Universidad del Valle

Propuesta de cambio de atmósfera controlada para un horno continuo de cementación.

Juan David Mosquera García

Universidad del Valle
Escuela de Ingeniería Mecánica
Cali, Colombia
Septiembre de 2024

Propuesta de cambio de atmósfera controlada para un horno continuo de cementación.

Juan David Mosquera García

Documento presentado como requisito para optar por el titulo de
Ingeniero Mecánico

Director Encargado:
Miguel E. Rosillo P. M.Sc.

Universidad del Valle
Escuela de Ingeniería Mecánica
Cali, Colombia
Septiembre de 2024

A Dios quien me ha permitido llegar a este momento y me ha fortalecido, a mi madre y mi hermana quienes han sido mi apoyo más crucial durante esta etapa de mi vida, a mi novia Shanat Sánchez por su compañía y amor en estos últimos tramos, a mis profesores Carlos Herrera, Jairo Valdés y Miguel Rosillo quienes me han guiado en mi rama de aplicación de la ingeniería mecánica, a mis compañeros por ser parte de este camino hacia la obtención del título y a Pola, el ser más fiel.

"La vida es un juego amañado en el que la entropía nos dice que siempre saldremos perdiendo. Lo realmente gracioso es que esta también nos dice que no podemos dejar de seguir jugando".

Parafraseado por Miguel E. Rosillo - 2022

Declaración

Me permito afirmar que he realizado la presente tesis de manera autónoma y con la única ayuda de los medios permitidos y no diferentes a los mencionados en la propia tesis. Todos los pasajes que se han tomado de manera textual o figurativa de textos publicados y no publicados, los he reconocido en el presente trabajo. **Santiago de Cali, 04.09.2024**

AUTOR: Juan David M. García

_____

DIRECTOR: Miguel E. Rosillo

_____

JURADO:

_____

JURADO:

_____

Agradecimientos

Agradezco nuevamente a Dios, este trabajo nunca se hubiese realizado sin su ayuda y la justicia que le dió a este. A mi familia, finalmente son ellos los artífices de quién soy ahora. A mi madre, fuiste tú la inspiración para superarme, a mi hermana por motivarme siempre, a mi novia Shanat por su apoyo incondicional y su ayuda durante todos los problemas. A mi perrita Pola quien siempre me acompañó.

Agradezco a la Universidad del Valle por haberme formado durante estos años de carrera universitaria, tomaron un joven con deseo de aprender y lo formaron como un profesional integro y con hambre de conocimiento.

A la escuela de Ingeniería Mecánica por haberme dado las herramientas con las que enfrentar el campo laboral desde mi profesión, por haberme enseñado que la exigencia lleva a la excelencia.

Al profesor Miguel E. Rosillo P. por haber despertado en mí el interés por las ciencias térmicas desde los cursos de Termodinámica, bases de lo que hoy es mi trabajo de grado. Al profesor Jairo A. Valdés quién desde el comienzo del seminario de investigación vio en mí el potencial para desarrollar un proyecto de grado enfocado en resolver las necesidades de la industria local, a él por toda su gestión y ayuda durante este proceso, mi más sincero agradecimiento. Al profesor Guillermo Jaramillo por haberme hecho participe de múltiples proyectos en los cuales pude aportar a mi comunidad, por haberme dejado aportar a su equipo y por su mentoría y al profesor Carlos Herrera, su mentoría y enseñanzas fueron de gran valor.

A mis compañeros Camilo Veléz, Jean Paul Cacéres y Brayan Cortés, sin ellos este trabajo nunca se hubiese completado, esta será una anécdota para toda la vida; también a todos los demás amigos y compañeros de la carrera, ustedes fueron muchas veces el sustento durante el tramo final, quizá el más amargo de todos. A mi bro David Suárez, dos meses en ColPal y brindaste muchos ánimos para terminar.

Por último pero no menos importante, agradecer a la escuela de Ingeniería de Materiales (EIMAT) y a su director Prof. Dr. Ing. Julio Caicedo por el préstamo de sus instalaciones y equipos sin los cuales este trabajo no hubiese podido desarrollarse.

Resumen

Es bien conocido que dentro de los múltiples tratamientos de cementación, los procesos de atmósfera gaseosa son los más utilizados en la industria, pues es posible contar con los materiales de manera sencilla, práctica y económica para el tratamiento térmico de aceros mejorando su capacidad de soportar esfuerzos. El proceso de cementación puede llevarse a cabo en un horno de atmósfera controlada; en la selección, atmósfera, generación y control se encontrará el poder de gobernar la oxidación superficial del acero, si bien el tratamiento también depende de otros parámetros como temperatura, tiempo de permanencia y tipo de acero. La composición de la atmósfera es fundamental para garantizar la capa superficial con la química deseada. La combustión puede definirse como la combinación química rápida de oxígeno con los elementos carburantes de un combustible. Para este proyecto particular fue necesario caracterizar la atmósfera actual dentro del horno de cementación continua, para lo cual se examinó el proceso de pirólisis del alcohol del grupo C_3 y se determinó la actividad de carbono mediante la dureza de probetas por microindentación. Además, se hicieron las proposiciones pertinentes para una futura configuración o 'Set-Up' de atmósfera endotérmica controlada a partir de la combustión de Metano (CH_4) para la cementación de acero en un horno continuo.

Palabras clave: Combustión, Metano, Cementación, Alcohol, Horno continuo.

Abstract

It is well known that within the multiple carburising treatments, the gas atmosphere processes are the most used in the industry, as it is possible to have the materials in a simple, practical and economical way for the heat treatment of steels, improving their capacity to withstand stresses. The carburising process can be carried out in a controlled atmosphere furnace; in the selection, atmosphere, generation and control will be found the power to govern the surface oxidation of the steel, although the treatment also depends on other parameters such as temperature, residence time and type of steel. The composition of the atmosphere is critical to ensure the surface layer has the desired chemistry. Combustion can be defined as the rapid chemical combination of oxygen with the fuel elements of a fuel. For this particular project it was necessary to characterise the current atmosphere inside the continuous carburising furnace by examining the pyrolysis process of the C_3 group alcohol and determining the carbon activity by microindentation hardness of specimens. Furthermore, relevant propositions are made for a future configuration or 'Set-Up' of a controlled endothermic atmosphere from Methane (CH_4) combustion for steel carburising in a continuous furnace.

Keywords: Combustion, Methane, Carburazing, Alcohol, Continuous furnace.

Contenido

Declaración iv

Agradecimientos v

Resumen vi

Lista de figuras x

1. Introducción 2
1.1. Planteamiento del problema: . . . 2
1.2. Objetivos: . . . 3
1.2.1. Objetivo General . . . 3
1.2.2. Objetivos específicos . . . 3
1.3. Impacto General . . . 4
1.4. Antecedentes . . . 4
1.5. Estado del arte . . . 6
1.6. Marco Teórico . . . 7
1.6.1. Proceso de Carburización o Cementación . . . 7
1.6.2. Caso de difusión de una capa superficial . . . 9
1.6.3. Atmósferas Carburizantes . . . 10
1.6.4. Cinética Química de la reacción de un alcohol del grupo C_3 . . . 12
1.6.5. Acerca de la Pirólisis . . . 13
1.6.6. Balanceo de la ecuación de un alcohol del grupo C_3 . . . 14
1.6.7. Pirólisis de un alcohol del grupo C_3 . . . 14
1.6.8. Ecuaciones de gobierno para transferencia de masa . . . 16
1.6.9. Mezclas de Gases . . . 17
1.7. Contextualización . . . 19
1.7.1. Acerca del horno . . . 19
1.7.2. Acerca del proceso . . . 20

2. Metodología 22

3. Caracterización de la atmósfera actual 23
3.1. Cálculo del tiempo necesario para alcanzar la austenización de los ejemplares en el horno . . . 23
3.2. Validación analítica de las reacciones cinéticas esperadas de la pirólisis actual de un alcohol del grupo C_3 . . . 26
3.2.1. Caracterización del alcohol usado en la mezcla . . . 27

3.2.2. Descomposición Unimolecular o 'Cracking' . . . 28
3.3. Adición de Nitrógeno para la purga del horno . . . 30
3.4. Caracterización del proceso de generación de la atmósfera mediante simulación en ANSYS Chemkin . . . 31
3.5. Caracterización del proceso de generación de la atmósfera de carburización mediante mediante simulación en CANTERA . . . 36
3.6. Potencial de carbono de la atmósfera mediante pruebas de microindentación para la elaboración de un perfil de durezas . . . 38
3.6.1. Preparación de la muestra de tornillos . . . 38
3.6.2. Toma de datos experimentales . . . 40
3.6.3. Procesamiento de Datos y realización de perfiles de dureza . . . 41
3.6.4. Determinación del coeficiente de difusión 'D' . . . 43
3.6.5. Determinación de la actividad y potencial de carbono a partir del procesamiento de datos experimentales . . . 44
3.7. Potencial de carbono de la atmósfera mediante pruebas de dureza superficial con laminillas de hierro (Fe) . . . 46
3.7.1. Obtención de las laminillas y proceso al que fueron sometidas . . . 46
3.7.2. Toma de datos experimentales . . . 47
3.7.3. Determinación del potencial de carbono a partir del procesamiento de datos experimentales . . . 47

4. Caracterización de la reacción de gas metano (CH_4) para la generación de una atmósfera endotérmica 49
4.1. Composición del gas para una atmósfera endotérmica . . . 49
4.1.1. Empleo de gas natural como fuente de metano . . . 49
4.1.2. Gas y Atmósfera endotérmica . . . 50
4.2. Obtención del mecanismo productor de CO a partir del CH_4 . . . 51
4.3. Caracterización del proceso mediante simulación usando un PaSR en ANSYS Chemkin . . . 53

5. Variables de control para la generación de una atmósfera endotérmica a partir del uso de metano 55
5.1. Condiciones del proceso . . . 55
5.2. Catalizador necesario para la producción de una atmósfera endotérmica . . . 56
5.3. 'SetUp' Recomendado . . . 56

6. Conclusiones 60

7. Recomendaciones y Trabajos Futuros 62
7.1. Recomendaciones . . . 62
7.2. Trabajos Futuros . . . 62

Bibliografía 63

Lista de Figuras

1-1. Árbol del Problema. 3
1-2. Espectro de dureza obtenible con determinados procesos de difusión del acero. Tomado de [Carburizing, 1977] 8
1-3. Diagrama Fe-C. Tomado de [Nora Ariadna Pérez, 2015] 9
1-4. Modelo de carburización. Tomado y modificado de [Ivanov et al., 2016] 9
1-5. Categorización de los procesos de difusión según la profundidad típica de capa. Tomado de[Carburizing, 1977] 10
1-6. Curva de Boudouard para equilibrio CO/CO_2. Tomado de [Valencia, 1992] . . . 11
1-7. Diagrama de ruta de reacción para la combustión de un alcohol del grupo C_3. R denota un radical como OH, HO_2 y H. Las vías de baja temperatura se muestran en verde. Tomado de [S. Mani Sarathy, 2014] 12
1-8. Esquema de ingreso de un alcohol del grupo C_3 y nitrógeno de purga al horno junto a sus emisiones a la salida del mismo 13
1-9. Vía de reacción para la producción de CO durante la pirólisis de un alcohol del grupo C_3 (1 % de combustible, 3 atm y 1450 K). Tomado de: [XiaoyuHe, 2022] . 15
1-10.Ruta o 'Pathway' para la producción de CO durante la pirólisis de un alcohol del grupo C_3 Adaptado de Johnson [et. al., 2009]. 15
1-11.Parámetros de Arrhenius seleccionados para el submecanismo cinético de un alcohol del grupo C_3. Tomado de: [Alekseev, 2016] 16
1-12.Punto de rocío para condiciones de equilibrio con acero de distintos contenidos de carbono. Tomado de [Valencia, 1992] 19
1-13.Sección transversal de un sistema completo de autoclave rotativa equipado con un enfriador Whirl-A-Way. Tomado de [Seco/Warwick,] 20

2-1. Actividades realizadas en pro de cumplir con los objetivos específicos planteados para este proyecto 22

3-1. 'Análisis multidimensional de TdeC' para el caso del bolo en el horno de cementación 24
3-2. Analogía entre tacho de ingreso de ejemplares y cilindro corto 25
3-3. Curva T(0,0,t) para la masa de elementos de sujeción con h=300 26
3-4. Proceso que atraviesa el alcohol y la atmósfera en el horno de retorta giratoria. . 27
3-5. Descomposición del alcohol de acuerdo al rendimiento de la reacción. Tomado de [Carlos Bohórquez, 2005] 29
3-6. Composición aproximada de la atmósfera haciendo la analogía con metanol. Adaptado de [B. Eenhofer, 2015] 29

3-7. Composición aproximada de la atmósfera por medio de método gráfico. Adaptado de [Göhring and Luiten, 1980] . . . 30
3-8. Esquema de funcionamiento de un PFR. . . . 31
3-9. Diagrama del proceso para un PFR en ANSYS Chemkin. . . . 32
3-10.Edición de set químico para el alcohol del grupo C_3. . . . 32
3-11.Creación del 'Gas Kinetics Phase Set' . . . 33
3-12.Archivo arrojado por el pre-procesador. . . . 34
3-13.Resultados arrojados por ANSYS Chemkin PRO en un PFR. . . . 35
3-14.Relación a_c vs. C_p. Modificado de de[Torn, 2013] . . . 36
3-15.Gráfico con resultados arrojados por CANTERA. . . . 37
3-16.Resultados arrojados por CANTERA. . . . 37
3-17.Esquema de disposición de los tornillos antes de fundición de la probeta. . . . 39
3-18.Esquema del resultado de encapsulamiento de los especímenes de tornillos. . . . 39
3-19.Imagen del resultado de la fundición de resina con encapsulamiento de los tornillos. 39
3-20.Esquemático de toma de datos en el ejemplar estudiado. . . . 40
3-21.Distancia de los puntos de medición y ubicación de la probeta en el medidor de microindentación. . . . 40
3-22.Probeta ubicada y penetrada por indentador. . . . 41
3-23.Probeta bajo aumento de 100x. . . . 41
3-24.Promedio de perfiles experimentales HV vs. profundidad . . . 42
3-25.Contenido de carbono (%C) en relación con los valores de dureza para cada profundidad. . . . 43
3-26.Ajuste de curva de carbono analítico vs. experimental. . . . 45
3-27.Laminilla de Hierro antes y después a la remoción de su capa de pintura. . . . 46
3-28.Proceso que atraviesan las laminillas antes, durante y después de su paso en el horno de retorta giratoria. . . . 46

4-1. Principio de funcionamiento de un generador endotérmico. . . . 52
4-2. Camino de reacciones o 'Pathway' para la generación de CO a partir de Metano. Tomado de [Herrera Delgado et al., 2022] . . . 52
4-3. Esquema de funcionamiento de un PaSR . . . 53
4-4. Equilibrio químico de los productos de combustión de metano/aire en un PaSR. . 54

5-1. Esquema de funcionamiento de un Endogenerador. Basado en [Carburizing, 1977] 56
5-2. Relación entre mezcla del gas, punto de Rocío y CO_2 en la generación de un endo-atmósfera. Tomado de [Perdomo Aragon, 1990] . . . 58

Lista de Tablas

1-1. Tabla de compuestos químicos y peso molar. 14
1-2. Espesor de capa de cementación en función del calibre 21

3-1. Tabla de medidas para el cálculo de tiempo de austenización del 'Bolo' 25
3-2. Valores usados en los cálculos de tiempo. 25
3-3. Valores usados del NIST en los cálculos estequiométricos. 28
3-4. Datos usados en la simulación 34
3-5. Promedio de HV vs. profundidad 42
3-6. Contenido de Carbono (%C) vs. profundidad 43
3-7. Composición química del alambrón. 44
3-8. Promedio de HRC de las laminillas de hierro colocadas en el horno. 47
3-9. Contenido de Carbono (%C) vs. profundidad 47

4-1. Composición del Gas Natural en Cali. Adaptado de:[del Pilar Galeano, 2002] . . 50
4-2. Datos usados en la simulación. 54

Capítulo 1

Introducción

1.1. Planteamiento del problema:

Cuando se usan agentes de cementación gaseosos el tiempo de permanencia puede variar ampliamente entre veinte minutos hasta varios días. Las atmósferas endotérmicas dependen de los componentes químicos carburizantes y descarburizantes, mientras que la cementación es determinada por la cantidad de carbono (C) en la atmósfera y en la superficie. Se han desarrollado distintas metodologías óptimas en el tratamiento térmico de cementación a través de estrategias que parten del modelamiento de las consecuencias de cada uno de los parámetros principales sobre el transporte de los átomos de carbono [Karabelchtchikova, 2007]. Este estudio debe realizarse ante un horno de atmósfera controlada y producción continua con la finalidad de caracterizar lo que aquí sucede, precisando el potencial de carbono y las condiciones comunes para un posible cambio.

El proceso de cementación es usado en múltiples zonas del mundo ya que en comparación a otros métodos como la carbonitruración, arroja una profundidad de capa afectada mayor en la superficie de la pieza, sin embargo, el gasto energético que implican las altas temperaturas lo ha delimitado a industrias de gran volumen de producción. En Colombia generalmente se fabrican los elementos de fijación de la misma manera que en una industria local estudiada en este trabajo, pasando de un proceso de conformado en frío a tratamientos térmicos para alcanzar los parámetros deseados, sin embargo, el uso de algunos combustibles que en la actualidad debido al comportamiento inflacionario de nuestra economía han encarecido el precio de si mismos, resulta imperativo la búsqueda de alternativas de nuevos compuestos para cementar.[Claudia M. Pinzón B., 2005]

En Cali, en la planta de producción de estos elementos se trabaja con un horno de atmósfera controlada generada por una pirólisis de un alcohol del grupo C_3. Sin embargo, los principios de funcionamiento del horno se desconocen a detalle y en este momento se opera bajo unos parámetros que son invariables debido a la falta de un estudio de las reacciones que ocurren en el proceso químico de combustión. Los gastos energéticos afectan considerablemente los procesos de tratamientos en superficie al buscar alcanzar la temperatura austenítica del material, refiriéndose a un rango de superficie entre los 900° C. La posibilidad de entender el proceso actual y así plantear una mejora viable de las condiciones mediante el cambio de atmósfera, entregando también los parámetros requeridos a un eventual menor costo, resulta una investigación necesaria para la industria.

Conocer los parámetros químicos y termo-mecánicos que influyen en el proceso puede posibilitar una reestructuración del procedimiento y de la metodología de trabajo con el interés de reducir gastos energéticos o costos de materias primas. El metano en lugar del alcohol que se utiliza actualmente ha sido utilizado exitosamente en hornos de cementación a nivel global, entonces, ¿Es pertinente cambiar el combustible utilizado en la generación de la atmósfera por el metano a fin de obtener condiciones óptimas?

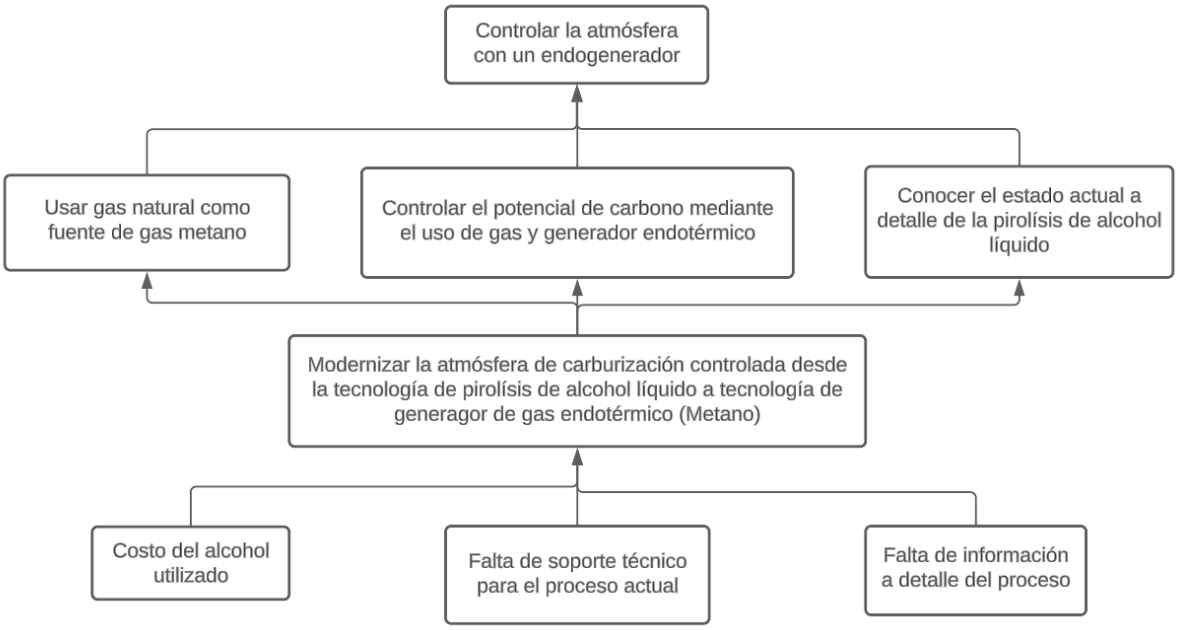


Figura 1-1: Árbol del Problema.

1.2. Objetivos:

1.2.1. Objetivo General

Determinación de la configuración de variables de control para una atmósfera de cementación satisfactoria en un horno continuo disponible de una industria fabricante de elementos de sujeción y fijación utilizando gas metano en reemplazo de propanol líquido.

1.2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar la combustión de propanol y la adición de nitrógeno para la producción de la atmósfera cementante actual.
- Caracterizar la reacción de gas metano para la producción de la atmósfera endotérmica de cementación en el horno disponible.
- Proponer la configuración de las variables de control para la cementación en el horno continuo utilizando una atmósfera controlada endotérmica de gas metano.

1.3. Impacto General

El presente trabajo corresponde a una pequeña pieza dentro del marco de otros proyectos adelantados por la industria para evaluar sus procesos actuales de tratamientos térmicos. La cementación, un procedimiento clave para mejorar las propiedades superficiales de los elementos de fijación y sujeción, la cual enfrenta desafíos considerables debido al alto costo energético asociado con las altas temperaturas necesarias para alcanzar las condiciones austeníticas.

Es por esto que para abordar el problema, el proyecto trata un aspecto crítico: el parcial desconocimiento de los procesos internos actuales en el horno de atmósfera controlada, lo que a su vez limita la optimización de parámetros de operación y en consecuencia, la eficiencia y/o los costos de producción. El aporte de este trabajo consiste en documentar la caracterización de la atmósfera actual y el poner en conocimiento a la industria de los parámetros comúnmente utilizados en la generación de una atmósfera enriquecida en carbono. Se evidenció que la generación de por medio de la utilización del alcohol estudiado no está documentada más que para pruebas de laboratorio y no se define su uso para procesos industriales como es el caso; por esta razón, no solo se contribuye a un mejor entendimiento de las técnicas actuales, sino que también se abre la puerta a la posibilidad de implementar nuevos combustibles que puedan ofrecer las mismas condiciones óptimas a un menor costo, como se suele usar a nivel global.

1.4. Antecedentes

- En el 2016, un equipo de investigadores en la república de Corea [Kim et al., 2016] decidió simular el proceso de carburización llevada a cabo usualmente en los engranajes de la industria automovilística tomando en consideración que este tratamiento térmico es muy valioso para aumentar la resistencia al desgaste de piezas que constantemente están en contacto con otros elementos. Sin embargo, el proceso involucra una interacción compleja entre la difusión de carbono, los cambios micro-estructurales y las propiedades mecánicas, por lo que la simulación les fue una herramienta útil para lograr comprender a detalle el proceso. En este documento se mencionó que se utilizó una simulación basada en elementos finitos (FEM) para resolver la ecuación de difusión del carbono en condiciones de cementación, esta simulación consideró la variación en la **concentración de carbono** y su relación con la **temperatura** y el **tiempo**, los resultados obtenidos de este ejercicio se compararon con datos experimentales disponibles para verificar su precisión.

  Se determinó que el modelo utilizado mediante FEM permitió:

  1. Predecir la concentración de carbono en función del tiempo y la temperatura durante el tratamiento de cementación.
  2. Visualizar los perfiles de carbono y dureza en la superficie y el núcleo de las piezas tratadas.
  3. Ajustar los parámetros de cementación (temperatura, tiempo y atmósfera) para optimizar el proceso.

  Y es de los resultados de este trabajo que se obtuvo un concepto acerca de la posibilidad de implementar simulaciones para reemplazar parte de los ensayos experimentales comúnmente realizados para verificar el estado del tratamiento térmico, reduciendo costos y mejorando la predictibilidad del proceso.

- Los mecanismos fundamentales de carburización y la formación de fases específicas a nivel atómico no están completamente comprendidos, y es debido a este conocimiento limitado que la optimización del tratamiento de piezas y su rendimiento en procesos industriales puede verse afectado; por esto un equipo de académicos chinos [Guo et al., 2024] realizaron en 2024 un estudio para entender claramente cómo los átomos de carbono interactúan con las superficies de hierro y se difunden en el material, así como también, los efectos de las condiciones de reacción **(Temperatura, presión y composición de gases)** en la formación de la capa cementada. Este trabajo empleó el software de libre licenciamiento conocido como Large Scale Atomic/ Molecular Parallel Simulator (LAMMPS) para identificar trayectorias para la absorción y difusión de carbono en diferentes planos cristalinos de hierro; además, realizaron pruebas experimentales como difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para analizar las fases formadas durante la carburización.

  Este trabajo determinó que:

  1. El carbono interactúa fuertemente con las superficies de hierro, prefiriendo ciertos sitios activos.
  2. La difusión de carbono dentro del hierro es un proceso clave que define la velocidad de formación de carburo, asimismo, mostró que la presencia de defectos cristalinos facilita la difusión.
  3. Parámetros clave dentro del proceso de cementación son la temperatura, el tiempo y la composición adecuada de la atmósfera.

- En el año 2002, un grupo de académicos taiwaneses condujeron una investigación acerca del efecto de elementos aleantes en la carburización con acetileno, precisamente un producto gaseoso que se encuentra en la atmósfera actual; en este caso de estudio se tomaron ejemplares de aceros JIS SCM 415, JIS SNCM 220 y AISI 1008 para someterlos a tratamiento de cementación a una temperatura de proceso de entre 900 - 1050 °C y posteriormente realizar metalografías y perfiles de durezas y así comparar los datos con literatura existente y simulaciones. [Liu and Chen, 2003]

  De este trabajo se llegó a las siguientes conclusiones:

  1. Las principales reacciones responsables de la carburización incluyen:

$$CO + Fe \rightarrow C + FeO \tag{1-1}$$

$$C + Fe \rightarrow Fe_3C \tag{1-2}$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \tag{1-3}$$

  2. Los elementos de aleación alteran estas reacciones al cambiar la energía de activación para la absorción y difusión de carbono.
  3. El cromo (Cr), el manganeso (Mn) y el molibdeno (Mo) aumentan significativamente la profundidad y la dureza de la capa carburizada, mientras que el silicio (Si) reduce la formación de cementita (Fe_3C) lo que favorece estructuras más dúctiles.
  4. La composición de la atmósfera y los elementos de aleación determinan la presencia de fases como ferrita, perlita y cementita.

1.5. Estado del arte

- En el 2022, Yan junXue y otros autores evaluaron comparativamente la micro estructura y las propiedades a fatiga del acero para engranajes tras carburación con gas (GC) y carburación a baja presión (LPC). Los resultados mostraron que se encontraron menos carburos y una mayor fracción de austenita retenida (RA) en la capa carburizada de las probetas LPC como consecuencia de la diferente temperatura de enfriamiento. [YanjunXue, 2023]

- En el 2016 A. S. Ivanov realizó un trabajo con la finalidad de la optimización del proceso de carburización en aceros martensiticos de bajo carbono, exponiendo en un horno Ts-75 alrededor de 910° durante cuatro horas con alimentación de benceno; se llegó a un carburado de 0,8 - 1,00 mm. debajo de la capa cementada. El temple afecto considerablemente la estructura y las propiedades. [Ivanov et al., 2016]

- En el 2021, HanDing realizó un sistema de optimización para la predicción de la deformación del tratamiento térmico en el flanco del diente para engranajes cónicos en espiral de aplicaciones aeroespaciales. Una vez carburizado, se aplicó una carga importante que afectó la topografía geométrica del flanco del diente; se realizó la optimización de la deformación del tratamiento térmico mediante la correlación con la configuración de la maquina herramienta [Ding et al., 2021].

- En el 2021, FeiyuZhao y otros autores realizaron la caracterización de la transformación martensítica de austenita retenida con diversa estabilidad y partición de la deformación por tracción de un acero bainítico sin carburos. Se observó una buena ductilidad a la tracción con un alargamiento del 40,8 %, atribuida a la transformación gradual de austenita en martensita [FeiyuZhao, 2021].

- En el 2021, Jiangang Wang, Realizo una simulación que le permitiera verificar el proceso de enfriamiento de carburación basado en el acoplamiento de campos múltiples de temperatura, la difusión y el cambio de fase. Mediante un modelo de elementos finitos en KMatPro, se establecieron la base de datos de propiedades del material del acero experimental, se simuló el proceso de cementado y enfriamiento numéricamente mediante el método de análisis de acoplamiento tridimensional; concluyendo con la mayor dureza de 778,8 HV, una profundidad efectiva de 0,9 mm y la máxima deformación del engranaje de 0,55mm. Los resultados de la simulación estuvieron bastante a la par con los reales, por lo tanto su modelo tiene buena capacidad de predicción [Wang et al., 2021].

- En el 2022 Miles A. Burnett realizó un estudio acerca de la pirolísis de un alcohol del grupo C_3, los experimentos se realizaron en una instalación de compresión rápida para una gama de temperaturas de 965 a 1193 K y presiones de 4,4 a 10,0 atm. La observación de la presencia simultánea de metano y acetona indicaron que la abstracción de átomos de H_2 del 2-propanol por radicales H" y CH_3 también era significativa en todas las condiciones; las concentraciones relativas de metano y acetona indicaron un aumento del canal 2-propanol + $CH3$ a mayor temperatura. [Miles A. Burnett* and Wooldridge, 2022]

- En el 2020, Gianluca Capriolo y Alexander Konnov llevaron a cabo un estudio de la combustión de isómeros de propanol mediante la modelización experimental y cinética del fenómeno, proponiendo un nuevo modelo cinético para la pirólisis y oxidación de alcoholes propílicos junto con nuevas mediciones de LBV realizadas con el método de flujo de calor a T = 343-393 K, P = 1 atm y concentraciones = 0,7-1,4. [Gianluca Capriolo, 2020]

- En 2022, Xiaoyu He y otros autores investigaron las características de autoignición de los isómeros de propanol y butanol en condiciones de dilución pobre para combustión estratificada a baja temperatura encontrando que, el tiempo de retardo de ignición de todos los combustibles depende negativamente de la temperatura, la presión y la relación de equivalencia; a medida que disminuye cualquiera de los tres parámetros, aumenta el tiempo de retardo a la ignición. El orden de reactividad entre los isómeros del butanol es coherente en todas las condiciones investigadas, es decir, n-butanol > isobutanol= 2-butanol > tert-butanol, mientras que el alcohol del grupo C_3 es siempre más reactivo que el isopropanol. Los dos isómeros del alcohol utilizado tienen una reactividad similar a la del iso y el 2-butanol. [XiaoyuHe, 2022]

- En 2017 Shirin Jouzdani y otros autores investigaron los isómeros de un alcohol del grupo C_3 y las escalas de tiempo de ignición y pirólisis, la comparación de los tiempos de retardo de la ignición y los resultados de la pirólisis confirman la mayor reactividad del alcohol del grupo C_3 en comparación con el iso-propanol. El estudio muestra la mayor sensibilidad a la temperatura de la pirólisis del combustible en comparación con la menor sensibilidad a la temperatura de los procesos de ignición, la implicación de esta diferencia es que durante los procesos de ignición, el papel de las reacciones pirolíticas aumenta con el incremento de las temperaturas. [ShirinJouzdani, 2017]

1.6. Marco Teórico

En la siguiente sección se realiza una descripción simple del proceso de carburización y los cambios físico-térmicos que ocurren en los materiales al ser expuesto a una atmósfera de este tipo, los mecanismos de la ecuación diferencial de transferencia de masa, así como también los conceptos relacionados a la pirólisis de un alcohol del grupo C_3.

1.6.1. Proceso de Carburización o Cementación

El porcentaje de carbono y la dureza de un acero son proporcionales entre sí, este porcentaje suele ser manipulado superficialmente en una pieza para desarrollar propiedades dúctiles en el núcleo y aumentar la resistencia a la fatiga y al desgaste en su exterior. Después de la cementación, la capa externa cuenta con un alto contendido de carbono y el corazón de la pieza con la composición inicial, por esto es posible obtener una dureza alta en la periferia y una mayor tenacidad en su núcleo, pero como la cementación sola no logra darle estas características al material, es necesario realizar unos tratamientos térmicos adecuados como el temple y el revenido (Esta dupla es conocida también como **Bonificado**).
Para este fin se debe exponer el acero de bajo carbono a una atmósfera cementante, la cual se consigue mediante un horno que maneja temperaturas entre los 700° y 950° C. Este valor se define según el contenido de carbono de la pieza y su correspondiente temperatura de austenización; la cual está ligada a la dureza que puede alcanzar un material una vez realizado el temple. Este proceso permite al carbono ubicarse al interior de la estructura cristalina del acero y homogeneizarse en la capa penetrada, el carbono cabrá entre los espacios que se encuentran entre los átomos de hierro (Fe) creando una solución solida de inserción [Pérez Patiño, 1996].

La cementación depende en un horno del potencial de carbono, temperatura y tiempo.; la captura de carbono en el acero está ligada en cambio al coeficiente de transferencia de masa y

la difusividad de carbono del material. El gas natural o gas de alumbrado no puede ser empleado por sí solo como agente cementante puesto que se obtienen resultados bastante irregulares, por una parte por la variación de composición de estos gases y por otra, debido a que este suele formar un depósito de hollín sobre las piezas, lo que termina dificultando la penetración de carbono; en cambio, si se puede utilizar para la preparación de la atmósfera carburante. [Barreiro, 1998]

Las atmósferas en este proceso se preparan empleando un gas portador o de relleno y un gas activo o carburante. Como gas de relleno se usa un gas combustible, casi totalmente quemado para eliminar elementos indeseados como tioles, luego, este gas se regenera (Aumentando su porcentaje de CO y H_2) al ponerlo en contacto con un catalizador y es allí cuando recibe el nombre de gas **endotérmico**. Una composición normal de gas portador es la siguiente: CO= 20 %, H_2= 39 %, H_2O=0,25 %, CH_4= 0,70 %, CO_2 trazas y N_2=40 %.[Barreiro, 1998].

En la atmósferas se encuentran dos tipos de agentes: Carburizantes (Como el CO y el CH_4) y descarburizantes (CO_2, H_2O); la presencia de gases como el CO_2 puede controlarse hasta una temperatura de cementación propia del acero, sin embargo; en caso de estar afectando de alguna forma la reacción de transferencia de carbono será necesario aumentar el uso del CO [Carburizing, 1977].

En la siguiente figura se presenta un diagrama de espectros de dureza esperadas de acuerdo a diferentes tipo de tratamientos térmicos dados a un acero. Refiérase a **1-2**

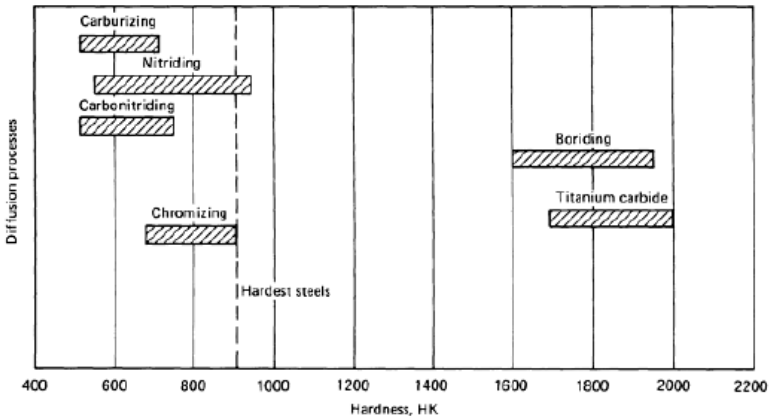


Figura 1-2: Espectro de dureza obtenible con determinados procesos de difusión del acero. Tomado de [Carburizing, 1977]

De la figura anterior, se evidencia que el proceso estudiado en este documento debe entregar durezas de entre 500 y 700 Knoop (HK), lo que debe ser guía acerca de la realización satisfactoria del proceso o no. El diagrama Fe-C Fig. **1-3** muestra que la máxima solubilidad del carbono en la austenita está en el rango entre 0.8 % en la temperatura eutectoide y alrededor de 2 % en la temperatura eutéctica. Aunque los elementos aleantes reducen la solubilidad del carbono, cantidades más que suficientes de C pueden introducirse dentro de la austenita en un acero al carbono sin alear o aleado por cementación para producir martensita después del temple.

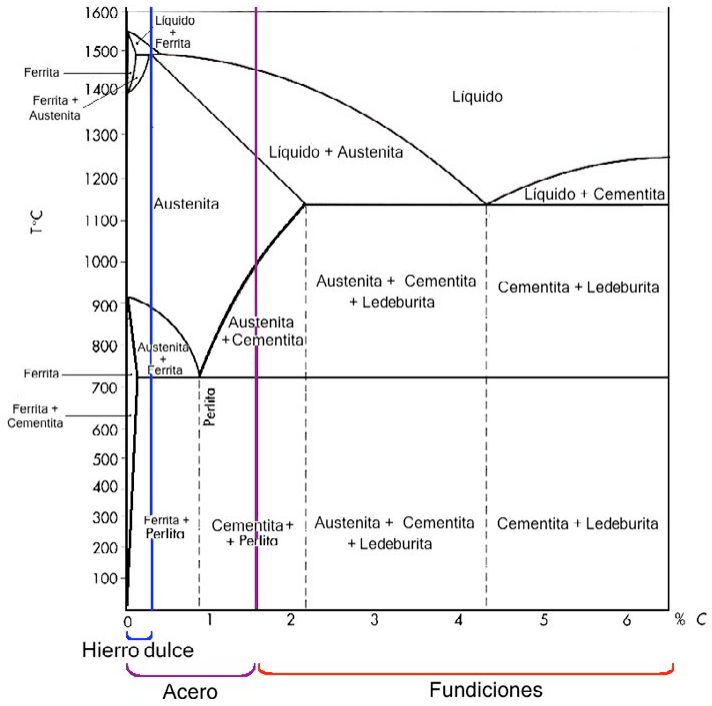


Figura 1-3: Diagrama Fe-C. Tomado de [Nora Ariadna Pérez, 2015]

1.6.2. Caso de difusión de una capa superficial

Cuando la difusión empieza y el CO interactúa con la superficie, es la difusividad del carbono un factor que puede afectar este proceso; esta interacción (CO/Superficie) será tratada como un problema de difusión de única dimensión para un medio semi-infinito ya que es un proceso lento y llega solo hasta una capa de poco espesor en la superficie [Dantzig and Tucker, 2001]. Las condiciones de frontera se expresan de la siguiente forma:

$$C(x = 0, t) = C_f \tag{1-4}$$

$$C(x \to \infty, t) = C_0 \tag{1-5}$$

$$C(x, t = 0) = C_0 \tag{1-6}$$

Donde: C es la concentración del soluto, C_f Carbón en la superficie, C_0 Carbón inicial. Ver Fig. 1-4.

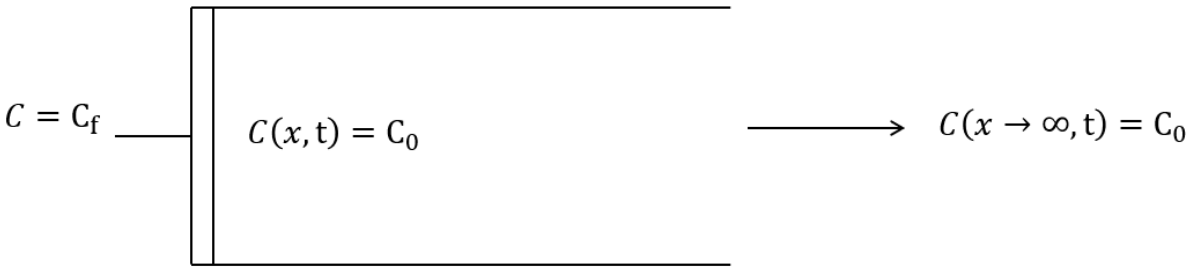


Figura 1-4: Modelo de carburización. Tomado y modificado de [Ivanov et al., 2016]

Teniendo una ecuación de la forma de la Ley de Fick 1-7:

$$\frac{\partial_c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1-7}$$

La cual se puede solucionar como si fuese un problema de conducción de calor. Véase Eq. 1-8.

$$C(x,t) = c_1 + c_2 erf(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}) \tag{1-8}$$

Y evaluando las constantes C_1 y C_2 con la aplicación de las condiciones de frontera, se llega a la solución 1-9:

$$C - C_f = (C_0 - C_f) erf(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}) \tag{1-9}$$

De este desarrollo se conoce que para un gradiente de concentración, el átomo de carbono cuenta con múltiples sitios para ubicarse lo que a su vez mejora la difusión. Este proceso se ve afectado por interacciones atómicas, que en caso de ser positivas, los átomos de soluto tienden a atraer átomos de carbono intersticiales [Mizutani, 2010] lo que disminuye el coeficiente efectivo de difusión de carbono.

Una forma de caracterizar los procesos difusivos, es mediante la profundidad típica de capa, Ver Fig. **1-5**, de esta figura se puede esperar que las piezas sometidas a proceso de cementación, cuenten con un espesor de capa cementada mayor a 10 micras.

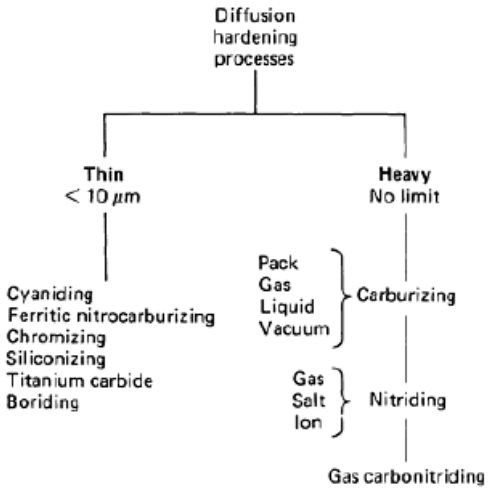


Figura 1-5: Categorización de los procesos de difusión según la profundidad típica de capa. Tomado de[Carburizing, 1977]

1.6.3. Atmósferas Carburizantes

Para la combustión completa del alcohol estudiado y partiendo de su composición química, se obtiene la ecuación 1-10:

$$2C_3H_7OH + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 8H_2O \tag{1-10}$$

Definida como la combinación química entre el oxigeno y las sustancias que generan la combustión (en este caso el hidrógeno junto al carbono) el objetivo de esta reacción es liberar la mayor cantidad de calor y minimizar las perdidas por imperfecciones. Las actividades de oxigeno e hidrógeno en la atmósfera no son objeto de análisis para este trabajo; no obstante, se

sabe que exponen al material a un riesgo de oxidación de los elementos aleados y a la captación de hidrógeno. Una vez establecidos los agentes carburizantes y descarburizantes, el porcentaje de c/u determinará el potencial de cementación. En una atmósfera carburante ocurrirán tres reacciones que determinan la tasa de transferencia del carbón.

$$2CO \leftrightarrow C_{Fe} + CO_2 \tag{1-11}$$

$$CH_4 \rightarrow C_{Fe} + 2H_2 \tag{1-12}$$

$$CO + H_2 \leftrightarrow C_{Fe} + H_2O \tag{1-13}$$

Atmósfera Deseada

La atmósfera requerida puede ser generada por diferentes medios ya que siempre se podrá obtener un equilibrio entre CO/CO_2 con el carbono de la austenita, un exceso de CO producirá carburización mientras que una alta presencia de CO_2 causará descarburización e incluso oxidación en concentraciones altas. En las atmósferas de los hornos siempre habrá vapor de agua debido a los productos de combustión y de la misma atmósfera circundante, la concentración de este compuesto se podrá expresar mediante H_2O/H_2 en el gas o comúnmente por el punto de rocío.

Véase la fig. **1-6** de la curva para lograr un equilibrio entre descarburización y carburización (Cementación):

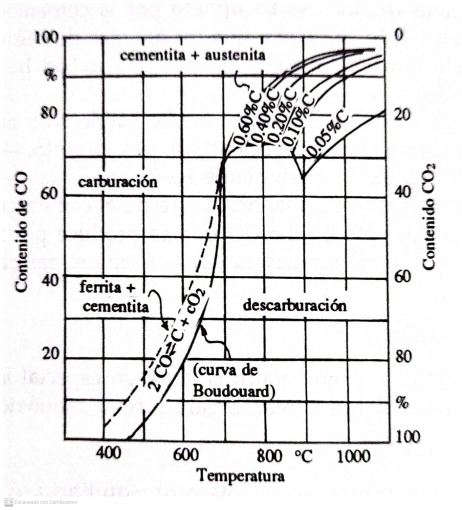


Figura 1-6: Curva de Boudouard para equilibrio CO/CO_2. Tomado de [Valencia, 1992]

De esta ilustración se entiende que para lograr una carburización efectiva en el rango de temperaturas que maneja el caso estudiado, la concentración de CO deberá ser mayor aprox. al 70 % para lograr estar en la zona deseada.

Función de los gases en la carburización

Si bien el alcohol estudiado contiene carbono, por sí solo no puede actuar como un agente carburante, ya que no lo libera en forma gaseosa, por esto es necesario transformarlo en un compuesto que contenga carbono en unión simple para que pueda cumplir su función y generar el

gas deseado para proceso de cementación. Para entender mejor su papel es importante mencionar que existen dos tipos de gases en las atmósferas carburantes, lo cual se explicará en la siguiente sección:

- **Gas Portador:** Se genera a través de la combustión incompleta de hidrocarburos y es importante llevar a cabo una revisión exhaustiva de sus componentes químicos para evitar efectos no deseados como la oxidación.
- **Gas Carburante:** Es el producto utilizado para lograr un porcentaje de carbono constante durante el proceso, este se añade en proporción adecuada al gas portador mencionado anteriormente.

1.6.4. Cinética Química de la reacción de un alcohol del grupo C_3

En este caso, la atmósfera controlada se genera en un horno continuo de retorta giratoria trabajando por encima de la presión atmosférica, el objetivo es fabricar una gran cantidad de piezas y para lograr esto, se hace uso de un sistema de inyección de alcohol atomizado dentro del crisol.

Los dos isómeros del alcohol del grupo C_3 son n- e iso-, estos combustibles han recibido poca atención por parte de la comunidad de química de combustión, lo que genera pocos estudios de modelos experimentales y cinéticos disponibles en la literatura, sin embargo, para el caso de la pirólisis se mencionan los modelos más pertinentes en la sección 1.6.7. Esta falta de datos de combustión, junto con la escasez de estudios de coeficientes de velocidad cinéticos así como de la mecánica fundamental requieren de constantes analogías con compuestos similares, no obstante, un esquema de reacción general para este ustible se presenta en la Fig. **1-7**

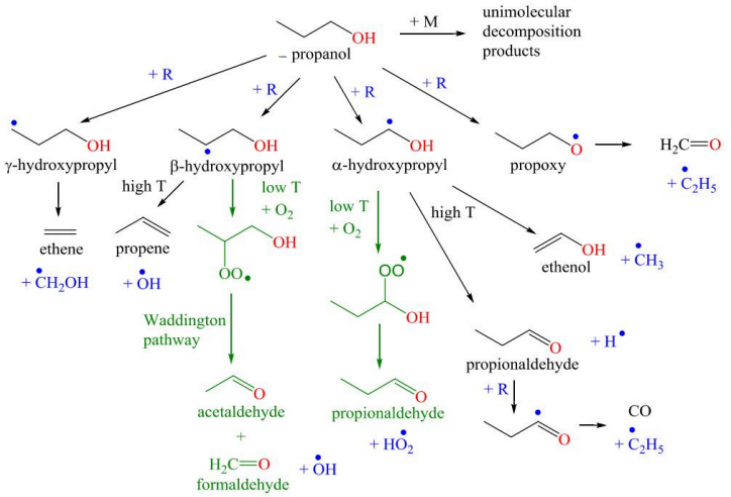


Figura 1-7: Diagrama de ruta de reacción para la combustión de un alcohol del grupo C_3. R denota un radical como OH, HO_2 y H. Las vías de baja temperatura se muestran en verde. Tomado de [S. Mani Sarathy, 2014]

Con el creciente interés en los alcoholes con más de dos átomos de carbono como el usado en el proceso, la comunidad científica se ha visto atraída al estudio de este compuesto. En un reciente estudio [Wei Li, 2019] se llegó a la presentación de un modelo cinético partiendo de las

conclusiones a las que llegó Sarathy et al. en el 2014 [S. Mani Sarathy, 2014]; todo esto considerando que las mediciones experimentales de las reacciones involucradas en el sub-mecanismo de reacción son deficientes en comparación con lo estudiado para el etanol y butanol.

1.6.5. Acerca de la Pirólisis

Tipos de Combustión.

Para ver la cinética química de lo que sucede en el horno, es necesario conocer los tipos de combustión que ocurren, así cómo las propiedades de la atomización.

- **Combustión Completa:** Se refiere a la reacción donde un combustible se quema en presencia adecuada de oxígeno, produciendo dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) como subproductos. En este tipo de reacción, el agregado se quema por completo, sin dejar rastros de carbono o compuestos no quemados. Este proceso es muy valioso en situaciones donde se desea una eficiencia energética óptima y una emisión de contaminantes mínima.
- **Combustión Incompleta:** Se habla de la reacción donde no hay una suficiente cantidad de Oxígeno (O_2) disponible en la atmósfera durante la combustión, lo que puede dar lugar a la creación de subproductos el monóxido de carbono (CO) y otros compuestos orgánicos volátiles.

Modos de la combustión:

- **Combustión con flama:** Es el más conocido y consiste en la liberación de energía en forma de flama de algunas partículas excitadas por el intenso calor de la propia reacción de combustión.
- **Combustión sin flama:** El fenómeno se produce cuando la temperatura del combustible está por encima del punto de ignición o, en general, por encima de 750°C. En estas condiciones, si el agregado se inyecta directamente en el horno a determinados niveles de turbulencia/velocidad y se pasa por alto el mezclador con aire de combustión, se genera una reacción de oxidación que no se produce en el rango visible, pero que sigue produciendo energía térmica. [Turns, 2006]

Una contextualización del proceso el cual atraviesan los tornillos a carburar se muestra en la figura **1-8**

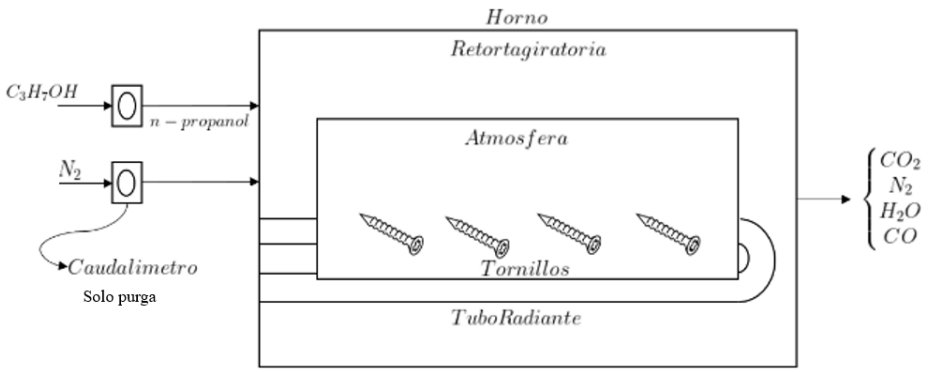


Figura 1-8: Esquema de ingreso de un alcohol del grupo C_3 y nitrógeno de purga al horno junto a sus emisiones a la salida del mismo

1.6.6. Balanceo de la ecuación de un alcohol del grupo C_3

Se descompondrá un alcohol del grupo C_3 en productos incompletos como el monóxido de carbono (CO) y el carbono (C). La ecuación química para el caso de la combustión completa del alcohol y su balance molar sería, como en la eq. 1-14

$$C_3H_7OH + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \tag{1-14}$$

Para el balance másico por su parte, conociendo el peso molar de los componentes, los cuales encontramos en la tabla **1-1**.

Compuesto Químico	Peso Molar
C_3H_7OH	60
CO_2	44
O_2	32
H_2O	18
CO	28

Tabla 1-1: Tabla de compuestos químicos y peso molar.

Como resultado, el balance a ambos lados debería ser: 1-15

$$60 + 144 \rightarrow 132 + 72 \tag{1-15}$$

Sin embargo y como en el horno mencionado, pueden presentarse insuficiencias de oxígeno por el deseo de evitar la oxidación de los elementos metálicos, en ese caso ocurre una combustión incompleta, entonces el balance deriva en: 1-16

$$C_3H_7OH + 3O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2O \tag{1-16}$$

Esto ocurre gracias a la ausencia de oxígeno necesario para la combustión completa, produciéndose entonces la generación de hollín que se nota físicamente en forma de partículas negras expulsadas en el horno, por lo tanto, el resultado del balance molar de la combustión incompleta del alcohol podrá modelarse mediante la ecuación 1-16 anteriormente enseñada, en esta ecuación se observa la formación de monóxido de carbono en vez de dióxido de carbono como en 1-10.

1.6.7. Pirólisis de un alcohol del grupo C_3

La pirólisis es una degradación térmica de una sustancia cuando se encuentra en ausencia de oxigeno, es decir, una descomposición mediante energía térmica (Calor) sin producirse algunas reacciones presentes en la combustión, este proceso incluye un cambio en la composición química del elemento usado. Los productos de pirólisis siempre producen gases sólidos (Carbón vegetal, biocarbón), líquidos y no condensables (H_2, CH_4, $CnHm$, CO, CO_2 y N). El CO surge de la pirólisis del alcohol como resultado de una cadena de reacciones, la figura **1-9** se basa en los modelos cinéticos químicos de Sarathy y Johnson [XiaoyuHe, 2022]. Mientras que para la producción de CO a partir de la pirólisis de este alcohol, se pueden toman en cuenta las rutas o 'Pathways' mostradas en la figura **1-10**

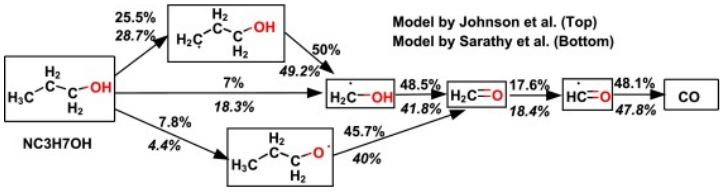


Figura 1-9: Vía de reacción para la producción de CO durante la pirólisis de un alcohol del grupo C_3 (1 % de combustible, 3 atm y 1450 K). Tomado de: [XiaoyuHe, 2022]

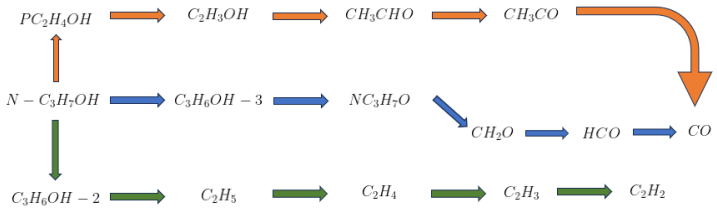


Figura 1-10: Ruta o 'Pathway' para la producción de CO durante la pirólisis de un alcohol del grupo C_3 Adaptado de Johnson [et. al., 2009].

Para el $n-C_3H_7OH$, la abstracción directa de Hidrógeno por el átomo de H se produce a través de tres canales:

$$n-C_3H_7OH+H \rightarrow n-C_3H_7O+H_2 \tag{1-17}$$

$$n-C_3H_7OH+H \rightarrow n-C_3H_6OH+H_2 \tag{1-18}$$

$$n-C_3H_7OH+H \leftrightarrow n-C_3H_6OH+H_2 \tag{1-19}$$

Las expresiones de las constantes de velocidad relacionadas con la abstracción de H del grupo grupo hidroxilo, así como desde el grupo CH_3 se tomaron de estudio experimental y teórico sobre el C_2H_5OH [Alekseev, 2016]. Se presenta a continuación, la tabla de Parámetros de Arrhenius seleccionados para el submecanismo cinético de un alcohol del grupo C_3. Unidades: A: cm^3 mol^-1 s^-1 , Ea: cal mol^-1 , T: K. Ver Fig. **1-11**

No	Reaction	A	n	E_a
Hydrogen abstraction				
77	$iC_3H_7OH + OH \rightleftharpoons iC_3H_7O + H_2O$	5.88E+02	2.82E+00	−5.85E+02
78	$iC_3H_7OH + OH \rightleftharpoons tC_3H_6OH + H_2O$	1.81E+03	2.89	−261 1.0
79	$iC_3H_7OH + OH \rightleftharpoons iC3H_6OH + H_2O$	4.62E+00	3.70	−2946.0
80	$iC_3H_7OH + H \rightleftharpoons iC_3H_7O + H_2$	9.45E+02	3.14E+00	8.70E+03
81	$iC_3H_7OH + H \rightleftharpoons tC_3H_6OH + H_2$	2.30E+05	2.72	6260.0
82	$iC_3H_7OH + H \rightleftharpoons iC3H_6OH + H_2$	5.31E+04	2.81E+00	7.50E+03
83	$iC_3H_7OH + O_2 \rightleftharpoons iC_3H_7O + HO_2$	1.00E+13	0.00E+00	5.634E+04
84	$iC_3H_7OH + O_2 \rightleftharpoons tC_3H_6OH + HO_2$	7.00E+12	0.00E+00	4.37E+04
85	$iC_3H_7OH + O_2 \rightleftharpoons iC3H_6OH + HO_2$	4.20E+13	0.00E+00	5.20E+04
86	$iC_3H_7OH + HO_2 \rightleftharpoons iC_3H_7O + H_2O_2$	2.50E+12	0.00	24,000.0
87	$iC_3H_7OH + HO_2 \rightleftharpoons tC_3H_6OH + H_2O_2$	1.25E-05	5.26	7468.0
88	$iC_3H_7OH + HO_2 \rightleftharpoons iC3H_6OH + H_2O_2$	2.26E-02	4.52	13,850.0
89	$iC_3H_7OH + O \rightleftharpoons iC_3H_7O + OH$	1.46E-03	4.73E+00	1.73E+03
90	$iC_3H_7OH + O \rightleftharpoons tC_3H_6OH + OH$	1.45E+05	2.47E+00	8.76E+02
91	$iC_3H_7OH + O \rightleftharpoons iC3H_6OH + OH$	9.70E+02	3.23	4660.0
94	$iC_3H_7OH + CH_3 \rightleftharpoons iC_3H_7O + CH_4$	2.040E+00	3.57	−7721.0
93	$iC_3H_7OH + CH_3 \rightleftharpoons tC_3H_6OH + CH_4$	9.56E−04	4.97	5710.0
94	$iC_3H_7OH + CH_3 \rightleftharpoons iC3H_6OH + CH_4$	9.97E−12	7.05E+00	8.94E+03
95	$iC_3H_7OH + CH_3O \rightleftharpoons tC_3H_6OH + CH_3OH$	4.34E+11	0.00E+00	6.46E+03
96	$iC_3H_7OH + CH_3O \rightleftharpoons iC3H_6OH + CH_3OH$	3.00E+11	0.00E+00	7.00E+03
97	$iC_3H_7OH + CH_3O_2 \rightleftharpoons tC_3H_6OH + CH_3O_2H$	2.80E+12	0.00E+00	1.49E+04
98	$iC_3H_7OH + CH_3O_2 \rightleftharpoons iC3H_6OH + CH_3O_2H$	1.68E+13	0.00E+00	2.04E+04
Unimolecular decomposition				
99	$iC_3H_7O + H \rightleftharpoons iC_3H_7OH$	1.00E+14	0.00E+00	0.00E+00
100	$tC_3H_6OH + H \rightleftharpoons iC_3H_7OH$	4.00E+13	0.00E+00	0.00E+00
101	$iC_3H_6OH + H \rightleftharpoons iC_3H_7OH$	4.00E+13	0.00E+00	0.00E+00
102	$iC_3H_7OH (+M) \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2O (+M)$	5.00E+13	0.00E+00	6.80E+04
	Low P limit	4.82E+94	−22.464	8.35E+04
	Troe a = 2.8246e-04	T_3= 362	T_1= 1.29E+04	T_2= 4.49E+03
103	$iC_3H_7OH (+M) \rightleftharpoons CH_3 + SC_2H_4OH (+M)$	1.35E+24	−2.27E+00	8.70E+04
	Low P limit	2.85E+69	−1.49E+01	9.47E+04
	Troe a = 0.336	T_3=775	T_1=9.68E+09	T_2=8.21E+09
104	$iC_3H_7OH (+M) \rightleftharpoons iC_3H_7 + OH (+M)$	6.43E+22	−1.865	9.62E+04
	Low P limit	1.90E+78	−17.503	1.08E+05
	Troe a = 8.6766e−05	T_3=2.93E+02	T_1=1.97E+04	T_2=1.67E+03

Figura 1-11: Parámetros de Arrhenius seleccionados para el submecanismo cinético de un alcohol del grupo C_3. Tomado de: [Alekseev, 2016]

1.6.8. Ecuaciones de gobierno para transferencia de masa

Cuando dos materiales solubles se encuentran en contacto, estos tenderán a mezclarse debido al efecto de la difusión molecular. Considérese dos cantidades de sustancia distintas, nombradas A y B, siendo A el soluto y B el solvente, definimos la concentración de masa $\hat{C}_A$ como la cantidad de masa de la especie A por unidad de volumen de la mezcla. La concentración de masa $\hat{C}_A$ y la fracción másica C_A se encuentra correlaciones mediante la siguiente expresión, 1-20:

$$C_A = \frac{\hat{C}_A}{\rho} \tag{1-20}$$

La ecuaciones de balance para el no. de especies puede ser obtenida de forma similar a la derivación de las ecuaciones usuales de conservación de masa, momentum y energía. Considérese un material de Volumen V con una superficie S y un vector unitario $\mathbf{n}$ en la superficie. La especie A atraviesa la superficie S por difusión en relación con el material circundante. Denotamos el flujo difusivo como $\hat{\mathbf{J}}$ $[kg/m^2 \cdot s]$ y la tasa de producción de la especie A como $\hat{R}$ $[kg/m^3 \cdot s]$, usando el teorema de transporte de Reynolds, la ecuación de balance para la especie A es:

$$\frac{d}{dt}\int_V \hat{C}_A dt = -\int_S \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{n}\, dS + \int_V \hat{R}_A\, dV \tag{1-21}$$

Usando el teorema de la divergencia de Gauss:

$$\int_V \frac{DC_A}{Dt} dt = -\int \nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}\, dV + \int_V \hat{R}_A\, dV \tag{1-22}$$

La ecuación 1-22 puede ser reescrita en sus forma diferencial:

$$\frac{DC_A}{Dt} = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}} + R_A \tag{1-23}$$

Para un sistema termodinámico de múltiples componentes existe un gradiente de concentraciones, desde zonas de alta concentración hasta zonas de baja concentración, y será la misma difusión la encargada de llevar todo el sistema hasta su estado de equilibrio, con una distribución de especies uniforme. Con el objetivo de cerrar el problema, es necesario contar con una ley

constitutiva que relaciones el flujo másico $\hat{\mathbf{J}}$ y la concentración másica $\hat{C}_A$. Esta relación es descrita por la ley de Fick, la cual establece que la tasa de transporte de especies $\hat{\mathbf{J}}$ es proporcional al gradiente de concentración local:

$$\hat{\mathbf{J}} = -D_{AB}\nabla \cdot \hat{C}_A \tag{1-24}$$

Donde D_{AB} es el coeficiente de difusión del soluto A en el solvente B. Reemplazando la ecuación 1-24 en 1-23:

$$\frac{DC_A}{Dt} = \nabla \cdot (D_{AB}\nabla \cdot \hat{C}_A) + R_A \tag{1-25}$$

Se obtiene finalmente la ecuación de difusión de la especie A. Esta ecuación puede ser definida de forma análoga para cada una de las especies involucradas en la mezcla. Si la densidad de la mezcla es constante, la ecuación 1-25 puede ser definida en términos de la fracción másica C_A:

$$\frac{DC_A}{Dt} = \nabla \cdot (D_{AB}\nabla \cdot \hat{C}_A) + R_A \tag{1-26}$$

Donde $R_A = \hat{R}_A/\rho\ [1/s]$ es la tasa de generación por unidad de fracción masica, y $\mathbf{J}_A = \hat{\mathbf{J}}/\rho$ es el flujo de fracción de masa.

1.6.9. Mezclas de Gases

Una combinación de dos o más gases de una composición química fija se llama mezcla de no reactiva. La constitución de esta unión de gases se describe especificando la fracción másica o molar de cada componente definidas como:

$$f_{mi} = \frac{m_i}{m_m} \wedge y_i = \frac{N_i}{N_m} \tag{1-27}$$

En dónde:

$$m_m = \sum_{i=1}^{k} m_i \wedge N_m = \sum_{i=1}^{k} N_i \tag{1-28}$$

La masa molar aparente o promedio y la constante del gas para una mezcla se expresa como:

$$M_m = \frac{m_m}{N_m} = \sum_{i=1}^{k} y_i M_i \tag{1-29}$$

$$R_m = \frac{R_u}{M_m} \tag{1-30}$$

La ley de presiones aditivas de Dalton dice que la presión de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada uno de ellos ejercería sí existieran solo a la temperatura y al volumen de la mezcla, mientras que la Ley de Amagat de volúmenes aditivos estipula que el volumen de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes que cada gas ocuparía, si existiera solo a la temperatura y presión de la mezcla, si bien las leyes de Dalton y Amagat son exactamente válidas para mezclas de gases ideales, solo son aproximaciones para gases reales.[Yunus A. Cengel, 2002]

Para la ley de Dalton:

$$P_m = \sum_{i=1}^{k} P_i(T_m, V_m) \tag{1-31}$$

Para la ley de Amagat:

$$V_m = \sum_{i=1}^{k} V_i(T_m, P_m) \tag{1-32}$$

Mezclas de Gas-Vapor

El aire es una mezcla de Nitrógeno, Oxígeno y Argón más algunos otros gases. Cuando el vapor de agua no se incluye en el estudio del aire, podemos denominarlo como 'aire seco', sin embargo, cuando este vapor de agua se toma en cuenta para el estudio del aire, se llama 'aire húmedo o atmosférico'. A baja temperatura atmosférica podemos tratar al aire seco como un gas ideal con calores específicos constantes. También es posible considerar el vapor de agua como un gas ideal incluso si el vapor está en estado de saturación.

Entonces podríamos considerar que el aire atmosférico es una mezcla de dos gases ideales, por tanto la presión total es la suma de la presión parcial del aire seco y el aire húmedo:

$$P_{atm} = P_{seco} + P_{húm} \tag{1-33}$$

La cantidad de vapor de agua en el aire se relaciona con la humedad relativa y la 'rata' de humedad. La **humedad relativa** ϕ es la razón de masa de vapor de agua m_v por la máxima cantidad de vapor de agua m_g que el aire puede tomar a esa temperatura:

$$\phi = \frac{m_v}{m_g} \tag{1-34}$$

Usando la ley de gases ideales tendríamos que:

$$\phi = \frac{P_v V/R_v T}{P_g V/R_v T} = \frac{P_v}{P_g} \tag{1-35}$$

La relación de humedad ω (también denominada humedad específica) es la razón entre la masa de vapor de agua respecto a la masa de aire seco:

$$\omega = \frac{m_v}{m_a} \tag{1-36}$$

Combinando las Eqs. 1-35 y 1-36, relacionamos ϕ y ω mediante: [Potter, 2009]

$$\omega = 0{,}622\frac{P_g}{P_a}\phi \qquad \phi = 1{,}608\frac{P_a}{P_g}\omega \tag{1-37}$$

Esto anteriormente mencionado se tiene en cuenta a la hora de encontrar el punto de rocío, el punto de rocío es la temperatura a la que debe enfriarse el aire (a presión constante) para alcanzar una humedad relativa (ϕ) del 100 %. En este punto, el aire no puede retener más agua en forma de gas.

Esto es importante cuando se mira que en la atmósferas de los hornos casi siempre hay presencia de agua H_2o debido a los productos de la misma combustión. Su concentración se podrá expresar en la relación H_2O/H_2 en el gas; o también comúnmente por el **punto de rocío de la atmósfera**. La influencia del punto de rocío del H_2O sobre el equilibrio entre la descarburación y la carburación (Cementación) de una atmósfera se indica en la fig **1-12**:

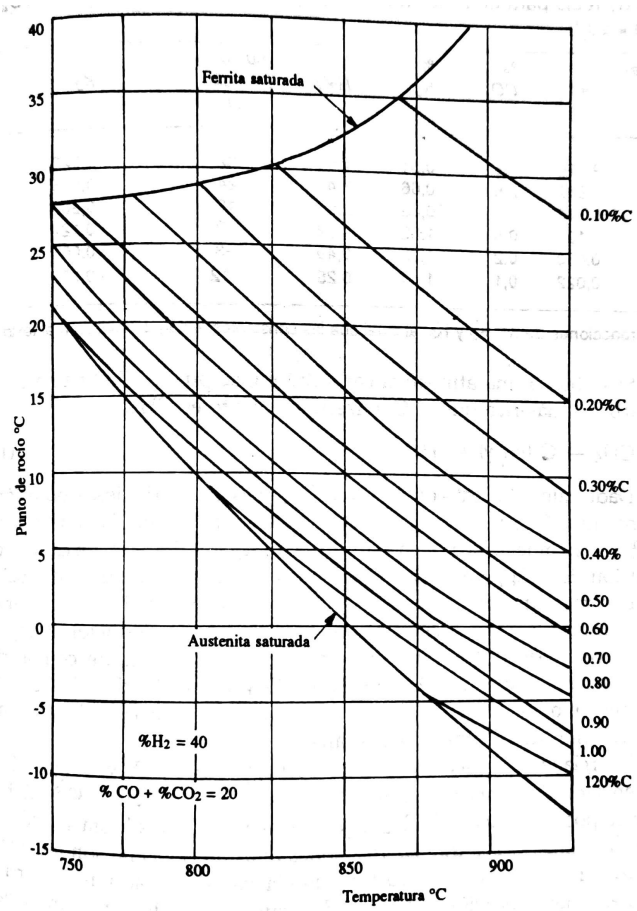


Figura 1-12: Punto de rocío para condiciones de equilibrio con acero de distintos contenidos de carbono. Tomado de [Valencia, 1992]

1.7. Contextualización

Mencionado en la sección 1.1, en una Industria fabricante de elementos de sujeción y fijación se produce con un horno de cementación continua desde ya hace algunos años. Es un aspecto fundamental para el desarrollo de este trabajo de grado el reconocimiento, caracterización y funcionamiento del proceso actual. Esta sección del documento organiza toda la información suministrada desde la industria en las distintas etapas del proceso de carburización, antes, durante y después del proceso, así como también, las variables que pueden afectar el resultado del proceso de cementado.

1.7.1. Acerca del horno

La zona de tratamiento térmico, contiene dos hornos y la zona de enfriamiento. La prioridad es el horno principal, donde por la retorta giratoria ingresan los tornillos en múltiples cantidades, según su material y tamaño. Respecto al diseño del equipo, se describe como un horno de cementación continua, cuya caldera es de retorta giratoria, marca Seco/Warwich, Modelo RE-5 'Rotatory Retort'. Esta maquinaria opera utilizando gas natural, y está equipado con tubos radiantes de aleación fundidos centrífugamente y un sistema de combustión completo lo que permite llegar a temperaturas entre los 840° - 955°C. La figura **1-13** representa la sección transversal del sistema completo, para un enfriamiento rápido.

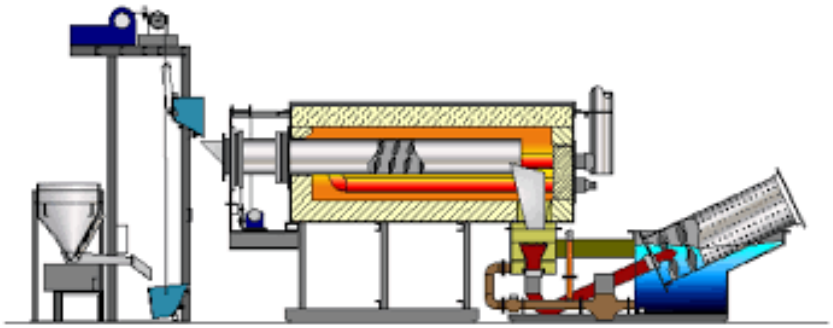


Figura 1-13: Sección transversal de un sistema completo de autoclave rotativa equipado con un enfriador Whirl-A-Way. Tomado de [Seco/Warwick,]

Se puede dividir el proceso que toma lugar en el horno en tres etapas. La primera etapa, donde la carga de tornillos ingresa al proceso de traslado al interior mediante una cubeta y un sistema de poleas, de allí ingresa al horno donde se tiene una cámara compuesta de una capa metálica, fibra de vidrio y cemento, su función es conservar el calor dentro del equipo; le sigue la retorta giratoria con forma de tornillo sin fin, compuesta de 22 aspas, y es pues, esta configuración la que le da el nombre de 'Horno de cementación continua', ya que transporta la carga de forma continua a una velocidad constante.

En la puerta de la retorta, se encuentra una llama conocida como 'Piloto', su función se reduce a evitar la expulsión de los productos gaseosos combustibles, realizando ignición antes de salir, la llama indicara la calidad del proceso, según su color e intensidad puede alertar la entrada o presencia de vapor de agua al interior. Si no se quiere llegar a esto, el crisol no puede exponerse a cargas constante o velocidades y cargas que sobrepasen la capacidad del sistema de recuperación. Al finalizar, encontramos el 'Chute', un embudo donde caen los tornillos para ser llevados al proceso de temple. Los gases calientes dentro del crisol son de baja densidad y la presión interna del horno ha de sostenerse por encima a la presión atmosférica. [Seco/Warwick,]

1.7.2. Acerca del proceso

En el proceso de carburización de acero en un horno de retorta que utiliza alcohol del grupo C_3 como agente carburante y nitrógeno como agente de purga, se crea una atmósfera enriquecida con alcohol que actúa como el gas portador. Esta atmósfera compuesta por un alcohol del grupo C_3 tiene la función de suministrar el carbono necesario para el proceso de endurecimiento superficial del acero.

Este alcohol al descomponerse térmicamente, libera carbono que se difunde en la superficie del acero, formando una capa rica en carbono que aumenta su dureza. El nitrógeno, por su parte, desempeña un papel fundamental en este proceso. Actúa como presurizador y gas inerte para garantizar el sellado adecuado de la atmósfera en el horno de retorta, evitando la entrada de vapor de agua y previniendo posibles complicaciones durante la pirólisis u oxidación en la pieza.

Es importante mantener una proporción ideal en la mezcla para asegurar un proceso de carburización eficiente. El control preciso de las cantidades de los demás componentes, como CO, N_2, H_2, CO_2, H_2O y C_3H_3, dependerá de las necesidades específicas del proceso y las características del acero que se está tratando.

Los aceros utilizados en el proceso son denominados de bajo carbono hipoeutectoides, a

temperatura ambiente se componen de **ferrita** (Dúctil y blanda) y **perlita** (Dura), siendo la ferrita la fase más abundante. La transformación ocurre mediante la elevación de la temperatura por encima de la austenización y un posterior enfriamiento súbito; el objetivo es el de transformar la austenita en **martensita** a su paso por una solución polimérica (**Ucon diluido en agua**) la cual reduce las tensiones residuales, la tendencia al agrietamiento y la corrosión intergranular. El revenido posterior en cambio tiene la finalidad de liberar esfuerzos residuales y mejorar la ductilidad del acero. Es por esto que después de que la carga atraviesa la atmósfera controlada, tal como se evidenció en la subsección anterior, el grupo de elementos de sujeción pasa a un temple justo a la salida del horno y una banda transportadora se encarga de llevarlos hasta un tambor giratorio que hace de 'Colador' para drenar el medio de temple, posterior a esto ingresan a un horno para el proceso de revenido y así culminan su proceso de tratamiento térmico.

La tabla **1-2** proporcionada por la industria recapitula la información donde se puede conocer el espesor de capa de cementación posterior a todo el proceso para cada una de las referencias que fabrican.

Calibre	Espesor de capa de cementación	
	Mín (µm)	Máx (µm)
4 a 6 (a)	50	177
8 a 12 (b)	102	228
1/2 (c)	127	279

Tabla 1-2: Espesor de capa de cementación en función del calibre

Capítulo 2

Metodología

A continuación se presenta el plan de cómo se desarrollaron las actividades para alcanzar el objetivo general y cada uno de los objetivos específicos del proyecto, se presentan las actividades para el logro de estos y el resultado verificable. Refiérase a la Fig. **2-1**

Objetivos	Actividades	Entregable
1. Caracterización de la configuración actual del horno de cementación en la industria estudiada.	1.1 Realizar un estudio literario sobre las reacciones que ocurren en el horno.	Perfil de durezas exp. obtenido en los elementos de fijación y valores de actividad y potencial de carbono en la atmósfera actual.
	1.2 Realizar el balance químico de la reacción y simularlo.	
	1.3 Toma de datos exp. de un perfil de durezas para conocer el potencial de carbono en la atmósfera actual.	
	1.4 Toma de datos exp. de un perfil de durezas de laminillas de hierro como vía suplementaria a la anterior actividad.	
2. Caracterización de la combustión de gas metano para producir una endoatmósfera.	2.1 Revisión literaria del empleo de gas natural como fuente principal de metano.	Ruta de producción de CO a través del uso de metano y curva de este proceso.
	2.2 Revisión literaria de las reacciones y el mecanismo productor de CO a partir de metano.	
	2.3 Realización de balance químico de la reacción y simulación.	
3. Propuesta de configuración de parametros en el horno con el uso de atmosfera generado con gas metano.	3.1 Revisión literaria de condiciones del proceso de cementación con endogen.	Bosquejo de un "Layout" para el uso de endogenerador y parámetros a considerar para la propuesta.
	3.2 Discusión del catalizador a usar en mezcla con el metano.	
	3.3 Debate de resultados del "SetUp" y comentarios finales.	

Figura 2-1: Actividades realizadas en pro de cumplir con los objetivos específicos planteados para este proyecto

Capítulo 3

Caracterización de la atmósfera actual

Es de suma importancia entender las dinámicas involucradas en el horno a la hora de llevar a cabo el proceso de carburización. Esta técnica de tratamiento térmico depende en gran parte de la correcta composición química de la atmósfera carburizante y del potencial de carbono que esta puede ofrecer a las piezas de acero.

En favor de lograr dar una propuesta de cambio de atmósfera hacia la generación endotérmica, es imperativo comprender las condiciones mínimas que rigen o se esperan dentro del proceso actual.

3.1. Cálculo del tiempo necesario para alcanzar la austenización de los ejemplares en el horno

Si bien el estudio del tiempo necesario para alcanzar la temperatura de austenización de la carga es parte de la caracterización del proceso en general, este también imprime un valor agregado al presente trabajo al lograr comprender las condiciones térmicas a las cuales ingresan los ejemplares al horno.

Aún cuando la atmósfera es el objeto de estudio de este documento, también es importante reconocer las condiciones de llegada de los elementos de fijación al momento de entrar en contacto con la atmósfera. Para calcular el tiempo que le toma a los ejemplares alcanzar la temperatura de austenización y empezar la absorción de carbono, se realizó un análisis de transferencia de calor conocido como 'Conducción de calor en régimen transitorio de sistemas multidimensionales', considerando un 'Bolo' de material metálico compuesto por los elementos de sujeción como un cuerpo de forma arbitraria (En este caso, similar a un cilindro corto) con ciertas propiedades inherentes al material del cual está hecho y con una temperatura inicial interior esencialmente uniforme. La relación que describe el comportamiento térmico de este cuerpo es en función del tiempo, el radio y la altura del 'Cilindro' T = T(r,x,t). Este análisis se realizó debido a que actualmente no hay manera de verificar el estado de la carga dentro del horno; pese a esto, las herramientas matemáticas nos ayudaron a calcular un estimado del tiempo.

Se muestra a continuación lo considerado. Ver Fig. **3-1**

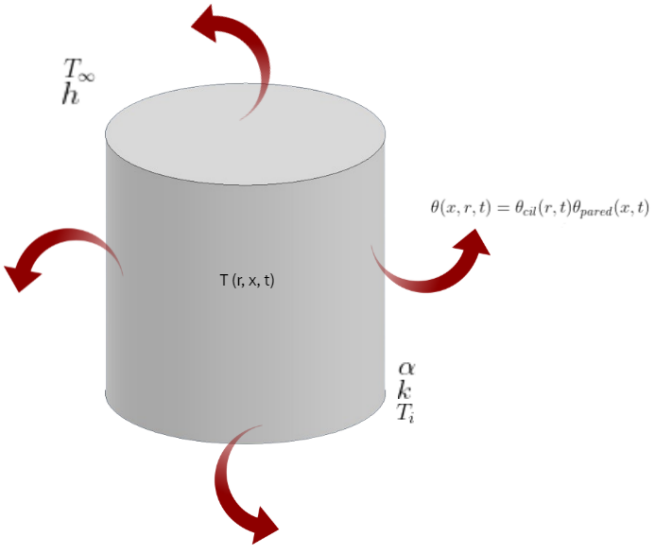


Figura 3-1: 'Análisis multidimensional de TdeC' para el caso del bolo en el horno de cementación

En el momento t = 0, el ejemplar se coloca en un medio a temperatura T_∞ ($T_\infty > T_i$) con un coeficiente de transferencia de calor h, contando con propiedades inherentes al material como k, α (Conductividad y difusividad) y una temperatura inicial T_i. Se puede realizar un balance energético del sólido bidimensional el cual puede ser expresado como denota la ecuación 3-1:

$$\theta(x,r,t) = \theta_{cil}(r,t)\theta_{pared}(x,t) \tag{3-1}$$

Lo que de forma generalizada, al suponer que las propiedades del material son constantes para una configuración geométrica multidimensional, se puede llegar a su solución como el producto de las soluciones de geometrías unidimensionales cuya intersección sea el cuerpo multidimensional estudiado. Véase eq. 3-5:

$$\theta_{pared}(x,t) = \frac{T(x,t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} \tag{3-2}$$

$$\theta_{cil}(r,t) = \frac{T(r,t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} \tag{3-3}$$

$$\frac{T(r,x,t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} = \frac{T(x,t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} * \frac{T(r,t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} \tag{3-4}$$

$$\theta(0,0,t) = \theta(0,t)_{pared} * \theta(0,t)_{cil} = (A_1 e^{-\lambda_1^2 \tau})_{pared} (A_2 e^{-\lambda_2^2 \tau})_{cil} \tag{3-5}$$

Este análisis parte de encontrar un volumen correspondiente al tacho o 'Chute' que ingresa los ejemplares metálicos al horno como se evidencia en la figura **3-2** y así, calcular el tiempo que le toma al centro del 'Bolo' alcanzar la temperatura de austenización.

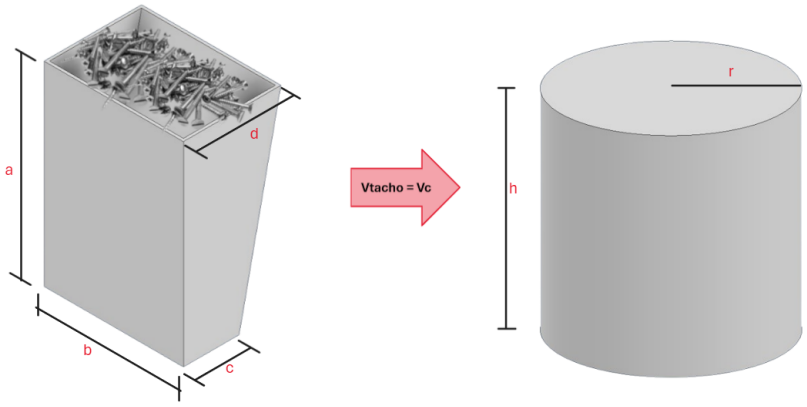


Figura 3-2: Analogía entre tacho de ingreso de ejemplares y cilindro corto

Para el cálculo del tiempo se utilizaron las siguientes medidas. Refiérase a tabla **3-1**:

Referencia	Valor [in]
a	10
b	6
c	4
d	10
r	3,7
h	9,84

Tabla 3-1: Tabla de medidas para el cálculo de tiempo de austenización del 'Bolo'

Para llegar a los resultados, se ejecutaron los siguientes pasos:

- Cálculo del volumen del 'Tacho'
- Cálculo del volumen del correspondiente 'Cilindro'
- Cálculo del número de Fourier y Biot
- Búsqueda de los resultados en los diagramas de temperatura transitoria de [Çengel, 2002]
- Solución de la ecuación 3-5
- Generación de curvas T(0,0,t)

Todo esto con los valores para la conductividad térmica, difusividad, densidad y calor especifico encontrados en la literatura. Ver tabla **3-2** (Tomados de [Frank Incropera, 1999]):

Propiedad	Valor
$\rho[kg/\mathrm{m}^3]$	8000
K [W/mK]	45
$\alpha[\mathrm{m}^2/\mathrm{s}]$	17,7e-06
$C_p[J/kgK]$	420

Tabla 3-2: Valores usados en los cálculos de tiempo.

Finalmente, se verifica el tiempo y se calcula a partir de la ecuación 3-4 y 3-5 empleando un código desarrollado en MATLAB ingresando lo obtenido de las tablas consultadas. Se usó el coeficiente de convección 'h' máximo en fluidos gaseosos para convección libre como es el caso estudiado. En la figura **3-3** se presentan los resultados de este cálculo aproximado.

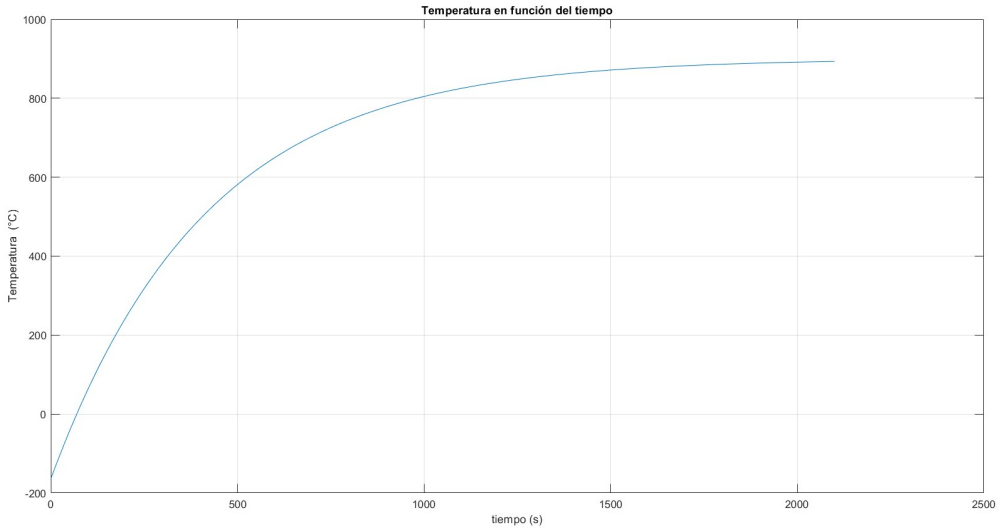


Figura 3-3: Curva T(0,0,t) para la masa de elementos de sujeción con h=300

Tomando en cuenta que en el proceso de carburizado se lleva el material a una temperatura de entre 730 y 900 °C (dependiendo del tipo de acero), produciendo una transformación de la microestructura en austenita, así como también, desestimando para efectos de estudio el cálculo de la difusión por capa limite y radiación a través de la misma, se encuentra que los ejemplares que ingresan al horno de retorta giratoria transitan aproximadamente de 13 a 20 minutos antes de alcanzar el estado austenítico en un medio a temperatura 900°C.

3.2. Validación analítica de las reacciones cinéticas esperadas de la pirólisis actual de un alcohol del grupo C_3

El proceso a la cual es sometida la atmósfera y el alcohol actualmente se compone de las siguientes etapas. Ver Fig. **3-4**:

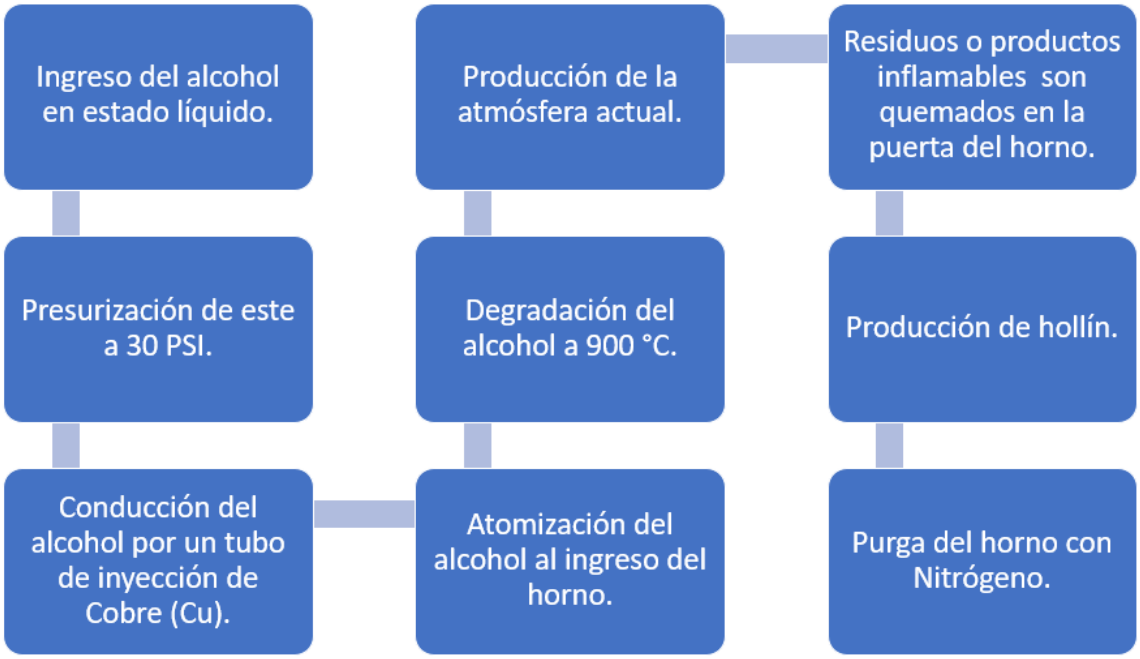
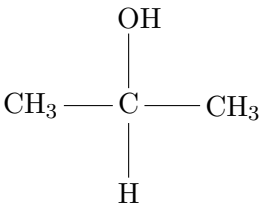


Figura 3-4: Proceso que atraviesa el alcohol y la atmósfera en el horno de retorta giratoria.

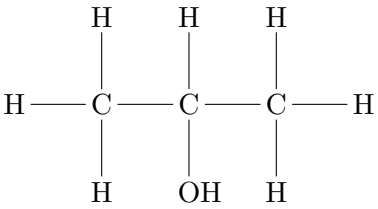
3.2.1. Caracterización del alcohol usado en la mezcla

Este compuesto corresponde a un alcohol con las estructuras isoméricas más pequeñas, dentro de esta categoría se incluyen el n- y el i-; los estudios de pirólisis de este compuestp se iniciaron con la investigación de [Hughes, 1959] en 1959 a condiciones entre 15-300 Torr (0.3-5.8 PSI), en dicha investigación, se observó que tiende principalmente a dehidrogenarse en lugar de deshidratarse, lo que conduce a problemas de hidrogenización en los ejemplares. Es un alcohol secundario y su formula puede ser escrita de varias maneras:

$$(CH_3)_2CHOH \tag{3-6}$$



(3-7)



(3-8)

Los cálculos de las constantes de reacción asociadas con los isómeros de este alcohol son notablemente deficientes en comparación con los disponibles en la literatura para alcoholes como el etanol y el butanol. Por lo tanto, las constantes se han tomado de reacciones análogas de alcoholes mayores o menores al que estamos estudiando; todas estas constantes han sido extraídas de estudios de Sarathy[S. Mani Sarathy, 2014],Li[Wei Li, 2019] y Alekseev[Alekseev, 2016]. En

cambio, para los datos termodinámicos y los datos de especies de 'Transporte' involucradas en el submecanismo, se toman de Johnson [et. al., 2009].

3.2.2. Descomposición Unimolecular o 'Cracking'

La descomposición unimolecular ocurre de varias maneras **(254 especies, 7568 reacciones)**; sin embargo, para el caso de estudio presentado en este documento se tomarán en cuenta las reacciones a temperaturas normales de tratamiento (Superiores a 850°C), en este caso, el alcohol puro en el horno se fracciona produciendo la reacción primaria 3-9:

$$(CH_3)_2CHOH \rightarrow CO + 2CH_4 \tag{3-9}$$

Del análisis de gases de productos de combustión en un horno de goteo en la UNAL (Universidad Nacional de Colombia) por parte del profesor Álvaro Castro [Carlos Bohórquez, 2005] con el uso de alcoholes, se encontró que el fraccionamiento del metano producido de la reacción primaria 3-9 es muy lento; pero aún así reacciona con el dióxido de carbono (CO_2), el agua (H_2O) y el monóxido (CO). El recuento de estas reacciones principales se enseña a continuación en las ecuaciones 3-10, 3-11, 3-12 y 3-13.

$$2C_3H_7OH \rightarrow 3C + 2CO + CH_4 + 6H_2 \tag{3-10}$$

$$NC_3H_7OH \rightarrow C + CO + CH_4 + 2H_2 \tag{3-11}$$

$$2C_3H_7OH \rightarrow 2C + 2CO + 3CH_4 + 2H_2 \tag{3-12}$$

$$C_3H_7OH \rightarrow CO + 2CH_4 \tag{3-13}$$

Por tanto, durante el alargamiento del proceso mismo en el horno, modificando la reacción primaria 3-9, se tendría la eq. 3-14:

$$(CH_3)_2CHOH \rightarrow 2C + CO + 4H_2 \tag{3-14}$$

Tomando en cuenta la información suministrada por la fábrica acerca de los flujos de alcohol durante la operación del horno y, la purga de nitrógeno (Presencia de moléculas remanentes), se procedió a realizar los cálculos pertinentes; sin embargo, la composición de la mezcla es de carácter confidencial y se desistió de compartirla en este documento. Tomando valores del NIST [for Standars Technology, 2023] para la densidad y masa molar de los compuestos mencionados (Ver la tabla **3-3**), se procedió a los cálculos de fracciones molares y flujos másicos.

Propiedad	Valor
$\rho_{alcohol}[kg/\mathrm{m}^3]$	758,4
$\rho_{nitrógeno}[kg/\mathrm{m}^3]$	1,11
$\mathrm{M}_{molarprop}[g/mol]$	60,09
$\mathrm{M}_{molarnit}[g/mol]$	28,03

Tabla 3-3: Valores usados del NIST en los cálculos estequiométricos.

Se llega a una composición teórica de la atmósfera a partir de la reacción primaria y los flujos suministrados por la empresa fabricante de aprox. **64,4 %** CH_4, **23,3 %** CO y **12,2 %** N_2 sin tener en cuenta las diversas especies resultantes.

Un comportamiento que de acuerdo al rendimiento de la reacción misma se acomoda a la siguiente figura **3-5**:

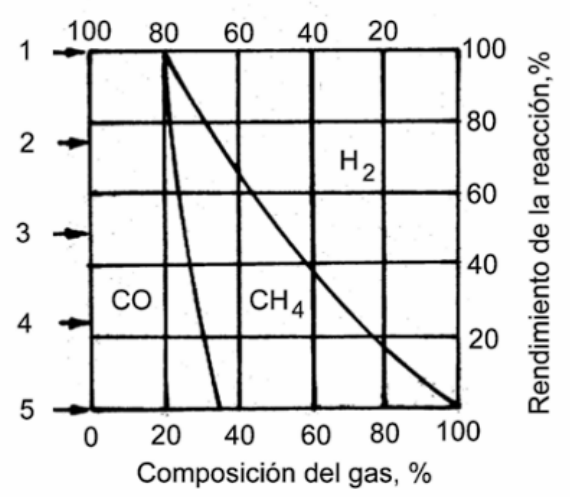


Figura 3-5: Descomposición del alcohol de acuerdo al rendimiento de la reacción. Tomado de [Carlos Bohórquez, 2005]

Es de los resultados encontrados y tomando en cuenta lo mencionado en 3.2.1 acerca de las analogías necesarias para el estudio del alcohol, lo que en contraste con la información tomada de Edenhofer [B. Eenhofer, 2015] para la composición de una atmósfera de horno producida por inyección de metanol encima de los 850°C, que se llega a una comprobación gráfica de la composición de la atmósfera con un aprox. de **33,3 %** CO. La figura **3-6** muestra la revisión en cuestión.

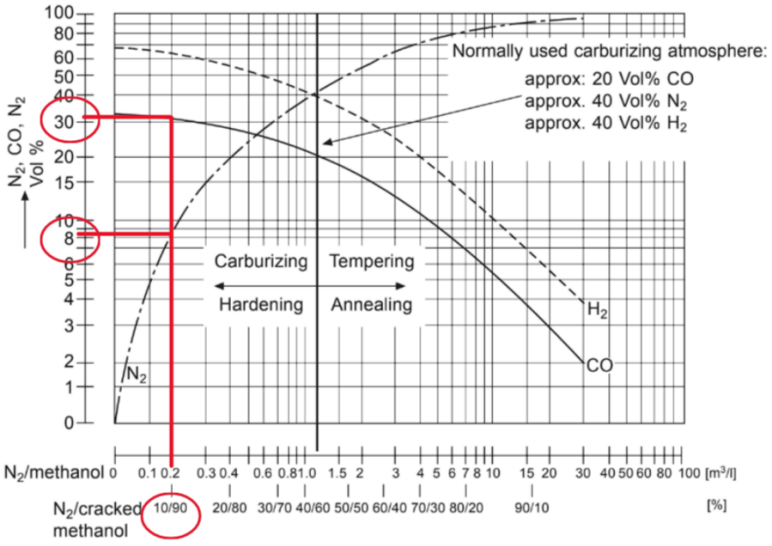


Figura 3-6: Composición aproximada de la atmósfera haciendo la analogía con metanol. Adaptado de [B. Eenhofer, 2015]

Además, tomando en cuenta que el contenido de monóxido de carbono (CO) varía durante el tratamiento térmico; y, que este compuesto es de suma importancia en el proceso de cementación, se puede decir que la fig. **3-7** es una buena aproximación gráfica de acuerdo a las condiciones

dadas y verificadas por los cálculos de cinética química.

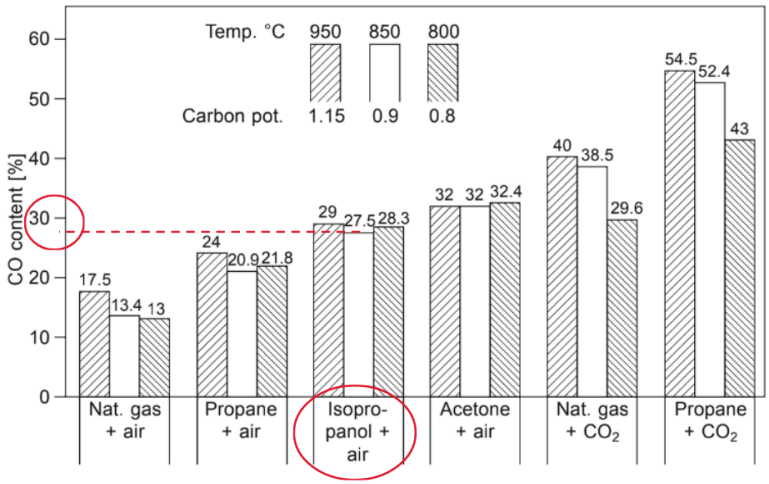


Figura 3-7: Composición aproximada de la atmósfera por medio de método gráfico. Adaptado de [Göhring and Luiten, 1980]

Resaltando un valor aproximado de composición de atmósfera de casi **30** % CO y que interpolando para una temperatura de proceso de 900°C arroja un **potencial de carbono de 1,025 %**; este resultado concuerda con los estándares comunes encontrados en literatura. Para la mayoría de los aceros de cementación, el potencial de carbono adecuado va de aproximadamente 0,80 wt % a 1,40 wt %.

3.3. Adición de Nitrógeno para la purga del horno

La purga es un proceso mediante el cual los elementos indeseables en el horno son evacuados de la atmósfera o reemplazados con gases inertes como el Nitrógeno (N_2). Un alto flujo de Nitrógeno en el comienzo del ciclo ayuda en gran parte a expulsar vapores remanentes de agua y de oxígeno.

En el ámbito industrial, el uso de gases en diferentes procesos es esencial para lograr resultados específicos en la producción de piezas; en este contexto, la empresa emplea el nitrógeno como gas de purga en sus hornos; no obstante, es imperativo destacar que el uso de nitrógeno con fines de purga no debe ser confundido con la práctica común en la industria conocida como carbonitruración. Aunque ambas técnicas involucren la manipulación de gases en el proceso, estas sirven para propósitos distintos y tienen impactos diferentes en las propiedades de las piezas producidas; la principal diferencia entre el uso de nitrógeno como gas de purga y la carbonitruración radica en sus objetivos y resultados finales; mientras que la purga con nitrógeno en el horno tiene como objetivo proteger los materiales durante el proceso de producción, la carbonitruración busca modificar las propiedades superficiales de las piezas para mejorar su rendimiento en condiciones específicas.

3.4. Caracterización del proceso de generación de la atmósfera mediante simulación en ANSYS Chemkin

Para caracterizar el proceso de generación de la atmósfera fue necesario simular las condiciones a las cuales está sometido el alcohol una vez entra al horno, tomando en cuenta las reacciones que son objeto de estudio en este trabajo, se empleó para este fin el software de simulación **ANSYS Student 2023 R1** con su correspondiente modulo **Chemkin**, el cual permite hacer uso de distintos reactores que dan una trazabilidad a la composición molar de la atmósfera estudiada.

Simulación de la pirólisis de un alcohol del grupo C_3 en un 'Plug Flow Reactor' (PFR):

Se tomó un diagrama de proceso dentro del software para incluir los elementos participes dentro de la generación de la atmósfera, en este caso:

1. Fuente del alcohol del grupo C_3 (Inlet Source).
2. Plug Flow Reactor (PFR)
3. Salida de productos del proceso (Outlet Source).

Un PFR proporciona un medio eficaz para controlar el tiempo de reacción mientras que optimiza la separación de reactivos y productos; es decir, en contraste con otros reactores, algunas especies propias de los mecanismos de reacción del compuesto estudiado tienen un tiempo de permanencia demasiado bajo en comparación con otras, por lo que un PFR permite en su condición de reactor 'ideal' un seguimiento de cerca a las especies de interés para este estudio a través de la distancia del horno. En la siguiente figura se aborda el funcionamiento de un PFR. Ver Fig.**3-8**.

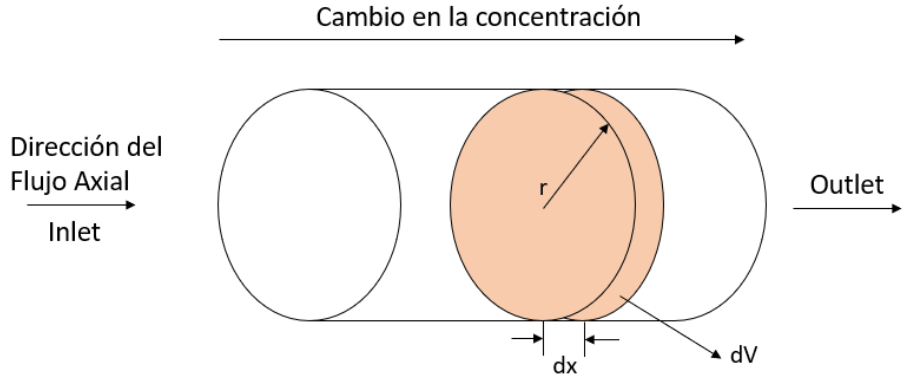


Figura 3-8: Esquema de funcionamiento de un PFR.

Se definieron los pasos por los cuales atraviesa el alcohol en el horno de retorta giratoria tal como se aprecia en la figura **3-9**.



Figura 3-9: Diagrama del proceso para un PFR en ANSYS Chemkin.

Posterior al paso anterior, se creó un directorio de trabajo y se 'corrió' un **PreProcesador** el cual determina la viabilidad de la tarea basado en el set químico (Chemistry Set) del compuesto a simular. Chemkin **NO** cuenta con la librería termodinámica ni el mecanismo de reacciones del alcohol estudiado; producto de este trabajo, se creó un set de química para este alcohol, los parámetros necesarios (Arrhenius, entre otros) fueron tomados del trabajo de Johnson [et. al., 2009] y de Pelucchi [Pelucchi, 2018] en el Politécnico de Milano. A continuación, se enseñan los sets creados en las figuras **3-10** y **3-11**.

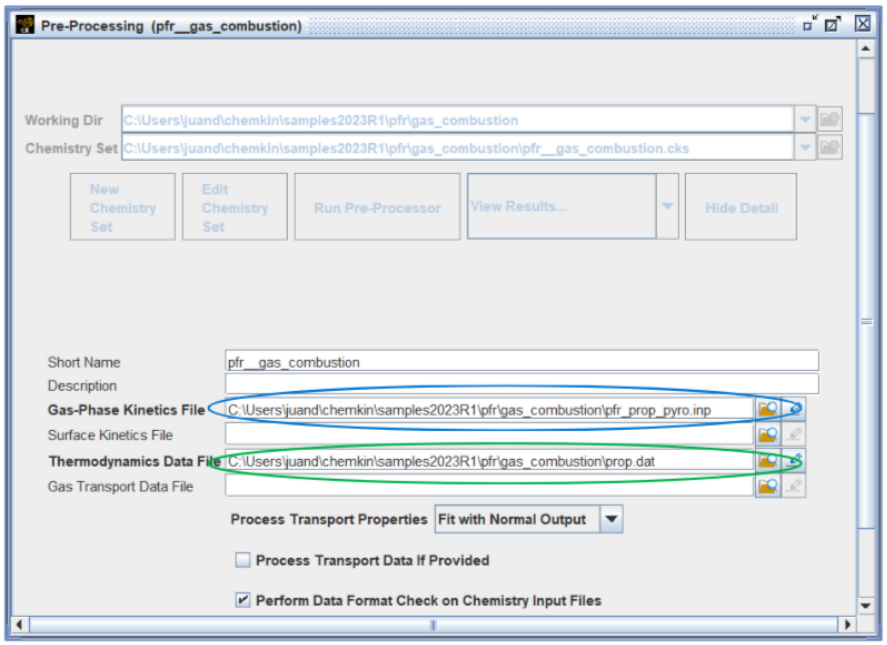


Figura 3-10: Edición de set químico para el alcohol del grupo C_3.

```
*****************************************************************
*                   ANSYS Chemkin-Pro 2023 R1                   *
*                       CHEM Application                        *
*                GAS-PHASE MECHANISM INTERPRETER                *
*                 Copyright(c) 2023 ANSYS, Inc.                 *
*Run Date and Time: Jan 07, 2024   18:56:35    -300 min from UTC*
*****************************************************************


Initializing CHEMKIN Gas-phase Interpreter a component of ANSYS Chemkin-Pro 2023 R1, Build date: Nov 17, 2022
This and All Other CHEMKIN(R) Libraries are Copyright (c) 2023 Ansys, Inc.  Unauthorized use, distribution, or dupl:


LICENSE INFORMATION:


LicNum: unknown

              WORKING SPACE REQUIREMENTS
               PROVIDED        REQUIRED
 LOGICAL             53              53
 INTEGER           8743            8743
 REAL             17693           17693
 CHARACTER         1184            1184

This problem requires      0.135MB of memory for the REAL array.
                           --------------------
                           ELEMENTS     ATOMIC
                           CONSIDERED   WEIGHT
                           --------------------
                            1. C       12.0112
                            2. H       1.00797
                            3. O       15.9994
                            4. N       14.0067
                           --------------------
 ------------------------------------------------------------------------------
                             C
                           P H
                           H A
                           A R
 SPECIES                   S G  MOLECULAR  TEMPERATURE  ELEMENT COUNT
 CONSIDERED                E E  WEIGHT     LOW    HIGH          C         H         O         N
 ------------------------------------------------------------------------------
     1. C3H6OH-2           G  0 5.9089E+01   300   5000          3         7         1         0
     2. N2                 G  0 2.8013E+01   300   5000          0         0         0         2
     3. CH2                G  0 1.4027E+01   250   4000          1         2         0         0
     4. C2H3CO             G  0 5.5057E+01   300   5000          3         3         1         0
     5. H2                 G  0 2.0159E+00   300   5000          0         2         0         0
     6. CH3                G  0 1.5035E+01   300   5000          1         3         0         0
     7. O                  G  0 1.5999E+01   300   5000          0         0         1         0
```

Figura 3-11: Creación del 'Gas Kinetics Phase Set'

En este caso de estudio se utilizaron **53 especies** y **107 reacciones** para la simulación tomando en cuenta las reacciones principales mencionadas en 3.2.2, esto es aprox. el **21 %** y **1,4 %** respectivamente frente al total de reacciones y especies posibles del compuesto. Esto obedece a las limitaciones del propio software con su licenciamiento estudiantil, licencia que permite evaluar hasta 125 especies y 201 reacciones. En la figura **3-12** se visualizan las especies involucradas.

SPECIES CONSIDERED	PHASE	GAS	MOLECULAR WEIGHT	TEMPERATURE LOW	TEMPERATURE HIGH	ELEMENT COUNT C	H	O	N
1. C2H6OH-2	G	0	5.9089E+01	300	5000	2	7	1	0
2. N2	G	0	2.8013E+01	300	5000	0	0	0	2
3. CH2	G	0	1.4027E+01	250	4000	1	2	0	0
4. C2H3CO	G	0	5.5057E+01	300	5000	3	3	1	0
5. H2	G	0	2.0159E+00	300	5000	0	2	0	0
6. CH3	G	0	1.5035E+01	300	5000	1	3	0	0
7. O	G	0	1.5999E+01	300	5000	0	0	1	0
8. HCOH	G	0	2.9019E+01	300	5000	1	1	1	0
9. C2H3OH	G	0	4.4054E+01	300	5000	2	4	1	0
10. CH3OH	G	0	3.2042E+01	300	5000	1	4	1	0
11. CH2(S)	G	0	1.4027E+01	300	4000	1	2	0	0
12. HOCH2O	G	0	4.7034E+01	300	5000	1	3	2	0
13. C3H5O	G	0	5.7073E+01	300	5000	3	5	1	0
14. C3H5-A	G	0	4.1073E+01	300	5000	3	5	0	0
15. C2H3	G	0	2.7046E+01	300	5000	2	3	0	0
16. CH2OH	G	0	3.1034E+01	300	5000	1	3	1	0
17. C3H6OH-3	G	0	5.9089E+01	300	5000	3	7	1	0
18. C2H5O2	G	0	6.1061E+01	300	5000	2	5	2	0
19. CO	G	0	2.8011E+01	300	5000	1	0	1	0
20. C2H5	G	0	2.9062E+01	300	5000	2	5	0	0
21. C2H4	G	0	2.8054E+01	300	5000	2	4	0	0
22. C2H5O2H	G	0	6.2069E+01	300	5000	2	6	2	0
23. C3H4-P	G	0	4.0065E+01	300	4000	3	4	0	0
24. C2H5O	G	0	4.5062E+01	300	5000	2	5	1	0
25. CH3O	G	0	3.1034E+01	300	5000	1	3	1	0
26. O2	G	0	3.1999E+01	300	5000	0	0	2	0
27. C3H5-S	G	0	4.1073E+01	300	5000	3	5	0	0
28. H2O	G	0	1.8015E+01	300	5000	0	2	1	0
29. C2H5CHO	G	0	5.8081E+01	300	5000	3	6	1	0
30. C3H5OH	G	0	5.8081E+01	300	5000	3	6	1	0
31. H2O2	G	0	3.4015E+01	300	5000	0	2	2	0
32. C2H5CO	G	0	5.7073E+01	300	5000	3	5	1	0
33. CH2CHO	G	0	4.3046E+01	300	5000	2	3	1	0
34. CO2	G	0	4.4010E+01	300	5000	1	0	2	0
35. C3H6	G	0	4.2081E+01	300	5000	3	6	0	0
36. CH2O	G	0	3.0026E+01	300	5000	1	2	1	0
37. HCCO	G	0	4.1030E+01	300	4000	2	1	1	0
38. HOCHO	G	0	4.6026E+01	300	5000	1	2	2	0
39. H	G	0	1.0080E+00	300	5000	0	1	0	0
40. C3H4-A	G	0	4.0065E+01	300	4000	3	4	0	0
41. CH3O2	G	0	4.7034E+01	300	5000	1	3	2	0
42. NC3H7OH	G	0	6.0097E+01	300	5000	3	8	1	0
43. C2H3CHO	G	0	5.6065E+01	300	5000	3	4	1	0
44. C2H2	G	0	2.6038E+01	300	5000	2	2	0	0
45. OH	G	0	1.7007E+01	300	5000	0	1	1	0
46. CH2CO	G	0	4.2038E+01	300	5000	2	2	1	0
47. HCO	G	0	2.9019E+01	300	5000	1	1	1	0
48. CH4	G	0	1.6043E+01	300	5000	1	4	0	0
49. CH3O2H	G	0	4.8042E+01	300	5000	1	4	2	0
50. C3H6OH-1	G	0	5.9089E+01	300	5000	3	7	1	0
51. NC3H7O	G	0	5.9089E+01	300	5000	3	7	1	0
52. HO2	G	0	3.3007E+01	200	3500	0	1	2	0
53. C	G	0	1.2011E+01	300	5000	1	0	0	0

Figura 3-12: Archivo arrojado por el pre-procesador.

Se procedió a definir las condiciones de la entrada de la mezcla y las dimensiones del horno realizando la analogía con el PFR (Reactor Cilíndrico), en la tabla **3-4** a continuación se puede observar lo mencionado.

Propiedad	Valor
Diámetro ϕ	0,5 [m]
Longitud	1,5 [m]
Temperatura	900 [°C]
Caudal Q	5E-07 [m^3/s]
ΔP	21 [psi]

Tabla 3-4: Datos usados en la simulación

Los datos obtenidos de la simulación se presentan en la figura **3-13**, estos muestran una composición aprox. de la atmósfera de **62 %** CH_4, **23 %** CO y un restante **14 %** formado por otras especies como O_2, CO_2, N_2, entre otros. Estos resultados tienen una concordancia con lo discutido en 3.2.2 y brindan un mejor entendimiento a la constitución de la atmósfera en el horno de cementación continua, aunque presentan problemas de ejecución en el solucionador transitorio 'DDASPK', esto puede deberse a la naturaleza propia de la limitante en la simulación, puesto que al no incluir todas las especies y reacciones posibles, genera un problema para la ejecución de la cinética completa en el software.

```
 PSPRNT: Printing of current solution from DDASPK:

 DDASPK Plug-flow Solution at Distance =   6.6481E-23 cm
            RESIDENCE TIME                  1.0056E-19  SEC
            MASS FLOW RATE                  5.7052E-04  GM/SEC
            PRESSURE                        2.041       ATM
            MASS DENSITY                   4.3949E-04  GM/CM^3
            VELOCITY                       6.6114E-04  CM/S
            CROSS-FLOW AREA                 1963.       CM^2
            LOCAL DADX                      0.000       CM
            INT. SURFACE AREA PER LENGTH    157.1       CM
            EXT. SURFACE AREA PER LENGTH    157.1       CM
            GAS CHEM HEAT PRODUCTION        3.2720E+14  CAL/S/CM^3
            TEMPERATURE (FIXED)             1173.1500  K
            SURF TEMP, MATERIAL1            1173.1500  K  (same as gas temp)
 REACTOR GAS PHASE MOLE FRACTIONS
  C3H6OH-2        =  2.8638E-029      N2              =  5.9131E-002      CH2             =  2.0510E-081
  C2H3CO          =  2.1468E-067      H2              =  2.1631E-012      CH3             =  2.5360E-016
  O               =  2.1997E-004      HCOH            =  0.0000E+000      C2H3OH          =  4.5883E-043
  CH3OH           =  2.5926E-043      CH2(S)          =  3.2065E-069      HOCH2O          =  8.0376E-053
  C3H5O           =  4.2117E-130      C3H5-A          =  5.1671E-160      C2H3            =  3.1133E-053
  CH2OH           =  1.6589E-020      C3H6OH-3        =  4.1012E-029      C2H5O2          =  5.1147E-035
  CO              =  2.3052E-001      C2H5            =  1.6589E-020      C2H4            =  3.8266E-034
  C2H5O2H         =  3.9057E-075      C3H4-P          =  7.4564E-038      C2H5O           =  9.5579E-062
  CH3O            =  2.2314E-060      O2              =  1.4331E-001      C3H5-S          =  3.6043E-068
  H2O             =  7.7722E-028      C2H5CHO         =  1.7834E-026      C3H5OH          =  5.8939E-041
  H2O2            =  3.2417E-049      C2H5CO          =  7.7459E-035      CH2CHO          =  1.5944E-036
  CO2             =  3.8657E-029      C3H6            =  7.4564E-041      CH2O            =  1.1617E-025
  HCCO            =  2.6671E-062      HOCHO           =  4.1085E-052      H               =  1.3212E-020
  C3H4-A          =  1.0683E-128      CH3O2           =  2.8809E-031      NC3H7OH         =  6.6550E-005
  C2H3CHO         =  1.8828E-095      C2H2            =  1.3948E-067      OH              =  3.1448E-016
  CH2CO           =  3.4986E-035      HCO             =  7.9409E-036      CH4             =  6.2529E-001
  CH3O2H          =  2.6046E-070      C3H6OH-1        =  3.7952E-032      NC3H7O          =  6.0802E-017
  HO2             =  1.9215E-032      C               =  1.0815E-012
 Volatile Organic Compounds (ppm):  6.1503E+05
 Unburned Hydrocarbons      (ppm):  6.1483E+05
 CO                       (ppmvd): 3.0742E+05
 CO              (ppmvd 15% O2): 9.6234E+04

  PEAK TEMPERATURE AND PRESSURE INFORMATION:
      Peak gas temperature =    1173.     K
      Peak gas pressure    =    2.068     bar

NO ERRORS FOUND ON INPUT:
 ASCII Vers. 4.5.0 CHEMKIN linkfile chem.asc written.
```

Figura 3-13: Resultados arrojados por ANSYS Chemkin PRO en un PFR.

De estos resultados, se realizaron cálculos que permitieron encontrar una actividad de carbono de la atmósfera según la información proporcionada en la literatura por la industria metalúrgica alemana (Grupo Linde) [Michael-Peter Graf, 2012]. Estos cálculos responden a la ecuación 3-15:

$$a_c = \frac{\%CO}{\sqrt{\%O_2}} \tag{3-15}$$

De la ecuación 3-15 se llega a un valor de actividad de carbono en la atmósfera de **aprox. 0.6**, resultado que provee un dato en aras de minimizar el error entre ambas metodologías 3.2.2 y 3.4.

Además, con ayuda de una revisión literaria al trabajo de Torsten Hom [Torn, 2013] con AGA en Suecia, se encontró una gráfica que relaciona la actividad de carbono y el potencial de carbono para varias temperaturas, entre ellas la temperatura de proceso (900°C), encontrando un potencial de carbono de aprox. **0.8**. La figura en cuestión se enseña a continuación **3-14**:

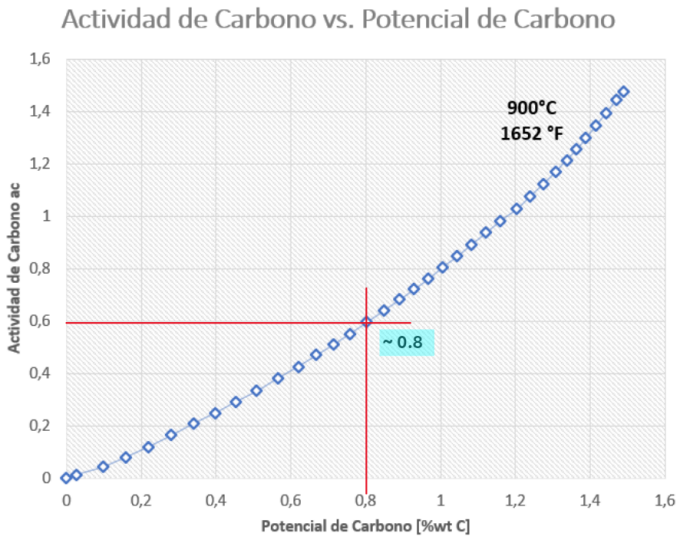


Figura 3-14: Relación a_c vs. C_p. Modificado de de[Torn, 2013]

3.5. Caracterización del proceso de generación de la atmósfera de carburización mediante mediante simulación en CANTERA

CANTERA es un conjunto de herramientas de código abierto para problemas de cinética química, termodinámica y procesos de transporte. Esta herramienta puede ser utilizada mediante la interfaz del programa Matlab o el lenguaje de programación Python. El estudio de la composición de la atmósfera de cementación mediante el uso de esta herramienta se realizó basado en la investigación adelantada por Pichler y Nilson [Pichler and Nilsson, 2020] en el 2020. Este trabajo dejó un mecanismo llamado 'C3-Full.cti' en formato CANTERA para la combustión del alcohol del grupo C_3. Gracias al trabajo adelantado por Pichler, fue posible desarrollar un código en MATLAB que permitiera utilizar el mecanismo con un total de 110 reacciones. Se enseña un fragmento del archivo de reacciones del alcohol del grupo C_3 para CANTERA:

```
 equation: C2H4 + OH <=> C2H3OH + H  # Reaction 93
  type: pressure-dependent-Arrhenius
  rate-constants:
  - {P: 0.01 atm, A: 2.1541e+04, b: 2.6, Ea: 4121.0}
- equation: C2H2 + H (+M) <=> C2H3 (+M)  # Reaction 98
  type: falloff
  low-P-rate-constant: {A: 1.9038e+32, b: -4.66, Ea: 3780.0}
  high-P-rate-constant: {A: 1.935095e+10, b: 1.27, Ea: 2709.0}
  Troe: {A: 0.788, T3: -1.0e+04, T1: 1.0e-30}
```

Los resultados arrojados por el código anteriormente mencionado se enseñan a continuación en las figuras **3-15** y **3-16**:

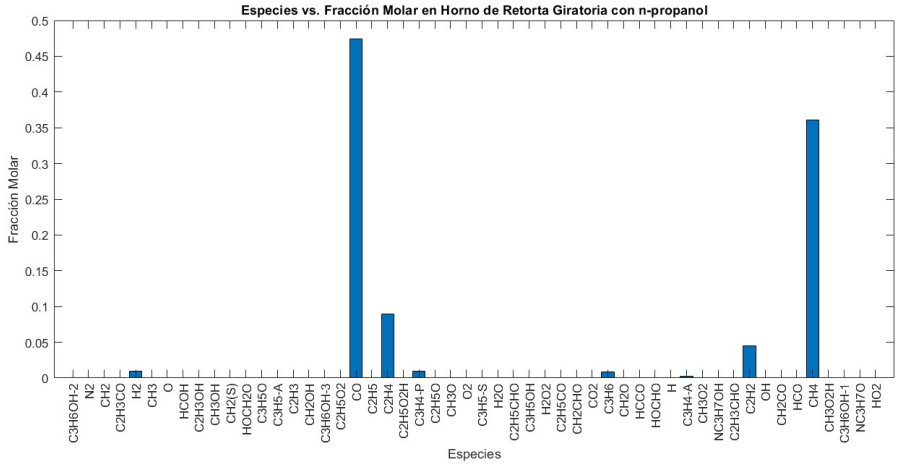


Figura 3-15: Gráfico con resultados arrojados por CANTERA.

gas:

temperature	1179.1 K		
pressure	1.1146e+05 Pa		
density	0.22845 kg/m^3		
mean mol. weight	20.095 kg/kmol		
phase of matter	gas		
	1 kg	1 kmol	
enthalpy	-7.8979e+05	-1.5871e+07	J
internal energy	-1.2777e+06	-2.5675e+07	J
entropy	12969	2.6061e+05	J/K
Gibbs function	-1.6082e+07	-3.2317e+08	J
heat capacity c_p	3051.1	61312	J/K
heat capacity c_v	2637.3	52998	J/K

	mass frac. Y	mole frac. X	chem. pot. / RT
CH2	5.1608e-13	7.3934e-13	-14.2
C2H3CO	1.3553e-09	4.9469e-10	-56.634
H2	0.0099551	0.09923	-20.146
CH3	2.6214e-06	3.5037e-06	-24.273
C2H3OH	3.098e-10	1.4132e-10	-72.652
CH3OH	2.8857e-11	1.8098e-11	-78.597
C3H5-A	1.3385e-05	6.5487e-06	-32.528
C2H3	1.1058e-07	8.2161e-08	-18.328
CO	0.47403	0.34008	-38.306
C2H5	2.1395e-07	1.4793e-07	-38.474
C2H4	0.089473	0.06409	-28.401
C3H4-P	0.0092742	0.0046516	-22.455
C3H5-S	2.5766e-09	1.2606e-09	-32.528
H2O	4.89e-07	5.4546e-07	-64.397
C2H5CHO	3.9738e-11	1.3749e-11	-86.852
C3H5OH	6.592e-13	2.2808e-13	-86.852
C2H5CO	1.2823e-12	4.515e-13	-76.779
CH2CHO	5.6585e-12	2.6416e-12	-62.579
CO2	3.1609e-06	1.4433e-06	-82.557
C3H6	0.0089623	0.0042798	-42.601
CH2O	2.9468e-08	1.9722e-08	-58.451
HCCO	5.6143e-12	2.7498e-12	-42.433
HOCHO	1.5616e-13	6.8182e-14	-102.7
H	2.0015e-09	3.9902e-08	-10.073
C3H4-A	0.0029412	0.0014752	-22.455
C2H3CHO	1.6067e-07	5.7588e-08	-66.706
C2H2	0.044801	0.034575	-8.2551
CH2CO	2.1347e-06	1.0204e-06	-52.506
HCO	1.7365e-10	1.2025e-10	-48.379
CH4	0.36054	0.4516	-34.346
[+22 minor]	3.5796e-14	2.1549e-14	

Figura 3-16: Resultados arrojados por CANTERA.

Estos cálculos realizados con ayuda de la herramienta CANTERA, dan cuenta de una composición de la atmósfera de **46 %** CO y un **36 %** CH_4, valores que difieren de lo discutido en las secciones 3.2.2 y 3.4; pese a lo anterior, son resultados que pueden explicarse desde la concep-

ción del propio archivo de reacciones cinéticas puesto que no contiene muchas de las reacciones analizadas en Chemkin, además de no tener en cuenta la producción de moléculas de O_2 sino enfocarse en la producción de Etileno C_2H_4 y Acetileno C_2H_2 como compuestos deseables en la combustión de motores (Caso de estudio del mencionado informe) [Pichler and Nilsson, 2020]. Nno obstante, los resultados confirman la producción en mayor cantidad de Monóxido de Carbono (CO) y Metano (CH_4) como productos mayores de la pirólisis. La cadena de producción de Etilenos, Acetilenos y Butenos, son dos de las 3 rutas más comunes de producción de compuestos del alcohol del grupo C_3, estos caminos fueron estudiadas tanto por Capriolo y Konnov [Capriolo and Konnov, 2020] como por Li [Wei Li, 2019], aunque para este caso de estudio en particular se tomó en cuenta la serie de producción de CO, esta cadena es presentada en las figuras **1-9** y **1-10**.

Al no contar con datos suficientes del cálculo en la producción de H_2O, H_2 u O_2, es imposible calcular la actividad de carbono discutida en la ecuación 3-15.

3.6. Potencial de carbono de la atmósfera mediante pruebas de microindentación para la elaboración de un perfil de durezas

Dentro del cumplimiento del objetivo de caracterizar la atmósfera actual se llevaron a cabo una serie de pruebas experimentales, esto con el fin de determinar la actividad y el potencial de carbono, esto se realizó a través de la elaboración de perfiles de dureza por microindentación Vickers a una muestra de **carga real** del proceso industrial, la cual fue sometida a carburización o cementación en un horno de retorta giratorio y un temple posterior.

Los tornillos fueron tomados antes del proceso de revenido y se prepararon para realizar el perfil.

3.6.1. Preparación de la muestra de tornillos

Para llevar a cabo de manera exitosa la obtención de perfiles de dureza, se realizó un proceso de encapsulamiento de las muestras, en esta operación específica, se empleó resina polimérica como material encapsulante utilizando un molde de PVC. La disposición de los tornillos en el molde fue cuidadosamente planificada para optimizar al máximo el espacio disponible, para así, asegurar la captura de la mayor cantidad posible de perfiles a partir de una única probeta; este enfoque permitió una ejecución eficiente del proceso, garantizando resultados precisos y reproducibles en la medición de la dureza de los materiales evaluados.

Para la realización del encapsulamiento se inició con el corte de unos moldes en tubo de PVC, para preparar los tornillos de acuerdo al esquema enseñado en **3-17**:



Figura 3-17: Esquema de disposición de los tornillos antes de fundición de la probeta.

Después de disponer los tornillos de acuerdo a lo enseñado en la figura anterior, se procedió a verter la resina polimérica en el molde sobre una superficie de vidrio. El montaje de la probeta se enseña en un esquema en **3-18** y una imagen del resultado actual en **3-19**:

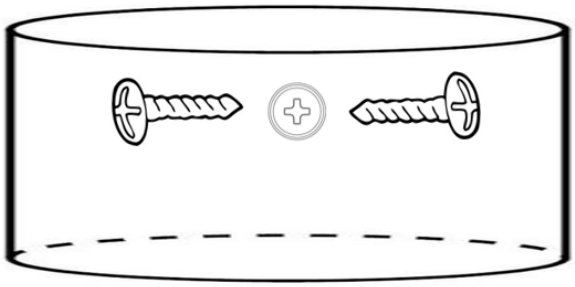


Figura 3-18: Esquema del resultado de encapsulamiento de los especímenes de tornillos.

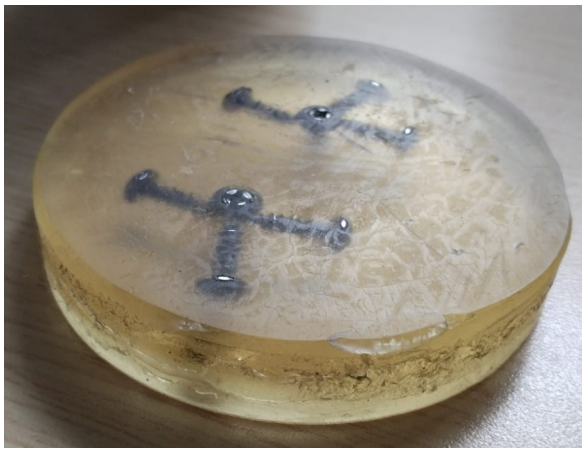


Figura 3-19: Imagen del resultado de la fundición de resina con encapsulamiento de los tornillos.

Posterior a esto, se realizó una serie de pasadas por material abrasivo o papel de lija de varios tamaños de grano, variando de 80 a 1500 en orden ascendente y cambiando el sentido de las pasadas para obtener una superficie 'Tipo espejo'.

3.6.2. Toma de datos experimentales

Para la toma de datos se realizaron pruebas de microindentación o 'Microdurezas' en un equipo de la escuela de materiales (EIMAT) de la Universidad del Valle, edificio E46. Se utilizó para este fin un **Medidor de microindentación Knoop/Vickers Wilson 401 MVD**. Se realizó la toma de 7 perfiles de dureza para los diferentes tornillos ubicados en la probeta mostrada en la figura **3-19**. La toma de datos se realizó tal como se enseña la figura **3-20**, iniciando en el borde de la cabeza de tornillo 'Barriendo' hacía el núcleo del ejemplar, encontrando una estabilización en la toma de datos, es decir, repetición de valores.

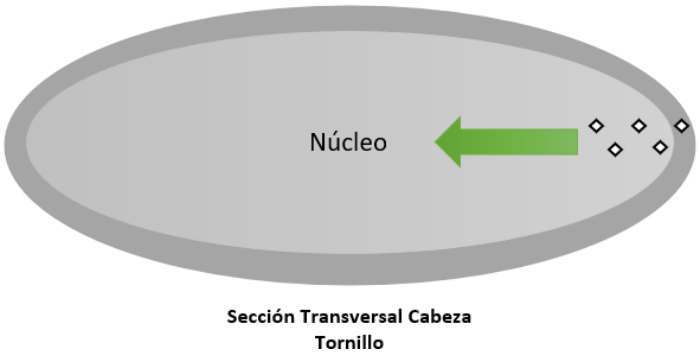


Figura 3-20: Esquemático de toma de datos en el ejemplar estudiado.

Se realizó un barrido con una distancia entre puntos de 50μm tal cual lo enseña la figura**3-21**, las figuras **3-22** y **3-23** permiten visualizar el proceso de toma de datos:

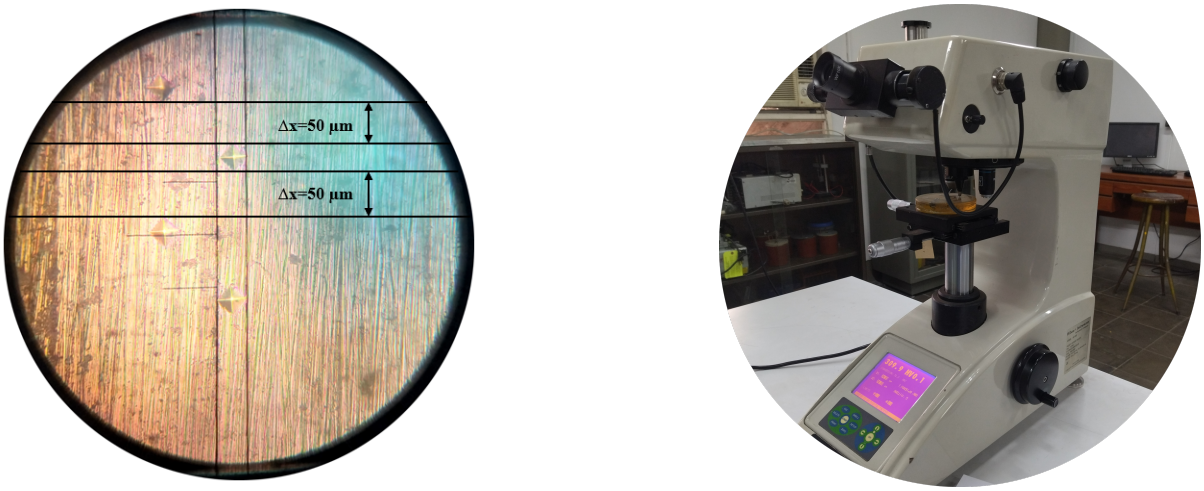


Figura 3-21: Distancia de los puntos de medición y ubicación de la probeta en el medidor de microindentación.

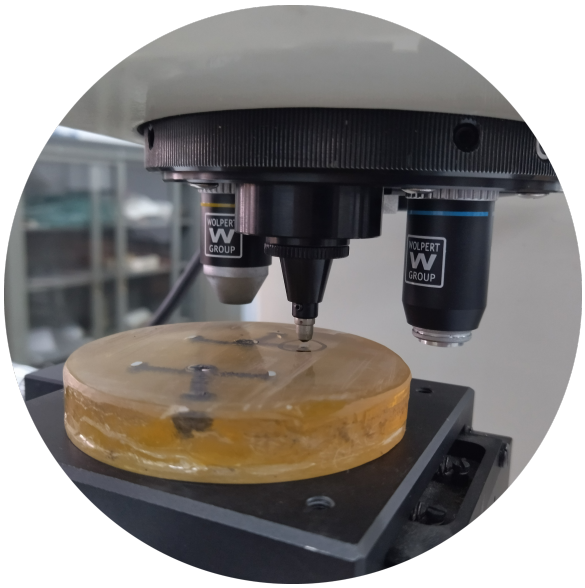


Figura 3-22: Probeta ubicada y penetrada por indentador.

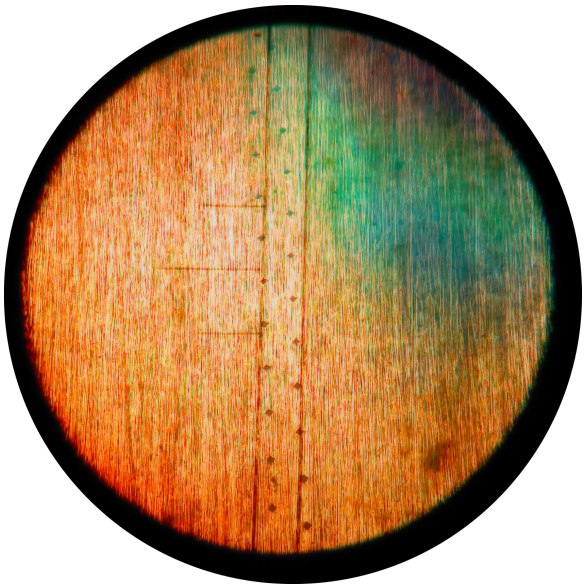


Figura 3-23: Probeta bajo aumento de 100x.

3.6.3. Procesamiento de Datos y realización de perfiles de dureza

De la toma de datos experimentales se obtuvieron los perfiles de dureza de los tornillos, un total de 7 gráficos HRC y HV vs. ΔX. Para efectos del estudio de este proyecto de grado, se enseña en la figura **3-24** el promedio de durezas HV vs. profundidad (ΔX) y en la tabla **3-5** los valores obtenidos.

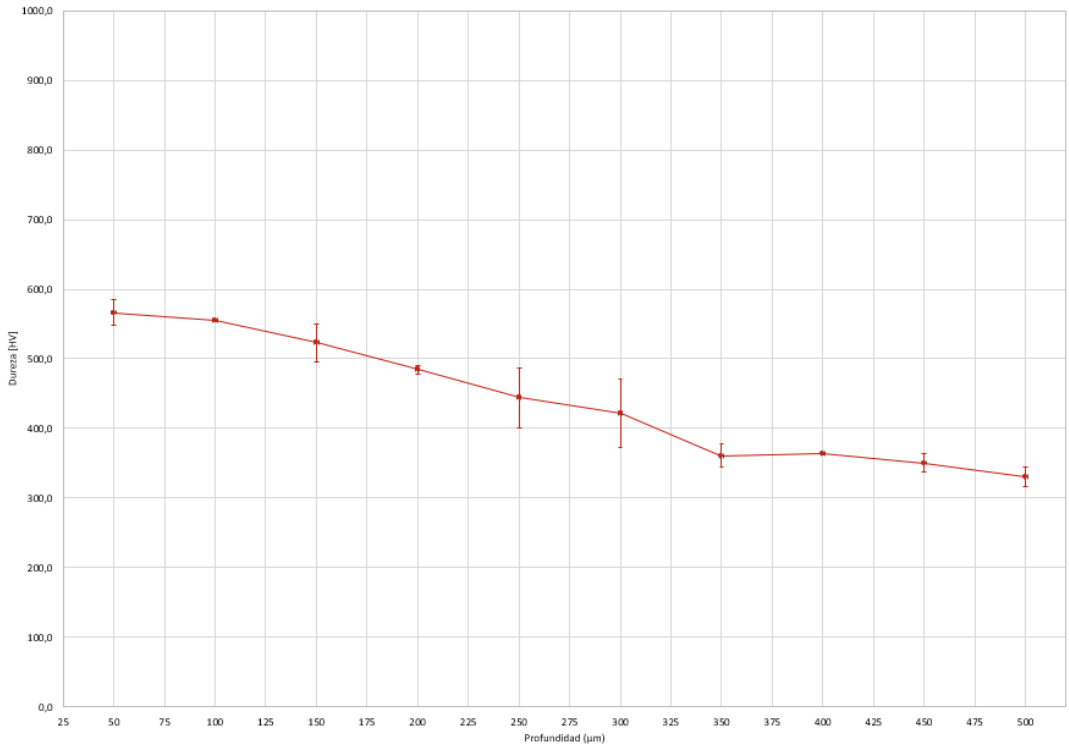


Figura 3-24: Promedio de perfiles experimentales HV vs. profundidad

Dureza [HV]	Profundidad [μm]
566,5	50
555,1	100
523,4	150
484,5	200
444,1	250
421,4	300
360,7	350
363,9	400
350,7	450
330,6	500

Tabla 3-5: Promedio de HV vs. profundidad

Usando estos puntos de dureza y tomando en cuenta que fueron ejemplares sometidos a temple, podemos relacionar estos valores con el contenido de carbono en determinada profundidad del tornillo. Esta relación se hace tomando en cuenta la **figura 19.19** del trabajo realizado por RedHill [Abbaschian and Red-Hill, 2009], en la cual se relaciona la dureza con el porcentaje de carbono. De este ejercicio se obtiene la figura **3-25** y la tabla**3-6**.

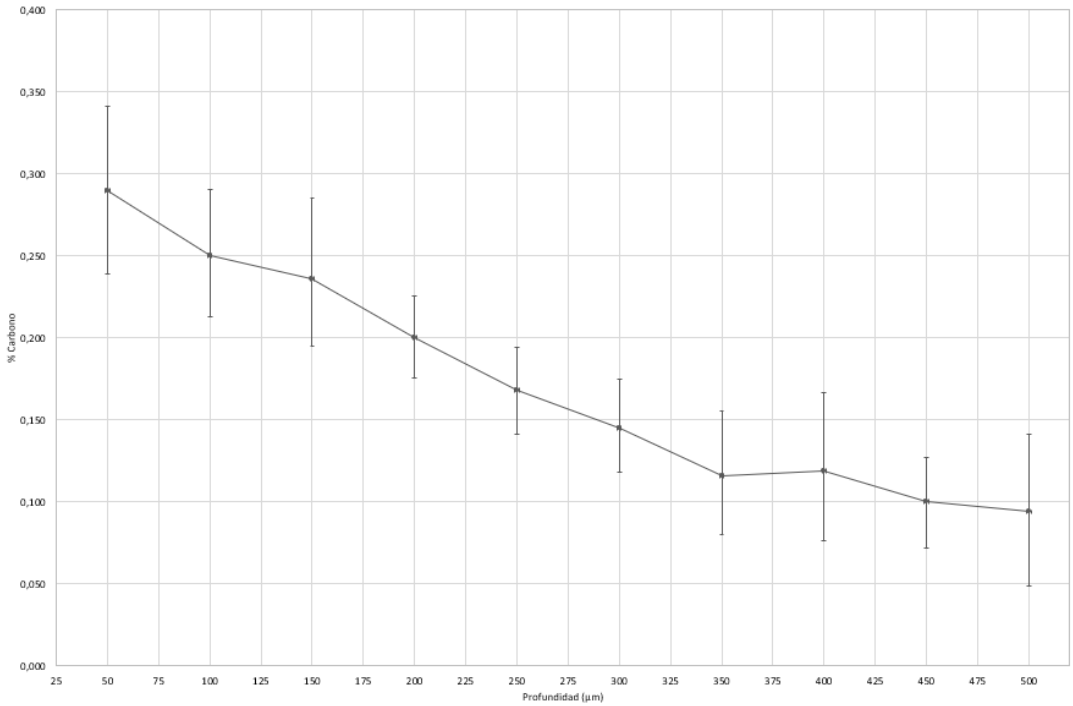


Figura 3-25: Contenido de carbono (%C) en relación con los valores de dureza para cada profundidad.

Contenido de Carbono (%C)	Profundidad [μm]
0,290	50
0,250	100
0,236	150
0,200	200
0,168	250
0,145	300
0,116	350
0,119	400
0,100	450
0,094	500

Tabla 3-6: Contenido de Carbono (%C) vs. profundidad

3.6.4. Determinación del coeficiente de difusión 'D'

Para computar la ecuación 1-9 es necesario contar con datos como: El tiempo que atraviesa el ejemplar durante el proceso de cementación (t) , la distancia de toma de datos (X), el carbono inicial (C_o), la concentración de carbono (C) en la distancia (X) y por último pero no menos importante, el coeficiente de difusión (D). Para encontrar este último, de la literatura [Smith, 1953] conocemos que el coeficiente de difusión en hierro austenítico de 800 °C - 1000 °C está dado por 3-16:

$$D(C, \gamma - Fe) = 16,2 \cdot 10^{-6} \cdot exp(\frac{-137800}{RT}) m^2/s \tag{3-16}$$

Donde R=8,314 J/K · mol y T es temperatura en Kelvin. Tomando el valor de temperatura del proceso (900 °C), obtenemos 3-17:

$$D(C, \gamma - Fe) = 3,5947 \cdot 10^{-11} m^2/s \tag{3-17}$$

Otra forma de calcular el coeficiente de difusión tomando en cuenta los elementos aleantes del material base (En este caso **Acero en el intervalo de 0.10 a 0.18 %C**), está determinado por las ecuaciones 3-18 y 3-19 del trabajo realizado en [Brandes and Brook, 1992].

$$D = A * exp(-Q/RT) \tag{3-18}$$

$$D = A_1 * exp(-Q_1/RT) + A_2 * exp(-Q_2/RT) \tag{3-19}$$

Tomando en cuenta los valores de composición química del alambrón de acero proporcionado por la empresa en cumplimiento de la normativizad ASTM F2282-03 y ASTM A510-03, junto con los elementos residuales enseñados en la tabla **3-7**, se llega al valor de 3-20 desarrollando un código en MATLAB que resuelve la ecuación 3-19.

Elemento	Porcentaje
C	XXX
Mn	0,45
Si	0,1
Ni	0,03
Cr	0,05
Mo	0,01
Al	0,05

Tabla 3-7: Composición química del alambrón.

```
R=8.314e-3; %[KJ/mol K]
C=XXXX/100 %[%C];
T=1.1732e+03 %[K];
%Composicion segun FICHA TECNICA XXXX
          %Mn  Si    Ni    Cr    Mo    Al
Comp = [0.45, 0.1, 0.03, 0.05, 0.01, 0.055];
A = [-0.0315, 0.0509, -0.0085, 0.0, 0.3031, -0.0520];
Q = [-45.3663, 9.0507, 7.2407, 20.7260, 10.1266, -7.2];
D = (0.146-0.036*C*(1-1.075*Comp(4))+dot(A,Comp))*exp
   (-(144.3-15.0*C+0.37*C^2+dot(Q,Comp))/(R*T)); %[cm^2/s]
D_1=D/100^2; %Convertir a [m^2/s]
```

$$D = 3,4533 * 10^{-11} m^2/s \tag{3-20}$$

3.6.5. Determinación de la actividad y potencial de carbono a partir del procesamiento de datos experimentales

A partir de lo discutido en la subsección 1.6.2, específicamente en la ecuación 1-9, se realizó un código de Matlab para encontrar una aproximación a la gráfica obtenida en **3-25** y así hallar

el carbono fijo en la atmósfera.

Como se discutió anteriormente, es menester del presente estudio el conocer las condiciones de trabajo dentro del horno con el uso del alcohol para proponer el cambio del agente carburizante en el mismo. Realizando iteraciones al valor de C_f es posible determinar una solución analítica que se ajuste a los datos experimentales tal que se pueda determinar el valor de actividad de carbono en la atmósfera presente en el momento en que los ejemplares estudiados fueron sometidos al proceso C_{fexp} y C_{fan}.

Para este fin, se empleó el cálculo del valor de desviación cuadrática media (RMS) 3-21.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(C_{fi,exp} - C_{fi,an})^2}{n}} \tag{3-21}$$

Se realizó un algoritmo de MATLAB en el cálculo del ajuste para C_f, de este algoritmo se obtiene que en la comparación de los resultados experimentales y los analíticos del perfil de carbono promedio en función de la actividad de carbono indican un valor para $C_f = 0,4345$. Este valor de C_f representa el mejor grado de calibración posible a través de las iteraciones tal que el programa minimiza el error entre ambas metodologías (Analítica vs. Experimental). En relación con la figura **3-14**, se pudo concluir que el potencial de carbono experimental es de ca. **0.3**.

Los resultados obtenidos presentan adecuado grado de coherencia entre sí respecto al espectro de profundidades muestreado. Tanto la solución analítica como la experimental decrecen hasta el valor inicial de carbono de la muestra denotado por C_o. Este análisis permite corroborar que tanto las pruebas experimentales así como los modelos matemáticos empleados fueron ejecutados de manera satisfactoria. El resultado del ajuste se muestra a continuación en las figura **3-26**:

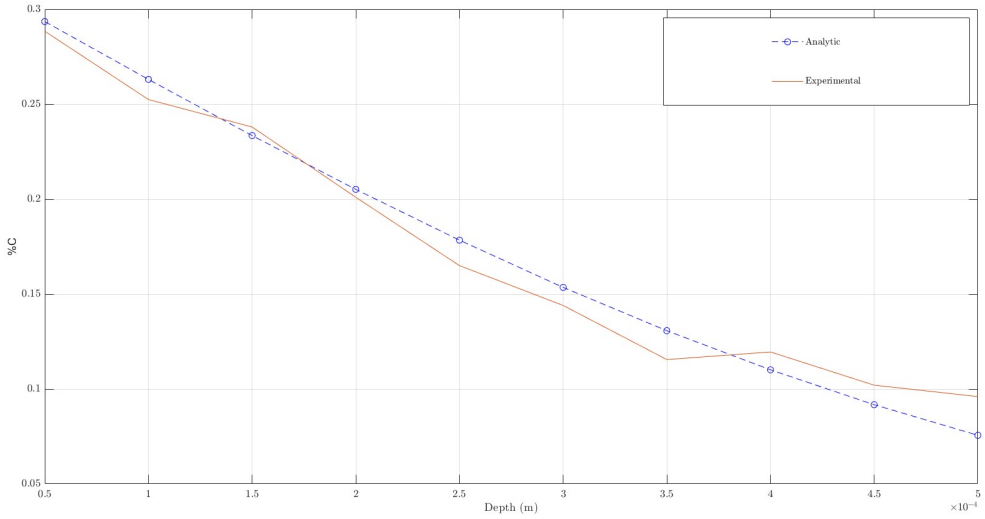


Figura 3-26: Ajuste de curva de carbono analítico vs. experimental.

3.7. Potencial de carbono de la atmósfera mediante pruebas de dureza superficial con laminillas de hierro (Fe)

Dentro de los procedimientos experimentales realizados para la determinación de la actividad y potencial de carbono en la atmósfera actual, se recurrió a una prueba sugerida y estandarizada por ASM (American Society for Metals) en su Handbook Vol. 4A "Steel Heat Treating Fundamentals and Processes"[ASM International, 2013] el cual hace referencia a la inserción de laminas de hierro puro (Fe) de un espesor no mayor a **1 mm** al horno de tratamiento térmico para comprobar la absorción de Carbono disponible en la atmósfera estudiada.

3.7.1. Obtención de las laminillas y proceso al que fueron sometidas

Se buscaron laminillas usualmente encontradas en el núcleo de transformadores eléctricos ya que suelen ser fabricadas en hierro puro con un espesor de **0,6 mm**. Sin embargo, estas láminas suelen estar cubiertas con una capa de pintura electrostática, por lo fue necesario necesario someterlas a un proceso químico previo a su paso por el horno como se puede evidenciar en la figura **3-27**:



Figura 3-27: Laminilla de Hierro antes y después a la remoción de su capa de pintura.

Luego, se procedió a introducirlas en peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) para evitar la oxidación de las muestras y a después se llevaron al horno. Con esto, podemos decir que las laminillas pasan por nueve etapas, etapas que pueden observarse en el esquema de la figura **3-28**:

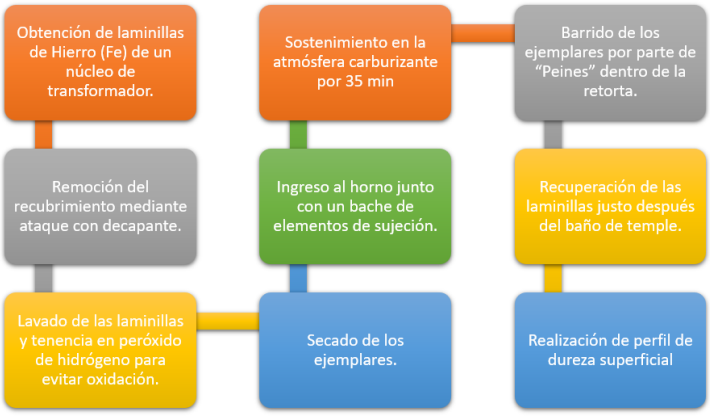


Figura 3-28: Proceso que atraviesan las laminillas antes, durante y después de su paso en el horno de retorta giratoria.

3.7.2. Toma de datos experimentales

Tal como se discutió en la sección 3.6.2, se hace uso de un **durometro Mitutoyo DT-10 Modell Durotwin** para realizar una serie de indentaciones a las laminillas en su parte central con una prueba **Rockwell Superficial 15 N**. Esto nos arrojó una serie de datos acerca de la dureza del ejemplar analizado, lo que da cuenta de la absorción de carbono por parte de la laminilla de hierro y su transformación en martensita después del baño de temple. Los datos promedios obtenidos se enseñan en la tabla **3-8**:

Dureza [HRC]	Profundidad [μm]
59,7	50
64,7	100
62,1	150
60,4	200
59,2	250
61,5	300
63,8	350
59,8	400
60,3	450
62,2	500

Tabla 3-8: Promedio de HRC de las laminillas de hierro colocadas en el horno.

3.7.3. Determinación del potencial de carbono a partir del procesamiento de datos experimentales

Los valores obtenidos se relacionaron tomando en cuenta la **figura 19.9** del trabajo realizado por RedHill [Abbaschian and Red-Hill, 2009] para encontrar el porcentaje de carbono enseñado en la tabla **3-9**.

Contenido de Carbono (%C)	Profundidad [μm]
0,401	50
0,435	100
0,416	150
0,410	200
0,400	250
0,414	300
0,430	350
0,402	400
0,407	450
0,417	500

Tabla 3-9: Contenido de Carbono (%C) vs. profundidad

Si tenemos en cuenta la inclusión de pequeños elementos residuales de carbono en el hierro del cual están hechas las laminillas (**aprox. 0,08 %wt)**, entonces podremos evidenciar una ganancia de alrededor del **0,4** de Carbono (C) en los ejemplares sometidos al proceso de cementación, lo que según el propio manual de ASM es evidencia del potencial de carbono o la cantidad de

carbono disuelto en la atmósfera del horno. Este valor es aproximado al encontrado en la sección 3.6.5 y da cuenta del acierto en ubicar un valor para esta variable de proceso mediante el uso de dos diferentes metodologías experimentales.

Capítulo 4

Caracterización de la reacción de gas metano (CH_4) para la generación de una atmósfera endotérmica

En este capítulo se presentan los resultados encontrados a partir de una extensa revisión literaria acerca de la reacción de gas metano (CH_4) para la producción de una atmósfera endotérmica; en las diferentes secciones de este apartado se discute la posibilidad de usar gas natural industrial (GNI) como fuente de (CH_4), la ruta de generación de CO y la simulación de la combustión de GNI para la identificación de sus productos.

4.1. Composición del gas para una atmósfera endotérmica

La mayoría de los hornos de cementación gaseosa que operan por encima de la presión atmosférica, cuentan con un suministro continuo de gas portador y con algún tipo de monitoreo 'In situ'; en muchos casos, se utiliza un sensor de oxígeno para realizar mediciones las cuales con ciertas suposiciones sobre el gas portador permiten determinar el potencial de carbono en la atmósfera. Generalmente hay dos variantes de gas portador: Nitrógeno/metanol o gas endotérmico. Este último, juega un papel clave en la determinación de las condiciones atmosféricas asegurando un control adecuado de la atmósfera, de la presencia de oxígeno y la potencialidad de carbono en el ambiente de trabajo del horno.

En el contexto de la operación de un horno, la estabilidad de composición del gas portador desempeña un papel fundamental al garantizar la consistencia y eficacia del proceso de cementación. En el marco de este estudio se plantea la transición de la generación de atmósfera cementante usando alcohol, hacia la implementación de una atmósfera endotérmica basada en el uso de **Metano (CH_4)**, específicamente empleando **gas natural industrial**.

4.1.1. Empleo de gas natural como fuente de metano

El empleo de gas natural no es admisible como gas cementante por sí solo, esto se debe a que se obtienen resultados irregulares y a la variabilidad de su composición, lo que genera en algunos casos una capa de hollín sobre las piezas que dificulta la penetración del carbono presente en la atmósfera.

Para emplear el gas natural industrial como fuente de metano es crucial verificar su composición; en este estudio, se llevó a cabo un análisis de la ruta de suministro, específicamente el gaseoducto Mariquita-Cali, que abastece a nuestra ciudad con gas natural procedente de campos gasíferos ubicados en los llanos orientales y los Santanderes. Tras identificar el punto de suministro del gas, se procedió a determinar su composición y la presencia de elementos residuales con base a un estudio llevado a cabo por la Universidad de los Andes en 2002 [del Pilar Galeano, 2002]. Este documento reveló que el principal campo abastecedor del gaseoducto mencionado es el campo 'Payoa', cuya composición se detalla en la tabla siguiente (ver Tabla **4-1**).

Elemento	Composición
Metano	95,68
Etano	4,2
Propano	0,12
i-Butano	0
n-Butano	0
i-Pentano	0
Hexano	0
Heptano	0
Nitrógeno	0
CO_2	0

Tabla 4-1: Composición del Gas Natural en Cali. Adaptado de:[del Pilar Galeano, 2002]

Por ende, basados en los datos anteriormente presentados, se puede afirmar que es posible usar el GNI como fuente de gas portador de una atmósfera cementante puesto que el porcentaje de CH_4 garantiza un valor mucho mayor al 90 %, lo que asegura las reacciones deseadas en el endogenerador.

4.1.2. Gas y Atmósfera endotérmica

Una atmósfera endotérmica es producto de un generador endotérmico en donde ocurre una combustión incompleta entre hidrocarburos gaseosos y aire, el cual es igual a la mitad de las necesidades teóricas del flujo de aire. Esto ocurre en presencia de un **catalizador** que generalmente es un refractario poroso de Alumina (Al_2O_3) cubierto en Niquel (Ni), que posteriormente atraviesa una unidad enfriadora.

Las atmósferas endotérmicas son conocidas por su versatilidad y capacidad de adaptación debido al equilibrio entre el aire y el gas origen; en particular, es posible ajustar las proporciones de los dos gases de la atmósfera para que las concentraciones relativas de los componentes (Es decir: CO, CO_2, H_2, H_2O y CH_4) puedan controlarse. Por tanto, es posible incrementar el potencial de carbono, lo que a su vez posibilita mejorar las condiciones del proceso de cementación. Además, es necesario añadir un aporte de calor externo ya que el propio mezclado de gases no genera la energía necesaria para el sostenimiento de la combustión en estado continuo.

4.2. Obtención del mecanismo productor de CO a partir del CH_4

Una gas endotérmico es una mezcla de ca. 20 % Vol. CO, 40 % Vol. N_2 y 40 % Vol. H_2 producido en un generador endotérmico tal como lo describen los trabajos de Hotchkiss [Hotchkiss, 1953], Hollmann [Hollmann, 1961] y Wünning [Wünning, 1964]. En estos generadores el hidrocarburo (Gas natural) alcanza una temperatura de 1000 °C por lo que la reacción se aproxima a 4-1:

$$CH_4 + 2,5(0,2O_2 + 0,8N_2) \rightarrow CO + 2H_2 + 2N_2 \tag{4-1}$$

Donde los términos incluidos dentro del paréntesis obedecen a una aproximación de la composición del aire con un contenido de oxígeno del 20 % y un restante 80 % nitrógeno; esta mezcla de hidrocarburo/aire se enfría hasta una temperatura $\leq$ 60 °C rápidamente a la salida del generador para evitar la descomposición del monóxido de carbono (CO) a dióxido de carbono (CO_2) y carbono (C) (Hollín) de acuerdo a la reacción de Boudouard 4-2:

$$2CO \rightarrow [C] + CO_2 \tag{4-2}$$

A este proceso al cual es sometido el metano se le conoce como reacción o reformado de metano, puesto que el hidrocarburo reacciona con moléculas de vapor de agua presentes en el aire junto con el catalizador de Níquel para producir tanto Hidrógeno (H_2) como Monóxido de Carbono (CO). Esta reacción es endotérmica, lo que significa que absorbe energía en forma de calor y se observa a continuación 4-3.

$$2CH_4 + H_2O \overset{Catalizador}{\rightarrow} CO + 3H_2 \tag{4-3}$$

O también mediante la reacción directa con el oxígeno del aire 4-4:

$$2CH_4 + O_2 \overset{Catalizador}{\rightarrow} 2CO + 4H_2 \tag{4-4}$$

De hecho, la naturaleza de la última reacción a diferencia de lo que indica el nombre es exotérmica, dividendo en dos etapas la obtención del monóxido, siendo la primera fase una quema de metano con aire y la temperatura misma de la retorta y una posterior reacción de metano sobrante con dióxido de Carbono y vapor de agua (Reacción altamente endotérmica) para obtener el Monóxido deseado. La reforma de metano es un tramo importante en la producción de hidrógeno a escala industrial, sin embargo, en un generador endotérmico para procesos de cementación se usa en mayor escala para la producción de monóxido. La figura **4-1** enseña el principio básico de funcionamiento de un generador de gas endotérmico.

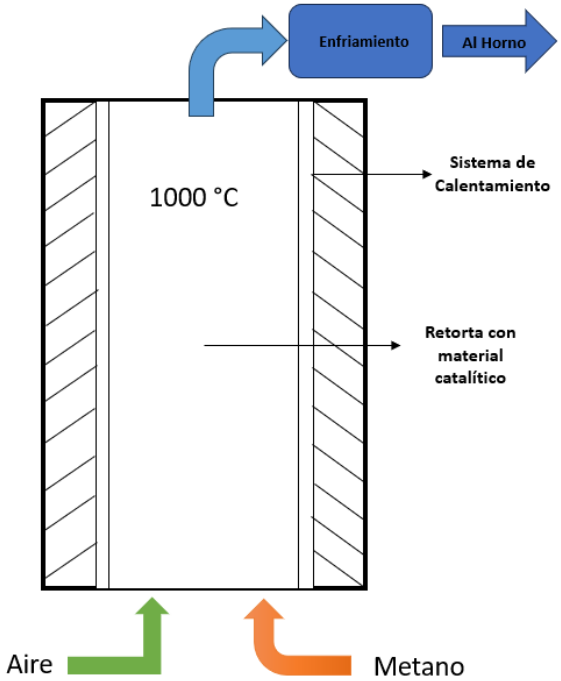


Figura 4-1: Principio de funcionamiento de un generador endotérmico.

La gran ventaja de un generador endotérmico es que se puede usar para gran variedad de tratamientos térmicos como recocido, revenido y cementación. Es importante destacar que la concentración de monóxido de carbono (CO) en la atmósfera del horno se mantiene **constante independientemente** de la velocidad de gaseado. Este fenómeno perdura a lo largo de todo el ciclo de tratamiento térmico, evidenciando la estabilidad del contenido de CO en la atmósfera del horno, sin experimentar variaciones significativas durante el proceso.

Basados en la investigación conducida por Herrera [Herrera Delgado et al., 2022] acerca de los mecanismos de reacción cinética del Metano en presencia de un catalizador de Níquel, se evidenció una clara tendencia de producción de CO tal como se enseña en el siguiente 'Pathway' de reacciones **4-2**:

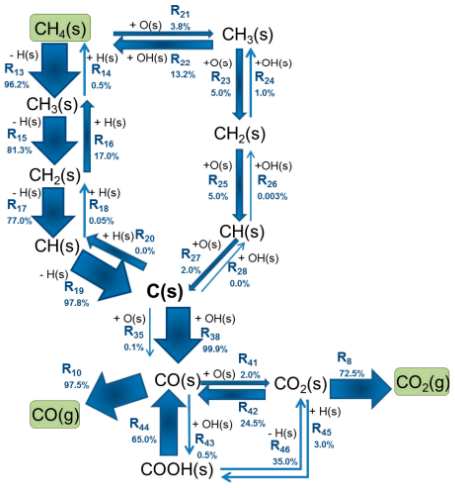


Figura 4-2: Camino de reacciones o 'Pathway' para la generación de CO a partir de Metano. Tomado de [Herrera Delgado et al., 2022]

La figura **4-2** mostró una tendencia de formación de dióxido de carbono (Compuesto indeseado en el proceso) menor o igual al 2 %, con una formación restante principalmente de Monóxido de Carbono.

4.3. Caracterización del proceso mediante simulación usando un PaSR en ANSYS Chemkin

Para caracterizar el proceso de generación de la atmósfera endotérmica, se simuló el gas en las condiciones a las cuales está sometido el hidrocarburo una vez entre a la retorta mezclado con aire, para este fin se empleó el software de simulación **ANSYS Student 2023 R1** con su correspondiente modulo **Chemkin**, el cual permite hacer uso de distintos reactores los cuales dan una trazabilidad a la composición molar de la atmósfera estudiada. Es necesario realizar una acotación en esta sección, puesto que la creación de 'Solvers' tanto en OpenFoam, ANSYS o DWSim para el flujo de gas en un reactor catalítico supera el alcance del presente proyecto, representando en sí la oportunidad de un trabajo futuro; para la actividad que aquí se presenta no se tomó en cuenta la catálisis de la retorta.

Es importante añadir que el catalizador de Níquel no participa en la reacción y que solamente actúa como elemento que acelera la disociación del combustible en contacto con el catalizador de acuerdo con las reacciones 4-3 y 4-4, lo que generalmente lleva a una segunda reacción del carbono disociado con el oxigeno del aire para producir CO.

Simulación del mecanismo de producción de CO en un 'Partially Stirred Reactor' (PaSR):

Un PaSR (Por sus siglas en inglés Partially Stirred Reactor) es un tipo de modelo de reactor químico utilizado en la simulación de procesos de combustión y reacciones. Se asume que el mezclado de los reactantes y productos se produce solo parcialmente, es decir, hay zonas donde la mezcla es completa y otras donde no lo es. Esto permite representar de manera más realista las condiciones no uniformes que a menudo se encuentran en los casos de estudio. En la figura a continuación se aborda el funcionamiento de un PaSR **4-3**.

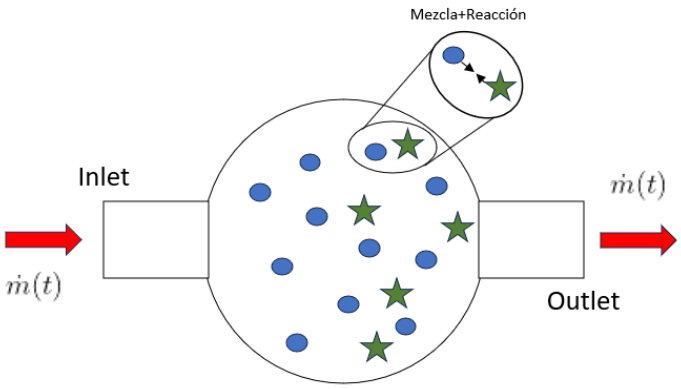


Figura 4-3: Esquema de funcionamiento de un PaSR

Aprovechando un archivo propio del software de propiedades termodinámicas y de reacciones cinéticas del Metano, se procedió a darle valores a las propiedades más importantes dentro de la simulación como se evidencia en la tabla **4-2**. Dado que la formación de NOx (Óxidos de

Nitrógeno) no es relevante en este estudio, se emplea un mecanismo simplificado de combustión de metano-aire para agilizar el proceso de cálculo.

Propiedad	Valor
Relación Aire/Metano	2.7
Temperatura	1000 [°C]
Presión	7 [psi]
Longitud	100 [cm]

Tabla 4-2: Datos usados en la simulación.

De la simulación, se obtuvieron puntos de datos relevantes que fueron procesados para obtener información significativa. El análisis de estos valores se refleja en la figura 4-4, la cual ilustra los resultados obtenidos. Los hallazgos exhibidos guardan notables similitudes con los resultados documentados en investigaciones previas realizadas por el Karlsruhe Institute of Technology (KIT) [Herrera Delgado et al., 2022] y [Toncu et al., 2022].

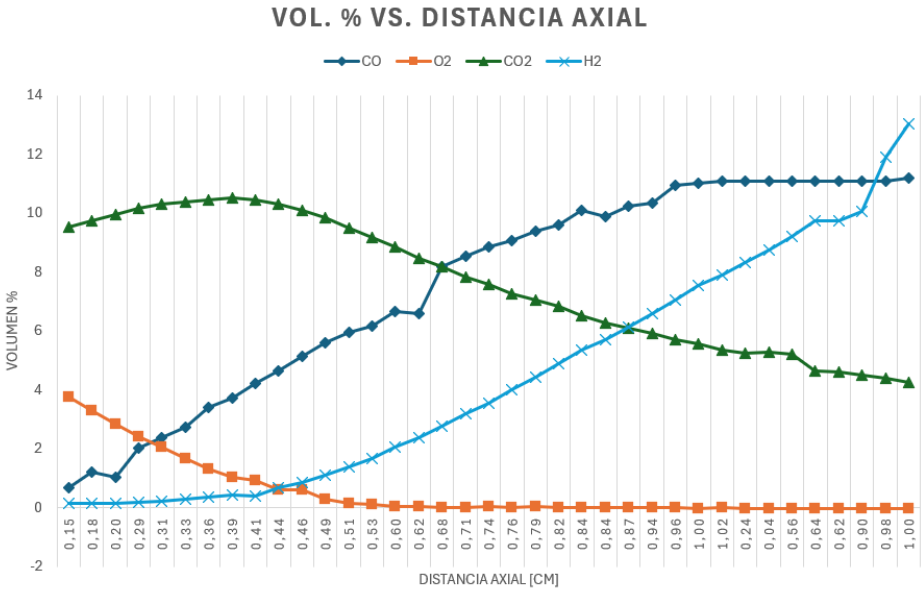


Figura 4-4: Equilibrio químico de los productos de combustión de metano/aire en un PaSR.

Los resultados muestran predicciones de equilibrio para la composición de los gases de escape a diferentes distancias en un recinto simulado (Horno), y, aunque los datos experimentales no coincidan con los datos aquí mostrados, estos siguen proporcionando una indicación de las tendencias esperadas. Además, dado que el aumento de la concentración de CO y la disminución de CO_2 son deseables para la operación del endogenerador, la gráfica 4-4 indica que la combustión incompleta está logrando su objetivo de aumentar la producción de Carbono, pero, como es de esperarse, también habrán remanentes de metano sin quemar, por lo que será necesario suministrar una cantidad significativa de calor para facilitar la ruptura de los enlaces moleculares del metano y generar los productos deseados; aquí es donde entra a tomar un rol importante el catalizador de Níquel, lo que añade una capa adicional de complejidad al comportamiento del proceso.

Capítulo 5

Variables de control para la generación de una atmósfera endotérmica a partir del uso de metano

Es necesario comenzar esta sección del presente trabajo aclarando que la empresa llama 'Variables de control' a aquellos valores a monitorear dentro del proceso. En este capítulo se desglosan de manera general las condiciones, esquemas y demás variables inherentes al proceso de generación de una atmósfera endotérmica con uso de gas metano que comúnmente se emplean a nivel industrial.

La generación de una atmósfera endotérmica es un aspecto crítico en diversas aplicaciones industriales, particularmente en procesos metalúrgicos y de tratamiento térmico. En este contexto, el metano emerge como un agente clave para la creación de una atmósfera endotérmica, dada su capacidad de descomponerse térmicamente y liberar hidrógeno y carbono en condiciones controladas. Las siguientes secciones son producto de una extensa revisión de literatura técnica acerca del proceso mencionado en los trabajos de [Franco and Paz, 2004] y [Perdomo Aragon, 1990], y de allí salen consideraciones importantes para la propuesta de variables para cumplir los estándares actuales en la industria.

5.1. Condiciones del proceso

Una atmósfera endotérmica es producida tal como se discutió en la sección 4.2: Se hace pasar un hidrocarburo en estado gaseoso a través de un catalizador de níquel y posterior a esto el gas deberá atravesar por una sección enfriadora antes de estar listo para su uso, generalmente este último proceso se realiza mediante una llamada 'Chaqueta de Agua' para garantizar la integridad de la composición química de la atmósfera; una forma de evitar la inclusión de vapor de agua dentro del generador es mediante el uso de filtros que controlan la humedad del aire entrante.

Comúnmente se sigue el siguiente proceso:

- Mezcla en proporciones controladas de Aire/Metano.
- Compresión de la mezcla sobre los 7 psi.

- Paso a través de válvula de cheque.
- Proceso a través de retorta recubierta por material catalizador (Usualmente entre 900 - 1000 °C).
- Enfriamiento rápido por debajo de 320 °C mediante 'Camisa o chaqueta de Agua'.

La figura **5-1** muestra un esquemático de un generador de gas endotérmico utilizando gas natural.

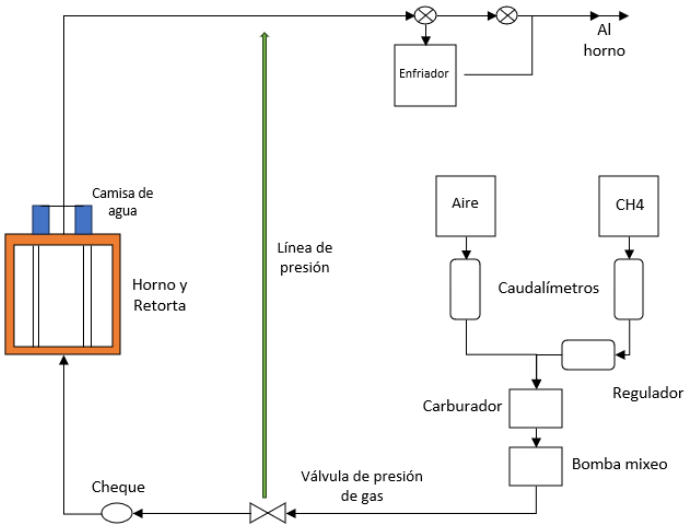


Figura 5-1: Esquema de funcionamiento de un Endogenerador. Basado en [Carburizing, 1977]

5.2. Catalizador necesario para la producción de una atmósfera endotérmica

El catalizador más utilizado en la industria es un refractario poroso impregnado de óxido de Níquel para asegurar máxima área de superficie de contacto con los gases, asegurando así la reacción con el catalizador; la presencia del Hidrógeno (H_2) y sulfuros residuales en el gas natural pueden generar afectaciones al generador y su retorta. Por lo general, se suele fabricar la unidad refractaria en Alúmina (Al_2O_3), la cual presenta varias ventajas que hacen que este material sea una elección adecuada para ciertos procesos, a continuación hay algunas razones comunes para fabricar la retorta en alúmina:

- Resistencia a Altas Temperaturas.
- Baja Conductividad Térmica.
- Resistencia a la Corrosión y Ataque Químico.
- Inercia Química.

5.3. 'SetUp' Recomendado

De acuerdo a un manual de 'Troubleshooting´de una casa matriz de endogeneradores para la industria metalúrgica [Super Systems Inc.,], al utilizar gas natural con una proporción de

aire a gas de 2.7:1 y una temperatura de 900 - 100°C, se puede obtener teóricamente una gas endotérmico con una composición de 20 % CO, 40 % H_2 y 40 % N_2, no obstante, debido a numerosas variables como la temperatura ambiente, la humedad relativa, la presión atmosférica, la elevación, la composición del suministro de gas natural, el estado del catalizador, la uniformidad de la temperatura del generador, la eficiencia del enfriador de gas, etc., esta química puede variar, debido a estos factores a veces de muy difícil control, las proporciones pueden oscilar desde 2.4:1 hasta 3.6:1. [Super Systems Inc.,] Una concentración insuficiente de monóxido de carbono (CO) en el gas indica que no hay suficiente hidrocarburo en la mezcla, por esto se debe verificar la proporción de aire y gas para asegurar que el control del punto de rocío esté funcionando correctamente, esto se puede lograr por medio del uso de reguladores de flujo. Otros factores que pueden contribuir a la inexactitud en la composición química del endogas pueden estar relacionados con el enfriador, como se mencionó anteriormente, el gas endotérmico resultante requiere enfriamiento antes de ser suministrado a los hornos, si el gas no se enfría adecuadamente, los gases calientes pueden revertir la reacción lo que disminuye el valor de CO. En el caso de la chaqueta de agua, lo más usual es que el suministro provenga de un chiller, una fuga en las tuberías de transporte de refrigerante pueden ocasionar que el agua reaccione con el gas, generando un aumento en el nivel de CO_2; para evitar esto se podría hacer uso de válvulas reguladoras del líquido mediante monitoreo de la temperatura a la salida del generador, asegurando que solo la cantidad necesaria para reducir la T del gas atraviese las tuberías, además, el uso de un indicador de humedad podría dar cuenta de alguna posible fuga.

La mayoría de los generadores están equipados con reguladores que reducen la presión del gas suministrado al nivel más adecuado para el equipo disponible, pese a esto, cambios significativos en la presión pueden afectar las presiones de salida de estos reguladores lo que disminuye la velocidad de flujo del gas natural y requiere un ajuste en la proporción de aire a gas para lograr la química deseada del gas endotérmico; estos cambios pueden deberse a la anexión de equipo adicional a la instalación sin considerar la plomería existente de gas natural o a una presión de suministro baja por parte del proveedor de GNI. Además, en un equipo 'Viejo', los reguladores de gas pueden no controlar la presión de salida con precisión, lo que lleva a fluctuaciones, según lo anterior, se requiere contar con un sistema de control automatizado que involucre diferentes elementos de toma de datos como termocuplas, manómetros y a su vez actuadores que controlen la apertura de los 'Intakes', las válvulas de conducción y que permitan entregar más o menos gas natural tanto a la entrada del generador como al sistema de calentamiento de la retorta si es necesario.

Algo que es de suma importancia dentro del proceso de cementación es la proporción de la mezcla del gas, una correcta partición y composición deberá ubicar a los gases de salida del generador por encima de la curva enseñada a continuación tal que se pueda situar en la zona de atmósfera endotérmica. Veáse la figura **5-2**.

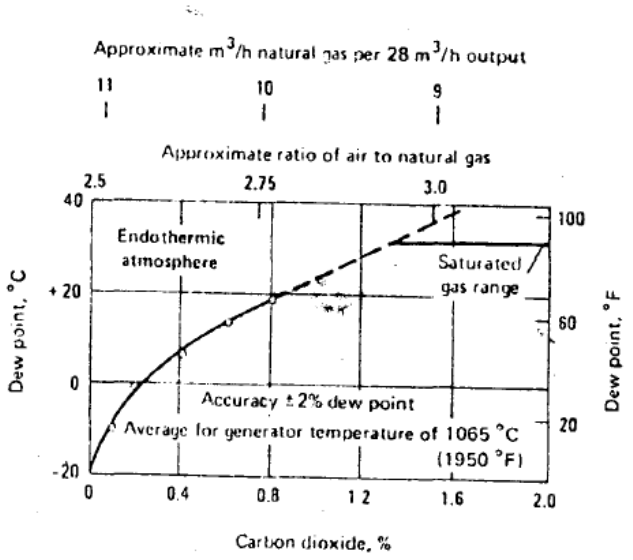


Figura 5-2: Relación entre mezcla del gas, punto de Rocío y CO_2 en la generación de un endo-atmósfera. Tomado de [Perdomo Aragon, 1990]

De lo anterior, un cálculo general para el proceso propuesto podría realizarse partiendo de lo discutido en 4.2 y que la relación aire/metano es 2.6:1, para determinar la cantidad de oxígeno disponible a reaccionar con el metano, las moles de CO_2, CO y un valor aproximado del potencial de carbono.

Algunas consideraciones para el proceso de selección del generador serían las siguientes:

- El aire contiene aproximadamente 21 % de oxígeno por volumen. Por cada 2.7 moles de aire, se obtienen 0.567 mol de O_2
- Asumiendo que una fracción significativa de O_2 forma CO en lugar de CO_2.
- Obteniendo un que 90 % del O_2 disponible forma CO y el 10 % forma CO_2.
- Se obtendría que la fracción molar de $CO = 0.844$ y CO_2 0.094.
- De esta relación, el potencial de carbono, idealmente oscilaría entre 0.8 ˜0.9.

Sin embargo, este cálculo parte de condiciones ideales del aire y de despreciar algunos mecanismos y procesos propios del generador endotérmico que se seleccione como sería el valor de aumento de la actividad en presencia del catalizador. En resumen, las variables y demás elementos propuestos para la implementación de una atmósfera endotérmica con uso de gas metano son:

- Unidad de Mezcla de gas/aire con caudalímetros y manómetros.
- Reguladores de flujo y presión en intake.
- Bomba de mixeo.
- Compresor para la mezcla suministrada al generador (7 psi ca.)
- Filtros de remoción de humedad al aire de entrada.

- Retorta de Alúmina y catalizador de Níquel.
- Horno de calentamiento de la retorta.
- Enfriador a la salida del generador (Chaqueta de Agua).
- Chiller.
- Sistema de monitoreo de temperatura a la salida del generador.
- Reguladores de flujo de líq. refrigerante.
- Indicadores de humedad.
- Sistema de control del punto de rocío (+20°/+50°C)

Este trabajo presenta a la industria una propuesta de cambio de atmósfera partiendo del conocimiento a detalle del proceso actual, lo que permite ilustrar un eventual cambio que conlleve a una posible reducción de costos de operación y un virtual incremento en el control del valor de potencial de carbono. Esto último depende de la selección del endogenerador y de sus elementos lo que es decisión de la empresa en cuestión de acuerdo a las variables económicas y de producción en su proceso industrial, esta selección debe satisfacer sus requerimientos a cabalidad y le permitirá adecuarse a las instalaciones y al horno usado actualmente el cual fue presentado en la sección 1.7.1.

Capítulo 6

Conclusiones

1. Las curvas iniciales presentadas en la sección 3.1 del documento son producto de un análisis matemático de transferencia de calor que muestran cómo se llega a la temperatura de austenización en el centro de la carga. Se demostró experimentalmente que se alcanza la cementación, es decir, se cumple el objetivo del proceso industrial y por ende, es claro que se obtuvieron los valores de temperatura necesarios para la inclusión de carbono.

2. Se logró caracterizar la atmósfera a través de simulaciones presentadas en la sección 3.4; la información derivada de las simulaciones es tan precisa como permite la calidad del archivo que contiene las reacciones y las especies involucradas en ese momento particular. Es esencial señalar una limitación inherente al software utilizado, ya que se trata de una licencia estudiantil que tiene restricciones tanto en el número de especies como en la cantidad de reacciones permitidas. Esta actividad puede ser mejorada con la adquisición de un licenciamiento completo o de uso libre que permita incluir todas las rutas posibles del alcohol estudiado.

3. En el proceso de inyección de alcohol se emplean tuberías de cobre (Cu); la literatura disponible subraya que al tratarse de un alcohol secundario se generan acetonas durante la pirólisis y estos compuestos pueden tener un impacto no deseado en el proceso de cementación. Por esto se sugiere el recubrimiento de alúmina en las tuberías que transportan el combustible al horno.

4. El alcohol utilizado en el proceso es un compuesto que ha recibido escasa atención de la comunidad científica, pero ha despertado recientemente su interés. Resultado de lo anterior los valores relacionados con este compuesto tienden a variar según la fuente literaria consultada. Por lo tanto se subraya la importancia de interpretar los resultados y conclusiones del presente trabajo bajo la consideración de la variabilidad en la información disponible y se muestra justificable un trabajo más a detalle en el análisis de estas reacciones, lo que evidentemente todavía está en el campo de la investigación. Disponer de esa información será útil puesto que permite dilucidar la cinética del compuesto de una forma fidedigna.

5. La caracterización mostró que la acumulación de gases como resultado de la reacción, así como la presencia de hollín debido a una combustión incompleta presentan desafíos significativos para el proceso de cementación. Estos son aspectos que pueden ser mejorados dentro del desarrollo del tratamiento térmico.

6. Posterior a la reparación de una grieta encontrada en el crisol se realizó una toma de datos experimentales la cual fue discutida en la sección 3.7. Lo anterior, como via suplementaria

a los perfiles experimentales de la sección 3.6, de esta actividad se evidencia que hubo un aumento en el valor del potencial de carbono presente en la atmósfera. Esto anterior, lógicamente significó una mejora en el desempeño del horno.

7. El análisis realizado sobre la literatura disponible muestra que el usar gas metano con endogenerador para la atmósfera cementante es un cambio viable y positivo para el proceso, puesto que permite regular la entrega de CO y de potencial de carbono al horno. Además el uso de gas natural industrial resulta mucho más económico que el alcohol importado utilizado actualmente.

8. Como se evidenció en la Fig. **4-4** de la simulación de combustión de metano (CH_4), la producción de monóxido de carbono aumenta al igual que la actividad de H_2 al mismo tiempo que la descomposición del combustible ocurre. Esto demuestra la posibilidad de tomar el CO generado por la reacción de primer orden para su aprovechamiento en el proceso, así como también la importancia de la adición de aire al endogenerador.

9. Se identificaron las variables de control para el proceso de cementación con uso de endogenerador a través de una extensa revisión literaria técnica. De dicho estudio se elaboró una proposición de las variables a utilizar y un bosquejo de 'Layout' para la disposición de equipos en la generación de la atmósfera cementante.

10. Las selecciones del catalizador y del generador endotérmico estarán sujetas a los datos que la casa matriz suministre a la empresa, proceso que también depende de decisiones internas y particulares de la compañía.

Capítulo 7

Recomendaciones y Trabajos Futuros

7.1. Recomendaciones

1. El autor recomienda realizar un análisis experimental de gases de escape en la salida del horno para determinar la relación de Boudouard y conocer a detalle la composición real de la atmósfera separando primero las chimeneas del horno, eso contribuiría a la comprensión de la complejidad de las reacciones manejadas actualmente y daría herramientas para el uso de elementos que permitan una distribución uniforme de los gases.

2. Para simulaciones con el objetivo de describir a detalle lo ocurrido actualmente en la atmósfera, deberá adquirirse un software con licenciamiento completo o en su defecto usar uno de libre acceso que permita incluir todas las especies y reacciones conocidas del compuesto.

7.2. Trabajos Futuros

1. Desarrollo de un modelo analítico que inlcuya la radiación de la retorta para la TdeC del horno a los ejemplares.

2. Realizar un archivo con la lista completa de especies y reacciones del alcohol con el fin de realizar una simulación fidedigna del fenómeno.

3. Conducir un estudio acerca de las afectaciones que la reacción del Cobre (Cu) con el alcohol produce antes de la entrada del horno.

4. Determinar una estrategia para llevar a cabo una simulación del flujo de metano a través de una superficie porosa y catalítica.

5. Realizar un estudio del impacto del catalizador en el rendimiento de endogenerador y sus posibles configuraciones.

6. Estudiar la viabilidad económica como también de espacio físico para la instalación y adecuación de un sistema de generador endotérmico considerando todos los elementos involucrados en su funcionamiento.

Bibliografía

[Abbaschian and Red-Hill, 2009] Abbaschian, R. and Red-Hill, R. (2009). *Physical Metallurgy Principles*. Cengage Learning, Stamford.

[Alekseev, 2016] Alekseev, V. A. (2016). Experimental uncertainties of the heat flux method for measuring burning velocities. *Combustion Science and Technology*, 188(6):853–894.

[ASM International, 2013] ASM International (2013). *ASM Handbook, Volume 4B: Steel Heat Treating Technologies, Volume 4C: Induction Heating and Heat Treatment, and Volume 4D: Heat Treating of Irons and Steels*. ASM International.

[B. Eenhofer, 2015] B. Eenhofer, D. Joritz, e. a. (2015). Carburizinf of steels. *Surface and Coating Technology*, 485:486–553.

[Barreiro, 1998] Barreiro, J. A. (1998). *Tratamientos Térmicos de los aceros*. Dossat 2000.

[Brandes and Brook, 1992] Brandes, E. and Brook, G. (1992). *Smithells Metals Reference Book*. Butterworth-Heinemann, Linacre House, Jordan Hill, Oxford, 7th edition.

[Capriolo and Konnov, 2020] Capriolo, G. and Konnov, A. A. (2020). Combustion of propanol isomers: Experimental and kinetic modeling study. *Combustion and Flame*, 218:189–204.

[Carburizing, 1977] Carburizing, A. C. G. (1977). *Carburizing and carbonitriding*. American Society for Metals.

[Carlos Bohórquez, 2005] Carlos Bohórquez, C. (2005). Nitrocarburación austenítica del acero aisi-sae 1020 con alcoholes y trietanolamina. *Revista Ingeniería e Investigación*, 57:8–14.

[Claudia M. Pinzón B., 2005] Claudia M. Pinzón B., E. F. V. (2005). Nivel de eficiencia en los procesos de fabricación de gutemberto s.a. para la línea tornillo cabeza hexagonal sae grado 8 rosca ordinaria 7/16 x 1 $\frac{1}{2}$ y tornillo cabeza hexagonal sae grado 8 rosca ordinaria de 7/16 ; 6. *Empresa y Desarrollo Sostenible*, 34(3):60–74.

[Dantzig and Tucker, 2001] Dantzig, J. A. and Tucker, C. L. (2001). *Modeling in materials processing*. Cambridge university press.

[del Pilar Galeano, 2002] del Pilar Galeano, M. (2002). Análisis y propuesta para la industria del gas natural en colombia, su trayectoria, realidad y mercado. Technical report, Universidad de los Andes.

[Ding et al., 2021] Ding, H., Li, H., Huang, R., and Tang, J. (2021). Adaptive data-driven prediction and optimization of tooth flank heat treatment deformation for aerospace spiral bevel gears by considering carburizing-meshing coupling effect. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 174:121301.

[et. al., 2009] et. al., M. J. (2009). A shock tube study of n- and iso-propanol ignition. *Energy Fuels*, 23:5886–5898.

[FeiyuZhao, 2021] FeiyuZhao, PengChen, B. (2021). Martensite transformation of retained austenite with diverse stability and strain partitioning during tensile deformation of a carbide-free bainitic steel. *Materials Characterization*, 179(19):111327.

[for Standars Technology, 2023] for Standars Technology, N. I. (2023). *Chemistry WebBook*. NIST.

[Franco and Paz, 2004] Franco, F. and Paz, J. H. (2004). Tratamiento térmico de aceros de bajo carbono en horno de atmósfera controlada. *Revista Ingeniería Univalle*.

[Frank Incropera, 1999] Frank Incropera, D. D. (1999). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Pearson.

[Gianluca Capriolo, 2020] Gianluca Capriolo, A. A. (2020). Combustion of propanol isomers: Experimental and kinetic modeling study. *Combustion and Flame*, 218(11):189–204.

[Guo et al., 2024] Guo, S., Lu, K., Zheng, K., Yu, X., Ren, P., Yang, Y., Li, Y.-W., Chen, H., and Wen, X.-D. (2024). Atomic-level insight into the carburization process of iron-based catalysts: A reaxff molecular dynamics study. *Journal of Catalysis*, 438:115719.

[Göhring and Luiten, 1980] Göhring, W. and Luiten, C. (1980). Direkte erzeugung und regelung von schutzgasen in wärmebehandlugsöfen. *HTM*, 34(3):115–122.

[Herrera Delgado et al., 2022] Herrera Delgado, K., Maier, L., Tischer, S., Zellner, A., Stotz, H., and Deutschmann, O. (2022). Surface reaction kinetics of steam- and co2-reforming as well as oxidation of methane over nickel-based catalysts. *Altex*, 39(1):1–2.

[Hollmann, 1961] Hollmann, C. (1961). Kohlungsglühen mit dem endogas-generator. *Gaswärme*, 10:374–379.

[Hotchkiss, 1953] Hotchkiss, W. (1953). *Protective Atmospheres*. John Wiley and Sons, Inc., New York.

[Hughes, 1959] Hughes, J. B. . H. (1959). The pyrolisis of n-propanol. pages 64–71.

[Ivanov et al., 2016] Ivanov, A., Greben'kov, S., and Bogdanova, M. (2016). Optimization of the process of carburizing and heat treatment of low-carbon martensitic steels. *Metal Science and Heat Treatment*, 58(1):116–119.

[Karabelchtchikova, 2007] Karabelchtchikova, O. (2007). *Fundamentals of mass transfer in gas carburizing*. PhD thesis, Worcester Polytechnic Institute Worchester, Massachusetts.

[Kim et al., 2016] Kim, D.-W., Cho, H.-H., Lee, W.-B., Cho, K. T., Cho, Y.-G., Kim, S.-J., and Han, H. N. (2016). A finite element simulation for carburizing heat treatment of automotive gear ring incorporating transformation plasticity. *Materials Design*, 99:243–253.

[Liu and Chen, 2003] Liu, L.-D. and Chen, F.-S. (2003). The influences of alloy elements on the carburized layer in steels using vacuum carburization in an acetylene atmosphere. *Materials Chemistry and Physics*, 82(2):288–294.

[Michael-Peter Graf, 2012] Michael-Peter Graf, Torsten Holm, A. M. S. W. (2012). Furnace atmospheres no. 1. gas carburising and carbonitriding. pages 6–9.

[Miles A. Burnett* and Wooldridge, 2022] Miles A. Burnett*, John Kim, S. W. W. A. B. M. and Wooldridge, M. S. (2022). An experimental study of 2-propanol pyrolysis chemistry. *The Journal of Physical Chemistry A*, 126(48):9097–9107.

[Mizutani, 2010] Mizutani, U. (2010). The hume-rothery rules for structurally complex alloy phases. In *Surface Properties and Engineering of Complex Intermetallics*, pages 323–399. World Scientific.

[Nora Ariadna Pérez, 2015] Nora Ariadna Pérez, M. S. C. (2015). *Problemática y diagnóstico en sistemas constructivos con metales*. ONACULTA, ENCRYM-INAH.

[Pelucchi, 2018] Pelucchi, M., C. F. T. K. S. (2018). H-abstraction reactions by oh, ho2, o, o2 and benzyl radical addition to o2 and their implications for kinetic modelling of toluene oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20:10607–10627.

[Perdomo Aragon, 1990] Perdomo Aragon, A. (1990). Diseño y adaptación de una atmosfera controlada en base a nitrógeno en un horno eléctrico tipo mufla. Master's thesis, Universidad Autónoma de Occidente (UAO).

[Pérez Patiño, 1996] Pérez Patiño, J. A. (1996). *Tratamientos térmicos de los aceros*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León.

[Pichler and Nilsson, 2020] Pichler, C. and Nilsson, E. (2020). Pathway analysis of skeletal kinetic mechanisms for small alcohol fuels at engine conditions. *Fuel*, 275:117956.

[Potter, 2009] Potter, M. (2009). *Thermodynamics for engineers*. McGrawHill.

[S. Mani Sarathy, 2014] S. Mani Sarathy, Patrick Oßwald, N. H. K. K.-H. (2014). Alcohol combustion chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, 44(1):40–102.

[Seco/Warwick,] Seco/Warwick. Rotary retort furnace systems.

[ShirinJouzdani, 2017] ShirinJouzdani, A. (2017). Propanol isomers: Investigation of ignition and pyrolysis time scales. *Combustion and Flame*, 176(48):229–244.

[Smith, 1953] Smith, R. (1953). The diffusivity of carbon in iron by the steadystate method. *Acta Metallurgica*, 1(5):578–587.

[Super Systems Inc.,] Super Systems Inc. *Frequently Asked Questions – The Endothermic Generator*.

[Toncu et al., 2022] Toncu, D. C., Toncu, G., and Soleimani, S. (2022). On methane pyrolysis special applications. *Kazakh-British Technical University, School of Chemical Engineering*, 1(1):–.

[Torn, 2013] Torn, H. (2013). *Gas Carburizing and Carbonitriding*. AGA AB.

[Turns, 2006] Turns, S. R. (2006). *An Introduction to Combustion*. McGrawHill.

[Valencia, 1992] Valencia, A. (1992). *Tecnología del tratamiento térmico de los aceros*. Editorial Universidad de Antioquia.

[Wang et al., 2021] Wang, J., Yang, S., Li, J., Ju, D., Li, X., He, F., Li, H., and Chen, Y. (2021). Mathematical simulation and experimental verification of carburizing quenching process based on multi-field coupling. *Coatings*, 11(9):1132.

[Wei Li, 2019] Wei Li, Yan Zhang, B. M. e. a. (2019). Experimental and kinetic modeling study of n-propanol and i-propanol combustion:fr pyrolisis and laminar flame propagation. *Combustion and Flame*, 207(1):171–195.

[Wünning, 1964] Wünning, J. (1964). Entwicklung der schutzgastechnik. *Industrieblatt*, 64:23–26.

[XiaoyuHe, 2022] XiaoyuHe, QiWang, R. (2022). Investigation on the autoignition characteristics of propanol and butanol isomers under diluted lean conditions for stratified low temperature combustion. *Combustion and Flame*, 237(48):111818.

[YanjunXue, 2023] YanjunXue, YongmingYan, W. M. J. M. (2023). Microstructure and fatigue properties of 17cr2ni2movnb gear steel after gas carburizing and low-pressure carburizing. *International Journal of Fatigue*, 167(10):107314.

[Yunus A. Cengel, 2002] Yunus A. Cengel, M. A. B. (2002). *Termodinámica*. McGrawHill 2006.

[Çengel, 2002] Çengel, Y. A. (2002). *Heat Transfer: A Practical Approach*. WBC McGraw-Hill, New York.