

### RECUERDO Y SEMBLANZA DEL DR. CARLOS MARTINEZ VIDAL, SOCIO FUNDADOR Y AMIGO DE LA SAM

Lucio Iurman

### TÉCNICAS DE LIMPIEZA Y ANÁLISIS SUPERFICIAL CON LÁSER

Irene A. Maier

### EFFECTO DEL CARBONO SOBRE EL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE PRECURSORES DE $ZrO_2-Fe_2O_3$

N. Gamba

### CRITERIOS PARA LA SELECCIÓN Y ESPECIFICACIÓN DE REQUISITOS ADICIONALES DE MATERIALES PARA 'SOUR SERVICE'

G. Malaisi

### ESTUDIO DE "INSPECCIÓN BASADA EN RIESGO" DE UNA UNIDAD DE ALQUILACIÓN CON HF

J. L. Ferrero



## Comisión Directiva de la SAM

Presidente:	Dr. José Ovejero García
Vice Presidente:	Dra. Ana María Monti
Secretaria:	Dra. Sonia P. Brühl
Pro Secretaria:	Dra. Silvia Simison
Tesorera:	Dra. Graciela Álvarez
Pro Tesorero:	Mg. Víctor Fierro
Vocales Titulares:	Dr. Marcelo Stipcich Dra. Nancy Quaranta Dra. Elena Brandaleze
Vocales Suplentes:	Dr. Juan M. Massone Dr. Alberto Armas Ing. Osvaldo Oviedo

### Delegados Regionales

○ Bahía Blanca:	Alberto Lucaioli
○ Bariloche:	Jorge Pelegrina
○ Buenos Aires:	Rubén González (CNEA, INTI y FI-UBA)
○ Buenos Aires:	Víctor Fierro (CITEFA)
○ Córdoba:	Reinaldo Mancini
○ Entre Ríos:	Sonia Brühl
○ La Pampa:	Rogelio Hecker
○ La Plata:	Daniel Culcasi
○ Mar del Plata:	Jorge Sikora
○ Misiones:	Mario Rosemberg
○ Neuquén:	Juan Pérez Ipiña
○ Río Cuarto:	Osvaldo Oviedo
○ Rosario:	Alberto Armas
○ San Nicolás:	Elena Bradaleze
○ Santa Fe:	Julio Gaitán
○ Tandil:	Alejandro Ges
○ Tucumán:	Nicolás Nieva

## Comité Científico

- Dr. Esteban Aglietti
- Dr. Manfred Ahlers
- Dr. Numa Capiatti
- Dr. Eduardo Dvorkin
- Dr. José R. Galvele
- Dr. Roberto J. Williams

### Colaboradores Especiales

- Ramón A. Castillo Guerra
- Luis A. Quesada
- Liliana A. Roberti

## EDITORIAL

*Estimados amigos de la comunidad de Materiales:*

*Recientemente, entre el 3 y el 7 de septiembre de 2007, tuvo lugar en la ciudad de San Nicolás de los Arroyos el encuentro anual organizado por la Asociación Argentina de Materiales (SAM) y la Sociedad Chilena de Metalurgia y Materiales (SOCHIM).*

*Dicho evento ha sido dedicado al Dr. Carlos Martínez Vidal, socio fundador y amigo de la SAM, fallecido el pasado mes de julio. Recuerdos y semblanzas del Dr. Martínez Vidal, bajo la mirada del Ing. Lucio Iurman, son publicados en el presente número.*

*El encuentro de este año estuvo caracterizado por una gran concurrencia de profesionales de la industria y, repitiendo lo sucedido en el encuentro del 2005 en Mar del Plata, por una nutrida y entusiasta participación de jóvenes investigadores argentinos y chilenos. Una vez más, deseamos agradecer y felicitar a los organizadores de las Jornadas SAM-CONAMET-2007 por el excelente trabajo realizado.*

*Siguiendo la experiencia del 2005, este año también se entregó el Premio Estímulo a Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. El jurado, constituido por el Ing. Alberto Lucaioli (UNS), el Ing. José Daniel Culcasi (UNLP), el Dr. José Ricardo Romero (IFIMAT- UNCPBA), y el Ing. Eduardo Donoso (Universidad de Chile), propuso otorgar el premio en la modalidad "investigación aplicada", a la Lic. Nadia Soledad Gamba, y en la modalidad "tecnología", a la Ing. María Jimena Guadalupe Malaisi, junto a una Mención Especial al Ing. Jorge Lisandro Ferrero. También se entregó el premio a la mejor micrografía. El jurado integrado por el Dr. Raúl Bolmaro (IFIR-UNR), el Dr. Gustavo Vigna (CAC-CNEA) y el Mg. Víctor Fierro (CITEFA) decidió premiar la micrografía n°2 del trabajo 13-05 "Influencia de la descomposición de la fase  $\gamma$ (U-Mo) en la interdifusión U-Mo/Al-Si" cuyos autores son M. I. Mirandou, C. L. Komar Varela, S. F. Aricó, S. N. Balart y L. M. Gribaudo, del Dpto. de Materiales de la CNEA, la cual ilustra la portada del presente número. A todos los premiados hacemos llegar nuestras sinceras felicitaciones.*

*Finalmente, agradecemos al Ing. L. Iurman y a la Dra. I. Maier por sus colaboraciones, las cuales publicamos en esta ocasión junto a los trabajos que recibieron el Premio Estímulo a Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales.*

*Comisión Directiva*



## ÍNDICE

<b>EDITORIAL</b> .....	<b>1</b>
<b>RECUERDO Y SEMBLANZA DEL DR. CARLOS MARTINEZ VIDAL,</b> <b>Lucio Iurman</b> .....	<b>3</b>
<b>TÉCNICAS DE LIMPIEZA Y ANÁLISIS SUPERFICIAL CON LÁSER</b> <b>Irene A. Maier</b> .....	<b>4</b>
RESUMEN – ABSTRACT .....	4
<b>EFFECTO DEL CARBONO SOBRE EL COMPORTAMIENTO TÉRMICO</b> <b>DE PRECURSORES DE ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>N. Gamba</b> .....	<b>8</b>
RESUMEN - ABSTRACT .....	8
<b>CRITERIOS PARA LA SELECCIÓN Y ESPECIFICACIÓN DE</b> <b>REQUISITOS ADICIONALES DE MATERIALES PARA ‘SOUR SERVICE</b> <b>G. Malaisi</b> .....	<b>14</b>
RESUMEN - ABSTRACT .....	14
<b>ESTUDIO DE “INSPECCIÓN BASADA EN RIESGO” DE UNA UNIDAD DE</b> <b>ALQUILACIÓN CON HF</b> <b>J. L. Ferrero</b> .....	<b>22</b>
RESUMEN - ABSTRACT .....	22
<b>INSTRUCCIONES PARA PUBLICACIÓN</b> .....	<b>30</b>

---

Portada: **PREMIO A LA MEJOR MICROGRAFÍA - CONGRESO SAM CONAMET 2007**  
, “Influencia de la descomposición de la fase  $\gamma$ (U-Mo) en la interdifusión U-Mo/Al-Si”

Interdifusión entre  $\gamma$  (U-7%Mo) y Al 6061, 550°C, (1,5 +1,5) horas . Corte paralelo al frente de difusión. Diferentes morfologías de la zona de interacción según el Al 6061 interactúe con la fase metaestable  $\gamma$ (U-Mo) o con zonas aisladas donde esta fase  $\gamma$  sufrió descomposición celular ( $\alpha$ U y  $\gamma'$ ). Se observa la penetración preferencial del Al en la zona de descomposición. Micrografía de microscopio electrónico de barrido, en el modo electrones retrodispersados. Este modo es sensible al número atómico Z de los elementos presentes en la muestra. Micrografía tomada en el microscopio Philips XL 30 ESEM de SEGEMAR



## *Recuerdo y Semblanza del Dr. Carlos Martínez Vidal, Socio Fundador y Amigo de la SAM*

*En el pasado mes de julio nos dejó Carlos Martínez Vidal. Si bien presentida, su partida nos produjo una sensación de asombro, además de la consternación natural en quienes lo tratamos durante tantos años. Es que con su corazón trasplantado venía desafiando todas las estadísticas y pronósticos relacionados con esta circunstancia. Parecía – lo creíamos – imbatible, el sobreviviente indestructible, aquel con el cual las voces de la experiencia humana no podían. Todo esto por una sencilla razón: La voluntad de vivir de Carlos, su pasión por llevar adelante aquellas cosas en las que creía firmemente, la vehemencia con que defendía sus ideas, eran contagiosas, y transmitían una sensación de pertenencia y permanencia. Era imposible pensar que en algún momento él no ocupara el centro de la escena.*

*Martínez Vidal, o Carlos – no le gustaba ostentar sus títulos académicos salvo en presencia de mediocres que miden el valor de una persona por esas nimiedades – fue un apasionado de los materiales, tendiente a estar más próximo a los metales quizás, y a la transferencia de tecnología. Fueron sus grandes pasiones en el campo profesional. Una de sus actuaciones en este campo fue integrar el grupo de jóvenes imbuidos de ese mismo espíritu que, allá por 1955, fundaron nuestra querida SAM. Y que no se quedaron en el acto fundacional de la Sociedad. Porque participaron activamente en su organización y consolidación y algunos, como Carlos, la acompañaron permanentemente en estos ya más de cincuenta años. Con su accionar, con su experiencia, con su consejo, con permanente presencia. Y posibilitaron de este modo la incorporación de camadas de jóvenes y una transición generacional que ha hecho que la SAM sea lo que es hoy.*

*Martínez Vidal fue parte del equipo de jóvenes y entusiastas profesionales que secundaron a Jorge Sabato en la formación del grupo de materiales en la CNEA. Fue parte de aquellos que, con su poca experiencia pero mucha capacidad, fueron enviados a perfeccionarse alrededor del mundo con los mejores de su época en centros altamente desarrollados. Fueron los que a su regreso asumieron, entre otras responsabilidades la de fabricar los primeros elementos combustibles para reactores nucleares experimentales que se fabricaban en América Latina. Pocos países en el mundo poseían esa tecnología. La tarea no fue*

*fácil. Basta pensar que Carlos no era ingeniero metalúrgico sino electricista!*

*La OEA fue otra trinchera de las batallas que libró Martínez Vidal en su actividad profesional. Paladín de la transferencia de tecnología, usó ese ámbito para predicar por toda América Latina su credo en pos de un desarrollo y mayor bienestar de nuestros pueblos mediante la adquisición y buen manejo de esa gran herramienta. Lo hacía con un sentido profundamente social, porque, si Martínez Vidal era un excelente profesional, fue, sobre todo, un hombre político de ideas profundamente enraizadas en el compromiso social. Ideas que lo hicieron enemigo de cuanto autoritario ocupara la escena política de nuestro país o de cualquier otro de América. Y enemigo de los cómplices de esos autoritarismos.*

*Sus convicciones lo llevaron a remar contra la corriente muchas veces. Cuando imperaban las ideas que llevaron al país al desastre por la entrega de empresas nacionales en aras de una apertura indiscriminada, y muy pocas voces se atrevían a desafiar al modelo imperante, lo oíamos decir en cuanto foro participaba, que él se consideraba un “nostálgico no vergonzante”. Se refería a las épocas en que el sector productivo nacional era apoyado y valorado.*

*Polemista agudo, hombre de vasta cultura, ironista fino, había una cosa segura en su compañía: No cabía el aburrimiento. Enamorado de todos los placeres sanos de la vida, se rodeaba de amigos y discípulos para participar en comunidad de los mismos, Y así, entre mucho trabajo y muchos encuentros para cultivar la amistad, supo formar un numeroso grupo que compartió sus ideales y sus proyectos. No hablemos de seguidores, porque Carlos era un hombre de claras y coherentes convicciones democráticas. Pero aunque no hubiera seguidores, había un líder, un “primus inter pares”, lugar que se supo ganar Carlos por su personalidad, y porque supo ser siempre, además de amigo pronto a tender su mano, un auténtico maestro. En la profesión y en la vida.*

*Se nos fue un fundador. Pero más que eso, se nos fue un amigo, Carlos Martínez Vidal.*

*Ing. Lucio Iurman*



## TÉCNICAS DE LIMPIEZA Y ANÁLISIS SUPERFICIAL CON LÁSER

Irene A. Maier (CIC)

### RESUMEN

*La técnica de Ablación con Láser (AL) tiene múltiples aplicaciones en el análisis de la composición elemental de materiales, películas o recubrimientos superficiales, así como también en la limpieza y restauración de objetos de interés patrimonial. Un experto en este campo tecnológico, el doctor Gabriel M. Bilmes, explica las ventajas y limitaciones de la Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser (LIBS), una técnica que permite analizar la composición elemental de capas de material removido por AL. El investigador da también varios ejemplos de aplicaciones de la AL en la limpieza de objetos únicos, tales como piezas arqueológicas o antiguos manuscritos. Asimismo se describe la participación del Laboratorio que él dirige (perteneciente al Centro de Investigaciones Ópticas, CONICET-CIC) y del Laboratorio de Electrónica Cuántica (FCEyN-UBA), en el desarrollo del Equipo Láser para Medición de Suciedad (ELMES). Es el primer equipo a nivel mundial que mide en forma automática y en línea de producción el nivel de suciedad o el grado de limpieza de cualquier tipo de superficie. Este equipo ha ganado el Primer Premio del Concurso Nacional de Innovaciones organizado por SECyT-MECyT - INNOVAR 2007, y recibió también uno de los cuatro premios a la categoría Investigación Aplicada y la Medalla de Oro de la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (OMPI).*

### ABSTRACT

*The Laser Ablation (LA) technique has multiple uses in the analysis of elemental composition of materials, films and surface coatings. It is also applied to cleaning and restoration of objects of patrimonial value. An expert in this technological field, doctor Gabriel M. Bilmes, explains the advantages and limitations of Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIBS), a technique used to analyze the atomic composition of material layers removed by LA. The researcher also gives several examples of LA applications for cleaning of unique objects, such as archeological samples or ancient manuscripts. Likewise it is described the participation of his Laboratory (which belongs to the Optical Research Center, CONICET-CIC) and the Laboratorio de Electrónica Cuántica (FCEyN.UBA), in the development of the Laser Equipment for Dirt Measurement (ELMES). It is the first equipment in the world that measures at real time and on-line the cleanliness of any surface. This instrument have obtained the first Prize of the National Competition of Innovations organized by SECyT- MECyT of Argentina - INNOVAR 2007, and it also obtained one of the four prizes to Applied Research and the Gold Medal of the OMPI.*

Este fenómeno físico de ablación con láser tiene diversas y útiles aplicaciones: las más difundidas son la limpieza de objetos de interés patrimonial o tecnológico y el análisis de la capa extraída. Esta capa puede ser parte del material con que está elaborado el objeto o un depósito sobre su superficie, por ejemplo suciedad.

Para obtener mayor información sobre estas técnicas recurrimos al CIOp (Centro de Investigaciones Ópticas), un instituto argentino de amplia experiencia en el área, que depende de la Comisión de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)

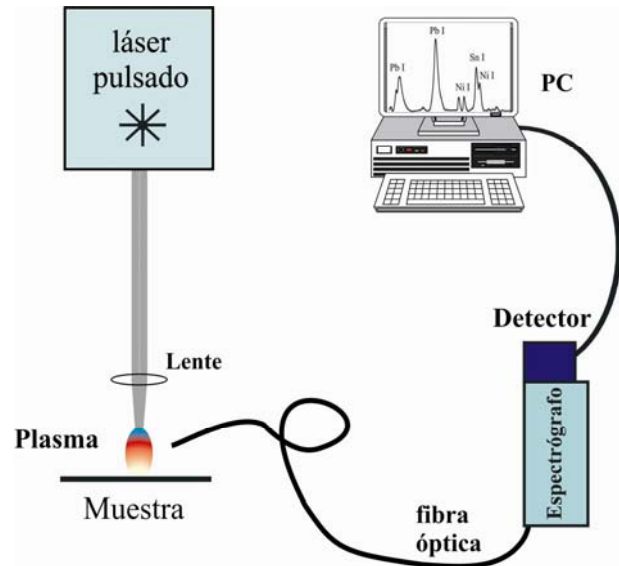
y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Conicet).

## UNA CONVENIENTE HERRAMIENTA DE ANALISIS

"El proceso de ablación láser genera un plasma compuesto por átomos o iones excitados de los elementos químicos que constituyen la capa extraída. Cuando estos elementos vuelven a su estado fundamental, se desprenden del exceso de energía emitiendo luz. La longitud de onda de esa luz es distinta y única para cada elemento químico, o sea, es como su huella digital. Por eso se la utiliza como método de análisis en la técnica denominada LIBS (iniciales en inglés de Espectroscopía de Plasmas Inducidos por Láser)", explica el doctor en física Gabriel M. Bilmes, director del Laboratorio de Ablación, Limpieza y Restauración con Láser del CIOp, investigador de la CIC y Profesor de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

En el laboratorio se irradian los objetos estudiados con pulsos infrarrojos (longitud de onda 1064nm) de algunos nanosegundos de duración, generados por un láser de Nd:YAG. La energía aplicada es regulada para extraer solamente el material deseado. La emisión del plasma es colectada mediante un sistema compuesto por una lente de enfoque y una fibra óptica y es enviada a un espectrómetro provisto de una cámara CCD. Los registros de la cámara se envían a una computadora donde se obtiene un espectro de la luz emitida, es decir un gráfico de la intensidad de la luz en función de la longitud de onda.

"El método LIBS tiene ventajas y limitaciones. Entre las primeras está que es una técnica sencilla, eficiente, rápida y limpia. Además el análisis se realiza directamente sobre el objeto estudiado y la superficie afectada es pequeña (regiones del orden de las decenas de micrones), por lo tanto el daño producido es mínimo. Por otra parte, la técnica permite determinar la composición atómica del material removido, pero no su estructura. Asimismo la técnica LIBS es muy sensible y sencilla de implementar para obtener información cualitativa o semicuantitativa, pero tiene ciertas limitaciones para realizar análisis cuantitativos precisos", señala Bilmes.



## LIMPIEZA DE PRODUCTOS INDUSTRIALES

El grupo del CIOp tiene una vasta experiencia en las aplicaciones industriales de la ablación láser. Junto con investigadores del Laboratorio de Electrónica Cuántica (LEC) de la Facultad de Ciencias Exactas de la UBA, dirigidos por el doctor Oscar Martínez, diseñaron un instrumento basado en ablación láser y detección acústica para medir suciedad.

Se trata del Equipo Láser para Medición de Suciedad (ELMES), que utiliza la intensidad del chasquido producido por la ablación para medir suciedad superficial, ya que la magnitud del "ruido" generado por la ablación es proporcional a la suciedad superficial extraída. Este instrumento utiliza fluencia (energía por unidad de área) tal que sólo produce la ablación de la suciedad sin afectar al sustrato.

Un prototipo del ELMES fue instalado en el año 2000 en la Planta de Ensenada (provincia de Buenos Aires) de la empresa Siderar, que patrocinó parte del desarrollo de este prototipo. Los resultados obtenidos con el ELMES mostrando importantes ventajas comparados con los métodos tradicionales.

Se trata de un instrumento innovador: el ELMES es el primer equipo del mundo que mide en forma automática y en línea de producción la suciedad superficial de chapas producidas por laminación en frío y en forma automática. Antes



de su construcción este tipo de análisis debía hacerse llevando muestras a un laboratorio.

El ELMES ha sido patentado en los EEUU y tiene una patente en trámite en Argentina. Asimismo, los investigadores que participaron y las instituciones que los patrocinan ya tienen otorgada la patente en nuestro país por el método de medición de suciedad. Actualmente están desarrollando un prototipo portátil y realizando gestiones para transferir la licencia de fabricación a empresas nacionales.

También están trabajando en la obtención de patrones de suciedad, definida ésta como una capa superficial de decenas a centenas de micrones, compuesta por una base grasosa o aceitosa a la que están adheridas partículas, con una distribución más o menos homogénea. Preparar estos patrones en forma controlada es difícil. Recientemente el grupo del CIOp completó sus primeros patrones compuestos por matrices de puntos de densidad y tamaño variable, hechos con un programa de computación e impresos sobre papel blanco.

## **ANÁLISIS DE OBJETOS ESPECIALES**

La técnica LIBS es especialmente conveniente para el análisis de piezas únicas, ya que no se requiere una preparación especial de la superficie (ni pulido mecánico ni limpieza química) y tampoco es necesario cortar muestras.

"Pero lo más importante es que podemos hacer un detallado estudio por capas, lo que nos permite analizar diversas características del objeto, como pinturas, tratamientos o depósitos superficiales, y conocer detalles que se encuentran por debajo de la superficie. Hemos empleado la técnica en estudios que abarcan desde la caracterización de distintos tratamientos superficiales de cojinetes de auto, hasta la determinación de la composición de objetos arqueológicos como brazaletes y máscaras", destaca Bilmes.

La profundidad habitual de la marca producida en un análisis por ablación es del orden de los micrones. El material extraído en cada pulso de ablación es aproximadamente unas centenas de nanogramos, y puede regularse variando la fluencia utilizada. El método es óptimo para trabajar con capas superficiales de hasta 100 ó 200 micrones, y puede compararse cómo varía

la composición de la superficie con la profundidad.

La técnica LIBS es muy apropiada para la determinación de pequeñas cantidades - trazas - de elementos que se encuentran en objetos o piezas únicas y que por esta razón no pueden ser analizados por los métodos convencionales, ya que éstos son destructivos.

El Laboratorio de Ablación, Limpieza y Restauración con Láser del CIOp utilizó esta ventaja en un trabajo realizado en colaboración con el antropólogo Fernández Ramírez Rossi, al determinar el contenido de magnesio y estroncio en dientes de Homo Sapiens. Las piezas analizadas pertenecen a individuos que vivieron en el Paleolítico, la Edad Media y en el siglo XX. Los elementos están en muy pequeñas cantidades en los dientes, pero la técnica LIBS puede detectarlos y brindar información sobre la concentración relativa de estos elementos en las distintas piezas, sin dañarlas. Además, han podido construir "mapas" de la distribución de estroncio y magnesio dentro del diente. La presencia de trazas de estos elementos en los dientes es indicativa de hábitos alimentarios de individuos y poblaciones y de allí la importancia que tiene en antropología, poder contar con este tipo de información.

## **LIMPIEZA EFICIENTE**

Documentos amarillentos, textiles centenarios, monedas antiguas, piezas de vidrio, cueros, huesos... son algunos ejemplos de los objetos que pueden ser liberados de la capa de suciedad que el tiempo ha depositado sobre ellos, con la ayuda de equipos láser. También las estatuas y los frentes de edificios pueden ser restaurados con aplicaciones de láser, el cual elimina la suciedad y el óxido resultantes de la polución ambiental o capas de pintura depositadas sobre ellos.

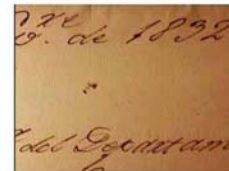
Teóricamente cualquier material puede ser limpiado con láser y se pueden eliminar capas de espesor muy fino y en áreas reducidas. La técnica tiene la ventaja de ser no-destructiva, ya que no cambia el relieve de la superficie del objeto, como puede ocurrir si se utilizan métodos abrasivos mecánicos. Tampoco induce la formación de nuevas sustancias sobre la superficie, situación factible al aplicar métodos

de limpieza químicos. Esta es una aplicación muy útil en estudios arqueológicos y en la restauración, identificación y autenticación de objetos de valor patrimonial.

Como ejemplo, Bilmes aplica el láser a un antiguo documento escrito sobre papel fabricado con pasta de trapo. Tiene manchas de hollín y está cubierto por una capa de grasa y partículas, consecuencia del manoseo sufrido a lo largo de los años. Cada vez que el láser impacta sobre la superficie reaparece el color original de la página, sin que se dañe el papel ni la tinta de impresión. Como una sola aplicación basta para el tratamiento, en pocos minutos el láser barre pulso a pulso toda la superficie y restaura el manuscrito.



Original



Limpiado con láser



Tapas, lomos y frentes de Libros limpiados con láser



Lomos de libros



Frentes de libros

A continuación le toca el turno a una botella de vidrio que data del siglo XIX, recuperada al realizar una excavación en el casco histórico de la ciudad de Buenos Aires. Al aplicar cada pulso del láser al recipiente se oye un chasquido y se ve una breve luminiscencia, mientras van desapareciendo los rastros de tierra adheridos a sus paredes interiores. A partir de sus investigaciones, el grupo del CIOp, en colaboración con investigadores de la Universidad de la Habana, inventó un método de limpieza de vidrios con láser. En 1999 lo patentaron en Cuba.

Actualmente, diversos laboratorios alrededor del mundo estudian el fenómeno de ablación láser y la técnica LIBS, sumando nuevas aplicaciones a estas técnicas.

### Bibliografía sugerida

- ✓ Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. David A. Cremers, Leon J. Radziemski
- ✓ Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Andrzej W. Miziolek, Vincenzo Palleschi, Israel Schechter





## EFECTO DEL CARBONO SOBRE EL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE PRECURSORES DE $ZrO_2-Fe_2O_3$

N. Gamba

Departamento de Química - Facultad de Ingeniería Química  
Universidad Nacional del Litoral  
Santiago del Estero 2829 (S3000AOM) Santa Fe, Argentina.  
E-mail: nadia\_28g@yahoo.com.ar

### RESUMEN

Se estudió el comportamiento térmico de precursores de  $ZrO_2$  y  $ZrO_2-Fe_2O_3$  obtenidos por evaporación a 100 y 200 °C con PVA-Sacarosa, en atmósfera de Ar,  $H_2/Ar$  y  $CH_4/H_2/Ar$ . Para ello se utilizaron técnicas termoanalíticas (TGA/DTA, TPR), técnicas estructurales (XRD, LRS) y microscopía óptica. Se confirmó que el carbono fue determinante en la estabilización de los polimorfos de zirconia de alta temperatura, tetragonal y cúbico, tanto en su forma pura como con agregado de hierro. A diferencia de lo que sucede en aire, estas fases persistieron hasta ~ 1000 °C efecto que se atribuyó a una combinación de condiciones reductoras y de compresión en una matriz carbonosa nanoestructurada, generada por el polímero de PVA y sacarosa. De esta forma se inhibió el crecimiento de los cristalitas (~ 5-20 nm) y por ende la transición hacia el polimorfo monoclinico. La atmósfera de reacción incidió además en el grado de reducción del catión  $Fe^{3+}$  y en su segregación como  $Fe_3O_4$  en Ar, Fe en  $H_2/Ar$  o Fe +  $Fe_3C$  en  $CH_4/H_2/Ar$ . Derivado del estudio realizado, se encontraron las condiciones de obtención de soluciones sólidas de  $ZrO_2-Fe_2O_3$  a baja temperatura y de materiales compuestos en algunos casos nanocristalinos del tipo  $t/c-ZrO_2/C$ ,  $t-ZrO_2/Fe/C$  y  $m-ZrO_2/Fe$ .

**Palabras clave:**  $ZrO_2-Fe_2O_3$ , PVA-Sacarosa, Análisis térmico, Carbono, Materiales compuestos.

### ABSTRACT

The thermal behavior of  $ZrO_2$  and  $ZrO_2-Fe_2O_3$  precursors obtained by evaporation at 100 and 200 °C with Polyvinyl alcohol (PVA)-Sucrose was studied in Ar,  $H_2/Ar$  and  $CH_4/H_2/Ar$  atmosphere. To do so, thermo-analytical (TGA/DTA, TPR) and structural (XRD, LRS) techniques were applied as well as optical microscopy. It could be confirmed that carbon was a determining factor in the stabilization of zirconia phase at high temperature, tetragonal and cubic both in its pure form as with iron addition. Different from what happens in air, these phases persisted up to ~ 1000 °C, effect attributed to a combination of reducing and compression conditions in a nanostructured carbon matrix, generated by the PVA polymer and Sucrose. In this way, crystallite growth was inhibited (~ 5-20 nm) and hence the transition to the monoclinic phase. The reaction atmosphere also impinged on the reduction degree of the  $Fe^{3+}$  cation and on it segregation as  $Fe_3O_4$  in Ar, Fe in  $H_2/Ar$  or Fe +  $Fe_3C$  in  $CH_4/H_2/Ar$ . This study also made it possible to find the synthesis conditions of  $ZrO_2-Fe_2O_3$  solid solutions at low temperature and of composite materials, in some cases nanocrystallines of the  $t/c-ZrO_2/C$ ,  $t-ZrO_2/Fe/C$  and  $m-ZrO_2/Fe$  types.

## 1. INTRODUCCIÓN

Entre los cerámicos avanzados, la zirconia se destaca por su excelente resistencia química, carácter refractario y conductividad iónica. Conforme a la temperatura, exhibe tres polimorfos de simetría monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ), tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ) y cúbica ( $c\text{-ZrO}_2$ ). Sólo la fase  $m\text{-ZrO}_2$  es termodinámicamente estable a temperatura ambiente, mientras que las restantes lo son a temperaturas superiores a 1170 °C ( $t\text{-ZrO}_2$ ) y 2370 °C ( $c\text{-ZrO}_2$ ). Actualmente, numerosos esfuerzos están dirigidos hacia la estabilización de los polimorfos de zirconia de alta temperatura, con un tamaño de cristalito controlado a escala nanométrica, tanto en su forma pura como dopada con diferentes cationes metálicos.

En ausencia de dopantes la estabilización de las fases metaestables ( $t$ - y  $c$ -) resulta dependiente del tamaño de cristalito, del procedimiento de preparación de los polvos y de la adición de carbono en la formación de nanopolvos y películas delgadas [1]. En el caso de nanopolvos, es difícil distinguir la fase cúbica de la tetragonal por difracción de rayos X (fuerte ensanchamiento de los picos), convirtiéndose este tema en un punto de controversia entre la propuesta de diferentes autores, y la evidencia experimental suministrada. Lamas et al. [2] demostraron, utilizando radiación sincrotron, que nanopolvos de zirconia pura preparados por diferentes métodos químicos con un tamaño de cristalito de 5-10 nm exhiben realmente la fase tetragonal. Además sugirieron una posible transición de  $t \rightarrow c$  a un tamaño de cristalito crítico muy pequeño.

Con cationes metálicos tales como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , la estabilización de los polimorfos de alta temperatura depende también de la cantidad del ion dopante y de su tamaño. Stefanic et al. [3] encontraron que la incorporación de ~ 20 % mol de  $\text{Fe}^{3+}$  estabiliza el polimorfo  $c\text{-ZrO}_2$ , mientras que cantidades menores podrían estabilizar sólo el polimorfo  $t\text{-ZrO}_2$ , al cristalizar precursores amorfos obtenidos por coprecipitación. Estos autores sugirieron un doble rol estabilizante y desestabilizante para el catión  $\text{Fe}^{3+}$ , debido a la generación de vacancias de oxígeno y a su asociación con ellas, respectivamente. También determinaron que la influencia desestabilizante aumenta

cuando los tratamientos térmicos de los precursores se efectúan a presión reducida ( $\sim 4 \times 10^{-3}$  Pa) [4].

En este trabajo, se estudia el comportamiento térmico en atmósferas reductoras de precursores de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenidos por evaporación de soluciones de los cationes metálicos en una matriz de alcohol polivinílico y sacarosa. Dicha matriz actúa como dispersante de los iones metálicos y produce un patrón nanoestructurado para la generación de materiales nanocristalinos, que en algunos casos ocurre vía un proceso de combustión [5]. Estas características, junto a la versatilidad en la formulación de la composición de las soluciones, son deseables a fin de analizar la evolución estructural de la zirconia pura y dopada con cationes metálicos en presencia de cantidades variables de carbono.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon soluciones acuosas de Zr (IV) y Fe (III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Merck 99,9 %) 0,1 mol/L, valoradas por titulación complejométrica con EDTA-disódico. La solución de zirconio se obtuvo por precipitación del hidróxido correspondiente con amoníaco, lavado y posterior disolución en ácido nítrico, utilizando  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Merck 99 %). Se formularon soluciones individuales de Zr y soluciones mezcla de Zr-Fe (relación molar = 2:1) con alcohol polivinílico (PVA 72.000, Merck) 1 M y sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , Cicarelli 99 %) 2 M. La composición se ajustó según las relaciones  $\text{M/PVA} = 2$  (M: Zr o metales totales) y  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}/\text{PVA} = 4$ . Luego, las soluciones se evaporaron a sequedad en un agitador magnético con calefacción hasta una temperatura máxima de 200 °C.

El comportamiento térmico de los precursores así obtenidos se estudió mediante análisis térmico gravimétrico y diferencial (TGA/DTA, Mettler Toledo TGA/SDTA851<sup>e</sup>) en Ar y reducción a temperatura programada (TPR, Ohkura TP2002S) en mezclas de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (4/96 % v/v) y  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  (16/4/80 % v/v). Su caracterización estructural junto a la de los residuos de TGA y TPR se efectuó por difracción de rayos X (XRD, Shimadzu XD-D1, radiación  $\text{K}_\alpha$  Cu  $\lambda = 1,5418$  Å, monocromador de grafito). Como complemento de XRD se

emplearon las técnicas de espectroscopía láser Raman (LRS, Jasco TRS-600-SZ-P, láser Ar<sup>+</sup> 514,5 nm, potencia 80 mW) y microscopía óptica (microscopio metalográfico Nikon Optiphot).

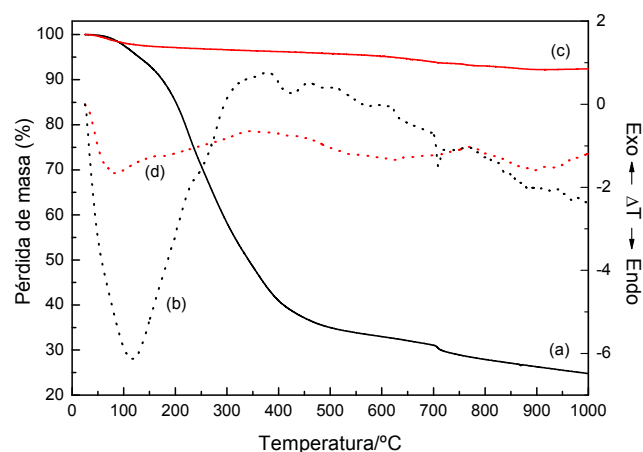
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Análisis térmico

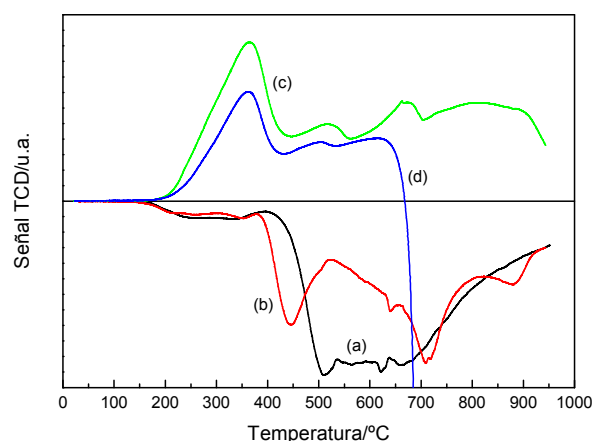
Como resultado de la evaporación de la solución individual de Zr a 200 °C, se obtuvo un sólido de color negro, poroso y de fácil molienda. Mientras que, la evaporación de la soluciones de Zr-Fe condujo a un material parcialmente carbonizado a 100 °C, que se transformó a 200 °C en un polvo marrón vía una combustión espontánea catalizada por el hierro. En la Figura 1 se detallan las curvas TGA/DTA obtenidas en Ar para precursores tipo preparados a distintas temperaturas. En ausencia de un proceso de combustión (Zr 200 °C y Zr-Fe 100 °C) se distinguieron dos secciones (Fig.1 a y b). La primera a  $T < \sim 500$  °C se caracterizó por una pérdida de masa significativa, causada por la eliminación de agua ocluida y descomposición de grupos quelantes. Dicha pérdida ocurrió en etapas asociadas con evoluciones DTA endotérmicas. En la segunda sección a  $T > \sim 500$  °C se detectó una pérdida de masa gradual, sin alcanzar su constancia a la temperatura final, lo que evidencia un proceso incompleto. Sólo en el caso del precursor Zr-Fe obtenido a 100 °C se observó un pico DTA endotérmico asociado a un pequeño cambio de masa, que podría corresponder a una contribución del hierro en presencia de carbono. Para el precursor de Zr-Fe preparado a 200 °C (Fig. 1 c y d) se notó una marcada disminución en la pérdida de masa total (7,7 %), debido a su combustión previa. Esta pérdida de masa fue asociada ahora sólo a evoluciones DTA endotérmicas de menor intensidad.

Todos los precursores se analizaron por TPR en H<sub>2</sub>/Ar (4/96 % v/v). La incorporación de CH<sub>4</sub> en la mezcla gaseosa (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 16/4/80 % v/v) se efectuó con el objetivo de estudiar la carburización del precursor de Zr-Fe luego de su combustión a 200 °C, y analizar así el aporte de carbono desde la fase gas. En la Figura 2 se muestran los perfiles TPR obtenidos para cada caso.

En H<sub>2</sub>/Ar se observaron señales negativas dominantes a partir de  $\sim 350$  °C y una tendencia al retorno a la línea de base para los precursores de Zr y Zr-Fe obtenidos a 200 y 100 °C, respectivamente (Fig. 2 a y b).



**Figura 1.** Curvas TGA/DTA obtenidas en Ar (50 cm<sup>3</sup>/min) hasta 1000 °C (10 C°/min) de los precursores (a)/(b) Zr-Fe evaporado a 100 °C y (c)/(d) Zr-Fe evaporado a 200 °C.



**Figura 2.** Perfiles TPR obtenidos hasta 950 °C (10 C°/min) de los precursores (a) Zr 200 °C en H<sub>2</sub>/Ar, (b) Zr-Fe 100 °C en H<sub>2</sub>/Ar, (c) Zr-Fe 200 °C en H<sub>2</sub>/Ar y (d) Zr-Fe 200 °C en CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar (50 cm<sup>3</sup>/min)

Dado que estos precursores conservaron la matriz carbonosa, dichas señales serían atribuibles a la liberación de gases producto de la pirólisis de los sólidos, entre otros procesos. El efecto contrario se manifestó en el material de Zr-Fe luego de su combustión a 200 °C, como era previsible. Las señales dominantes de

signo positivo (Fig 2 c) indicarían un consumo de  $H_2$  debido a la reducción en etapas del  $Fe^{3+}$  a  $Fe$  [6]. Con  $CH_4$  el perfil TPR fue esencialmente igual al obtenido en  $H_2/Ar$  hasta  $\sim 650$  °C (Fig. 2 d), notándose luego un marcado descenso la señal TCD sin retorno a la línea de base. Este resultado sugiere que la reducción del hierro y su interacción con  $CH_4$  (carburoización) ocurren en forma separada.

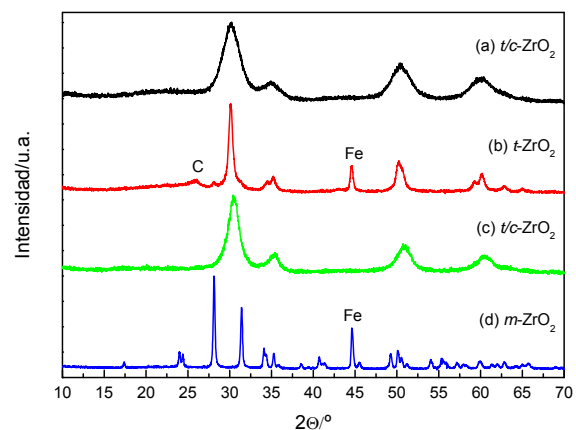
### 3.1 Análisis estructural

Los diagramas XRD revelaron que los precursores de Zr y Zr-Fe, obtenidos a 200 y 100 °C respectivamente, fueron amorfos. El primero de ellos cristalizó a  $\sim 1000$  °C (Ar,  $H_2/Ar$ ) en una fase metaestable más relacionada estructuralmente al polimorfo *c*- $ZrO_2$  (PDF 27-0997). Sin embargo, no se descarta la asignación del polimorfo *t*- $ZrO_2$  (PDF 17-0923), debido al ancho de los picos de difracción (Fig. 3 a). Tampoco se pudieron apreciar diferencias en el rango de  $2\theta = 70-90^\circ$ . El tamaño de cristalito evaluado en base a la fórmula de Debye-Scherrer [7] ( $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ ), utilizando anchos integrales a  $2\theta \sim 30^\circ$  corregidos por factores instrumentales, fue de 5 nm.

Para el precursor de Zr-Fe sin combustión (100 °C), las diferencias fueron la reducción del catión  $Fe^{3+}$  y su segregación como  $Fe$  (PDF 06-0696) a  $\sim 1000$  °C (Ar,  $H_2/Ar$ ); y la identificación de la fase metaestable con el polimorfo *t*- $ZrO_2$  (Fig. 3 b). En este caso, se pudo distinguir claramente el desdoblamiento de las señales a  $2\theta \sim 35^\circ, 50^\circ$  y  $60^\circ$  típicas de la zirconia con simetría tetragonal, siendo el tamaño de cristalito de 23 nm. También se detectó la fase *m*- $ZrO_2$  (PDF 37-1484) en cantidades minoritarias y C grafito (PDF 26-1079).

Un comportamiento diferente se obtuvo al analizar la evolución estructural del precursor de Zr-Fe preparado a 200 °C. Luego de su combustión espontánea se evidenció la fase metaestable relacionada a los polimorfos *t/c*- $ZrO_2$  y con un tamaño de cristalito  $\sim 7$  nm (Fig. 3 c). La ausencia de la segregación del catión  $Fe^{3+}$  como una fase cristalina confirmó su solubilidad a 200 °C en la zirconia *t/c*-. Al aumentar la temperatura a  $\sim 1000$  °C dicha fase se transformó en el polimorfo monoclinico (Fig.

3 d). Aquí, la atmósfera de reacción incidió principalmente en el grado de reducción del catión  $Fe^{3+}$  y en su forma de segregación como  $Fe_3O_4$  (PDF 19-0629) en Ar,  $Fe$  en  $H_2/Ar$  o  $Fe + Fe_3C$  (PDF 34-0001) en  $CH_4/H_2/Ar$ . En el último caso, también se detectó la presencia de C grafito, que puede provenir de la reducción del metano y/o de la descomposición de cementita,  $Fe_3C$  [8].

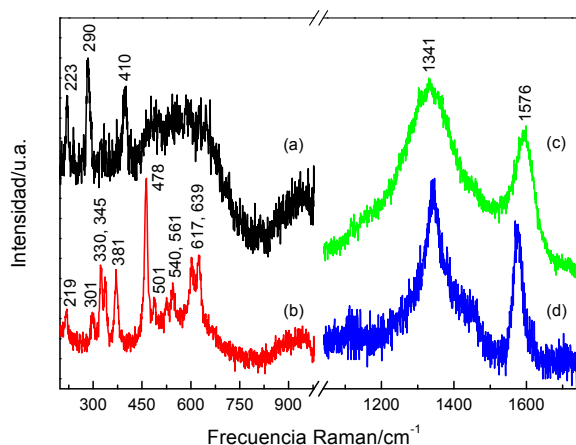


**Figura 3.** Diagramas XRD de los residuos obtenidos por: (a) TPR de Zr 200 °C en  $H_2/Ar$ , (b) TPR de Zr-Fe 100 °C en  $H_2/Ar$ , (c) combustión de Zr-Fe a 200 °C y (d) TPR de Zr-Fe 200 °C en  $H_2/Ar$ .

La técnica de espectroscopía láser Raman (LRS) se utilizó con el objetivo de distinguir los polimorfos de zirconia de alta temperatura y analizar la naturaleza del carbono en todos los sólidos. La banda presente a  $\sim 265$   $cm^{-1}$  se utiliza usualmente para la asignación de la fase *t*- $ZrO_2$ , que posee en total seis modos vibracionales activos en Raman. Mientras que, el polimorfo cúbico tiene sólo un modo activo de vibración a  $\sim 610$   $cm^{-1}$ . En ningún caso se detectaron estas bandas y sólo se recabó información sobre la presencia de  $Fe_2O_3$  y *m*- $ZrO_2$ . Las bandas típicas de ambos compuestos se pueden observar en las Figuras 4 a y b, según los datos publicados por Wang et al. [9] y Barberis et al. [10] respectivamente, y corresponden al precursor de Zr-Fe obtenido a 200 °C luego de su tratamiento térmico en Ar y en  $H_2/Ar$  a  $\sim 1000$  °C. Cabe notar que en el espectro de la Figura 4 a no se detectaron las bandas de la fase *m*- $ZrO_2$ , identificada por XRD. Problemas similares fueron encontrados por Alonso et al. [11] en óxidos coprecipitados de

Fe-Ce. Estos autores sugieren que la baja intensidad de las bandas Raman y su ausencia en algunos casos se debe al pequeño tamaño de cristalito de los óxidos.

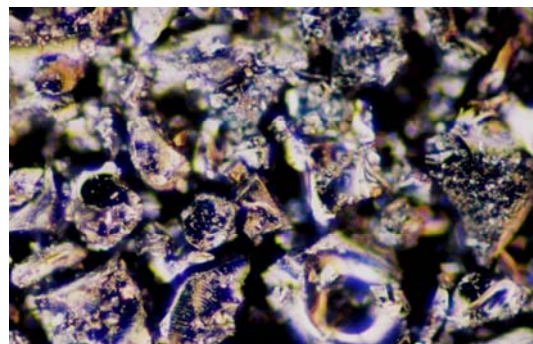
Con respecto al carbono, en ningún precursor se pudo detectar su presencia ya sea por problemas de fluorescencia (sin combustión) o por su escasa cantidad residual (con combustión). Las bandas D ( $1340\text{ cm}^{-1}$ ) y G ( $1593\text{ cm}^{-1}$ ) indicativas de depósitos de carbono nanocristalino [12] (Fig. 4 c y d) sí aparecieron en los precursores de Zr y Zr-Fe con combustión, tratados a  $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  en Ar o  $\text{H}_2/\text{Ar}$  y en  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ , respectivamente. El tamaño de cristalito calculado en base a la relación de intensidades integradas, según lo propuesto por Cançado et al. [13] ( $L_c = C_f(\lambda)(I_D/I_G)^{-1}$ ), fue de 4 y 8 nm en cada caso.



**Figura 4.** Espectros LRS de los residuos obtenidos por: (a) TGA/DTA de Zr-Fe  $200\text{ }^\circ\text{C}$  en Ar, (b) TPR de Zr-Fe  $200\text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , (c) TGA/DTA Zr  $200\text{ }^\circ\text{C}$  en Ar y (d) TPR de Zr-Fe  $200\text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ .

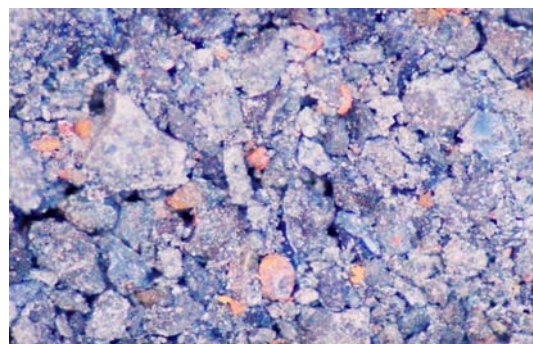
### 3.1 Análisis metalográfico

Por microscopía óptica se observaron todos los precursores antes y después de la reacción con  $\text{H}_2/\text{Ar}$  a  $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ , como muestras representativas. La forma de los aglomerados de partida se conservó luego del tratamiento térmico, notándose la presencia de partículas negras brillantes en el caso de los precursores sin combustión (Zr o Zr-Fe, Fig. 5 a) y la segregación de hierro metálico al partir del precursor de Zr-Fe obtenido con combustión (Fig. 5 b).



(a) 200 x

**Figura 5(a).** Imágenes de microscopía óptica correspondientes a los residuos obtenidos por TPR en  $\text{H}_2/\text{Ar}$  a partir de: Zr  $200\text{ }^\circ\text{C}$



(b) 50 x

**Figura 5(b)** Imágenes de microscopía óptica correspondientes a los residuos obtenidos por TPR en  $\text{H}_2/\text{Ar}$  a partir de: Zr-Fe  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4. CONCLUSIONES

Se confirmó que el carbono fue determinante en la estabilización de los polimorfos de zirconia de alta temperatura (*t*- y *c*-), tanto en su forma pura como con agregado de hierro. A diferencia de lo informado previamente en aire [5], estas fases persistieron hasta  $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  efecto que se atribuyó a una combinación de condiciones reductoras y de compresión en una matriz carbonosa nanoestructurada, generada por el polímero de PVA y sacarosa. De esta forma se inhibió el crecimiento de los cristalitos ( $\sim 5\text{-}20\text{ nm}$ ) y por ende la transición hacia el polimorfo monoclínico menos denso. Experiencias complementarias se requieren para distinguir las fases tetragonal y cúbica en las muestras con tamaño de cristalito inferior a  $7\text{ nm}$  y discutir la posible transición de  $t \rightarrow c$ .

La atmósfera de reacción incidió además en el grado de reducción del catión  $\text{Fe}^{3+}$  y en su

segregación como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en Ar, Fe en  $\text{H}_2/\text{Ar}$  o  $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$  en  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ . Derivado del estudio realizado, se encontraron las condiciones de obtención de compuestos de potencial aplicación en diversas áreas. Entre ellos se destaca la formación de soluciones sólidas de  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a baja temperatura y de materiales compuestos en algunos casos nanocrystalinos del tipo  $t/c\text{-ZrO}_2/\text{C}$ ,  $t\text{-ZrO}_2/\text{Fe}/\text{C}$  y  $m\text{-ZrO}_2/\text{Fe}$ . La exploración de temperaturas intermedias próximas a 700-800 °C probablemente permita aislar otras combinaciones que incluyan a la fase metaestable  $\text{Fe}_3\text{C}$ , ya sea por una reacción de reducción carbotérmica o vía carburización con metano.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Universidad Nacional del Litoral, en el marco del proyecto C.A.I.+D '2005 N° 007-038. Los autores agradecen al Dr. Abel Chialvo y al Dr. Carlos Marozzi por las facilidades y asistencia brindadas en microscopía óptica.

### REFERENCIAS

- [1] T. Luo, T. Liang and C. Li, "Addition of carbon nanotubes during the preparation of zirconia nanoparticles: influence on structure and phase composition"; Powder Technology, Vol. 139 (2004), p. 118-122.
- [2] D. Lamas, A. Rosso, M. Azorena, A. Fernández, M. Bellino, M. Cabezas, N. Walsøe de reca and A. Craievich, Scripta Materialia, "Crystal structure of pure  $\text{ZrO}_2$  nanopowders"; Vol. 55 (2006), p. 553-556.
- [3] G. Stefanic, B. Grzeta, K. Nomura, R. Trojko and S. Music, Journal of Alloys and Compounds, "The influence of thermal treatment on phase development in  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{HfO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ "; Vol. 327 (2001), p. 151-160.
- [4] G. Stefanic, B. Grzeta and S. Music, "Influence of oxygen on the thermal behavior of the  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system"; Materials Chemistry and Physics, Vol. 65 (2000), p. 216-221.
- [5] N. Gamba, B. Pierini y S. Alconchel, "Preparación y caracterización de  $\text{ZrO}_2$  modificado por Fe (III) utilizando precursores hidróxidos y poliméricos"; Primer Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales SAM-IT, (2006) p. 014.
- [6] F. van den Berg, M. Crajé, A. Kraan and J. Geus, "Reduction behaviour of  $\text{Fe}/\text{ZrO}_2$  and  $\text{Fe}/\text{K}/\text{ZrO}_2$  Fisher-Tropsch catalysts"; Applied Catalysis A: General, Vol. 242 (2003), p. 403-416.
- [7] J. Bermudez Polonio, "Métodos de difracción de rayos X: principios y aplicaciones", 1981, Ediciones Pirámide S.A.
- [8] E. Park, J. Zhang, S. Thomson, O. Ostrovski and R. Howe, "Characterization of phases formed in the iron carbide process by X-ray diffraction, Mossbauer, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy analyses"; Metallurgical Materials Transactions B, Vol. 32 (2001), p. 839-845.
- [9] A. Wang, K. Kuebler, B. Jolliff and L. Haskin, "Raman spectroscopy of Fe-Ti-Cr oxides, case study: Martian meteorite EETA79001"; American Mineralogist, Vol. 89 (2004), p. 665-680.
- [10] P. Barberis, T. Merle-Méjean and P. Quintard, "On Raman spectroscopy of zirconium oxide films"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 246 (1997), p. 232-243.
- [11] F. Alonso, M. Granados, M. Ojeda, P. Terreros, S. Rojas, T. Herranz and J. Fierro, "Chemical structure of coprecipitated Fe-Ce mixed oxides"; Chemistry of Materials, Vol. 17 (2005), p. 2329-2339.
- [12] A. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon"; Physical Review B, Vol. 61 (2000), p. 14095-14107.
- [13] L. Caçado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. Coelho, R. Paniago and M. Pimenta, "General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy"; Applied Physics Letters, Vol. 88 (2006), p. 163106-1/3.



## CRITERIOS PARA LA SELECCIÓN Y ESPECIFICACIÓN DE REQUISITOS ADICIONALES DE MATERIALES PARA 'SOUR SERVICE'

G. Malaisi<sup>(1)</sup>

Instituto de Tecnología Profesor Jorge Sabato (CNEA-UNSAM)  
Av. General Paz 1499 - San Martín (B1650KNA) - Buenos Aires - Argentina  
E-mail: guadalupemalaisi@coopenetlujan.com.ar

### RESUMEN

*En este trabajo, se definen requisitos adicionales para aceros al carbono empleados en operaciones petroleras que involucren la presencia de H<sub>2</sub>S húmedo, en base a normas internacionales, requerimientos de usuarios de equipos (explotación y refinerías) y publicaciones científicas. Se enfatiza la relación entre parámetros del medio, propiedades metalúrgicas del material y procedimientos de fabricación de equipos y componentes. Cada uno de estos aspectos juega roles particulares en los mecanismos de degradación producidos por H<sub>2</sub>S (SSC, HIC y SOHIC). Como resultado de este trabajo, se han desarrollado dos "Especificaciones de Materiales" para TECHINT Ingeniería y Construcción (TEI&C).*

**Palabras clave:** H<sub>2</sub>S húmedo, servicio agrio, sour service.

### ABSTRACT

*For over six decades there has been a continual need to develop new materials technology for use in petroleum operations involving exposure to H<sub>2</sub>S. Much of this effort has centred on higher strength or more embrittlement resistant materials that can withstand increasingly aggressive service environments and higher levels of sulphur compounds and associated H<sub>2</sub>S. Because of repetitive demand for certain items or special process specific requirements not completely covered by international standards, many companies have produced their own standards to deal with this problem.*

*This report has been developed to provide additional requirements for carbon steels used in wet H<sub>2</sub>S environments. It is based on international standards, users' requirements and scientific research. It summarizes the results of laboratory tests and investigations of field and plant experience available from various sources in the published literature. Particular attention has been devoted to the environmental, metallurgical and fabrication parameters that play predominant roles in the various wet H<sub>2</sub>S cracking processes (SSC, HIC and SOHIC). It is also attempted to provide an understanding of the basic hydrogen-related-cracking mechanisms in steel equipment.*

### 1. INTRODUCCIÓN

Las decisiones tomadas durante la etapa de ingeniería de un proyecto son críticas para asegurar el mejor producto para el cliente en términos de calidad, presupuesto y plazos. Se definen estrategias y procedimientos en una

etapa inicial a través del diseño de un detallado plan de ejecución de proyecto y su ingeniería. La selección apropiada de materiales y el control de los mecanismos de degradación son factores importantes para el éxito económico de la producción de gas y petróleo; estando involucrados grandes costos asociados al

<sup>1</sup> **Director:** Ing. Gustavo Parrón (TECHINT Ingeniería y Construcción)

**Tutor:** Ing. Guillermo Anteri (Comisión Nacional de Energía Atómica)

reemplazo de materiales con fallas, a la pérdida de tiempo de producción y al personal asociado a la evaluación y prevención de la degradación. El proceso de selección se torna aún más importante ante la presencia de sulfuro de hidrógeno (**sour service**) en el gas o crudo producido y se torna crítico en sistemas de alta presión [1]. La reducción catódica de  $H^+$  es una de las principales fuentes de oxidación en la explotación de petróleo y gas, donde las aguas producidas son mayormente deaireadas y acidificadas por la presencia de  $CO_2$  y  $H_2S$ . En estos medios ácidos, la reacción global de corrosión está dada por [2]:



Una fracción del hidrógeno atómico  $H^0$  producido por la reacción catódica se incorpora a la red metálica y el resto simplemente evoluciona sobre la superficie como  $H_2$  gaseoso. Dicha incorporación conduce a la formación ampollas en aceros de baja resistencia, y a la fragilización (con eventual fisuración) en aceros de alta resistencia. Las condiciones del medio determinan la cantidad de  $H^0$  que difunde hacia el interior del metal y como consecuencia el daño producido (de acuerdo con la susceptibilidad del material) [3]. Los productos de corrosión son sulfuros de hierro y pueden tomar varias formas moleculares, típicamente:  $FeS$ ,  $FeS_2$ ,  $Fe_7S_8$  o  $Fe_9S_8$  dependiendo del pH, la presión parcial de  $H_2S$  ( $p_{H_2S}$ ), el contenido de aleantes y el potencial de oxidación del medio [4]. Bajo condiciones alcalinas, típicas de la refinación, la especie estable es  $HS^-$  y el mecanismo de corrosión es levemente diferente.

En este contexto, el rol del  $H_2S$  húmedo es doble. Por un lado, incrementa la velocidad de corrosión del acero en presencia de agua. Por otro lado, “envenena” la recombinación del hidrógeno atómico  $H^0$  y evita su evolución como hidrógeno molecular  $H_2$ . Esto último puede conducir a la fisuración asociada al ingreso de hidrógeno al material. La falta de conocimiento de la corrosividad real de este tipo de fluidos conduce generalmente a sobre-especificar materiales, con los costos adicionales que esto implica.

Tradicionalmente se ha empleado la norma NACE Standard MR0175 [5] para la selección

de materiales resistentes a la fisuración bajo tensión por sulfuros (*sulphide stress cracking* SSC). En general, ductos y refineras (incluyendo reactores, tanques, recipientes a presión, intercambiadores de calor, bombas, compresores, cañerías de interconexión, válvulas, etc.) se fabrican con observancia de esta norma. Sin embargo, existen resultados en la bibliografía que indican que aún materiales que cumplen los requisitos impuestos por la norma, como por ejemplo aceros de dureza inferior a HRC 22, pueden fallar [6].

Varias compañías han desarrollado su propia normativa para especificar materiales resistentes a medios agrios (*sour*) debido a la necesidad de cubrir ciertos puntos que la normativa internacional no especifica, como también para determinar requerimientos específicos de algunos procesos [4].

El objetivo del presente estudio fue desarrollar dos “**Especificaciones de Materiales**” para TECHINT Ingeniería y Construcción (TEI&C):

- **Materials for Sour Service - Upstream Service**
- **Materials for Sour Service - Refinery Environments**

Esta documentación se centra en aceros al carbono y microaleados empleados en instalaciones de superficie para la explotación de hidrocarburos, excluyendo equipos para extracción. Trata ciertos aspectos que no están cubiertos por la normativa internacional (como la selección de aceros resistentes al HIC y al SOHIC), procedimientos de soldadura y otras medidas para reducir la susceptibilidad a los diferentes mecanismos de fisuración provocados por el  $H_2S$ . Dichas especificaciones internas serán empleadas para detallar requisitos de materiales cuando la información dada por el usuario de los equipos no sea suficiente (en proyectos de ingeniería de detalle) y cuando TEI&C deba encarar proyectos de ingeniería básica.

## 2. PROCEDIMIENTO

En primer lugar, se identifican los **mecanismos de degradación** que afectan a los aceros al carbono en presencia de  $H_2S$  húmedo:



**Fisuración bajo tensión por sulfuros SSC** (*Sulfide Stress Cracking*): Los átomos de hidrógeno permanecen disueltos en el acero, son móviles y, bajo la influencia de tensiones, producen fractura frágil en aceros susceptibles o en regiones de alta dureza [6]. Para que se produzca SSC se requieren tres elementos: cantidad suficiente de  $H^0$  en el metal, material susceptible, y tensiones (aplicadas o residuales). En ausencia de uno de estos elementos no ocurrirá SSC. La resistencia a SSC es el factor principal que afecta la selección de materiales para servicios con  $H_2S$  dado que puede conducir a falla catastrófica.

**Fisuración inducida por hidrógeno HIC** (*Hydrogen-Induced Cracking*): el  $H^0$  atómico difunde desde la superficie del metal hacia sitios preferenciales (inclusiones no metálicas, por ejemplo) donde se forma  $H_2$  molecular. El aumento de presión en estas zonas conduce a tensiones internas y a la formación de **ampollas** de hidrógeno (*hydrogen blistering*), **fisuras longitudinales** y **fisuración escalonada SWC** (*Stepwise Cracking*) [6]. No se requieren tensiones externas para la formación de HIC. Si bien las pequeñas ampollas individuales no afectan la capacidad de resistir cargas del equipo, alertan sobre el problema de fisuración que puede continuar desarrollándose si la corrosión no se detiene [7]. Cuando estas fisuras paralelas se unen y propagan de forma escalonada, puede ocurrir falla por sobrecarga si el espesor efectivo del material es suficientemente reducido [4]. Afortunadamente, este tipo de fisuración se detecta fácilmente mediante ensayos no destructivos, con lo cual la falla catastrófica es poco probable [8]. En el presente trabajo, cuando se haga referencia a HIC esto incluirá ampollado, SWC y fisuración longitudinal.

**Fisuración inducida por hidrógeno orientada por tensión SOHIC** (*Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking*): Arreglo de pequeñas ampollas apiladas, unidas por fisuras inducidas por hidrógeno y alineadas en la dirección del espesor (perpendicular a la carga aplicada), como resultado de altas tensiones de tracción localizadas [9]. Es un mecanismo típico en la zona afectada por el calor (ZAC) de soldaduras

donde las tensiones residuales son elevadas y también en áreas donde la tensión aplicada es alta o existen concentradores de tensiones, tales como una fisura por SSC [6]. El SOHIC es un mecanismo mediante el cual el SSC puede propagar en ciertos aceros que, por su dureza (< 22 HRC), serían de otra forma resistentes a SSC [10].

En segundo lugar se identifican los **parámetros que afectan la severidad de degradación**, de modo de relacionarlos con las exigencias adicionales que deben cumplir los materiales para *sour service* [11]:

- **Variables del material:** Composición química, método de fabricación y forma del acabado, resistencia, dureza (y sus variaciones locales), trabajo en frío, tratamiento térmico, microestructura, tamaño de grano, contenido inclusionario (limpieza), estado superficial.
- **Variables del medio:**  $p_{H_2S}$  en la fase gas y ppmw de  $H_2S$  en la fase acuosa, pH in situ, contenido de  $CO_2$  en la fase gas, temperatura, concentración de  $Cl^-$  disuelto (u otro haluro), presencia de  $CN^-$  y  $NH_4^+$ , presencia de  $S^0$  (u otro oxidante), tiempo de contacto en la fase acuosa líquida.
- **Tensiones:** Aplicadas o residuales.

En tercer lugar, se analiza la **normativa internacional** vigente y las especificaciones de algunos usuarios, en referencia a los materiales para *sour service*. Para hacer un razonamiento basado en riesgos y aptitud para servicio, las prácticas recomendadas deben dividirse en dos grupos:

- I. **Explotación** (incluyendo equipos involucrados en yacimientos y ductos): NACE MR0175/ISO 15156 [11] y NACE Standard MR0175 [5].
- II. **Refinerías:** NACE Standard MR0103 [12], NACE Standard RP0472 [13], NACE Publication 8X194 [14], API RP 571 [15], API RP 945 [9].

Es importante emplear la normativa vigente. Por ejemplo, dentro del primer grupo la normativa vigente es NACE MR0175/ISO 15156, que reemplaza a todas las ediciones previas de

NACE MR0175 [16]. Sin embargo, aún no ha sido adoptada por la mayoría de los usuarios. Otro factor relevante es el uso de la normativa con el alcance adecuado a la aplicación específica. Por ejemplo, a pesar de que las refinerías están fuera del alcance de la NACE Standard MR0175 [5], aún muchos usuarios especifican sus materiales empleándola como referente. Esto sucede porque dicha norma fue la primera en especificar requisitos para materiales sometidos a medios con H<sub>2</sub>S húmedo y porque provee de una lista de “materiales aprobados”, de acuerdo a experiencia en servicio y a ensayos de laboratorio. Sin embargo, el servicio en refinería difiere considerablemente de las definiciones propuestas por NACE MR0175 [5]. Además, las consecuencias de falla en refinería son significativamente más peligrosas que en equipos de explotación (*upstream*).

Luego, se realizó una intensiva lectura de **publicaciones científicas** con el objetivo de afianzar criterios y de profundizar en aquellos temas que no están cubiertos en la normativa ni en las especificaciones. Por ejemplo, la definición de medios capaces de producir HIC o SOHIC, requisitos metalúrgicos para reducir la susceptibilidad a HIC o SOHIC. Se emplearon para definir límites cuantitativos de composición química, concentración de especies en el medio, etc. Sin embargo, estos límites deben discutirse con cada uno de los usuarios porque son quienes conocen verdaderamente las condiciones de proceso (temperaturas, uso de inhibidores, etc.).

Por último, se confeccionaron las dos **especificaciones** para materiales. Las mismas fueron presentadas a varios departamentos de TEI&C (soldadura, cañerías, ductos, calderas, procesos) para su discusión.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El diagrama de decisiones de la **Figura 1** resume las etapas principales en la especificación de los requisitos para aceros resistentes a medios con H<sub>2</sub>S. Es el “esqueleto” de la documentación realizada para *upstream service* (explotación). Existe un diagrama análogo (con algunas diferencias) para la

especificación de materiales para refinerías. Se dividió la problemática según los diferentes mecanismos de degradación para así identificar las variables del medio, del material y de la fabricación que potencialmente puedan afectar la vida de los equipos. En estos resultados no se incluye la especificación de ensayos sobre los materiales (si bien esta posibilidad fue estudiada), debido al costo adicional que implica la adquisición de materiales con certificados de ensayos y al tiempo que demoran algunos de ellos (un mes para SSC, por ejemplo). Por estas razones, para *upstream service*, sólo serán mandatorios los ensayos cuando el usuario de los equipos así lo requiera.

La primera etapa consiste en la determinación de las variables del medio, de modo que puedan modificarse los medios agresivos o bien seleccionarse adecuadamente materiales resistentes a la fisuración. En general, la definición de dichas variables viene dada desde la ingeniería básica de los proyectos, pero muchas veces los datos son incompletos. Como resultado, se especifican materiales que pueden ser más resistentes de lo necesario (y consecuentemente más caros) o bien se compran materiales sin tener en cuenta los requisitos adicionales para resistir al H<sub>2</sub>S (y consecuentemente se produce la falla prematura de los equipos).

Una vez conocidas las variables del medio, de sus interrelaciones surgen diferentes niveles de agresión para cada uno de los mecanismos de degradación, con sus respectivas subdivisiones (cada una de las cuales requiere diferentes características metalúrgicas sobre el material).

La severidad para SSC se define con la **Figura 2**. La variable principal que se ha empleado para evitar SSC es la dureza. En general, los aceros al carbono empleados en la industria petrolera son de baja dureza (inferior a 22 HRC), pero los ciclos térmicos durante los procesos de soldadura pueden introducir fases frágiles en la ZAC, susceptibles a la fisuración. Existen 3 regiones de severidad creciente que determinan los requisitos sobre las soldaduras, durante la calificación de los procedimientos. La principal ventaja de esta división en dominios de severidad es la relajación de requisitos de dureza en los dominios 1 y 2 para *flowlines* y *pipelines*, y en el dominio 3 para la superficie externa (que no está en contacto con el medio

agresivo). Tradicionalmente se usaba como requisito una dureza inferior a 22 HRC (248 HV10) para todos los casos. Dado que el control de dureza se realiza durante la etapa de calificación, es importante controlar las variables de proceso durante la soldadura en campo, de modo de obtener condiciones lo más cercanas posibles a las que fueron evaluadas.

En caso de que la dureza resulte superior a los límites especificados para cada dominio, puede realizarse un tratamiento térmico post-soldadura (PWHT) para revenir las fases duras; luego del cual debe garantizarse que la dureza sea inferior a 248 HV10. Si esto sucede, habrá que realizar el mismo PWHT durante la soldadura en producción. Si aún luego del PWHT la dureza es superior a 248 HV10 habrá que

replantearse la selección del material base y del procedimiento de soldadura ensayados.

Otro parámetro importante es la deformación en frío, la cual puede ser consecuencia de un endurecimiento por deformación o del montaje de los equipos. Si la misma es superior al 5% en la fibra externa, es mandatorio un tratamiento térmico de relevo de tensiones, luego del cual deberá controlarse que la dureza sea inferior a 200 HBW.

La severidad respecto de HIC se divide en 2 categorías: HIC moderado y HIC severo, detalladas en la Tabla 1. Cada una de las cuales requiere de un material específico, aceros de calidad Z y aceros resistentes al HIC.

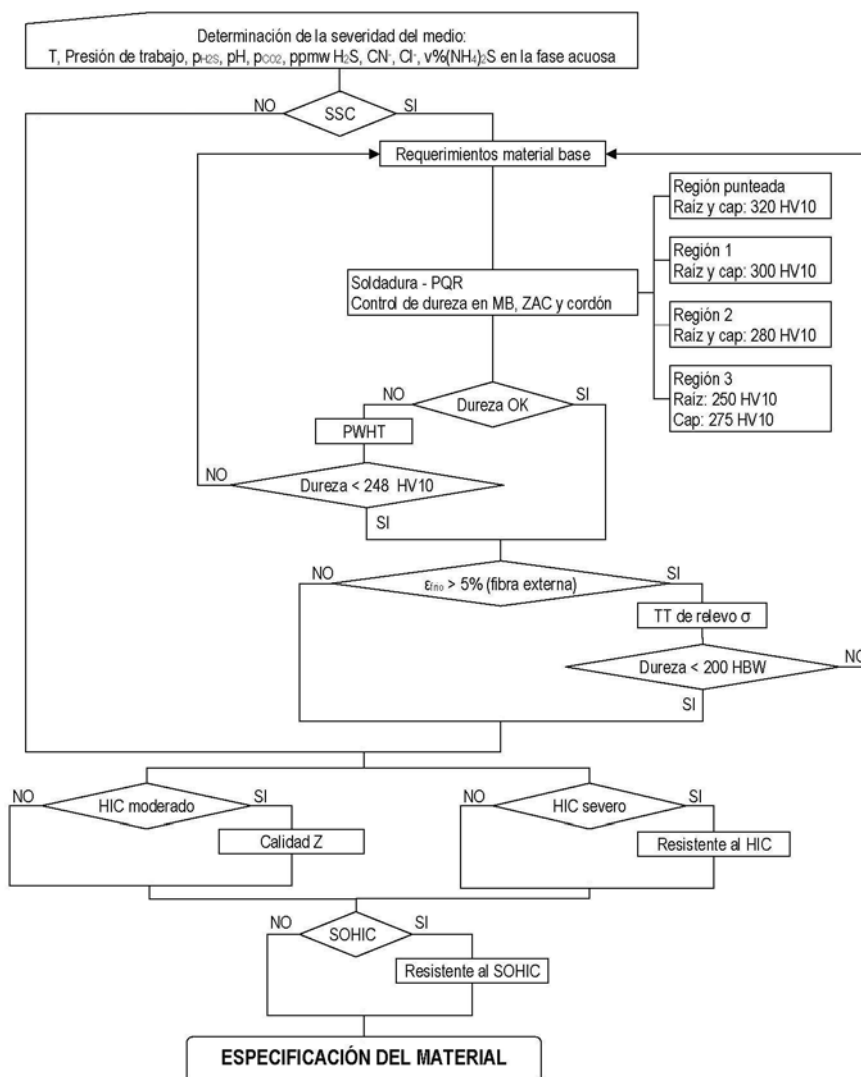


Figura 1. Diagrama de flujo para la especificación de requisitos para *upstream service*

**Tabla 1. Requisitos adicionales para chapas**

	HIC Moderado*	HIC Severo	SOHIC
<b>Condiciones del medio</b>	Medio que contiene <b>todo</b> lo que sigue: • > 50 ppmw de H <sub>2</sub> S • p <sub>H<sub>2</sub>S</sub> < 3 kPa • Cl <sup>-</sup> < 100 ppmw • CN <sup>-</sup> < 20 ppmw • NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> < 2% de bisulfuro de amonio	Medio que verifica <b>alguna</b> de las siguientes condiciones: • > 2000 ppmw de H <sub>2</sub> S y pH > 7.8 • > 50 ppmw de H <sub>2</sub> S y pH < 5 • > 50 ppmw de H <sub>2</sub> S y > 100 ppmw de Cl <sup>-</sup> • > 50 ppmw de H <sub>2</sub> S y > 20 ppmw de CN <sup>-</sup> • > 50 ppmw de H <sub>2</sub> S y más de 2% de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HS • p <sub>H<sub>2</sub>S</sub> > 3 kPa • p <sub>CO<sub>2</sub></sub> > 600 kPa (pH < 3.5) y trazas de H <sub>2</sub> S • Equipos con problemas significativos de HIC	Medio que contiene <b>todo</b> lo que sigue: • p <sub>H<sub>2</sub>S</sub> ≥ 100 kPa (14.5 psia) • p <sub>H<sub>2</sub>S</sub> + p <sub>CO<sub>2</sub></sub> ≥ 300 kPa (43.5 psia) • pH in situ ≤ 3.6
<b>Material</b>	<b>Acero de Calidad Z</b> ASTM A516 + EN 10164, Z35 EN 10028-3 + EN 10164, Z35	<b>Acero resistente al HIC</b> ASTM A516, ASTM A841 EN 10028-3, EN 10028-5	<b>Acero resistente al SOHIC</b> ASTM A516, EN 10028-6
<b>Procesos de acería</b>	• Acero calmado • Refinación con bajo S y P, por ejemplo en horno eléctrico con escoriado doble en horno al oxígeno básico (BOF) • Refinamiento de cuchara y degasado al vacío	• Desulfurización del metal fundido • Tratamiento en BOF • Degasado en vacío • Desulfurización hasta contenidos de S muy bajos • Tratamientos de limpieza de acero con procesos de agitación • Tratamiento con calcio/RE • Óptimas condiciones de colada con minimización de segregación y medidas especiales para garantizar la limpieza del acero	• Idem <i>Acero resistente al HIC</i> , excepto tratamiento con calcio/RE
<b>Composición química (requisitos adicionales)</b>	C < 0.20% S < 0.008% P < 0.020% CE < 0.43	C < 0.20% S < 0.002% P < 0.007% O < 0.003% CE < 0.43 si C > 0.12% CE < 0.21 si C ≤ 0.12 %	C < 0.20% S < 0.001% P < 0.007% O < 0.003% CE < 0.43 si C > 0.12% CE < 0.21 si C ≤ 0.12 %
<b>0.2-0.3% Cu</b>	Recomendado si pH > 5	Recomendado si pH > 5	No
<b>Control de inclusiones</b>	Recomendado (Ca/S = 1-4)	Recomendado (Ca/S = 1-4)	No
<b>Tratamiento térmico</b>	Normalizado	Normalizado o procesamiento termomecánico (TMCP)	Templado y revenido

\*NOTA: Las concentraciones en ppmw corresponden a la especie en fase acuosa líquida

En la Tabla 1 también se especifican las condiciones del medio que requieren medidas para evitar SOHIC y las características del material necesarias. Debe notarse que el medio que potencialmente produciría SOHIC es muy severo, razón por la cual en lugar de exigir requisitos tan rigurosos sobre los aceros al carbono, habría que plantearse la alternativa de

emplear aleaciones más resistentes o recubrimientos (lo cual queda fuera del alcance del presente estudio). Si bien esta división se ha realizado para chapas (que en general son las más susceptibles al HIC como consecuencia del patrón de segregación producido durante la laminación en caliente), puede extenderse un criterio similar a los caños con costura.





- [11] International Standard NACE MR0175/ISO 15156. "Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production"; NACE International (2003).
- [12] NACE Standard MR0103-2003. "Standard Material Requirements: Materials Resistant to Sulfide Stress Cracking in Corrosive Petroleum Refining Environments"; NACE International (2003).
- [13] NACE Standard RP0472-95. "Standard Recommended Practice: Methods and Controls to Prevent In-Service Environmental Cracking of Carbon Steel Weldments in Corrosive Petroleum Refining Environments"; NACE International (1995).
- [14] NACE International Publication 8X194. "Materials and Fabrication Practices for New Pressure Vessels Used in Wet H<sub>2</sub>S Refinery Service"; NACE International (1994).
- [15] API Recommended Practice 571. "Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry"; API Publishing Services (2003).
- [16] NACE MR0175/ISO 15156 and ISO 15156: FAQs.  
[http://isotc.iso.org/livelink/livelink/4655147/04\\_FAQs?func=doc.Fetch&nodeid=4655147](http://isotc.iso.org/livelink/livelink/4655147/04_FAQs?func=doc.Fetch&nodeid=4655147) (02/01/2007).



## ESTUDIO DE “INSPECCIÓN BASADA EN RIESGO” DE UNA UNIDAD DE ALQUILACIÓN CON HF

J. L. Ferrero<sup>2</sup>

Instituto de Tecnología “Prof. J. A. Sabato” – UNSAM – CNEA  
Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina.  
E-mail: jlisandroferrero@yahoo.com.ar

### RESUMEN

*Este informe corresponde a un estudio de inspección basada en riesgo (RBI, ‘Risk Based Inspection’) de la Unidad de Alquilación con HF de la refinería SHELL CAPSA. Se describe la metodología aplicada para el desarrollo del RBI y se identifican equipos, materiales de construcción y mecanismos de degradación que intervienen en la unidad. La metodología permite definir máximos intervalos entre inspecciones, períodos y técnicas de inspección para todos los componentes de la unidad de alquilación. De esta forma, es posible detectar el deterioro del equipo en servicio antes de que ocurra la falla, y de esta forma evitarla.*

**Palabras clave:** Inspección, Riesgo, RBI, Alquilación con HF

### ABSTRACT

*This report corresponds to a Risk Based Inspection (RBI) study of the HF Alkylation Unit from SHELL CAPSA refinery. To begin with, the RBI methodology is explained. Afterward, processes, equipment, materials of construction and corrosion mechanisms related to the unit are identified. With this methodology maximum inspection intervals, inspection frequencies, inspection techniques and inspection locations are defined for all the components of the alkylation unit. In this way, in service damage of the equipment can be detected before failure occurs, making possible to avoid it.*

### 1. INTRODUCCIÓN

Se entiende por **inspección** al conjunto de actividades que deben realizarse para determinar la condición de un componente. Estas actividades incluyen: ensayos destructivos y no destructivos, mediciones, etc. Como consecuencia, para cada componente inspeccionado, se tiene siempre un *resultado de inspección*, que debe analizarse y documentarse.

Teniendo en cuenta que en la refinería SHELL CAPSA existen más de 1200 equipos estáticos, 300 tanques de almacenamiento y gran cantidad de cañerías, se llega a la conclusión

de que las tareas de inspección exigen gran cantidad de recursos. Es por ello que se recurre a diferentes metodologías para administrar estas tareas, siendo la Inspección Basada en Riesgo (RBI, ‘Risk Based Inspection’) una de ellas.

Las metodologías de inspección que utilizan “análisis de riesgo” se basan en parámetros operacionales, materiales de construcción, medio ambiente y condiciones reales de los equipos (luego de haber prestado servicio durante varios años). Este enfoque está reemplazando a los sistemas de “inspección basada en el tiempo”[1]; los cuales consisten en

<sup>2</sup> Director: Ing. A. Paolini (SHELL CAPSA)  
Tutor: Dr. G. Duffó (CONICET)

la inspección periódica del 100% de los equipos.

Dentro de Shell, el RBI tiene un tratamiento en particular y una metodología propia. Dicha metodología se denomina S-RBI (SHELL-RBI) y es la empleada en este trabajo. La misma se basa en las mejores prácticas desarrolladas por Shell y cumple con API RP 580 [2].

Se puede definir al **riesgo** como la combinación entre la probabilidad de que ocurra un determinado evento y la consecuencia (generalmente negativa) asociada con ese evento [2]. En términos matemáticos, el riesgo puede definirse como el producto entre la probabilidad y la consecuencia de un dado evento. Se entiende por **criticidad** a la evaluación del riesgo inicial del evento.

En el presente trabajo, **probabilidad** hará referencia a la *susceptibilidad de falla* de un determinado componente de la unidad, debido a un mecanismo de corrosión previamente definido. Por otro lado, la **consecuencia** podrá ser económica, a la salud y seguridad o al medio ambiente.

Una vez introducidos estos conceptos, se puede definir el S-RBI como la implementación de estrategias de inspección para reducir el riesgo de falla a un nivel aceptable [3]. Por otro lado, a partir de un ranking de criticidades se pueden identificar los componentes de mayor riesgo de falla, que necesitan ser monitoreados con mayor detalle. De esta forma, es posible optimizar los programas de inspección y mantenimiento.

El enfoque principal de un estudio S-RBI es asegurar la **integridad**, es decir, la contención de todos los equipos estáticos; como así también optimizar las tareas de inspección. Los componentes que se analizan en este trabajo son: columnas, recipientes, intercambiadores de calor, hornos y cañerías.

El **acero al carbono** es el principal material de construcción en las unidades de alquiler con HF. El **Monel 400** (aleación 70Ni-30Cu) es más resistente al HF. Se lo utiliza en áreas donde la resistencia a la corrosión del acero al carbono es inadecuada o bien, donde la formación de la capa de fluoruro es perjudicial para el proceso. El **cuproniquel** (aleación 70Cu-30Ni) es utilizado en los tubos de intercambiadores de calor cuando el producto interior a los tubos es agua de enfriamiento.

## 2. DESARROLLO DE LA METODOLOGIA

El proceso S-RBI comienza con la generación de una **base de datos** que contiene toda la información relevante para evaluar la integridad de los equipos. Esta base de datos debe incluir: datos de proceso, datos de diseño, descripción y evaluación de los mecanismos de degradación, y una compilación de las historias de inspección de cada equipo y cañería de la unidad.

Luego, se deben definir y describir los **circuitos de corrosión** (CC) de la unidad. Un CC es una sección de la unidad que tiene materiales de construcción y condiciones de proceso "similares". Como consecuencia, un CC se encuentra expuesto a "similares" mecanismos de degradación. Los efectos de las paradas, puestas en marcha, casos de emergencia y condiciones de operación especiales deben tenerse en cuenta en la descripción de los CC. En este trabajo, se definieron 17 circuitos de corrosión. Debe destacarse que los equipos pueden estar subdivididos en más de un componente. Cada parte (que se le llamará "TAG") puede estar sometida a diferentes mecanismos de corrosión, por lo que pueden pertenecer a diferentes CC.

El paso siguiente es asignar los **modos de falla** relevantes a cada TAG del CC. Cada TAG puede tener asignado más de un modo de falla, por lo que el estudio S-RBI se realiza para cada combinación **TAG-Modo de Falla** posible. La unidad de alquiler posee en total 18 intercambiadores de calor, 10 recipientes, 5 columnas de fraccionamiento, 1 horno y 'gran cantidad' de cañerías, los cuales suman un total de 120 TAGs. Al asignar los modos de falla a cada TAG, se obtuvieron 175 combinaciones TAG-Modo de Falla a analizar.

A continuación, deben **evaluarse las criticidades** de todas las combinaciones TAG-Modo de Falla definidas. La evaluación de criticidades requiere de la evaluación de las probabilidades y consecuencias de falla. Ambas se presentan en una matriz, denominada **matriz de criticidades**. La **Figura 1** muestra una matriz de criticidades ilustrativa, basada en la que proporciona la API Publication 581 [4]. La misma no es exactamente la dada en la normativa ni tampoco en la empleada durante el



S-RBI, dado que esta última es de carácter confidencial. La **Figura 1** muestra cinco clases de probabilidades y cinco clases de consecuencias. La combinación da como resultado seis niveles de criticidad: N (Negligible), L (Low), M (Medium), MH (Medium High), H (High) y E (Extreme).

		CRITICIDAD					
		E	MH	MH	H	E	E
CLASE DE PROBABILIDAD	H	M	MH	MH	H	E	E
	M	M	M	M	MH	H	H
	L	L	L	M	MH	MH	MH
	N	N	L	M	M	MH	MH
	CLASE DE CONSECUENCIA	N	L	M	H	E	E

**Figura 1** Matriz de criticidades

Las probabilidades de falla se evalúan respondiendo cuestionarios, dependiendo del modo de falla asignado al equipo. Las consecuencias de falla son independientes de los modos de falla asignados. Se evalúan respondiendo cuestionarios, que tienen en cuenta consecuencias en las siguientes áreas: económicas, de salud y seguridad y medio ambiente. La de mayor severidad es la que determina la clase de consecuencia del componente y se introduce en la matriz.

Una vez evaluadas las criticidades, según sea el nivel de las mismas, se tomarán diferentes medidas. Si la criticidad es N, en principio no es necesario realizar una inspección formal y/o plan de monitoreo (siempre y cuando esto cumpla con las regulaciones locales). Si la criticidad es H o E, se deberá realizar un análisis más detallado, que se encuentra fuera del alcance del S-RBI. Este análisis involucra una etapa de toma de decisiones, en la que se evalúa la aceptabilidad de estos riesgos con las distintas opciones de mitigación, teniendo además en cuenta un análisis costo/beneficio. Las combinaciones TAG-Modo de Falla con criticidades L, M o MH serán parte del estudio formal de S-RBI, que se describe a continuación.

El siguiente paso es la definición de un **índice de confianza** para cada combinación TAG-Modo de Falla. El mismo es un indicador de la

confiabilidad con la que se predice la probabilidad de falla. Dependiendo del modo de falla asignado, se responderán diferentes cuestionarios, a partir de los cuales se obtiene una “puntuación” que define el índice de confianza. En general, el índice de confianza depende de varios factores, como por ejemplo, la cantidad de inspecciones llevadas a cabo previamente. Esto significa que si el equipo ya tiene varias inspecciones (lo que forma parte de su historia); se obtiene un mayor índice de confianza.

El próximo paso es definir los **programas de inspección**. El objetivo de un programa de inspección es especificar y realizar las actividades necesarias para detectar el deterioro del equipo en servicio antes de que ocurra la falla y de esta forma evitarla. Muchas situaciones pueden llevar a la falla del equipo, tales como errores de diseño, defectos de fabricación, mal funcionamiento de dispositivos de control, daño progresivo, etc. De todas estas situaciones, la inspección estará destinada principalmente a la detección del daño progresivo. Los parámetros que definen un programa de inspección son: ubicación de la inspección, técnica a utilizar, alcance de la inspección e intervalo entre inspecciones.

Las tareas que surgen de un programa de inspección dependen de los mecanismos de corrosión que tengan asignados los componentes. Estos podrán ser dependientes del tiempo, no dependientes del tiempo y, como caso especial, corrosión bajo aislación (**CUI**, ‘*Corrosion Under Isolation*’).

Por último, para mantener el análisis S-RBI actualizado, se requiere de una **revisión regular** del mismo. Algunos eventos que sugieren realizar una revisión son: paradas de planta (planeadas o no), excursiones en la ventana operativa y cambios en la planta (incluyendo cambios en las condiciones de proceso).

## 2.1 MECANISMOS DE CORROSIÓN DEPENDIENTES DEL TIEMPO

Son mecanismos de degradación estables, tienen una velocidad de corrosión constante en el tiempo, la cual no cambia drásticamente cuando ocurren pequeñas variaciones en las condiciones de proceso. Los mecanismos de

este tipo asignados a la unidad son: Corrosión por HF, Corrosión Bajo Depósito, Corrosión por Agua de Enfriamiento y Corrosión por Soda Cáustica.

Dado que los mecanismos de corrosión dependientes del tiempo tienen una velocidad de corrosión definida, puede evaluarse la vida remanente asociada al componente. Para ello, primero se debe calcular el sobreespesor por corrosión remanente (**RCA**, 'Remanent Corrosion Allowance') según la siguiente ecuación:

$$RCA = CA - (Esp_{Nominal} - Esp_{Actual})$$

en donde **CA** ('Corrosion Allowance') es el sobre espesor por corrosión,  $Esp_{Nominal}$  es el espesor nominal (espesor del ítem "comprado", incluyendo las tolerancias) y  $Esp_{Actual}$  es el espesor actual del equipo, medido en la última inspección. El **CA** corresponde a la máxima pérdida admisible por corrosión del espesor de pared. Este valor se define como la diferencia entre espesor de pared nominal y el mínimo admisible que asegure la integridad del equipo. De esta forma, la vida remanente (**VR**) de un componente se define como el cociente entre el **RCA** y la velocidad de corrosión (**VC**), que se obtiene de la medición de espesores a lo largo del tiempo.

$$VR = RCA(mm) / VC (mm/año)$$

El nivel de criticidad y el índice de confianza se combinan en una tabla de doble entrada (**Tabla 1**) para obtener un **Factor de Intervalo**. La **Tabla 1** es ilustrativa y no corresponde con la empleada durante el S-RBI, dado que es de carácter confidencial. El factor de intervalo es un número que, al multiplicarlo por la vida remanente, determina el **máximo intervalo entre inspecciones** (MII).

Factor de Intervalo de		Índice de Confianza		
		1	2	3
Criticidad	M	0.1	0.2	0.3
	L	0.2	0.3	0.4
	N	0.3	0.4	0.5

TABLA 1 Determinación del Factor de Intervalo.

## 2.2 MECANISMOS DE CORROSIÓN NO DEPENDIENTES DEL TIEMPO Y CUI

La mayoría de estos mecanismos no son estables y pueden ocurrir en forma instantánea. Los mecanismos de este tipo asignados a la unidad son: Ampollado, Cavitación, Fatiga térmica y Fisuración Cáustica.

En estos casos, no es posible determinar la vida remanente del equipo, dado que los mecanismos de degradación dependen en mayor medida de las condiciones de proceso y a veces, están asociados a excursiones de la ventana operativa. Por lo tanto, es muy difícil establecer una velocidad de corrosión.

Si las condiciones de proceso no son controladas en forma adecuada pueden ocurrir cambios significativos en las velocidades de degradación. Por ello, en la mayoría de los casos las inspecciones basadas en tiempo no juegan un rol importante para prevenir la falla prematura en los equipos sujetos a estos mecanismos de degradación. Luego, se hace esencial el monitoreo del proceso mediante una ventana operativa. Para ello, se emplea una tabla similar a la **Tabla 1**, utilizando el índice de confianza y el nivel de criticidad. Sin embargo, lo que se obtiene es el **grado de monitoreo** que se le debe aplicar al equipo.

En general, para **CUI** no es posible realizar una estimación precisa de la vida remanente, ya que resulta difícil predecir el tiempo en que prevalece la humedad en cualquier tramo específico de un componente aislado. Por esta razón, Shell ha desarrollado diferentes "estrategias" de inspección, basadas en la experiencia. Cada una de estas estrategias recomienda diferentes actividades de inspección y mantenimiento a largo plazo, con lo que las futuras acciones dependerán de los resultados de la última inspección. La estrategia de inspección se determina combinando la criticidad con el índice de confianza en una matriz de estrategias (nuevamente, similar a la **Tabla 1**).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 PROBABILIDADES DE FALLA, CONSECUENCIAS DE FALLA Y CRITICIDADES

La **Figura 2** muestra el diagrama correspondiente a las probabilidades de falla, obtenidas para cada combinación TAG-Modo

de Falla. Los diferentes colores representan los modos de falla más relevantes presentados en el estudio. Por simplicidad, se agrupa en color blanco al resto de los modos de falla.

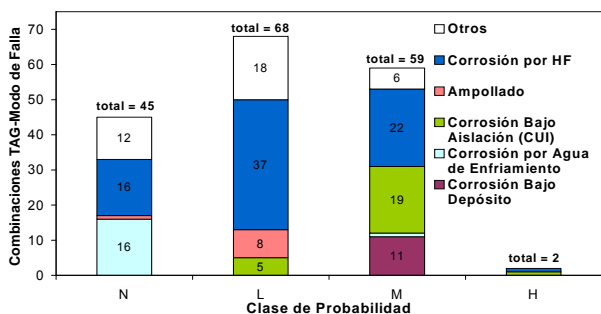


Figura 2 Probabilidades de Falla.

Se observa que casi todas las combinaciones TAG-Modo de Falla poseen clases de probabilidad N, L y M. Incluso, se esperaría que *la mayoría* de las combinaciones TAG-Modo de Falla tengan clases de probabilidades N y L. Sin embargo, existe una gran contribución de la clase de probabilidad M. Esto se debe principalmente a dos factores. Primero, las velocidades de corrosión asignadas a los mecanismos de degradación que dependen del tiempo fueron muy conservadoras. Este criterio fue adoptado para tener un mayor margen de seguridad. Segundo, la unidad opera en un rango de temperaturas tal que se tiene susceptibilidad a CUI. Debido a esto, la mayoría de los equipos que poseen aislación tienen clase de probabilidad M para este mecanismo de daño.

A partir de este estudio, se espera que con el tiempo y con el consecuente incremento en la cantidad de inspecciones, se alcance mayor precisión en la determinación de las velocidades de corrosión. De este modo se obtendrá mayor cantidad de probabilidades de falla clase N y L.

Se observa que el número de combinaciones TAG-Modo de Falla producida por Corrosión por HF es mayor que en los demás mecanismos de degradación. Además, se encuentra presente en las 4 clases de probabilidades. Esto se debe a que casi todas las corrientes de la unidad tienen HF, presentándose este mecanismo de daño con una gran variedad de velocidades de corrosión y probabilidades de falla.

La **Figura 3** muestra el diagrama correspondiente a las consecuencias de falla,

obtenidas para cada combinación TAG-Modo de Falla. En la figura se detallan los tipos de consecuencia posibles: económica, salud y seguridad o medio ambiente, graficando en cada caso sólo la de mayor clase.

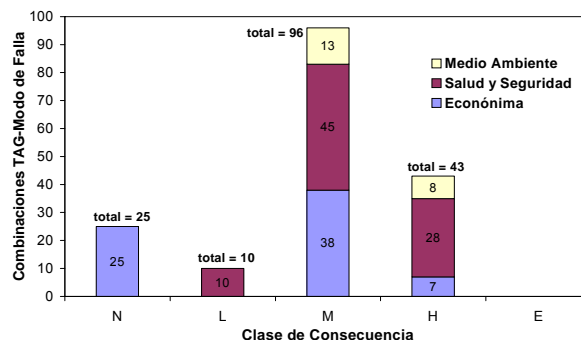
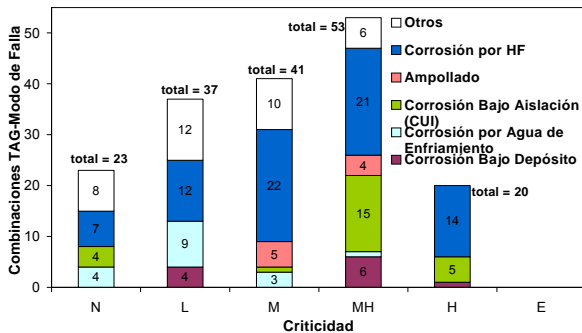


Figura 3 Consecuencias de Falla

En la **Figura 3** se observan 25 combinaciones TAG-Modo de Falla con consecuencia de falla despreciable. Es decir, la consecuencia clase N es simultáneamente despreciable en los 3 campos (económica, salud y seguridad y medio ambiente). Estos componentes, junto con las 10 combinaciones TAG-Modo de Falla de consecuencia L, tienen bajas consecuencias debido a que una falla del componente no tiene implicancias económicas, no afecta el medio ambiente y no tiene problemas significativos de salud y seguridad. La combinación de las consecuencias de estos componentes con la probabilidad de falla (no necesariamente baja) en la matriz de riesgo determinará la criticidad de los mismos.

Por otro lado, se observa mayor cantidad de combinaciones TAG-Modo de Falla que presentan clases de consecuencia M y H frente a las de clase N y L. Este hecho tiene dos contribuciones. Una de ellas proviene de la naturaleza tóxica del HF, en donde una falla de un componente podría causar graves consecuencias de salud y de medio ambiente. La segunda corresponde al factor económico, donde una falla implicaría una parada de planta. Según los días de parada, la consecuencia económica será clase M o H.

La **Figura 4** muestra el diagrama correspondiente a las criticidades. En este caso, se ha optado por discriminar los mecanismos de corrosión, tal como en la **Figura 2** de probabilidades de falla.



**Figura 4** Gráfico de Criticidades

Para el entendimiento de este gráfico debe tenerse en cuenta el siguiente factor: las combinaciones TAG-Modo de Falla de la **Figura 4** son exactamente las mismas que las de la **Figura 2**, sin embargo se distribuyen en forma diferente debido a la combinación entre la probabilidad (**Figura 2**) y la consecuencia de falla (**Figura 3**) en la matriz de riesgo. Por ejemplo, en la **Figura 2** se observan 11 combinaciones TAG-Modo de Falla que tienen asignado Corrosión Bajo Depósito, todos ellos con probabilidad de clase M. Al combinar cada uno de ellos con las consecuencias correspondientes de la **Figura 3** en la matriz de riesgo, se obtienen 4 combinaciones de criticidad L (por tener menor consecuencia de falla), 6 de criticidad MH y 1 de criticidad H (por tener mayor consecuencia de falla). De la misma forma, ninguna de las dos combinaciones TAG-Modo de Falla que presentan probabilidad clase H de la **Figura 2** poseen criticidad E (por tener menor consecuencia). Se puede hacer el mismo análisis con el resto de las combinaciones TAG-Modo de Falla.

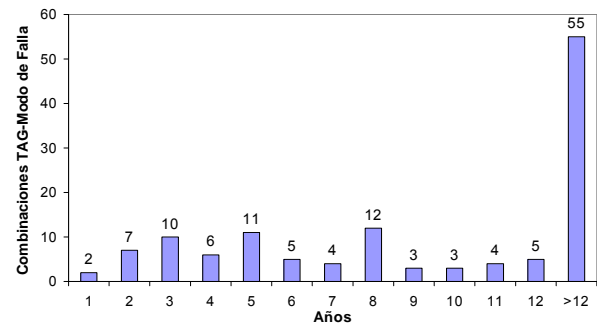
De modo similar a lo que ocurre en la **Figura 2**, se observa que el modo de falla Corrosión por HF se encuentra presente en las 6 clases de criticidades.

El estudio S-RBI se ha desarrollado de forma tal que una unidad que se encuentre operando bajo las condiciones de diseño, posea la mayor cantidad de equipos con un nivel de criticidad M. Como consecuencia, un diagrama de criticidades típico para dicha unidad debería tener una forma gaussiana. El diagrama de la **Figura 4**, obtenido de la unidad de alquiler, presenta una envolvente aproximadamente

gaussiana con su máximo desplazado hacia la derecha. Esto se debe a que las velocidades de corrosión asignadas fueron muy conservadoras.

### 3.2 MÁXIMO INTERVALO ENTRE INSPECCIONES

La **Figura 5** muestra el máximo intervalo entre inspecciones (MII) de las combinaciones TAG-Modo de Falla que tienen asignados mecanismos de degradación dependientes del tiempo.



**Figura 5** Máximo Intervalo entre Inspecciones.

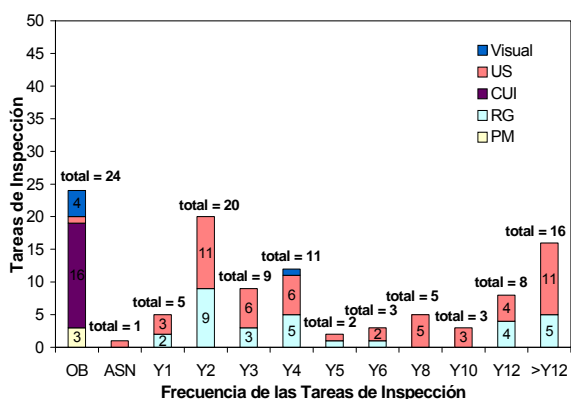
Habitualmente, el período de inspección para los equipos y cañerías de la unidad es de 4 años (tiempo entre paradas programadas de la unidad). Sin embargo, en la **Figura 5** se observa que la mayoría de los equipos (aproximadamente el 80%) poseen MII mayores que 4 años, teniendo esto consecuencias económicas y operativas considerables en las tareas de inspección. Por otra parte, se observan 19 componentes que necesitarían una inspección cada tres 3 años o menos. Como resultado, el S-RBI permite distinguir los equipos que podrían inspeccionarse con mayor separación que la habitual, como también aquellos que requieren una atención más puntualizada.

Además, se observa gran cantidad de equipos (43%) que no necesitan ser inspeccionados hasta intervalos máximos de 12 años, pudiendo operar durante tres paradas sucesivas sin necesidad de inspeccionarlos.

### 3.3 INTERVALO ENTRE INSPECCIONES

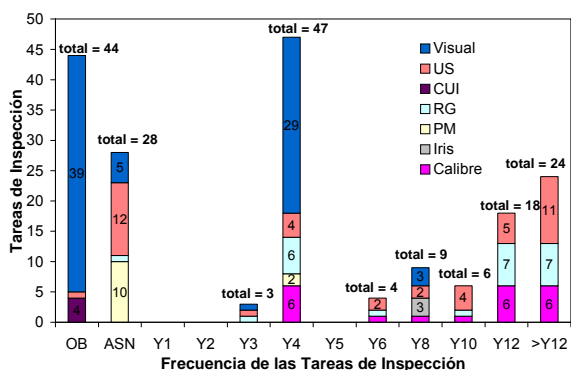
Las **Figuras 6** y **7** muestran la cantidad de tareas de inspección definidas para todas las

combinaciones TAG-Modo de Falla en función de la frecuencia a la que deben realizarse dichas tareas. Las tareas de inspección de la **Figura 6** pueden realizarse “en línea”, mientras de las de la **Figura 7** deben realizarse durante las paradas de la unidad.



**Figura 6** Frecuencia de las tareas de inspección a realizarse en línea.

Las **Figuras 6 y 7** tienen mayor cantidad de combinaciones TAG-Modo de Falla (respecto de la **Figura 5**) debido a que las tareas de inspección se definen para todos los mecanismos de degradación (dependientes del tiempo y no dependientes del tiempo). Además, en general se define más de una tarea de inspección por combinación TAG-Modo de Falla.



**Figura 7** Frecuencia de las tareas de inspección a realizarse durante las paradas.

En las abscisas, la sigla OB ‘Oportunidad Base’, significa que la inspección debe realizarse cada vez que se tenga la oportunidad. La sigla ASN, ‘As Necessary’, significa que la inspección debe

realizarse cuando sea necesario (por ejemplo, “medir con ultrasonido sólo si la inspección visual indica daño en la pintura”).

La sigla CUI hace referencia a las diferentes estrategias de inspección asociadas a este mecanismo. Se ha convenido agrupar todas ellas en OB debido a que las frecuencias de inspección resultantes para cada componente son variables, dependiendo de los resultados de la última inspección.

Al comparar las **Figuras 5 y 7**, se observa que en la **Figura 7** se tiene mayor cantidad de inspecciones que deben realizarse cada 4 años y menor para intervalos mayores que 12 años. Este hecho tiene principalmente 2 contribuciones. La primera de ellas proviene de los equipos que están pintados en su interior, cuyas velocidades de corrosión han resultado ser bajas por el efecto de la pintura. Esto da como consecuencia períodos máximos entre inspecciones mayores que 12 años. Sin embargo, la pintura dura mucho menos que ese tiempo, por lo que debe inspeccionarse visualmente cada 4 años para comprobar su estado. En caso de que esta inspección visual indique que la pintura se encuentra deteriorada, es necesario medir el espesor del componente. Esto da origen a las 12 inspecciones ASN por ultrasonido que se observan en la **Figura 7**. La segunda contribución proviene de algunos equipos que tienen máximos intervalos entre inspecciones iguales a 5, 6 y 7 años (ver **Figura 5**), los cuales se decidió inspeccionarlos cada 4 años con la finalidad de que las inspecciones se realicen en las paradas generales de la unidad.

En la **Figura 7** se observan 42 tareas de inspección que deben realizarse con frecuencias mayores o iguales que 12 años, lo cual se debe a que los TAGs correspondientes poseen baja criticidad y alto índice de confianza. Esto resulta en una gran optimización de las tareas de inspección, centrándose las mismas en los TAGs de mayor criticidad y sin malgastar recursos en componentes que no necesitan ser inspeccionados en todas las paradas. Por otro lado, existen 39 inspecciones visuales OB, es decir, cada vez que se tenga la oportunidad, sólo para tener mayor tranquilidad de que el equipo se encuentra en buenas condiciones.

Por último, si se suma la frecuencia de inspección (**Figuras 6 y 7**) a la fecha de la última inspección de cada combinación TAG-



Modo de Falla, se obtiene la fecha de la *próxima* inspección. De esta forma, es posible obtener una lista de componentes con las fechas de las próximas inspecciones, junto con la técnica y mecanismo de degradación a inspeccionar.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se concluye que la metodología S-RBI reemplaza por completo las inspecciones basadas en el tiempo.
- La metodología permite identificar componentes de mayor criticidad, concediéndoles mayor atención. Por otro lado, la metodología también identifica componentes de criticidades despreciables, cuyos períodos de inspección resultan ser mayores que los habituales. De esta forma, se optimizan las tareas de inspección.
- La metodología permite elaborar, previo a la parada, una lista de componentes que necesitan ser inspeccionados, con la correspondiente técnica de inspección, alcance, etc. Es decir, es posible realizar con anterioridad una preparación y planificación de las tareas de inspección a realizarse en la parada. Esto conduce a un menor tiempo de paradas.
- El tiempo entre paradas puede ser mayor, ya que un análisis detallado por componente incrementa la confiabilidad del mismo. Además, con el uso de la metodología y las inspecciones subsiguientes, se obtienen mayores índices de confianza. Esto se traduce en mayores intervalos entre inspecciones. En un futuro, es posible obtener frecuencias de tareas de inspección tales que pueda extenderse el tiempo entre paradas.
- Se obtiene menor cantidad de paradas de emergencias: Esto se debe a que el análisis detallado que se hace por componente permite identificar los mecanismos de daño que actúan sobre el mismo y tomar acciones preventivas antes de que ocurra la falla.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] Shell Global Solutions. SGS Manual: RRM. Version 2. (Confidential)
- [2] API RECOMMENDED PRACTICE 580: Risk-Based Inspection. 1<sup>st</sup> ed, 2000.
- [3] Barrien P. Proceedings of the 53rd Annual Conference & Exposition; 1998 Mar 22-27; California, USA. Houston: Nace International; 1998.
- [4] API PUBLICATION 581: Risk-Based Inspection: Base Resource Document. 1<sup>st</sup> ed, 2000



## **INSTRUCCIONES PARA PUBLICACIÓN**

Los trabajos originales deberán tener una extensión máxima de 10 páginas y los trabajos de revisión una extensión máxima de 25 páginas.

El tamaño de la página debe ser A4

Los márgenes de las páginas deben ser:

Izquierdo = 2cm; Derecho = 2 cm; Superior = 2 cm; Inferior = 2cm.

El párrafo empezara con una sangría de 1 cm, con un tipo de letra Arial de un tamaño de 11 pts.

En la página de la SAM se encuentra la plantilla donde están todos los estilos que deben utilizarse.

Dicha plantilla está realizada con compatibilidad para Word 97-2003 y Word 2007 y puede utilizarse como base del artículo.

### **TITULO (ARIAL 14 NEGRITAS)**

Autor (Arial 10)  
Institución (Arial 10)

### **RESUMEN (ARIAL 11 NEGRITAS)**

*Desarrollo (Arial 11- Italic)*

### **ABSTRACT (ARIAL 11 NEGRITAS)**

*Desarrollo (Arial 11 - Italic)*

## INTRODUCCIÓN (arial, MAYUSCULAS 11 negritas)

La configuración de las columnas es la siguiente: ancho de columna 8,1 cm y espaciado entre columnas es de 0,8 cm

Desarrollo (Arial 11)



Figura 1 (Arial 10 negrita). Desarrollo (Arial 10)

Las imágenes y gráficos deberán tener un ancho de 8 cm

Si se considera que el grafico o figura amerita mayor importancia deberá cambiar de dos columnas a una columna y estar centrado.

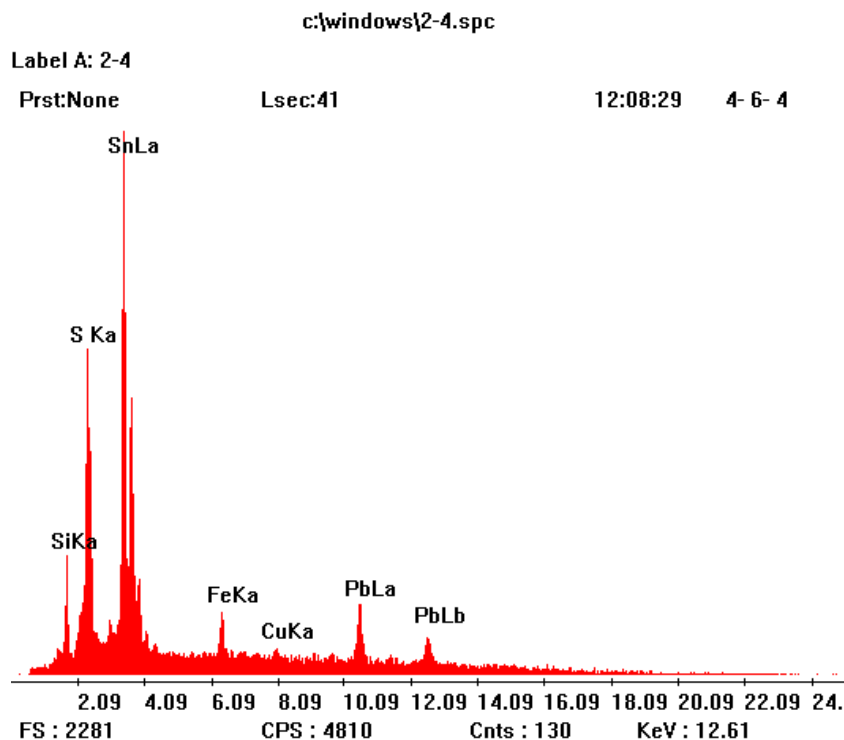


Figura 2 (arial 10 negrita). Desarrollo (arial 10)





Una vez colocada la imagen o grafico se continuara con dos columnas de las mismas características (ancho de columna 8,1 con una separación de 0,8).

Para las tablas se tomarán las mismas indicaciones que para las figuras.

**TABLA I (Arial MAYUSCULAS 11 negrita) Desarrollo (arial 11)**


Las fotos deben ser enviadas en archivos aparte .GIF o .JPG con una resolución de por lo menos 150 ppp

**REFERENCIAS  
(ARIAL 11, MAYUSCULAS, NEGRITAS)**

- [1] Desarrollo (arial 10)
- [2] Formato de viñetas: numeración entre corchetes
- [3] Párrafo sangrías izq. = 0 cm, Sangría francesa en la primera línea = 1 cm
- [4] Título del trabajo, autores, revista, volumen, año, paginas inicial y final.
- [5] Ejemplo:
- [6] Failure investigation and condition assessment using field Metallography, T. Helgesen, A. Tjernaes, G. Heiberg, H. Heier, Engineering Failure Analysis, 12(6) (2005) 974-985.