

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA



ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE DEPOSITOS DE CARBÓN
EN ALEACIONES CON ALTO CONTENIDO DE Cr-Ni

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN SISTEMAS DE MANUFACTURA

POR:

CARLOS ENRIQUE RAMÍREZ GUEVARA

MONTERREY, N. L.

JULIO DE 2003

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA



ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS DE CARBÓN
EN ALEACIONES CON ALTO CONTENIDO DE Cr-Ni

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN SISTEMAS DE MANUFACTURA

POR:

CARLOS ENRIQUE RAMÍREZ GUEVARA

MONTERREY, N. L.

JULIO DE 2003

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE
MONTERREY

CAMPUS MONTERREY
DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA



ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS DE CARBÓN EN
ALEACIONES CON ALTO CONTENIDO DE Cr-Ni

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
ACADÉMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN SISTEMAS DE MANUFACTURA

POR:

CARLOS ENRIQUE RAMÍREZ GUEVARA

MONTERREY, N. L.

JULIO DE 2003

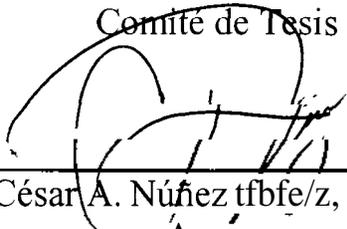
INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE
MONTERREY

CAMPUS MONTERREY
DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA

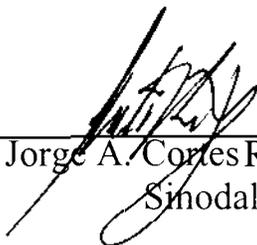
Los miembros del comité de tesis recomendamos que el presente proyecto de tesis presentado por el Ing. Carlos Enrique Ramírez Guevara sea aceptado como requisito parcial para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias con especialidad en

SISTEMAS DE MANUFACTURA

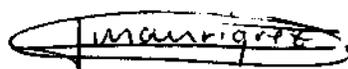
Comité de Tesis



César A. Núñez tbfbe/z, Ph. D.
Asesor

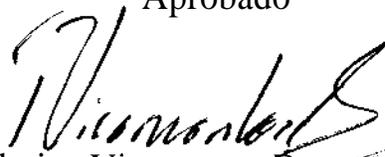


Jorge A. Cortes R., Ph. D.
Sinodal



Jorge A. Manríquez F., Ph. D.
Sinodal

Aprobado



Federico Viramontes Brown, Ph. D.
Director del Programa de Graduados en Ingeniería
Julio de 2003

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, gracias por ser una fuente de inspiración y ejemplo de vida.

A toda mi familia por todos sus consejos y palabras de aliento.

Al Dr. César Núñez L. por su orientación y consejos.

A la Ing. Lorena Cruz M. y todos mis compañeros del LMI por su amistad e invaluable ayuda.

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran los resultados del análisis y caracterización de los depósitos de carbón obtenidos al exponer probetas de laboratorio a una atmósfera rica en carbón, típica de procesos de descomposición de gases, utilizada para la reducción de mineral de hierro.

Se analizó el efecto de diferentes condiciones de operación, humedad relativa y temperatura, sobre los depósitos de carbón en la superficie de las probetas, manteniendo constantes la composición del gas y el tiempo de prueba el cual fue de 144 horas.

El análisis incluyó pérdida en peso por unidad de área, microscopía óptica, microscopía electrónica y análisis químico elemental por dispersión de energía de rayos X.

Los resultados indican que sí se logra depositar carbón en la superficie de los materiales y que estos tienen una morfología similar a la filamentosa y nodular descrita en la literatura.

OBJETIVO

OBJETIVO GENERAL

Determinar la naturaleza de los depósitos de carbón formados en la superficie de probetas de laboratorio expuestas a un gas típico de procesos de descomposición térmica de gases.

OBJETIVO PARTICULAR

Identificar la morfología de los depósitos de carbón y compararla con la reportada en la literatura.

ÍNDICE

Agradecimientos.....	iv
Resumen.....	v
Objetivo.....	vi
índice de figuras.....	x
índice de tablas.....	xiii
Prefacio.....	xiv
1.- Revisión de la literatura.....	1
1.1.- Antecedentes.....	1
1.2.- Coquizado.....	7
1.2.1.- Definición.....	7
1.2.2.- Morfología.....	15
1.2.2.1.- Carbón catalítico.....	16
1.2.2.2.- Carbón amorfo.....	17
1.2.2.3.- Carbón no orientado.....	20
1.2.3.- Cinética de formación.....	20
1.2.4.- Efecto de la superficie.....	23
1.3.- Alcance.....	28
2.- Procedimiento experimental.....	29
2.1.- Materiales.....	29
2.1.1.- General.....	29
2.1.2.- Especificaciones de los materiales.....	30
2.1.2.1.- Aleación KHR – 45.....	30
2.1.2.2.- Acero inoxidable 304.....	31
2.1.2.3.- Acero refractario HP – 40.....	32
2.1.3.- Preparación de muestras para las corridas.....	33

2.1.3.1.- Pasivado a alta temperatura.....	34
2.1.3.2.- Estañado.....	34
2.1.3.3.- Recubrimientos.....	37
2.2.- Ejecución de la corrida.....	38
2.3.- Análisis metalográfico.....	40
2.3.1.- Análisis por medio de microscopía óptica.....	40
2.3.1.1.- Preparación de muestras.....	40
2.3.1.2.- Análisis de las muestras.....	41
2.3.2.- Análisis por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	41
2.3.2.1.- Preparación de muestras para el MEB.....	41
2.3.2.2.- Recubrimiento de muestras.....	42
2.4.- Prueba de diferencia en peso por unidad de área.....	43
3.- Resultados.....	44
3.1.- Análisis metalográfico.....	44
3.1.1.- Estereoscopia.....	44
3.1.2.- Metalografía.....	46
Muestra de KHR 45.....	46
Muestra de 304.....	47
Muestra de KHR 45 pasivado.....	48
Muestra de KHR 45 estañado.....	49
Muestra de KHR 45 + recubrimiento.....	49
3.1.3.- Análisis por medio de microscopía electrónica.....	50
3.1.4.- Análisis químico del KHR 45.....	58
3.2.- Prueba de diferencia en peso por unidad de área.....	65
4.- Discusión.....	69
4.1.- Efecto de las condiciones de operación en el material.....	69
4.2.- Análisis de los depósitos de carbón.....	70

4.2.1.- Análisis por medio de microscopia óptica	70
4.2.2.- Análisis por medio de MEB.....	73
4.2.3.- Prueba de diferencia en peso.....	75
5.- Conclusiones y sugerencias	77
5.1.- Conclusiones.....	77
5.1.1.- Análisis por medio de MEB.....	77
5.1.2.- Diferencia en peso.....	78
5.2.- Recomendaciones.....	79
5.2.1.- Soluciones contra el coquizado.....	79
Referencias.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1.- Morfología estructural de la sección transversal de la pared interior de un tubo de "Cracking" térmico.....	5
Fig. 1.2.- Estructuras carburizadas de aleaciones seleccionadas, sometidas a 982°C.....	6
Fig. 1.3.- Muestra coquizada de un tubo de 35%Cr/45%Ni.....	9
Fig. 1.4.- SEM micrografía de carbón catalítico en Ni.....	16
Fig. 1.5.- SEM micrografía de carbón catalítico en un tubo HP.....	17
Fig. 1.6.- SEM micrografía de carbón amorfo en un tubo HP.....	18
Fig. 1.7.- SEM micrografía de carbón amorfo en 35Cr – 45Ni.....	18
Fig. 1.8.- Crecimiento de carbón amorfo.....	18
Fig. 1.9.- Mecanismo para la producción de carbón filamentosos y carbón amorfo.....	19
Fig. 1.10.- SEM micrografía de carbón laminar.....	19
Fig. 1.11.- SEM micrografía de carbón esferoidal.....	20
Fig. 1.12.- Diagrama de flujo para la producción de carbón.....	23
Fig. 2.1.- Morfología del acero refractario HP - 40 + Nb.....	32
Fig. 3.1.- Muestra de KHR 45, corrida 6.....	47
Fig. 3.2.- Muestra de 304, corrida 6.....	48
Fig. 3.3.- Muestra de KHR 45 pasivado, corrida 6.....	48
Fig. 3.4.- Muestra de KHR 45 + estaño, corrida 6.....	49
Fig. 3.5.- Muestra de KHR 45 + recubrimiento, corrida 6.....	50
Fig. 3.6.- Muestra de KHR 45 sin lavar, (SEI).....	51
Fig. 3.7.- Muestra de KHR 45 sin lavar, (SEI).....	51
Fig. 3.8.- Picadura; muestra de KHR 45 sin lavar (SEI).....	51
Fig. 3.9.- Áreas de óxido; muestra de KHR 45 sin lavar (SEI).....	52
Fig. 3.10.- Muestra KHR 45 lavada; (SEI); líneas de flujo del gas usado en la corrida.....	52
Fig. 3.11.- Muestra KHR 45 lavada; (SEI); líneas de flujo del gas usado en la corrida.....	52
Fig. 3.12.- Muestra KHR 45 sin lavar, (SEI).....	53

Fig. 3.13.- Muestra KHR 45 sin lavar, (BEI); puntos claros en la superficie.....	54
Fig. 3.14.- Muestra KHR 45 sin lavar, (BEI); redes fibrosas.....	54
Fig. 3.15.- Muestra KHR 45 sin lavar, (BEI); redes fibrosas.....	54
Fig. 3.16.- Muestra de KHR 45 sin lavar, (BEI); fibras de carbón y carbón aglomerado.....	55
Fig. 3.17.- Muestra de KHR 45 sin lavar, (BEI); carbón aglomerado con una fibra de carbón.....	55
Fig. 3.18.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI); descascamiento de la superficie.....	56
Fig. 3.19.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI); depósitos de carbón.....	56
Fig. 3.20.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI); aglomerados y fibras de carbón.....	57
Fig. 3.21.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI); aglomerado y fibras de carbón.....	57
Fig. 3.22.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI); esponja fibrosa.....	58
Fig. 3.23.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI); aglomerado, hojuelas y nodulos de carbón.....	58
Fig. 3.24.- Muestra de KHR 45 sin lavar, (SEI); depósito de carbón.....	59
Fig. 3.25.- EDX del depósito de carbón Fig. 3.24.....	59
Fig. 3.26.- Muestra de KHR 45 sin lavar, material base; BEI.....	60
Fig. 3.27.- EDX de la zona encerrada en el cuadro de la Fig. 3.26.....	60
Fig. 3.28.- Muestra de KHR 45 sin lavar, material base; BEI.....	60
Fig. 3.29.- EDX de la zona encerrada en el cuadro de la Fig. 3.28.....	60
Fig. 3.30.- Muestra de KHR 45 sin lavar, partícula brillante; BEI.....	61
Fig. 3.31.- EDX del área marcada por el cuadro de la Fig. 3.30.....	61
Fig. 3.32.- Muestra de KHR 45 sin lavar, partícula brillante; BEI.....	61
Fig. 3.33.- EDX de la partícula brillante de la Fig. 3.32.....	61
Fig. 3.34.- Muestra de KHR 45 sin lavar, análisis del área dentro del recuadro; BEI.....	62
Fig. 3.35.- EDX del área marcada por el cuadro de la Fig. 3.34.....	62
Fig. 3.36.- Muestra de KHR 45 con recubrimiento de oro, análisis de la partícula brillante; BEI ...	63
Fig. 3.37.- EDX de la partícula brillante de la Fig. 3.36.....	63
Fig. 3.38.- Muestra de KHR 45 con recubrimiento de oro, análisis de una fibra; BEI.....	64
Fig. 3.39.- EDX de una fibra, Fig. 3.38.....	64
Fig. 3.40.- Promedios de la diferencia en peso, por corrida.....	67
Fig. 3.41.- Promedios de la diferencia en peso, por material.....	68

Fig. 4.1.- HKR – 45 sección transversal; inicio de la difusión del cromo.....	70
Fig. 4.2.- HKR - 45 sección transversal; carburización crítica.....	70
Fig. 4.3.- HKR – 45 corrida 6, sin ataque.....	71
Fig. 4.4.- Morfología estructural de la sección transversal de un tubo de "cracking" térmico.....	72
Fig. 4.5.- HKR – 45 corrida 7, sin ataque.....	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.- Guía para materiales sugeridos.....	2
Tabla 1.2.- Condiciones típicas de procesos que causan corrosión.....	4
Tabla 1.3.- Proporción de monóxido de carbono en equilibrio con dióxido de carbono.....	12
Tabla 1.4.- Propiedades típicas de carbones pirolíticos.....	22
Tabla 2.1 Composición química de la aleación KHR 45.....	30
Tabla 2.2 Composición química del acero inoxidable 304.....	31
Tabla 2.3 Composición química del acero refractario HP - 40.....	32
Tabla 2.4 Condiciones de operación para el sistema alcalino de electrodeposito de estaño.....	36
Tabla 3.1.- Resultados de la observación en estereoscopio corrida 1.....	44
Tabla 3.2.- Resultados de la observación en estereoscopio corrida 2.....	45
Tabla 3.3.- Resultados de la observación en estereoscopio corrida 3.....	45
Tabla 3.4.- Resultados de la observación en estereoscopio corrida 4.....	45
Tabla 3.5.- Resultados de la observación en estereoscopio corrida 5.....	46
Tabla 3.6.- Resultados de la observación en estereoscopio corrida 6.....	46
Tabla 3.7.- Promedios de la diferencia en peso por unidad de área de los diferentes materiales.....	66

PREFACIO

En los procesos donde se lleva a cabo la carburización del hierro metálico, se requieren altas temperaturas tanto en la etapa de recalentamiento de gases reductores como en la etapa de reducción; y es en la fase de recalentamiento de gases en donde se presenta el problema de depositación de coque (carbón) a lo largo de las líneas de conducción del gas. Este carbón depositado en la superficie de los tubos comienza a difundir en la matriz del material provocando fragilidad en los tubos y en casos extremos provoca el fenómeno conocido como "metal dusting" dando como resultado que éstos se comiencen a resquebrajar. Otro efecto perjudicial que puede presentarse, inclusive antes de que los tubos se destruyan parcialmente, es que estos se comiencen a obstruir debido a la cantidad de carbón que se va depositando en su interior. Lo anterior provoca que el rendimiento en la producción de hierro esponja comience a decrecer ya que el flujo de gases hacia el reactor empieza a disminuir hasta que llega el punto en que es necesario hacer un paro de planta para limpiar el interior de los tubos o, en un caso extremo, cambiar el tubo por uno nuevo.

Como es de suponer, los paros de planta generan grandes pérdidas económicas y por esta razón es importante determinar la razón por la cual se deposita el carbón en el material para que posteriormente se determine la forma adecuada de evitar que se presente este fenómeno.

Para estos experimentos se cuenta con muestras de diez materiales diferentes: Aleación KHR 45, acero inoxidable 304, aleación KHR 45 pasivado a alta temperatura, aleación KHR 45 + estaño, acero refractario HP 40, acero refractario HP 40 + Niobio, acero refractario HP 40 + Niobio + Titanio, aleación KHR 45 de alto contenido de Si, aleación KHR 45 de alto contenido de Si + aleación de Ti y aleación KHR 45 + recubrimiento Allón[™], las cuales serán colocadas dentro de una mufla, a través de la cual se hará circular el mismo gas que se utiliza en el proceso de reducción de hierro esponja.

Una vez transcurrido el tiempo de cada experimento las muestras se sacan de la mufla y posteriormente se preparan para determinar la presencia de carbón superficial, que tipo de morfología presenta y el grado de coquizado de las muestras. Es importante determinar si existe carbón en la superficie de las muestras ya que la cantidad de carbón depositado tiene gran influencia en el

desempeño y características que mostrará el material de los tubos en el proceso real. El siguiente paso una vez determinada la presencia carbón en las muestras es la caracterización del mismo. Para la caracterización del carbón se realiza un análisis de microscopia electrónica del material KHR 45 ya que es el mismo del cual están hechos los tubos que se usan en planta actualmente.

Como parte de este estudio se determinó la variación en peso por unidad de área de las muestras, antes y después de los experimentos, y se realizó una prueba de confiabilidad para establecer si las diferencias encontradas son estadísticamente significativas. El análisis de todos los resultados de variación en peso por unidad de área ayudan a identificar el buen o mal desempeño de los materiales al ser sometidos a las condiciones dadas para cada experimento y así mismo identificar cual material sufrió menos variación.

Los resultados de los análisis de microscopia electrónica permitieron identificar la presencia de carbón en la superficie del material por lo tanto se recomienda para trabajos futuros que se tenga un mejor control en las condiciones en las cuales se realizan los experimentos y además que se modifique la geometría de las muestras para semejar alguna de las propuestas por los varios autores citados.

1.- REVISIÓN DE LA LITERATURA

1.1.- ANTECEDENTES

Los ambientes industriales que envuelvan monóxido de carbono, metano y gases de hidrocarburos pueden ser generadores de carburización en aceros. Tal es el caso de la pirólisis, los procesos de cracking térmico, las plantas reformadoras de gases y los tratamientos térmicos.

La selección del material que se emplea en los tubos de descomposición térmica (Cracking Térmico) debe hacerse en base a un análisis de^{[22][24]}:

- a) Propiedades mecánicas (resistencia, flexibilidad, tiempo de fatiga, etc.)
- b) Propiedades físicas (expansión y contracción, reflectividad, magnetismo, etc.)
- c) Disponibilidad de material (forma y dimensiones)
- d) Precio (costos de fabricación)
- e) Resistencia a la corrosión

Para una correcta selección es necesario conocer qué materiales hay disponibles y cuáles tendrán un buen desempeño en las condiciones de operación requeridas. En la tabla 1.1 se muestran algunas aleaciones que se usan comúnmente a alta temperatura^[24]. En esta selección interviene el ambiente en el cual van a estar y el uso que se les vaya a dar. Los problemas más comunes ocurren debido a la distorsión y fractura que sufren los materiales por expansión / contracción térmica; típicamente una aleación a alta temperatura puede cambiar 8.33 cm/m desde la temperatura ambiente hasta los 1000°C (1832°F).^[24]

La exposición de materiales metálicos a atmósferas con carbón pueden dar lugar a fenómenos como:

- a) Carburización
- b) "Metal dusting"
- c) Coquizado

Guía para materiales sugeridos

Tipo de corrosión	Tipos de aleaciones	Candidatos	Notas y precauciones
Oxidación	Fe - Ni - (Co) > 20% (30%) Cr. Estabilizado para minimizar la sensitización. Al, Si son benéficos. La adición de tierras raras mejoran la retención de la capa.	304, 321, 309, 310, 800(HT), 803, 430, 446, HR120, 330, 85H, 333, 600, 601(GC), 602CA, 617, 625, 253MA, DS, 214, MA956, MA754, X, etc.	Amplia selección marcada por la aplicación y función; propiedades mecánicas; ciclos térmicos (shock); estado fijo ^v s transitorio; óxidos internos. Precaución con CT, W, Mo - oxidación catastrófica.
Sulfuración (Gases reductores no óxidos)	Fe con aleaciones de alto Cr (Al).	Aceros con 9 -12% Cr: 309, 310, 330, 800(HT), 803, HR120, 85H, 253MA, 353MA, MA956, 446, 671, 6B, 188, etc.	Vapores de azufre, H ₂ S, etc. Sin óxidos. Cuidado con Ni / Ni ₃ S ₂ eutéctico; los recubrimientos pueden ayudar.
Sulfuración (Gases oxidantes)	Aleaciones base Fe - Cr. Beneficia la formación de óxidos. La pre-oxidación puede ayudar.	Como el anterior con 153MA, 601, HR160, MA754, MA956, 333, 556, etc.	SO ₂ , SO ₃ , etc. Riesgo de ataque con óxidos y sulfuros; recubrimientos de Al.
Carburización	Amplio uso de aleaciones fundidas, en condiciones peores usar aleaciones de alto Ni con Cr, Si. (Baja solubilidad del C en el Ni es bueno para aleaciones de Ni)	HH, HK, HPMoD, 309, 310, 330, 333, 85H, 800(HT), 803, DS, HR160, 600, 601, 253MA, 602CA, 617, 625, 690, MA754, MA956, X, 556, 706, 718, 750, etc.	Carburos internos con ataque intergranular, superficies lisas en aleaciones moldeadas. "Metal dusting" a más bajas temperaturas
Nitruración	Aleaciones de Ni mejor que las de Fe, evitar alto contenido de Cr. Usar niveles bajos de Al y Ti (formadores de nitratos). El Si promueve el descascaramiento.	309, 800(HT), 330, 446, 188, 230, 600, 602CA, 625, 253MA, etc.	Los nitratos internos (AlN) pueden debilitar la aleación; poco óxido a baja presión parcial de oxígeno reduce la nitruración.
Halogenación Cloración Fluoración	Aleaciones de Ni mejores que las de Fe, el Cr (no HF), Al, Si (con oxígeno). La pre-oxidación no es benéfica.	800H, 333, 200, 201, 207, 600, 601, 602CA, 214, N, H242, B3, etc.	Productos volátiles; ataque interno; productos higroscópicos (cloruros), descascaramiento de la capa de óxido.
Corrosión por cenizas de combustible	Aleaciones FeCrMo a bajas temperaturas; CRAs para S, O, C. Alto contenido de Cr, Al, Si es usado también como recubrimiento.	309, 310, 800(HT), 600, 601, 602CA, 625, 825, 253MA, 353MA, MA754, MA758, MA956, IN657, 671, etc.	Turbinas de gas, escoria (alto Cr + Si) Aleaciones o recubrimientos.
Sales derretidas	Aleaciones de Ni; algunas aleaciones de alto Cr; NiCrMoW para cloruros derretidos	Como con los alógenos, la sulfuración depende de la naturaleza de las sales (ácidas o básicas).	Ataque ínter granular, cavidades internas y fragilidad probable.
Vidrioderretido	Ni o aleaciones de Co - /alto Cr; algunos refractarios.	600, 601, 602CA, 671, 690, MA758, etc.	Reacciones de fundentes complejas, oxidación, sulfuración, cloración, fluoración, etc.
Metales líquidos	Aleaciones de Fe con Cr, Al, Si (sujetas a metales líquidos: Na, K y metales derretidos: Zn, Pb, etc.).	309, 310, 85H, 253MA, etc.	Efectos de disolución o aleación, ataque ínter granular; depende del sistema.
Ambientes complejos	Sinergia de procesos	CRAs o recubrimientos.	Considerar pruebas / monitoreo en línea.

Tabla 1.1 [24]

Los tubos utilizados en procesos de descomposición térmica de gases combustibles están hechos de aleaciones resistentes a altas temperaturas; En este tipo de aplicaciones los tubos son sometidos a temperaturas aproximadas a 950°C en ambientes con alto contenido de carbón. Las aleaciones para alta temperatura son comúnmente base hierro, níquel o cobalto y contienen más del 20% de cromo (30% para el cobalto), que es suficiente para formar una densa capa de óxido protector (Cr_2O_3) contra problemas como oxidación, carburización, "metal dusting" ó coquizado en un rango de temperaturas de 500 a 950°C. La aleación básica incluye varios elementos adicionales que auxilian en la resistencia a la oxidación, sobresalen el aluminio (más del 4% para formar una capa de óxido de aluminio), silicio (más de 5% para formar una capa amorfa que es complementaria al cromo), y tierras raras (más de 1% de Itrio, Cerio y/o Lantano, que aumentan la adherencia de la capa de óxido): en otras ocasiones se aplican recubrimientos como el MCRALY (metal, cromo, aluminio e itrio) en aceros o en algún otro tipo de sustratos de aleaciones para altas temperaturas. Otras adiciones como metales reactivos, metales refractarios y carbón aumentan principalmente las propiedades mecánicas. Un problema asociado con las aleaciones metálicas es su tendencia a promover la depositación de carbón en la superficie de los tubos; de aquí que sea importante que el material posea excelentes propiedades a altas temperaturas así como una buena resistencia al coquizado superficial y a la carburización interna, ya que la formación de coque provoca que los tubos se tapen y que su vida útil se acorte.^{[1] [2] [3] [17] [18] [22] [24]}

Diferentes procesos de corrosión a alta temperatura se presentan de forma simultanea en muchas aplicaciones comunes; en la tabla 1.2 se listan los tipos de corrosión que se asocian en algunas aplicaciones.^[24]

Condiciones típicas de procesos que causan corrosión								
Procesos o componentes	Temperatura	Tipo(s) de corrosión						
		O	S	C	Cl	F	N	Otros
Tubos de reformado de gases	Hasta 1000°C	•		•				
Tubos para descomposición de gases	Hasta 1000°C	•		•				
Desintegradores de cloruros de vinilo	650°C				-			
Hidro - desintegradores: calentadores	550 – 600°C		•	•				
Recuperadores de calcinadores de carbón	815°C	•	•	•				
Regeneradores desintegradores	Hasta 800°C	•						
Boquillas de antorchas	950 – 1080°C	•	•		-			Cl ₂ ; corrosión marina
Tuberías de hornos CS ₂	850°C		•	•				Depósitos
Reactores de melamina / urea	450 - 500°C						•	
Reactores en la producción de Ti	900°C				•			
Rejillas catalizadoras; ácido nítrico	930°C	•	•				•	
Recubrimientos para la pirohidrólisis de Al	Hasta 1000°C	•				•	•	
Reactores de procesos nucleares	750 – 800°C	•				•		
Reactores HTGR* (enfriado por gases)	750 – 950°C	•						
Calderas de aceite / calentadores	850 - 900°C	•	•					Ataque por ceniza
Alabes de turbinas de gas	950 + °C	•	•		-		•	Depósitos
Incineradores de desechos	470 - 500°C	•	•		-	•		Depósitos de metales
Depósitos de cámaras de combustión	> 600°C	•	•	•	-			Alquitrán con Cl
Recuperadores (Vidrio)	1090°C	•	•		-			
Galvanizado (baño caliente)	455°C							Zn derretido

* HTGR es Reactor de gas de alta temperatura (High Temperature Gas Reactor)

Tabla 1.2^[24]

Nota: el tipo de corrosión importante para este estudio es la corrosión por carbón.

Los tubos pueden ser usados por años a temperaturas mayores a 1000°C pero existe la posibilidad de que la capa protectora de óxido falle, la causa más frecuente es la conversión del óxido de cromo en carburos. El Cr₂O₃ es efectivo a temperaturas < 950°C, el Al₂O₃ a temperaturas < 1200°C y el SiO₂ a temperaturas < 1100°C;. La conversión ocurre en la pared de los tubos, expuesta al flujo de gases, que ha sido cubierta con depósitos de carbón y calentada a temperaturas mayores a 1050°C. El efecto de la resistencia a la termo - fluencia de una capa de óxido de cromo es relativa ya que no se realizará una correcta regeneración de la misma si el daño es provocado por la termo - fluencia natural del material, del cual está fabricado el tubo, durante su operación. [3][10]

Los fenómenos de coquizado superficial y la carburización interna tienen gran influencia en las propiedades mecánicas del material. Las diferencias estructurales en cada capa (fig 1.1 [11] zonas A, zona B y zona C) dan como resultado in - homogenización del material; esto puede provocar una falla en el material debido a cambios de temperatura ó vibraciones térmicas. Por ello después de estar en servicio hay un gran número de micro grietas y micro cavidades nucleadas y propagadas a lo largo de las interfaces de los carburos y la matriz. [2]

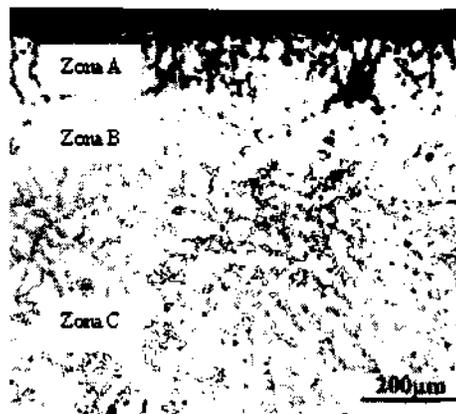


Fig. 1.1 [11] Morfología estructural de la sección transversal de la pared interior de un tubo atacado por "cracking" térmico. Zona A: zona con óxido interno; zona B: zona libre de carburos; zona C: zona internamente carburizada.

En adición al hollín y las partículas de carbón sobre el material de los tubos, se ha observado una capa superficial en la mayoría de las aleaciones [11]; ésta capa superficial consiste principalmente de carburos con algunos óxidos formados internamente dentro de la capa superficial y en la interfase entre

la capa superficial y el metal. Por medio de un análisis de difracción de rayos X se ha encontrado que los carburos en la capa superficial son principalmente carburos de cromo Cr_3C_2 . La cinética de la carburización se incrementa significativamente cuando se trabaja a altas temperaturas (927 - 982°C). En la figura 1.2, se puede ver como varía la cantidad de carburización dependiendo que tipo de aleación se esté empleando. [18]

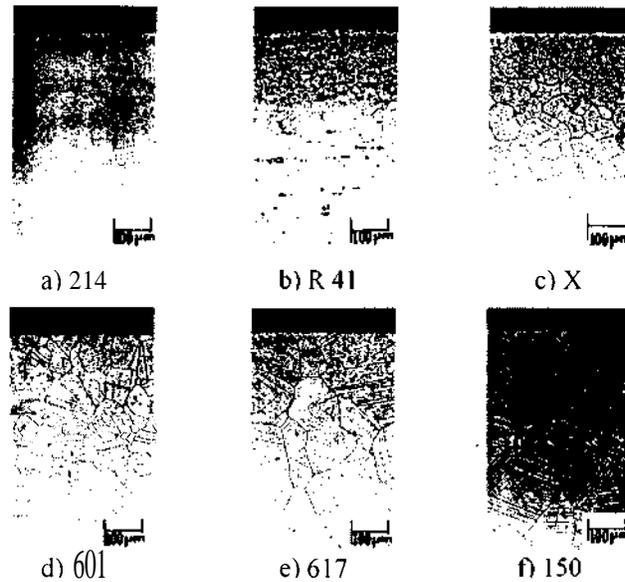


Fig 1.2 "Estructuras carburizadas de aleaciones seleccionadas, sometidas a 982°C (55hrs.)"

La carburización y el "metal dusting" se inician por la disolución y difusión de carbón en la fase metálica. La difusividad y solubilidad del carbón en las aleaciones hierro - níquel disminuyen cuando se incrementa el contenido de níquel hasta un 70 - 80%. Arriba de ésta concentración hay un pequeño incremento en la solubilidad y difusividad. Se ha encontrado también que se obtiene una resistencia superior a la corrosión por coque si se adiciona de 1 - 2% de aluminio a las aleaciones Fe - Ni. La manera tradicional de incrementar la resistencia al coquizado y carburizado era aumentar el contenido de Si, W y Mo en el material del tubo, pero con el tiempo se ha comprobado que esto no es suficiente para prevenir el problema. Otra forma de suprimir los fenómenos de carburización, "metal dusting" y coquizado es la presencia de elementos que impidan la difusión del carbón, la nucleación de grafito y el crecimiento de carbón.

En el caso de las propiedades del material como termofluencia, tensión, etc., la solución es ajustar la composición química. La incorporación de aditivos para formar carburos, como son Nb, Ti, Zr y W, han mejorado satisfactoriamente la resistencia a la ruptura así como la estabilidad del material a elevadas temperaturas por largos periodos de tiempo; nuevos procesos de fabricación tales como tubos fundidos en dos capas y el método de fundición centrífuga - electromagnética, fueron inventados y aplicados en la industria con el mismo fin. El enriquecimiento de la superficie de las aleaciones es el siguiente paso en la evolución de la metalurgia de los tubos empleados; la composición superficial de las tuberías puede ser enriquecida con algún material no coquizable o que no acepte al carbón. Esto se basa en la formación de óxidos estables, que no se puedan descascarar y que brinden un desempeño adecuado de acuerdo al proceso que se está llevando a cabo. La función de estos óxidos estables es prevenir la formación del carbón catalítico, reducir la acumulación del carbón amorfo y prevenir que el carbón penetre en la matriz del tubo causando carburización. [2] [3] [12][26]

Según las referencias hasta ahora consultadas, la mayoría de los autores coinciden que el depósito de carbón y la carburización son debidas a la superficie catalítica del Ni y Fe, en donde el Fe es el agente nucleante y el Ni forma con el carbón el carburo de níquel, el cual, facilita la difusión intergranular y superficial del carbón en fase grafito, sin descartar la posibilidad de que el cromo es también afín al carbón, generando precipitados de carburos de cromo que causan el "metal dusting" de las tuberías.

1.2.- COQUIZADO

1.2.1.-Definición

Un efecto indeseable durante el procesamiento de hidrocarburos es la producción de coque (carbón) que crece en la superficie interior de las tuberías, produciendo un aislante térmico y una disminución en la cantidad de flujo de gas. Debido a la capa de carbón formada en el interior de los tubos de los intercambiadores de calor, es necesario un incremento continuo en la temperatura exterior

del mismo con el fin de mantener las condiciones apropiadas para que se lleve a cabo la reacción que se pretende del gas. El crecimiento de carbón puede volverse tan crítico que no se llega a alcanzar la temperatura de proceso necesaria y una caída en la presión del flujo de gas proceso se experimenta a lo largo de la tubería; estas caídas de presión hacen que la producción se reduzca y que el rendimiento de la planta disminuya el mismo tiempo que se emplea para limpiar los depósitos de carbón de las tuberías, lo anterior dado que se debe detener el proceso para llevar a cabo una operación para remover el carbón (decoquizado). El proceso de decoquizado de las líneas puede ser igualmente caro, y es por eso que mientras más tiempo esté en operación la planta, más productiva será. [2][6][8][9][10][12][22]

Además de las ineficiencias introducidas en la operación, la formación de carbón acelera la carburización, corrosión y erosión de la superficie del tubo expuesta al gas proceso. Cuando se presenta la carburización del tubo, la habilidad del material para proveer alguna resistencia al coquizado a través de la formación de una capa de óxido basada en Cr, Al, Si o algunos otros elementos, se deteriora. La carburización resulta de la difusión del carbón dentro de la aleación, se manifiesta como la formación de fases carburo que son frágiles; éste proceso promueve una expansión volumétrica del material la cual resulta en pérdida de resistencia y posible formación de grietas. En las tuberías que se usan para la descomposición térmica de gases, el índice de formación de carbón es alto cuando la superficie de los tubos está limpia, pero a medida que el carbón se va depositando en la superficie, parte del Ni y el Fe de las aleaciones se va cubriendo causando que el índice de formación de carbón disminuya. La superficie del acero inoxidable aluminizado es no catalítica ya que en esta no se tiene formación de carbón o es casi nula. [11][15][22]

Normalmente el grado de carburización es un factor importante para determinar el tiempo que un tubo puede estar en servicio. El coquizado tiene una gran influencia en el tiempo que las tuberías puedan ser usadas eficientemente. Un incremento en la resistencia a la carburización resulta en un decremento en la resistencia al coquizado. Bajo prácticas convencionales de anticoquizado, una buena capa anticoquizado basada en óxidos debe estar diseñada para poderse auto-reparar y/o auto-regenerar en caso de ser necesario. La formación de carbón superficial depende del gas de la atmósfera que rodea el metal y de la composición del acero, de aquí que en las atmósferas saturadas de nitrógeno, los aceros aleados con cromo resisten la formación de carbón gracias a la estabilidad del carburo original. En el

caso de una atmósfera de trabajo con alto contenido de nitrógeno, una parte del nitrógeno se disuelve en la superficie del material inhibiendo la disolución del carbón. ^{[11][23]}

Todos los depósitos de carbón pueden contener compuestos aromáticos policíclicos de alto punto de ebullición como pueden ser alquitranes y originadores de carbón ordenados o desordenados en la fase gaseosa del carbón o bien en la superficie del carbón depositado. La formación de carbón superficial puede ser promovida por la naturaleza del material en la superficie (carbón catalítico). El carbón es producido durante la pirólisis por una complicada secuencia de reacciones catalíticas y no catalíticas, algunas ocurren en la fase gaseosa pero otras se llevan a cabo en la superficie sólida de los tubos usados para la descomposición térmica de gases.

El Ni y el Fe presentes en las aleaciones pueden servir como catalizadores para la formación del carbón, especialmente el carbón de tipo filamentoso donde se incorporan cantidades considerables de metales. En la fig 1.3 ^[10] se muestra un ejemplo de las fibras de carbón, a las que se hace referencia, formadas sobre una muestra de KHR - 45.



Fig. 1.3 ^[8].-Muestra coquizada de un tubo de 35%Cr/45%Ni

En las aleaciones de aceros inoxidable aluminizados no hay afinidad entre el carbón y el material utilizado, por lo tanto sólo se produce carbón no catalítico. ^{[15] [20]}

Algunas de las características que debe tener el material del cual están hechos los tubos que van a ser usados en procesos como el de reducción de mineral de hierro deben ser ^[11] :

-
1. Eliminar o mitigar el carbon catalitico
 2. Reducir la adherencia de carbon amorfo
 3. Proveer de resistencia a la carburizacion
 4. Proveer resistencia a la erosion a altas temperaturas
 5. Tener una alta resistencia a choques térmicos
 6. Tener una estabilidad termica hasta los 1150°C
 7. Resistir el ataque de contaminantes que pueda haber en el flujo de gas proceso
 8. Tener una buena resistencia a la ductilidad y a la fluencia termica
 9. Tener una buena soldabilidad

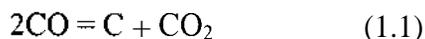
Los hidrocarburos en la fase gaseosa se adsorben en el metal o se someten a una serie de reacciones para formar un intermedio que se adsorba en el metal. Las especies adsorbidas forman parte de reacciones que producen atomos o grupos de atomos de carbon; estos se pueden disolver despues en el metal o pueden migrar a través de la superficie hacia lugares donde puedan nuclearse y crecer. En los lugares donde el carbon se disuelve en el metal, este migra hacia una frontera de grano o bien precipita hacia el exterior provocando la separation de una partícula de Ni que crece en la punta de una columna de carbon. Cuando el carbon permanece en la superficie, forma una capa encapsulada que previene la depositación posterior del carbon sobre o dentro del catalizador. El carbon pueden presentar un numero diferente de estructuras que pueden ir desde el casi amorfo al que es altamente cristalino. La fase gaseosa del carbon (hollín) es producida en partículas esféricas formadas por pequenos cristales, estos cristales tienden a enlazarse unos a otros en estructuras que parecen cadenas. Este carbon tiene una estructura aparentemente independiente a la que tienen los hidrocarburos. ^[20]

El carbon depositado en la pared interna de los tubos reduce la velocidad de reaccion de la descomposicion termica, reduce la section transversal (interna) efectiva del tubo, la eficiencia termica de este y bloquea la reaccion de la descomposicion termica; todo lo anterior incrementa los costos de production. El carbon promueve la carburizacion interna del tubo, especialmente durante el periodo de decoquizado. ^{[2][6][9]}

El índice de formación de carbón a partir de la descomposición de monóxido de carbón sobre el hierro catalítico es significativa en un rango de temperatura de 400 a 750°C alcanzando un volumen máximo entre 500 y 600°C. Hay información que revela que a temperaturas mayores, cuando se alcanzan los 850°C, los volúmenes de formación de carbón se vuelven a incrementar. También se ha demostrado que la adición de pequeñas cantidades de S o de compuestos de S, al monóxido de carbón retardan la descomposición de la capa de carbón sobre el hierro. [14]

Una buena capa protectora debe tener la propiedad de regenerarse después de una operación de decoquizado. Una superficie regenerada debe tener por lo menos 1000 mieras de espesor y además debe de tener un cambio volumétrico mínimo en el material. La creación de una capa de óxido estable para prevenir la formación de carbón catalítico, reducir la acumulación de carbón amorfo y evitar la penetración de carbón al material son los tres puntos principales que se busca eliminar en las unidades donde se lleva a cabo la descomposición térmica de gases. Un punto importante que se debe considerar es que no se deben sacrificar las propiedades mecánicas del material como son resistencia, ductilidad y resistencia al deslizamiento. Así mismo algunos compuestos de nitrógeno particularmente el cianógeno y el amoníaco son poderosos retardadores de la depositación de carbón. En algunas otras circunstancias el H puede ser un acelerador de la descomposición del monóxido de carbón sobre el hierro catalítico. El vapor de agua puede funcionar como un acelerador o bien como un retardador de la descomposición del monóxido de carbón. [6][9][14]

La descomposición de CO es homogénea de acuerdo a las reacciones



La descomposición del CO es exotérmica y la cantidad de monóxido de carbón en equilibrio es alcanzada por medio de incrementos en la temperatura; además, esta descomposición es muy lenta en los rangos de temperatura donde el equilibrio de la reacción favorece la formación de carbón, tanto que, la depositación de carbón puede ser mínima para temperaturas entre 300 y 600°C. De cualquier

manera, en presencia de catalizadores metálicos como Fe y Ni se pueden obtener velocidades de reacción apreciables. Los valores actuales para la cantidad de monóxido de carbón en equilibrio con dióxido de carbón y carbón a diferentes temperaturas esta dada en la tabla siguiente. ^{[5][13]}

Temperatura °C	Porcentaje de monóxido de carbón
700	58.67
750	75.94
800	87.65
850	94.05
900	97.10
950	98.77
1000	99.00

Tabla 1.3.- ^[13] Proporción de monóxido de carbón en equilibrio con dióxido de carbón en presencia de carbón a diferentes temperaturas y presión = 1 atm.

En ésta tabla se puede observar que la descomposición decrece al mismo tiempo que la temperatura aumenta; aquí se puede sugerir que las condiciones óptimas para una oxidación interna requieren la formación de una mezcla de gases que contengan entre 3 y 13% de dióxido de carbón. La descomposición de monóxido de carbón es susceptible a la presencia de catalizadores y a pesar de que la reacción se vuelve termodinámicamente posible a temperaturas por debajo de 1000°C no toma lugar en una cantidad práctica en ausencia de catalizadores. Catalizadores activos tales como metales puros o carburos son considerados esenciales para alcanzar cualquier cantidad similar a la composición de un gas en equilibrio. Los catalizadores son también importantes en la oxidación externa de aleaciones de Ni y Cr en atmósferas con gases de monóxido de carbono. Los catalizadores pueden ser cualquier elemento (como el Fe) que se encuentre en las aleaciones. ^[13]

La cantidad y estructura del coquizado dependen directamente del metal. El Ni forma carbón rápidamente debido a sus propiedades como catalizador de la dehidrogenización. Se ha encontrado que a temperaturas menores a 500°C el factor determinante del índice de coquizado es la difusión del calor en el Ni.

A bajas temperaturas el índice de la difusión del carbón a través del Ni está determinado, pero a altas temperaturas, la reacción superficial controla el índice global. De aquí que la interacción entre estos procesos se puede correlacionar con la cantidad máxima de carbón formado a medida que se incrementa la temperatura. [4] [20]

Las aleaciones con alto contenido de Cr pueden crear óxidos superficiales que reducen la formación del carbón catalítico. Sin embargo, durante condiciones normales de operación, la capa de óxido se puede descascarar reduciendo el contenido de Cr en la aleación. La pérdida de la capa de cromo expondrá partículas de Ni y Fe que actuarán como catalizadores de carbón; éste carbón después penetrará en el material causando la carburización del mismo. La razón de la pérdida del Cr es que el óxido de cromo es mecánicamente inestable y propenso al descascamiento bajo ciclos térmicos. Después de que se cae el óxido de cromo, el cromo restante que queda cerca de la superficie regenerará la capa de óxido, este proceso se repite hasta que no queda Cr suficiente para regenerar la protección. [6] [9]

Elementos como el Y incrementan la adhesión y la resistencia al descascamiento de las capas de óxido; los elementos que tienen una gran afinidad termodinámica con el oxígeno tienden a formar barreras pasivas en las aleaciones, el Cr, Al y el Si son elementos que forman éstas barreras pasivas. Aproximadamente un 2.2% de Al permite la formación de una capa continua y homogénea de óxido de aluminio (Al_2O_3) que además tiene la capacidad de auto-repararse, esta capa de Al se forma debajo de la de óxido de cromo. [7]

La adición de elementos estabilizadores de carburos tales como Cr, Mo y Nb, pueden inhibir el coquizado ya que estos elementos están incorporados dentro del carburo. Los aceros producidos con grandes cantidades de chatarra usualmente tendrán suficiente cantidad de Cr para inhibir el coquizado, de cualquier manera en muchos procesos se adiciona Cr intencionalmente para eliminar el problema del coquizado. Cualquier proceso que desestabilice los carburos puede ser un promotor del coquizado. [23]

A más altas temperaturas las reacciones superficiales o las reacciones de las fases gaseosas son las que determinan las diferentes estructuras que puede tener el carbón, además se observa una compleja dependencia entre la cantidad y la temperatura. ^[4]

Se ha demostrado que un incremento en el contenido de H en la mezcla de gases provoca un incremento en la cantidad de carbón que puede ser formado a partir de un catalizador (hasta llegar a un punto máximo y después disminuye), particularmente a altas temperaturas. La depositación de carbón se incrementa cuando se incrementa la temperatura del proceso. Un cambio en la composición del gas afecta el volumen máximo de carbón depositado o la cantidad de carbón que puede ser formado a bajas temperaturas, entre 470 y 528°C el catalizador permanece activo para la depositación de carbón por periodos más largos de tiempo; a altas temperaturas, por encima de 576°C, el incremento en las adiciones de H al gas magnifican la cantidad total de carbón que puede ser formado. ^[14]

La composición de la fase gaseosa también afecta la formación del carbón en algunas otras formas; Si la fase gaseosa contiene gases como vapor de agua o H, el vapor encapsulado puede ser removido y el índice de formación de la red de carbón puede incrementarse. Los átomos de carbón producidos a partir de la disociación del monóxido de carbón tienen una alta movilidad y la mayor parte de ellos migran a través de la superficie del material hacia un centro en donde puedan nuclearse; algunos reaccionan con H para formar metano. Los espacios de nucleación pueden ser dislocaciones, en estos espacios pueden comenzar a formar carbón libre; la formación de carbón libre se detendrá cuando la catálisis haya sido completada. ^{[14][20]}

La fase gaseosa del carbón ha sido discutida y es obvio que uno de los papeles de la superficie es coleccionar los depósitos de carbón. Las posibilidades incluyen ^[20]:

- a) La condensación de materiales de alquitrán
- b) Condensación de coque de la fase gaseosa
- c) Concentración de alquitranes y coque en un ambiente donde reacciones posteriores puedan llevarse a cabo.

Cualquiera de los procesos anteriores provocarán la depositación del carbón en una superficie, el encapsulamiento de la superficie y como resultado el cambio de las propiedades de la superficie original a aquellas de la superficie de carbón. La morfología del carbón puede diferir de acuerdo a la posición que tenga el material o bien al tiempo que el material esté en operación. Se pueden encontrar partículas esféricas o casi semiesféricas de carbón. La morfología también varía con respecto al incremento en el espesor de la capa de carbón o bien a medida que el proceso de descomposición térmica va avanzando. La importancia del tiempo de residencia de los reactantes a alta temperatura, las características geométricas de la superficie y el tiempo de operación, son variables que pueden tener efectos significativos en la formación de superficies sólidas de carbón. ^{[15] [20]}

El carbón superficial (amorfo) tiene cristales de carbón más grandes, tiene espacios interplanares menores y una mayor densidad que el carbón catalítico, el carbón amorfo se obtiene en forma de películas con cristales bien ordenados depositados en sustratos sólidos. En una pirólisis heterogénea la superficie del proceso parece ser el factor determinante en la cristalinidad del carbón. En algunos sustratos metálicos, depósitos altamente cristalinos son formados a bajas temperaturas.

1.2.2.-Morfología

De acuerdo con su morfología el carbón puede dividirse en: ^{[2] [8] [9] [11] [20] [21]}

- a) Carbón catalítico
- b) Carbón amorfo
- c) Carbón laminar
- d) Carbón esferoidal
- e) Carbón no orientado

1.2.2.1.- Carbón catalítico (filamentos de carbón)

Filamentos distribuidos en la superficie exterior del carbón. Crece en forma de fibras debido a la transición catalítica de metales tales como níquel y hierro presentes en el tubo y en las uniones de las aleaciones. Estas fibras son usualmente largas y delgadas, mayores de 7μ de largo y 0.1μ de ancho. Las fibras de carbón tienen un núcleo hueco y una partícula metálica en la punta. El tamaño de la partícula se correlaciona muy bien con el diámetro de la fibra, las partículas metálicas también están presentes a todo lo largo de la fibra.

Los filamentos de carbón pueden dividirse en varios subtipos, como pueden ser de diámetro constante y filamentos en forma de cuerdas o filamentos trenzados fig. 1.4. El carbón en forma de troncos o en forma de listones son también considerados como variedades de filamentos de carbón.



Fig 1.4 ^[11] SEM micrografía de carbón catalítico en Ni

Las columnas y las agujas de carbón mostradas en la fig. 1.5 contienen partículas metálicas y son formadas presumiblemente por mecanismos relacionados a aquellos con la producción de carbón filamentoso.^[21]



Fig 1.5 ^[2] SEM micrografía de carbón catalítico en un tubo HP

El carbón filamentoso es formado por reacciones de superficie catalítica en los aceros inoxidable. La mayoría de estos carbones catalíticos superficiales son formados de carburos metálicos tales como carburos de Fe y carburos de Ni. Este carbón se forma en superficies seleccionadas incluyendo aceros inoxidable Fe, Ni y Cr, en cuyo caso contienen partículas de Ni, Cr pero especialmente partículas de Fe. El acetileno, el etileno y el propileno forman fácilmente carbón filamentoso (carbón catalítico superficial). El carbón filamentoso se considera efectivo como sitio de recolección o filtrado para las moléculas de alquitrán o las gotas de carbón formadas en la fase gaseosa. [21]

1.2.2.2.- Carbón amorfo

El carbón catalítico forma unas fibras que atrapan y sujetan las partículas de carbón amorfo que se forman durante el "cracking" de los hidrocarburos, (figuras 1.6 y 1.7). Estas partículas de carbón amorfo, conforme aumentan su densidad, van formando unas placas como las que se muestran en la figura 1.8, resultando en que algunas partículas metálicas como Fe o Ni son detectadas en el carbón. El carbón amorfo se forma fácilmente a altas temperaturas (700 - 900°C) en todo tipo de superficies incluyendo aceros inoxidable y aluminizados (o alonizados).



Fig 1.6^[111] SEM micrografía de carbón amorfo en un tubo HP



Fig 1.7^[111] SEM micrografía de carbón amorfo en 35Cr - 45Ni

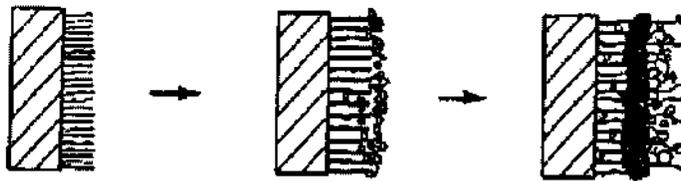
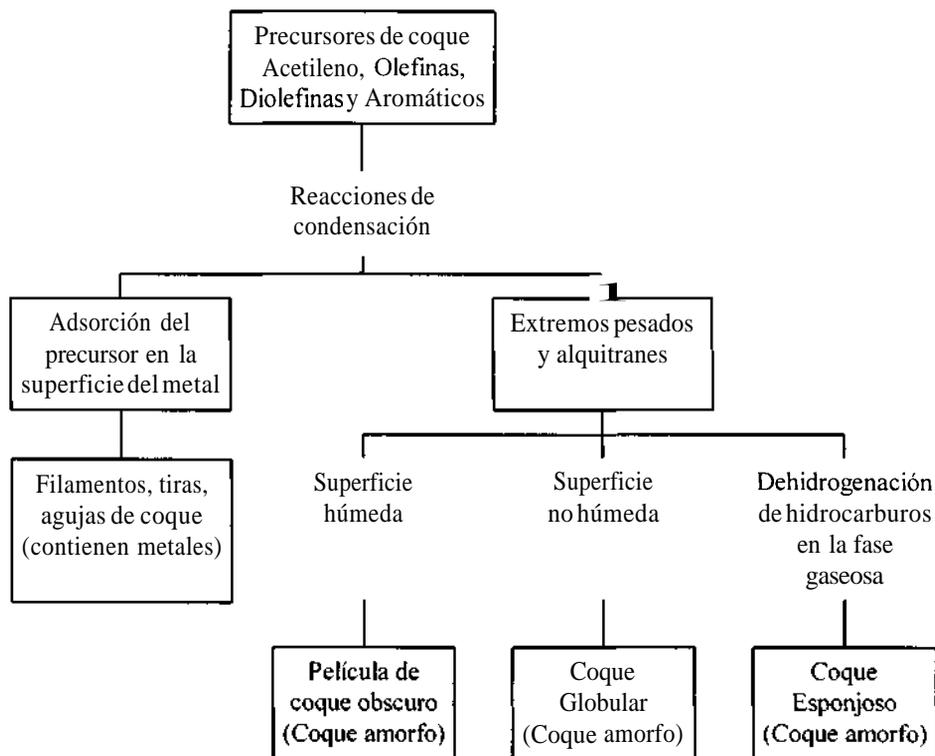


Fig. 1.8^[91] Crecimiento de carbón amorfo

El carbón amorfo es producido en una secuencia que comienza con una reacción en la fase gaseosa de compuestos acetilénicos o compuestos de acetileno y condensados de diolefinas; estos forman aromáticos; los aromáticos reaccionan produciendo moléculas de alquitrán; las gotas de alquitrán chocan con la superficie del metal o pueden quedarse allí; las gotitas humedecen total o parcialmente la superficie sólida y, finalmente, el alquitrán en la superficie se dehidrogeniza produciendo carbón. Figura 1.9^[21]

El carbón amorfo se subdivide en^{[2] [8] [9] [20] [21]}.

- a) Carbón laminar
- b) Carbón esferoidal



Carbón esferoidal:

Distribuido en la superficie interior del carbón (interfase original con el gas). En los casos en los cuales las gotitas humedecen parcialmente la superficie, el carbón formado tiene la apariencia de una serie de esferas aglomeradas, esto si se observa en el SEM. El carbón esferoidal no contiene partículas metálicas a menos que se haya mezclado con el carbón superficial catalítico. Cuando las gotitas de alquitrán mojan la superficie se dispersan en varios grados; en algunos casos resultan superficies bastante rugosas, como aquellas formadas por el carbón amorfo. Figura 1.11.



Fig 1.11 ¹²⁷ SEM micrografía He carbón esferoidal

1.2.2.3.- Carbón no orientado

También descrito como carbón policristalino está formado de pequeños cristalitas con una orientación diferente respecto al sustrato, éste es producido bajo condiciones que favorecen una alta súper - saturación de carbón en el metal.

1.2.3.- Cinética de formación

El carbón filamentoso contiene algunas partículas metálicas (Ni y Fe), en los otros dos tipos de carbón no se detectan éste tipo de partículas. Lo anterior indica que la formación de carbón filamentoso está directamente relacionada con la composición química de la superficie del tubo que está en contacto

con el gas. Solamente el carbón filamentosos está íntimamente asociado con la superficie interior de la tubería, la formación y crecimiento de este tipo de carbón necesita la participación de catalizadores tales como Fe, Ni y Co. Si la superficie interior de la tubería está cubierta completamente por una capa de óxido protectora, el carbón filamentosos será inhibido debido a la falta de catalizador. La nucleación y el crecimiento de los filamentos de carbón puede hacer más crítica la degradación estructural del tubo, mientras que la depositación del carbón laminar o esferoidal puede en cierto modo reducir esta degradación. [2]

El carbón filamentosos que se forma durante el periodo inicial de la depositación se va recubriendo a medida que el proceso de descomposición térmica del gas avanza. Los diámetros tanto del carbón esférico como del carbón filamentosos aumentan significativamente a medida que pasa el tiempo de proceso. Una vez que se ha reconocido que el carbón es formado por mecanismos catalizadores y no catalizadores se obtiene una fórmula general con la cual se puede correlacionar los índices de coquizado r_c en función del tiempo t (en horas). [15]

$$r_c = \frac{dy}{dt} = A + BCe^{-ct} \quad (1.3)$$

Donde: A es la proporción de formación de carbón no catalítico, B es la proporción inicial de carbón catalítico, C es la constante de deterioro para el carbón catalítico e y es la cantidad de carbón en la superficie del material en un tiempo t . Integrando ésta ecuación y sustituyendo los límites de $y=0$ en $t=0$ tenemos:

$$y = At + B(1 - e^{-ct}) \quad (1.4)$$

C es una medida de la pérdida de actividad catalítica en el tiempo.

El carbón filamentososo que se forma en la superficie de los aceros inoxidable a veces se va engrosando con el tiempo, éste engrosamiento ocurre uniformemente en todas las posiciones radiales, además, partículas esféricas pueden crecer uniformemente en diámetro. La importancia relativa de éste método de formación de carbón se incrementa a medida que se incrementan las temperaturas del proceso. El diámetro de las partículas de carbón es directamente proporcional al tiempo de proceso. [15]

En una operación de descomposición térmica, el carbón catalítico puede presentarse en un 80 a 90% del total de los depósitos que hayan sido formados. Este carbón además provee de una área superficial donde se va colectando el carbón amorfo. El carbón puede actuar como un aislante térmico con lo cual se requerirá un incremento continuo de temperatura en las tuberías para poder mantener el proceso. En un punto donde el crecimiento de carbón es tan severo al punto que la temperatura no pueda ser alcanzada o que la caída máxima de presión permitida se rebasa, es entonces cuando los tubos deben ser dispuestos para realizar una operación de remoción de carbón. En ésta operación de decoquizado lo que se busca es quemar el carbón para después barrerlo con el flujo de gas. Algunas propiedades de varios tipos de carbón están descritas en la tabla 1.4. [2][6][8][9][10][11][12][20][22]

Tipo de carbón	Temperatura de formación °C	Espaciamiento d (Å)	L_c	L_a	C/H Razón atómica
			(Å)		
Fase gaseosa	1000	3.61 – 3.70	12.2	42	8
Superficie	1000	3.46-3.54	28	51	> 80
Catalítico (laminar)	600	3.37	200	400	20
Grafito	—	3.35	∞	∞	∞

L_c y L_a son dimensiones características del cristal en los ejes a y c

Tabla 1.4 [20] Propiedades típicas de carbones pirolíticos

Además de ésta breve descripción de los compuestos presentes en el carbón es obvio que los mecanismos de formación en los materiales pueden ser muy diferentes. El esquema de la formación del carbón se muestra en la fig 1.12 [20]

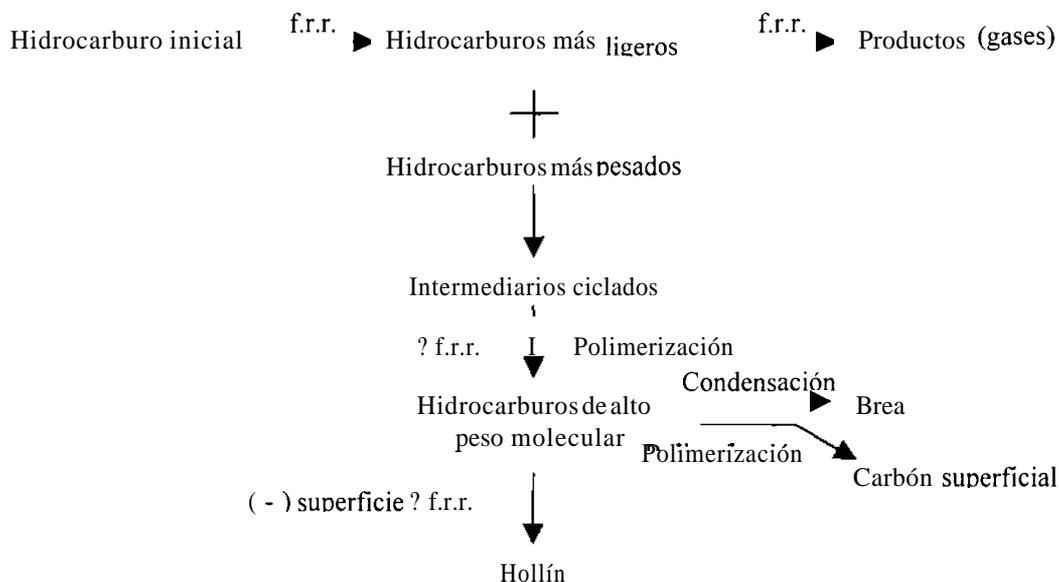


Fig. 1.12^[20] Diagrama de flujo para la producción de carbón. Cualquier hidrocarburo puede producir carbón catalítico en presencia de algunos materiales. f.r.r. significa reacciones de radicales libres por sus siglas en inglés (free radical reactions).

1.2.4.- Efecto de la superficie

La tubería de descomposición térmica está sujeta a periodos fríos y calientes así como a variaciones térmicas; esto provoca que se formen micro grietas o micro cavidades, en la capa de óxido, donde el carbón filamentosamente se forma y crece. El crecimiento de este tipo de carbón desestabiliza la capa de óxido y la hace susceptible al descascamiento. Una vez que esta capa se cae (descascara) el metal, rico en Fe y Ni, queda expuesto directamente al gas de la descomposición térmica. Como consecuencia se depositan continuamente más filamentos de coque en el interior del tubo bajo la catálisis de los componentes del metal. El carbón difunde más rápido a través de los defectos de la capa de óxido, de aquí que la formación y el crecimiento de los filamentos de carbón pueden acelerar la degradación estructural de la pared interior del tubo. En un acero inoxidable que tenga su superficie limpia se pueden encontrar numerosas reacciones de metales catalizadores. Estas reacciones van perdiendo importancia a medida que las partículas metálicas se van cubriendo con carbón. Cuando la actividad catalítica disminuye, el carbón es producido en una mayor parte por mecanismos no catalíticos. ^{[2] [15]}

De una superficie no catalítica se puede esperar que:

- a) Afecte la masa y la transferencia de calor en el sistema.
- b) Provea los sitios para la nucleación y el crecimiento.
- c) Afecte el coquizado como resultado de efectos locales inducidos por propiedades físicas como la porosidad.

De una superficie catalítica se puede esperar que:

- a) Afecte la naturaleza de los reactantes, intermediarios y los productos.
- b) Ofrezca sitios de nucleación y crecimiento en un catalizador.
- c) Influya en la estructura y composición del carbón.
- d) Se vuelva parte de reacciones secundarias.

Algunas conclusiones importantes de la cinética y el mecanismo de reformación del carbón pueden ser analizadas de la siguiente manera:

- a) Los depósitos de carbón contienen partículas metálicas, frecuentemente en la punta de las fibras de carbón.
- b) El mecanismo para el crecimiento de los filamentos involucra la depositación del carbón en el metal, difusión a través del metal y precipitación debajo del metal, esto resulta en el crecimiento de una fibra con una partícula metálica en la punta de la columna.
- c) La dependencia de la temperatura en el índice de depositación es complejo y se tiene un máximo entre 500 y 650°C.
- d) A medida que la temperatura se incrementa, la reacción superficial se vuelve un factor determinante en algunos sistemas. La activación negativa aparente de energías, observadas sobre éste rango de temperaturas, ha sido atribuida tanto a efectos de des-absorción como a la formación de películas de carbón superficial que desactivan la catálisis.

-
- e) Aún a altas temperaturas, la reacción para formar el carbón ha sido identificada como la pirólisis de la fase gaseosa de los hidrocarburos.
 - f) El Hidrógeno puede tener un efecto complejo en la formación del carbón. La formación de carbón catalítico es usualmente acelerada por la presencia de hidrógeno.
 - g) La facilidad de formación del carbón catalítico decrece de la forma

Acetileno > Olefinas > Parafinas

La superficie de los tubos que está expuesta al gas influye en las reacciones pirolíticas y la formación del carbón depende de la naturaleza de los tubos. Los depósitos de carbón se incrementan cuando se aumenta la temperatura, además se puede notar que en la primera sección del reactor el carbón formado parece carbón catalítico - metálico; a medida que aumenta la temperatura, se comienza a formar carbón pirolítico. La composición química de la superficie es muy importante ya que esto controlará la cantidad de producción de intermediarios del carbón, el índice de disolución de carbón y el índice de migración superficial y encapsulamiento. El espesor y estructura de la capa de carbón depende de la alimentación del gas, de las condiciones en que se lleva a cabo la reacción y de la rugosidad superficial del tubo. El incremento de los depósitos de carbón se puede atribuir a: la rugosidad y/o porosidad del material, a los cambios y/o variaciones en la composición y al estado de oxidación del material. ^{[1][4][20]}

En una escala macroscópica, la rugosidad y la orientación cristalina de la superficie tendrán un efecto considerable en la formación del carbón. En una escala microscópica los mismos factores serán muy importantes en la prevención de la formación del carbón. Una reacción química dada ocurriendo en la superficie necesita un conjunto de sitios en los cuales las moléculas pueden ser adsorbidas en posiciones que favorezcan la reacción. Pequeñas partículas de carbón son las precursoras de carbón no catalítico, éstas partículas se pueden adherir a la superficie del metal o pueden regresar a la fase gaseosa. Aquellas que se adhieren se convierten posteriormente en depósitos de carbón debido a las reacciones de dehidrogenización. Para que esto ocurra se necesita de una alta temperatura y de tiempo suficiente. Otros factores que afectan la cantidad de carbón depositado incluyen la penetración del

catalizador, el volumen del flujo de gas, los materiales que inician la catálisis así como, la reactivación de los catalizadores que han sido usados. [14] [15] [20]

En las paredes más frías del reactor la cantidad de carbón pirolítico que se deposita se ve reducida significativamente. El crecimiento de carbón catalítico se debe principalmente a otro mecanismo que involucra el crecimiento de carbón filamentosos. La máxima depositación de carbón coincide con la más alta temperatura de reacción. Se puede asumir que éste carbón no catalítico recubre los sitios catalíticos resultando en un decremento de la formación de carbón catalítico. Pero cuando la temperatura comienza a decrecer en la última sección del reactor, la formación de carbón se incrementa nuevamente. Esto se debe principalmente a que a bajas temperaturas la formación de carbón catalítico se vuelve dominante otra vez. A altas temperaturas (por encima de 900°C), un mecanismo de coquizado parece predominar a partir de que el carbón filamentosos y el carbón esférico se hacen más espesos. Los factores geométricos no tienen importancia aparente en la formación y crecimiento de carbón.

El carbón catalítico es más rápido que el carbón pirolítico en las mismas condiciones de temperatura. Otros tipos de carbón como son laminar y esferoidal son depositados por el gas reactivo (sin la participación de catalizadores) y no tienen relación con la naturaleza del material empleado en los tubos. La depositación de estas variedades de carbón en la superficie interior del tubo o en los filamentos de carbón puede ayudar a retardar la nucleación y el crecimiento continuo de los filamentos de carbón; además ayudan a prevenir la exposición de la superficie interior del tubo con el gas reactivo. [1] [2] [15]

Los reactantes y los productos de la reacción pueden ser afectados por la superficie de la siguiente manera:

las superficies no catalíticas pueden:

- a) actuar como colectores de condensadores de materiales de alquitrán
- b) actuar como colectores de hollín
- c) afectan la distribución de calor y de masa en el sistema

-
- d) concentran el alquitrán o el hollín permitiendo que reacciones no catalíticas posteriores puedan ocurrir.

Las superficies catalíticas pueden además:

- a) promover la formación de carbón por la vía de mecanismos de disolución - precipitación
- b) alterar la naturaleza de los gases presentes en la reacción por reacciones de catalización en la fase gaseosa
- c) alterar la naturaleza y cantidad del carbón formado en la fase gaseosa o en una superficie de las tuberías
- d) pueden llegar a cubrirse por capas inactivas de Al - Si o por coque encapsulado

La depositación de carbón no catalítico puede retardar la degradación del material del tubo, por otro lado tanto para los filamentos de carbón como para el carbón no catalítico, la operación de decoquizado puede dar lugar al descascaramiento de la capa de óxido protectora y puede agravar la degradación estructural de la pared interior del tubo. Los ciclos de coquizado y decoquizado alteran la homogeneidad de la capa de óxido y promueven la carburización interna del tubo afectando la estructura del material y el tiempo de vida útil del tubo. Un material que haya sido sometido a un proceso de coquizado exhibirá una pérdida considerable de cromo en la porción de material más cercana a la superficie en contacto con el flujo de gas proceso. ^{[2][11]}

1.3.- ALCANCE

El problema del coquizado superficial de los tubos usados en procesos de descomposición térmica (cracking térmico) está relacionado, como se indicó anteriormente, con la composición de las aleaciones usadas para la fabricación de tuberías. Para el estudio propuesto en éste trabajo se utilizarán varios materiales que serán sometidos a diferentes condiciones de operación en donde las variables serán la cantidad de humedad relativa (HR) en el gas que se va a usar y la temperatura de este último.

Posterior a cada una de las corridas experimentales se realizará la identificación y caracterización del carbón que pudiera llegar a depositarse en las muestras. En el capítulo 2 de éste trabajo se indican qué materiales serán empleados así como las condiciones de temperatura y humedad relativa para cada una de las corridas; se mostrará también la forma en que se prepararon las muestras para las pruebas posteriores a las corridas y en un capítulo posterior se listarán los resultados obtenidos.

La caracterización metalográfica del material por medio de microscopía óptica y posteriormente por medio de microscopía electrónica, los resultados de los análisis y la discusión de estos así como las conclusiones y recomendaciones que se generen de éste trabajo se incluirán en capítulos posteriores.

Como una parte adicional al estudio mencionado, se realizará un análisis que sirva para identificar si la cantidad de carbón depositada es mayor o menor para alguno de los materiales seleccionados en alguna de las condiciones de operación establecidas para los experimentos. El análisis de las muestras incluye la determinación de la variación en peso por unidad de área de cada una de las muestras antes y después de cada corrida.

2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1.- MATERIALES

2.1.1.- General

Con el conocimiento de los problemas ocasionados por la depositación de carbón se han planteado una serie de experimentos en el medio en el cual se desarrolla éste fenómeno; de esta forma se busca reproducir las condiciones de operación de las tuberías por donde fluye el gas reformado. Para efecto de esta serie de experimentos, y en particular para éste trabajo, se han seleccionado un grupo de materiales que por su composición consideran que serían los más adecuados para contrarrestar un problema como el coquizado. Los materiales seleccionados para llevar a cabo estos experimentos son los siguientes:

- a) KHR 45 (alto níquel, 45%)
- b) Inoxidable 304 (bajo níquel, 18%)
- c) KHR 45 pasivado¹ a alta temperatura (800°C)
- d) KHR 45 + recubrimiento de estaño²
- e) Refractario HP 40
- f) Refractario HP 40 + Nb + Ti
- g) Refractario HP 40 + Nb
- h) HKR 45 de alto silicio
- i) KHR 45 de alto silicio con aleación de titanio
- j) KHR 45 + recubrimiento “Allon”

¹ La operación de pasivado se describirá en la sección 2.1.3.1

² La operación de estañado se describirá en la sección 2.1.3.2

2.1.2.- Especificaciones de los materiales

2.1.2.1.- Aleación KHR – 45

Este es el material del cual están hechos los tubos usados actualmente; se utilizan muestras de este material a fin de comparar su comportamiento contra el de los otros materiales. La empresa que fabrica los tubos usados en la planta de descomposición térmica de gases es POSE - MARRE (Edelstahlwerk GMBH), y este material en particular corresponde a la línea Pyrotherm. La composición del material según el fabricante se muestra a continuación:

Marca	Composición Química %				Designación DIN 17006
	C	Cr	Ni	Otros	
Pyrotherm G35 / 45 NbRe	0.45	35	45	Si, Nb, Ti	G - X 45NiCrNbSiTi 4535

Tabla 2.1 composición química del KHR 45 ^[53]

Análisis químico

Dada la importancia de éste material, por ser el que se usa actualmente además de ser el punto de comparación contra los otros materiales seleccionados, se realizó un análisis químico del mismo a fin de corroborar la información respectiva a su composición química. El análisis se llevo a cabo de la siguiente manera:

- a) Se disolvió en ácido clorhídrico (HCl) concentrado, 1.0438 gr de material para formar una solución.
- b) La solución de KHR - 45 se hace pasar a través del equipo de análisis químico ICP (Induced Coupled Plasma) marca Termo Jarrel Ash (Mod AtomScan 25) en el cual se lleva a cabo el análisis cualitativo y cuantitativo del material.

Los resultados del análisis son los siguientes:

Análisis cualitativo:

B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Mg, Mn, Nb, Ni, Si, Sn, Ti, V, Zn, Zr.

Análisis cuantitativo:

Cd : 0.00904 %

Cr : 30.86 %

Fe : 22.75 %

Mg : 0.00183 %

Mn : 0.94 %

Ni : 44.66 %

Si : 0.22 %

Ti : 0.05 %

Zn : 0.14%

Otros: Complemento

Dado que el Ni y el Fe son precursores de sitios catalíticos, y promueven el coquizado superficial, el exceso en el contenido de estos elementos en la aleación puede tener un efecto perjudicial en el desempeño del material durante los experimentos. ^{[2][43]}

2.1.2.2.- Acero inoxidable 304

La composición de éste material es la siguiente:

Tipo	Composición %						
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
304	0.08	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0 – 10.5	0.045	0.03

Tabla 2.2 ^[43] composición química del Acero Inoxidable 304

2.1.2.3.- Acero refractario HP - 40

Este material es un acero del tipo refractario, se fabrica bajo un proceso de bi - difusión en el cual se incorporan Cr, Si y Al para evitar la carburización y los efectos dañinos de la depositación catalítica del carbón, además tiene Nb como un microaleante. Debido a la acción del medio (atmósferas adecuadas) se forma una capa protectora que reduce la velocidad de depositación del carbón catalítico. El fabricante de este tipo de material es Allon Surface Technologies, la composición del material se muestra en la tabla 2.3.

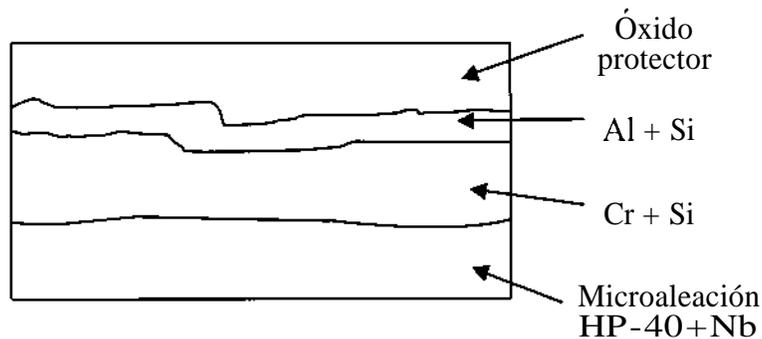


Fig 2.1.- Morfología del Acero Refractario HP - 40 + Nb

Estos materiales (HP - 40, HP - 40 + Nb y HP - 40 + Nb + Ti) no se sometieron a ningún tratamiento ya que contienen elementos formadores de carburos que evitan la depositación de carbón en la aleación.

La composición del material es la siguiente:

Tipo	Composición %								
	C	Cr	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	Otros
HP - 40	0.35	24 - 28	2 max	0.5 max	33 - 37	0.04 max	0.04 max	2.5 max	Fe bal

Tabla 2.3 " " " " composición química del acero refractario HP - 40

2.1.3.- Preparación de muestras para las corridas

A continuación se indica la forma en que se prepararon las muestras que se van a usar en las corridas. El proceso inicia con el corte de las muestras, dimensionamiento, limpieza e identificación de las mismas.

a) Corte y dimensionado de las muestras.

Se cortaron cuatro muestras de 10 x 10 x 3mm de cada uno de los materiales. Para ello se utilizó una cortadora de disco de SiC.

b) Limpieza de las muestras.

Se realizó la limpieza (superficial) enjuagando las muestras en alcohol etílico antes de ser colocadas en el porta muestras. Después del lavado las muestras se manejaron con guantes y pinzas.

c) Marcado de las muestras.

Las muestras se identificaron dependiendo del tipo de material. Las muestra fueron marcadas empleando un grabador para metales marca Dremel mod. 290. En las dos últimas corridas se utilizó una pintura para metales resistente a altas temperaturas marca Nissen.

d) Toma de fotografías de cada muestra antes de efectuar la corrida.

e) Colocación de las muestras.

A fin de evitar un efecto por posicionamiento se colocaron las muestras de tal modo que la posición de estas, dentro de la mufla experimental, no fuera una condición para la cantidad de carbón depositado.

f) Se tomaron fotografías de cada una de las muestras después de cada corrida.

Para efecto del análisis de diferencia en peso por unidad de área antes y después de cada una de las corridas se realizaron las siguientes actividades de forma adicional a las antes mencionadas.

g) Pesaje de las muestras metálicas antes de la corrida.

El pesaje de las muestras se realizó en una báscula de laboratorio marca Mettler mod. AT250 con una precisión de diez milésimas de gramo. Esta actividad se realiza después del lavado de muestras y antes de acomodar las probetas en el porta muestras.

h) Pesaje de las muestras metálicas después de la corrida.

Pesar las muestras sometidas a las pruebas de coquizado con el fin de obtener diferencia en peso / cm^2 de cada una.

i) Tomar fotografías de cada muestra después de la corrida

j) Calcular los parámetros para análisis: Aw (variación del peso antes y después de la corrida), % de diferencia en peso.

k) Arreglar los resultados por categorías para facilitar el manejo de los mismos y ordenarlos de una manera progresiva a como se van generando (corridas) o bien por el tipo de material que se trate.

2.1.3.1.- Pasivado a alta temperatura

El pasivado de la aleación KHR 45 se hizo metiendo las muestras durante 2 horas a un horno con una temperatura de 800°C y después se sacaron del horno para exponerlas a temperatura ambiente. Con la consecuente formación de una capa de óxido, la cromita (Cr_2O_3), se protege la superficie catalítica de níquel en la aleación ^{[3][7][43][47]}.

2.1.3.2.- Estañado ^{[51][52]}

Una forma de recubrimiento contra la oxidación, que brinda una protección sacrificable para metales no ferrosos como el Níquel, es el *estañado*; consiste en la deposición del estaño en las

superficies de Fe - Cr - Ni. Este elemento se añade al material mediante un electrodeposición el cual permite la existencia de un enlace iónico entre el estaño y los metales de la aleación. Este recubrimiento sirve como pasivante, además que se deposita entre los granulos de la superficie metálica.

El estaño es utilizado en ánodos y los compuestos químicos del estaño son utilizados para obtener electrolitos que se usan para recubrir diversos sustratos. El electrodeposición de estaño puede llevarse a cabo tanto en soluciones alcalinas o acidas; los estanatos (SnO_3^{-2}) de sodio y de potasio forman las bases de los electrolitos alcalinos de estaño, los cuales son muy eficientes y capaces de producir depósitos de alta calidad. Las ventajas de estos baños alcalinos de estanato son que no requieren reactivos adicionales. Las soluciones acidas para el electrodeposición de estaño operan a densidades de corriente más altas y velocidades de depósito mayores y requieren de compuestos orgánicos adicionales. Los iones de estaño en los electrolitos alcalinos tienen una valencia de +4, mientras que los iones ácidos tienen una valencia +2, por lo que los sistemas alcalinos requieren el doble de corriente para depositar un mol de estaño en el cátodo.

En el caso del sistema alcalino se necesita además hidróxido de potasio o sodio, según sea el estanato, para obtener recubrimientos satisfactorios y los electrolitos deben calentarse. Factores tales como la temperatura de operación, la concentración de estanatos y la densidad de corriente de operación afectan la eficiencia y la velocidad del electrodeposición del sistema.

En el sistema ácido, se utilizan halógenos y el Ferrostan³ (un sistema especial a base de sulfato) como electrolitos. La solución de una sal de estaño en la solución de ácido con agua no produce un depósito adherente en el cátodo y un "refinador" de grano como la Peptona⁴ debe utilizarse. Usualmente estos materiales no son directamente solubles en agua por lo que se deben utilizar solventes adicionales como el β -naftol⁵.

³ Marca registrada.

⁴ Es un derivado de la Peptina, corresponde a un tipo de acetona.

⁵ Alcohol aromático se usa para disolver la peptona.

El proceso de estañado se realiza utilizando barra de estaño puro (libre de plomo) como cátodo y como ánodo la muestra de la aleación KHR - 45. La solución que se utiliza es estanato de potasio; se deben cuidar los valores de voltaje y corriente que se van a utilizar. El estañado de las muestras de KHR 45 se hizo a 1.5 amp. y 6 volts a una temperatura de 90-92°C con un tiempo de 5 minutos. La primera ocasión que se estañó se logró depositar el estaño como recubrimiento, pero se caía fácilmente debido a que se le aplicó mucha corriente al sistema (1.5 amperes). Posteriormente se hicieron pruebas de estañado en KHR 45 sin pesar las muestras, en éste caso se hizo el electrodeposición a 0.5 amperes y 2 volts con 10 minutos en el baño de estanato, se aplicó un tratamiento térmico posterior. En la tabla 2.4 se muestran las condiciones de temperatura con las cuales se debe aplicar el electrodeposición de estaño.^[50]

	Estanato de potasio	Hidróxido de potasio	Estaño metálico	Temperatura
Baño	g/L	g/L	g/L	°C
A	105	15	40	66 – 88
B	210	22	80	77 – 88
C	420	22	160	77 – 88

Tabla 2.4 ^[52].- Parámetros de operación para el sistema alcalino de electrodeposición de Estaño.

Tras realizar una preparación de las muestras para análisis metalográfico y un ataque posterior con HNO₃ al 50%, se observaron estas al microscopio de 2000x en donde se notó una capa de estaño no uniforme alrededor de la misma, se observó además una interfase donde inició la difusión del estaño en la aleación pero muy pobre.^[50]

Las mejoras que se visualizaron para el proceso de estañado fueron:

- a) Dar menos amperaje al sistema.
- b) Dar más tiempo a las muestras en el baño de estanato de potasio

Se estañaron 2 muestras más, bajo los criterios anteriores, a 0.25 amperes y 1.5 volts por un tiempo de 15 minutos a 96°C. Se metieron al horno a 300°C como tratamiento térmico. Se les hizo una metalografía y se atacaron con ácido nítrico. Al observar las muestras en el microscopio a 2000X se vio

una capa uniforme de estaño. Estas muestras se analizaron en el SEM para observar morfología, y a 5000 aumentos se observó una capa uniforme de estaño con un espesor de 11.22 micras entre el KHR 45 y el soporte de baquelita.

2.1.3.3.- Recubrimientos

El objetivo de contar con un recubrimiento en el material es eliminar la formación de carbón catalítico y reducir la adherencia del carbón amorfo, con lo cual se pueden tener tiempos de servicio más largos para los tubos; es decir, que el tiempo entre paros para realizar la limpieza o cambio de tubos se haga más grande. En términos generales lo que se busca obtener con un recubrimiento es:

- a) Eliminar o mitigar el carbón catalítico
- b) Reducir la adherencia del carbón amorfo
- c) Proveer de resistencia contra la carburización
- d) Proveer resistencia contra la erosión a alta temperatura
- e) Proveer resistencia contra los choques térmicos
- f) Proveer de estabilidad térmica
- g) Proveer resistencia en atmósferas reductoras
- h) Resistencia contra la ductilidad y el envejecimiento térmico
- i) Brindar mejor soldabilidad

El recubrimiento que en este caso se utilizó fue aplicado por la empresa Allon Surface Technologies y consiste en dos capas: una capa (barrera) de Cr - Si que sella la superficie del tubo y una segunda capa de Al - Si en la superficie que previene la adherencia del carbón.

2.2.- EJECUCIÓN DE LA CORRIDA

Los materiales que se van a usar en este trabajo de investigación serán sometidos a una serie de experimentos o corridas; para cada corrida se tienen diferentes condiciones de operación en las cuales se varían la humedad relativa y la temperatura. La humedad relativa para las corridas tomará los valores de 3, 5 y 7%, los valores de temperatura serán 800 y 950°C. Los valores mencionados se combinan para dar como resultando seis condiciones de operación (corridas) diferentes quedando de la manera siguiente:

- a) Corrida 1: 800°C 7% HR
- b) Corrida 2: 800°C 5% HR
- c) Corrida 3: 950°C 5% HR
- d) Corrida 4: 950°C 7% HR
- e) Corrida 5: 950°C 3% HR
- f) Corrida 6: 800°C 3% HR

Los valores de operación deben mantenerse constantes durante 144 horas, tiempo que dura cada corrida. Todas estas corridas se realizan dentro de una mufla para experimentos; las muestras de cada material, después de haber sido marcadas y pesadas se colocan en un portamuestras dentro de ésta mufla. Una vez transcurrido el tiempo que dura la corrida, se retiran las muestras y se vuelven a pesar.

Para colocar las muestras se debe tener cuidado de que la superficie marcada quede hacia adentro en la canaleta del portamuestras; la superficie sin marcar es la denominada como superficie expuesta.

Una vez que las muestras han sido debidamente marcadas, y colocadas en el portamuestras, se debe dar inicio a la corrida experimental. Para ello se deben efectuar los pasos siguientes:

-
- a) El portamuestras se coloca en el tubo de la mufla por donde pasa el flujo de gas.
 - b) Se sube la temperatura de la mufla para después ajustar la temperatura del humidificador de la misma con el fin de tener el porcentaje de humedad requerido para el experimento.
 - c) Comenzar a pasar el flujo de gas proceso a través de la mufla y después de 144 horas, se baja la temperatura, se corta el flujo de gas proceso y se pone dentro de la mufla un ambiente inerte con nitrógeno.
 - d) Se retira el portamuestras de la mufla con el cuidado de no mover mucho el mismo ya que el carbón que se haya depositado puede desprenderse con facilidad. Los cupones se sacan del porta muestras para meter los de la siguiente corrida y se repite la misma acción del punto a, b y c con la variante de la temperatura y la humedad relativa definida para la corrida que se trate.

2.3.- ANÁLISIS METALOGRÁFICO

2.3.1.- Análisis por medio de microscopía óptica

Se observó la superficie de cada una de las muestras usando un estereoscopio a fin de identificar las principales diferencias que se presentan en la superficie que ha sido expuesta al proceso de coquizado. Posterior a la observación de las muestras en el estereoscopio se prepararon para ser observadas en el microscopio óptico

2.3.1.1.- Preparación de muestras para el análisis metalografía).

Para realizar el análisis superficial por microscopía óptica la superficie transversal de las muestras se pulió hasta acabado espejo. Debido al tamaño de las muestras resulta más fácil si se agrupan las de un mismo tipo y se analizan las de una misma corrida de una sola vez.

Montaje de las muestras en baquelita.

El montaje de las muestras se realizó en una montadora (marca Struers, modelo Prestopress - 3) compuesta por una prensa hidráulica cuyo émbolo se calienta y dentro del cual se coloca la baquelita junto con las muestras, el pistón sirve de soporte para las muestras y con este mismo se ejerce la presión necesaria para compactar la baquelita que se funde dentro del émbolo. El objetivo de montar (encapsular) las muestras en baquelita es facilitar su manejo durante el desbaste y pulido antes de pasar al microscopio óptico. El montaje de las muestras se hace de manera que, al desbastar el material, sea la sección transversal de las probetas lo que se observe en el microscopio.

Desbaste

Las muestras encapsuladas se desbastaron con lijas de SiC pasando por los grados 120, 240, 360, 400, 600 y 1200 en forma secuencial hasta obtener un desbaste que permita realizar una correcta observación de su sección transversal, además se debe garantizar que se ha desbastado lo suficiente

hasta librar la capa de material coquizado y la superficie del material; se debe dejar al descubierto el material tal y como estaba antes de entrar a la corrida, pero además se debe remover la porción de material que resulto del corte de la muestra original y que estuvo en contacto con el disco abrasivo con el cual se realizaron los cortes. La cantidad de material removido desde la orilla de la muestra hacia su interior es aproximadamente de 1.5 mm. Acto seguido se debe realizar el pulido de las muestras metálicas con alúmina que va desde 1.0μ hasta 0.05μ pasando por la de 0.3μ . Esto se debe hacer hasta obtener un acabado espejo. Otro factor que se debe cuidar es la planicidad de la superficie por analizar, ya que la zona de interés es el borde de la muestra.

2.3.1.2.- Análisis de las muestras

Ya que las muestras han sido pulidas, se realiza la observación de la microestructura de las mismas en el microscopio óptico. Aquí se busca analizar las variaciones microestructurales que pudieran haber sufrido los materiales después de las corridas, y una valoración de que tanto carbón se ha agregado a la superficie de la muestra. En caso de que el depósito sea considerable, a tal grado que se pueda medir, serviría como un parámetro más de comparación entre los materiales de una misma corrida o bien entre muestras de un mismo material en corridas diferentes.

2.3.2.- Análisis por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

2.3.2.1.- Preparación de muestras para el MEB

Para ésta actividad se usaron muestras de KHR 45 únicamente, ya que los tubos que se usan actualmente en la planta están hechos de éste material; además de que fue el que mas variación en peso tuvo, en un mayor número de corridas. El análisis de las muestras se debe realizar en la cara expuesta al proceso de coquizado y a diferencia del análisis anterior, aquí no se necesita montar las muestras en baquelita y tampoco es necesario pulir la superficie que vaya a ser analizada. En este caso las muestras requieren ser preparadas en forma diferente como se describirá más adelante.

Se tomaron dos muestras de KHR 45 de la última corrida efectuada; las muestras de ésta corrida son las que menos desprendimiento de carbón adherido han tenido durante su manejo. Debido a que el análisis de microscopía electrónica se realiza en la parte superficial de la muestra, se debe tener cuidado en el manejo de las mismas para conservar el carbón que hay en la superficie. Para este análisis las muestras no se montaron en baquelita y una de ellas se lavó con metanol durante 10 minutos dentro de un equipo de ultrasonido; Las dos muestras fueron recubiertas con oro (sputtering) sólo en una parte de su superficie a fin de conservar, para análisis posteriores, una porción de cada muestra tal como salió de la corrida.

2.3.2.2.- Recubrimiento de muestras

La superficie de las muestras que vayan a ser analizadas en un SEM deben ser conductoras de la electricidad, esto es necesario para evitar que se formen cargas eléctricas en la superficie de la muestra que distorsionen la imagen; además con el recubrimiento se logra también una mejor emisión de electrones secundarios. La superficie de las muestras, que no son conductoras por naturaleza, deben ser recubiertas con una capa conductora apropiada, el recubrimiento por partículas de un material se lleva a cabo en un equipo llamado "Sputtering" en el cual se utilizan diferentes materiales, conductores todos, para recubrir la muestra que así lo requiera.

El proceso de "sputtering" consiste en bombardear la muestra a recubrir con partículas del material que se haya elegido para recubrir. De entre estos se pueden mencionar el oro, carbón, cobre, palladium, etc. La capa de recubrimiento resultante del proceso de "sputtering" varía de acuerdo al tiempo que la muestra permanezca dentro del equipo, la comente utilizada, que se hace pasar a través del material con que se quiere recubrir, y de la distancia de trabajo que existe entre la muestra y el material de aporte. En este caso el recubrimiento que se le dio a las muestras fue hecho con un equipo marca Balzers Mod. SCD 050, se utilizó oro como material para recubrir, se utilizó una distancia de trabajo de 50mm, el gas usado fue argón a una presión de 0.05 mBar, con una corriente de 60 mA durante 50 seg. para obtener un espesor de recubrimiento ≈ 13 nm.

2.4.- PRUEBA DE DIFERENCIA EN PESO POR UNIDAD DE ÁREA

Una forma de determinar la presencia de depósitos de carbón en la superficie de las muestras, según Hopkinson ^[13], Walker ^[14] y Albright ^[15], es medir la variación en peso por unidad de área de cada una de las muestras después de haber sido sometidas al proceso de carburización.

Previo a meter las muestras a la corrida, se mide el peso de la muestra y posterior a cada una de las corridas se vuelve a medir el peso para obtener la variación en el peso de cada muestra con referencia al peso original (antes de la corrida). El análisis de la variación del peso de las muestras usadas en éste trabajo se efectúa acorde a la norma ASTM - G 79 - 83.

3.- RESULTADOS

3.1.- ANÁLISIS METALOGRAFICO

En ésta sección se muestran los resultados de las observaciones que se hicieron a las muestras después de cada corrida. En el caso del estereoscopio, las muestras fueron observadas a 20 y 50 aumentos en sus superficies expuesta y oculta sin preparación previa, solamente se les removió el carbón necesario con el fin de hacer mas fácil el análisis de su superficie. Posteriormente, las muestras se observaron en un microscopio óptico, en algunos casos se muestran las fotos de la superficie observada. Con éste análisis se busca tener una idea de los fenómenos que se pueden comenzar a presentar o que ya están manifestándose en la superficie del material. Además con estas observaciones se identifica la forma en que se presenta el fenómeno de coquizado así como alguno de los problemas adicionales que se generan a partir de este mecanismo de ataque al material.

3.1.1.- Estereoscopia

Para ésta actividad se empleó un estereoscopio marca Olympus Mod. SZH y los resultados de las observaciones son los siguientes:

Corrida 1: T = 800°C, H.R. = 7%	
Material	Resultados de la observación
KHR - 45	Las muestras presentan depósitos de carbón en la cara expuesta
304	Se observó iniciación de "metal dusting" con presencia de partículas de carbón depositado
KHR - 45 pasivado	Se observó carbón depositado en toda la superficie expuesta de la muestra
KHR - 45 estañado	Se comenzaron a formar depósitos de carbón
HP - 40 + Nb + Ti	Se observó carbón depositado en toda la superficie expuesta
HP - 40 + Nb	La depositación de carbón es apenas perceptible
KHR - 45 + Si	No hay carbón depositado
KHR - 45 + Si + Ti	Se observaron depósitos de carbón

Tabla 3.1 Resultados de la observación en estereoscopio, corrida 1

Corrida 2: T = 800°C, H.R. = 5%	
Material	Resultados de la observación
KHR - 45	Se observaron depósitos de carbón en la toda la superficie expuesta de la muestra
304	Toda la superficie de la muestra presentó depósitos de carbón
KHR - 45 pasivado	Inicio de "metal dusting"
HP - 40 + Nb + Ti	Hay depósitos de carbón en la cara expuesta
HP - 40 + Nb	Se observó una capa no homogénea de carbón depositado en la superficie expuesta
KHR - 45 + Si	Se observó una capa no homogénea de carbón depositado en la superficie expuesta
KHR - 45 + Si + Ti	La muestra no presentó depósitos de carbón

Tabla 3.2 Resultados de la observación en estereoscopio, corrida 2

Corrida 3: T = 950°C, H.R. = 5%	
Material	Resultados de la observación
KHR - 45	Capa de carbón no homogénea con algunas trazas de óxido de cromo
304	No hay depositación de carbón
KHR - 45 pasivado	Inicio de "metal dusting"
KHR - 45 estañado	Se observó óxido de estaño, además de una capa de carbón no homogénea
HP - 40 + Nb + Ti	Se observaron indicios de una capa de carbón
HP - 40 + Nb	Inicio de "metal dusting" además de una capa de carbón que comienza a formarse
KHR - 45 + Si	Formación de una capa de carbón
KHR - 45 + Si + Ti	No hay depositación de carbón

Tabla 3.3 Resultados de la observación en estereoscopio, corrida 3

Corrida 4: T = 950°C, H.R. = 7%	
Material	Resultados de la observación
KHR - 45	No se observó carbón depositado
304	Nada de carbón sólo se observó oxidación
KHR - 45 pasivado	No se observó carbón únicamente óxidos de cromo
KHR - 45 estañado	Inició la formación de una capa de carbón
HP - 40 + Nb + Ti	Se observó óxido
HP - 40 + Nb	Se observó óxido
KHR - 45 + Si	Se observó solamente óxido
KHR - 45 + Si + Ti	La muestra está limpia

Tabla 3.4 Resultados de la observación en estereoscopio, corrida 4

Corrida 5: T = 950°C, H.R. = 3%	
Material	Resultados de la observación
KHR - 45	Se comienza a formar una capa de carbón en toda la muestra
304	Inicio de "metal dusting"
KHR - 45 pasivado	Se observa una capa no homogénea de carbón depositado
KHR - 45 estañado	Sólo se observan algunas partículas de carbón depositado
KHR - 45 + recubrimiento	No hubo depositación

Tabla 3.5 Resultados de la observación en estereoscopio, corrida 5

Corrida 6: T = 800°C, H.R. = 3%	
Material	Resultados de la observación
KHR - 45	Se observan algunas partículas de carbón
304	Se observa una capa de carbón no homogénea
KHR - 45 pasivado	Se observa el inicio de la formación de una capa de carbón
KHR - 45 estañado	Muestra libre de carbón
KHR - 45 + recubrimiento	Muestra limpia, no hay depósitos de carbón

Tabla 3.6 Resultados de la observación en estereoscopio, corrida 6

3.1.2.- Metalografía

Una vez que las muestras fueron montadas en baquelita se sometieron al proceso de desbaste empleando lijas de diferente grado. La cantidad de material desbastado fue aproximadamente de 1.5 mm medidos a partir de la superficie. Posterior al desbaste se realizó la operación de pulido de las muestras hasta alcanzar un acabado espejo; para ello se empleó alúmina de 1, 0.3 y 0.05 mieras en operaciones secuenciales. Las muestras fueron analizadas en el microscopio óptico (Olympus mod. PGM 3) sin ataque químico.

Muestra de KHR - 45

En la figura 3.1 se muestra la superficie expuesta de la muestra de KHR 45 (corrida 6), en ésta figura se observa la superficie expuesta de la muestra en donde se tiene la zona del metal base con algunas áreas oscuras y con la zona de difusión (zona A) delimitada por el borde del material en

donde hay un depósito que aún se debe identificar. también se observa la capa de depósito que cubre la superficie del material.

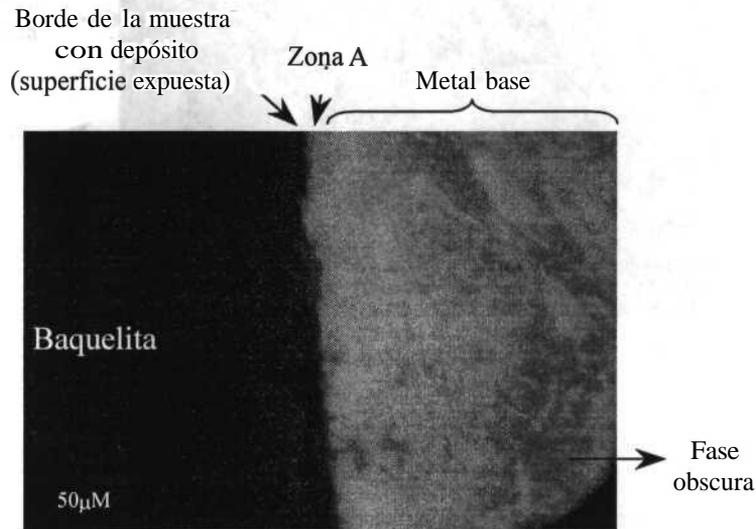


Fig. 3.1.- Muestra de KHR 45, corrida 6

Muestra de 304

En la figura 3.2 se tiene la superficie expuesta de una muestra de 304, en ésta figura se observa la presencia de tres fases las cuales se van haciendo más claras hacia el interior del material. El depósito formado en la orilla de la muestra es la más oscura de las tres fases; en ésta muestra se observó una carburización incipiente.

La fase contigua a la orilla es la que sigue en orden de claridad; en esta segunda fase se observan unos puntos claros que van creciendo a medida que se alejan de la superficie expuesta. El material base forma la tercera fase y está representado por la más clara de las tres fases. En general ésta muestra presenta penetración de carbón a partir de la superficie y una capa de depósito en la superficie expuesta.

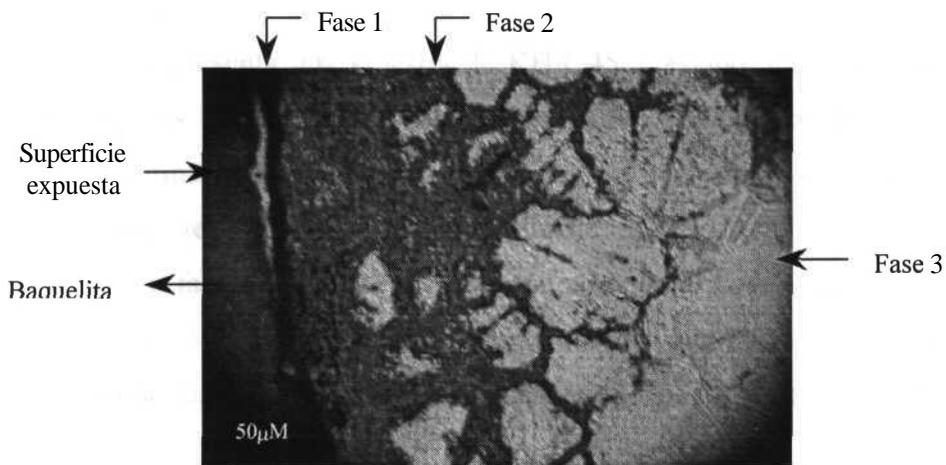


Fig. 3.2.- Muestra de 304. corrida 6

Muestra de KHR - 45 Pasivado (pre - oxidado)

En la figura 3.3 se presenta una muestra de KHR 45 pasivado, en ésta figura se observa nuevamente la presencia de un depósito en la superficie expuesta al proceso de carburización; éste depósito se denomina fase 1 de cuatro fases que han sido identificadas. La fase 2 corresponde al material base de la muestra y en esta se encuentran las dos fases restantes. La fase 3 está formada por una serie de áreas más oscuras que el color del material base, además se señala la presencia de una cuarta fase de un color aun más claro que el del material base.

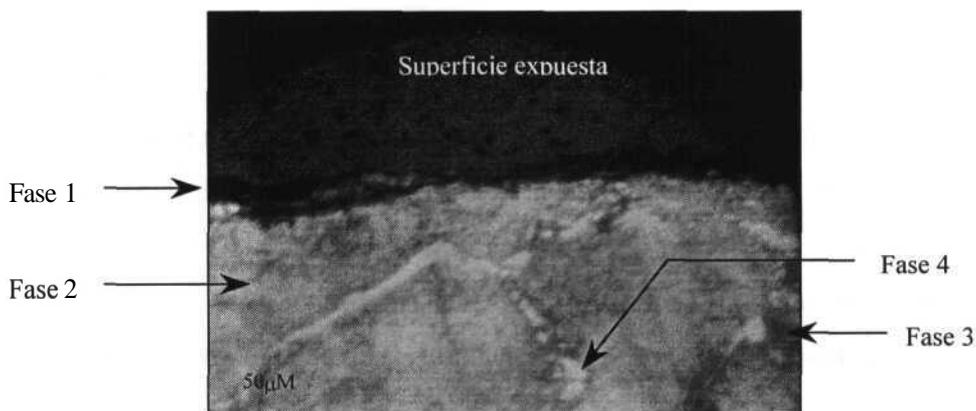


Fig. 3.3.- Muestra de KHR 45 pasivado. corr. 6

Muestra KHR - 45 Estañado

En la figura 3.4 se presenta una muestra de KHR 45 + estaño; en ésta figura se observa la presencia de cinco fases las cuales se describen comenzando por la denominada como fase 1 que corresponde al depósito formado en la superficie expuesta de la muestra, posterior a esta y recorriendo la muestra hacia el interior se tiene la fase 2 o depósito de estaño, después se encuentra la zona de precipitación de carburos o fase 3, la fase 4 corresponde al material base y dentro de esta se halla la denominada fase 5. La fase 5 tiene una coloración más oscura que el resto del material base, cabe mencionar que dentro de la fase 1 hay algunos fragmentos del depósito de estaño que se señalan en la figura.

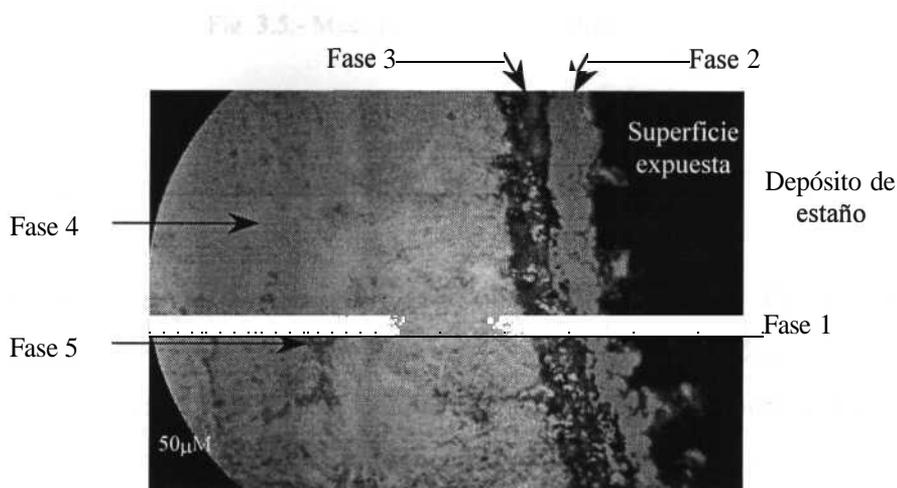


Fig. 3.4.- Muestra de KHR 45 + estaño, corr 6

Muestra de KHR - 45 + recubrimiento

En la figura 3.5 se presenta una muestra de KHR 45 + recubrimiento Allon; en ésta muestra se observan tres fases además de la capa de depósito en la superficie expuesta de la muestra, la fase 1 es el depósito formado, la fase 2 es la capa de recubrimiento Allon y posterior a esta se observa la zona de precipitación de carburos o fase 3. La zona del material base se ha denominado como fase 4. Cabe mencionar que en ésta muestra la zona de precipitación es mayor que en la muestra anterior (fig 3.4).

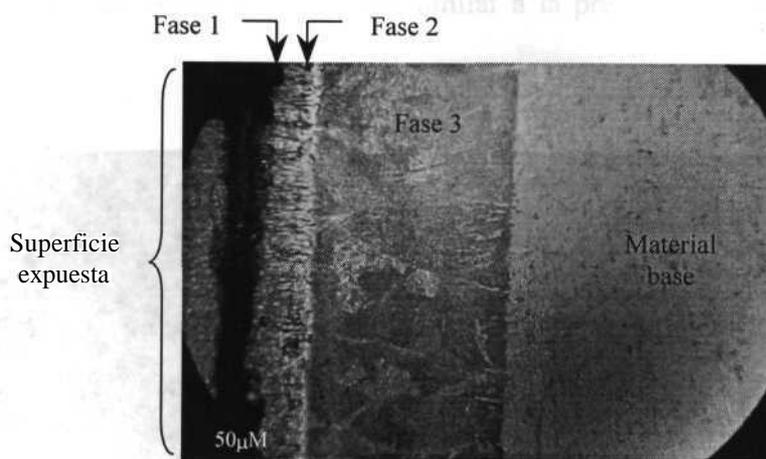


Fig. 3.5.- Muestra de KHR 45+ recubrimiento, corr 6

3.1.3.- Análisis por medio de microscopía electrónica

Las muestras se analizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido (Digital Scanning Microscope DSM 960 Zeiss West Germany), en éste equipo se buscó identificar que características presentaban las muestras que habían sido sometidas al gas proceso de carburización. En las figuras 3.6 y 3.7, se muestran las primeras observaciones realizadas en el microscopio electrónico de barrido; éstas son dos imágenes de una muestra de KHR 45 vistas por medio de SEI a 10 y 50 aumentos como se indica en las figuras; aquí se puede observar que el depósito de carbón, no está depositado en forma uniforme, ya que existen algunas zonas en las cuales se alcanza a ver la superficie del material base.

Se observan además, una serie de líneas paralelas las cuales siguen la dirección del flujo de gas proceso usado dentro de la mufla experimental cuando se realizó la corrida. Estas líneas, como se verá más adelante, forman unos surcos en el depósito de carbón con lo que el espesor de éste no es homogéneo pero si es suficiente para la realización de los análisis posteriores.

Las muestras que se usaron en éste análisis no se lavaron con alcohol, se introdujeron en el equipo tal y como salieron de la corrida con el fin de poder analizar completamente el depósito superficial. Cabe mencionar que las observaciones y análisis realizados por los autores consultados en

las referencias no muestran ninguna morfología similar a la presente en las muestras usadas en esta parte del análisis.

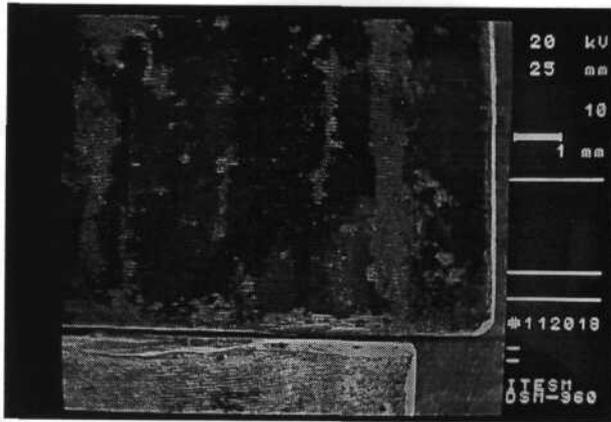


Fig. 3.6.- Muestra de KHR 45 sin lavar, (SEI)

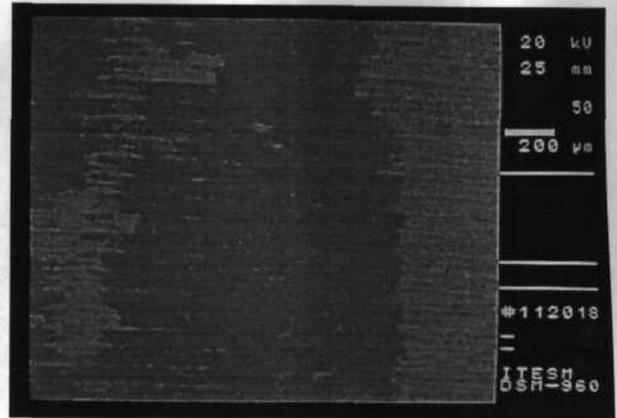


Fig. 3.7.- Muestra de KHR 45 sin lavar, (SEI)

En la figura 3.8 se aprecia picadura superficial, aquí se pueden observar las pequeñas cavidades que se formaron en la superficie del material. Estas cavidades resultan del desprendimiento superficial de porciones de material, como consecuencia ésta muestra puede registrar variaciones en su peso después de la corrida efectuada.



Fig. 3.8.- Picadura; muestra de KHR 45 sin lavar (SEI)

En la figura 3.9, se muestran algunas áreas de óxido presentes en la superficie de la muestra; este óxido corresponde a las zonas más brillantes en la figura; como en el caso de las picaduras, la presencia de óxidos en la muestra puede modificar el peso de la muestra después de la corrida.

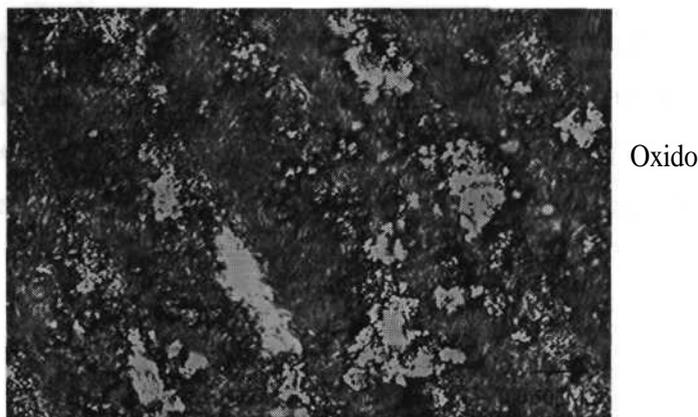


Fig. 3.9.- Áreas de óxido; muestra de KHR 45 sin lavar (SEI)

En la figura 3.10 se aprecian nuevamente las líneas de flujo de gas proceso usado en la corrida, además se pueden ver con mayor facilidad los depósitos de carbón que se someterán al análisis químico por EDX. Al igual que en las figuras 3.6 y 3.7, se observan los surcos formados en la superficie. En la figura 3.11 se observan los surcos a una mayor magnificación, aquí también se nota la presencia de picaduras en algunas áreas, además zonas con mayor cantidad de carbón depositado; las zonas más brillantes son el material base y las zonas más oscuras son los depósitos de carbón.

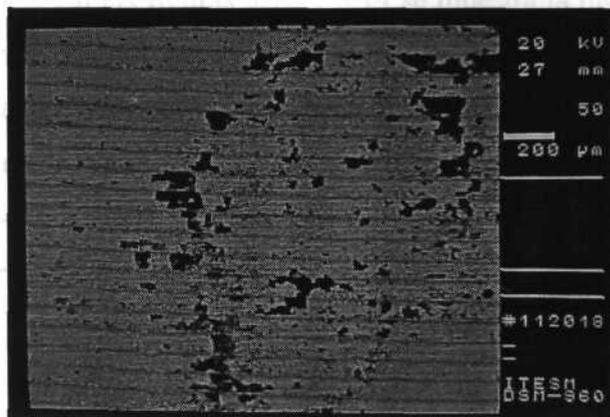


Fig. 3.10.- Muestra KHR 45 lavada; (SEI)
Líneas de flujo del gas usado en la corrida



Fig. 3.11.- Muestra KHR 45 lavada; (SEI)
Líneas de flujo del gas usado en la corrida

En la figura 3.12 se presenta una imagen compuesta de la muestra de KHR 45; en esta figura se observa uno de los surcos formados en la superficie de la muestra, en la parte superior de la figura se notan puntos claros de carbón; a esta zona se le realizará más adelante el análisis químico por EDX.

Esta imagen tiene una magnificación de 200X en la parte superior y en la parte inferior de la imagen se muestra, a una mayor magnificación (500 X), la zona delimitada por las cuatro flechas de la parte superior; aquí se puede observar con mayor claridad la presencia de aglomerados nodulares; todos estos nodulos se asemejan a los aglomerados de carbón a los cuales se hace referencia en el capítulo I (secc. 1.2.2) de éste trabajo.

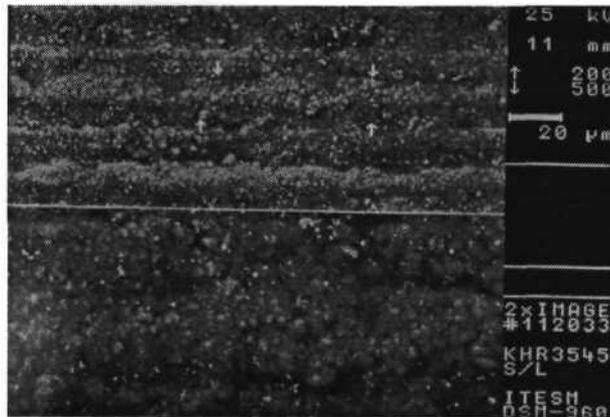


Fig. 3.12.- Muestra KHR 45 sin lavar, (SEI)

En las figuras 3.13 y 3.14 se muestra la misma zona de la parte inferior de la figura 3.14 pero a mayor magnificación; En la figura 3.13 se observan unos puntos claros que se presume es carbón, no deja de ser evidente la formación nodular pero además, se puede ver que hay una fibras en la superficie de estos nodulos; éstas fibras no son más grandes que los nodulos y como se puede ver en la figura 3.14, las fibras se entretrejen de tal manera que atrapan partículas de carbón (los puntos claros). Las fibras presentes en esta área no se parecen a las descritas en el capítulo I (secc. 1.2.2) de éste trabajo.

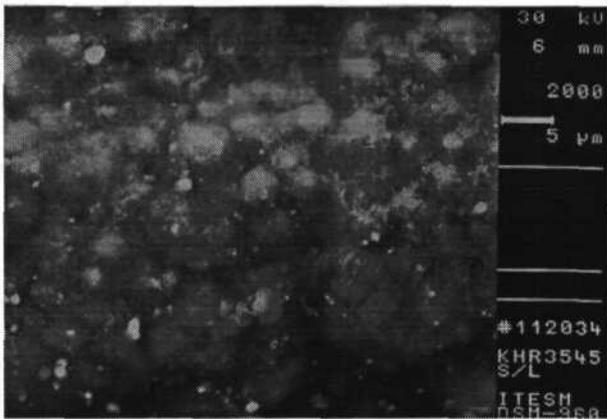


Fig. 3.13.- Muestra KHR 45 sin lavar, (BEI)
puntos claros en la superficie

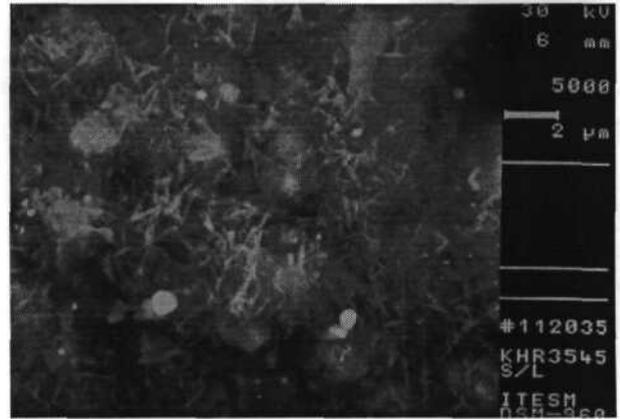


Fig. 3.14.- Muestra KHR 45 sin lavar, (BEI)
redes fibrosas

En la figura 3.15 nuevamente se hace evidente la presencia de fibras que podrían formar los nodulos descritos anteriormente; la presencia de puntos claros hace pensar que se trata de partículas de carbón atrapadas entre las fibras. La longitud de estas fibras no rebasa la longitud máxima que tiene cualquiera de estos nodulos.

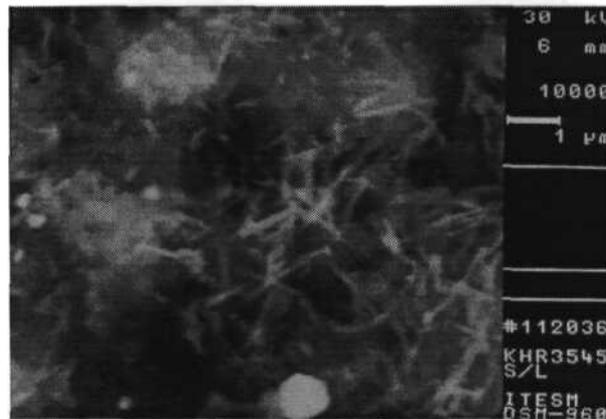


Fig. 3.15.- Muestra KHR 45 sin lavar, (BEI)
Redes fibrosas

En las figuras 3.16 y 3.17 se observa la morfología que se describió y se mostró anteriormente en la figura 3.15; aquí se aprecian con mayor nitidez los aglomerados y las fibras de carbón. En la figura 3.16 se observa la forma en que las fibras se van entrelazando; la presencia de partículas de

carbón en los extremos de las fibras de asemeja a lo descrito en la morfología del carbón en el capítulo I (secc. 1.2.2), aunque las fibras por si solas no se parecen a lo descrito en dicho capítulo.

En la figura 3.17 se puede ver una de las fibras en la superficie de uno de los aglomerados y la presencia de puntos claros. Otra morfología que se aprecia en la parte superior izquierda de esta figura es la de unas hojuelas de tamaño menor a los aglomerados pero, que al igual que las fibras, tienen unos puntos claros en su exterior. La presencia de estas hojuelas podría llevar a pensar que las fibras que se han estado mencionando podrían ser estas mismas hojuelas vistas desde los lados.

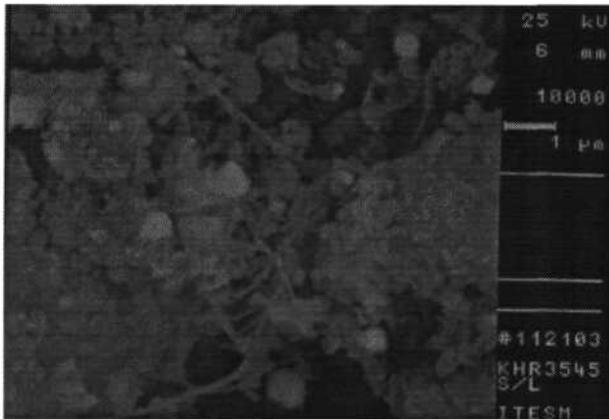


Fig. 3.16.- Muestra de KHR 45 sin lavar, (BEI) fibras de carbón y carbón aglomerado

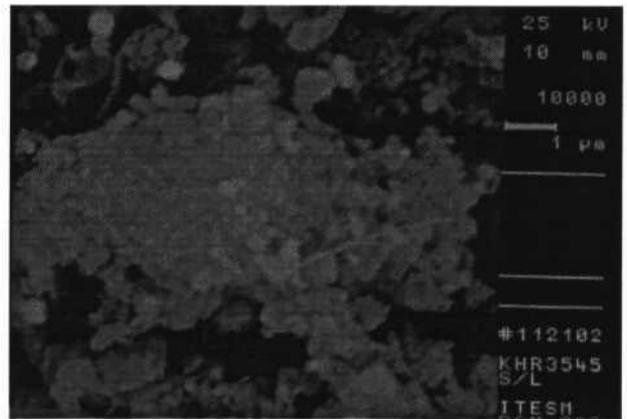


Fig. 3.17.- Muestra de KHR 45 sin lavar, (BEI) carbón aglomerado con una fibra de carbón

A continuación se muestran las figuras de la muestra lavada y recubierta, para estas imágenes se empleó una técnica de análisis diferente a la empleada para la muestra anterior, ya que se usó el detector de electrones retrodispersados (BEI).

En la figura 3.18, se observa nuevamente la superficie de la muestra pero en esta figura se observa el descascaramiento que sufrió el material después de la corrida; las porciones de material descascarado dejan al descubierto el material base, también se observan algunos depósitos.

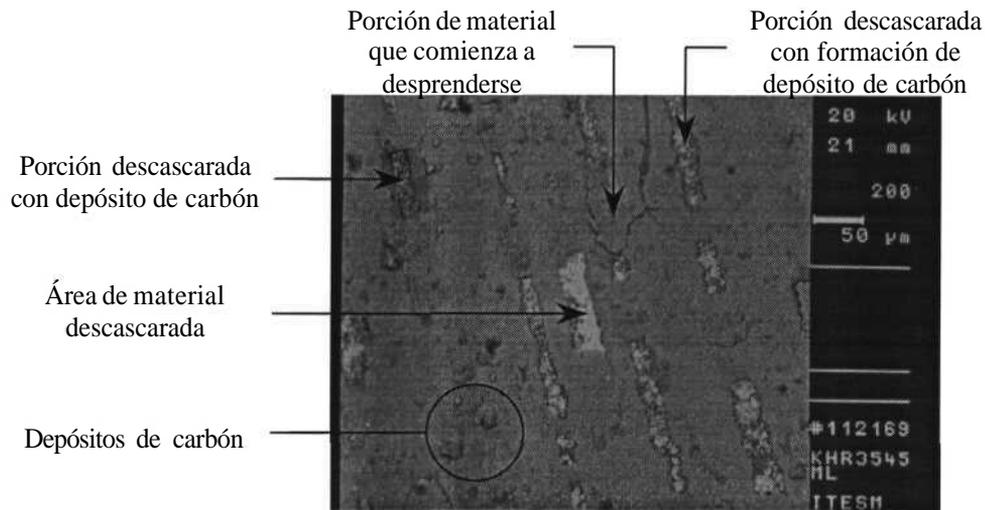


Fig. 3.18.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI)
Descascaramiento de la superficie

En la figura 3.19 se muestran los aglomerados superficiales de la muestra; nuevamente se observa la formación nodular de la cual están compuestos estos aglomerados, en esta sección de la muestra se observa un buen número de estos depósitos.

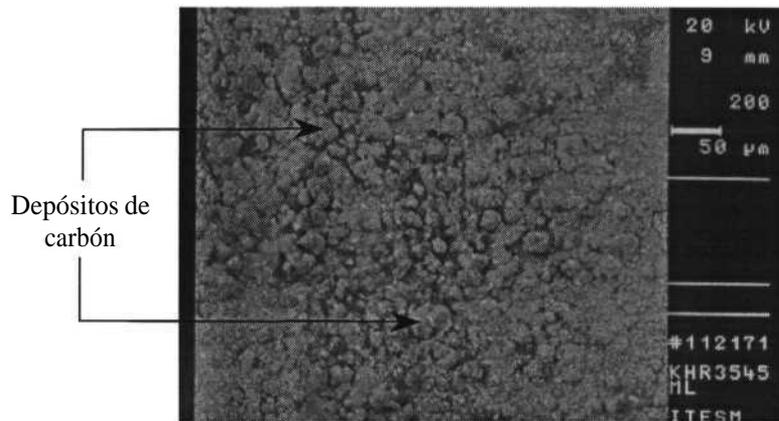


Fig. 3.19.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI)
Depósitos de carbón

En la figura 3.20 y 3.21 se hace un acercamiento de los aglomerados superficiales de la muestra, aquí se observa que las fibras descritas anteriormente tienen una forma más parecida a hojuelas que a fibras, estas hojuelas forman parte de los aglomerados y parte de ellas sale de los mismos. La formación de redes se sigue apreciando pero aquí se nota que son como unas esponjas que tienen en la

superficie unos nodulos de diferentes tamaños. La presencia de los puntos claros es más evidente en la figura 3.21 que en la 3.20, también en esta misma figura se puede comparar el tamaño de las hojuelas con el de los aglomerados.

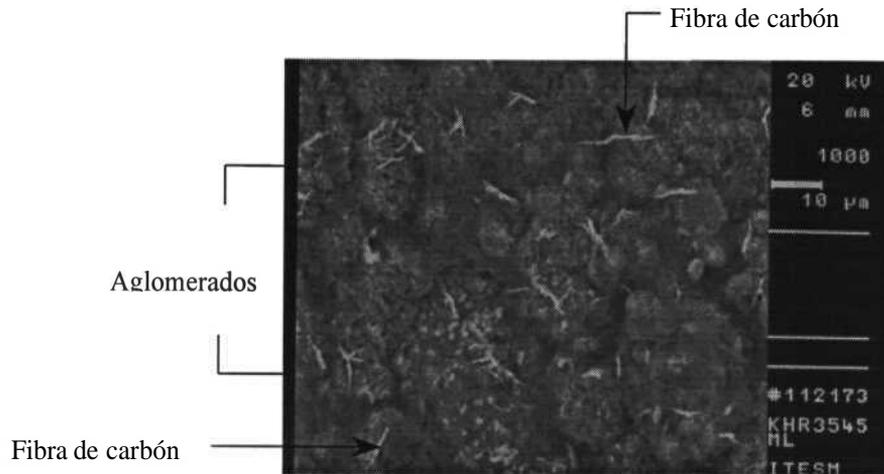


Fig. 3.20.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI) aglomerados y fibras de carbón

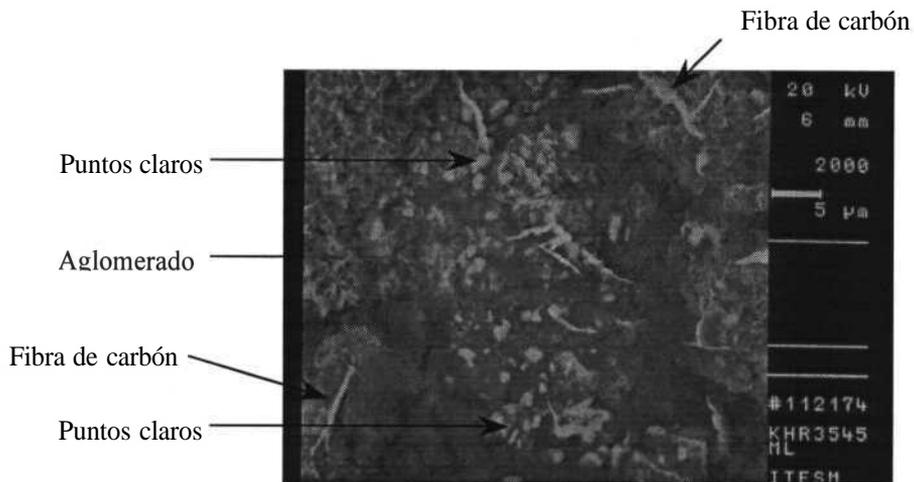


Fig. 3.21.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI) aglomerado y fibras de carbón

En la figura 3.22 se muestra una de las "esponjas" fibrosas; aquí se observa que el tamaño entre ellas varía significativamente además, la cantidad aparente de fibras de una esponja a otra también varía. Como se puede apreciar en la imagen, el tamaño y el espesor de las fibras que componen estas

esponjas no es uniforme. En la figura 3.23 se muestra uno de los aglomerados con sus hojuelas y nodulos.

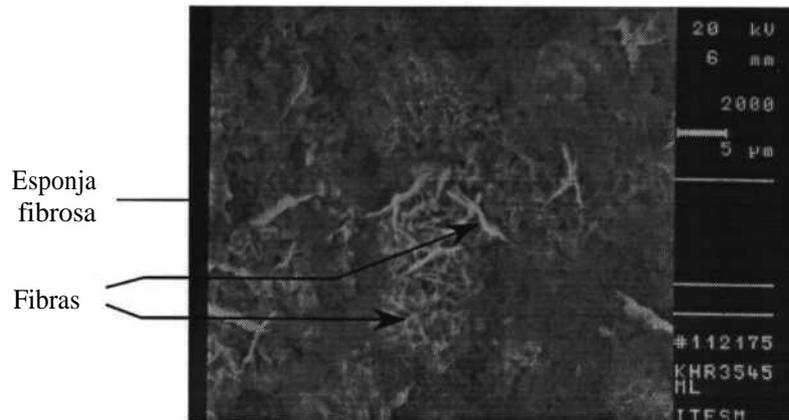


Fig. 3.22.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI); esponja fibrosa

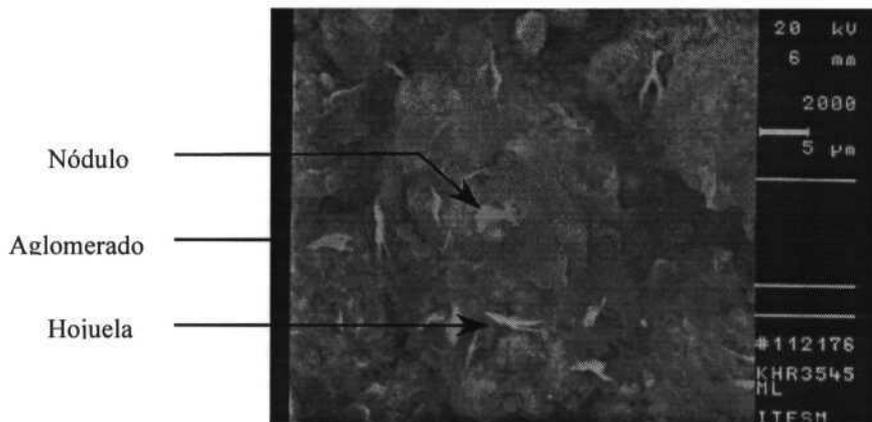


Fig. 3.23.- Muestra de KHR 45 lavada, (BEI); aglomerado, hojuelas y nodulos de carbón

3.1.4.- Análisis Químico del KHR 45

En ésta sección se muestran los resultados de los análisis químicos elementales realizados con el equipo de microscopía electrónica, el equipo empleado para el análisis microestructural tiene la capacidad de efectuar análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX). Con esta herramienta se buscó validar lo que se ha estado mencionando en secciones anteriores, es decir, se busca determinar si los depósitos encontrados y mostrados en la sección anterior están formados por carbón.

Los resultados de estos análisis se muestran en forma de gráficas en las cuales se grafica la velocidad de conteos de energía contra energía media. Cada pico de energía corresponde a un elemento determinado. El tamaño de relativo de cada pico de energía es proporcional a la concentración de cada elemento.

En la figura 3.24 se muestra una zona con un depósito de carbón (área carburizada marcada con el recuadro) y el resultado de su análisis por EDX (área delimitada por el recuadro de la figura 3.24) se muestra en la figura 3.25; según la gráfica de la figura 3.25, el depósito está formado principalmente por carbón, aunque además se detectó la presencia de Cr y Ni aunque en menor cantidad; también se encontró Zn.

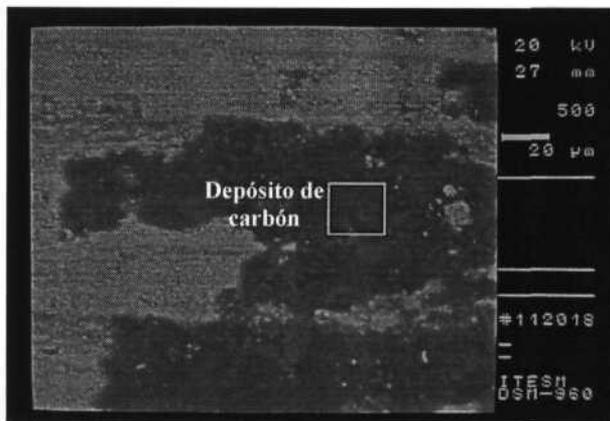


Fig. 3.24.- Muestra de KHR 45 sin lavar, (SEI); depósito de carbón

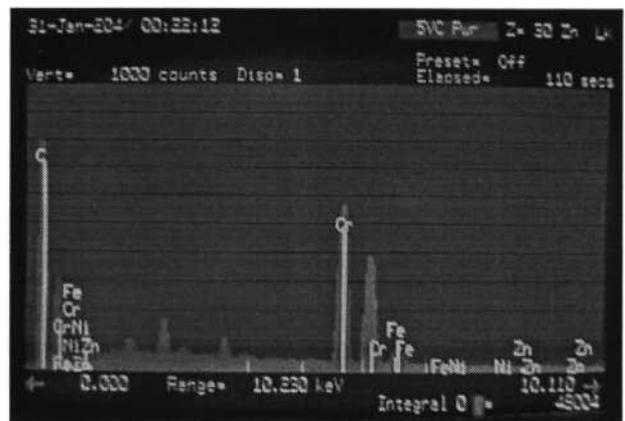


Fig 3.25 EDX del depósito de carbón Fig. 3.26

En las figuras siguientes (fig. 3.26 a la 3.31) se muestran los resultados del análisis químico elemental por EDX realizado en diferentes áreas, de la muestra de KHR 45; todos los análisis se realizaron al material base y, como se observa en las gráficas resultantes, la composición del material corresponde a la que se obtuvo con el ICP.

En la figura 3.27 se observa que la presencia de cromo es predominante pero también hay una cantidad considerable de oxígeno, de aquí se puede decir que en esta área específica se encuentra algo de óxido.

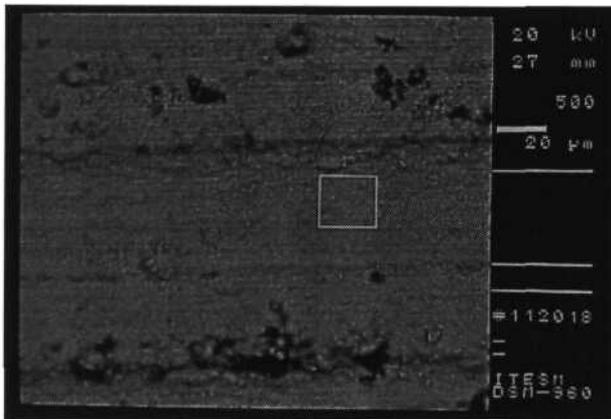


Fig. 3.26.- Muestra de KHR 45 sin lavar, material base; BEI

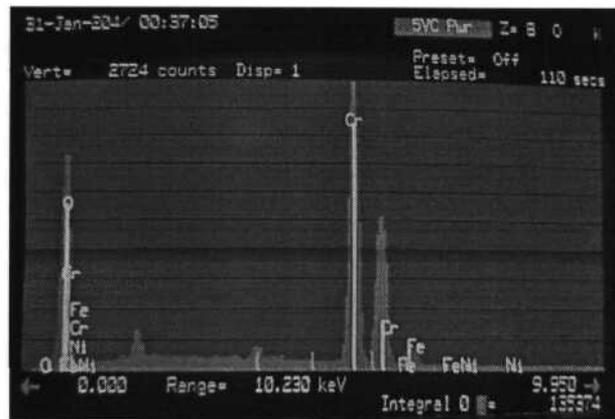


Fig 3.27.- EDX de la zona encerrada en el cuadro de la fig. 3.28

Los resultados del análisis en la figura 3.29 es similar a lo mostrado en la figura 3.27, nuevamente la concentración de cromo es notoria aunque disminuyó la cantidad de oxígeno detectado un 40% respecto a la gráfica de la figura mencionada.

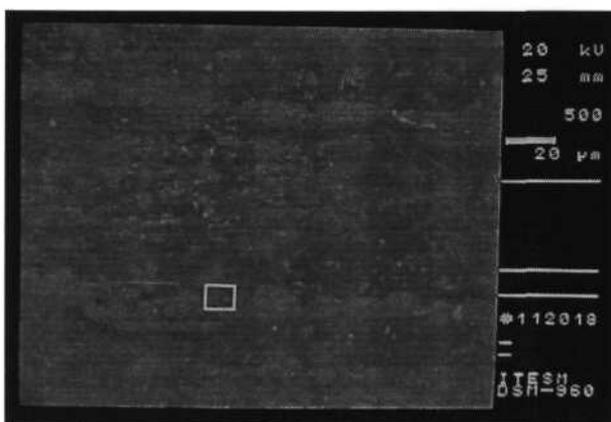


Fig. 3.28.- Muestra KHR 45 sin lavar, material base; BEI

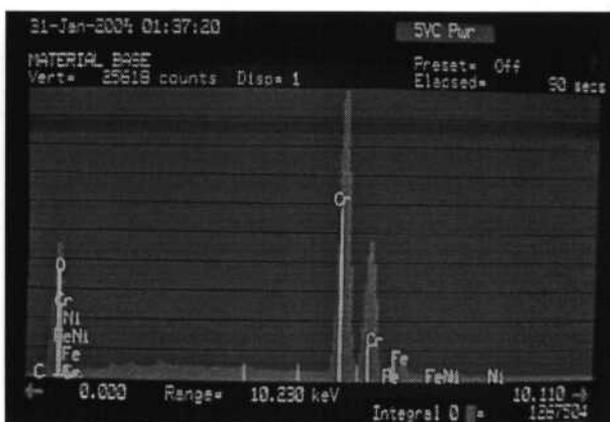


Fig. 3.29.- EDX de la zona encerrada en el cuadro de la figura 3.28

En los resultados de los análisis anteriores no se ha encontrado carbón excepto en el análisis realizado al depósito; en las figuras siguientes se muestran algunos resultados de análisis realizados a algunas partículas las cuales podrían contener carbón.

En la figura 3.30 se muestra un recuadro que enmarca el área en donde se realizó el análisis químico por EDX; el resultado se muestra en la figura 3.31 en donde se determina que esta área está formada por carbón. El área en cuestión podría ser una partícula depositada sobre la superficie de la muestra.

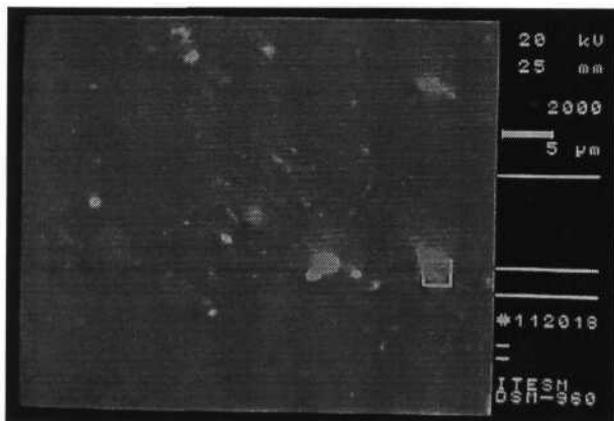


Fig. 3.30- Muestra de KHR 45 sin lavar, partícula brillante; BEI



Fig. 3.31.- EDX del área marcada por el cuadro en la figura 3.30

En la figura 3.32 y 3.34 se muestran dos imágenes de una misma zona, en esta zona se van a realizar dos análisis, primero a la partícula, etiquetada con la letra A, que allí se encuentra (figura 3.32) y en el segundo análisis a un área de la muestra, enmarcada por el recuadro, donde se espera que haya carbón depositado (figura 3.34). Los resultados de los análisis químicos por EDX se muestran en las figuras 3.33 y 3.35 respectivamente.

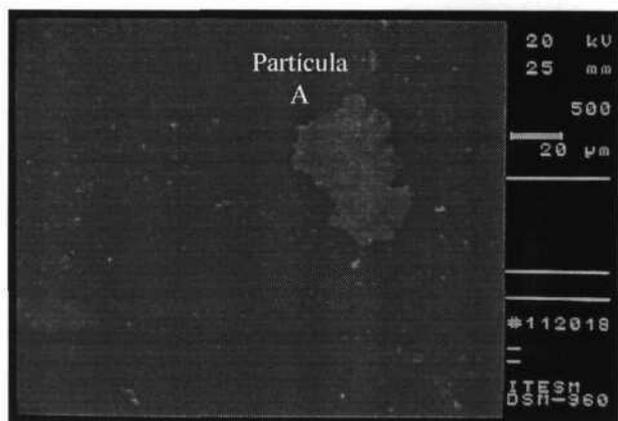


Fig. 3.32.- Muestra de KHR 45 sin lavar, partícula brillante; BEI



Fig 3.33 EDX de la partícula brillante de la figura 3.32

Como se muestra en la gráfica de la figura 3.32, la partícula brillante de la figura 3.33 está compuesta de Cromo, Hierro, Níquel y Oxígeno, ésta partícula parece ser un precipitado de Cr dada la gran cantidad de este elemento presente, aunque por la presencia de oxígeno se podría decir que se trata de un fragmento oxidado del mismo material.

En la figura 3.35 se observa que la presencia de carbón es mayor que en la partícula de la figura 3.32, aunque no deja de detectarse el Cr y el Ni. En este caso se puede decir que la parte oscura a la cual se está realizando el análisis, que se encuentra delimitada por un recuadrado en la figura 3.34, es una capa de carbón formando un depósito uniforme sobre la superficie de la muestra.

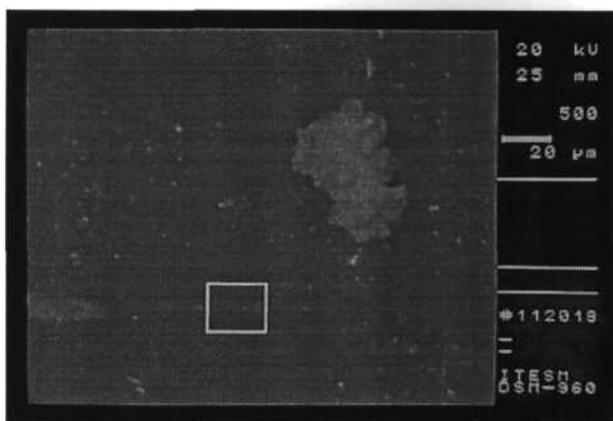


Fig. 3.34.- Muestra de KHR 45 sin lavar, análisis del área dentro del recuadro; BEI

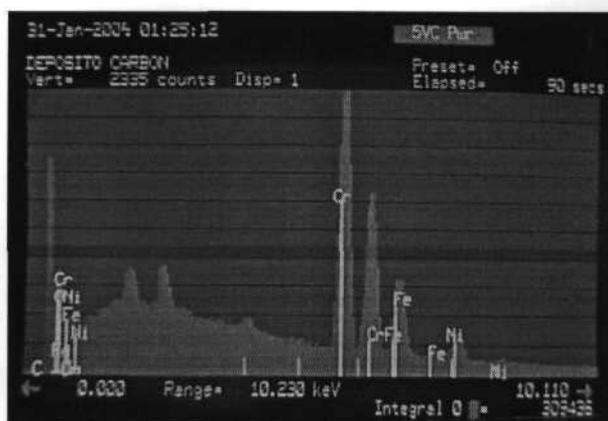


Fig. 3.35.- EDX del recuadro de la fie. 3.36

A continuación se muestran los resultados del análisis realizado a las muestras de KHR 45 después de recubrirlas con oro (figuras 3.36 y 3.38). Las muestras son las mismas que se analizaron anteriormente. En todos los espectros de EDX se encuentran picos generados por el recubrimiento de oro los cuales no se etiquetan.

En la figura 3.36 se encuentra una partícula de color claro que sobresale de entre las demás por su tamaño; esta partícula se sometió al análisis por EDX y el resultado de este análisis se presenta en la figura 3.37. En la gráfica de la figura 3.37 se observa que la proporción de carbón, respecto a los resultados de otras zonas de la muestra, varían significativamente. (figuras 3.31 a la 3.33).

En la imagen de la figura 3.36 se aprecian varios nodulos y fibras como las que se mencionaron en otra sección de éste trabajo (1.2.2).

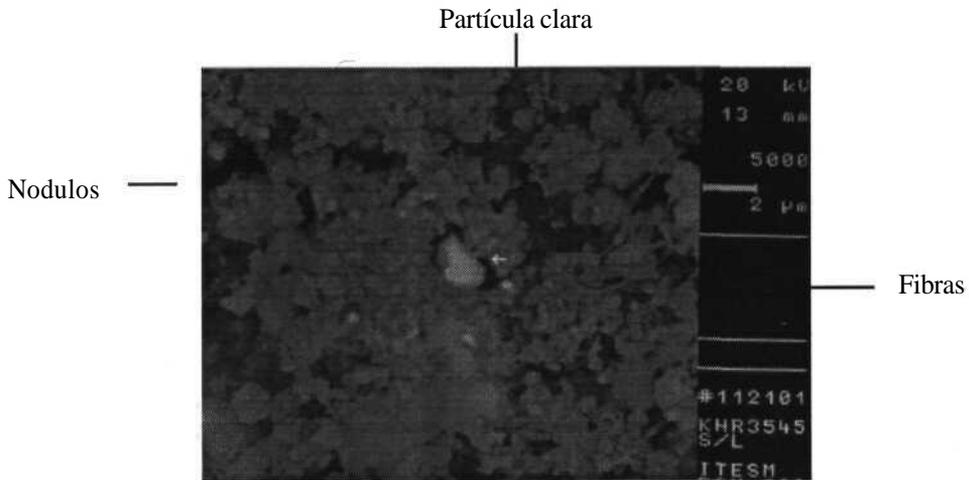


Fig. 3.36.- Muestra KHR 45 con recubrimiento de oro, análisis de la partícula brillante, (BEI)

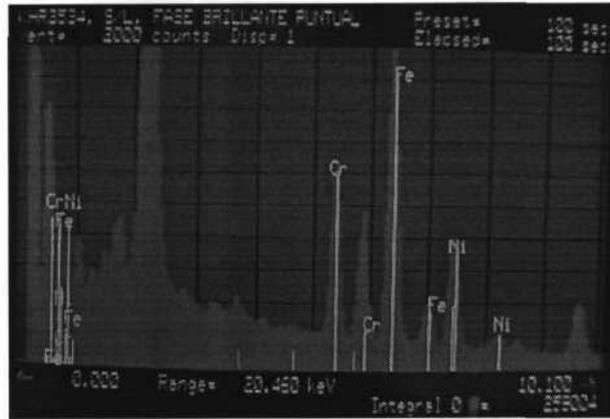


Fig. 3.37.- EDX de la partícula brillante de la Fig. 3.38

En la figura 3.38 la presencia de fibras es mayor que en la figura 3. 36, la presencia de nodulos es similar a la de esa misma figura, pero en esta ocasión el análisis se realiza a una de estas fibras;el resultado del mismo se muestra en la figura 3.39 y en esa figura se observa nuevamente que la cantidad de carbón presente es considerable. Con estos resultados se puede decir que las fibras están compuestas en su mayoría por carbón.

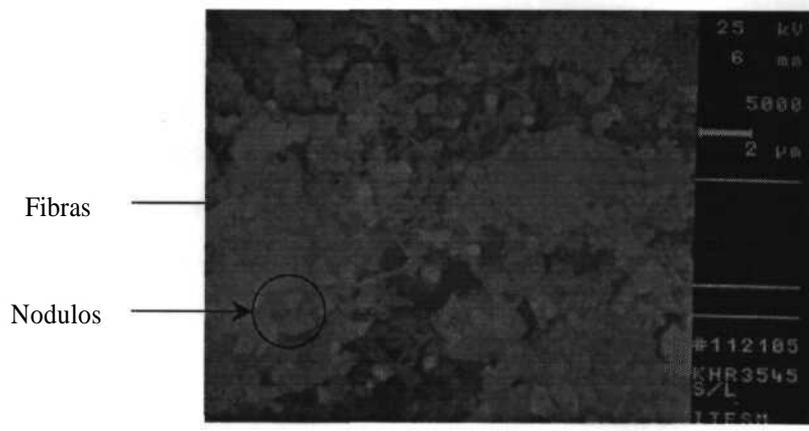


Fig. 3.38.- Muestra KHR 45 con recubrimiento de oro, análisis de una fibra; (BEI)

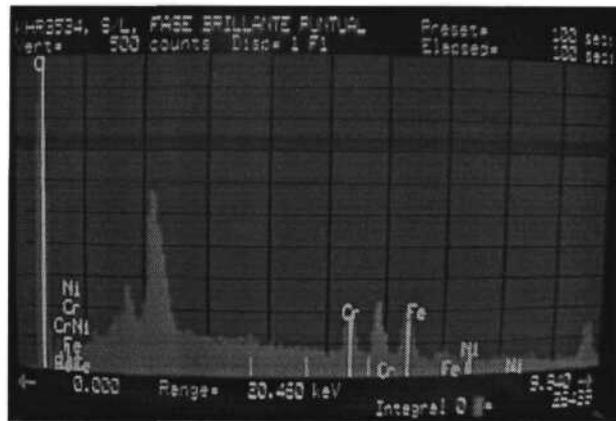


Fig. 3.39.- EDX de una fibra, fie. 3.38

Tabla 3.7.- Promedios de la diferencia en peso por unidad de área de los diferentes materiales usados.

Tipo de Material	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6
KHR 45	0.00061296 n = 4	0.00053677 n = 4	0.00382039 n = 4	0.00043915 n = 4	0.02430861 n = 3	-0.00020639 n = 4
304	0.00100792 n = 4	0.00038834 n = 4	0.00505978 n = 4	0.00448032 n = 2	0.0055901 n = 4	0.00104135 n = 4
KHR 45 Pasivado	0.00119903 n = 4	0.00018894 n = 4	0.00418339 n = 4	0.00302266 n = 4	0.00329879 n = 4	0.00111671 n = 6
KHR 45 Estañado	-0.00213546 n = 4	[*]	-0.01821771 n = 4	-0.05833359 n = 4	-0.06478756 n = 2	-0.0135417 n = 4
HP 40 + Nb + Ti	-4.4452E-05 n = 4	-0.00228424 n = 4	0.00606331 n = 4	-0.00563048 n = 2	[*]	[*]
HP 40 + Nb	-9.7498E-05 n = 4	-0.00045109 n = 4	-0.01909591 n = 4	-0.00444078 n = 3	[*]	[*]
KHR 45 + Si	0.00042551 n = 4	0.00046565 n = 4	0.00265192 n = 4	-0.00040882 n = 4	[*]	[*]
KHR 45 + Si + Ti	0.00048475 n = 4	0.0004716 n = 4	0.00241656 n = 3	-1.4117E-05 n = 4	[*]	[*]
KHR 45 + Recubrimiento	[*]	[*]	[*]	[*]	0.01474001 n = 5	0.00634902 n = 5

[*] No se metieron muestras de éste material

[n] Tamaño estadístico de la muestra

Fig. 3.40.- Promedios de la diferencia en peso, por corrida, para los distintos materiales

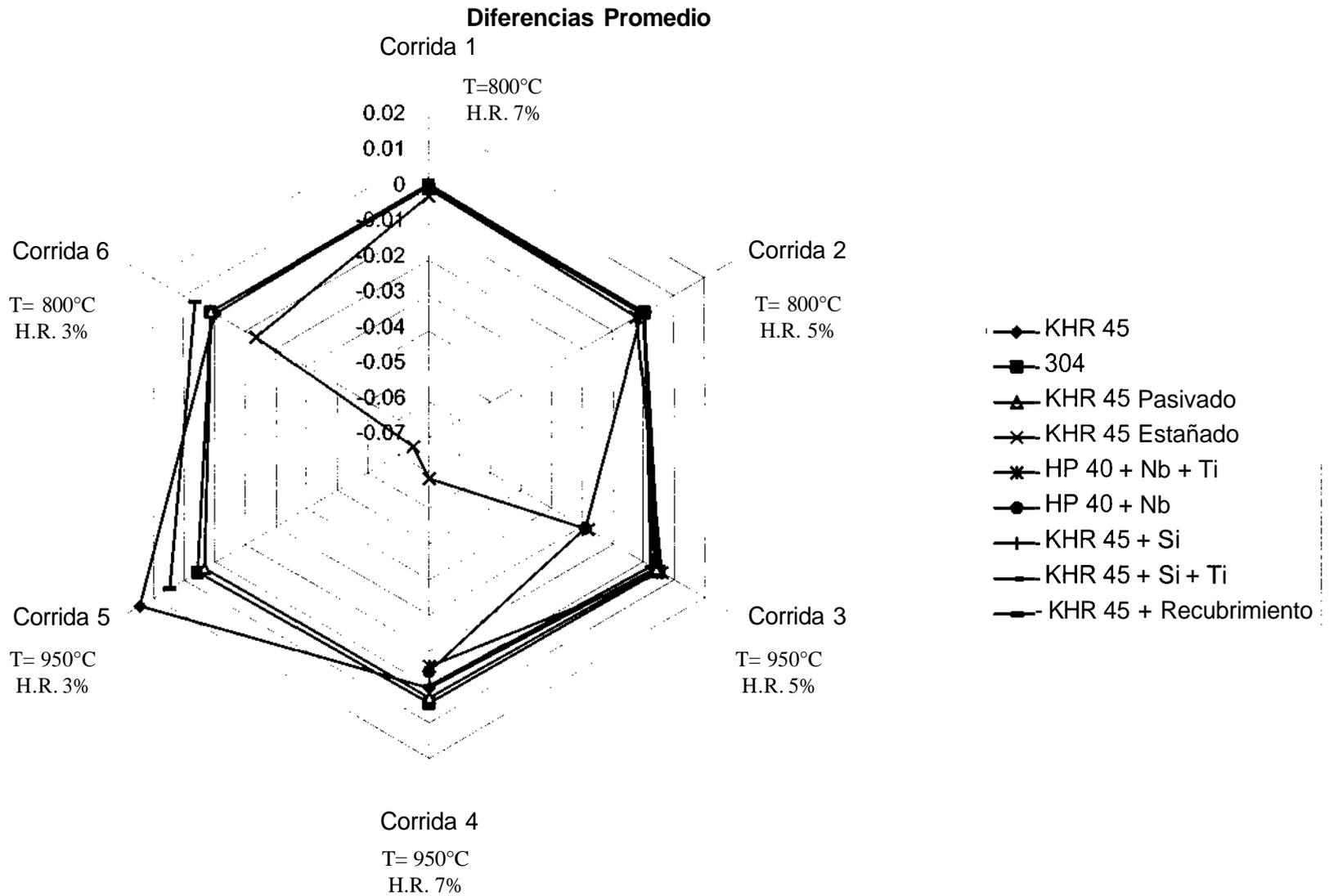
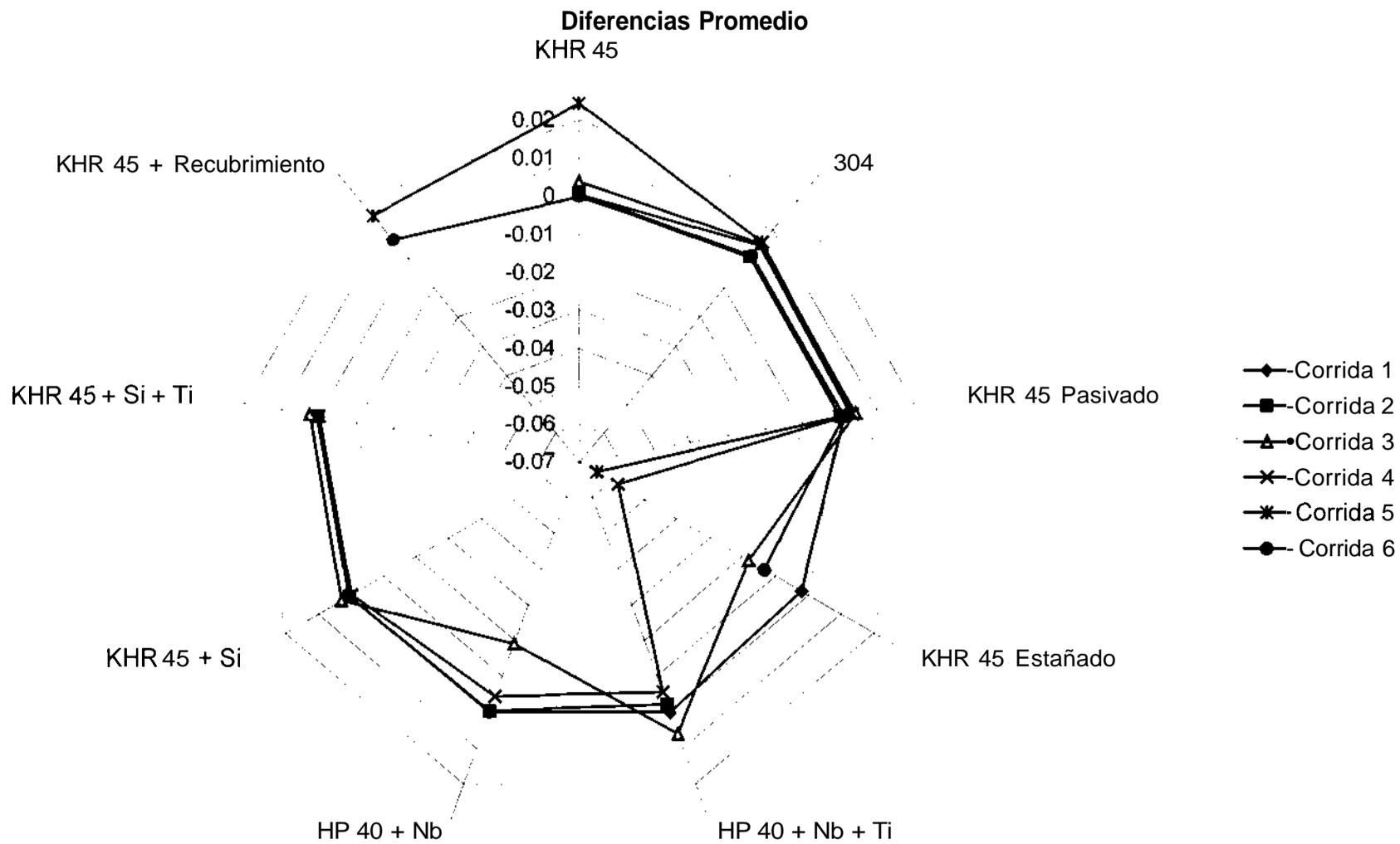


Fig. 3.41.- Promedios de la diferencia en peso, por material, para las diferentes corrida



4.- DISCUSIÓN

4.1.- EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL MATERIAL

En materiales con alto contenido de Cr – Ni (como los usados en este trabajo de investigación) el fenómeno de coquizado puede ser suprimido o retardado si los materiales son protegidos por una densa capa de óxido (generalmente una capa de óxido de cromo) en el rango de temperatura de 500 a 1000°C. En superficies oxidadas no se espera la formación de carbón, pero si las tuberías son calentadas por arriba de 1050°C la capa de cromo se vuelve ineficiente, por esta razón y debido a las operaciones de decoquizado se pueden presentar fallas a altas temperaturas donde la depositación del carbón aumenta conforme aumenta la temperatura. Las temperaturas usadas para la realización de este estudio están dentro del rango de temperaturas mencionado por lo cual se esperaría que no se deposite carbón en las probetas. ^{[1][3][13][14][15]}

Los gases del "cracking térmico" difunden hacia el interior del material a través de las cavidades y microgrietas distribuidas en la capa de óxido del tubo; La carburización de este se atribuye a la disminución de cromo cerca de la superficie. La falta de cromo provoca la exposición de los sitios de hierro y níquel los cuales catalizan la formación de carbón, el óxido de cromo es mecánicamente inestable y propenso al descascaramiento bajo ciclos térmicos. Después de que el óxido de cromo se desprende, el cromo restante cerca de la superficie del tubo regenera el óxido, éste proceso se repite hasta que la cantidad de cromo en el material es insuficiente para regenerar la totalidad de la superficie. Las probetas usadas para los experimentos fueron tomadas de secciones de tubería nuevas, de aquí que la superficie de estas no presentan grietas y/o desprendimientos, por lo tanto, y al igual que en el caso de la temperatura, no se espera que se deposite carbón en la superficie de las muestras. ^{[5][12][13]}

En base a la información anterior y con el conocimiento de las condiciones en que se llevaron a cabo las corridas (Sección 2.2) se dice que las temperaturas que fueron fijadas para los experimentos no son lo suficientemente altas para que se pueda presentar el fenómeno de coquizado; sin embargo

después del estudio microestructural del material seleccionado, se somete a discusión lo establecido por los autores (secc. 1.1) en base a la información que se presenta a continuación.

4.2.- ANÁLISIS DE LOS DEPÓSITOS DE CARBÓN

4.2.1.- Análisis por medio de microscopía óptica

Las muestras de los diferentes materiales fueron analizadas en el microscopio óptico (sección 3.4.2 y 3.4.3), después de ese análisis se observó que no todas presentan depósitos de carbón; en el caso del KHR - 45 las microestructuras observadas son similares a las mostradas por algunos de los autores consultados. Como ejemplo se muestran las dos figuras siguientes en las cuales se marcan algunas coincidencias (figuras 4.1 y 4.2).

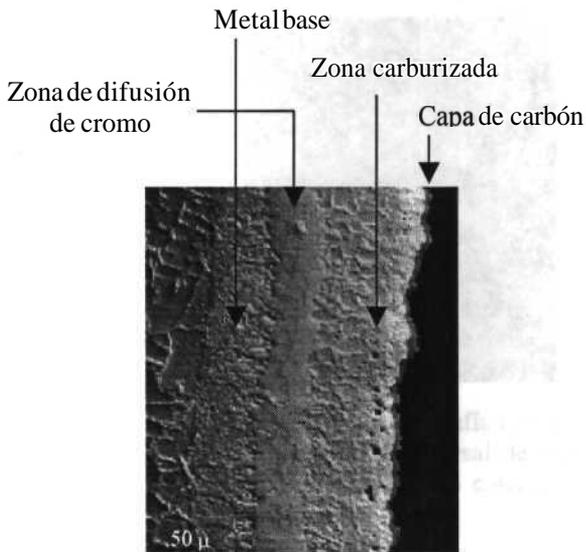


Fig.- 4.1 ^[11] HKR - 45 sección transversal de una muestra tomada de una planta de pirólisis. Inicio de la difusión del cromo.

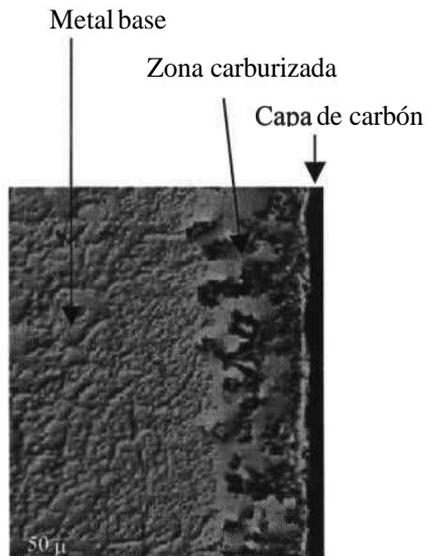


Fig.- 4.2 ^[12] HKR - 45 sección transversal de una muestra tomada de una planta de pirólisis. Carburización crítica

En ambas figuras (4.1 y 4.2) se observa una capa de carbón en la orilla, tomando esta como referencia y avanzando hacia el interior del material se encuentran algunas morfología similares como la zona carburizada la cual es más crítica en la figura 4.2 dadas las condiciones de experimentación que fueron usadas ^[11], las características del metal base en ambas figuras es muy parecida y tiene el mismo patrón granular, en el caso de la muestras de KHH - 45 de las figuras 4.1 y 4.2, los autores Petrone ^[11] y Bergeron ^[12] no especifican si la fotomicrográficas fueron tomadas con las muestras atacadas o sin atacar.

En el caso de la muestra de la figura 4.3, se presenta una fotomicrografía de la muestra sin ataque. Esta muestra forma parte de las usadas durante el estudio que nos ocupa y al igual que las figuras 4.1 y 4.2 presenta las características microestructurales que se mencionan a continuación

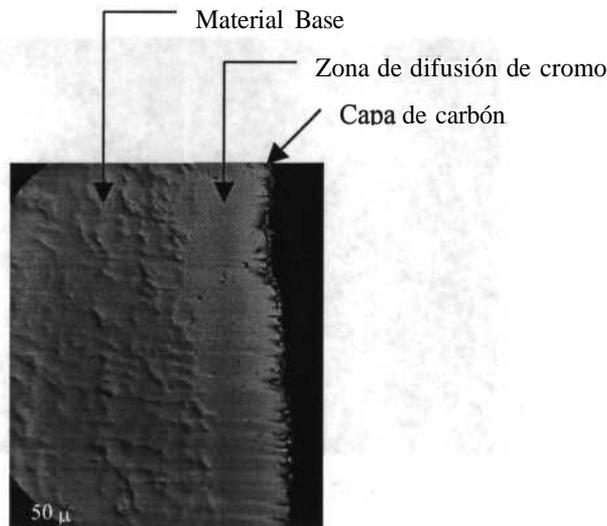


Fig.- 4.3 Fotomicrografía tomada de la sección transversal de una muestra de HKR - 45 corrida 6, sin ataque.

Al igual que en la figura 4.1, la muestra de la figura 4.3 presenta inicios de **carburización**, pero tiene el mismo patrón de formación en el depósito de carbón. Esta capa de carbón comienza a modificar la superficie del material de la misma forma que en el caso de la figura 4.2 en donde el nivel de carburización es mayor que en la muestra de LHR - 45 que se ha usado en este estudio.

El material seleccionado para la fabricación de tuberías para plantas donde se realiza la descomposición térmica de gases no debe aceptar la formación de depósitos de carbón en la superficie pero tampoco debe sufrir daño superficial resultado de una serie de picaduras, "metal dusting" o carburización; como la carburización es un resultado de la depositación de carbón, resulta un buen punto de referencia para la identificación de los depósitos de carbón en la superficie de los tubos.

Llevando esta referencia a un análisis microestructural será a partir del problema de carburización como se identifiquen, mediante el análisis metalográfico, los depósitos de carbón que se puedan haber formado en la superficie de las probetas; el daño microestructural servirá como un punto de partida para la determinación de cuan dañado está el material (como en el caso de las figuras 4.1 y 4.2), otro ejemplo es la muestra de la figura 4.4.

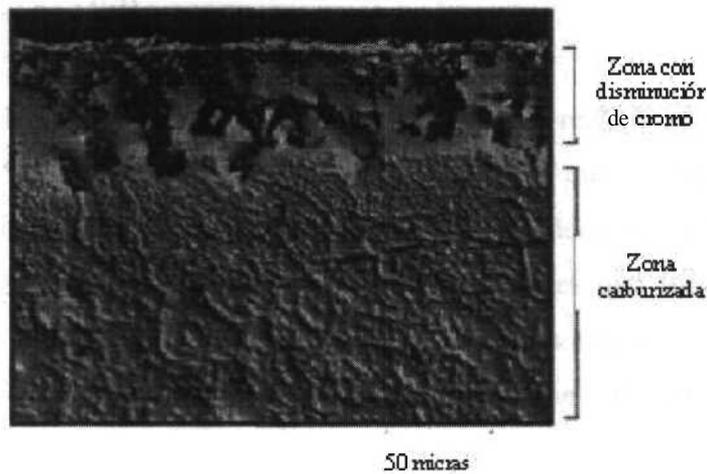


Fig 4.4 ^[6] Morfología estructural de la sección transversal de un tubo de "cracking" térmico

Los depósitos encontrados tienen las mismas características morfológicas (sección 3.4.3), tienen los mismos patrones de formación y algunos de ellos pueden ser similares en cuanto a su espesor ^{[2] [3] [5] [6] [10] [11] [12] [15] [16] [43]}

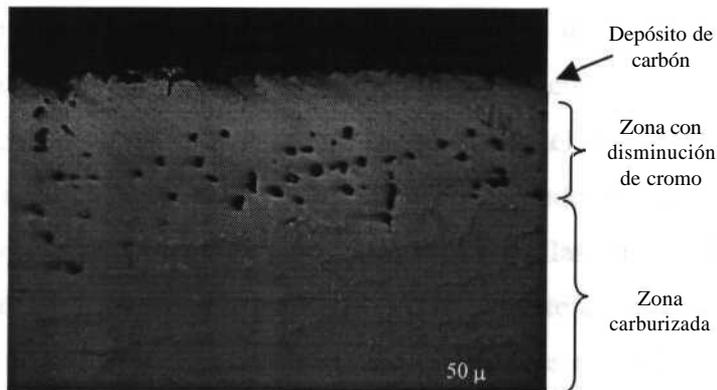


Fig.- 4.5 Fotomicrografía de una muestra de HKR - 45 corrida 7, sin ataque.

4.2.2.- Análisis por medio de MEB

Posterior al análisis por medio de microscopia óptica se realizó el análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Mediante esta técnica se comprobó que los depósitos encontrados en la superficie de las muestras si estaban formados por carbón. Para poder desarrollar el análisis se comparó la morfología de los depósitos con la que mencionan los autores que fueron consultados; toda la descripción de lo que se puede encontrar en un depósito de carbón esta descrito en la sección 1.2.2 de éste trabajo. Para una mejor comparación de las morfologías que halladas se hará referencia a las descritas en esa misma sección.

Las primeras observaciones mostraron la presencia de unos aglomerados en la superficie de la muestra, estos aglomerados son los que forman el depósito de carbón que se deposita en la superficie del material, además se noto el resquebrajamiento de la capa superficial de a muestra. La forma en que se comienza a desprender el material de la superficie de la muestra coincide con lo que describen los autores como un descascaramiento debido a un ataque incipiente por carbón. La cantidad de microgrietas formadas en la superficie de la muestra es un medio de entrada para el carbón hacia la matriz del material, este problema también esta descrito en la sección 2.1 en donde se enfatiza lo crítico que puede llegar a ser el problema de “spalling” en las tuberías.

La presencia de partículas claras es considerable en los depósitos de carbón que hay en la muestra seleccionada; al tomar imágenes a una mayor magnificación, se notó la presencia de algunas fibras u hojuelas que igualmente se encuentran en la superficie del material ^{[2] [11] [12] [16]}. Estas fibras, como se les denominó al principio (sección 3.4.3), tienen longitudes y espesores similares entre sí; la orientación de éstas fibras es aleatoria y forman unas redes o mallas que dan la apariencia de esponjas [4] ^[16] El tamaño de estos aglomerados o esponjas es básicamente el mismo en las dos muestras y la cantidad de fibras por aglomerado es significativa e igualmente repetitiva en ambas muestras. Las partículas claras mencionadas anteriormente (sección 3.4.3) se encontraron en los aglomerados formados por las fibras, generalmente en la parte central de estos y algunos más en las puntas de las fibras ^{[2] [11] [12] [4] [16]}.

Terminada la parte del análisis superficial de las muestras, se comenzó con los análisis químicos de las partículas y de los depósitos encontrados, los resultados mostraron que en la mayoría de los depósitos hay una gran concentración de carbón ^{[13] [16]} de aquí que, si el principal componente de estos depósitos es carbón, se dice que estos resultan del proceso de depositación de carbón al que fueron sometidas las muestras. Con esta afirmación se da por hecho que la corrida dio los resultados esperados, es decir sí se formaron depósitos en la superficie expuesta de las muestras.

En un trabajo posterior se podría determinar que índice de depositación tiene ese material en las condiciones de operación que le fueron asignadas. Con el conocimiento que la corrida si genera depósitos en las muestras de ese material, se pueden buscar nuevas alternativas de protección o bien, en caso de que el proceso lo permita, variar algunos de los parámetros hasta encontrar los adecuados donde la formación de depósitos se minimiza.

Constantemente se está trabajando en alternativas para minimizar la formación y el crecimiento del carbón; entre las alternativas se encuentra el rediseño de los equipos, adición de algunos químicos, modificación de la metalurgia de los materiales o bien optimizar los parámetros operacionales.

El estudio de los tipos de carbón que pueden formarse en la superficie interior de los tubos es un punto importante que debe ser desarrollado, la identificación y comparación de las morfologías que se presentan en los depósitos de carbón es la vía más adecuada para ello.

Si se sabe que el problema de coquizado radica principalmente en un tipo de carbón, entonces se debe hallar la manera de inhibir los mecanismos que inician su formación. La cantidad de carbón catalítico en las tuberías está directamente relacionada con las diferentes metalurgias de los tubos que son empleados. La clave para reducir el crecimiento de carbón es mitigar la formación del carbón catalítico, propiedades anticoquizado son provistas por la capa de óxido de cromo formada en la superficie de los tubos, lo importante es formar una superficie inerte y continua que tenga la capacidad de regenerarse y prever el coquizado y la carburización. ^[10] ^[12]

Formas prácticas para prevenir el coquizado involucran principalmente cambios en factores de ingeniería tales como material de los tubos, velocidad lineal del flujo de gas en el tubo, flujo de calor y distribución de calor, además, se puede adicionar vapor al flujo de gas, que aunque es efectivo, tiene varias desventajas como pueden ser la reducción de eficiencia de energía en el reactor o bien la necesidad de ser separado de los hidrocarburos al final del proceso. ^[1] ^[4] ^[6] ^[9]

4.2.3.- Prueba de diferencia en peso

Después de efectuar cada corrida y analizar los resultados de la prueba de diferencia en peso por unidad de área se obtuvieron los resultados mostrados en la sección 3.2; el análisis en el microscopio óptico reveló que la aparente pérdida en peso que sufren algunas de las muestras se puede deber principalmente a la presencia de picaduras. Este fenómeno es uno más de los que se manifiestan como resultado del proceso de carburización. No todas las muestras tienen la misma cantidad de picaduras, siendo más considerable en unas que en otras; la cantidad de material removido por este fenómeno no está a discusión pero este parámetro si puede ser usado como punto de referencia en una selección posterior de material que vaya a ser empleado en la fabricación de las tuberías usadas en los procesos de "cracking" térmico.

En algunos casos la variación del peso en la muestra es positiva y en otros negativa pero al final esta cantidad no es suficientemente grande para asegurar que, sin considerar picadura y oxidación, la totalidad de la variación se deba a la presencia de carbón.

$$\Delta W = W_{\text{Carbón}} + W_{\text{Óxidos}} - W_{\text{Volumen picado}}$$

Donde: ΔW = Diferencia en peso por unidad de área de la muestra después de la corrida

$W_{\text{Carbón}}$ = Peso por unidad de área de carbón

$W_{\text{Óxidos}}$ = Peso por unidad de área de óxidos formados

$W_{\text{Volumen picado}}$ = Peso por unidad de área del volumen de material removido

El análisis de la variación del peso de las muestras antes y después de cada corrida es importante en el caso donde se quiera determinar que material resulta con la menor variación en peso por unidad de área, si la variación es negativa indica la pérdida de material y este es un factor que se considera perjudicial en el desempeño del material y no es un fenómeno que se someta a discusión en el presente trabajo. Pero si la variación es positiva entonces se considera la posibilidad que en algún momento de su operación este material provocará que se tape el tubo tal y como se ha descrito en el capítulo 1 de este trabajo.

Como se pudo observar las variaciones en peso no son lo suficientemente grandes para decir que sea una variación provocada por la presencia de depósitos de carbón. Los valores mostrados bien podrían ser resultado de variaciones propias del equipo de medición o bien provocado por un manejo inapropiado de las muestras después de retirarlas del porta muestras. A pesar de las precauciones tomadas para evitar que el carbón depositado se desprendiera de las muestras, mucho de ese carbón estaba en forma de hollín por lo cual se perdía de la muestra con mucha facilidad.

5.- CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

5.1.- CONCLUSIONES

Este trabajo se enfocó al análisis y caracterización de los depósitos de carbón; para ello se realizaron una serie de experimentos a través de los cuales se propició la formación de depósitos de carbón. La formación de depósitos de carbón además de provocar la carburización, tienden a tapar las tuberías reduciendo la eficiencia del sistema.

5.1.1.- Análisis por medio de MEB

Los depósitos encontrados en la superficie del KHR - 45, después de exponerse al ambiente rico en carbón, están formados por partículas y fibras unidas entre sí. Esta unión de fibras y partículas da como resultado un conjunto esponjoso de forma semiesférica. La acumulación de varias semiesferas es lo que se observó en la superficie de las muestras y que se denominó depósito de carbón.

El análisis químico realizado por medio del EDX a las partículas que se encontraron entre las fibras de los arreglos antes mencionados, indica que dichas partículas son fragmentos de carbón sobre la superficie de la muestra. El análisis químico de las fibras encontradas dio como resultado que son fibras de carbón formando las semiesferas descritas anteriormente.

El crecimiento del carbón catalítico encontrado en los depósitos es principalmente vía carbón filamentosos; el tamaño de los filamentos y de las esferas de carbón aumenta conforme aumenta el tiempo de exposición al proceso.

Al igual que las partículas de carbón, la presencia de estas fibras concuerda con la morfología del carbón descrita en el capítulo 1 (sección 1.22) por lo cual se concluye que el depósito formado sobre la superficie de las muestras está compuesto por carbón. La cantidad de los fragmentos y de

fibras en cada uno de estos arreglos, el espesor de la capa de coque depositado y la velocidad con que éste depósito se forma no se determinaron en éste trabajo de investigación; el cálculo de estos parámetros puede ser motivo de una investigación posterior. Dado que en las muestras se formaron depósitos de carbón y con el conocimiento que estos depósitos perjudican el desempeño de los tubos fabricados con el mismo material de las muestras, se deben tomar acciones que permitan remover dichos depósitos.

5.1.2.- Diferencia en peso

La geometría y dimensiones de las probetas que sean usadas, en pruebas como las descritas en este trabajo, tienen gran importancia para la determinación de la cantidad de carbón que se puede depositar en la superficie de las mismas^{[13][14][15][16]}. Las dimensiones seleccionadas para las probetas usadas en este estudio no fue la más adecuada ya que las variaciones en peso no resultaron lo suficientemente grandes para asegurar que hay carbón depositado en ellas. Las mediciones no indican una diferencia en peso apreciable, para el nivel de certidumbre requerido. Las diferencias observadas y que se mostraron en la tabla 3.7 del cap. 3, son más pequeñas que las mencionadas en algunas de las referencias que fueron consultadas.

Todos los materiales seleccionados para las pruebas que se realizaron en este trabajo fueron evaluados de la misma forma después de cada corrida, inclusive el KHR - 45 + estañado que mostró la mayor variación en peso después de las corridas. Esta variación fue negativa la mayoría de las veces, es decir que perdió peso después de las pruebas en las que se incluyó. La razón para estas pérdidas de peso es la capa de estaño, en forma de recubrimiento, que fue aplicada a las muestras de este material.

Una de las razones para esto es la posibilidad de haber alterado la cantidad del depósito de carbón en las muestras debido al manejo de las mismas. Otra razón puede ser que el error del equipo usado para medir el peso de las muestras sea mayor que la magnitud de la diferencia del peso que se quería medir.

5.2.- RECOMENDACIONES

Es recomendable contar, para un estudio posterior, con una balanza que tenga una exactitud mayor a la usada en este trabajo, además se recomienda también cambiar las dimensiones de las probetas que vayan a ser utilizadas. Lo mas recomendable es utilizar tramos de tubería^[14] iguales a los que se usan en las plantas de reformado de gases o en su defecto preparar probetas mas grandes, por lo menos dos veces mas grandes que las usadas en este estudio^{[13][15]}.

Las variaciones en peso de las muestras sometidas a pruebas como las descritas y desarrolladas en este trabajo pueden ser desde 0.005 gramos hasta 6 gramos, según lo reportado por Walker.^[14] Lo más adecuado para poder realizar pruebas en diferentes periodos de tiempo y a diferentes condiciones de operación es variar las características del gas que se va a usar; es decir no limitarse a una sola composición o a un periodo de tiempo reducido.

5.2.1.- Soluciones contra el coquizado

El efecto catalítico del hierro en la formación de depósitos de carbon puede ser terminado por S, H₂S y SO₂. En el caso del SO₂ una pequeña cantidad que penetre en la superficie exterior del tubo puede ser suficiente para prevenir la formación de un depósito de carbon por periodos de tiempo largo o aún indefinidamente. El efecto inhibitor del N₂O se logra en presencia del H₂O ya que el N₂O reacciona en el hierro con H₂ para formar H₂O y N₂. Por esta razón una mayor concentración de N₂O (aprox. 0.1 v %) es necesaria para detener la depositación de carbon.^{[3][5]}

En general es necesario hacer una distinción entre dos condiciones que deben presentarse para obtener índices acelerados de depositación de carbon.

1. La presencia de un catalizador donde el CO y H₂ puedan ser quimiabsorbidos
2. La disponibilidad de un punto o centro de nucleación para la formación de carbon

Si este mecanismo describe realmente los eventos que conducen a la depositación de carbón en superficies de hierro y acero, la manera más obvia de detener el problema sería bloquear la superficie catalítica vía una capa superficial que sea no catalítica e impenetrable por los reactantes H_2 y CO . Este puede ser un mecanismo de protección donde probablemente el SO_2 brindará los mejores resultados. El SO_2 reacciona inmediatamente con la superficie de hierro produciendo una capa oscura de sulfato de hierro, el espesor de la capa depende de la cantidad de SO_2 que puede ser admitida.^{[3][5]}

En los ciclos de coquizado y decoquizado, el tubo es sujeto a ciclos de calentamiento - enfriamiento; la operación de decoquizado resulta en el descascaramiento y regeneración de la capa protectora de óxido y permite el paso de la morfología atacada hacia el exterior del material. Después de un largo período, sólo trazas de óxido interno permanecen en el interior del tubo. La temperatura necesaria para que se lleve a cabo el decoquizado es de $900^\circ C$ y el gas que se usa es una mezcla de aire y vapor en una mezcla 1:1.^{[2][5][10]}

La forma y severidad de las operaciones de decoquizado parecen tener un papel importante en la cantidad de la carburización. Se piensa que realizar el decoquizado a altas temperaturas con pequeñas cantidades de vapor es una forma de acelerar la carburización, también se cree que si se usa una mezcla de aire con vapor para realizar el decoquizado es más perjudicial que si se usara sólo el vapor. Una metalurgia adecuada de los materiales puede ser empleada para reducir o tratar de eliminar la carburización; ejemplos de modificaciones a la metalurgia pueden ser incrementar el contenido en un 2% del Al o el Si que ayudan a mantener las capas protectoras de óxido estables.^[17]

El decoquizado vía vapor - aire es recomendado debido a que es un poco más rápido y fácil de controlar. Únicamente el vapor es usado al inicio y el aire es adicionado posteriormente antes de que el decoquizado haya comenzado. En los hornos de descomposición térmica la capa de coque puede ser muy delgada y dura y puede ser más resistente que el tubo. Cuando un tubo coquizado es enfriado después del decoquizado, el metal, que se contrae más rápido que el coque, puede llegar a sobreesforzarse y se puede fracturar. Generalmente el decoquizado parcial con vapor debilita lo suficiente al coque para que los tubos puedan ser enfriados con seguridad. Para minimizar el daño al metal, el sobrecalentamiento con oxígeno debe ser prevenido debido a las altas reacciones exotérmicas. Las

temperaturas para el decoquizado vapor - aire son mantenidas entre 600 y 800°C. Sin embargo la temperatura para el decoquizado con vapor es cercana a los 1000°C para así obtener un mayor índice de oxidación y decoquizar dentro de un periodo de tiempo razonable.^{[1][3][4][20]}

Además de la temperatura, variables de importancia para el decoquizado incluyen: el vapor, la cantidad de aire y la cantidad de flujo total de los gases. Para una operación de decoquizado vapor - aire, la velocidad de flujo másico dentro de la tubería está generalmente en el rango de 17.1 a 24.4 Kg/s - m². Cantidades de vapor en el rango de 19.5 a 39.1 Kg/s - m² han sido reportados para decoquizado vapor - aire. Para un decoquizado con vapor la cantidad de vapor es generalmente dos veces más que aquel usado para el decoquizado de vapor - aire. Las velocidades del vapor van desde 73.2 a 97.5 Kg/s - m² y con éste se ha encontrado que se provoca el descascaramiento del coque de la superficie de las tuberías.^{[1][3][4]}

REFERENCIAS

1. Velenyi, L. J.; Song, Y.; Fagley, J. C.; "Carbón deposition in Ethane Pyrolysis reactors", Ind. Eng. Chem. Res. 30 (8); pp. 1708 - 1712; 1991.
2. Wu, X. Q; Yang, Y. S.; Zhan, Q.; Hu, Z. Q.; "Structure degradation of 25Cr35Ni heat - resistant tube associated with surface coking and internal carburization"; Journal of materials engineering and performance; materials park; 7 (5); pp. 667 - 672; 1998.
3. Grabke, H. J.; "Mechanisms of carburization and metal dusting methods of protection"; Max - Planck - Institut für Eisenforschung GmbH; 3 (6); pp. 89 - 98; 1997.
4. Blekkan, E. A.; Holmen, A.; "Coke formation on metal foils from heavy oils"; Carbón; Pergamon Journals Ltd; 25 (6); pp. 827 - 835; 1987.
5. Karcher, W.; Glaude, P.; "Inhibition of carbón deposition on iron and steel surfaces"; Carbón; Pergamon press; 9 (5); pp. 617 - 625; 1971.
6. Redmond, T.; Bergeron, M. P.; "Test demónstrate anticoking capability of new coating"; Oil & gas journal; 97 (19); pp. 39 - 42; 1999.
7. Agarwal, D. C.; Brill U.; "High - temperature – strength nickel alloy"; Advanced materials & processes; 158 (4); pp. 31 - 38; 2000
8. "Challenges in ethylene pyrolysis"; <http://www.surfaceengineered.com/products/challenges.html>.
9. Schillmoller, C. M.; Van Den Bruck, U. W.; "Furnace alloys update"; Hydrocarbon processing; pp. 55 – 59; 1984.

-
10. Redmond, T.; Chen, Y.; Bailey, A.; Page, J.; "A low coking and carburization resistant coating for ethylene pyrolysis furnaces"; Westaim Surface engineered products; 20 pages; 2000.
 11. Petrone, S.; Mandyam, R.; Wysiekierski, A.; Tzatzov, K.; Chen, Y.; "A "carbón - like" coating for improved coking resistance in pyrolysis furnaces"; Westaim Surface engineered products; 9 pages; 1998.
 12. Bergeron, M. P.; Maharajh, E.; McCall, T. F.; "A low coking environment for pyrolysis furnaces - CoatAlloyTM"; Surface engineered products inc.; 6 pages; 1999.
 13. Hopkinson, B. E.; Copson, H. R.; "Internal carburization and oxidation of nickel - chromium alloys in carbón monoxide type atmospheres"; Corrosión; 16; pp. 608 - 612; 1960.
 14. Walker P. L.; Rakszawski, J. F.; Imperial, G. R.; "Carbón formation from carbón monoxide - hydrogen mixtures over iron catalysts"; The Pennsylvania State University; 63; pp. 140 - 149; 1959.
 15. Albright, L. F.; Marek, J. C.; "Coke formation during pyrolysis: roles of residence time, reactor geometry, and time of operation"; School of chemical engineering, Purdue University; Ind. Eng. Chem. Res.; 27 (5); pp. 743 - 751; 1988.
 16. Albright, L. F.; Marek, J. C.; "Analysis of coke produced in ethylene furnaces: insights on process improvements"; School of chemical engineering, Purdue University; Ind. Eng. Chem. Res.; 27 (5); pp. 751 - 755; 1988.
 17. Tilack, D. J.; Guthrie, J. E.; "Select the right alloy for refineries and petrochemical plants"; Chemical engineering progress; 95 (2); pp. 59 - 70; 1999.
 18. Lai, G. Y.; "Resistance to carburization of various heat - resistant alloys"; The metallurgical society of AIME; pp. 551 - 563; 1985.

-
19. Shreir, L. L.; Jarman, R. A.; "High - nickel cast alloys"; Corrosión; 1 (3.7); pp. 115 - 127;1990.
 20. Trimm, D. L.; "Fundamental aspects of the formation and gasification of coke"; Academic press; 9; pp.203 – 232;1983.
 21. Albright, L. F.; Tsai, T. C.; "Importance of surface reactions in pyrolysis units"; Academic press; 10;pp.233 – 253;1983.
 22. Agarwal, D. C.; "Corrosión control with Ni - Cr - Mo alloys"; Advanced materials & processes; 158(2);pp. 27 – 34;2000
 23. Aken, D. V.; "Decarburization of steel and graphitization"; Dept. of metallurgical engineering; 2000
 24. Elliott, P.; "Choose materials for high temperature environments"; Chemical engineering progress; 97 (2), pp. 75 – 83;2001.
 25. Grabke, H. J.; Muller - Lorenz, E. M.; Klower, J.; Agarwal, D. C.; "Metal dusting of nickel -based alloys"; Materials performance; 37 (7); 58 – 64; 1998.
 26. Grabke, H. J.; "Nickel - based alloys in carbonaceous gases"; Corrosión; 56 (8); pp. 801 - 808; 2000
 27. Baumert, K. L.; Hoffman, J. J.; "Materials experience in methanol reforming units"; Materials performance; 37 (5); pp. 60 - 66; 1998.
 28. STD.ASTM 679 - 83; "Standard practice for evaluation of metais exposed to carburization environments"; American society for testing and materials; pp. 1 – 4; 1996.

-
29. Fairley, P.; "Alon offers anticoking alternative"; Chemical week; 160 (44); pp. 49; 1998.
 30. Chemical Engineered products; "SEP offers coking - resistance tubes and plans major capacity expansión"; Chemical market; 254 (12); pp. 4; 1998.
 31. Gas carburizing; "Principal process variables"; American society for metáis; 1(7); pp 47 - 55.
 32. Gas carburizing; "The mechanism of carburization"; American society for metáis; 1(A1); pp 157 - 170.
 33. Redmon, T.; Arthur, B.; Chen, Y.; Fisher, G.; Miller, R.; "Performance of CoatAlloyTM coating systems in ethylene pyrolysis turnaces using different feedstocks"; Surface engineered products; pp. 6; 2000.
 34. "Carburization"; <http://www.surfaceengineered.com/products/challenges.html>.
 35. "Carburization : Description"; http://httd.njuct.edu.cn/MatWeb/gas/ka_ht/ht_carbu.htm.
 36. "Carburization: Prevention"; http://httd.njuct.edu.cn/MatWeb/gas/ka_ht/carbu_p.htm.
 37. Kane, R. D.; "Carburization"; <http://www.intercorr.com/rdkbio.html>.
 38. Ward, D. M.; "Influence of carburization on me properties of furnace tube alloys"; Applied science publishers; pp. 31 -60; 1981.
 39. Shreir, L. L.; Jarnein, R. A.; "High - chromium cast alloys"; Corrosión; 1 (3.8); pp. 128 - 138; 1990.
 40. Chao, L. L.; "introducción a la estadística"; CECSA; Cap 10; pp. 302 - 328; 1985 Primera ed. Español.

-
41. Miller, I. R.; Freund, J. E.; "Probabilidad y estadística para ingenieros"; Prentice hall; Cap 7; pp. 208 - 257; 1992 Cuarta ed. Español.
 42. Unterweiser P. M.; "World wide guide to equivalent irons and steels"; ASM International; 3rd edition
 43. Clark, T. J.; "Passivation of inner surfaces of chemical process reaction tubes by chemical vapor deposition"; Ceramic Engineering and science proceedings; 18 (3); pp. 47 - 54; 1977.
 44. Smith, G. D.; Kiser, S.D.; "Nickel base alloys improve corrosión resistance"; The international Journal of hydrocarbon engineering.
 45. Rodriguez, M. N.; Kim, M. S.; "Carbón deposition on iron - nickel alloy particles"; Symposium on coke formation and mitigation; 1995.
 46. Cheng, H.; Reiser D. B.; "Role of transition metal oxides in metal dusting: Density functional study"; American institute of chemical engineers; 44 (1); pp. 188 - 199; 1998.
 47. Bolton, C. J.; McLauchlin, I. R.; "Creep of 9 Cr - 1 Mo steel in a carburising environment"; Corrosión and mechanical stress at high temperatures; Applied science publishers; pp. 7 - 30; 1981.
 48. Guttman, V.; Bürgel, R.; "The creep behavior of HK 40 and alloy 800 H in a carburizing environment"; Corrosión and mechanical stress at high temperatures; Applied science publishers; 71 - 86; 1981.
 49. Bartlett, E.; Véale, H.; "Oxidation protective coatings for superalloys and refractory metáis"; Battelle Columbus Laboratories; pp. 375 - 380; 1985.

-
50. Ramírez, C. E.; Caballero, S.; "Segundo reporte de avance de resultados sobre el proyecto de coquizado - decoquizado de las tuberías de calentamiento de gases reductores de la planta 4M"; 2001
 51. Brooks, A.; D'Angelo, M.; "Electroplating"; Plating; American Society of Materials; 20 (1); pp. 1 - 50; 1987.
 52. Killmeyer, A.; "Tin plating"; Tin Information Center of North America; pp. 239 - 241; 1996.
 53. GMBH; "Pyrotherm"; Pose Marre; Product Catalog; pp. 8 -- 19; 1994.

