

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 182**

51 Int. Cl.:

G01N 27/83 (2006.01)

G01N 27/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2013** **PCT/US2013/074216**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014** **WO14093404**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2013** **E 13861778 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 2929342**

54 Título: **Procedimiento para determinar la salud y la vida útil restante de tubos reformadores de acero austenítico y similares**

30 Prioridad:

10.12.2012 US 201261735505 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.06.2020

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (100.0%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**MASLEID, MICHAEL;
NIEMCZURA, ZOFIA y
TSVIK, GEORGE**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 765 182 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para determinar la salud y la vida útil restante de tubos reformadores de acero austenítico y similares

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere generalmente a procedimientos de ensayo no destructivo y aparatos para los mismos. Más específicamente, se refiere a un procedimiento y aparato de ensayo no destructivo (NDT) para tubos reformadores de acero austenítico y similares. Más específicamente, se refiere a un procedimiento y aparato
10 electromagnético para la detección temprana de cambios nocivos en la microestructura de la aleación antes de que cualquier otro de los procedimientos NDT disponibles pueda detectarlos, estimando así la salud y vida útil restante para los tubos reformadores de acero austenítico en servicio.

Antecedentes de la invención

15 [0002] Se utilizan tubos reformadores de acero austenítico en muchos procesos químicos. Ejemplos incluyen tubos utilizados para producir amoniaco, metanol, hidrogel, ácidos nítrico y sulfúrico, y craqueo de petróleo. Los tubos reformadores también denominados tubos catalizadores, son uno de los componentes más costosos de dichas plantas tanto en capital como en mantenimiento. Una instalación típica consiste en varios cientos de tubos verticales. Estos
20 tubos representan un coste significativo para el reemplazo y pueden ser una fuente principal de falta de disponibilidad de la planta si tienen lugar fallos no planeados.

[0003] Dichos tubos se someten típicamente a altas temperaturas, gradientes de temperatura, cambios de presión y contacto con sustancias corrosivas. Bajo dichas situaciones con frecuencia se desarrollan fluencia, polvo metálico, e irregularidades de superficie. La fluencia es un proceso relacionado con difusión que se desarrolla
25 gradualmente. Estos signos no son apreciables por el operador del reformador. La fluencia forma vacíos microscópicos que tienen coalescencia y eventualmente forman una fisura de fluencia (grieta). Si se deja sin tratar, la fluencia evolucionará en grietas que se propagarán conduciendo a un fallo catastrófico del tubo durante el servicio.

30 [0004] El operador de la planta se enfrenta a equilibrar las necesidades de producción contra la vida útil del tubo y el riesgo de fallo del tubo. Durante el funcionamiento de la planta, los tubos llenos de catalizador se calientan externamente para permitir que tenga lugar la reacción de reforma. Una de las principales preocupaciones en el funcionamiento de la planta es que los tubos reformadores funcionan a una temperatura muy elevada (hasta 1150-1200 °C) de modo que son susceptibles al mecanismo de fallo mencionado anteriormente como "fluencia". Esta
35 condición existe debido a las elevadas temperaturas y tensiones impuestas por la presión interna, los gradientes térmicos y los ciclos de carga mecánica. Ser capaz de identificar y localizar dichos daños en sus primeras fases es esencial para optimizar el funcionamiento de la planta y extender la vida útil del tubo.

[0005] Se usan procedimientos conocidos de ensayo no destructivo (NDT) basados en mediciones de intermodulación para encontrar materiales conductores no lineales contenidos en un sustrato no conductor. Se necesita un procedimiento diferente para tratar con materiales magnéticos no lineales contenidos en un sustrato conductor. Los procedimientos NDT existentes para el acero austenítico se basan en la medición de la forma del láser, las pruebas de corrientes parásitas para grietas superficiales, y las pruebas de ultrasonido para grietas
40 subsuperficiales. Estos procedimientos son útiles, pero dicen poco o nada acerca de los cambios al principio de la vida útil del material. Además, los procedimientos existentes requieren el conocimiento de las condiciones iniciales del material y están sujetos a errores debido a cambios en las condiciones superficiales.

[0006] Las técnicas de inspección NDT convencionales que se aplican actualmente a los tubos reformadores están orientadas a encontrar daños por fluencia en forma de grietas internas. Sin embargo, con la tendencia hacia
50 diámetros de tubo más grandes e intervalos más prolongados entre vueltas, la detección de dichos defectos puede no permitir el tiempo suficiente para la planificación anticipada de los reemplazos de los tubos. Además, dichas técnicas de "fin de vida útil" no permiten ninguna diferenciación entre los tubos "buenos" y los "malos". La detección temprana de la vida útil de los tubos infrautilizada puede evitar la pérdida de oportunidades tanto en la producción no realizada al dejarlos demasiado fríos como en el "despilfarro" de vida útil de los tubos si los tubos buenos se desechan
55 prematuramente.

[0007] Típicamente, los ensayos destructivos se usan en un pequeño número de tubos retirados del reformador para tratar de determinar la vida útil restante absoluta. Cualquiera que sea el procedimiento utilizado, los resultados se utilizan en un tamaño de muestra que no es estadísticamente válido. Es preferible que todos los tubos se
60 inspeccionen con una técnica NDT para caracterizar su condición relativa.

[0008] Los tubos reformadores sufren deformación de fluencia, en forma de crecimiento longitudinal y/o diametral, desde el primer día en que se cuecen. Medir el alargamiento por fluencia de dichos tubos es el procedimiento de detección de deterioro más popular en el uso habitual hoy en día, pero este procedimiento es muy inexacto para
65 monitorizar el deterioro del tubo en servicio. Esto se debe a que no existe un procedimiento conocido para medir el

crecimiento longitudinal local, solo el crecimiento total que se promedia en toda la longitud del tubo.

[0009] La medición del crecimiento diametral es más precisa, pero puede conducir a mediciones imprecisas al principio de la vida útil de un tubo debido al efecto de escama. Es decir, la medición precisa del crecimiento circunferencial se complica por el crecimiento y desprendimiento de una capa de corrosión (escama) en la superficie del tubo que imita la expansión diametral. La medición del crecimiento diametral también requiere un equipo de ascenso de los tubos.

[0010] La capacidad de medir y registrar con precisión el deterioro del tubo significa que la condición de los tubos se puede monitorizar el primer día. Por lo tanto, no solo los tubos individuales pueden retirarse del servicio en el momento adecuado, sino que también se puede evaluar el rendimiento del reformador en su conjunto.

[0011] Para tener una idea del alcance del problema a resolver, se debe tener en cuenta que, en la actualidad, ArcelorMittal tiene 8 reformadores que usan aproximadamente 2.500 tubos reformadores. Los tubos son bastante costosos, con un coste de más de 30.000 dólares cada uno, más los costes del catalizador que duplican el coste del tubo junto con el coste de instalación. Los reformadores operan continuamente de 2 a 5 años entre paradas en frío.

[0012] Se necesita un procedimiento para evaluar la condición actual del tubo durante el apagado en frío programado, y para retirar los tubos defectuosos para evitar el fallo catastrófico de cualquier tubo durante el periodo operativo de 2-5 años. Tal fallo podría dar como resultado un apagado prematuro del reformador y una pérdida significativa de tiempo y dinero.

[0013] Además, se necesita una herramienta para evaluar el rendimiento del reformador en su conjunto porque las condiciones operativas del reformador pueden no ser consistentes de una región del reformador a otra. Si el aumento en el deterioro de los tubos es más rápido en ciertas regiones del reformador, esto indica que la condición operativa del reformador no está bien equilibrada. El ajuste fino del reformador para un mejor equilibrio mejorará la productividad y ahorrará tubos que de otro modo se deteriorarían más rápido en esta área. El objetivo es detectar la anomalía operativa del reformador lo suficientemente temprano como para evitar el deterioro más rápido de los tubos, ya que los cambios que tienen lugar en la microestructura del tubo debido a la condición operativa son irreversibles.

[0014] Por consiguiente, existe la necesidad de un procedimiento y aparato automatizados para el examen de tubos reformadores. El procedimiento debe ser no destructivo y capaz de detectar cambios muy tempranos en la aleación del tubo para permitir el ajuste del reformador cuando todavía hay tiempo para salvar los tubos. Además, el procedimiento y el aparato deberían ser capaces de proporcionar un "recordatorio de la vida útil del tubo" estimada para ayudar en las decisiones de reemplazo del tubo. El documento GB 2 088064 describe un procedimiento y un aparato para medir el agrietamiento por fatiga estructural en tuberías austeníticas. El documento US 5 180 969 describe un procedimiento para detectar y localizar rápidamente la corrosión del acero de refuerzo en estructuras de hormigón.

Resumen de la invención

[0015] La presente invención comprende un procedimiento y un aparato para medir/ensayar el grado de deterioro de un tubo reformador de acero austenítico. El presente procedimiento aprovecha el fenómeno metalúrgico que, a medida que la aleación del tubo paramagnético se deteriora, desarrolla regiones ferromagnéticas que, en las primeras fases, son extremadamente pequeñas e indetectables por cualquier otro procedimiento disponible. Los presentes inventores han encontrado una buena correlación entre las propiedades magnéticas de la aleación y la vida útil de los tubos de aleación de Cr-Ni resistentes al calor. El presente procedimiento y diseño del aparato utiliza la correlación encontrada entre las propiedades magnéticas de la aleación, la transformación estructural y la vida útil de los tubos de aleación de Cr-Ni resistentes al calor. El procedimiento y el aparato utilizan la correlación para medir el daño térmico de los tubos causado por el entorno de servicio a alta temperatura.

[0016] El procedimiento incluye las etapas de proporcionar un tubo reformador de acero austenítico de muestra a ensayar, elegir una o más posiciones de prueba en dicho tubo reformador de acero austenítico, transmitir dos señales electromagnéticas sinusoidales, cada una con una frecuencia diferente F_1 y F_2 , en una posición de prueba en el tubo reformador de acero austenítico, recibir una señal de respuesta desde dicha posición de prueba, y analizar las magnitudes de frecuencia fundamental y de intermodulación de dicha señal de respuesta recibida para determinar el estado del tubo reformador de acero austenítico en dicha posición de prueba.

[0017] La etapa recibir una señal de respuesta desde la posición de prueba puede incluir recibir una señal de respuesta analógica en una bobina receptora. La etapa de recibir una señal de respuesta desde la posición de prueba puede incluir además la etapa de convertir la señal de respuesta analógica en una señal de respuesta digital, usando un convertidor analógico-digital. El convertidor analógico-digital puede tener una frecuencia de muestreo F_s . La etapa de convertir la señal de respuesta analógica en una señal de respuesta digital, usando un convertidor analógico-digital puede incluir combinar un múltiplo de muestras en una sola muestra representativa, el número de muestras que se combinan en dicha muestra representativa única puede designarse como el tamaño de muestra S_s . El tamaño de

muestra S_s puede ser una potencia integral de 2. El tamaño de muestra S_s puede ser un número seleccionado del grupo que consiste en 4096, 8192 y 16384 muestras. La frecuencia de muestreo F_s puede ser 44100 muestras por segundo.

5 **[0018]** La etapa de transmitir dos señales electromagnéticas sinusoidales puede incluir la etapa de definir una frecuencia base F_0 , en la que $F_0 = F_s/S_s$. La etapa de transmitir dos señales electromagnéticas sinusoidales puede incluir además la etapa de elegir las dos frecuencias F_1 y F_2 de manera que: $F_1 = N \times F_0$; $F_2 = P \times F_0$; donde N y P son números enteros, siendo N no igual a P , y N y P se eligen de manera que ninguna de las frecuencias de intermodulación, $F(Q,R) = Q \times F_1 + R \times F_2$ sea igual a un múltiplo entero de F_1 o F_2 para valores enteros (positivos o
10 negativos) pequeños, distintos de cero de Q y R .

[0019] La etapa de transmitir dos señales electromagnéticas sinusoidales puede comprender transmitir ambas señales desde una sola bobina transmisora, o puede comprender transmitir cada una de las señales desde bobinas transmisoras individuales. Las bobinas del transmisor pueden tener un diámetro mayor que el grosor del tubo de
15 muestra a analizar. La etapa de transmitir dos señales electromagnéticas sinusoidales puede comprender crear señales electromagnéticas sinusoidales analógicas utilizando al menos un generador de señal digital-analógico. Las dos señales electromagnéticas sinusoidales también pueden crearse por dos generadores de señal.

[0020] La etapa de analizar las frecuencias fundamentales y de intermodulación de la señal de respuesta
20 recibida puede comprender analizar las frecuencias fundamentales de primer orden y de intermodulación de tercer orden de dicha señal de respuesta recibida. La Fundamental puede ser F_2 . Las frecuencias de intermodulación de tercer orden pueden ser $2F_1 + F_2$ y $F_1 + 2F_2$. La etapa de analizar las frecuencias de intermodulación de tercer orden puede comprender convertir la relación de la magnitud de las frecuencias de intermodulación de tercer orden con respecto a la magnitud de la frecuencia fundamental en decibelios dB.

25 **[0021]** La intensidad de las frecuencias de intermodulación de tercer orden que se han convertido en decibelios dB se puede comparar con la misma medición de tubos reformadores de acero austeníticos nuevos y de fin de vida útil, la comparación puede proporcionar una medida cualitativa de la salud del tubo reformador de acero austenítico. El procedimiento puede incluir la etapa adicional de estimar la vida útil restante del tubo reformador de acero
30 austenítico como una fracción de la vida útil actual del tubo reformador de acero austenítico mediante las siguientes fórmulas:

$$\text{vida útil fraccional restante } L_r = |S_e - S_n| / |S_e - S_0|;$$

35 y

$$\text{vida útil estimada restante } T_r = (L_r / (1 - L_r)) \times T_n$$

donde:

40

L_r es el porcentaje estimado de vida útil restante;

S_e es la intensidad de la señal de frecuencias de intermodulación de tercer orden convertida en decibelios dB de un tubo reformador de acero austenítico al final de la vida útil;

45

S_n es la intensidad de la señal de frecuencias de intermodulación de tercer orden convertida en decibelios dB de la muestra de prueba ahora; S_0 es la intensidad de señal de las frecuencias de intermodulación de tercer orden cuando no hay un tubo presente bajo la sonda, o la intensidad de señal de las frecuencias de intermodulación de tercer orden de un tubo nuevo que se ha calentado a la temperatura operativa durante algunas horas, lo que sea mayor;

T_r es la vida útil estimada restante para la muestra de prueba; y

50

T_n es la vida útil actual de la muestra de prueba.

Breve descripción de las figuras

[0022]

55

La Figura 1 es una representación esquemática de un sistema de medición de sonda de la presente invención que puede usarse en el procedimiento de la presente invención;

las Figuras 2a y 2b son gráficos bidimensionales (2D) de las señales de frecuencia de intermodulación (convertidas a dB) frente a la distancia a lo largo del tubo para un tubo reformador completamente nuevo (2a) y un tubo que ha estado en servicio durante 5 años (2b); la Figura 3 es un gráfico de la señal de frecuencia de intermodulación convertida a dBc a lo largo de diversos tubos reformadores de la misma composición después de una duración de servicio diferente dentro del reformador;

60

las Figuras 4a y 4b son micrografías ópticas en sección transversal de una muestra de tubo reformador usada (tipo 28 % de Cr, 48 % de Ni), que ha estado en servicio durante 5 años en una sección más fría del reformador;

65

las Figuras 5a y 5b son micrografías ópticas en sección transversal de una muestra de tubo reformador usada (tipo

28 % de Cr, 48 % de Ni) que también ha estado en servicio durante cinco años, pero que ha estado expuesta a una región más caliente del horno; y las Figuras 6a y 6b son micrografías ópticas en sección transversal de una muestra de tubo reformador usada (tipo 28 % de Cr, 48 % de Ni) que también ha estado en servicio durante cinco años, pero ha estado expuesta a la región más caliente del horno.

5

Descripción detallada de la invención

[0023] La presente invención se refiere a procedimientos y aparatos de medición/prueba para ensayar la salud de tubos de acero usados en reformadores y otros tubos y tuberías que se utilizan en otras aplicaciones de alta temperatura. Los inventores utilizan una técnica de intermodulación electromagnética para medir el ferromagnetismo generado en la aleación paramagnética durante el servicio. La señal ferromagnética es inicialmente pequeña, pero aumenta con la duración del servicio y la severidad del entorno térmico. Los procedimientos NDT de corrientes parásitas convencionales no son capaces de detectar este nivel tan bajo de deterioro. Se cree que el ferromagnetismo, en la fase inicial de deterioro, se desarrolla en las zonas con agotamiento de Cr subescaladas de la pared del tubo, alrededor de los carburos y a lo largo de los límites de grano, creando así la red discreta de canales ferromagnéticos en todo el material paramagnético.

[0024] Para aplicar técnicas de intermodulación de señales a través de un medio conductor (es decir, los tubos reformadores de acero), es necesario utilizar señales de baja frecuencia adicionales para penetrar rápidamente en todo el sustrato. La configuración de campo debe elegirse para ignorar los efectos de superficie y proporcionar una sensibilidad razonablemente uniforme en todo el sustrato. Las técnicas de procesamiento de señal se utilizan para lograr suficiente sensibilidad. Además, debido a que el deterioro y el fallo de estos materiales es un fenómeno local, es necesario poder explorar todo el sustrato, preferentemente lo más rápido posible.

[0025] Genéricamente, el procedimiento consiste en utilizar la sonda de la presente invención para transmitir un par de señales electromagnéticas a diferentes frecuencias en el material a ensayar. A continuación, la sonda registra la respuesta del material al par de señales, y esta respuesta se utiliza para determinar el estado físico del material.

[0026] Para comprender más completamente las presentes invenciones, se describirán la sonda y el criterio/técnica de prueba. Posteriormente, se describirán los detalles específicos del uso de la sonda y la técnica para determinar la salud y la expectativa de vida útil proyectada de los tubos de acero que han sido sometidos a ambientes de alta temperatura.

La sonda

[0027] La Figura 1 es una representación esquemática de un sistema de medición de sonda de la presente invención. El material a ensayar 1 también se muestra en la Figura 1. Se usan dos generadores de corriente sinusoidal 2, mostrados aquí como D/A 1 y D/A 2, para conducir un campo magnético variable complejo en la muestra 1 a través de dos bobinas transmisoras 3. Si bien esta realización de ejemplo representa dos circuitos transmisores para simplificar el diseño del circuito, podría diseñarse una sonda usando solo uno. Las bobinas transmisoras 3 tienen preferentemente un diámetro mayor que el grosor de la muestra 1, de modo que los campos magnéticos debajo del centro de las bobinas transmisoras 3 son esencialmente uniformes. Las bobinas transmisoras 3 están dispuestas coaxialmente. Una bobina receptora 4 se posiciona en esta región de campos magnéticos esencialmente uniformes dentro de las dos bobinas transmisoras 3. Las tensiones inducidas en la bobina receptora 4 se detectan y se utilizan para determinar la información relacionada con las muestras 1 a ensayar. Preferentemente, se usa un convertidor analógico-digital (A/D) 5 para convertir la tensión inducida en la bobina receptora 4 en muestras digitales que se envían al microprocesador 7. Todos los componentes electrónicos de la sonda usan un reloj común 6.

[0028] Aunque la descripción anterior de la sonda incluye dos bobinas transmisoras 3 y dos generadores de corriente sinusoidal 2, esta no es la única configuración que funcionará para lograr las mediciones deseadas. Por ejemplo, una sola bobina transmisora 3 y un solo generador 2 pueden usarse para producir las dos señales. Esta es la sonda menos costosa de construir. El generador 2 es mucho más costoso ya que debe tener un valor IMD (distorsión de intermodulación) muy bajo. En otra configuración, la sonda puede tener una sola bobina 3 y dos generadores 2. Esta realización es probablemente más costosa de construir que la realización de una sola bobina/generador, ya que hay dos generadores 2, y los amplificadores finales deben poder combinar las señales.

[0029] En aún otra realización, la sonda puede tener dos bobinas 3 y un solo generador 2. Esta realización es más costosa que la única bobina/generador, pero las dos bobinas 3 añaden flexibilidad. Si las dos bobinas 3 se usan en modo "push-pull", el amplificador final sería más fácil de construir. La realización descrita anteriormente, que incluye dos bobinas 3 y dos generadores 2, es la única configuración de alta sensibilidad que podría construirse sin componentes de baja IMD. En una variante de esta realización, las bobinas llevan componentes de corriente continua que pueden cancelar o mejorar los campos magnéticos dispersos.

[0030] Finalmente, hay una realización que incluye cuatro bobinas 3 y dos generadores 2. La bobina sería muy

5 difícil de construir, pero los dos generadores y amplificadores son más sencillos, ya que ambos pueden operar en modo *push-pull*. Si se usa una segunda sonda, las bobinas de las dos sondas se conectan en serie, con el sentido de la segunda señal invertida en la segunda sonda. Esto cancela el efecto de inductancia mutua, mejorando considerablemente las señales transmitidas. Esto proporciona la mayor sensibilidad posible con la tecnología disponible.

Uso general de la sonda

10 **[0031]** Independientemente de la configuración específica de la sonda, se crean dos señales sinusoidales y se transmiten a una muestra a ensayar. Ahora se analiza la razón para usar dos señales. Las tensiones se inducen en la bobina receptora por la señal o señales transmitidas, y cualquier pequeño cambio inducido por la muestra que se está ensayando será indistinguible, en comparación con la potencia de la señal transmitida. Por lo tanto, la potencia a alguna otra frecuencia, no presente en la señal transmitida, ha de medirse. La muestra de prueba también creará probablemente armónicos de la señal transmitida (es decir, donde x es la frecuencia de la señal transmitida, los armónicos serán $2x$, $3x$, $4x$, etc.) que serán recogidos por la bobina receptora. Por lo tanto, leer la señal armónica creada por la muestra puede proporcionar información útil sobre la muestra que se está ensayando. Desafortunadamente, es probable que los generadores de señal también produzcan armónicos de la señal transmitida y, de nuevo, la señal producida por la muestra probablemente será pequeña (es decir, ruido) en comparación con los armónicos transmitidos. Finalmente, cuando se transmiten dos señales a la muestra, cualquier propiedad eléctrica o magnética no lineal en la muestra que se está ensayando producirá productos de intermodulación de las dos señales transmitidas, que también se recogen por la bobina receptora. Las frecuencias de productos de intermodulación son combinaciones aditivas y sustractivas de dos o más frecuencias. Por ejemplo, para dos frecuencias, F_1 y F_2 , algunas frecuencias de productos de intermodulación son F_1+F_2 ; F_1-F_2 ; $2F_1+F_2$; $2F_1-F_2$; $2F_1+2F_2$; etc.

25 **[0032]** Para uso en el mundo real, las frecuencias transmisoras, F_1 y F_2 , la frecuencia de muestreo del convertidor A/D F_s , y el tamaño de muestra S_s se eligen para cumplir los siguientes requisitos. El tamaño de muestra S_s es una potencia integral de dos (tal como, por ejemplo, 4096 u 8192 o 16384). F_s es la frecuencia de muestreo del convertidor A/D en muestras/segundo. La frecuencia base se definirá como $F_0=F_s/S_s$. $F_1 = N \times F_0$; $F_2 = P \times F_0$; donde N y P son números enteros, con N no igual a P . Además, N y P se eligen de manera que ninguna de las frecuencias de intermodulación, $F(Q,R) = Q \times F_1 + R \times F_2$ sea igual a un múltiplo entero de F_1 o F_2 para valores enteros (positivos o negativos) pequeños, distintos de cero de Q y R .

30 **[0033]** Cualquier propiedad eléctrica o magnética no lineal en la muestra producirá productos de intermodulación a las frecuencias $F(Q,R)$. El aparato transmisor no produce estas frecuencias $F(Q,R)$, por lo que las amplitudes de los componentes $F(Q,R)$ son una medida absoluta de las propiedades del material no lineal. Dado que:

$$F(Q,R) = (Q \times N + R \times P) \times F_0 = M \times F_0$$

40 donde M es un número entero, las amplitudes de los componentes $F(Q,R)$ se obtienen fácilmente utilizando una transformada rápida de Fourier o un filtro de respuesta de impulso finito en el conjunto de mediciones de muestra tomadas por el convertidor A/D.

Ejemplo de uso específico de la sonda y procedimiento de prueba

45 **[0034]** Los presentes inventores han encontrado que la sonda y el procedimiento de prueba de la presente invención son muy útiles para determinar el estado de deterioro de los tubos reformadores de aleación austenítica utilizados en los reformadores de hidrógeno. Se observó que el deterioro de estas aleaciones austeníticas está asociado con la aparición de propiedades ferromagnéticas y, a partir de esto, los inventores determinaron que podría ser posible predecir la vida útil restante si se pudiera medir la cantidad de deterioro.

Medición

50 **[0035]** La sonda y el procedimiento descritos se utilizan para medir la salud de las aleaciones austeníticas resistentes a la fluencia del tipo utilizado en los tubos reformadores de los reformadores de hidrógeno. Se cree que la sonda mide el momento magnético total y la densidad de ciertas microzonas ferromagnéticas que pueden correlacionarse con el desarrollo y el deterioro de la resistencia a la fluencia en estas aleaciones. Como se ha descrito anteriormente, el procedimiento aplica dos campos de magnetización sinusoidal a frecuencias ligeramente diferentes a la aleación. El flujo magnético resultante de estos campos de magnetización, así como el flujo magnético debido a los momentos magnéticos inducidos dentro de la aleación, se muestrea, se procesa y se analiza. Las mediciones se toman a intervalos espaciados a lo largo de la longitud y circunferencia de los tubos. Esto permite el mapeo 2d y 3d de la salud del tubo.

Análisis

[0036] Del flujo magnético total que se recibe por la bobina receptora en cada ubicación de prueba individual, se aíslan las señales de frecuencia fundamental y de intermodulación del mismo. Estas señales de frecuencia de intermodulación proporcionan información útil para analizar la salud de la aleación austenítica en los tubos en las posiciones de prueba específicas. De particular interés son las frecuencias de intermodulación de tercer orden. Los niveles de potencia en las frecuencias de intermodulación se convierten en decibelios (dB) en relación con la potencia de frecuencia fundamental y se representan en gráficos 2D o 3D contra la posición a lo largo de la longitud y/o circunferencia del tubo. De la misma manera que los porcentajes, los decibelios, en este caso $20 \times \log(V_{\text{medido}}/V_{\text{referencia}})$, siempre deben ser la relación de dos números. La comparación con la magnitud fundamental es más útil porque esta relación es independiente de las características del receptor, y no es demasiado sensible a las características del transmisor.

[0037] Las Figuras 2a y 2b son gráficos bidimensionales (2D) de las señales de frecuencia de intermodulación (convertidas a dB) frente a la distancia a lo largo del tubo para un tubo reformador completamente nuevo (sin inclusiones residuales de delta ferrita) y un tubo que ha estado en servicio durante 5 años, respectivamente. Como se puede ver en la Figura 2a, el tubo reformador "nuevo" libre residual tiene una respuesta de frecuencia de intermodulación de tercer orden por debajo del ruido de fondo para las sondas existentes, por lo que todo lo que podemos ver es el ruido eléctrico no correlacionado de la propia sonda. Debido a que todo lo que se está registrando es el ruido eléctrico del sistema de sonda, la intensidad de la señal (convertida a dB) salta rápidamente a cualquier valor entre -95 dB a -115 dB. En general, se puede ver que un tubo nuevo tiene una señal de respuesta de intermodulación muy baja de, en promedio, menos de 100 dB, y esto se tomará como el sello distintivo de un tubo no dañado.

[0038] En contraste con la Figura 2a, la Figura 2b muestra la señal de respuesta de intermodulación de un tubo que, aunque se formó a partir de los mismos materiales que el tubo de la figura 2a, ha estado en uso en un reformador de hidrógeno durante 5 años. Como se puede ver, el uso en el entorno extremo del horno reformador de hidrógeno ha cambiado la respuesta de la señal de frecuencia de intermodulación. La señal ha aumentado significativamente en comparación con el tubo virgen. Cabe señalar que la parte superior del tubo está incrustada en el techo del horno y está unida a una brida. Esto proporciona un efecto de enfriamiento continuo evitando así que el extremo superior se deteriore tan rápido como las porciones de tubo que están expuestas a los efectos térmicos completos del horno. Como se puede ver, la señal de respuesta de la parte superior del tubo que está expuesta al entorno del horno ha aumentado sustancialmente, alcanzando un máximo de aproximadamente -40 db. Esto indica que el tubo se ha deteriorado significativamente en esa área y puede apuntar a un punto caliente en el reformador (posiblemente una fuga de hidrógeno en un tubo adyacente). La mitad inferior del tubo está formada por una aleación diferente a la mitad superior. El tubo reformador en realidad está formado por dos tubos que están soldados entre sí. El tubo superior está formado por una aleación de fundición resistente al calor de tipo 28Cr/48Ni/Fe, mientras que el tubo inferior está formado por una aleación de fundición resistente al calor de tipo 25Cr/35Ni/Fe. La mitad inferior tiene una reacción al entorno térmico diferente a la de la mitad superior. La mitad inferior del tubo está relativamente deteriorada de manera uniforme y su señal de respuesta indicará que esta porción del tubo tiene al menos una vida útil restante razonable. Finalmente, similar a la parte superior del tubo, la parte inferior del tubo está incrustada en el suelo del horno y, como tal, está significativamente protegida de los efectos térmicos del horno.

[0039] Por lo tanto, el análisis de la señal de respuesta de intermodulación indica que la mitad inferior del tubo de 5 años está envejeciendo de manera uniforme, mientras que la mitad superior está sometida a un entorno de horno variable que puede incluir un "punto caliente", que envejece prematuramente la porción superior del tubo. Este envejecimiento prematuro puede hacer que el tubo falle en esa área (es decir, provocar una fuga de hidrógeno o incluso romperse y caerse), lo que podría dañar otros tubos cercanos. Por lo tanto, el conocimiento del estado del tubo a lo largo de toda su longitud permite a los operadores reemplazar los tubos individuales según sea necesario, y también, lo que es más importante, permite a los operadores continuar usando tubos más antiguos que no se han deteriorado hasta el punto de necesitar reemplazo.

[0040] Para determinar la vida útil restante esperada de un tubo, se tomaron las mediciones de la señal de respuesta de intermodulación de múltiples tubos de diferentes edades (es decir, tubos nuevos, tubos que han estado en servicio en el reformador durante diferentes cantidades de tiempo y tubos fallidos). La Figura 3 es un gráfico de la señal de frecuencia de intermodulación convertida a dBc a lo largo de diversos tubos reformadores de la misma composición después de una duración de servicio diferente dentro del reformador. Como puede verse, cuanto más tiempo haya estado en servicio un tubo, más fuerte será la intensidad de la señal de frecuencia de intermodulación del tubo. Una vez que se recopilan estos datos, la vida útil restante como una fracción de la edad actual se puede determinar en comparación con las mediciones tomadas en tubos similares a intervalos a lo largo de su vida útil.

[0041] La vida útil restante del tubo reformador como una fracción de la vida útil actual y la vida útil restante real se puede estimar mediante las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ de vida útil restante } L_r = \frac{S_e - S_n}{S_e - S_0};$$

$$\text{vida útil estimada restante } T_r = (L_r / (1 - L_r)) \times T_n$$

donde L_r es la fracción estimada de vida útil restante; S_e es la intensidad de la señal de frecuencias de intermodulación de tercer orden convertida en decibelios dB de un tubo reformador de acero austenítico al final de la vida útil; S_n es la intensidad de la señal de frecuencias de intermodulación de tercer orden convertida en decibelios dB de la muestra de prueba ahora; S_0 es la intensidad de señal de las frecuencias de intermodulación de tercer orden cuando no hay un tubo presente bajo la sonda, o la intensidad de señal de las frecuencias de intermodulación de tercer orden de un tubo nuevo que se ha calentado a la temperatura operativa durante algunas horas, lo que sea mayor; T_r es la vida útil estimada restante para la muestra de prueba; y T_n es la vida útil actual de la muestra de prueba.

[0042] El mejor valor para S_0 es el punto de calibración al aire libre para la sonda utilizada para probar los tubos, es decir, la intensidad de la señal de tercer orden cuando no hay tubo presente. Este valor generalmente varía de -90 a -109 dB_c para las combinaciones de sonda y amplificador probadas hasta ahora. Hay razones para creer que el valor real de S_0 es de -120 a -130 dB_c, pero no es posible realizar mediciones significativas por debajo del punto de calibración al aire libre del dispositivo de prueba. El siguiente mejor valor se tomará de un tubo que se haya llevado a la temperatura operativa durante algunas horas. Esto se debe a que los tubos nuevos, como los de fundición, pueden contener una forma inestable de ferrita delta que a veces queda del proceso de fundición. Este residuo desaparece tras el calentamiento. Se desconoce el impacto de este residuo en la vida útil global del tubo, pero no se puede usar para las ecuaciones presentadas anteriormente. Ha habido casos en los que no hay una IMD inicial para el tubo fundido, pero ésta es la excepción, no la regla.

[0043] Como ejemplo, supongamos que la intensidad de la señal de las frecuencias de intermodulación de tercer orden actual convertida en decibelios dB del tubo a ensayar es de -50 dB, la de un tubo nuevo del mismo tipo (composición de aleación, procesamiento, etc.) que a ensayar es de -100 dB, y la de un tubo al final de su vida útil es de -40 dB. La vida útil restante fraccional L_r será $|-40 - (-50)| / |-40 - (-100)| = 10/60 = 1/6$. Supongamos además que la vida útil actual de la muestra de prueba T_n es de 85 meses. A continuación, la vida útil estimada restante para la muestra de prueba $T_r = (1/6 / (1 - 1/6)) \times 85 \text{ meses} = 17 \text{ meses}$.

[0044] Debe observarse que los presentes inventores han aprendido que el presente procedimiento de prueba y las ecuaciones no funcionan para tubos con daños profundos. En los tubos así dañados, el valor de IMD comienza a caer, mientras que la magnitud para los tubos con daño profundo, el valor de IMD comienza a caer, mientras que la magnitud del componente F2 en el receptor aumenta. El efecto se hace apreciable a un valor de IMD de -40 dB_c, y cuando F2 alcanza la mitad de su valor máximo, el valor de IMD alcanza -35 dB_c. Más allá de ese punto, la IMD comienza a caer a medida que F2 continúa hasta un máximo. En tal caso, se puede proyectar un valor de IMD sintético a partir de esto que se extiende por encima de -35 dB_c y para cuando el valor de IMD sintético alcance 0, el tubo está completamente agrietado.

Despliegue/uso de la sonda a través de una oruga

[0045] Se pueden unir una o más sondas a un dispositivo de transporte que permitirá que las sondas atraviesen la longitud y el ancho o la circunferencia de la muestra a ensayar. El dispositivo de transporte puede adoptar la forma de una oruga que tiene la capacidad de atravesar muestras horizontales o subir y bajar una muestra vertical. Además, dependiendo del número de sondas en la oruga, el rastreador puede tener la capacidad de girar circunferencialmente alrededor de la muestra para reposicionar la sonda a diferentes puntos en la circunferencia de la muestra. Preferentemente, la oruga incluye medios para medir la posición de la sonda con respecto a las dimensiones de la muestra de modo que las señales de frecuencia de intermodulación medidas puedan correlacionarse con ubicaciones específicas en la muestra.

[0046] La oruga también puede llevar la electrónica de soporte para la sonda, tal como generadores de señal, convertidores A/D y D/A, etc. Las señales de frecuencia de intermodulación recibidas pueden registrarse a bordo de la oruga, tal como en un medio de almacenamiento dedicado, para una recuperación posterior. Como alternativa, las señales pueden transmitirse a un dispositivo de almacenamiento separado (transferencia por cable o inalámbrica). La electrónica de procesamiento de la señal de frecuencia de intermodulación puede estar integrada, pero preferentemente no lo está.

Examen metalúrgico

[0047] Aunque sin desear quedar ligado a la teoría, los inventores presentan la siguiente explicación metalúrgica detrás de las mediciones/resultados producidos al aplicar el procedimiento y la sonda de la presente invención.

[0048] El presente procedimiento y la sonda utilizan magnetización inducida para detectar el deterioro en los tubos de aleación de hierro, níquel, cromo, carbono y carbono. El material inicial no es ferromagnético, pero la pérdida de cromo y un aumento en los carburos cambiarán la microestructura y producirán regiones ferromagnéticas con alta

permeabilidad. Se sabe que las aleaciones de hierro, níquel y cromo obtienen su resistencia a la fluencia de los carburos que precipitan en la matriz fundida, y que los carburos adicionales precipitan y se agrandan con el tiempo y la temperatura. Se ha descubierto que, a medida que el cromo y el hierro migran hacia estos carburos, se formará una zona cerca o alrededor de los carburos que se enriquece en níquel y se agota en cromo. Las estructuras ferromagnéticas resultantes son conducidas fácilmente a la saturación por campos de magnetización débiles. A medida que se establece la fluencia, el cromo también se pierde en las grietas que se forman dentro de la aleación, dejando que el níquel y el hierro formen láminas ferromagnéticas delgadas dentro de la matriz cerca de las grietas. Una vez más, estas estructuras son conducidas fácilmente a la saturación por el campo de magnetización débil de la sonda de la presente invención. Estos momentos magnéticos inducidos contienen armónicos y productos de intermodulación de los dos campos de magnetización sinusoidales originales que pueden relacionarse con el tamaño y la densidad de las estructuras.

[0049] Las Figuras 4a y 4b son micrografías ópticas en sección transversal de una muestra de aleación de tubo reformador usada (tipo 28 % de Cr, 48 % de Ni), que ha estado en servicio durante 5 años en una sección más fría del reformador. La muestra se tomó del área subsuperficial del tubo en el diámetro interno (DI). La superficie del DI está en la esquina inferior derecha de las fotomicrografías. La muestra ha sido pulida metalográficamente, pero no grabada. En la Figura 4a, la superficie pulida de la muestra está recubierta con una capa fina de ferrofluido antes pero no se ha aplicado ningún campo magnético. Un ferrofluido es un líquido que se magnetiza fuertemente en presencia de un campo magnético. Los ferrofluidos son líquidos coloidales hechos de partículas ferromagnéticas, o ferrimagnéticas, a nanoescala suspendidas en un fluido portador (usualmente un solvente orgánico o agua). Cada pequeña partícula se reviste completamente con un tensioactivo para inhibir la aglomeración.

[0050] La Figura 4b muestra la misma muestra (como 4a) después de que se haya aplicado un campo magnético. Se puede ver que el ferrofluido migra a las áreas magnéticas alrededor de los carburos, y a los límites de grano. Al comparar las áreas dentro de los óvalos entre las Figuras 4a y 4b (es decir, antes y después de aplicar el campo magnético), se puede ver que hay límites de grano dentro del círculo que son claramente visibles una vez que atraen el ferrofluido.

[0051] Cabe apreciarse que las regiones magnéticas están confinadas a regiones estrechas (debajo de la escama de la superficie) alrededor de los carburos, y a los límites de grano para esta muestra. Sin embargo, en un área más caliente del horno, o a medida que aumenta el tiempo que el tubo ha estado en servicio, las regiones (debajo de la escama de la superficie) alrededor de los carburos, y los límites de grano crecen. Las Figuras 5a y 5b son micrografías ópticas en sección transversal de una muestra de tubo reformador usada (tipo 28 % de Cr, 48 % de Ni) que también ha estado en servicio durante cinco años, pero que ha estado expuesta a una región más caliente del horno. De nuevo, la muestra fue pulida metalográficamente, pero no grabada. En la Figura 5a, la superficie pulida de la muestra está recubierta con una capa fina de ferrofluido como anteriormente, pero no se ha aplicado ningún campo magnético. La Figura 5b muestra la misma muestra (como 5a) después de que se haya aplicado un campo magnético. Se puede ver de nuevo que el ferrofluido migra a las áreas magnéticas. Sin embargo, esta vez se puede ver que las regiones magnéticas se han vuelto más gruesas (véanse las flechas de color blanco) y más abundantes que las de las Figuras 4a y 4b. Se cree que esto se debe a que la aleación se deteriora más rápidamente en las regiones más calientes, lo que a su vez se debe a la migración del Cr al carburo, la transformación del carburo en óxidos de Cr y, finalmente, la volatilización de algunas especies de óxidos de Cr, dejando una región en constante expansión que se agota de Cr. Es por eso que las señales de intermodulación aumentan durante la vida útil del acero.

[0052] Finalmente, Figuras 6a y 6b son micrografías ópticas en sección transversal de una muestra de tubo reformador usada (tipo 28 % de Cr, 48 % de Ni) que también ha estado en servicio durante cinco años, pero ha estado expuesta a la región más caliente del horno. De nuevo, la muestra fue pulida metalográficamente, pero no grabada. En la Figura 6a, la superficie pulida de la muestra está recubierta con una capa fina de ferrofluido como anteriormente, pero no se ha aplicado ningún campo magnético. La Figura 6b muestra la misma muestra (como 6a) después de que se haya aplicado un campo magnético. Ahora se puede ver que el ferrofluido migra de los carburos y otras inclusiones y forma un patrón laberíntico característico sobre la superficie de la matriz de aleación. Los límites de grano y los materiales magnéticos subsuperficiales ya no son visibles, lo que indica que toda la matriz se ha vuelto magnética. En este punto, las señales de intermodulación comienzan a desaparecer ya que el campo de magnetización no es lo suficientemente fuerte como para saturar la matriz. Al mismo tiempo, la matriz magnética actúa como el núcleo de un transformador que acopla las bobinas transmisoras y receptoras, permitiendo así detectar esta región como un aumento en la magnitud de la señal F2 en el receptor.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para ensayar un tubo reformador de acero austenítico que comprende:

- 5 proporcionar un tubo de reformador de acero austenítico de muestra (1) a ensayar;
elegir una o más posiciones de prueba en dicho tubo reformador de acero austenítico (1);

caracterizado por que comprende:

- 10 transmitir dos señales electromagnéticas sinusoidales, cada una con una frecuencia diferente F_1 y F_2 , a una posición de prueba en el tubo reformador de acero austenítico (1);
recibir una señal de respuesta desde dicha posición de prueba; y
analizar las frecuencias fundamentales y de intermodulación de dicha señal de respuesta recibida para determinar el estado del tubo reformador de acero austenítico (1) en dicha posición de prueba.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de recibir una señal de respuesta desde dicha posición de prueba incluye recibir una señal de respuesta analógica en una bobina receptora (4).

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicha etapa de recibir una señal de respuesta desde
20 dicha posición de prueba incluye además la etapa de convertir dicha señal de respuesta analógica en una señal de respuesta digital, usando un convertidor analógico-digital (5).

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que dicho convertidor analógico-digital (5) tiene una frecuencia de muestreo F_s .

25 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que dicha etapa de convertir dicha señal de respuesta analógica en una señal de respuesta digital, usando un convertidor analógico-digital incluye combinar un múltiplo de muestras en una única muestra representativa, siendo el número de muestras que se combinan en dicha muestra representativa única designado como el tamaño de muestra S_s .

30 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicho tamaño de muestra S_s es una potencia integral de 2.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicho tamaño de muestra S_s es un número
35 seleccionado del grupo que consiste en 4096, 8192 y 16384 muestras.

8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicha frecuencia de muestreo F_s es 44100 muestras por segundo.

40 9. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicha etapa de transmitir dos señales electromagnéticas sinusoidales incluye la etapa de definir una frecuencia base F_0 , en la que $F_0 = F_s/S_s$.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que dicha etapa de transmitir dos señales electromagnéticas sinusoidales incluye además la etapa de elegir dichas dos frecuencias F_1 y F_2 de manera que:

45
$$F_1 = N \times F_0;$$

$$F_2 = P \times F_0;$$

50 donde N y P son números enteros con N no igual a P, y
N y P se eligen de manera que ninguna de las frecuencias de intermodulación, $F(Q,R) = Q \times F_1 + R \times F_2$ sea igual a un múltiplo entero de F_1 o F_2 para valores enteros (positivos o negativos) pequeños, distintos de cero de Q y R.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de transmitir dos señales
55 electromagnéticas sinusoidales comprende transmitir ambas señales desde una sola bobina transmisora (3).

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de transmitir dos señales electromagnéticas sinusoidales comprende transmitir cada una de dichas señales desde bobinas transmisoras individuales (3).

60 13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dichas bobinas transmisoras (3) tienen un diámetro mayor que el grosor de la pared del tubo de muestra (1) a ensayar.

14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de transmitir dos señales
65 electromagnéticas sinusoidales comprende crear señales electromagnéticas sinusoidales analógicas utilizando al

menos un generador de señal digital-analógico.

15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que dichas dos señales electromagnéticas sinusoidales son creadas por dos generadores de señales (2).

5

16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de analizar las frecuencias fundamentales y de intermodulación de dicha señal de respuesta recibida comprende analizar las frecuencias fundamentales de primer orden y de intermodulación de tercer orden de dicha señal de respuesta recibida.

10 17. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que dicha frecuencia fundamental es F_2 y dichas frecuencias de intermodulación de tercer orden son $2F_1 + F_2$ y $F_1 + 2F_2$.

18. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que dicha etapa de analizar las frecuencias de intermodulación de tercer orden comprende convertir la amplitud de dichas frecuencias de intermodulación de tercer orden en decibelios dB con respecto a la amplitud de dicha fundamental.

19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que la intensidad de dichas frecuencias de intermodulación de tercer orden que se han convertido en decibelios dB se compara con la misma medición de tubos reformadores de acero austeníticos completamente nuevos y de fin de vida útil (1), proporcionando dicha comparación una medida cualitativa de la salud de dicho tubo reformador de acero austenítico.

20. El procedimiento de la reivindicación 19, que incluye la etapa adicional de estimar la vida útil restante de dicho tubo reformador de acero austenítico (1) como una fracción de la vida útil actual de dicho tubo reformador de acero austenítico (1) mediante las siguientes fórmulas:

25

$$\text{vida útil fraccional restante } L_r = \frac{S_e - S_n}{S_e - S_0};$$

y

30 vida útil estimada restante $T_r = (L_r / (1 - L_r)) \times T_n$

donde:

L_r es el porcentaje estimado de vida útil restante;

35 S_e es la intensidad de la señal de frecuencias de intermodulación de tercer orden convertida en decibelios dB de un tubo reformador de acero austenítico al final de la vida útil;

S_n es la intensidad de la señal de frecuencias de intermodulación de tercer orden convertida en decibelios dB de la muestra de prueba ahora; S_0 es la intensidad de señal de las frecuencias de intermodulación de tercer orden cuando no hay un tubo presente bajo la sonda, o la intensidad de señal de las frecuencias de intermodulación de tercer orden

40 de un tubo nuevo que se ha calentado a la temperatura operativa durante algunas horas, lo que sea mayor;

T_r es la vida útil estimada restante para la muestra de prueba; y

T_n es la vida útil actual de la muestra de prueba.

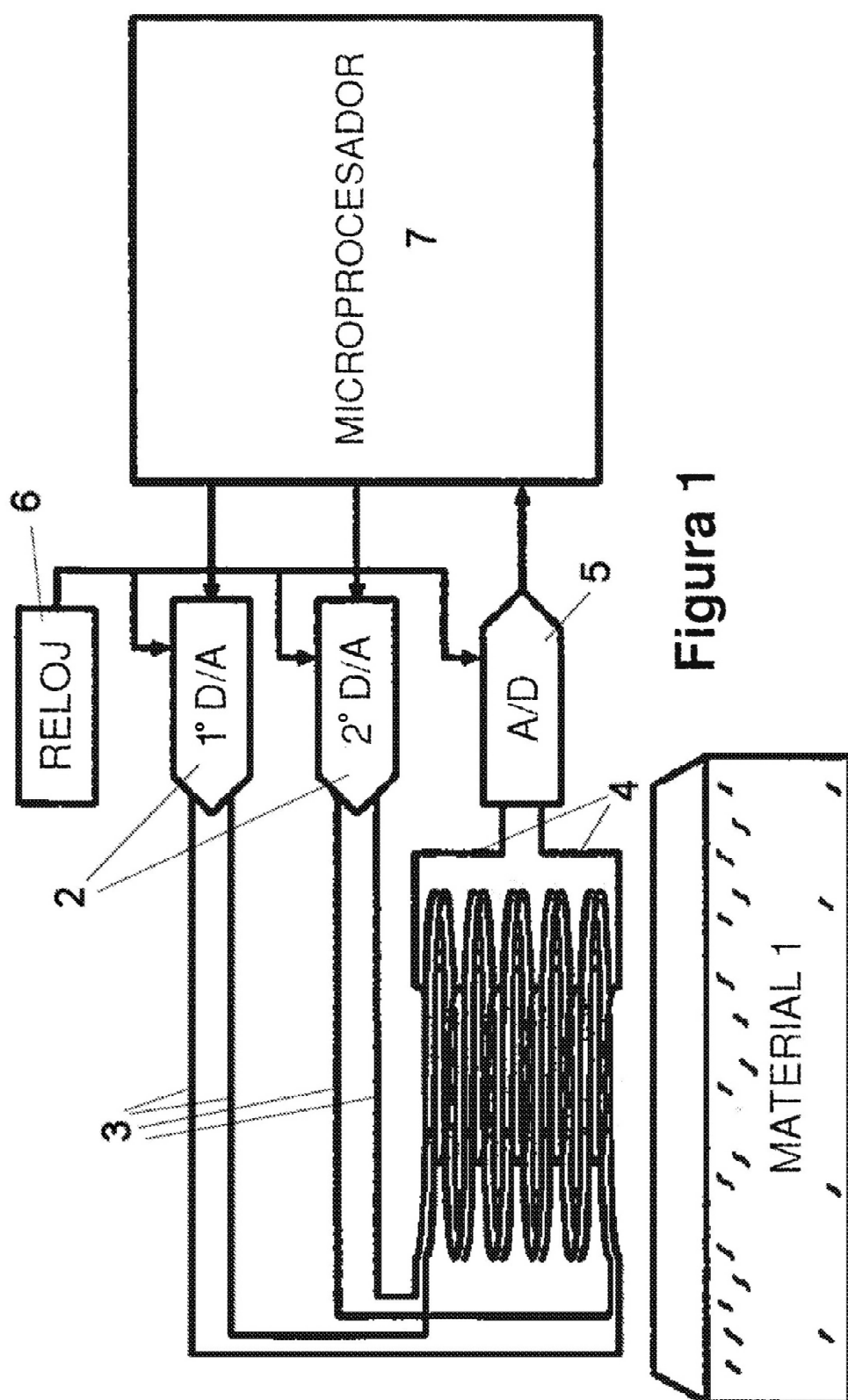
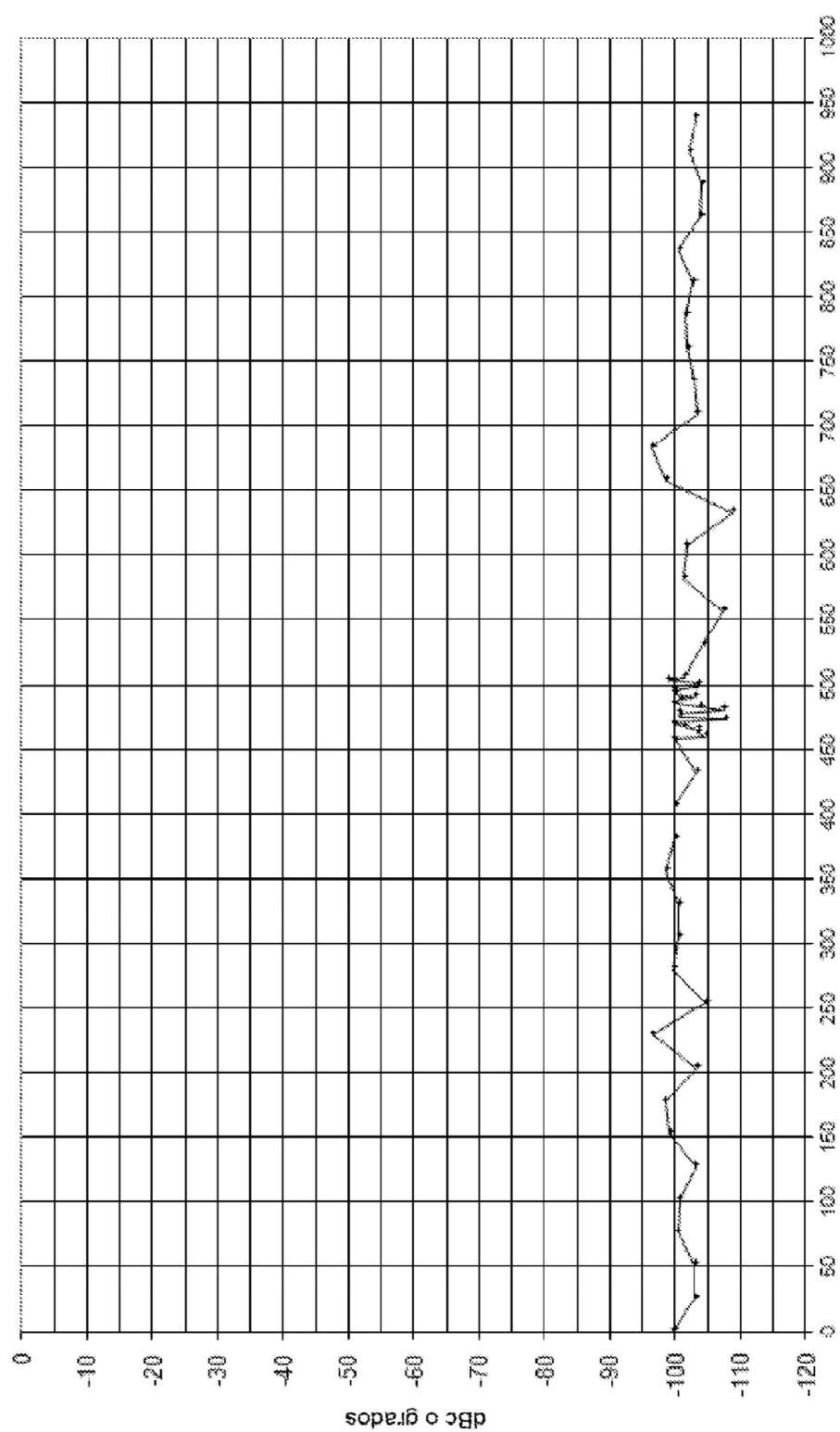
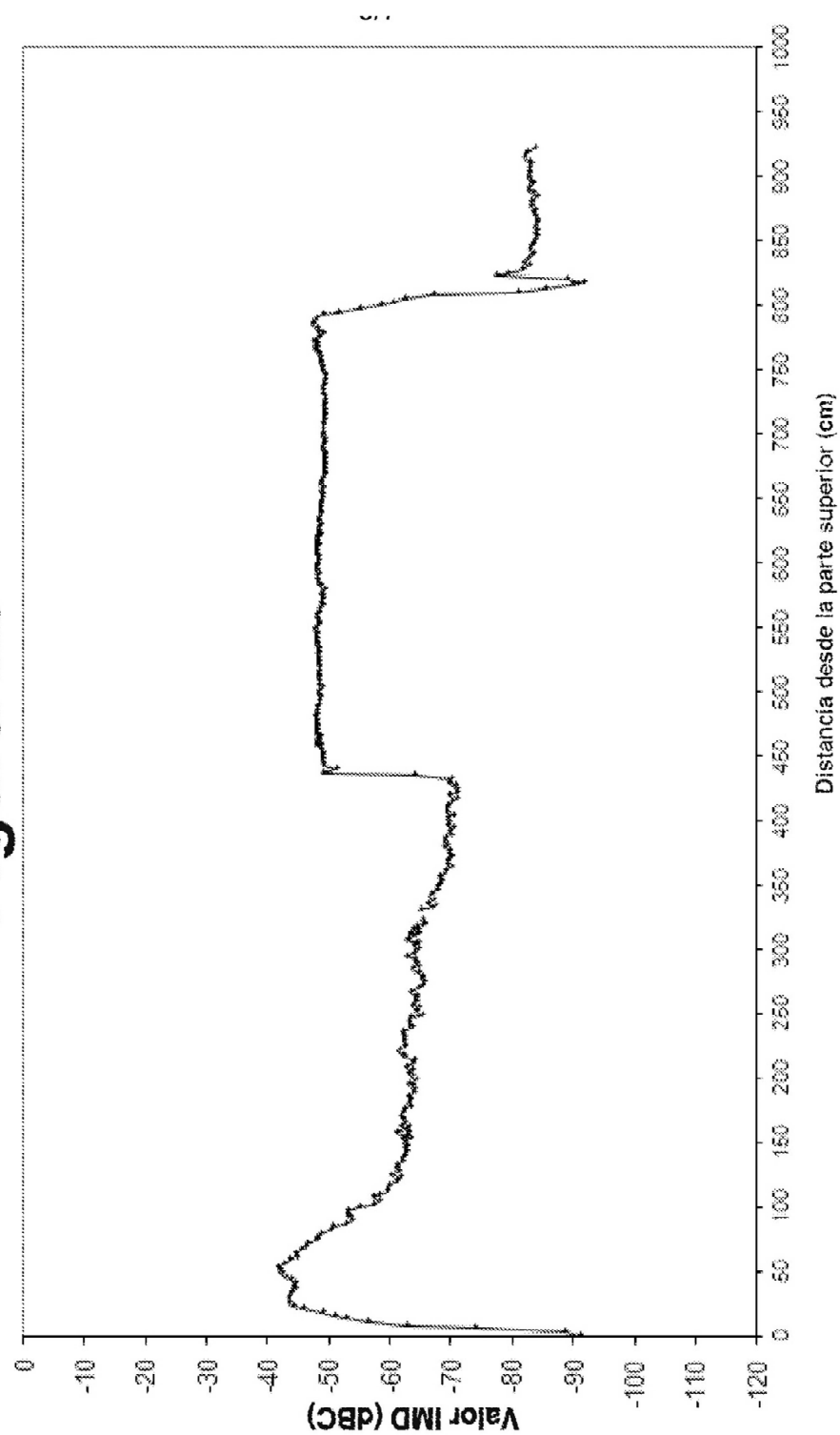


Figura 1



cm de parte superior
Figura 2a

Figura 2b



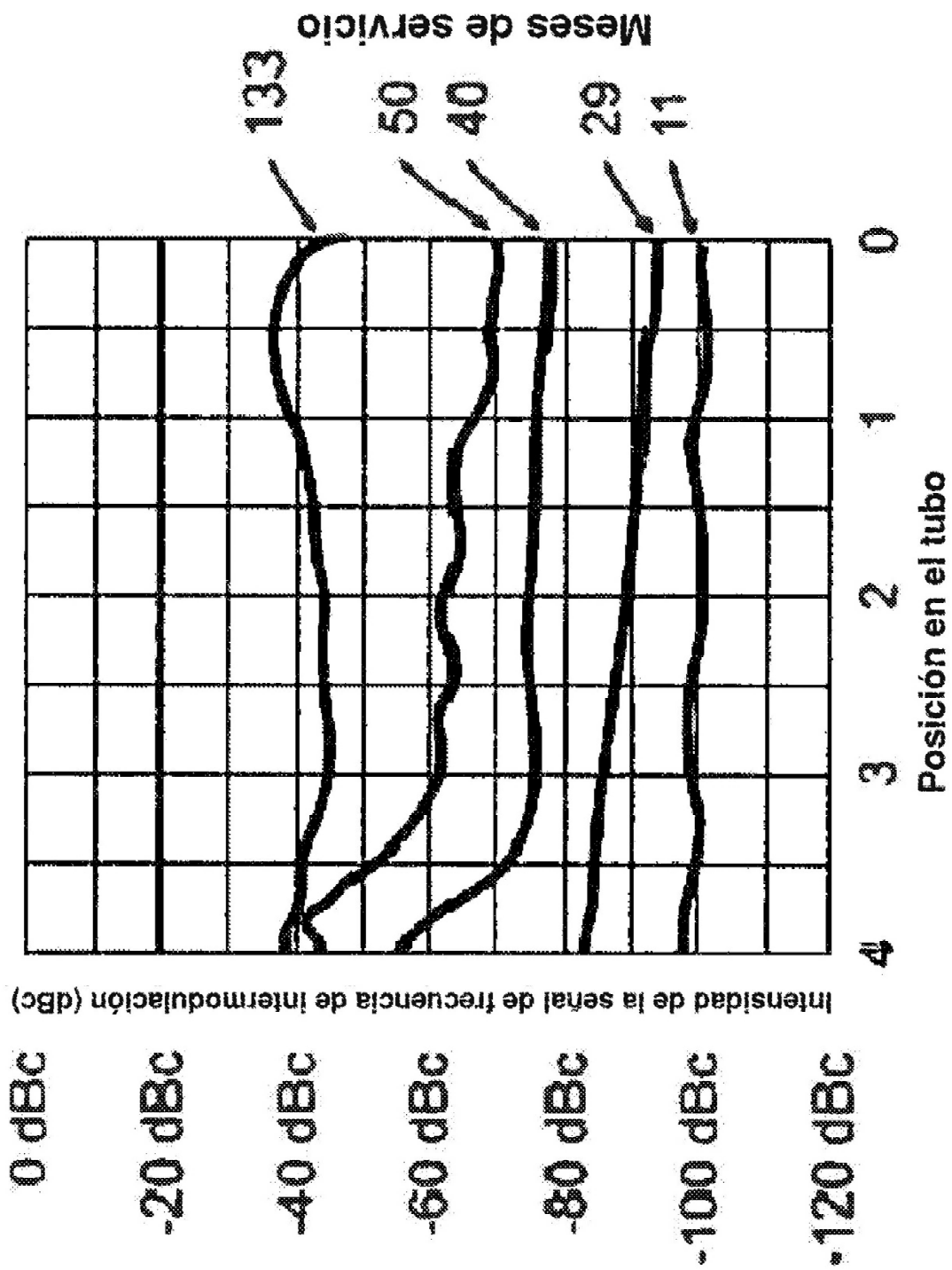


Figura 3

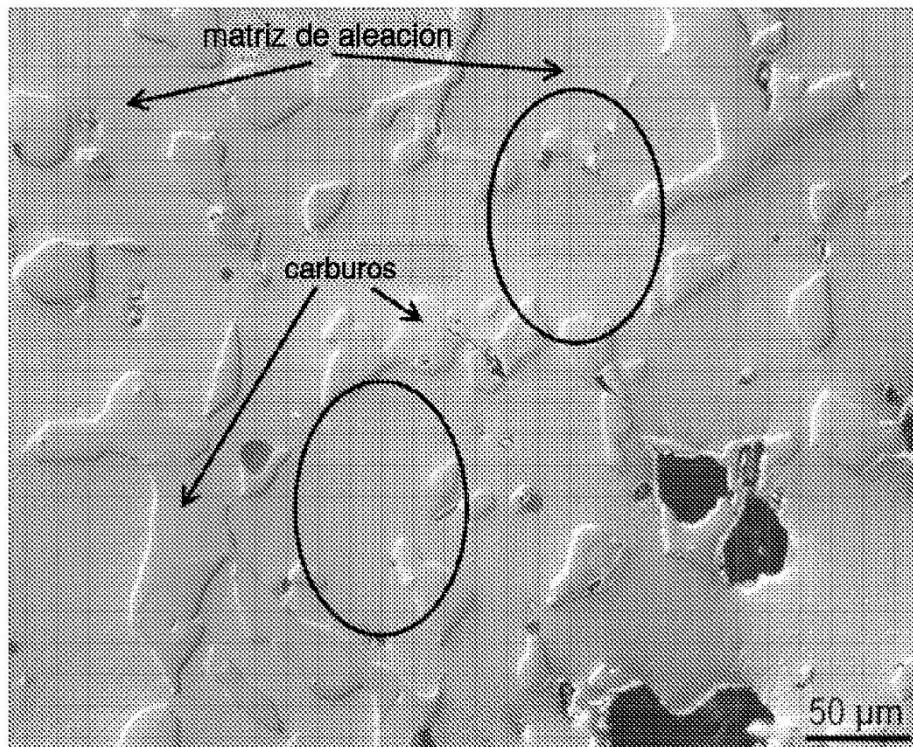


Figura 4a

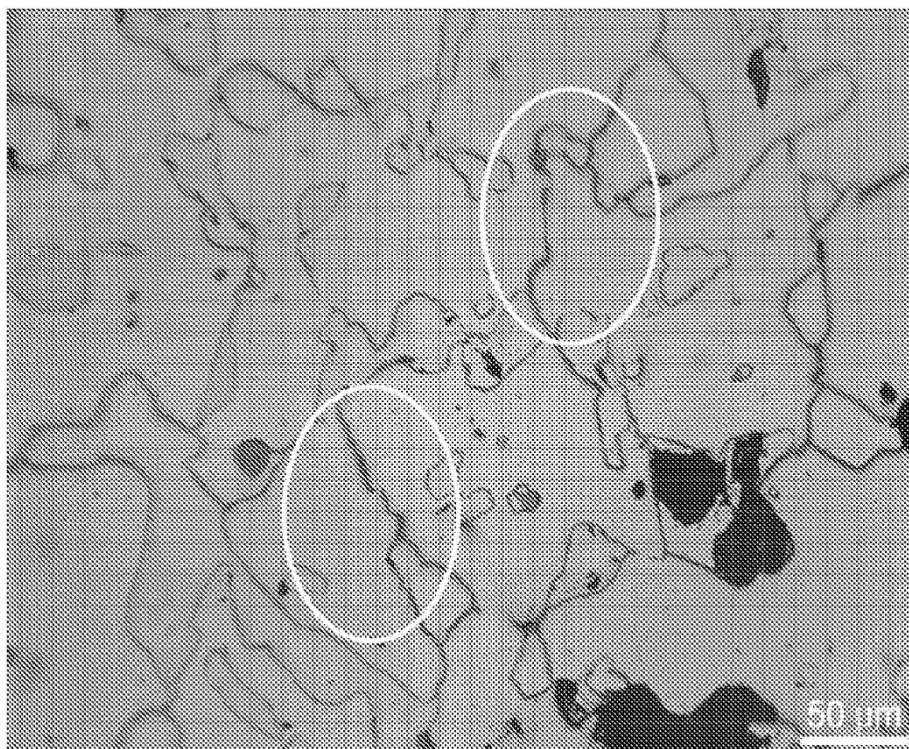


Figura 4b

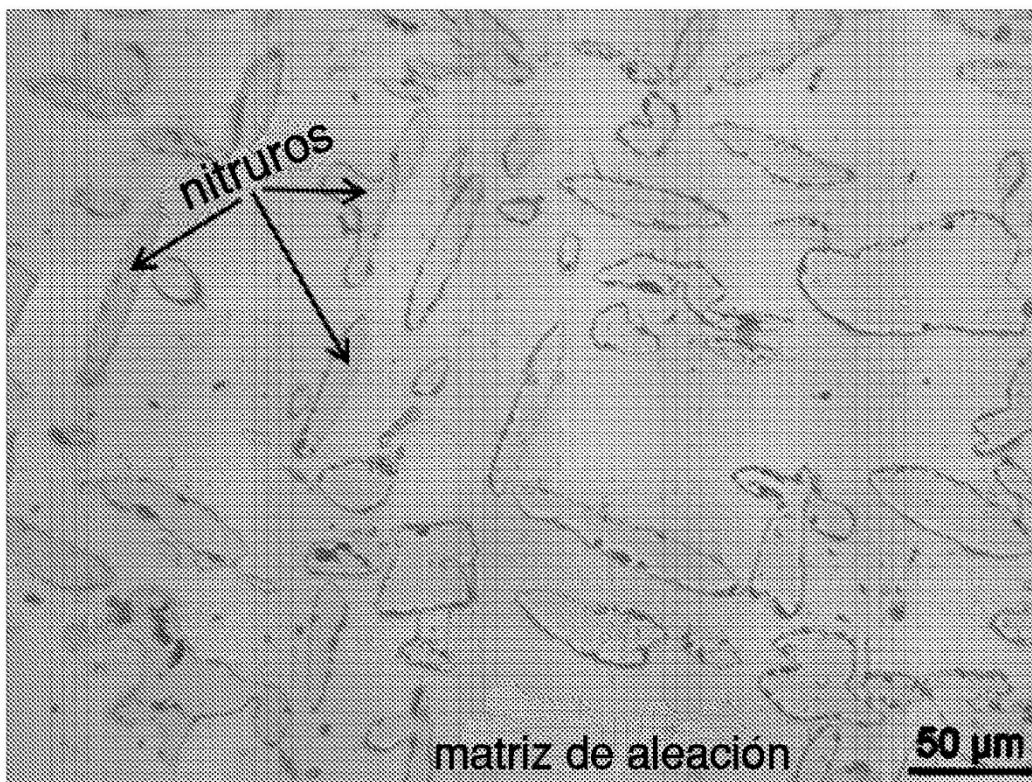


Figura 5a

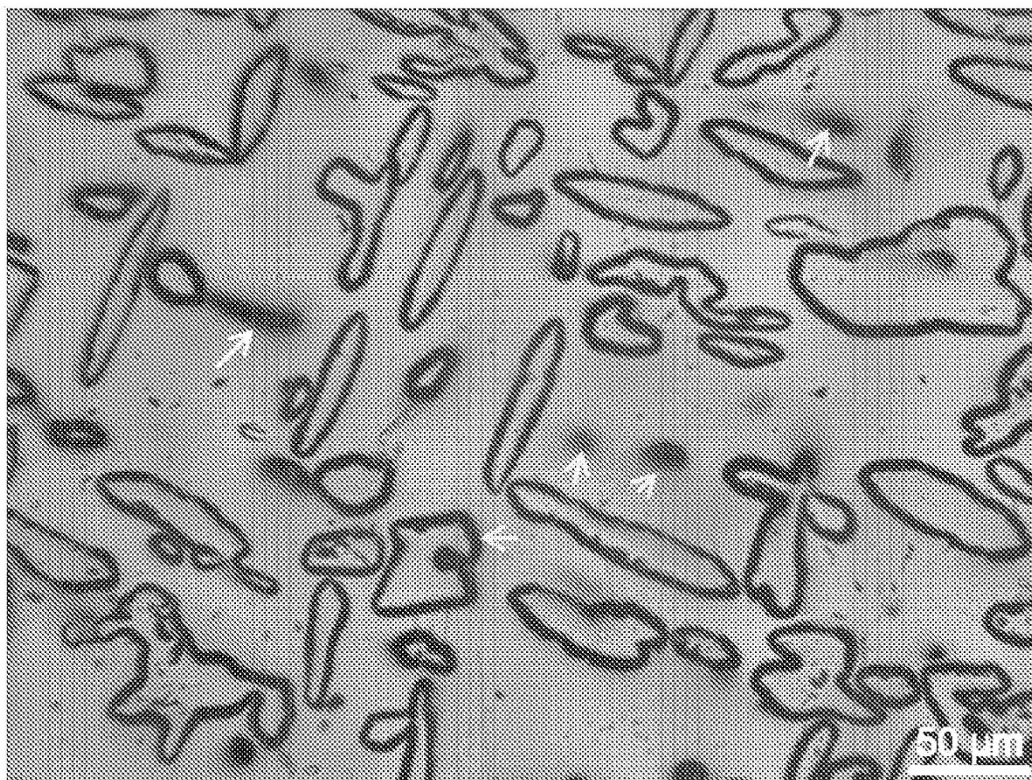


Figura 5b

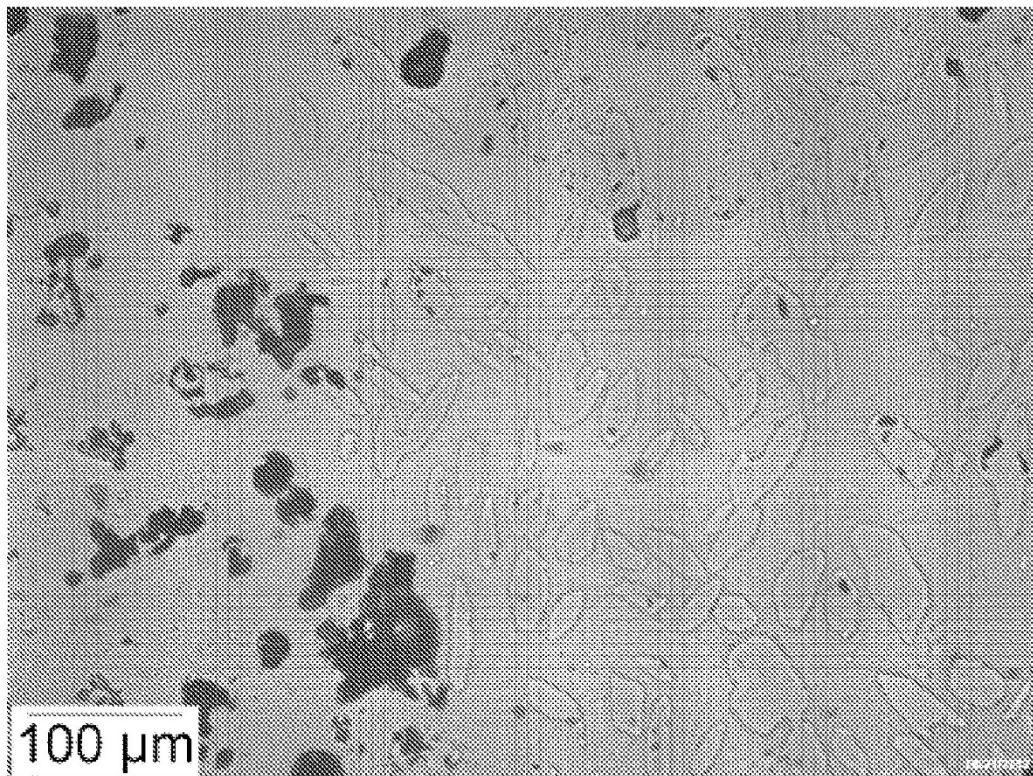


Figura 6a

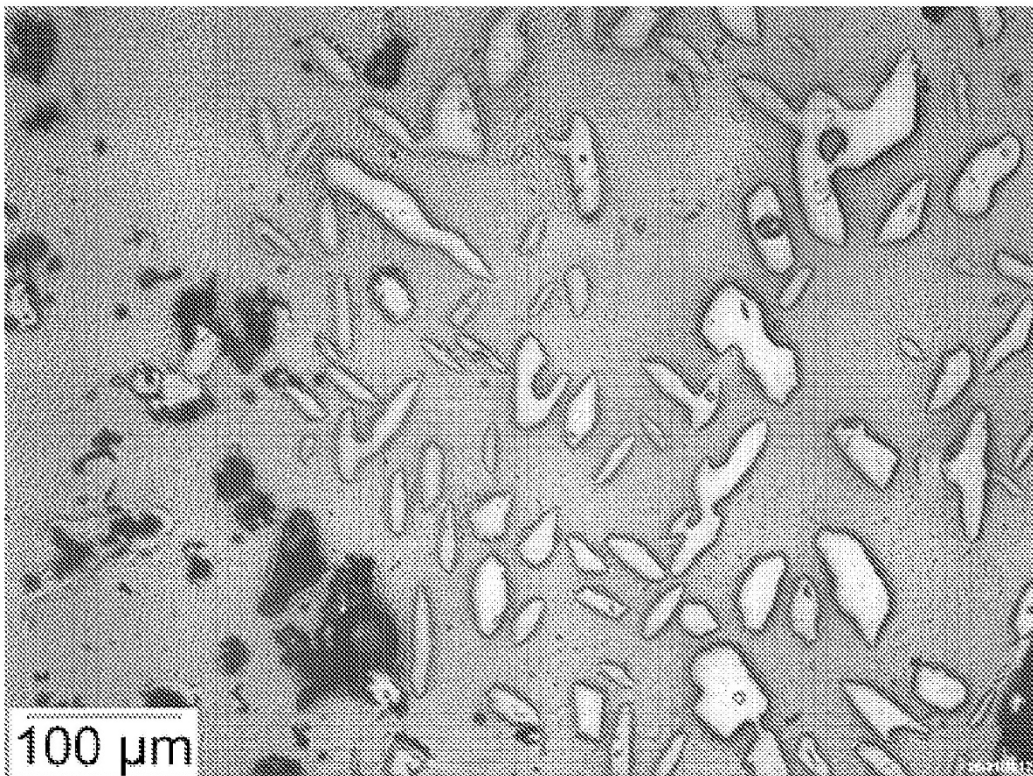


Figura 6b