

**EVALUACIÓN DE LA DIFUSIÓN DE CARBONO EN LA ALEACIÓN HP40 QUE
HA SIDO EXPUESTA A AMBIENTES CARBURIZANTES PROPIOS DEL
PROCESO DE PIRÓLISIS PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO**

**LAURA MARÍA DÍAZ BURGOS
JUAN CARLOS AMÉZQUITA GARCÍA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**EVALUACIÓN DE LA DIFUSIÓN DE CARBONO EN LA ALEACIÓN HP40 QUE
HA SIDO EXPUESTA A AMBIENTES CARBURIZANTES PROPIOS DEL
PROCESO DE PIRÓLISIS PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO**

**LAURA MARÍA DÍAZ BURGOS
JUAN CARLOS AMÉZQUITA GARCÍA**

Proyecto de grado como requisito para optar el título de Ingeniero Químico

Director

M. Sc. Custodio Vásquez Quintero

Co-director

M.Sc. Jaqueline Saavedra Rueda

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

Hoy que he alcanzado la meta que hace unos años era un sueño, quiero dedicar
mi alegría;
A Dios por ser mi compañía en el camino,
A la mujer que con su ejemplo me enseñó a luchar, mi madre
A mis hermanos Isabel y Juan Diego, para quienes deseo los mejores éxitos,
A mi esposo por ser mi guía, mi columna y mi apoyo incondicional,
A mis amigos por su cariño y comprensión, a quienes considero parte de mi familia.

¡Gracias Señor!

Laura María

A mi madre, mi padre, mi hermano y a mi esposa Laura, a su familia que me ha
brindado un segundo hogar. Espero poder corresponder a todo el apoyo generoso
que he recibido de ellos y de todas las personas que me han permitido acercarme
a sus vidas de una u otra forma. Han sido todos la luz que Dios ha enviado para
iluminar mi camino, espero ser también parte del rayo de luz que ilumine el suyo.

Juan Carlos

AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento muy especial a la Ingeniera Jaqueline Saavedra, nuestra maestra y guía, quien creyó en nosotros, con su apoyo nos permitió crecer como profesionales y como personas. Nuestros agradecimientos a ECOPETROL-ICP por darnos esta valiosa oportunidad y especialmente al personal de los laboratorios de ingeniería de materiales y SEM por brindarnos su colaboración y compartir con nosotros su amplia experiencia como investigadores. Gracias al profesor custodio Vásquez y al grupo de investigaciones en corrosión de la UIS por acompañarnos durante el desarrollo del proyecto. Finalmente, nuestros sinceros agradecimientos a todas las personas que nos ofrecieron su ayuda desinteresada no solo durante el proyecto sino a través de la carrera: Laura moreno y toda la familia Arciniegas, Oscar Castro, Ariel Flórez, Fabio Rodríguez, Guillermo Acero, amigos y profesores.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1 CONCEPTOS TEÓRICOS	18
1.1 PROCESO DE PIRÓLISIS DE ETANO PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO	18
1.1.1 DESCRIPCIÓN DEL HORNO DE PIRÓLISIS	18
1.1.2 MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN HP40	18
1.2 CARBURIZACIÓN	19
1.3 DIFUSIÓN DE CARBONO EN EL PROCESO DE CARBURIZACIÓN	19
1.3.1 DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO	20
2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
2.1 DOCUMENTACIÓN REFERENTE A LA OPERACIÓN DEL HORNO H4100	21
2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
2.2.1 DETERMINACIÓN DE VARIABLES.....	22
2.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE ESTUDIO	23
2.2.3 DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS Y SOFTWARE	24
2.2.4 EXPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS.....	25
2.2.5 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EXPUESTO	26
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	27
3.1 SIMULACIÓN EN SOFTWARE HSC CHEMISTRY®.....	27
3.2 CARACTERIZACIÓN MATERIAL DE ESTUDIO	28
3.2.1 ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS.....	28

3.2.2 ENSAYOS DESTRUCTIVOS.....	29
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EXPUESTO A AMBIENTES CARBURIZANTES.....	30
3.4 ANÁLISIS DE LOS DATOS TEMOGRAVIMÉTRICOS	36
4 CONCLUSIONES.....	40
5 RECOMENDACIONES.....	41
BIBLIOGRAFÍA	42
ANEXO A. TABLAS.....	46
ANEXO B. FIGURAS	48

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Condiciones de exposición y clasificación de las muestras expuestas. ...	26
Tabla 2. Relación Cr/C para una muestra expuesta a 1050°C a un ambiente carburizante gaseoso, determinada mediante análisis químico.	33
Tabla 3 Datos de dureza del material “Blanco” y de las muestras expuestas	34
Tabla 4 Valores de Kp a diferentes temperaturas para acero HP40	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de la metodología experimental.....	21
Figura 3 a) Microestructura del material retirado de servicio, b) Microestructura de la aleación HP 40 nueva.	29
Figura 4 Micro estructura y distribución por zonas de carbono y cromo de la muestra TL331	31
Figura 5. Distribución elemental de la zona cercana a la superficie de la muestra TG 242, (SEM)	32
Figura 6. Espectros de composición de la capa externa de las muestras expuestas al ambiente carburizante sólido.....	32
Figura 7. Análisis composicional de los límites de grano	33
Figura 8 Variación de la dureza del material en función de la temperatura de exposición en ambiente carburizante a) gaseoso, b) sólido.....	35
Figura 9. Microdureza para las muestras expuestas al ambiente carburizante a) gaseoso y b) sólido.	36
Figura 10. Ganancia de peso con el tiempo.....	37
Figura 11. Linealización de la ecuación tipo Arrhenius para el coeficiente de difusión.....	39

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA DIFUSIÓN DE CARBONO EN LA ALEACIÓN HP40 QUE HA SIDO EXPUESTA A AMBIENTES CARBURIZANTES PROPIOS DEL PROCESO DE PIRÓLISIS PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO

AUTORES

LAURA MARÍA DÍAZ BURGOS¹², JUAN CARLOS AMÉZQUITA GARCÍA¹²

PALABRAS CLAVE

Carburización, Difusión, Coeficiente de difusión, HP40, Pirólisis, alta temperatura.

En el presente trabajo se evaluó la difusión de carbono en un material de alta resistencia a la corrosión (HP40), retirado de servicio de un horno de pirólisis de etano para la producción de etileno. Se evaluó el estado de daño del material después del servicio, presentando un daño inicial por carburización generalizada. De este material se elaboraron muestras para llevarlas a dos ambientes carburizantes: uno gaseoso y uno sólido.

El ambiente gaseoso se simuló en una balanza termogravimétrica, alimentada con una mezcla 3%CH₄-97% argón denominada MIX1, con un flujo de 20ml/min controlado por una estación de análisis de gases. En este ambiente se evaluó la difusión de carbono para tres temperaturas: 950°C, 1000°C y 1050°C.

Para simular el ambiente sólido se hizo un empaquetamiento de las probetas con el coque retirado del tubo según la norma NACE TM0498 [19]. En el ambiente sólido se expuso el material a cuatro temperaturas de trabajo: 850°C, 950°C, 1000°C y 1050°C.

Se determinó la variación de la dureza y de la relación Cr/C en las muestras expuestas. La relación Cr/C aumenta con la profundidad de las muestras hasta alcanzar la del material base donde las alteraciones en la concentración de los elementos de la aleación es casi nula. También se determinaron los coeficientes de difusión para temperaturas de exposición de 950°C, 1000°C y 1050°C.

¹ Trabajo de grado

² Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Director: Custodio Vásquez. Codirectora: Jaqueline Saavedra.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE DIFFUSION OF CARBON IN THE ALLOY HP40 THAT HAS BEEN EXPOSED TO CARBURISER ATMOSPHERE ON ITS OWN SPECIFIC PYROLYSIS PROCESS FOR THE ETHYLENE PRODUCTION.

AUTHORS

LAURA MARÍA DÍAZ BURGOS³⁴, JUAN CARLOS AMÉZQUITA GARCÍA¹²

KEY WORDS

Carburization, Diffusion, diffusion coefficient, HP40, Pyrolysis, High temperature

In this present document, had evaluated the carbon diffusion of a high corrosion resistance material (HP40), serviced retired of an ethane pyrolysis oven for ethylene production. The damage state of the material after the service has been evaluated, presenting an initial damage for generalized carburization. In this material some samples were elaborated to take them to two carburizer atmosphere: a gaseous and a solid environment.

In the gaseous environment has been simulated in a Thermo gravimetric Balance, fed with a 3%CH₄-97%argon mixture denominated MIX1, with a 20ml/min controlled flow by a gases analysis station. In this environment had been evaluated a carbon diffusion in three temperatures 950°C, 1000°C and 1050°C.

To simulated the solid environment has been done a test tube packing with the coke retired from the tube according to the NACE TM0498 [19] policy. In this environment the material had been exposed to four working temperature 850°C, 950°C, 1000°C and 1050°C.

In this process had been determined the hardness variation and the relationship Cr/C of the exposed samples. The Cr/C relationship increases according to the samples deepness to reach the material's base where the alterations in the concentration of alloying element are almost none or zero. Also has determined the diffusion coefficients of temperature exposure of 950°C, 1000°C and 1050°C.

³ Degree Project

⁴ Physic-Chemical Engineer Faculty. Director: Custodio Vásquez. Codirector: Jaqueline Saavedra.

INTRODUCCIÓN

En la industria petroquímica se hallan variedad de procesos tales como el de pirólisis térmica de hidrocarburos en el que se requiere que los materiales de construcción garanticen la efectividad del proceso y la integridad del equipo y de quienes lo operan. Las condiciones de alta temperatura en que se desarrolla el craqueo de los hidrocarburos obligan el uso de aleaciones de alta resistencia, como los aceros tipo H entre los que se encuentra la aleación HP40 (25%Cr-35%Ni). En las condiciones de operación en el interior de la tubería de los hornos de pirólisis se desarrolla un ambiente reductor que favorece la difusión de carbono hacia el interior del material produciendo el deterioro de sus propiedades durante el tiempo de servicio. El daño debido a la difusión de carbono se conoce como carburización, el cual es un parámetro determinante en el tiempo de vida útil de los equipos en este tipo de procesos.

En el presente trabajo se tiene como objetivo evaluar la difusión de carbono en el acero HP 40 bajo condiciones del proceso de pirólisis para la producción de etileno. Con este fin se determinó la variación de la relación Cr/C y los parámetros de difusión de carbono en la aleación bajo dos atmosferas carburizantes simuladas a nivel de laboratorio empleando un horno tubular y una balanza termogravimétrica.

La temperatura favorece la difusión de carbono en el material HP40 en un ambiente carburizante, afectando propiedades mecánicas como la dureza, la cual varía junto con la relación Cr/C, desde la zona de mayor concentración de carbono difundido hasta alcanzar la propiedades del material base.

Este proyecto de investigación se realizó mediante el convenio de tesis UIS-ICP 001 de 2003.

1 CONCEPTOS TEÓRICOS

En este capítulo se describe el proceso de pirólisis de etano para la producción de etileno, los conceptos de difusión en estado sólido y la carburización como consecuencia de la difusión de carbono en el material de los hornos de pirólisis.

1.1 PROCESO DE PIRÓLISIS DE ETANO PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO

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

- *Reacciones principales:* son reacciones altamente endotérmicas que fraccionan las moléculas de la carga, formando radicales libres que favorecen reacciones en cadena para formar el producto [1,2].
- *Reacciones secundarias:* estas reacciones son indeseables en el proceso, ya que involucran la formación de moléculas grandes como ciclo-diolefinas, aromáticos y coque.

1.1.1 DESCRIPCIÓN DEL HORNO DE PIRÓLISIS

Los hornos de pirólisis se caracterizan por tener una geometría tipo cabina. El horno de pirólisis H4100, posee dos zonas, una de convección y otra de radiación. En la zona de radiación ocurren las reacciones de pirólisis. La zona radiante consta de dos serpentines, fabricados en acero HK40 y HP40. Los tubos son calentados externamente generando un ambiente oxidante, mientras que en el interior se crea un ambiente carburizante [3].

1.1.2 MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN HP40

La aleación HP40, tiene una microestructura formada por una matriz austenítica FCC, con precipitaciones de carburos eutécticos ($M_{23}C_6$) en los contornos de las dendritas [4,5] donde la matriz está compuesta aproximadamente de 25% Cr, 35%

Ni, 0.4C% [6], con una vida de diseño de 11,4 años [5,1], a una temperatura de servicio de 900°C [7]. La aleación tiene un comportamiento paramagnético [8, 9].

1.2 CARBURIZACIÓN

La carburización es el mecanismo en el cual los átomos de carbono difunden a través de la matriz metálica de un material [10,11]. En el interior de los tubos de los hornos de pirólisis hay un ambiente caracterizado por una alta actividad del carbono y una presión parcial de oxígeno baja [12], que facilita la difusión de carbono y su posterior depositación en el material, favoreciendo deformaciones plásticas, fragilización, magnetización entre otros, reduciendo el tiempo de vida del material. La carburización es uno de los mecanismos de daño más críticos en procesos de hidrocarburos a alta temperatura [13].

1.3 DIFUSIÓN DE CARBONO EN EL PROCESO DE CARBURIZACIÓN

El fenómeno de carburización puede ser descrito mediante cuatro etapas básicas:

1. Depositación de coque sobre la superficie interna del tubo
2. Adsorción de carbono en la superficie del material del tubo
3. Difusión de átomos de carbono a través de la matriz metálica
4. Reacción del carbono difundido con los elementos constituyentes de la aleación y precipitación en los límites de grano, en forma de carburos.

En atmosferas compuestas de hidrocarburos, vapor de agua, CO₂, y bajo condiciones de alta temperatura, ocurren tres reacciones que implican la formación de carbono en fase gaseosa [14, 15]:



La reacción de descomposición de hidrocarburos es la de mayor incidencia en la actividad del carbono [5] a altas temperaturas.

1.3.1 DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO

La difusión en estado sólido está restringida por los enlaces de las estructuras cristalinas; la difusión por vacancias e intersticial son dos mecanismos principales de difusión en estado sólido [16].

La difusión en el proceso de carburización ocurre en estado no estacionario, matemáticamente el flujo de difusión y el gradiente de difusión varían negativamente con el tiempo y la posición según la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

Los perfiles de concentración de carbono se pueden hallar con la solución de la segunda ley de Fick [17]:

$$C(x, t) - C_0 = (C_s - C_0) \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (1.5)$$

Donde C_x es la concentración a la distancia x después del tiempo t , C_0 es la concentración inicial de carbono en el acero, C_s es la concentración de carbono a través de la superficie de difusión, $\operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}} \right]$, es la función de error gaussiana.

Bajo un modelo simplificado la difusividad del carbono puede ser descrita como función de la temperatura a través de una ecuación tipo Arrhenius, la cual permite considerarla como independiente de la concentración de carbono:

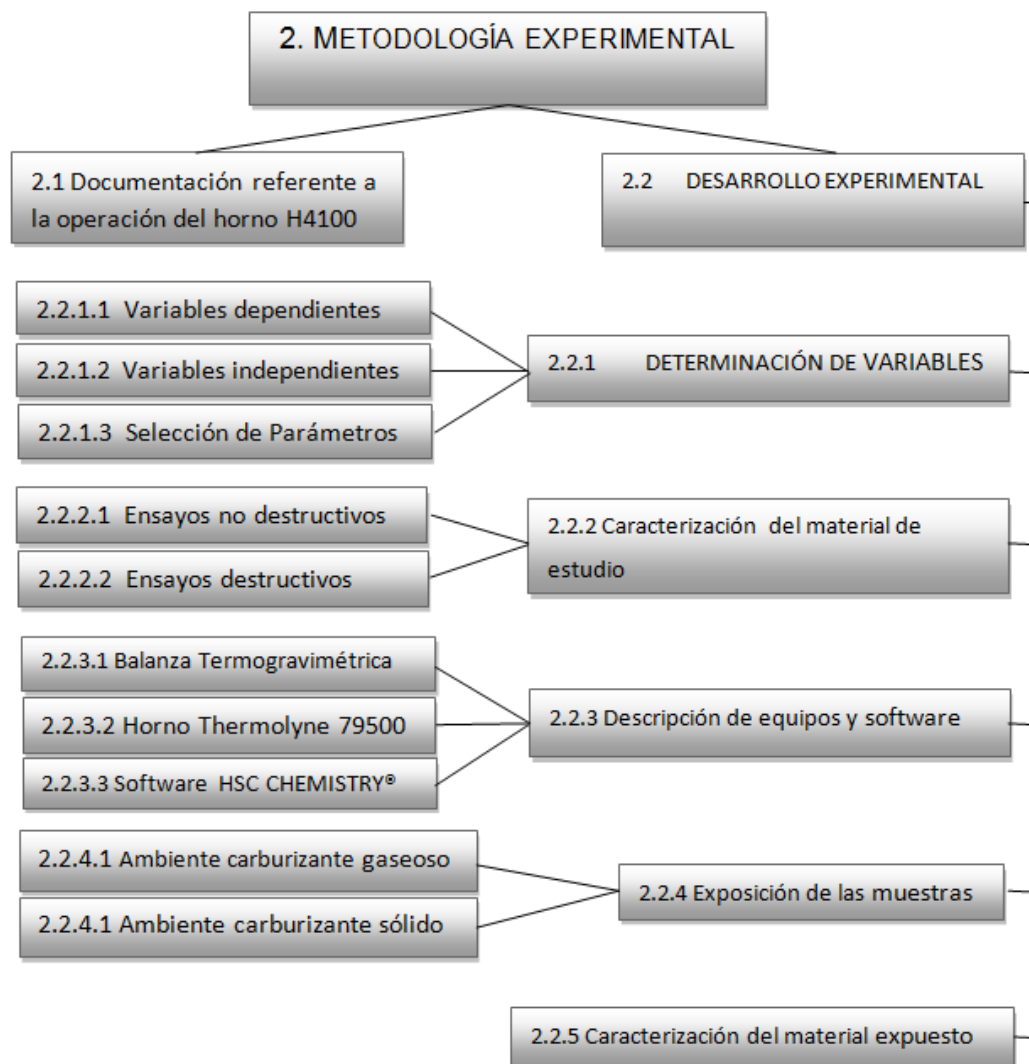
$$D(T) = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.6)$$

En donde D_0 , es un factor pre exponencial y Q es la energía de activación.

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología desarrollada en esta investigación, así como los equipos y software utilizados para la parte experimental, (figura 1).

Figura 1. Diagrama de la metodología experimental



2.1 DOCUMENTACIÓN REFERENTE A LA OPERACIÓN DEL HORNO H4100

Se hizo una revisión del proceso de pirólisis de etano para la producción etileno en el horno H4100, para identificar las corrientes de alimentación, condiciones de temperatura, presión, reacciones del proceso y composición de salida del horno.

En la tabla 1 del anexo A, se presentan cuatro composiciones típicas de la salida del horno.

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este proyecto se parte de un tubo de material HP40 de 6 pulgadas de longitud que fue retirado de servicio de la zona radiante del horno H4100 por presentar una capa gruesa de coque (figura 1 anexo B), se retiró el coque y se elaboraron probetas con una geometría rectangular de 20x10x5mm [18]. La figura 2 anexo B muestra la forma en que se sacaron las probetas del tubo y sus dimensiones.

2.2.1 DETERMINACIÓN DE VARIABLES

Con base en la información obtenida de la revisión del proceso y de las fuentes bibliográficas se determinaron las variables para el desarrollo experimental.

2.2.1.1 VARIABLES DEPENDIENTES

- Concentración de carbono en el acero HP40: factores como la temperatura, tiempo de exposición, características del ambiente carburizante afectan la concentración de carbono en el material.
- Variación de masa de las muestras: depende de la cantidad de carbono que ha difundido dentro del material.

2.2.1.2 VARIABLES INDEPENDIENTES

- Temperatura: se determinaron cuatro temperaturas de trabajo: 850, 950, 1000, 1050°C las cuales están en el rango de operación del horno (821°C a 1051°C).
- Ambiente carburizante: Para la exposición de las probetas se escogieron dos ambientes carburizantes, un ambiente gaseoso y otro sólido.

Ambiente gaseoso: Se seleccionó una mezcla 97% argón - 3%metano, denominada MIX1, obtenida de simular composiciones típicas del gas de pirólisis de etano en el software HSC Chemistry®. El ambiente gaseoso trata de simular las condiciones del horno después del decoquizado, para analizar la difusión de carbono en las primeras dos etapas de la carburización.

Ambiente sólido: Se realizó un empaquetamiento con el coque retirado del tubo, según norma NACE TM0498 [19] para la evaluación de carburización.

Al haber coque en la superficie del material, se facilita la difusión del carbono hacia el interior de la matriz, por lo que en el ambiente sólido se simuló el proceso de carburización desde su tercera etapa: Difusión de átomos de carbono a través de la matriz metálica.

- Tiempo de exposición: el tiempo de exposición de las muestras en los ambientes carburizantes gaseoso y sólido fue de 292h y 48h respectivamente.

2.2.1.3 SELECCIÓN DE PARÁMETROS

- Velocidad de flujo: se necesita un bajo flujo de mezcla MIX1 que dé lugar a que la reacción de descomposición de metano se aproxime al equilibrio, para lo cual se eligió un flujo de 20ml/min.
- Presión: 14,7 psia, debido a alta dilución del metano en la mezcla MIX1 se considera que la velocidad de reacción es independiente de la presión.

2.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE ESTUDIO

El material de estudio se caracterizó mediante análisis no destructivos y destructivos, previo a la elaboración de las probetas. Una vez elaboradas las probetas, estas también se caracterizaron.

2.2.2.1 ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS

Los ensayos no destructivos realizados fueron: Dimensionamiento (se mide el diámetro externo del tubo); Inspección visual; Prueba cualitativa de magnetismo del material base.

2.2.2.2 ENSAYOS DESTRUCTIVOS

Para llevar a cabo los ensayos destructivos se prepararon las muestras según norma ASTM E3 [20]. Estos ensayos fueron realizados en el laboratorio de ingeniería de materiales del Instituto Colombiano del Petróleo ICP, Ecopetrol S.A.

Los ensayos destructivos realizados fueron:

1) Análisis de composición química del material: Estos ensayos fueron realizados mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica – EEO según norma ASTM E – 415-08 [21].

2) Análisis metalográfico: realizado con ataque electrolítico de ácido oxálico al 10% a 6V durante 10 segundos [9], según norma ASTM E-45.

3) Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido SEM: este análisis se realizó con un microscopio electrónico Leo 1450VP [22].

4) Análisis de dureza y microdureza:

Dureza: Se realizaron ensayos de dureza en escala Brinell – HB según norma ASTM E 10–08 [23], con una incertidumbre de la medición: ± 1.31 , en un durómetro Brinell Gnehm Horges, aplicando 187,5Kgf.

Microdureza Vickers: Estos ensayos se realizaron con un microdurometro Shimadzu HMV 2000, aplicando 200gf, según norma ASTM E384-10e2 [24].

2.2.3 DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS Y SOFTWARE

Los equipos empleados para el desarrollo experimental se encuentran ubicados en el laboratorio de corrosión a alta temperatura del Instituto Colombiano del Petróleo ICP, Ecopetrol S.A.

2.2.3.1 BALANZA TERMOGRAVIMÉTRICA

La balanza termogravimétrica Thermax 300 es un equipo de alta precisión (sensibilidad de 1µg) que permite controlar la temperatura y la atmosfera a la que está sometida una muestra y a la vez registra en tiempo real la variación de masa en función de las condiciones establecidas, tomando datos mínimo cada dos minutos. Los componentes de la balanza se muestran en la figura 3 del anexo B.

2.2.3.2 HORNO THERMOLYNE 79500

El horno Thermolyne 79500 es un horno tubular con tres zonas de calentamiento que permite controlar la temperatura de una muestra y al mismo tiempo mantiene una atmosfera gaseosa. La figura 4 del anexo B muestra las partes de este equipo.

2.2.3.3 SOFTWARE HSC CHEMISTRY®

El software HSC Chemistry® es un programa diseñado para realizar cálculos de equilibrio y reacciones químicas empleando bases de datos con información de entalpia, entropía y capacidad calorífica de más de 17000 sustancias. Permitiendo simular los efectos de diferentes variables sobre un sistema químico en equilibrio.

2.2.4 EXPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS

2.2.4.1 AMBIENTE CARBURIZANTE GASEOSO

Las muestras fueron expuestas a un ambiente carburizante gaseoso en la balanza termogravimétrica Thermax 300, alimentada con una mezcla (argón-3%metano) denominada Mix 1, con un flujo de 20ml/min controlado por una estación de análisis de gases y una atmosfera de presión. Con un tiempo de exposición constante de 292h, se trabajó con tres temperaturas: 950, 1000, 1050°C. La figura 5 del anexo B muestra el montaje.

2.2.4.2 AMBIENTE CARBURIZANTE SÓLIDO

El ambiente carburizante sólido se simuló en el horno Thermolyne, realizando un empaquetamiento de las probetas con el coque retirado del tubo según norma NACE TM0498 para la evaluación de carburización. Las etapas del empaquetado se muestran en la tabla 2 del anexo A, y el montaje en la figura 6 del anexo B.

La tabla 1 presenta las condiciones de temperatura, tiempo y ambiente de exposición de las muestras. Las muestras expuestas fueron nombradas según la clasificación: TG-ABC, TL-ABC.

Tabla 1 Condiciones de exposición y clasificación de las muestras expuestas.

Equipo	A: Tiempo de exposición (h)	B: Temperatura	C: Procedimiento
TG: balanza Thermax 300	2) 292	2) 950°C 3) 1000°C 4) 1050°C	1: Ambiente carburizante gaseoso
TL: Horno Thermolyne	3) 48	1) 850°C 2) 950°C 3) 1000°C 4) 1050°C	2: Ambiente carburizante sólido.

2.2.5 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EXPUESTO

Después de la exposición las probetas son caracterizadas nuevamente mediante ensayos destructivos como: análisis metalográfico, microscopía electrónica de barrido (SEM), dureza y microdureza, para determinar los cambios microestructurales del material.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

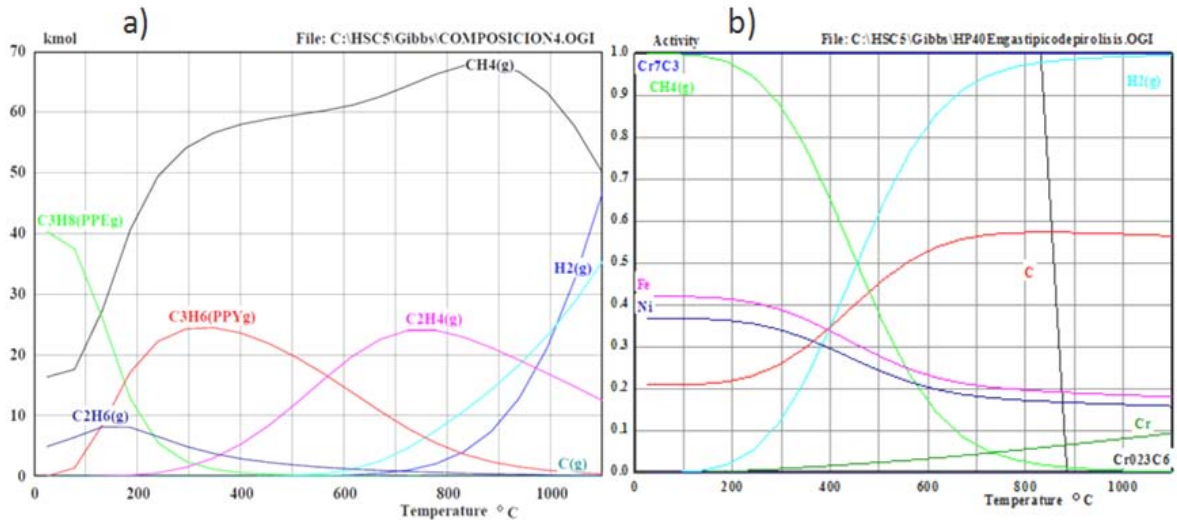
3.1 SIMULACIÓN EN SOFTWARE HSC CHEMISTRY®

Teniendo en cuenta la reacción de descomposición de metano y los datos de la composición del flujo de salida del horno de pirólisis dados en la tabla 1 del anexo A, se simuló la termodinámica en el software HSC Chemistry® para determinar la concentración de metano en equilibrio en un rango de temperaturas de 0 a 1100 °C.

En la Figura 2a se observa que a los 900°C se alcanza el máximo de producción de metano debido a que los demás hidrocarburos presentes se están descomponiendo para convertirse en metano [25], a partir de esta temperatura el metano se descompone para formar carbono e hidrógeno (reacción 1.3), convirtiéndose en la reacción dominante del proceso. En el ambiente dado por la composición 4 de la tabla 1 anexo A, las reacciones de generación de carbono en fase gaseosa tienen una energía libre de Gibbs menor por lo que son más espontáneas en comparación a las reacciones de los otros ambientes, lo que indica que la que dicha composición favorece la difusión de carbono en la aleación HP40 bajo las condiciones de operación. Por esta razón se simuló el comportamiento de la aleación en presencia de una atmósfera con dicha composición (figura 2b).

La figura 2b muestra que en el rango de temperaturas de 800 a 1100 °C se puede ver la tendencia a la formación del carburo Cr_7C_3 debido a que las actividades del carbono y el cromo en el material se incrementan con la temperatura. La actividad del carburo Cr_{23}C_6 disminuye, pues tiende a transformarse en carburo Cr_7C_3 debido a la abundancia del carbono difundido [5].

Figura 2 a) Equilibrio de los gases de pirólisis en función de la temperatura, para la composición 4, b) Comportamiento del material HP40 en presencia de metano al 3% respecto a la temperatura.



3.2 CARACTERIZACIÓN MATERIAL DE ESTUDIO

Los ensayos destructivos y no destructivos se realizaron con el fin de evaluar el estado de daño por carburización del material HP40 retirado de servicio del horno H4100.

3.2.1 ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS

La inspección visual permitió evaluar el estado físico del tubo. En la superficie exterior presenta corrosión por oxidación superficial (figura 7 anexo B), sin presentar abombamientos, grietas o variación diametral (O.D 4,9 pulgadas). Con un imán se evaluó cualitativamente la magnetización tanto en la superficie interna como externa, encontrándose una leve respuesta magnética en la superficie interna.

La respuesta magnética del material, aunque leve, indica un cambio en la microestructura debido a la formación de carburos de cromo, variando la distribución de este elemento en la aleación [26]. El tubo se encuentra en buen

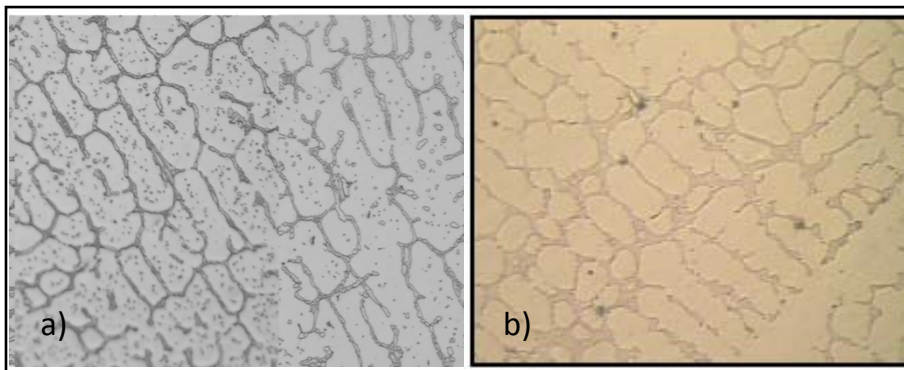
estado general al no presentar grietas, abombamientos o deformación diametral. La oxidación de la superficie externa se debe a la exposición del tubo a la atmosfera oxidante generada por los quemadores de la zona de radiación del horno [27].

3.2.2 ENSAYOS DESTRUCTIVOS

La composición química del material de estudio se encuentra dentro de los rangos establecidos por la norma ASTM A 297 [28, 39], para el acero HP40, dados en la tabla 3 del anexo A.

La figura 3a y b muestra las Microestructuras del material retirado de servicio y de la aleación HP 40 nueva [29], respectivamente. Se observan carburos precipitados al interior de los granos del material de estudio, mientras que el material nuevo muestra una microestructura libre de carburos precipitados, esta diferencia puede ser debida al carbono que ha difundido durante el tiempo de servicio del tubo.

Figura 3 a) Microestructura del material retirado de servicio, b) Microestructura de la aleación HP 40 nueva.



La dureza promedio para el acero retirado de servicio es de 188 HB, la cual está por encima del valor de la aleación nueva (170 HB) [30], indicando que el material ha sufrido cambios microestructurales. Los valores de microdureza del material sin exposición son uniformes con un promedio de 190HNV.

El material HP40 del tubo retirado de servicio no presentó un perfil definido de carburización, sin embargo se aprecia la precipitación de carburos en la matriz (límites de grano, bordes de dendritas), indicando un cambio en la microestructura, la dureza y el comportamiento magnético del material. Comparando los valores de dureza superficial para el material de estudio (188HB) y el nuevo (170HB), se puede considerar un endurecimiento durante el servicio. Todo esto lleva a concluir que el material se encuentra en un estado inicial de daño por carburización, clasificándose en el nivel A de predicción de vida remanente (20% de vida consumida) de acuerdo con Guan y colaboradores [31].

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EXPUESTO A AMBIENTES CARBURIZANTES

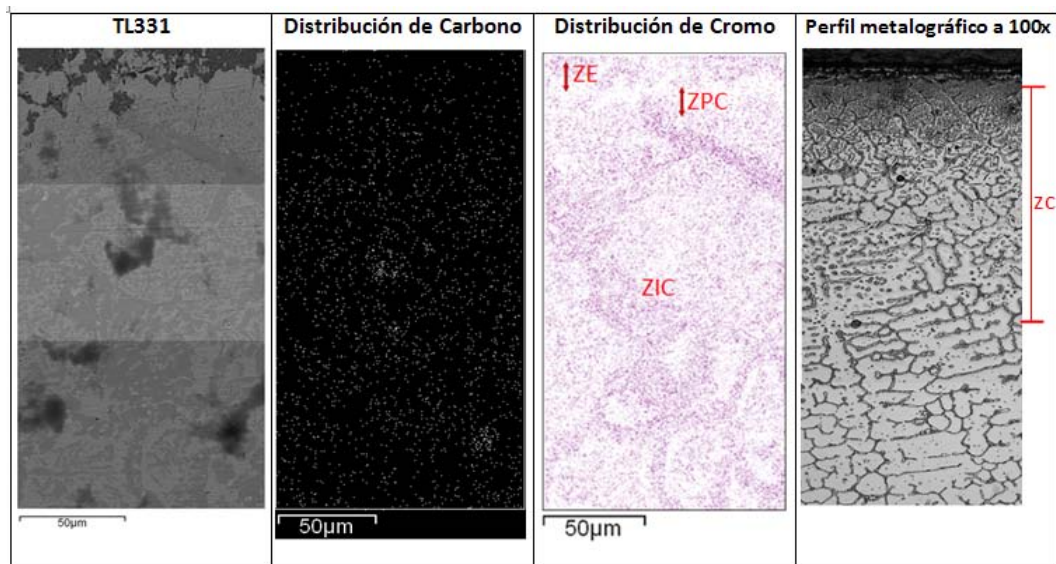
En las muestras expuestas a los ambientes carburizantes sólido y gaseoso, se puede identificar una zona carburizada (ZC), conformada por tres subzonas: una zona externa (ZE); una zona pobre en cromo (ZPC); y la zona interna carburizada (ZIC). Las muestras expuestas al ambiente gaseoso presentan una tenue zona con precipitación de carburos cerca a la superficie, en cambio, en las muestras expuestas al ambiente sólido se aprecia un marcado perfil de difusión de carbono (mayor cantidad de carburos), debido a que este ambiente es más agresivo. La zona carburizada se hace más profunda con el aumento de la temperatura, tanto en las muestras expuestas al ambiente sólido como al gaseoso, ya que la difusión de carbono depende de la temperatura de operación [32]. El detalle de las zonas mencionadas se presenta en la figura 4.

En la figura 4 se aprecia la profundidad de la ZC y las distribuciones de cromo y carbono en el área transversal de una muestra expuesta al ambiente sólido. Se

observa una concentración de cromo en los límites de grano y una zona pobre en cromo cerca a la superficie, mientras que en la capa externa se encuentra una red de óxidos ricos en cromo y carburos (ZE). En las graficas 8a del anexo B se encuentran las imágenes análogas para el material base, y en la 8b la metalografía de una muestra expuesta al ambiente gaseoso.

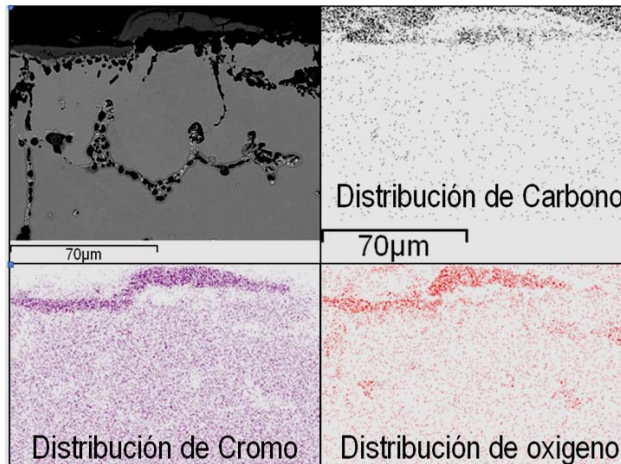
El cromo difunde hacia los límites de grano y hacia la superficie externa de la muestra para formar carburos Cr_7C_3 y óxidos [33], dejando una zona pobre en cromo, entre la capa externa y el interior del material. En la figura 5, se puede ver que las concentraciones de cromo y oxígeno coinciden, indicando la formación de una capa superficial no uniforme de óxidos con parte del cromo que ha difundido desde la zona ZPC*. Los espectros de la figura 6 permiten ver la composición de la zona externa constituida por el material base (6b), óxidos y carburos de cromo, hierro y níquel (6c y d). Los análisis de SEM para las muestras expuestas a los dos tipos de ambientes revelan resultados similares.

Figura 4 Micro estructura y distribución por zonas de carbono y cromo de la muestra TL331



* ZPC: zona pobre en cromo, ZE: zona externa, ZIC: zona carburizada interna

Figura 5. Distribución elemental de la zona cercana a la superficie de la muestra TG 242, (SEM)



En la figura 7 el punto (2) muestra un acercamiento a un límite de grano y su composición, la alta concentración de cromo revela la formación de carburos Cr_7C_3 , mientras que en el interior de los granos (1), predomina la concentración de hierro.

Figura 6. Espectros de composición de la capa externa de las muestras expuestas al ambiente carburizante sólido.

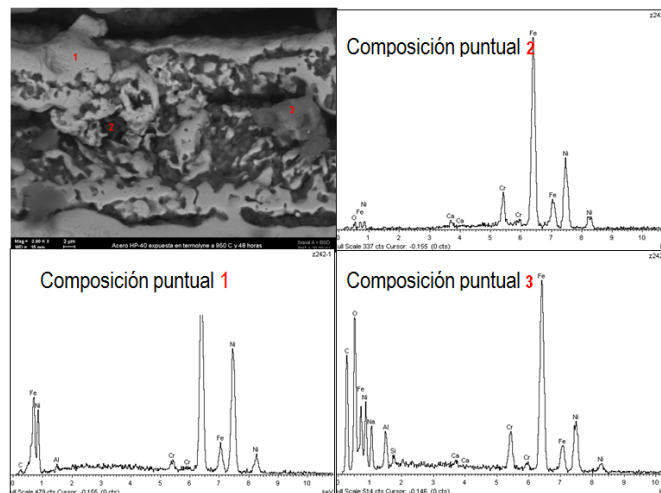
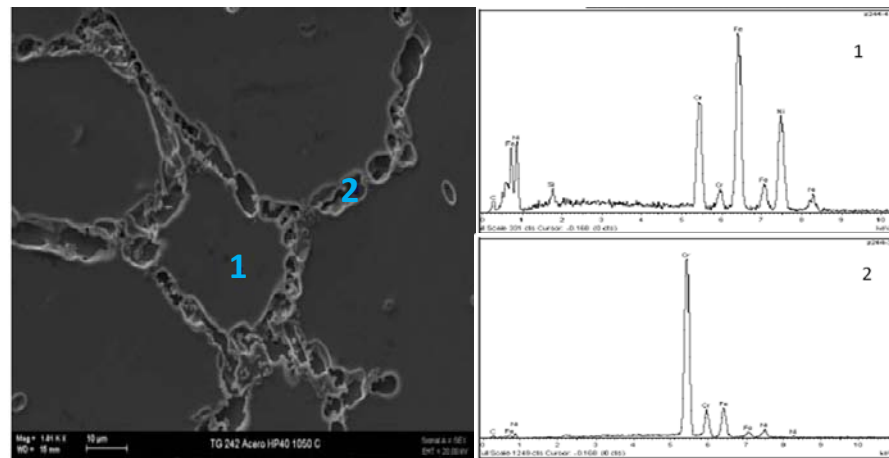


Figura 7. Análisis composicional de los límites de grano



Las variaciones en las concentraciones de cromo y carbono en las muestras expuestas a los ambientes carburizantes sólido y gaseoso, dan lugar a las subzonas de la zona carburizada. En la zona externa y en la zona ZPC la relación cromo-carbono es la más baja de toda la zona carburizada debido a la abundancia de carbono difundido. A través de la profundidad de la muestra, la relación cromo-carbono aumenta mientras el perfil de difusión de carbono disminuye, hasta que las concentraciones de carbono y cromo se igualan a las del material base, dando un valor de $Cr/C=44.88$, como lo muestran los resultados del análisis químico realizado a una muestra expuesta a $1050^{\circ}C$ al ambiente carburizante gaseoso, tabla 2.

Tabla 2. Relación Cr/C para una muestra expuesta a $1050^{\circ}C$ a un ambiente carburizante gaseoso, determinada mediante análisis químico.

Distancia desde la superficie (mm)	0	0.3	0.6	Material base	HP40 nuevo
Relación Cr/C	31.44	33.44	34.63	44.88	62.5

La zona pobre en cromo formada cerca a la superficie del acero HP40 que ha sido expuesto a ambientes carburizantes se debe a que este elemento difunde hacia la superficie externa para formar óxidos y carburos, y hacia los límites de grano para formar carburos. Los óxidos de la zona externa no constituyen una capa uniforme que represente una barrera efectiva contra la difusión de carbono.

Los carburos formados en las zonas de mayor concentración de carbono difundido, son de tipo Cr_7C_3 principalmente, como lo indicó la simulación de la estabilidad de fases realizada en el software HSC CHEMISTRY® y los análisis de microscopía electrónica (SEM).

Los datos de dureza para las muestras expuestas a los ambientes carburizantes sólido y gaseoso, junto los del material sin exposición se presentan en la tabla 3.

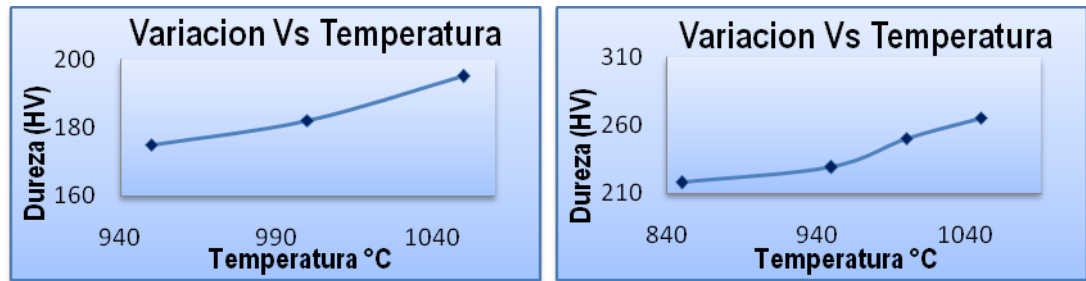
Tabla 3 Datos de dureza del material “Blanco” y de las muestras expuestas

Muestra	Dureza Brinell (HB)			Promedio
HP40 nuevo	170			
Blanco	188	188	189	188
TG222	187	182	191	175
TG232	180	183	184	182
TG242	192	194	200	195
TL311	216	219	219	218
TL321	227	229	230	229
TL331	253	251	247	250
TL341	262	267	266	265

El comportamiento de la dureza del material con las temperaturas de exposición es mostrado en la figura 8a y 8b , para las muestras expuestas al ambiente carburizante gaseoso y sólido, respectivamente. Como se puede ver, con el

aumento en la temperatura de exposición se incrementa la dureza superficial del material.

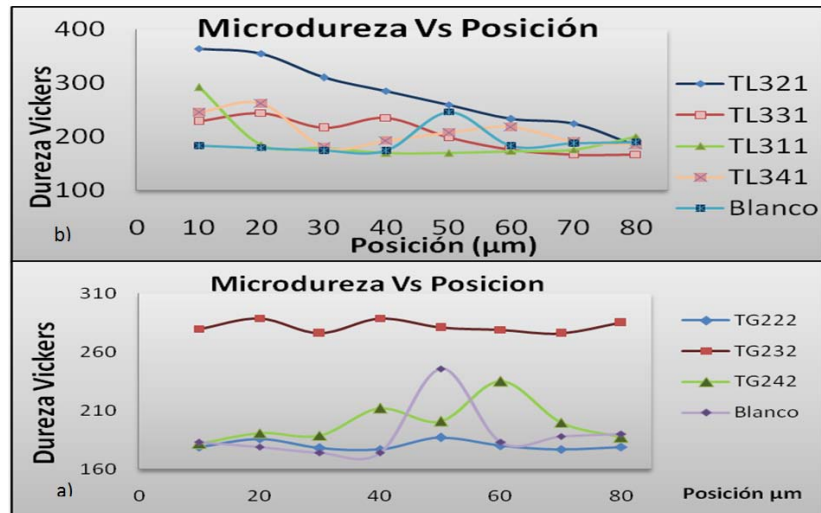
Figura 8 Variación de la dureza del material en función de la temperatura de exposición en ambiente carburizante a) gaseoso, b) sólido.



Los análisis del perfil de microdureza se realizaron debido a que se presentó una resolución baja de la interface matriz-capa carburada. Los ensayos de microdureza fueron tomados cada 10µm desde la superficie externa de las probetas hasta el interior, se tomaron 8 datos. La figura 9a y 9b muestra la microdureza para las muestras expuestas al ambiente carburizante gaseoso y sólido respectivamente.

Las muestras expuestas al ambiente gaseoso exhiben un comportamiento cercano al del material sin exposición. Los valores de probeta TG232 no implican que el material se haya endurecido más que los otros, la dispersión con las microdurezas de las otras muestras puede deberse a que los valores fueron tomados en cercanías o en los límites de grano, ya que la dureza superficial no presenta la misma dispersión, figura 9a. En las muestras expuestas al ambiente sólido se nota un perfil de microdureza que disminuye hacia el interior del material donde hay menos carbono difundido, figura 9b.

Figura 9. Microdureza para las muestras expuestas al ambiente carburizante a) gaseoso y b) sólido.



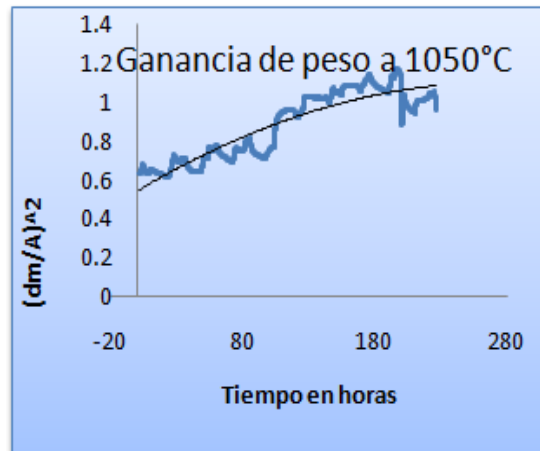
Como se observa en las figuras 8 y 9, con el incremento de la temperatura los valores de dureza superficial y microdureza del material aumentan, ya que la temperatura favorece la difusión de carbono y la formación de carburos en la matriz de la aleación [34]. El incremento en la dureza es mayor en la superficie de las muestras debido a la abundancia de carbono en esta zona, y disminuye gradualmente hacia el interior del material donde hay una menor concentración de carbono difundido.

3.4 ANÁLISIS DE LOS DATOS TEMOGRAVIMÉTRICOS

Con los datos obtenidos de la balanza termogravimétrica se graficó la ganancia de peso por unidad de área al cuadrado $(\Delta W)^2$, contra el tiempo de exposición para temperatura de 1050°C, se observó un comportamiento parabólico [39], dado según la ecuación 3.1 [35, 38], como se muestra en la figura 10.

$$X^2 = 2K_p t \quad (3.1)$$

Figura 10. Ganancia de peso con el tiempo.



La ecuación anterior se linealizó para determinar el valor de la constante cinética de crecimiento de la capa carburada, K_p , para las temperaturas de exposición. Los valores para la para K_p determinados a partir de los datos experimentales de ganancia de masa están de acuerdo con el orden de los valores de K_p hallados en la literatura para el acero HP40 dados en la tabla 4, donde se puede observar un incremento del valor de K_p con la temperatura [35].

Tabla 4 Valores de K_p a diferentes temperaturas para acero HP40

Temperatura (°C)	K_p ($\text{gm}^2/\text{cm}^4\text{h}$)	Referencia	R	D_c (cm^2/s)
700	0.045E-7	[35]	--	--
800	0.404E-7	[35]	--	--
850	3.55E-7	[35]	--	--
950	1.25E-7*	Calculado	0.87	1.96E-9*
1000	11.25E-7*	Calculado	0.91	1.77E-8*
1050	31.3E-7*	calculado	0.93	4.92E-8*

Una vez determinado el valor de la constante cinética de crecimiento de la capa carburada, k_p , se determinó el coeficiente de difusión de carbono para las temperaturas de exposición (tabla 4), mediante la ecuación [25, 36]:

$$k_p = \frac{\varepsilon N_C^{(s)} D_c}{\nu N_M^{(o)}}$$

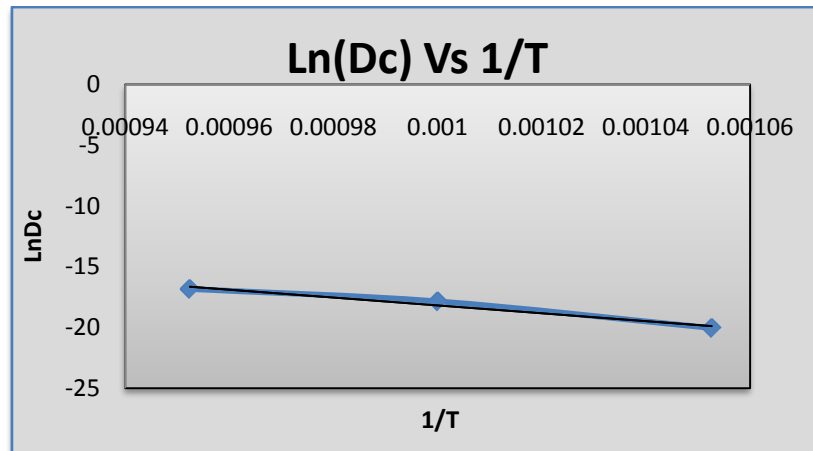
Donde, $N_C^{(s)}$: Concentración de carbono en la superficie del material en equilibrio con la atmosfera; D_c : Coeficiente de difusividad del carbono en la aleación; $N_M^{(o)}$: Concentración de cromo original en la aleación; ν : Coeficiente estequiométrico para la reacción de formación del carburo predominante, o razón Cr/C en la fase formada por carburización; ε : Constante adimensional.

Se considera 1 la concentración de carbono en la superficie debido al carbono sólido depositado. La concentración de cromo en el material base es 24.28%, según los análisis químicos realizados. El carbono que ha difundido forma carburos Cr_7C_3 , que como se pudo determinar con la simulación en el software HSC CHEMISTRY® y con los análisis de SEM, son los precipitados más estables posibles, cuyo valor estequiométrico es ν : 7/3 [27]. El valor de ε es uno, según la figura 9 del anexo B [25].

Con los valores encontrados para el coeficiente de difusión de carbono se determinó la energía de activación para la difusión de carbono en el acero HP40. Para esto se graficó la linealización de la ecuación 1.6 (figura 11), con pendiente $-Q/R$, corte con el eje y en $\ln D_0$ y un coeficiente de correlación $R = 0.98$. La energía de activación determinada con la pendiente es 268.35KJ/mol, y la constante de difusión de carbono D_0 es 14.08cm²/s.

*Valores calculados con los datos experimentales

Figura 11. Linealización de la ecuación tipo Arrhenius para el coeficiente de difusión.



Los valores hallados para el coeficiente de difusión del carbono en el acero HP40 a las temperaturas de trabajo (950, 1000, 1050°C), están en el orden de magnitud del coeficiente de difusión de carbono en la austenita ($3.3E-8 \text{ cm}^2/\text{s}$) [37].

El incremento del coeficiente de difusión de carbono con la temperatura indica que cuando la temperatura se hace más alta, una mayor cantidad de átomos de carbono alcanzan la energía de activación (268.35KJ/mol) necesaria para difundir a través de la matriz del material.

Reemplazando los datos encontrados, en la ecuación 1.6 se obtiene una expresión para la difusión de carbono en la aleación HP40 en función de la temperatura:

$$D(T) = 14.08 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} * e^{-\frac{268.35}{RT}}$$

Los parámetros determinados a partir de los datos obtenidos experimentalmente por el método de termogravimetría continua, están de acuerdo con los encontrados en la literatura, y permiten el cálculo aproximado del valor del

coeficiente de difusión del acero HP40 en las condiciones simuladas del horno de pirólisis de etano en función de la temperatura.

4 CONCLUSIONES

El material HP40 retirado de servicio se encuentra en un estado inicial de daño por carburización generalizada.

Con el aumento de la temperatura de exposición bajo un ambiente carburizante sólido o gaseoso, se incrementa la difusión de carbono hacia el interior de la aleación HP40, y se acelera el deterioro de la capa protectora de óxidos.

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

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

5 RECOMENDACIONES

Para disminuir el impacto de la difusión de carbono en el material HP40 que opera en las condiciones del horno de pirólisis se requiere la planeación y ejecución de actividades que permitan:

- Evaluar las posibles barreras de difusión de carbono que sean estables en las condiciones de operación del horno de pirólisis de etano para la producción de etileno.
- Mantener la temperatura de operación del horno dentro de los límites del diseño para minimizar la difusión de carbono al interior de la aleación.
- Identificar los factores que puedan disminuir la formación de la capa de coque al interior de los tubos del horno, como la adición de inhibidores que eviten la destrucción de la capa de óxidos de la superficie del material.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] HM. Tawancy. Structure and properties of high-temperature alloys: applications of analytical electron microscopy. Dhahran (Saudi Arabia): KFUPM. Press; 1993.
- [2] Rice, F.O. and Herzfeld, K.F., J. Am. Chem. Soc., 56, 284 (1934)
- [3] B. S. TERRY, J. WRIGHT and D. J. HALL. A model for prediction of carburization in steels for ethylene production furnaces. 1989.
- [4] A. Wiengmoon, T. Chairuangri, A. Brown, R. Brydson, D.V. Edmonds, J.T.H. Microstructural and crystallographical study of carbides in 30wt.%Cr cast irons. Pearce. 2005.
- [5] R. Voicua, E. Andrieua, D. Poquillona, J. Furtadob, J. Lacaze. Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000 °C. 2009.
- [6] Kaishu Guan, Hong Xu, Zhiwen Wang. Quantitative study of creep cavity area of HP40 furnace tubes. 2005.
- [7] J. Swaminathan, K. Guguloth, M. Gunjan, P. Roy, R. Ghosh. Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary reformer heater tubes. 2007
- [8] I.C. Silva,^a J.M.A. Rebello,^a A.C. Bruno,^b P.J. Jacques,^c B. Nystend and J. Dillee. Structural and magnetic characterization of a carburized cast austenitic steel. 2008
- [9] ASM American Society for Materials. Metal Handbook. Vol 3. Properties and selection: Stainless steel.) Edition. 1985
- [10] Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry, API-RP-571, Recommended practice 571. First edition, December 2003

- [11] ASTM G 79 – 83 (Reapproved 1996) Standard Practice for Evaluation of Metals Exposed to Carburization Environments¹ 1996.
- [12] Y.V. Nawancy. Degradation of mechanical strength of pyrolysis furnace tubes by high-temperature carburization in a petrochemical plant. 2009
- [13] T. Maeda, F. X Terwijn. Carburization resistance of high-CR, high-Ni Weld overlaid furnace tubes for ethylene pyrolysis.
- [14] R. Kirchheiner, J. L. Jimenez Soler. Correlation of oxidation, carburization and metal dusting; "controlling corrosion by corrosion". 2001
- [15] J. Aguilar, U. Ortiz, J. Cavazos, R. Viramontes. Carburización de aleaciones hp40+nb y aisi 304 bajo mezclas H₂, H₂O, CO, CO₂ Y CH₄
- [16] Darken, L; Smith, R. Corrosion. Vol.5 1949. pp.1
- [17] H. Jimenez, M. H. Staia, E. S. Puchi. Mathematical modeling of a carburizing process of a sae 8620h steel. Elsevier. 1999.
- [18] European Federation of Corrosion Publications. 1995, "Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion". Pg 21.
- [19] NACE TM0498, Evaluation of the carburization of alloy tubes used for ethylene manufacture.
- [20] ASTM E-3 de 2001Rv 07 "Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens"
- [21] ASTM E – 415-08 Standard Test Method for Atomic Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel¹
- [22] M. R. Pérez. Informe 10000048 ID0146 T67 10 103-ECP. Servicios de laboratorio y plantas piloto laboratorio de microscopia electrónica.
- [23] ASTM E 10–08 "Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials".

- [24] ASTM E384-10e2. Standard Test Method for Knoop and Vickers hardness of materials.
- [25] Young David, High Temperature Oxidation and corrosion of metals pg. 401
- [26] I.C. Silva, A.C. Bruno, J.M.A. Rebello, L.L. Silva, Scripta Materialia 56. 2007.317
- [27] B. Terry, J. Wright, D. Hall. A model for prediction of carburization in steels for ethylene production furnaces. Institution of corrosion science & technology, Exeter house, 48. Vol 29. 1989.
- [28] *ASTM A-297de 1997 (R-20003)* Standard Specification for Steel castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat Resistant, for General Application.
- [29] D. ALECIO, C. LANZ, A. JUAN. Microestructura y propiedades a altas temperaturas en el acero hp 40 modificado. Universidad Nacional Del Sur. Argentina.2004.
- [30] R. Joseph Davis. ASM specialty handbook HEAT_RESISTANT MATERIALS, ASM international. Pp 203
- [31] Quantitative study of Creep Cavity Area of Hp40 Furnace Tubes. Kaishu Guan, Hong Xu, Zhiwen Wang. Nuclear engineering and design. Junio 2005
- [32] Y.V. Nawancy. Degradation of mechanical strength of pyrolysis furnace tubes by high-temperature carburization in a petrochemical plant ELSEVIER 2009.
- [33] Philippe Jacquet a, Daniel R. Rousse, Gilles Bernard a, Michel Lambertin. A novel technique to monitor carburizing processes. Julio 2002.
- [34] K. J. Stevens, A. J. Tack, C. W. Thomas and D. Stewart. Through-wall carburization detection in ethylene pyrolysis tubes. 2001.
- [35] J. L. Cavazos García. Comportamiento de los aceros refractarios AISI 304 y HP40+Nb sometidos a altas temperaturas y una atmosfera oxi-carburizante. Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 1993.

- [36] Y. Nishiyama, N. Otsuka, and T. Nishizawa. Carburization resistance of austenite alloys in CH₄-CO₂-H₂ gas mixtures at elevated temperatures Corrosion science.
- [37] C. A. Dorado Domínguez. Modelamiento y simulación del proceso de carburización en aleaciones Fe-9Cr-1Mo modificado en ambientes con hidrocarburos a altas temperaturas. Universidad Industrial de Santander. 2004.
- [38] H. J. Grabke. Carburization a High Temperature Corrosion phenomenon. MTI Publications No. 52. 1998. USA.
- [39] J. Mateus, J. Forero. Informe: Ensayos de laboratorio a dos tuberías metálicas. Ecopetrol S.A., Instituto Colombiano del Petróleo, Laboratorio de Ingeniería de materiales. 2010.

ANEXO A. TABLAS

Tabla 1 Composiciones típicas de la corriente de salida del horno de los compuestos de mayor concentración (cromatografías realizadas en laboratorio de la Refinería de Barrancabermeja).

<i>Componente</i>	<i>Composición 1</i>	<i>Composición 2</i>	<i>Composición 3</i>	<i>Composición 4</i>
Hidrógeno (% volumen)	25	30	25	26
Metano (%volumen)	0	3.6	3.5	3.0
Etileno (%volumen)	39.5	32	37.6	38
Etano (%volumen)	34	32.5	32	31
Propano (%volumen)	0.06	0.05	0.05	0.05
Propileno (%volumen)	0.5	0.5	0.5	0.5
Iso-Propano (%volumen)	0.94	1.35	1.35	1.45

Tabla 2. Etapas del empaquetado en coque de las probetas

Etapa	
1	Triturar el coque
2	Mezclar el coque con carbonato de sodio al 10 %
3	Limpiar las probetas y pesarlas
4	Empacar tres probetas con la mezcla coque-carbonato de sodio, teniendo en cuenta una distribución homogénea de estas en el cilindro.
5	Ubicar un termoposo cerámico en contacto con la última probeta para medir la temperatura real de exposición. La termocupla se conecta a un medidor electrónico FLUKE
6	Sellar el empaquetado con cemento refractario reforzado con piezas de cerámica del mismo material que el cilindro
7	El empaquetado se ubica en el horno Thermolyne 79500 y se lleva a las condiciones de temperatura determinadas.
8	Se retiran las probetas del horno, se lavan y se pesan nuevamente

Tabla 3. Composición química promedio del material HP40 del tubo retirado de servicio, [39].

Elemento %	Material de estudio	ASTM A 297 Grado HP 40
C	0.541	0.35-0.75
Mn	0.883	2.00 Max.
P	0.004	0.04 Max.
S	0.001	0.04 Max.
Si	1.050	2.50 Max.
Ni	34.27	33.0 – 37.0
Cr	24.28	24.0 – 28.0
Mo	0.141	0.50 Max.
Nb	0.665	
Cu	0.047	
Fe	Balance	-----

Tabla 4.3 Datos de dureza del material “Blanco” y de las muestras expuestas

Muestra	Dureza Brinell (HB)			Promedio	Dureza Vicker (HV)
HP40 nuevo	170				
Blanco	188	188	189	188	200
TG222	187	182	191	175	182
TG232	180	183	184	182	195
TG242	192	194	200	195	205
TL311	216	219	219	218	230
TL321	227	229	230	229	240
TL331	253	251	247	250	262
TL341	262	267	266	265	280

ANEXO B. FIGURAS

Figura 1 Tubo con coque material de estudio

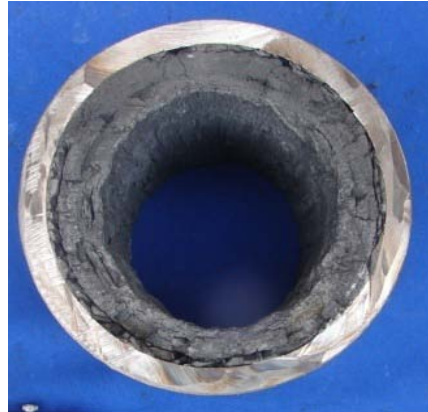


Figura 2 Forma del corte de las probetas

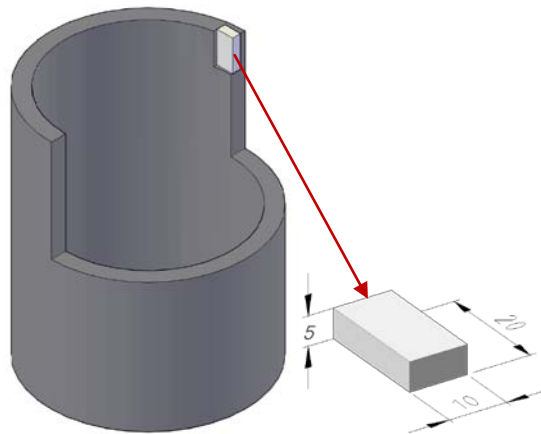


Figura 3. Componentes de la balanza termogravimétrica Thermax 300 Forma del corte de las probetas

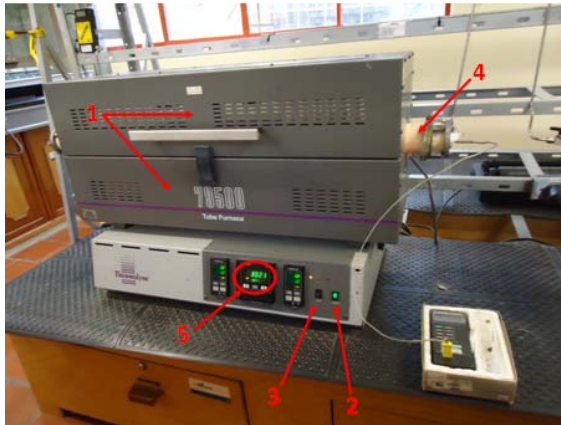


Donde:

- 1) Display: en él se encuentran los botones que permiten el manejo manual para regular la temperatura, permite ver los datos de peso y temperatura, y la mecánica para la carga y descarga de la probeta a exponer.
- 2) horno: Debido a su tamaño hay un buen control de temperatura. las resistencias que lo conforman rodean axialmente el tubo de cuarzo que aísla la atmosfera de trabajo, de los gases de enfriamiento.
- 3) Entradas de gas: Al sistema llegan tres entradas de gases las cuales pueden o no ser reguladas por la estación de gases. La entrada 3.1) corresponde a la mezcla MIX1; 3.2) gas de purga; 3.3) aire para el horno, estos dos gases son necesarios para evitar que los gases calientes del horno lleguen a la zona de en que se encuentra la electrónica de la balanza, afectándola.
- 4) Domo: protege el sistema óptico-mecánico de la balanza.
- 5) Termocupla tipo K

- 6) Ventilador: ayuda a evitar el calentamiento de las piezas electrónicas de la balanza
- 7) Barrera aislante de corrientes que puedan alterar la medición
- 8) Contrapeso
- 9) Cilindro reactor de cuarzo.
- 10) Estación de gases thermal analysis gas station: regula el flujo de los gases de entrada al sistema, en este caso solo regula el flujo de la mezcla argón-3%metano que ingresa al horno de la balanza. La estación es controlada por el programa CANH TG.
- 11) Computador: software: el programa CANH TG permite operar la balanza, programar el “método”, donde se determinan las condiciones de temperatura, flujo de los gases de entrada y tiempo de exposición, que se mantendrán durante la prueba.

Figura 4 Horno Thermolyne 7950 y sus componentes



Donde

1. cámara de calentamiento: se encuentran las resistencias que rodean al tubo reactor y su respectivo aislamiento
2. Interruptor power On-Off: encendido y apagado de los controladores del horno

3. interruptor de calentamiento: encendido de las resistencias del horno
4. tubo cerámico reactor: tubo que contiene la muestra a tratar y que se encuentra rodeado por las resistencias de calentamiento
5. Display del controlador principal: permite la programación y monitoreo de las condiciones del horno

Figura 5. Montaje para la exposición de las muestras al ambiente carburizante gaseoso

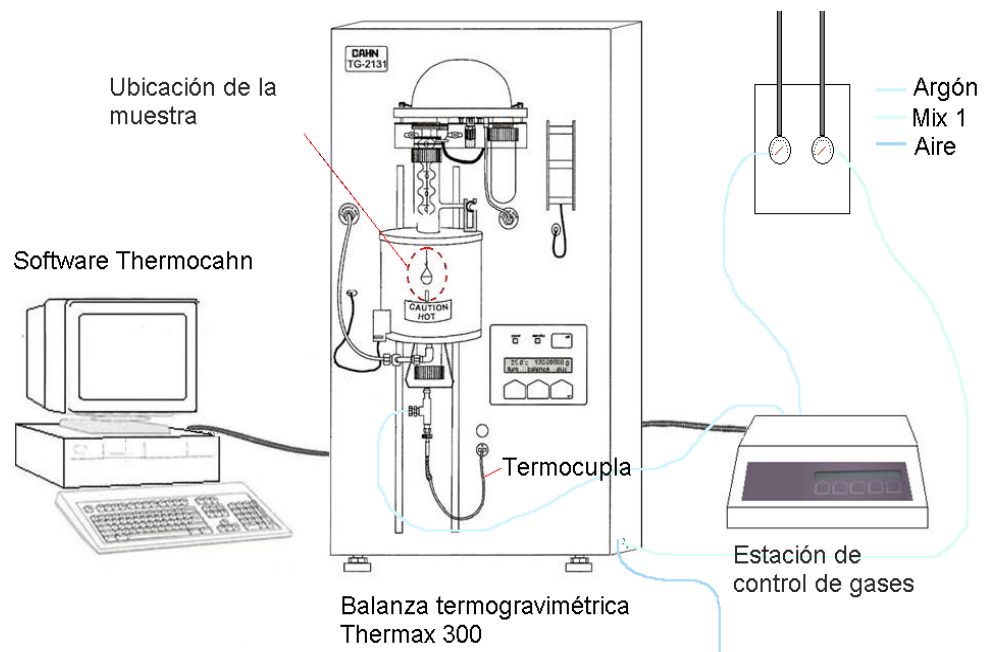


Figura 6. Montaje para la exposición de las muestras al ambiente carburizante sólido

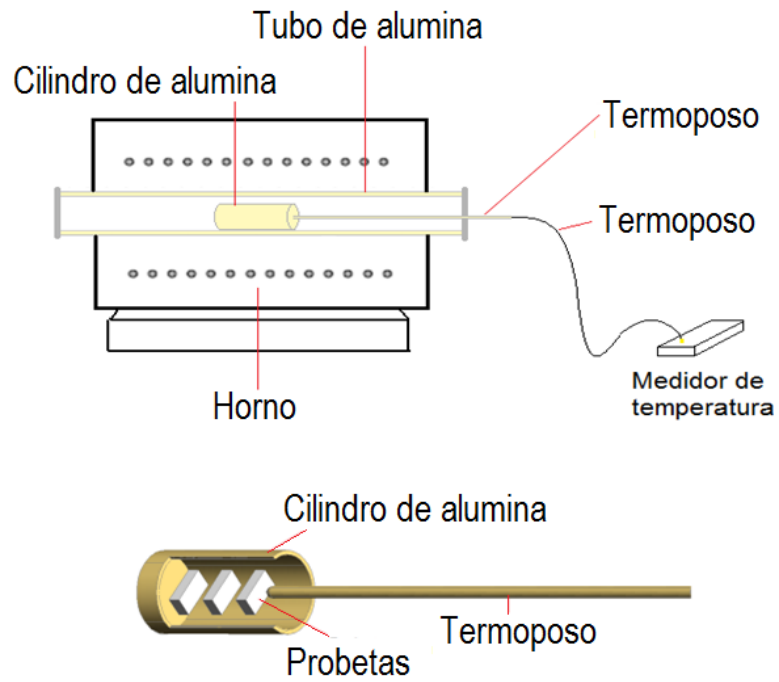


Figura 7. Corrosión generalizada (oxidación) de la superficie externa del tubo retirado de servicio del horno H4100



Figura 8a Microestructura y distribución por zonas de carbono y cromo del material base

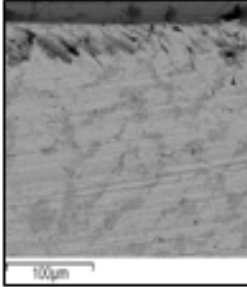
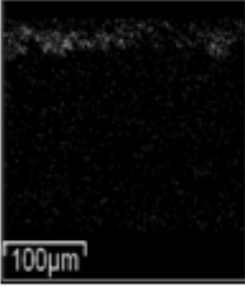
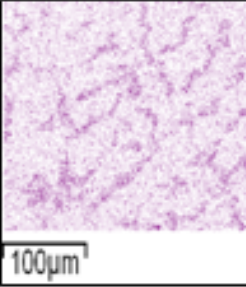
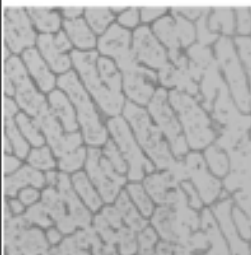
Muestra	Distribución de Carbono	Distribución de cromo	Metalografía
 <p data-bbox="326 789 553 905">Material base: "Blanco" Microscopia (SEM)</p>	 <p data-bbox="586 789 829 873">Mapa distribución de carbono</p>	 <p data-bbox="850 789 1094 1020">Mapa distribución de cromo: se observa una concentración de cromo en los límites de grano.</p>	 <p data-bbox="1122 768 1365 989">Metalografía: muestra la precipitación de carburos en la matriz del material base</p>

Figura 8b Microestructura de una muestra expuesta al ambiente carburizante gaseo

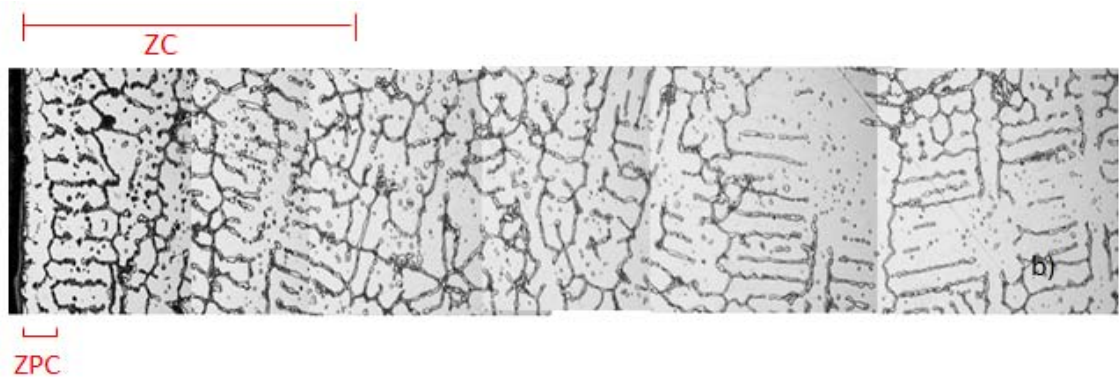


Fig. 9 Measured carburization rates of Fe–Ni–Cr alloys compared with values calculated [25]

