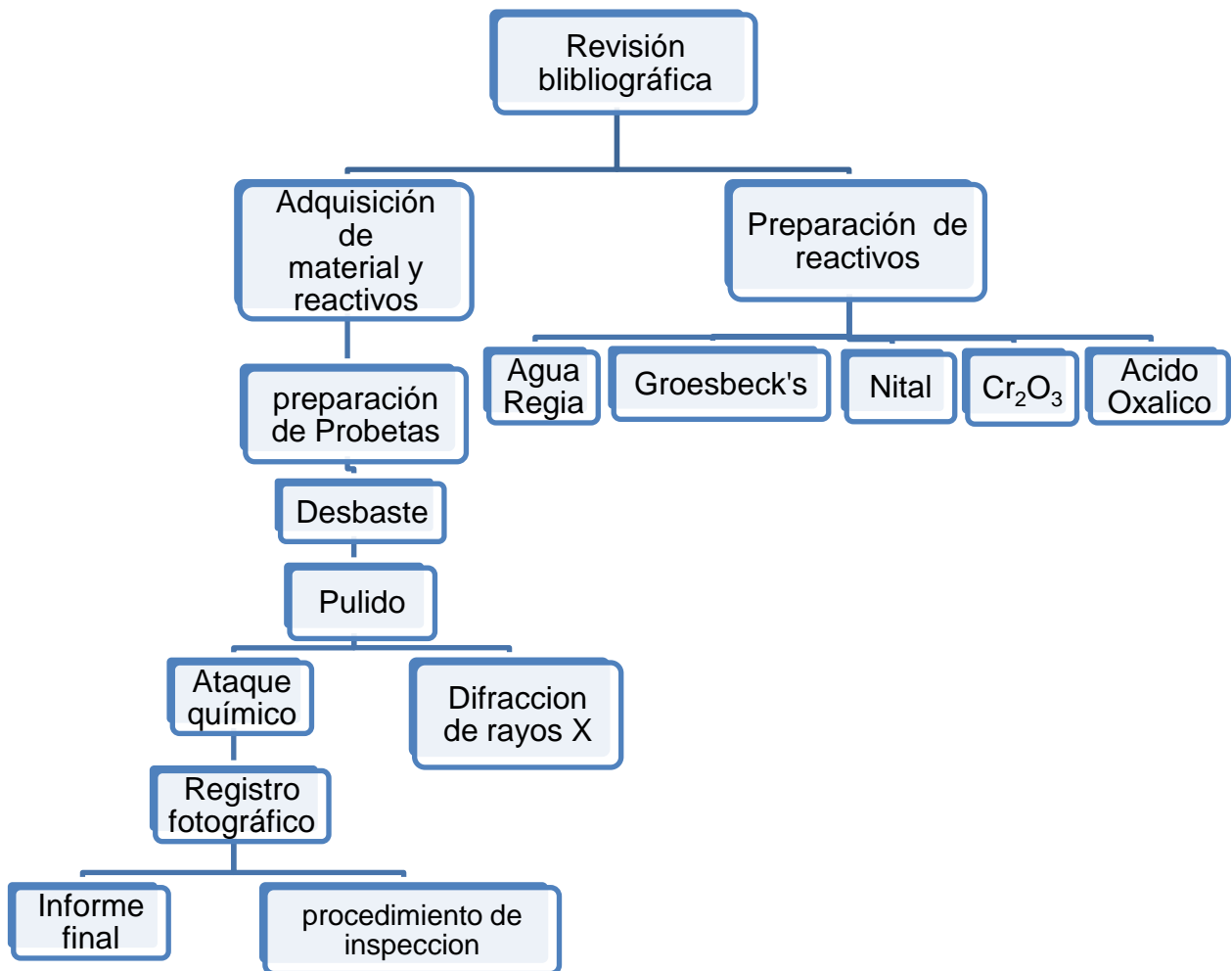
Fuente: CYTED- IBEROEKA, Conceptos a considerar en el comportamiento y la aptitud en servicio. Montevideo. Junio del 2008.

El enfoque considera el Nivel A, como no tener vacíos detectables, Nivel B de mostrar cavidades aisladas, Nivel C con cavidades orientadas, Nivel D con microfisuras, y nivel E que tiene macrofisuras. En este procedimiento metalográfico, el daño se evalúa a partir de un tubo del horno que se retira al final de una batería de tubos, y es elegido para ser lo más representativa posible de la condición global del horno. [14, 10]

METODOLOGÍA

Para llevar a cabo este proyecto, se planteo la siguiente metodología, los pasos que se realizaron son los expuestos en la figura 6.

Figura 6. Esquema de la metodología experimental.



Fuente: Autores.

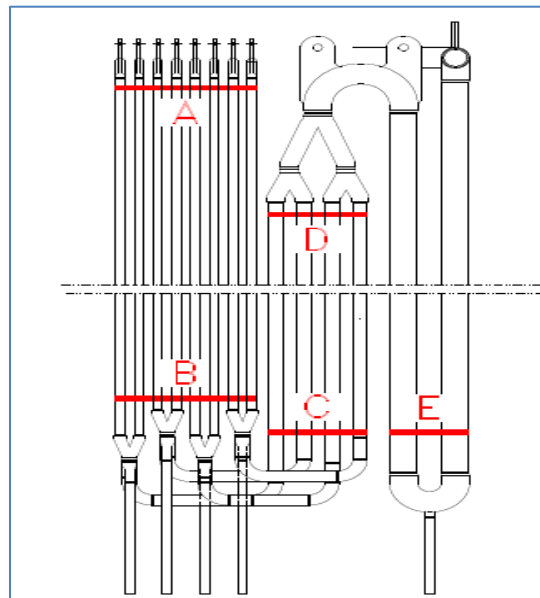
El procedimiento desarrollado para este trabajo se describe a continuación:

2.1 Adquisición de materiales y reactivos

2.1.1 Material UIS.

Se utilizó una aleación HP-40, que fue donada por Tito Silveira Engenharia e Consultoria Ltda Rua Couto Magalhães, Rio de Janeiro Brasil), se utilizaron tubos de acero inoxidable austenítico grado HP-40, para tomar 7 muestras de dimensiones diferentes de 2" y 3" aproximadamente, de las cuales se tomaron las probetas; estas fueron envejecidas en servicio durante 65000h, 66000h y se tomó una en estado nuevo (sin uso). Estas son muestras representativas de la batería de tubos del horno y fueron tomadas según se muestra en la figura 7 y descritas en la tabla 1 para ser utilizadas en el desarrollo del proyecto.

Figura 7: esquema del horno ubicando las zonas de donde se tomaron las muestras.



Fuente: Autores.

| HORNO BA-215 | |
|---------------|---|
| TSEC 861A1 | Representa tubos T1 a T8, entrada. Superficie interna lisa, sin particularidades. (zona A) |
| TSEC 861C2 | Representa tubos T1 a T8, salida. Superficies externa e interna lisas. (zona B) |
| TSEC 862A1 | Representa tubos T9 a T12, salida. Superficies externa e interna lisas. (zona D) |
| TSEC 862C1 | Representa tubos T9 a T12, entrada. Superficies externa e interna lisas. (zona C) |
| TSEC 863A1 | Representa tubos T13 o T14, la región superior. Muestra la deformación localizada y la pérdida de espesor. Los depósitos de la superficie interior de exfoliación y tiene un depósito de coque de aspecto cristalizado que ocupa un cuadrante. corresponde a la región de sobrecalentamiento (zona E) |
| SOLDADURA 317 | Distancia aproximada de 2930mm desde el techo; Contiene una soldadura HP-HP superior; Segmento con 120 mm de largo. |

Tabla 1: Descripción de las muestras representativas que fueron tomadas del horno.

En la tabla 2, se presenta la composición química de la aleación

| Composición química de la aleación nueva | | | | | | | | | |
|--|-----------|-------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|---------|------------|
| Cr | Ni | Si | C | Mn Máx. | P Máx. | S Máx. | Pb Máx. | Nb | Mo Máx. |
| 23,5a26,5 | 34,0a37,0 | 1,5a2 | 0,37a0,45 | 1,25 | 0,003 | 0,003 | 100ppm | 0,7a1,5 | 0,5 |

Tabla 2 composición química de la aleación HP-40

2.1.2 Reactivos

Los reactivos usados en el desarrollo de este proyecto fueron donados por las escuelas de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de materiales y Química Pura.

2.2 Preparación de probetas

Se utilizaron 7 probetas de aleación HP- 40, estas fueron cortadas en la Universidad Industrial de Santander con los siguientes equipos, cortadora sinfín, cortadora de precisión Buehler IsoMet 1000 y cortadora de disco, las probetas fueron montadas en resina epóxica para una mejor manipulación al momento de realizar el desbaste y los ataques.

2.3 Desbaste

El desbaste fue realizado con base en la norma ASTM E – 3, [9] con carburo de silicio de diferente granulometría (80, 120, 240, 360, 400, 600, 1200 y 1500), utilizando el equipo del laboratorio de Metalografía.

2.4 Pulido

Se llevó a cabo según lo establecido por la norma ASTM E – 3, utilizando el equipo de pulido Metkon Forcipol 2V, usando un paño de Tela ignífuga Wendy con alúmina de 1μ y 0.5μ de granulometría. Una de las mayores dificultades durante la preparación de la muestra fue el control de las rayas debido a que se podría llegar a considerar como un defecto.

2.5 Ataque químico

Después de la preparación metalográfica de las probetas, y basados en la norma ASTM E–407. Para realizar los ataques, la muestra debe limpiarse cuidadosamente para evitar que hayan partículas sobre la superficie que puedan afectar posteriormente en la deposición de la película del reactivo. Se recomienda limpiar con jabón líquido y abundante agua seguidamente se debe secar la muestra con aire caliente e inmediatamente sumergirla en la solución de ataque.

Los reactivos se usaron bajo norma en cuanto a la preparación, los demás parámetros fueron variando según la experimentación hasta alcanzar el ataque óptimo. Estas variables se especifican en la tabla 3.

2.6 Preparación de reactivos

| Nombre | Composición Química | Variable | Referencia |
|---|---|---|------------|
| Nital | 1-5 mL HNO ₃ 100 mL etanol (95%) o metanol (95%) | Tiempo: s Solución fresca | 4,19 |
| Groesbeck's. | 8 g NaOH, 8 g KMnO ₄ 100 mL agua destilada | Tiempo: 180 s Solución fresca. | 2,4,19,7 |
| Ataque electrolítico. | 1 gramo de Cr ₂ O ₃ 100 ml de agua destilada. | Tiempo: 90s Voltios: 3.5 | 2,7,3 |
| Acido oxálico. Ataque electrolítico. | 10 gramos de ácido oxálico en 100ml de agua. | Tiempo: 5 seg. Depende de la geometría de la probeta. Voltios: 5. | 7,3 |

Tabla 3: composición de los reactivos y variables empleadas durante los ataques químicos.

2.6.1 Groesbeck's

Este reactivo forma una película en la superficie de las probetas, haciendo que se observen los carburos. El color es un indicador de la composición, fases o elementos de una aleación, puesto que la película es el producto de una reacción química entre la superficie de la muestra y el reactivo. [3] Para el uso de estos reactivos es necesario poner la muestra con la superficie pulida hacia arriba, y de esta manera aplicar el reactivo para que tenga contacto con el oxígeno de la atmosfera. Para la aplicación de este reactivo se utilizó una jeringa con el

propósito de optimizar el uso del reactivo, es importante que este reactivo no entre en contacto con ninguna otra sustancia ya que al reaccionar por ejemplo con el agua adquiere una tonalidad verde, corroyendo el material y además disminuyendo la cinética de la reacción.

2.6.2 Ataque electrolítico con Acido oxálico

Al utilizar este reactivo se debe tener en cuenta la forma y el grosor de la probeta; estas variables son proporcionales al tiempo de ataque, es decir a menor grosor menor es el tiempo de exposición con el reactivo. Al finalizar el ataque en la muestra se forma una película de color blanco por lo cual es necesario lavar la muestra con abundante agua y secar con aire caliente. La potencia para el ataque electrolítico, es aplicada a la muestra usando una fuente externa. La muestra es introducida en la solución electrolítica, que contienen el reactivo.

La muestra fue unida a un alambre de cobre en un extremo, garantizando que existiera continuidad entre la probeta y el alambre de cobre. Se tomó como ánodo la muestra y como cátodo un electrodo de platino. Los ataques electrolíticos son empleados comúnmente para grabar fases específicas o bordes de grano. Son sencillos de usar, son generalmente seguros y generalmente producen mejores resultados que los ataques por inmersión no electrolíticos. [7]

2.6.3 Ataque electrolítico con Cr_2O_3

El uso de este ataque es similar al ataque realizado con ácido oxálico, es un ataque electrolítico como su nombre lo dice, el tiempo y la corriente de uso en el laboratorio están especificados en la tabla 3, fue realizado con un electrodo de Platino como cátodo [4]. Y se debe tener cuidado al momento de atacar, debido a que puede picar la muestra. Al finalizar el ataque se lava la muestra con agua y posteriormente se seca con aire caliente.

2.7 Registro fotográfico

El registro fotográfico se tomo con el microscopio óptico marca OLIMPUS GX 71 perteneciente al laboratorio de Materiales I, con diferentes aumentos de 50x hasta 2000x, nuestras muestras fueron tomadas empleando iluminación normal (campo claro) y filtros neutros para bajar el brillo generado por el rayo de luz incidente. También se puede emplear luz polarizada y contraste para definir mejor los colores de las imágenes.

RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

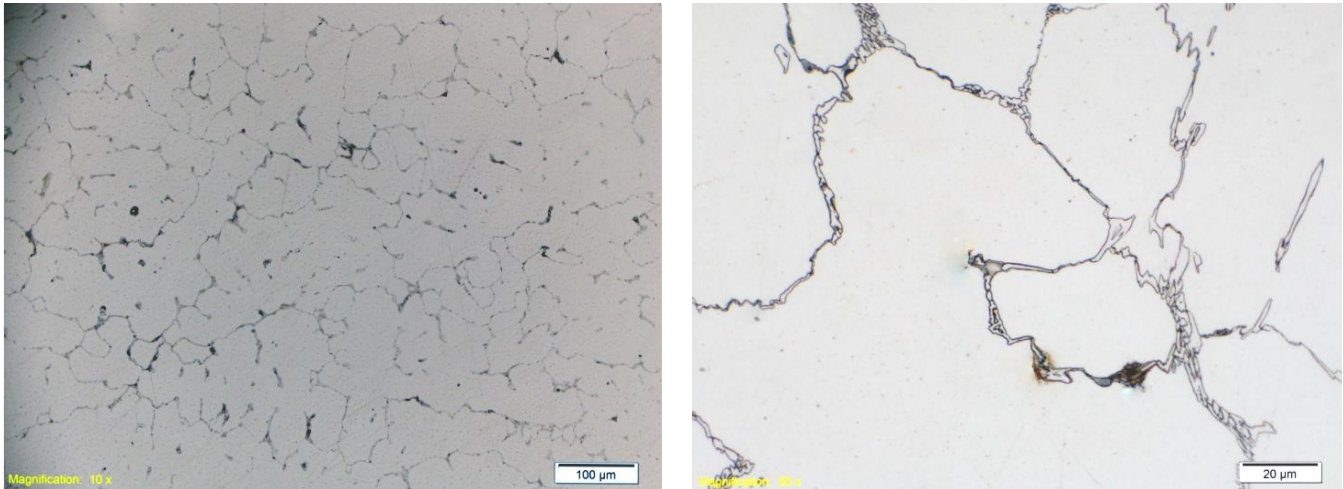
Las características estructurales asumidas por los aceros inoxidable austeníticos ASTM A297 grado HP- 40, por envejecimiento en servicio implican un cierto nivel de deterioro de las propiedades mecánicas. Dichas alteraciones no deben considerarse como daño teniendo en cuenta la aplicación de esos materiales en tubos de hornos de reforma, mientras que ellas no comprometan la funcionalidad del tubo, debido a que estas tuberías no están expuestas a esfuerzos de tensión o compresión.

A continuación, se presentaran las micrografías obtenidas con los diferentes ataques selectivos utilizados, así como los resultados arrojados por la difracción de rayos X, lo cual nos proporciona la validez del análisis metalografico realizado.

3.1 Muestra de acero HP-40 en estado nuevo (sin uso)

La observación micrográfica del material muestra la matriz austenítica libre de segundas fases. Obsérvese que los carburos primarios próximos a la descomposición eutéctica, están dispuestos entre las dendritas Fig. 8. Los tubos en estado nuevo, cuando no son maquinados internamente presentaran grietas de contracción, esos defectos de fundición no se propagan en servicio normal, pero dichos defectos son considerados indeseables porque implican un aumento de la superficie en contacto con el producto.

FIGURA 8: estructura de una probeta de acero HP con matriz austenítica en estado nuevo.



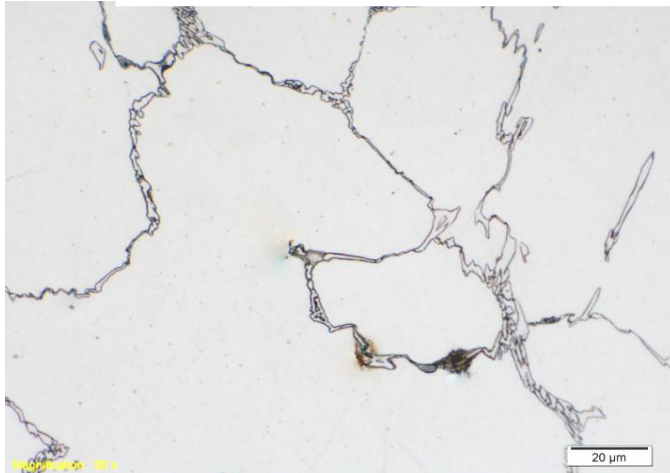
a)

b)

a) Se observa falta de uniformidad en el crecimiento de las dendritas debidas a fenómenos que se presentan durante la solidificación (200X). b) Se observa la precipitación de carburos primarios en los límites de las dendritas. (1000X). reactivo: Nital al 5%, (fuente autores).

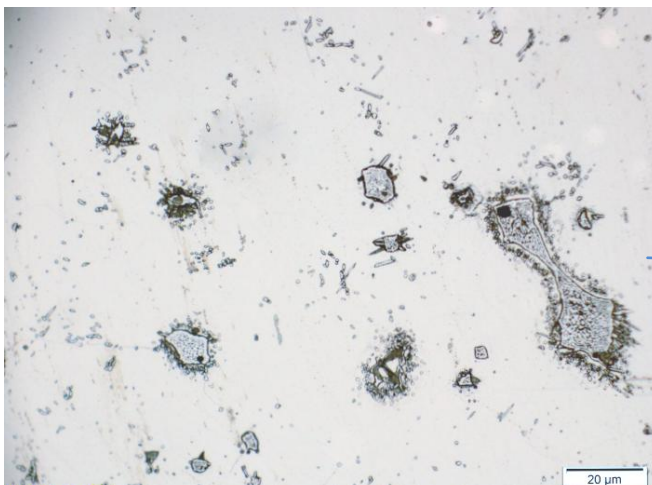
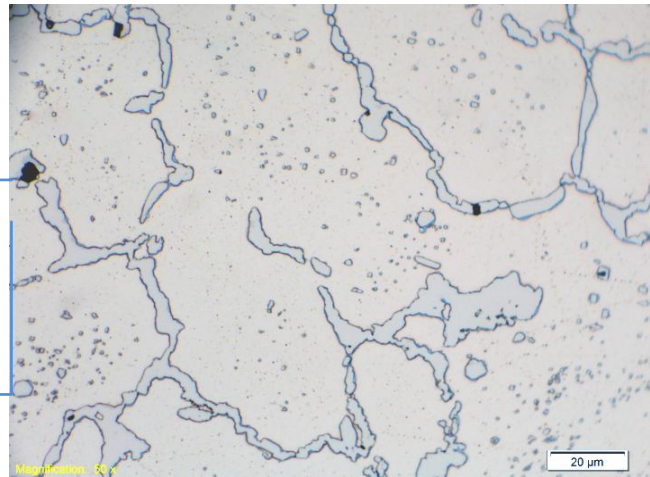
Para observar los cambios microestructurales de las muestras, producidos por la temperatura y tiempo al que fueron expuestas, se atacaron con Nital al 5%. Estas presentaron la evolución de diferentes carburos precipitados en el contorno de grano (Figura 9) donde la concentración de cromo y molibdeno es grande.

FIGURA 9: evolución microestructural del acero HP producido por el efecto de la temperatura y el tiempo.



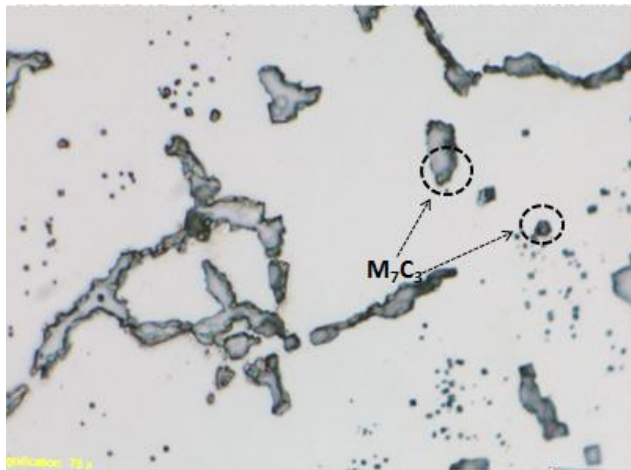
1. Estructura de una probeta de acero HP con matriz austenítica en estado nuevo, se puede ver la presencia de carburos primarios eutécticos en los límites de las dendritas. Reactivo: Nital al 5%. (1000X) (Fuente autores).

2. Estructura de una probeta de acero HP después de 66000 horas de operación a una temperatura entre 800 y 900 °C, la cual se modificó completamente con respecto a la presentada por el material en estado nuevo; el carburo eutéctico se ha transformado a carburo secundario. Reactivo: Nital al 5%. (1000X) (Fuente autores).



3. Estructura de una probeta de acero HP dañada en servicio (66000 horas aprox.) a una temperatura de 1300°C, la cual presenta cambios en su microestructura y agrietamiento debido a un sobrecalentamiento. Reactivo: Nital al 5%. (500X). (Fuente autores).

3.2 Muestra TSEC 861C2- 66000 horas de servicio a una T entre 800 y 900 °C



Se puede observar claramente en la micrografía el carburo M_7C_3 , el ataque electro-lítico fue usado para revelar este carburo ya que es oscurecido a un tono grisáceo; generalmente estos carburos están ubicados en el límite de grano aunque algunos se precipitan en el interior del grano.

Figura 10: muestra "TSEC 861C2" 66000 horas de servicio. Ataque electro-lítico con Cr_2O_3 . 1500X (fuente autores).

En la micrografía se puede identificar los carburos M_7C_3 , M_3C , M_6C que tomaron color negro, azul y amarillo respectivamente. El ataque se realizó con el reactivo Groesbeck.

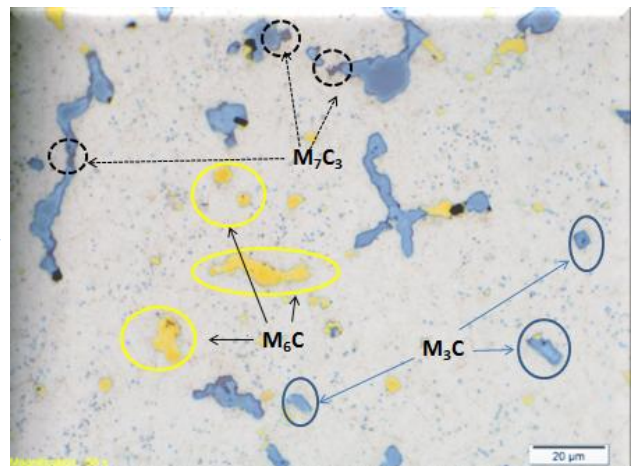
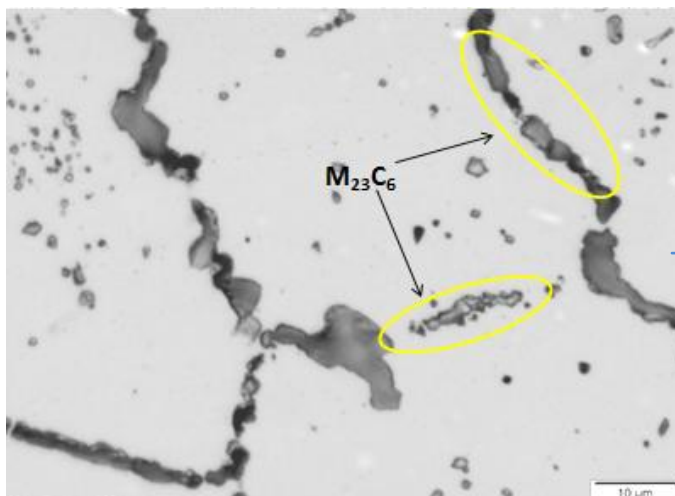


Figura 11: muestra "TSEC 861C2" 66000 horas de servicio. Ataque Groesbeck. 1000X (fuente autores).

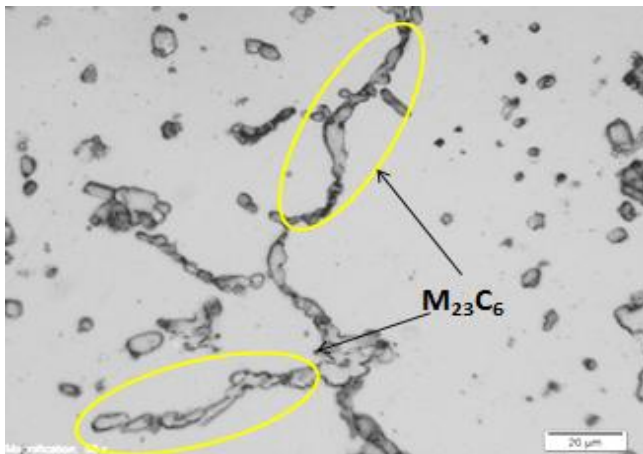


El ataque electro-lítico fue usado para revelar el carburo $M_{23}C_6$, el cual oscurece el carburo.

Figura 12: muestra "TSEC 861C2" 66000 horas de servicio. Ataque electro-lítico con ácido oxálico. 2000X (fuente autores).

En la probeta “A” (66000 horas de servicio a una T° entre 800 y 900 °C) se pudo observar la precipitación de carburos dispersos en toda la matriz austenítica, producto del envejecimiento al que fue sometido en servicio. Estos carburos se identificaron con la ayuda de ataques selectivos tales como el groesbeck que nos permitió identificar los carburos M_7C_3 , M_3C , M_6C .

3.3 Muestra “TSEC 862A1” - 66000 horas de servicio a una T°≈ 1000 °C



Se puede observar en la microestructura cadenas de carburos muy probablemente $M_{23}C_6$, en los bordes de grano y partículas finas de carburos dispersos en la matriz

Figura 13: muestra “TSEC 862A1” 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con ácido oxálico. 2000X (fuente autores).

Se observa la precipitación del carburo M_7C_3 , este carburo fue revelado utilizando el reactivo Groesbeck, este carburo es oscurecido por el reactivo. También se alcanza a revelar la precipitación de carburos M_3C , M_6C que son delineados y coloreados (azul y amarillo respectivamente), la mayoría de estos están ubicados en el límite de grano.

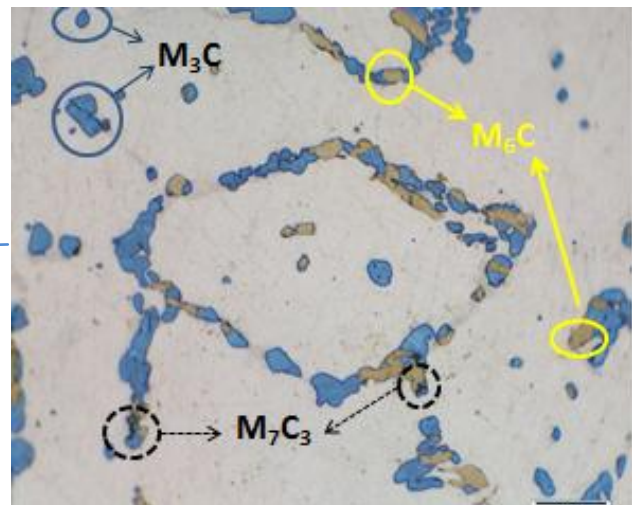
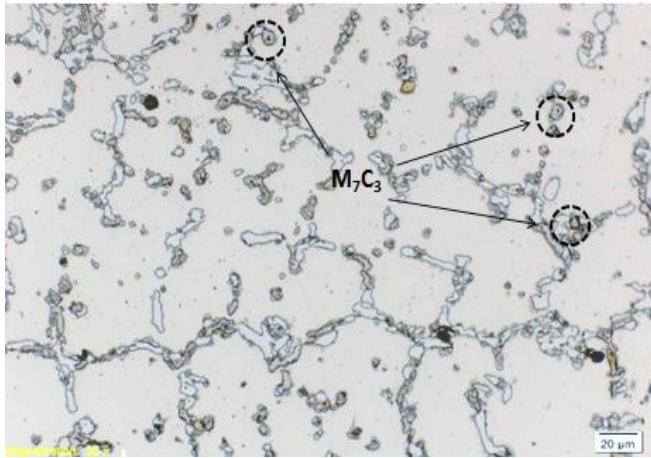


Figura 14: muestra “TSEC 862A1” 66000 horas de servicio. Ataque Groesbeck. 1000X (fuente autores).



Se observan bloques de carburos secundarios dispersos en la matriz austenítica, nuevamente aparecen precipitados finos de carburos en la matriz, así como vacíos de fluencia en el proceso de formación.

Figura 15: muestra "TSEC 862A1" 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con Cr_2O_3 . 500X (fuente autores).

3.4 Muestra "TSEC 861A1" - 66000 horas de servicio a una T° entre 800 y 900 $^\circ\text{C}$

Esta muestra se tomo de un tubo que opero por 66000 horas a temperaturas superiores a los 800 $^\circ\text{C}$ sufriendo 43 decoques a lo largo de su funcionamiento en servicio, y también paso por tres condiciones operacionales de emergencia sufriendo una obstrucción.

La Figura 16, presenta un aspecto típico del material cuando ha entrado en servicio, la observación micrográfica del material muestra la matriz austenítica y se puede ver que los carburos primarios, próximos a la descomposición eutéctica están dispuestos entre las dendritas, la morfología de esos carburos primarios se puede observar en la figura 16.a. Esta microestructura puede ser encontrada en las regiones más frías de las columnas de reforma envejecidas en servicio. Además de esto se pueden observar vacíos de fluencia a lo largo de toda la micrografía, cadenas de carburos M_{23}C_6 , en los bordes de grano, y por último se podrá ver con claridad la morfología del carburo tipo M_{23}C_6 .

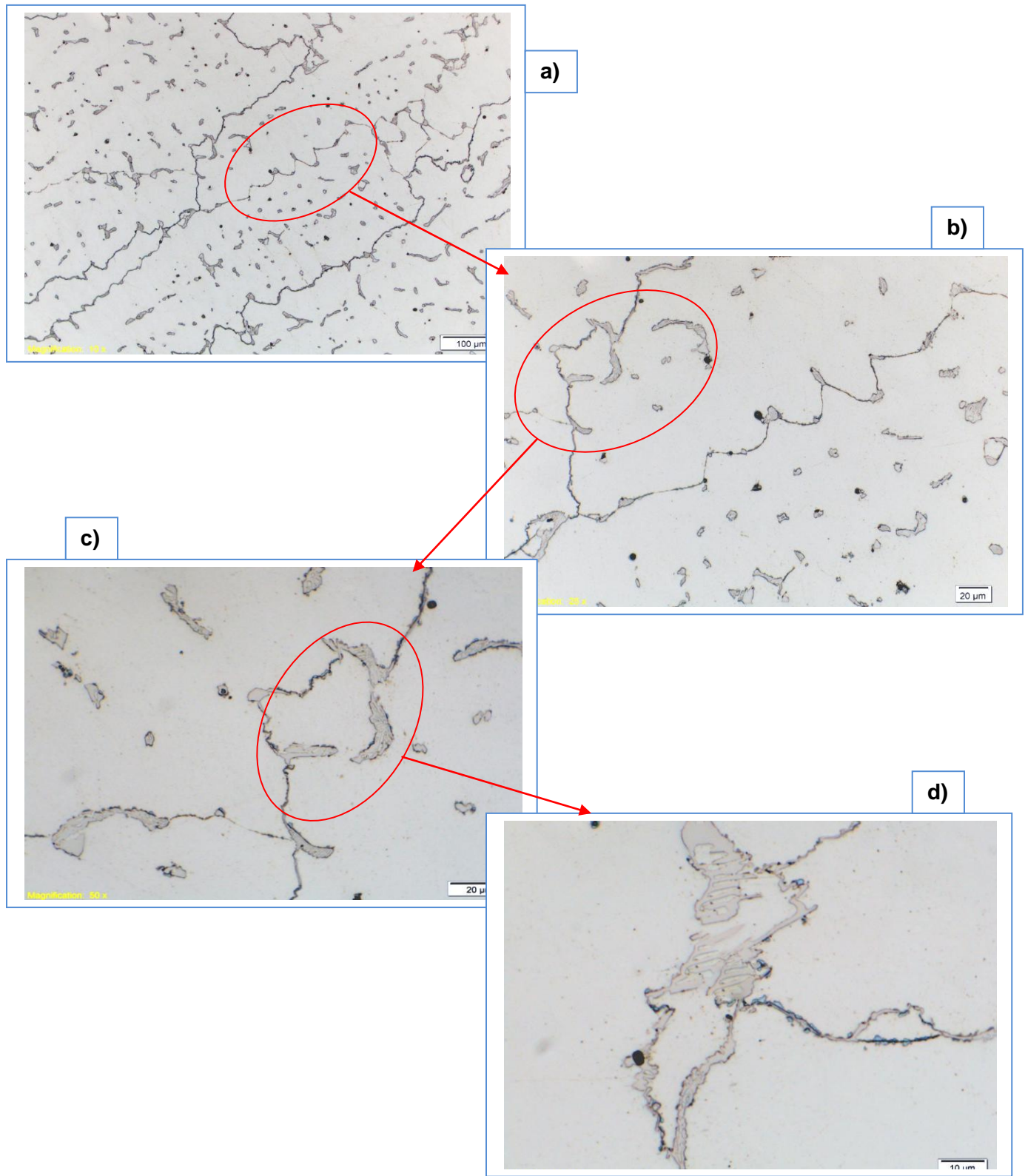
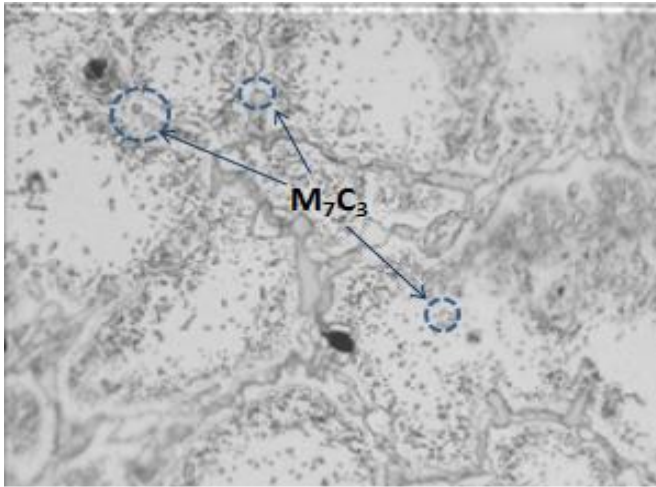


FIGURA 16: estructura de una probeta de acero HP con matriz austenítica con 66000 horas de servicio. a) se observan vacíos de fluencia a lo largo de toda la micrografía. (200X). b) cadenas de carburos $M_{23}C_6$, en los bordes de grano (500X). c) carburos primarios próximos a la descomposición eutéctica. (1000X). d) Morfología del carburo tipo $M_{23}C_6$. (1500X). Reactivo: ataque electroquímico con ácido oxálico. (Fuente autores).

3.5 Muestra TSEC 862C1 66000 horas de servicio a una $\text{°T} \approx 1000 \text{ °C}$



Estructura típica de los segmentos de los tubos en las columnas de reforma, matriz austenítica mostrando carburos secundarios en bloques y carburos secundarios de tamaño pequeño depositados en la matriz.

Figura 17: muestra "TSEC 862C1" 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con Cr_2O_3 . 1000X (fuente autores).

Se observan sensibles alteraciones en la microestructura con respecto a la muestra en estado nuevo; se revelaron carburos M_{23}C_6 con la ayuda del ataque electroquímico con ácido oxálico.

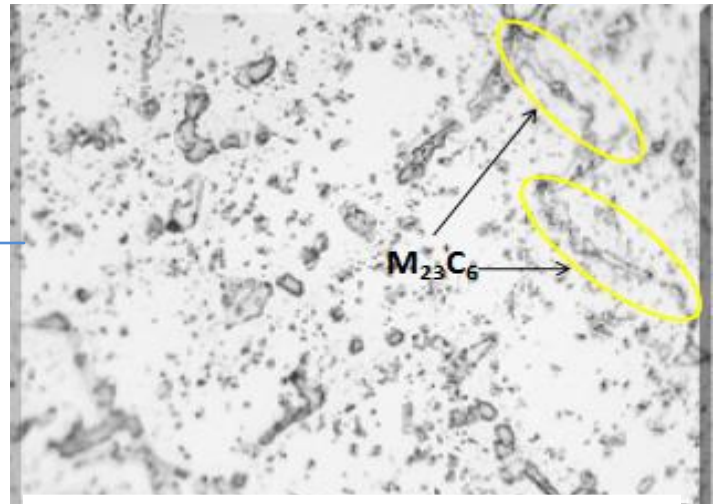


Figura 18: muestra "TSEC 862C1" 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con ácido oxálico. 1000X (fuente autores).

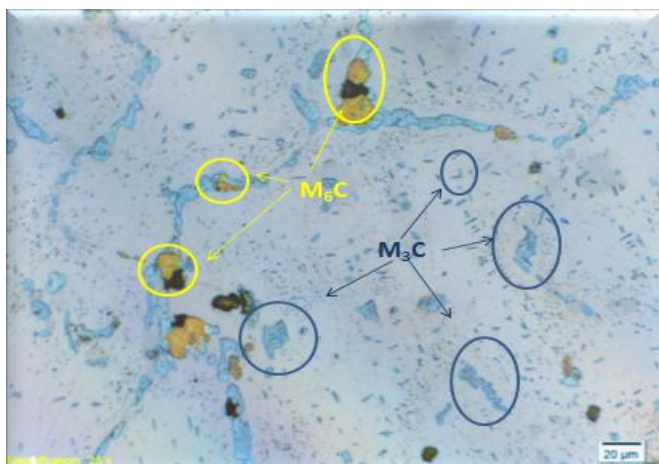


Figura 19: muestra "TSEC 862C1" 66000 horas de servicio. Reactivo: Groesbeck. 1000X (fuente autores).

Se observa la precipitación de los carburos M_7C_3 , M_3C , M_6C que tomaron color negro, azul y amarillo respectivamente. El ataque se realizó con el reactivo Groesbeck.

3.6 Muestra “TSEC 863A1” - 66000 horas de servicio sobrecalentada a una $T \approx 1300^{\circ}\text{C}$

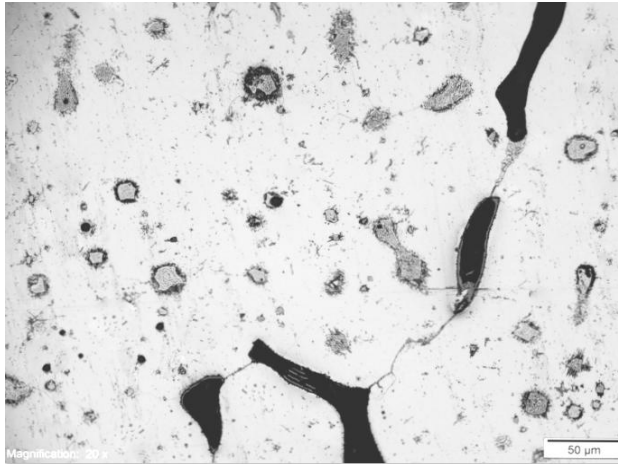


Figura 20: muestra “TSEC 863A1” 66000 horas de servicio. Ataque con Nital al 5%. 200X (fuente autores).

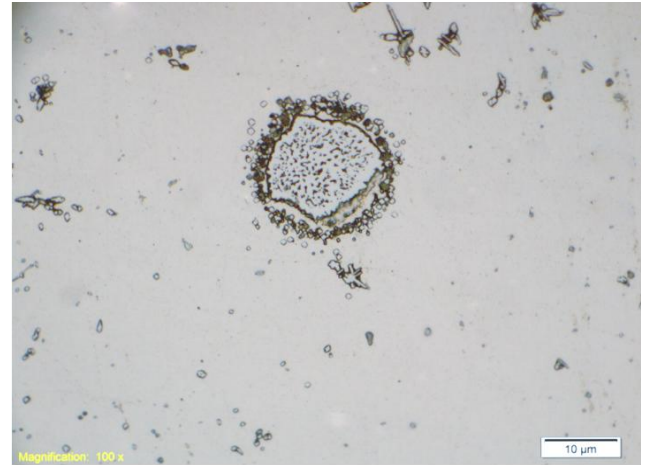


Figura 21: muestra “TSEC 863A1” 66000 horas de servicio. Ataque con Nital al 5%. 1000X (fuente autores).

En las figuras 20 y 21 se puede ver la microestructura del acero después de un sobrecalentamiento superior a 1300°C , en la cual se encuentran las microgrietas que se producen, estas microgrietas se propagan alcanzando en primer lugar la superficie interna del tubo y posteriormente la superficie externa ocasionando la fractura del tubo.

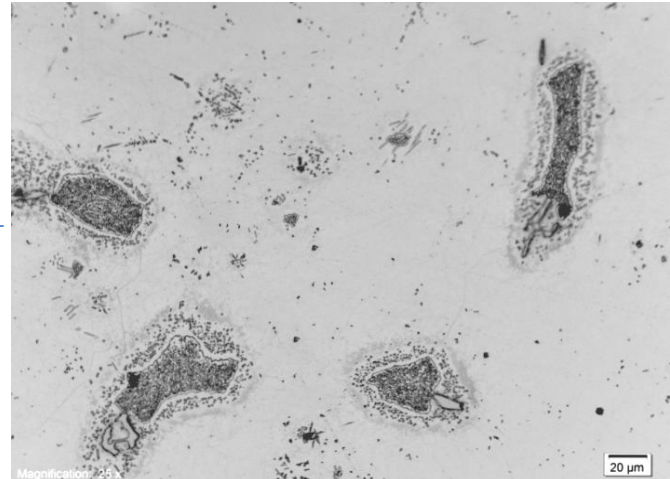


Figura 22: muestra "TSEC 863A1" 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con ácido oxálico. 500X (fuente autores).

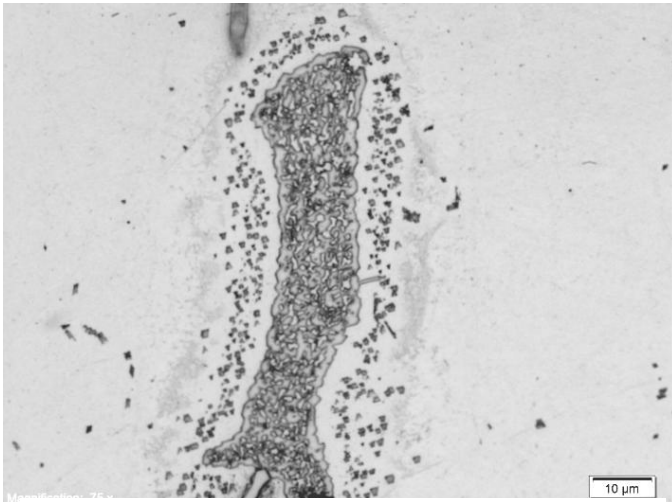


Figura 23: muestra "TSEC 863A1" 66000 horas de servicio. Ataque electrolítico con ácido oxálico. 500X (fuente autores).

En las figuras 22 y 23 podemos ver la microestructura resultante de un tubo que sufrió un sobrecalentamiento localizado superior a 1300 °C, de un tubo de reforma de acero HP, en la cual se ve una fusión de carburos que al volver a solidificar pasan a presentar morfología de plaquetas de gran tamaño, rodeadas en todo su contorno, por una serie de finos carburos, cambiando la estructura dendrítica original del material.

3.7 Muestra “soldada 317” - 65000 horas de servicio a una T° de 1000 °C

Esta muestra fue tomada de una de las juntas soldadas del tubo, para poder observar los cambios microestructurales que éste ha sufrido en dicha zona y así determinar el grado de envejecimiento y deterioro del tubo en esta región, encontrándose unas características estructurales de las cuales se espera un comportamiento dúctil, no existiendo ningún tipo de problema en el montaje de los tubos. Se tomó a una distancia aproximada de 2930mm desde el techo.

En las figuras 24, 25, 26, 27, 28,29 se observan los diferentes ataques selectivos realizados a esta muestra a diferentes aumentos.

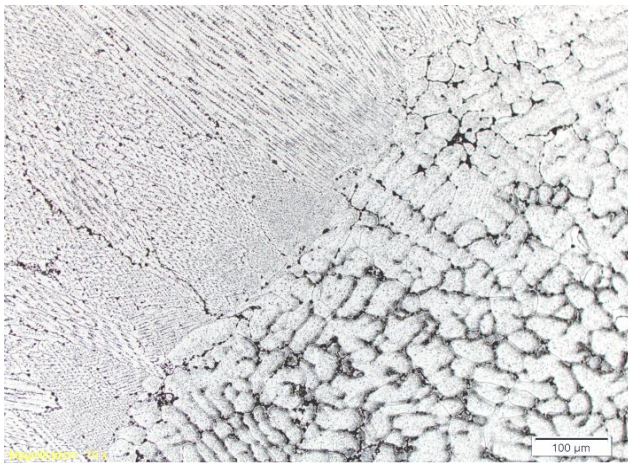


Figura 24: Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (200X). Reactivo: Cr_2O_3 . (Fuente autores).

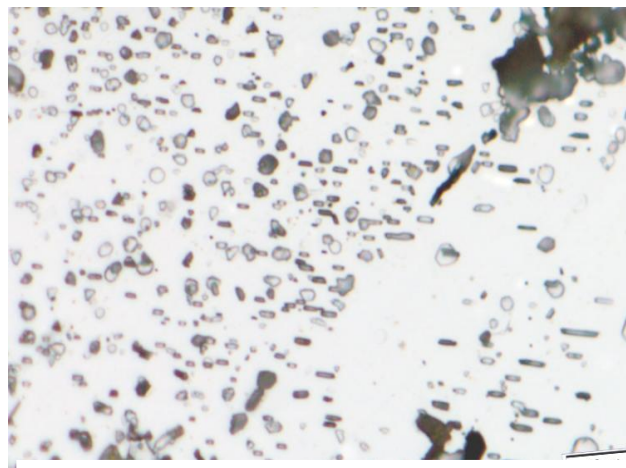


Figura 25: Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (2000X). Reactivo: Cr_2O_3 . (Fuente autores).

se logran diferenciar dos zonas de manera clara, una perteneciente al metal de soldadura y otra perteneciente al metal de base en el cual se aprecian carburos M_7C_3 , que es oscurecido a un tono grisáceo, se realizo con ataque electrolítico de Cr_2O_3 .

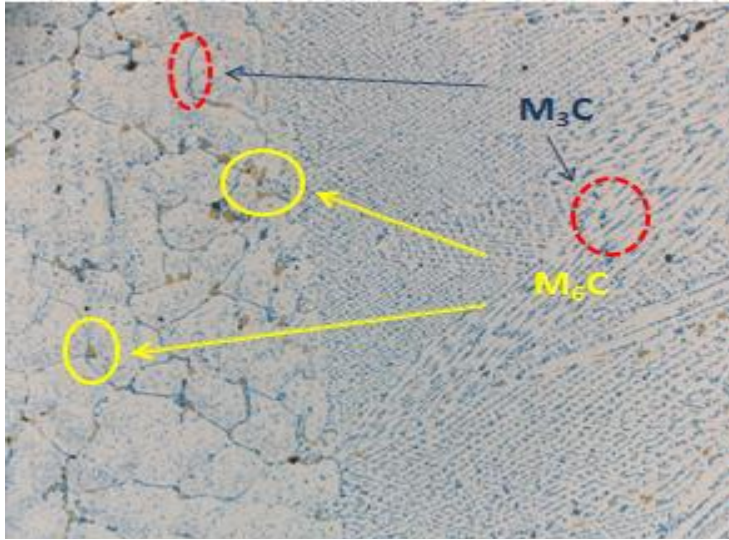


Figura 26: Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (200X). Reactivo: Groesbeck. (Fuente autores).

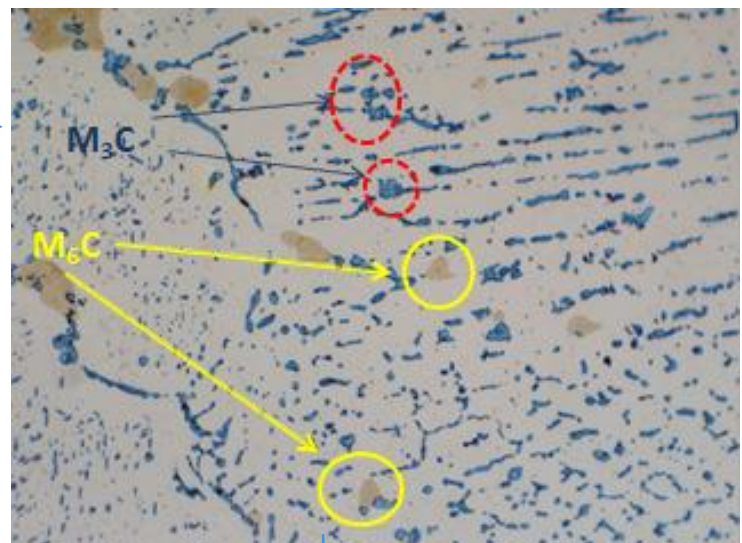


Figura 27: Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (2000X). Reactivo: Groesbeck. (Fuente autores).

Se puede observar claramente en las figuras 26 y 27 que tanto en el metal base como en el metal de soldadura ocurre la precipitación de carburos M_3C , que son delineados y coloreados de color azul, así como carburos tipo M_6C que toman una tonalidad amarilla, estos carburos se identificaron con la ayuda del ataque selectivo con el reactivo Groesbeck.

Figura 28: Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (200X). Reactivo: acido oxálico. (Fuente autores).

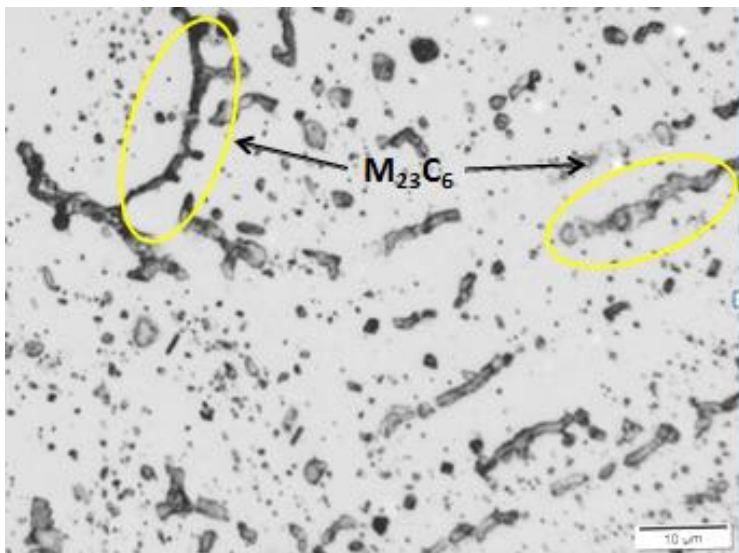
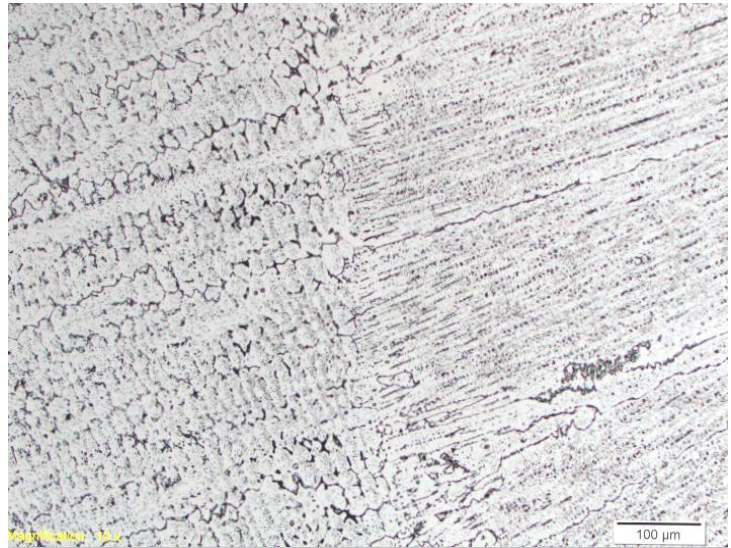


Figura 29: Muestra soldada con 65000 horas de servicio. (2000X). Reactivo: acido oxálico. (Fuente autores).

Se evidenciaron dos zonas, la zona del metal de base (izquierda en ambas figuras) donde se identifican carburos $M_{23}C_6$, y este se encuentra en el contorno de los granos, y la zona de metal de soldadura (derecha en ambas figuras) donde aunque también se evidencian carburos $M_{23}C_6$, estos se encuentran en una misma dirección debida al flujo de calor en el momento de soldar el tubo.

3.8 Difracción de rayos X

A continuación se presentan los resultados arrojados por la difracción de rayos X, la cual nos proporciona un valioso aporte en la realización del proyecto y a su vez nos da la validez del análisis metalográfico realizado.

3.8.1 Preparación y Montaje de las muestras

El espécimen seleccionado de cada muestra metálica fue montado en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

3.8.2 Toma de datos de difracción

Se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría Da Vinci bajo las siguientes condiciones:

| | |
|--------------------------|-----------------|
| Voltaje | 40(kV) |
| Corriente 30 | 30(mA) |
| Rendija de Divergencia | 0.6mm |
| Rendijas Soller Primario | 2.5° |
| Muestreo | 0.01526° 2theta |
| Rango de Medición | 10-90° 2theta |
| Radiación | CuK α 1 |
| Filtro | Níquel |
| Detector Lineal | LynxEye |
| Tipo de barrido | A pasos |
| Tiempo de muestreo | 0.4 segundos |

Tabla 4. Condiciones iniciales del difractómetro de rayos X

3.8.3 Tipo de Análisis

Se realizó un análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra, mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

3.8.4 Resultados

3.8.4.1 Muestra TSEC 861C2 entre °T 800 y 900 °C

| Fase | No. tarjeta | Nombre |
|-------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Cristalinos | Fe, C | 000-23-0298 Austenita |
| | (Cr, Fe) ₂₃ C ₆ | 000-58-0762 Carburo de hierro, Cromo |
| | Mo ₂ C | 010-71-6029 Carburo de Molibdeno |
| | Fe ₃ C | 000-34-0001 Cohenita |
| | Cr ₇ C ₃ | 010-89-5902 Carburo de Cromo |

Tabla 5. Resultados encontrados en la muestra TSEC 861C2 luego de la difracción de rayos X

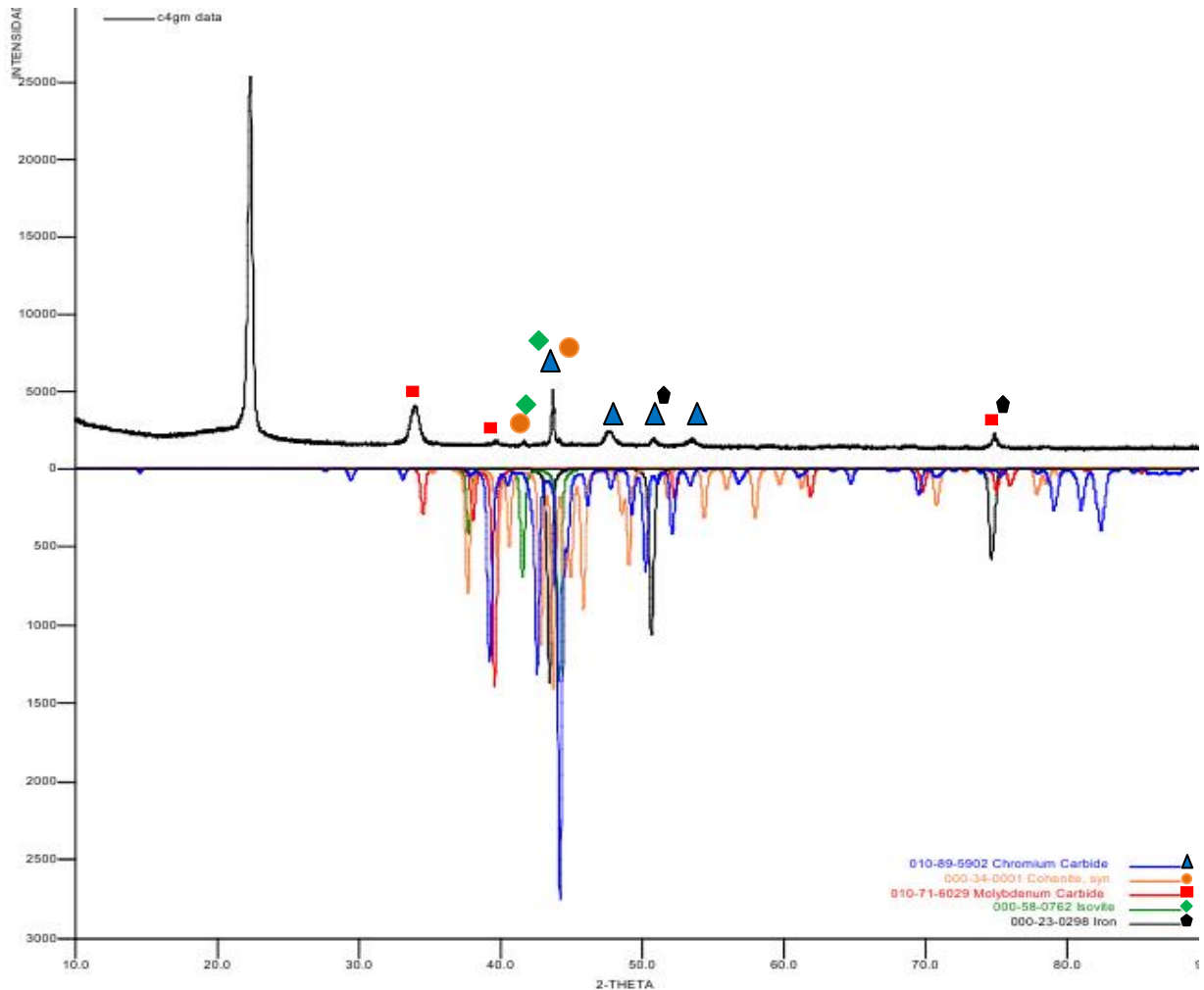


Figura 30. Resultados arrojados por la muestra TSEC 861C2 luego de la difracción de rayos X

3.8.4.2 Muestra TSEC 863A1 °T ≈1300

| Fase | No. tarjeta | Nombre | |
|-------------|---|-------------|------------------------------|
| Cristalinos | Fe, C | 000-23-0298 | Austenita |
| | Cr ₂₃ C ₆ | 010-75-2661 | Carburo de Cromo |
| | MoC | 000-06-0546 | Carburo de Molibdeno |
| | Fe ₃ C | 010-89-3689 | Cohenita |
| | (Mo _{0.5} Nb _{0.5})C _{0.82} | 010-74-5549 | Carburo de Molibdeno, niobio |
| | Cr ₇ C ₃ | 000-36-1482 | |

Tabla 6. Resultados encontrados en la muestra TSEC 863A1 luego de la difracción de rayos X

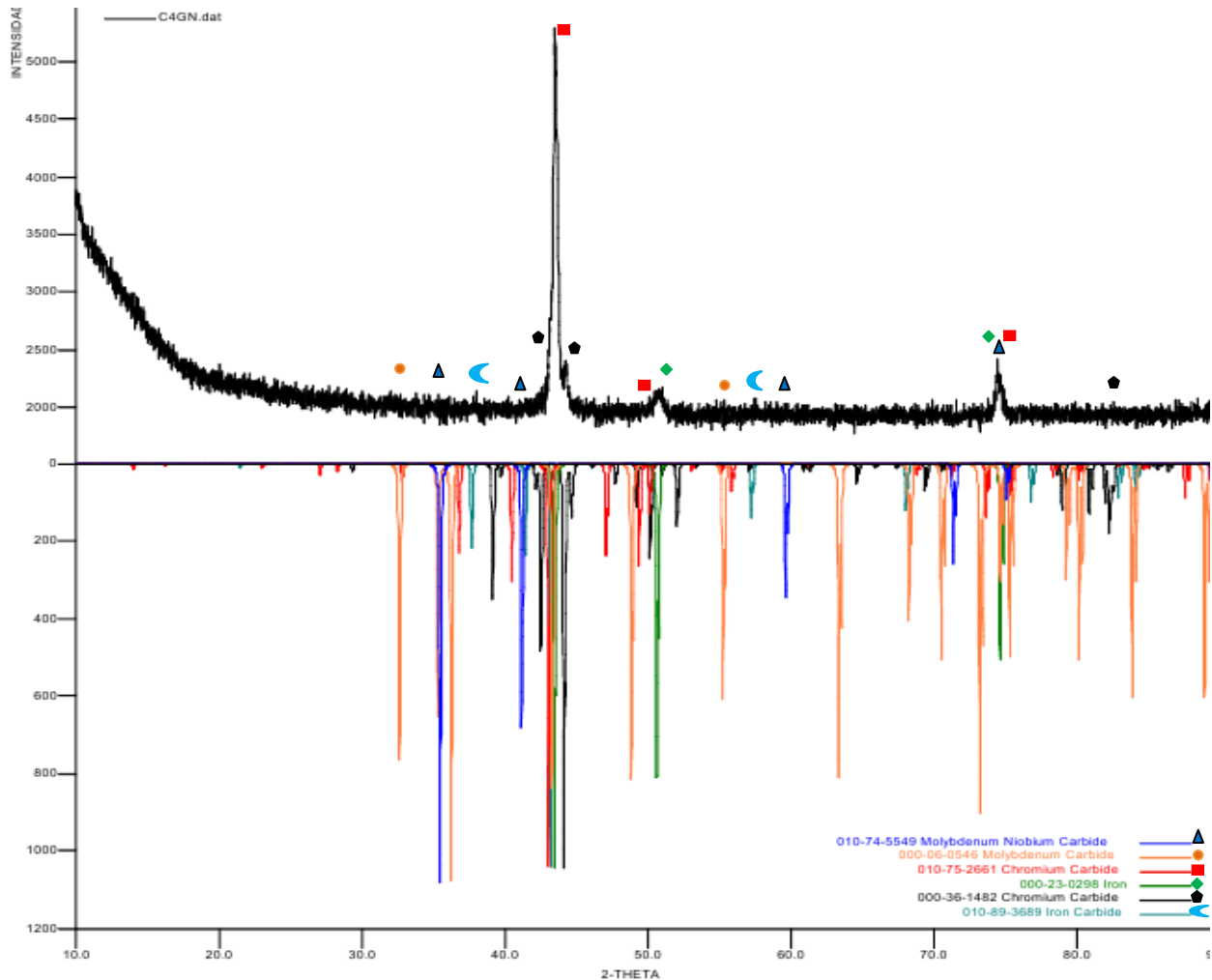
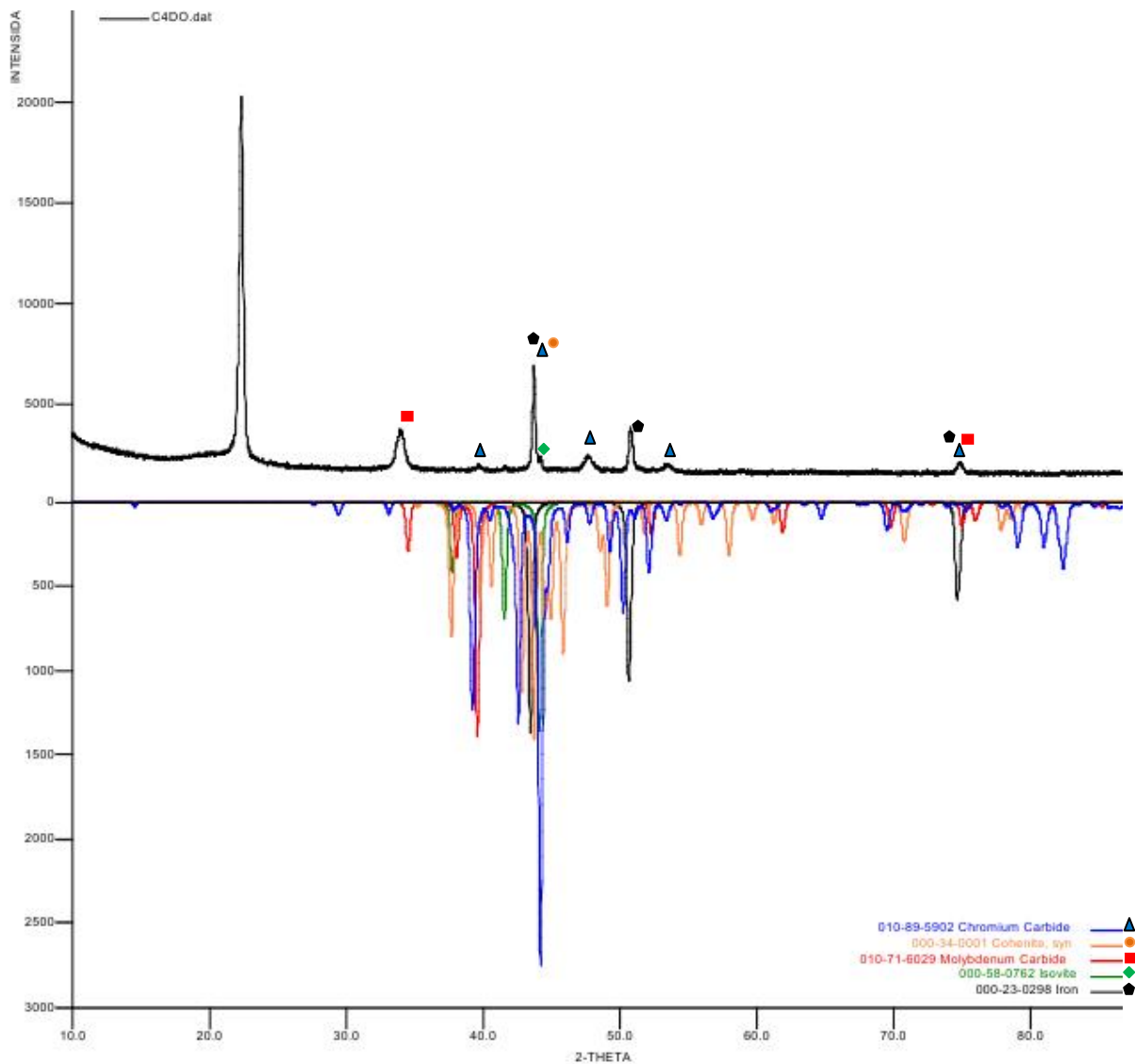


Figura 31. Resultados arrojados por la muestra TSEC 863A1 luego de la difracción de rayos X

3.8.4.3 Muestra TSEC 862C1 °T≈ 1000°C

| Fase | No. tarjeta | Nombre |
|-------------|---------------------------------------|--------------------------|
| Cristalinos | Fe, C | Austenita |
| | (Cr, Fe) ₂₃ C ₆ | Carburo de Hierro, Cromo |
| | Mo ₂ C | Carburo de Molibdeno |
| | Fe ₃ C | Cohenita |
| | Cr ₇ C ₃ | Carburo Cromo |

**Tabla 7. Resultados encontrados en la muestra TSEC 862C1
 luego de la difracción de rayos X**

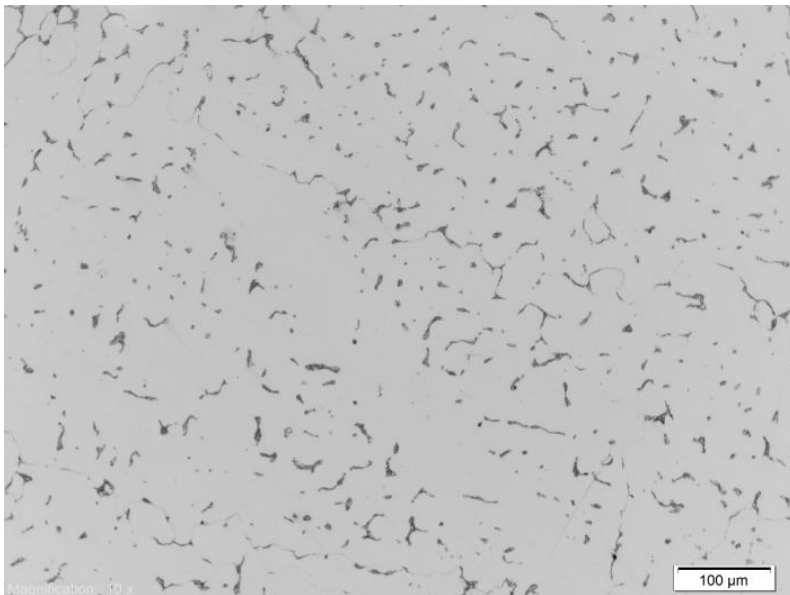


**Figura 32. Resultados arrojados por la muestra TSEC 862C1
 luego de la difracción de rayos X.**

3.9 Evaluación de los vacíos de fluencia

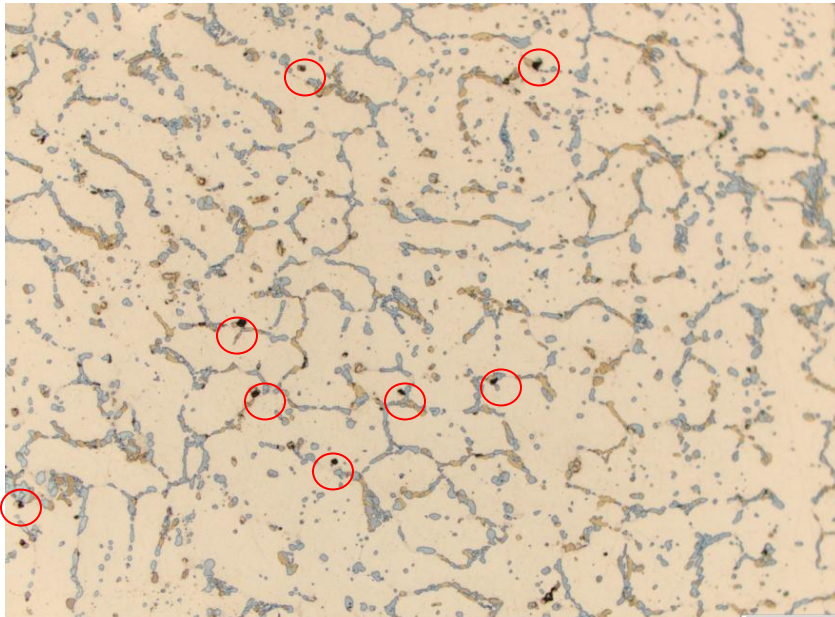
3.9.1 Vacíos presentes en los tubos

Los vacíos de fluencia se analizaron de acuerdo a los cinco niveles de daño que se basan en la clasificación adoptada por Neubauer y Wedel, estos vacíos tienen la forma de anillos que están dispuestos inicialmente en los límites dendríticos (Figura 33), y se encuentran aproximadamente a un tercio desde la superficie interna. Luego observamos que su alineación sigue una dirección normal a la tensión de tracción principal (Figura 34). Las microgrietas que se desarrollan se propagan a la superficie interna para producir fugas (Figura 35). La experiencia ha demostrado que el proceso es lo suficientemente lento y que una previsión efectiva de la vida restante puede ser hecha por una sencilla metalografía cualitativa aplicada a las secciones transversales de una muestra extraída del tubo.



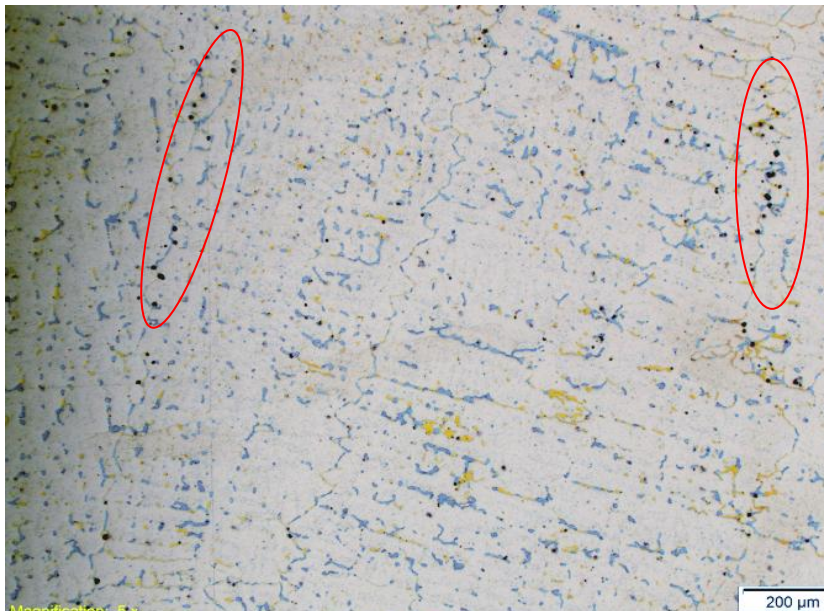
Nivel A: vida consumida un 0%
Ausencia total de vacíos de fluencia.

Figura 33: Análisis del daño por los vacíos de fluencia. Probeta en estado nuevo (sin uso), ataque electrolítico con ácido oxálico, 200X (fuente autores).



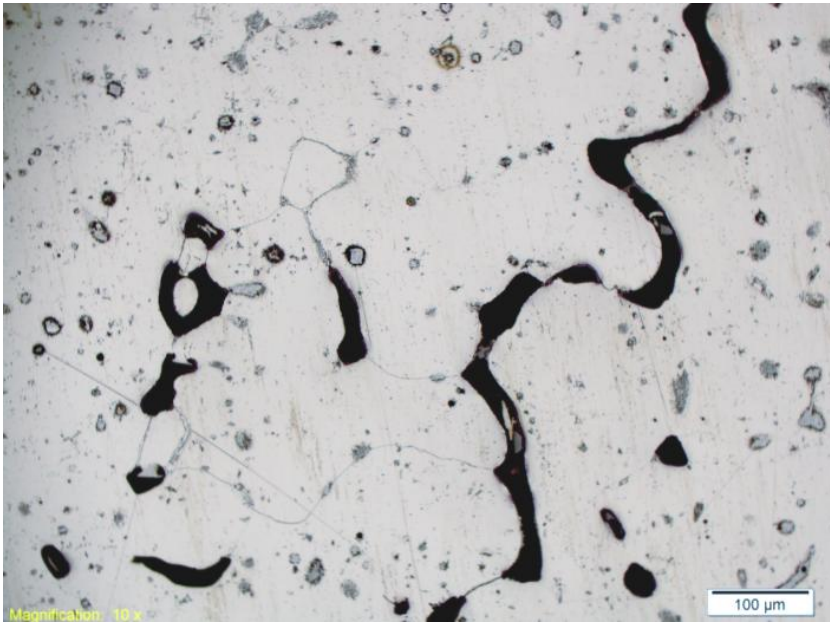
Nivel B: Vida consumida un 30%
Se observan vacios ampliamente distribuidos pero que no están alineados.

Figura 34: Análisis del daño por los vacios de fluencia. Muestra "TSEC 862A1" 66000 horas de servicio. Ataque Groesbeck. 200X (fuente autores).



Nivel C: Vida consumida un 50%
Se observa que los vacios están alineados, pero no vinculados.

Figura 35: Análisis del daño por los vacios de fluencia. muestra "TSEC 861C2" 66000 horas de servicio. Ataque Groesbeck. 200X (fuente autores).



Nivel E: Vida extinta

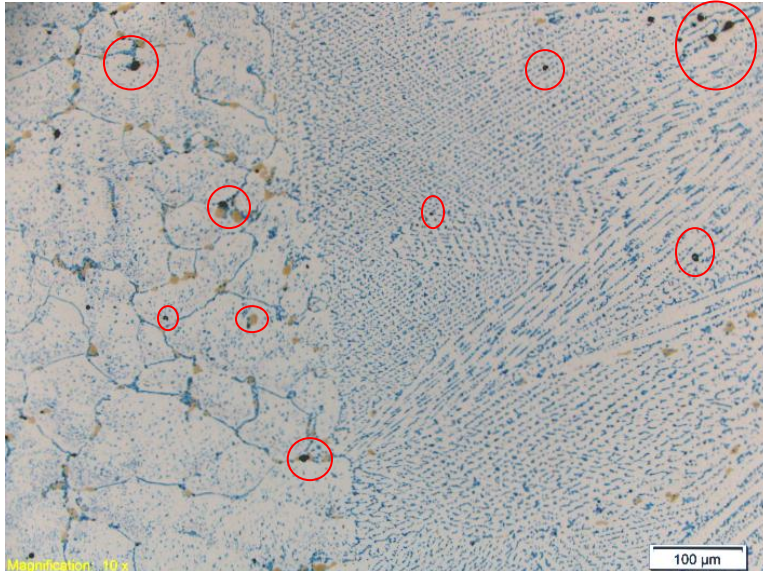
Presenta grietas que se aproximan o exceden la profundidad de 2/3 del espesor de la pared.

Figura 36: Análisis del daño por los vacíos de fluencia. Muestra "TSEC 863A1" 66000 horas de servicio. Ataque con Nital al 5%. 200X (fuente autores).

Encontramos que el material a temperaturas de trabajo, presenta una rápida evolución de las fases que interfieren con su comportamiento mecánico. Así a largos tiempos de exposición hacen que la matriz sufra una precipitación de carburos secundarios finos y finalmente la tensión aplicada puede introducir daños bajo la forma de vacíos.

3.9.2 Vacíos presentes en la junta soldada

Cuando la vida de la columna de reforma está limitada por la propagación de grietas de fluencia en las soldaduras, los tubos que son más propensos a los daños son los más cercanos a la parte superior de la cámara de irradiación, debido a que es allí donde se encuentran ubicados los quemadores.



Nivel B: Vida consumida un 30%

Se observan vacíos ampliamente distribuidos pero que no están alineados.

Figura 37: Análisis del daño por los vacíos de fluencia. Muestra junta soldada con 65000 horas de servicio. (200X). Reactivo: Groesbeck. (Fuente autores).

En la mayoría de los casos, la vida útil de las uniones soldadas está limitada por la propagación de grietas en el plano de la soldadura y se extiende dentro del metal depositado. El agrietamiento también podría observarse en la zona afectada por el calor y esto también puede ser un factor limitante. Sólo en raras ocasiones la vida de la junta es limitada por las grietas transversales al depósito de soldadura, ubicadas a lo largo del eje del tubo, y que se extienden en el metal base de la junta.

PROCEDIMIENTO DE INSPECCIÓN PARA EVALUAR EL GRADO DE ENVEJECIMIENTO DE LOS TUBOS DE COLUMNAS DE REFORMA DE ALEACIÓN HP-40.

El siguiente procedimiento se realiza basado en que los cambios en la microestructura son indicaciones útiles de la temperatura de la pared real, y que ellos pueden ser evaluados por la metalografía destructiva más convencional aplicada a las secciones transversales de un tubo de horno reformador sacrificado.

4.1 Objetivo

Evaluar el grado de envejecimiento que presentan los tubos en columnas de hornos de reforma con el fin de determinar hasta qué punto es posible recuperar dichos tubos para una posible reutilización para extender su tiempo de vida en servicio.

4.2 Aplicación

Este procedimiento es aplicable a columnas de reforma coladas por centrifugación en aceros ASTM A297 grado HP- 40.

4.3 Procedimiento

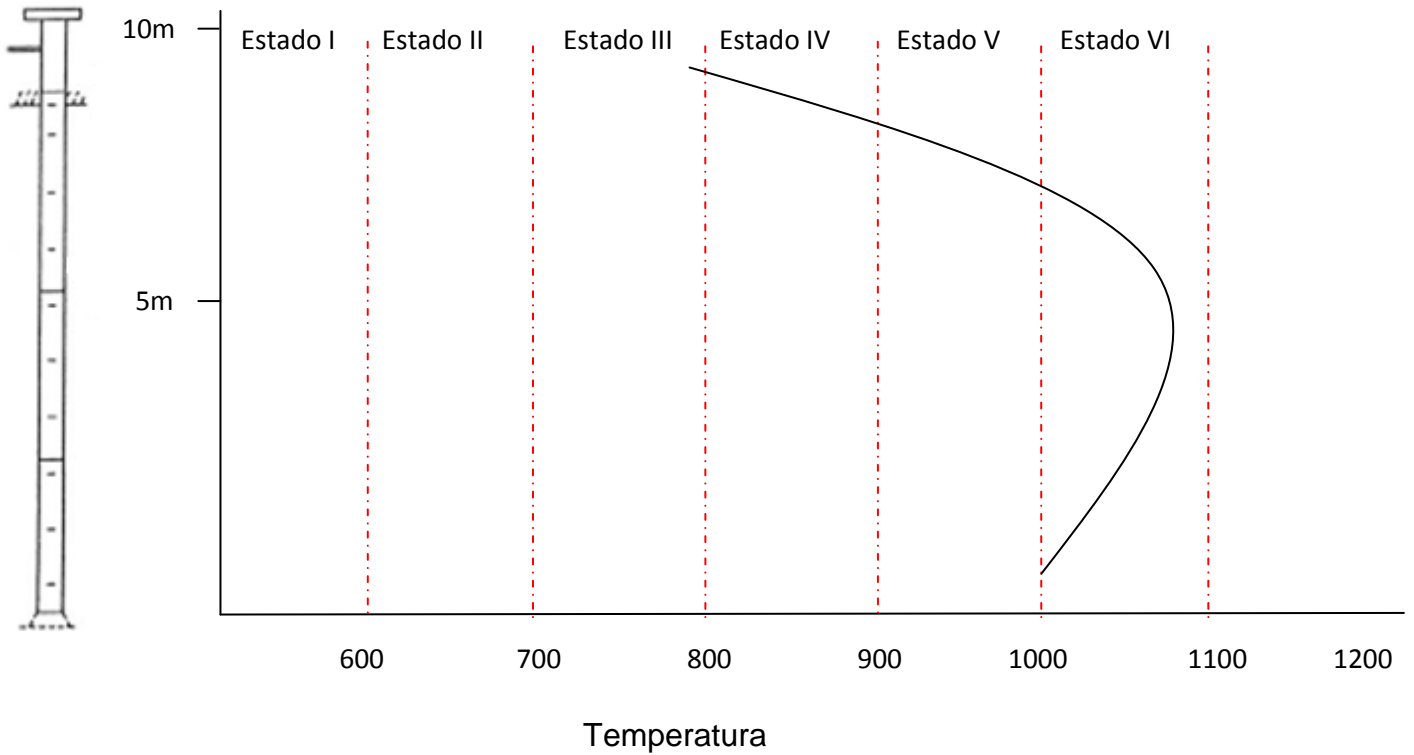
1. Se debe seleccionar un tubo representativo de la batería de tubos reformadores del horno para tomar las respectivas muestras.
2. Se toman muestras de 2" a 3" de las secciones donde la temperatura del tubo es más relevante (Generalmente son muestras transversales de la entrada, el centro y la salida del tubo) para tomar muestras pequeñas y montarlas en resina epóxica.
3. Realizar un análisis metalográfico con ataques selectivos para identificar con exactitud los carburos que están presentes en las diferentes muestras tomadas en el paso 2.

4. Dibujar una curva representativa según se obtuvieron los resultados metalográficos, donde:

| Estado de envejecimiento | Carburos que precipitan |
|--------------------------|---|
| Estado I | no se detectan cambios microestructurales con microscopía de luz |
| Estado II | Los carburos primarios tienden a coalescer y hay nucleación de carburos secundarios en el interior de la matriz de austenita, precipitando primero a lo largo de los bordes de los brazos dendrita. |
| Estado III | Los carburos primarios se transforman por completo de una morfología eutéctica para formar bloques compactos, y los carburos secundarios muy finos se dispersan por toda la matriz. |
| Estado IV | La morfología de los carburos primarios estabiliza y se unen los carburos secundarios. |
| Estado V | Se observan coalescencia de grandes carburos secundarios, Su número es mucho menor que a temperaturas inferiores. |
| Estado VI | carburos secundarios desaparecen y la matriz de austenita tiene una apariencia similar a la condición de colada |

Tabla 8. Criterio para evaluar el estado de envejecimiento de un tubo de horno de reforma de aleación HP-40

4.4 Curva representativa de las probetas usadas en el presente proyecto



V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Los carburos que resultan del proceso de envejecimiento de los tubos fundidos por centrifugación en aceros inoxidable austeníticos del tipo HP-40 a temperaturas usuales de operación de los hornos de reforma, no comprometen la integridad de esos equipos y no deben por consiguiente ser interpretados como defectos.
- Encontramos que entre 800 y 900 ° C los carburos primarios se transforman a los carburos secundarios. Debido a la difusión del carbono hacia los carburos primarios.
- Para el material expuesto a temperaturas entre 900 y 1000 ° C, se observa coalescencia de grandes carburos secundarios, y su número es mucho menor que a temperaturas inferiores.
- Las observaciones de las transformaciones microestructurales de los aceros del tipo discutido indican que los cambios iniciales en la microestructura tienen lugar de una forma relativamente rápida a un nivel de temperatura dada (dentro de unos pocos miles de horas) y que posteriormente la magnitud del cambio con el tiempo se hace pequeña.
- Un examen metalográfico realizado con ataques selectivos, es un método eficaz para la evaluación del estado del tubo de reforma ya que permite identificar el proceso dominante de acumulación de daños en servicio, teniendo especial cuidado en que las muestras observadas sean representativas del estado general del equipo.
- las zonas del tubo que se encuentran a las temperaturas más altas de operación, se caracterizan por la presencia de vacíos de fluencia en los límites de grano que son producto de una acumulación de daño por fluencia lenta.

- La aparición de vacíos de fluencia no compromete la integridad del equipo, pero sí nos indica que se está iniciando la extinción de la vida residual del tubo.
- Las características microestructurales encontradas en las secciones de los tubos expuestos a las temperaturas de operación menos severas, tendrían la posibilidad de ser reutilizadas en el montaje por soldadura de nuevos tubos, reduciendo de gran manera los costos operacionales.
- La vida útil de las uniones soldadas está limitada por la propagación de grietas en el plano de la soldadura, producidas por efecto del envejecimiento, ya que estas se extienden dentro del metal depositado.
- La aparición de vacíos de fluencia en la junta soldada, también puede observarse en la zona afectada por el calor y aunque no comprometen la funcionalidad del tubo, a medida que aumentan estos, también pueden llegar a ser un factor limitante.
- Con la ayuda de la difracción de rayos X realizada a las diferentes muestras, logramos encontrar los diferentes carburos vistos con el análisis metalográfico con lo cual se da validez al presente proyecto.

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] ABDUL WAHAB. AZMI, Three Dimensional Analysis of Creep Void Formation in Steam Methane Reformer Tubes, Tesis de Doctorado, University of Canterbury 2007.
- [2] ACUÑA G. MAURICIO, FUENTES A. DIEGO E, Daño en Tubería de Hornos de Reforma Catalítica, Tesis de pregrado Universidad Industrial de Santander, 1994.
- [3] AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM E3-01, 2007.
- [4] AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, United States, ASTM E 407 – 07.
- [5] AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS, Standard specifications for steel casting, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, heat resistant for general applications ASTM A297-10.
- [6]. ANÁLISIS DE IMAGEN SOBRE ACEROS AUSTENITICOS CARBURIZADOS. Iosu Mutilva Martínez de Morentin, Javier Fernández Carrasquilla. Pamplona. 2011.
- [7] ASM, Metallography and Microstructures, Metals Handbook, v.9, Metals Park, Ohio, 1992.
- [8] B. Neubauer and V. Wedel, "Residual Life Estimation of Creeping Components by Means of Replicas," in ASME International Conference on Advances in Life Prediction Methods, eds. D.A. Woodford and J.R. Whitehead. New York, NY: ASME, 1983, pp. 353–356.
- [9] BAKER, R., NUTTING, J. "The tempering of 2.25Cr{1Mo steel after quenching and normalising", Journal of the Iron and Steel Institute, 1959.
- [10] CASTAÑEDA ANDRADE JESUS DAVID. Conceptos de Daño por Fluencia, facultad de ingeniería, Universidad del VALLE, Marzo de 1989. Pág. 124-143

- [11] “8º CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIERIA MECANICA”. [EN LÍNEA]< <http://congreso.pucp.edu.pe/cibim8/pdf/15/15-78.pdf>> (Cusco, 23 al 25 de Octubre de 2007).
- [12] CYTED-IBEROEKA, Conceptos a considerar en el Comportamiento y la Aptitud en servicio, Montevideo junio del 2008.
- [13] D. ALESSIO, C LANZ, A. JUAN, L. MORO, A. PICASSO, Microestructura y Propiedades a Altas Temperaturas en el Acero HP, Departamento de Ingeniería y Física – Universidad Nacional del Sur, Departamento de Mecánica – Bahía Blanca – Universidad Tecnológica Nacional.
- [14] I. Le May, and T.L. da Silveira, “REFORMER FURNACES: MATERIALS; DAMAGE MECHANISMS; AND ASSESSMENT” Rio de Janeiro, Brasil pages 80-113. 2006.
- [15] I. Le May, T.L. da Silveira, and C.H. Vianna, “Criteria for the Evaluation of Damage and Remaining Life in Reformer Furnace Tubes”, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 66 (1996), pp. 233–241.
- [16] Metallography and Microstructures was published in 1985 as Volume 9 of the 9th Edition Metals Handbook. With the fifth printing (1992), the series title was changed to ASM Handbook. The Volume was prepared under the direction of the ASM Handbook Committee.
- [17] RIGUEIRA, G., ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE AÇOS 2,25Cr-1Mo COM ESTRUTURA FERRITAPERLITA E FERRITA-BAINITA A PARTIR DA QUANTIFICAÇÃO DE CARBONETOS, Tesis de Maestría Universidad Federal de Rio de Janeiro, Julio de 2010, Págs. 1-25.
- [18] SIQUEIRA, M.H.S., Caracterização de juntas soldadas de tubos de aço 5Cr-1/2Mo novas e envelhecidas em serviço. Tese de MSc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 1997.
- [19] Study of Selective Etching of Carbides in Steel Buehler Ltd, Lake Bluff, Illinois, Polzunov Central Boiler and Turbine Institute, St. Petersburg, Sandia National Laboratory, Albuquerque, New Mexico.

[20] THOMSON, R., BAHADESHIA, H. \Changes in chemical composition carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel - part 1 Bainitic microstructure", Materials Science and Technology, v. 10, 1994.

[21] THOMSON, R., BAHADESHIA, H. \Changes in chemical composition carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel - part 2 mixed Microstructure", Materials Science and Technology, v. 10,1994.

[22] TIM HILL, Automated Inspection, Fitness for Service, and Remaining Life Assessment of Reformer Heater tubes, The 2009 API Inspector Summit.

[23] TITO LUIZ DA SILVEIRA TSEC 01 -12 – 64 de Tito Silveira engenharia e consultaría Ltda Rua Couto Magalhães, Rio de janeiro Brasil. Ed digital PDF 2011.

[24] URIBE. P. IVAN, CASTAÑEDA. JESUA .D, DE SOUZA. A. SANDRA. P, Análisis Metalográfico de las Transformaciones Estructurales Que Ocurren en Servicio en Tubos de la Cámara de Irradiación, Facultad de Ingeniería Universidad del Valle, Cali y Facultad de Engenharia Souza, Rio de Janeiro. Pág. 13- 38. 1998.