



**U
N
E
X
P
O** **UNIVERSIDAD NACIONAL EXPERIMENTAL POLITÉCNICA**
“ANTONIO JOSÉ DE SUCRE”
VICE-RECTORADO PUERTO ORDAZ
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
PRACTICA PROFESIONAL

**MECANISMO DE CORROSIÓN DEL CROSSOVER CENTRAL 20B
DEL HORNO DE GAS REDUCTOR TREN 1 DE LA PLANTA
ORINOCO IRON S.C.S.**

ALVAREZ CH. MARIA DE LOS A.

PUERTO ORDAZ, SEPTIEMBRE DE 2010



U **UNIVERSIDAD NACIONAL EXPERIMENTAL POLITÉCNICA**
N **“ANTONIO JOSÉ DE SUCRE”**
E **VICE-RECTORADO PUERTO ORDAZ**
X **DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA**
P **PRACTICA PROFESIONAL**
O

**MECANISMO DE CORROSIÓN DEL CROSSOVER CENTRAL 20B
DEL HORNO DE GAS REDUCTOR TREN 1 DE LA PLANTA
ORINOCO IRON S.C.S.**

Tutores

Firma

Tutor Académico:
Ing. Luisa Boet.

Tutor Industrial:
Ing. Milagros Morantes.

PUERTO ORDAZ, SEPTIEMBRE DE 2010

DEDICATORIA

A Dios todopoderoso quien siempre estuvo a mi lado acompañándome en cada paso, por darme sabiduría, entendimiento y fortaleza para afrontar mí día a día y por nunca hacerme perder ni la fé ni la esperanza, incluso en medio de la tormenta... Esto es para ti padre mío.

A mi Virgencita del Valle por que sentí que pudo cubrirme siempre con su manto y darme las fuerzas de luchar ante las dificultades.

A mi abuelita Aminta por que con su amor y cariño siempre tuvo una palabra de aliento para mi, y con su dedicación nunca permitió que me sintiera sola ante nada; junto a ella a mi tía Rosa quien se comportó como una segunda madre para mí por que lucharon conmigo y estuvieron en los momentos en que mas las necesité... Esto es para ustedes.

A mis padres Maria Eugenia y Jesús Rafael por su apoyo a lo largo de estos años por sus palabras de aliento siempre que las necesité y cuando no también, y porque siempre confiaron en mí... Mi lucha es de ustedes también.

A todos mis tíos en especial a Euro, Cesar, Cleira y Celisbey por ser mí día a día, por siempre estar presente y apoyarme en todo momento; por sus palabras de aliento y hasta por los regaños cuando realmente fueron necesarios.

A mis hermanas Maria José, Marieli y Mariana por hacerme reír hasta incluso llorar y por apoyarme y estar allí siempre, juntos a ellas y de una manera especial a todos mis angelitos bellos (mis sobrinos y ahijados) porque con su ternura y ocurrencia supieron siempre robarme las mejores sonrisas y llenar mis días de alegría y felicidad.

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a mi Virgencita por acompañarme todos los días y por sostenerme en aquellos momentos que pensé que podía caer, siempre estuvieron y están conmigo.

A la Universidad Nacional Experimental “Antonio José de Sucre” por permitirme desarrollar mi carrera a lo largo de estos años y por siempre ser mi segundo hogar, también por todo el apoyo prestado para la realización de esta investigación.

A la empresa Orinoco Iron S.C.S, por permitirme desarrollar mi práctica profesional en ella, a la gerencia de producción y muy especialmente a la superintendencia de parada y arranque.

A la señora Milena Pérez y al señor José Gregorio Vargas por hacer realidad esta etapa de mi carrera, no habría palabras para agradecer lo que hicieron por mí, gracias a ustedes esto fue posible. Gracias por su apoyo.

A la Ing. Milagros Morantes mi tutora industrial, por haber sido un gran apoyo para mí e incondicional en todo momento. Gracias por su dedicación, por su paciencia y sobre todo por ser un gran ejemplo a seguir.

A la Ing. Luisa Boet mi tutora académica, gracias por todo el apoyo incondicional que me dió, por siempre tener un tiempo para mí, por brindarme sus conocimientos y enseñarme muchas cosas. Gracias profe por todo.

A Elisett Garcia por haberme apoyado mucho desde el primer instante que ingrese a mi trabajo.

A mis compañeras de oficina Eudys y Edris por haberme abierto las puertas desde el primer momento, al igual que todas las personas que laboran en la gerencia en especial a liliana y a los señores Hugo, Ivan, Villarroel, Enoe, Franklin, Pedro, Néstor y Gianpiero por brindarme el mejor de los tratos durante este tiempo.

A mis hermanos y amigos incondicionales Anisleidys Gonzalez y Ruben Turmero por su apoyo día tras día, por escucharme en todo momento, por apoyarme siempre en especial durante la realización de este trabajo.

A mi gran amigo Jesús López por todo el apoyo brindado, por su paciencia y por estar presente en cada momento; sobre todo por su ayuda prestada en una importante fase de este trabajo.

De manera especial a todos mis compañeros y amigos de la universidad por regalarme su amistad, apoyo y comprensión, sin ustedes nada hubiese sido igual, gracias a ustedes mi camino a sido más fácil de transitar.

GRACIAS A TODOS.

INDICE GENERAL

	Pp.
INDICE DE FIGURAS	IX
INDICE DE TABLAS	XII
RESUMEN	XIII
INTRODUCCIÓN	XIV
CAPITULO I: EL PROBLEMA	15
1.1 Planteamiento del problema.....	15
1.2 Objetivos general.....	19
1.3 Objetivos específicos.....	19
1.4 Justificación.....	20
1.5 Delimitación o alcance.....	20
CAPITULO II: MARCO REFERENCIAL	21
2.1 Breve descripción de la empresa.....	21
2.1.1 Estructura organizativa.....	22
2.1.2 Ubicación geográfica.....	23
2.1.3 Funciones de la empresa.....	23
2.1.4 Misión.....	24
2.1.5 Visión.....	24
2.1.6 Políticas de calidad.....	25
2.1.7 Instalaciones básicas.....	25
2.2 Descripción del área de pasantía.....	34
2.3 Descripción del trabajo asignado.....	35
2.4 Descripción del proceso.....	36
2.5 Glosario de términos.....	37
2.5.1 Corrosión química.....	37
2.5.2 Corrosión localizada.....	38
2.5.3 Carburización.....	38

2.5.4 Corrosión por metal dusting.....	40
2.5.5 Corrosión por sulfidización.....	42
2.5.6 Corrosión por sales fundidas.....	44
2.5.7 Aleación centralloy ® 4852 (astm a297 grado hp).....	45
CAPITULO III: ASPECTOS PROCEDIMENTALES.....	46
3.1 Actividades ejecutadas.....	46
3.1.1 Relacionadas con el trabajo asignado.....	46
3.2 Técnicas e instrumentos de recolección de información.....	48
3.2.1 Búsqueda y análisis de información bibliográfica.....	48
3.2.2 Análisis químico.....	49
3.2.3 Inspección con lupa estereoscópica.....	49
3.2.4 Análisis metalográfico.....	50
3.2.5 Microscopia electrónica de barrido.....	53
3.3 equipos necesarios.....	54
3.4 materiales e insumos.....	54
3.5 Tipos de análisis a realizar.....	55
CAPITULO IV: RESULTADOS	56
4.1 Evaluar las condiciones operativas y metalurgia del sistema, a fin de establecer los posibles mecanismos de degradación a través del basamento teórico.....	56
4.2 Caracterizar macroscópicamente las morfologías del daño presente en la tubería mediante inspección visual por lupa estereoscópica.....	61
4.2.1 Cara 1 del crossover.....	62
4.2.2 Cara 2 del crossover.....	64
4.3 Caracterización microestructural y de los productos de corrosión, mediante análisis metalográfico por microscopia óptica; y microscopía electrónica (MEB) con espectroscopia de energías dispersadas de rayos x (EDS).....	65
4.3.1 Caracterización microestructural por microscopia óptica.....	65

4.3.2 Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido.....	72
4.4 Establecer el mecanismo de corrosión presente mediante la correlación de las Evidencias encontradas.....	81
CONCLUSIONES.....	86
RECOMENDACIONES.....	88
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	89

INDICE DE FIGURAS

	Pp.
FIGURA 1 Estructura organizativa general de la empresa.....	22
FIGURA 2 Estructura organizativa vice presidencia de operaciones.....	23
FIGURA 3 Área de preparación de mineral y producto.....	26
FIGURA 4 Área de reactores.....	27
FIGURA 5 Área de briqueteadoras.....	28
FIGURA 6 Sistema de tratamiento de agua.....	29
FIGURA 7 Compresores de gas inerte.....	30
FIGURA 8 Área de planta de gas.....	31
FIGURA 9 Horno de gas reductor.....	32
FIGURA 10 Secciones de la zona de radiación horno de gas reductor.....	33
FIGURA 11 Estructura organizativa gerencia de producción.....	35
FIGURA 12 Estructura organizativa superintendencia de parada y arranque.....	35
FIGURA 13 Esquema proceso productivo FINMET de Orinoco Iron.....	37
FIGURA 14 Morfología de daño por ataque localizado.....	38
FIGURA 15 Morfología de daño de corrosión por carburización.....	39
FIGURA 16 Morfología de daño de corrosión por metal dusting.....	40
FIGURA 17 Tipos de metal dusting.....	41
FIGURA 18 Morfología de daño por silfidizacion.....	43
FIGURA 19 Representación esquemática de las regiones de protección total y parcial del H ₂ S.....	44
FIGURA 20 Morfología de daño de corrosión por sales fundidas.....	45
FIGURA 21 Microestructura original de un acero Centralloy ® 4852 (ASTM A297 grado HP).....	45
FIGURA 22 Cara 1 y 2 del crossover con ubicación de ciertas zonas.....	49
FIGURA 23 Lupa estereoscópica.....	50
FIGURA 24 Zonas de ubicación de muestras.....	51
FIGURA 25 Cortadora.....	51

FIGURA 26 Equipo para desbaste fino.....	52
FIGURA 27 Equipo para pulido fino y grueso.....	52
FIGURA 28 Microscopio óptico.....	53
FIGURA 29 Microscopio electrónico de barrido.....	53
FIGURA 30 Morfología de corrosión de la cara 1 y cara 2 del crossover.....	62
FIGURA 31 Morfología de degradación a gran aumento cara 1.....	63
FIGURA 32 Morfología de degradación a gran aumento cara 1 (picadura).....	63
FIGURA 33 Morfología de degradación a gran aumento de la cara 2.....	64
FIGURA 34 Morfología de degradación a gran aumento cara 2 (picadura).....	65
FIGURA 35 Microestructura de la cara 1 del crossover.....	66
FIGURA 36 Microestructura de la cara 2 del crossover.....	66
FIGURA 37 Microestructura CARA 1 a 100X de aumento.....	67
FIGURA 38 Microestructura CARA 2 a 100X de aumento.....	67
FIGURA 39 Microestructura CARA 1 a 500X de aumento.....	68
FIGURA 40 Microestructura CARA 2 a 500X de aumento.....	69
FIGURA 41 Microestructura CARA 1 a 1000X de aumento.....	69
FIGURA 42 Microestructura CARA 2 a 1000X de aumento.....	69
FIGURA 43 Barrido microestructural por microscopia óptica (cara 1).....	70
FIGURA 44 Barrido microestructural por microscopia óptica (cara 2).....	71
FIGURA 45 Morfología general de la aleación (cara 1).....	72
FIGURA 46 Morfología que muestra microanálisis por EDX (cara 1).....	73
FIGURA 47 Morfología que muestra microanálisis por EDX adyacente al borde interno (cara 1).....	74
FIGURA 48 Microanálisis por EDX productos de corrosión (cara 1).....	75
FIGURA 49 Morfología que muestra el detalle de carburos de la aleación de la zona cercana al borde interno (cara 2).....	76
FIGURA 50 Morfología general de la aleación (cara 2).....	77
FIGURA 51 Microanálisis en la zona perteneciente al borde interno (cara 2).....	78
FIGURA 52 Morfología de los productos de corrosión (cara 2).....	79
FIGURA 53 Microanálisis puntual de los productos de corrosión (cara 2).....	80

FIGURA 54 Microanálisis puntual de zona en la picadura (cara 2).....	80
FIGURA 55 Mapeo elemental mostrando la distribución de los elementos en la superficie corroída perteneciente a la cara 1.....	82
FIGURA 56 Mapeo elemental mostrando la distribución de los elementos en una zona 1 de la superficie corroída perteneciente a la cara 2.....	83
FIGURA 57 Mapeo elemental mostrando la distribución de los elementos en una zona 2 de la superficie corroída perteneciente a la cara 2.....	84

INDICE DE TABLAS

TABLA 1 Parametros operativos.....	57
TABLA 2 Resultados del análisis químico emitido por SIDOR.....	58
TABLA 3 Composición química según la norma ASTM A-297.....	58
TABLA 4 Composición química base seca del gas reductor.....	59
TABLA 5 Resultados EDX.....	73
TABLA 6 Resultados EDX.....	73
TABLA 7 Resultados EDX.....	73
TABLA 8 Resultados EDX.....	74
TABLA 9 Resultados EDX productos de corrosión cara 1.....	75
TABLA 10 Resultados EDX.....	78
TABLA 11 Resultados EDX.....	78
TABLA 12 Resultados EDX.....	78
TABLA 13 Resultados EDX productos de corrosión cara 2.....	80
TABLA 14 Resultados EDX productos de corrosión cara 2.....	80



REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA
UNIVERSIDAD NACIONAL EXPERIMENTAL POLITECNICA
“ANTONIO JOSÉ DE SUCRE”
VICE –RECTORADO PUERTO ORDAZ
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
PRÁCTICA PROFESIONAL

**MECANISMO DE CORROSIÓN DEL CROSSOVER CENTRAL 20B DEL
HORNO DE GAS REDUCTOR TREN 1 DE LA PLANTA ORINOCO IRON
S.C.S.**

Autor: Maria D, Alvarez Ch.

Tutor Acadêmico: Ing. Luisa Boet.

Tutor Industrial: Ing. Milagros Morantes.

RESUMEN

El propósito de la investigación es determinar el mecanismo de corrosión del crossover central 20B perteneciente al horno de gas reductor, el estudio consistió en la caracterización de zonas de la tubería severamente dañadas y análisis microestructurales. La caracterización se llevó a cabo por medio de inspección visual, análisis químico, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Los resultados mostraron claras evidencias de degradación del material por carburización. En base a lo anterior y a las morfologías de daño se sugiere la ocurrencia de fenómenos de corrosión por metal dusting específicamente el tipo II en el cual el CO se descompone formando C disuelto el cual difunde a través de la matriz para formar carburos. Se concluye que el daño por carburización es acelerado en presencia de atmósferas fuertemente reductoras.

Palabras Claves: Corrosión, horno de gas reductor, corrosión picadura, metal dusting, sulfidización, corrosión en caliente.

INTRODUCCIÓN

Los fenómenos asociados a la corrosión siempre estarán presentes en las estructuras metálicas de cualquier industria, esta degradación del material está asociada a la acción continua del medio ambiente que las rodea, ya que las fuerzas que causan que el metal se corroa son consecuencia natural de su temporaria existencia en forma metálica. En ORINOCO IRON se lleva a cabo el proceso de reducción directa bajo la patente FINMET, que convierte mineral de hierro en un producto con un alto grado de metalización. El proceso FINMET utiliza un flujo continuo de gas de reducción y un flujo continuo de finos de mineral del hierro el cual se reduce químicamente hasta el producto final en forma de briquetas.

El problema surge por la necesidad de conocer el mecanismo de corrosión que presenta el crossover central 20B ubicado en el horno de gas reductor del tren. En este trabajo se presenta en primer lugar una caracterización del tipo metalúrgica para la tubería, en segundo lugar la determinación de las formas de daño por corrosión asociada a la morfología. Esta investigación es importante porque con ellas se logrará minimizar la ocurrencia de fallas asociados a los fenómenos de corrosión. El procedimiento que permitió lograr los objetivos de la presente investigación implicó: Caracterización visual y macroscópica, microscopía óptica para la determinación de las fases presentes, y por último microscopía electrónica de barrido para la evaluación de las formas de corrosión

A través de este informe se presentan los resultados de la investigación bajo la siguiente estructura: el primer capítulo expone el problema objeto de la investigación, en el segundo capítulo se detallan los aspectos referidos a los a un marco referencial, en el tercer capítulo se presenta el diseño metodológico que fue seguido para obtener los resultados que son necesarios para sustentar la investigación, en el cuarto capítulo se exponen y analizan los resultados.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA

1.1 Planteamiento del problema

Orinoco Iron S.C.S es una empresa que presenta un proceso de reducción directa de finos metalizados en lecho fluidizado llamado FINMET. La misma consiste en la eliminación de oxígeno presente en el mineral de hierro, por medio del contacto con un gas que tiene alto poder reductor, para obtener un hierro metálico y posteriormente briquetas compactadas en caliente. Dicha planta cuenta con dos módulos y cada uno conformado por dos trenes de producción, y a su vez constan de cuatro hornos de gas reductor (RGF).

El horno de gas reductor es el que provee la temperatura requerida al gas reductor el cual es rico en H_2 y CO , para la reducción del mineral de hierro en los reactores reductores, ya que es un equipo usado para transferir calor al fluido del proceso, utilizando como combustibles gas natural y gas de reciclaje. El calor es generado por la quema del combustible en el hogar o zona radiante del horno debidamente aislado, y luego es absorbido por el fluido de proceso. El fluido pasa a través de una serie de serpentines dentro del horno. (Orinoco Iron).

Los serpentines fueron instalados en los años 1997-1999 y puestos en marcha en el año 2000; los mismos son el medio de calentamiento del gas reductor, debido a que este fluye a través de su parte interna y salen por el cabezal de salida hacia el reactor R10 a una temperatura de $840\text{ }^{\circ}\text{C}$, absorbiendo de esta manera, el calor generado por la combustión en la zona de radiación. El serpentín radiante está compuesto de 22

pases paralelos. Cada uno está formado de seis 6 tubos verticales los cuales conforman las secciones conectados por tubos horizontales llamados crossover en el techo raso de la sección radiante. Los tubos son calentados por ambos lados para lograr un calentamiento uniforme alrededor de la circunferencia de los mismos y una temperatura de piel de tubo de aproximadamente 930 °C. (Orinoco Iron).

El material de los tubos de la zona de radiación es conocido comercialmente como CENTRALLOY®-G 4852 (ASTM A-297 grado HP) constituido en su mayoría por un alto porcentaje de Cr y Ni. La aleación posee excelente estabilidad estructural, buena resistencia a altas temperaturas, resistencia a la oxidación y carburación. Sin embargo ellos tienden a fallar antes de cumplir su vida útil de diseño, por deterioro ocasionado por mecanismos de corrosión; tales como, sales fundidas, sulfidización y metal dusting; siendo este el mecanismo más predominante. Es importante acotar que los procesos de deterioro mencionados se presentan en cualquiera de las zonas del horno, siendo preferencial el ataque por metal dusting en la zona central hacia la fila de salida; y el ataque por sales fundidas y sulfidización de la fila de entrada hacia la central. (Schmidt – Clemens, 2001).

En el año 2006, Lares; Gil y Jiménez presentaron un trabajo de investigación acerca de un análisis de falla de los tubos transportadores de gas reductor de uno de los RGF de la empresa Orinoco Iron S.C.S, el cual mostraba que los tubos horizontales fabricados con CENTRALLOY®-G 4852 sufrieron una falla del tipo catastrófica presentándose con mayor intensidad en el cordón de soldadura y en los codos de empalme, que ameritó su sustitución y la realización de este estudio y que la rotura de los tubos consistió en la pérdida de material por daño tipo picadura en la zona expuesta a mayor temperatura. Siguiendo la metodología de análisis de fallas se dio respuesta a que la causa que originó la falla fue un ataque localizado por un mecanismo de sulfidización.

En el año 2007, Vallejo M., presentó un estudio denominado “Efecto de la mezcla de gases de reducción sobre la carburización y sulfurización de las tuberías de la zona de radiación de los Hornos de Gas Reductor del proceso FINMET™, Orinoco Iron S.C.S”, a raíz de que las tuberías de la zona de radiación de los RGF evidencian fuertes ataques corrosivos, lo que origina alto porcentaje en costos para la empresa. Siguiendo una metodología específica de estudio, se desprende del mismo que la aleación puede ser susceptible a metaldusting a medida que se incrementa la temperatura en la zona de radiación, ya que la actividad del carbono se hace mayor a la unidad; y por otro lado que la actividad de azufre es mucho mayor a la unidad para la entrada de la zona de radiación en todos los hornos de gas reductor por lo hay termodinámicamente mayor posibilidad de adsorción de azufre y/o formación de FeS en esta zona.

Seguidamente en el año 2007 se mostró un estudio realizado sobre un análisis de falla complementario de las tuberías de la zona de radiación de un horno de calentamiento del gas reductor en el reactor de lecho fluidizado de Orinoco Iron S.C.S. Se realizó a fin de aclarar el posible efecto de elementos contaminantes sobre el acelerado daño por carburización observado en tuberías expuesta a altas temperaturas. Siguiendo los métodos que implica la realización de un análisis de fallas se observó la ocurrencia de fenómenos de corrosión en caliente (corrosión por sales fundidas) producidas por sulfato de potasio y pentóxido de vanadio y se llegó finalmente a la conclusión de que el daño acelerado por carburización se origina no solamente por la presencia de una atmósfera fuertemente reductora, sino por efecto acelerador derivado de la formación de productos de corrosión líquidos en la superficie de los materiales afectados. (USB, 2007).

Posteriormente en el año 2008 se presentó un informe de inspección sobre el estudio metalúrgico de una muestra de tubo transportador de gas reductor en la empresa Orinoco Iron S.C.S., El cual se encontró fabricado de la aleación CENTRALLOY®-G 4852; al que se le aplicó un recubrimiento interior de un

compuesto de alto contenido en aluminio; se estudiaron las condiciones metalúrgicas y se determinaron las causas que generaron la aparición de picaduras por el interior de una muestra de tubo ubicado en el RGF del modulo II tren 3 de la plante antes mencionada. Siguiendo la metodología de un análisis de fallas llegaron a la causa principal que radicaba en que la falta de resistencia al metal dusting del material de sustrato genera la destrucción del tubo por la aparición de picaduras interiores que desembocan en el crecimiento de las picaduras existentes y el fallo final del tubo. (Schmidt-Clemens Spain, S.A.U, 2008).

En la actualidad durante la parada de planta N° 29 se observó una pérdida de espesor del crossover original de la fila central, el numero 20B ubicado en el horno de gas reductor perteneciente al modulo 1 tren 1, el cual tenía 47.854,32 horas de operación; por lo que surgió la necesidad de estudiar el mecanismo de degradación que presentó el crossover, mediante la realización de una serie de análisis que permitirán hacer una correlación de los resultados obtenidos para así determinar el tipo de corrosión encontrado; pues se observan en su interior una corrosión altamente localizada, perdida de espesor y puntos de inicio de picaduras, además de presentar una morfología no típica de metal dusting.

Entre las posibles causas que pueden influir para que se lleven a cabo los mecanismos de corrosión antes mencionados se pueden nombrar las siguientes:

- Altas temperaturas del fluido que pasa por el interior del tubo.
- Alta actividad de carbono o de azufre.
- Las concentraciones de H₂S fuera de los parámetros operativos. (Lares, Gil y Jiménez; 2006).
- Arrastre de solución de carbonato de potasio al interior de los tubos.
- Elevadas temperaturas a la que es sometida la piel de los tubos que se encuentra alrededor de los 930 °C que implican la formación de puntos sensibles que comienzan a carburizar en la superficie interna. (Orinoco Iron).

- Estar expuesto a condiciones severas de operación que sobrepasen los parámetros de diseño de los tubos.

Los factores indicados anteriormente conllevan a ciertos efectos tales como; adelgazamiento y deterioro de los tubos debido a corrosión por metal dusting y sulfidización que implica elevados costos para la empresa en cuanto a mantenimiento y reemplazo de los mismos, ya que una posible falla de los tubos puede causar una suspensión de operación del horno de gas reductor y por lo tanto pérdidas para la empresa. (Orinoco Iron).

Por lo antes mencionado nace la iniciativa de realizar este estudio, ya que el conocimiento del mecanismo de degradación que ocasionó el deterioro del crossover 20B, permitirá la implementación de medidas de mitigación que eviten una falla inesperada de los tubos debido a una falla del tipo catastrófica que implique pérdidas de tiempo y dinero para la empresa por paradas no programadas e interrupción del proceso productivo ya que el buen funcionamiento del mismo es de vital importancia para la producción.

1.2 Objetivo General

Estudiar el mecanismo de corrosión del crossover central 20B del horno de gas reductor tren 1 de la planta Orinoco Iron S.C.S.

1.3 Objetivos Específicos

1.3.1 Evaluar las condiciones operativas y metalurgia del sistema, a fin de establecer los posibles mecanismos de degradación a través del basamento teórico; y caracterización del material de fabricación.

1.3.2 Caracterizar macroscópicamente las morfologías del daño presente en la tubería mediante inspección visual por lupa estereoscópica.

1.3.3 Caracterización microestructural y de los productos de corrosión, mediante análisis metalográfico por microscopía óptica; y microscopía electrónica (MEB) con espectroscopia de energías dispersadas de rayos X (EDS).

1.3.4 Establecer el mecanismo de corrosión presente mediante la correlación de las evidencias encontradas.

1.4 Justificación o importancia

La siguiente investigación es importante para la empresa Orinoco Iron S.C.S, debido a la necesidad de evitar una falla catastrófica que le genere mayores gastos, no solo por la reparación y la sustitución de los tubos; sino por el grado en que afectaría al proceso productivo, y así documentar a la empresa de las causas por la cual ocurrió la degradación observada, y posteriormente permita tomar medidas preventivas para minimizar la ocurrencia de la misma.

1.5 Delimitación o Alcance

La siguiente investigación está limitada a la planta Orinoco Iron S.C.S., donde se realizará el estudio del crossover instalado en el horno de gas reductor, ubicado en la zona central número 20B perteneciente al modulo 1 tren 1.

CAPÍTULO II

MARCO REFERENCIAL

2.1 Breve descripción de la empresa

Orinoco Iron S.C.S., es el mayor productor de Hierro Briqueteado en Caliente, en América. La planta usa la tecnología FINMET®, y está en capacidad de producir 2.2 millones de toneladas métricas al año. Sus productos han sido los recursos preferidos de unidades de hierro virgen a nivel mundial y su experiencia exportadora se remonta a finales de 1970. Su misión consiste en producir y suministrar unidades de hierro metálicos que contribuyan a que nuestros clientes eleven su rendimiento y la calidad de sus productos.

La empresa nace como resultado de la asociación entre SIVENSA (Siderúrgica Venezolana S.A) y el consorcio australiano B.H.P con un capital accionario de 50% SIVENSA y 50% B.H.P. Su tecnología fue desarrollada por FIOR de Venezuela S.A la cual fue fundada el 3 de agosto de 1973. Empezó su construcción en 1997, e inició su operación el 29 de mayo del año 2000.

El mineral de hierro utilizado por la empresa Orinoco Iron es extraído y comercializado exclusivamente por CVG Ferrominera del Orinoco. El gas natural es suministrado por PDVSA Gas, el único proveedor en la región y actualmente el gas es producido a 300 millas del lugar de producción y enviado por tubería a la Planta de Orinoco Iron. Por otro lado se tiene que la electricidad es suministrada por Edelca, que es el operador de la energía hidroeléctrica de la región de Guayana y una de las redes más grandes y confiables del mundo. Las Represas –Guri, Macagua I, Macagua

II y Macagua III- proveen una capacidad de generación combinada de más de 13.500 MW y el agua utilizada para el proceso proviene del Río Caroní, el cual cuenta con un flujo de más de 10.000 m³/seg. La Planta de Orinoco Iron usa 0.2 m³/seg. (Orinoco Iron, 2005).

2.1.1 Estructura organizativa

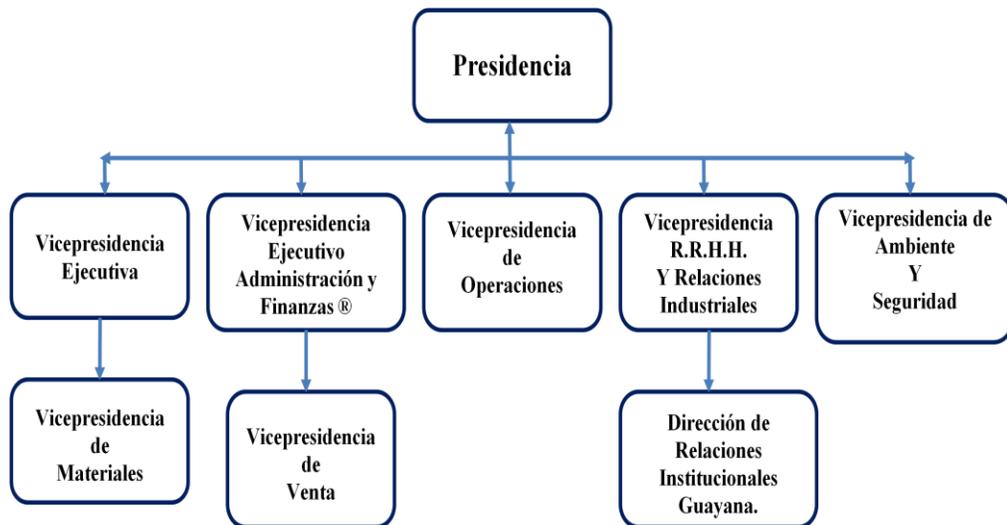


Figura 1. Estructura organizativa general.

- ❖ La Presidencia Ejecutiva, se encuentra integrada por un presidente ejecutivo que es el ente encargado de gerenciar el proyecto de arranque, construcción y planificación de todas las áreas que conforman la empresa.
- ❖ El Departamento de Finanzas y Administración, está encargado del asesoramiento en materia administrativa y mercantil de todos los bienes y servicios requeridos por el proceso.
- ❖ El Departamento de Operaciones, se encarga de prestar los servicios de ingeniería de proceso a todas las áreas que conforman el proceso FINMET®.
- ❖ El Departamento de Recursos Humanos y Relaciones Públicas está encargado de la capacitación y búsqueda, de profesionales y personal preparado para ser entrenado e integrado a todas las actividades propias del proceso.

- ❖ El Departamento de Materiales, se encarga de todo lo concerniente a la adquisición de insumos y materiales requeridos dentro de las áreas de operatividad y desarrollo del proceso.
- ❖ El Departamento de Ambiente y Seguridad, gestiona y contribuye en la aplicación de todas las normas y procedimientos que ayuden en la protección e integridad del personal que labora dentro de las áreas que conforman el proceso.

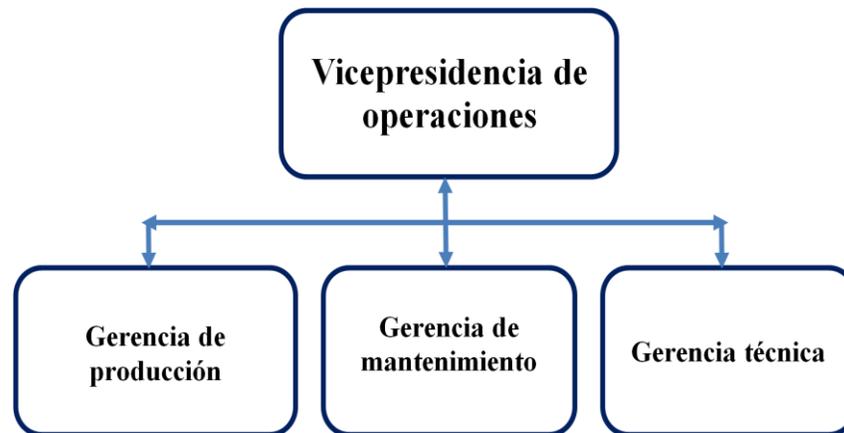


Figura 2. Estructura organizativa vice-presidencia de operaciones.

2.1.2 Ubicación geográfica

La planta se encuentra ubicada en la parcela UD-507-01-02 Zona industrial Matanzas norte avenida norte-sur 7 adyacente a la planta RDI-FIOR Puerto Ordaz, Estado Bolívar.

2.1.3 Funciones de la empresa

- ❖ Promover y prever seguridad dentro del entorno de trabajo, que garantice una operación libre de accidentes y una existencia saludable.
- ❖ Satisfacer plena y continuamente los requerimientos del cliente en cuanto a calidad del producto.

- ❖ Mantener continuo aporte de mejoras e innovaciones tecnológicas, a través de la investigación y el desarrollo de nuevos procesos, que garanticen un continuo crecimiento.
- ❖ Fabricar y comercializar insumos metálicos que satisfagan la demanda de la industria nacional e internacional.
- ❖ Alcanzar y mantener los estándares requeridos, necesarios para la prevención del ambiente.
- ❖ Mantener una estrecha relación con clientes y proveedores, preferentemente en donde no hayan intermediarios, mediante una búsqueda activa y selectiva de los mismos.
- ❖ Promover y apoyar buenas relaciones con la comunidad a través de mejoras cívicas y sociales dentro de las limitaciones del tiempo y presupuesto fuera de toda política partidista.
- ❖ Mantener buenas relaciones con la familia como ejemplo social y soporte al desarrollo integral del personal que labora en la empresa.
- ❖ Fomentar la integración de los trabajadores y los sindicatos hacia el loro de los objetivos comunes que promuevan la competitividad de la empresa.
- ❖ Cumplir estrictamente el ordenamiento legal vigente.

2.1.4 Misión

“Producir y suministrar oportunamente unidades de hierro metálicos al mercado siderúrgico mundial dentro de los parámetros de calidad acordados en una estrecha relación de servicio”.

2.1.5 Visión

“Ser productor y suministrador de unidades de hierro metálico más competitivo y confiable del mundo, operando sin accidentes, con mínimo impacto ambiental, alta

responsabilidad legal y social, suplidores confiables y con personal, clientes y accionistas satisfechos.”

2.1.6 Política integrada de la empresa (ambiente, calidad y seguridad)

En Orinoco Iron estamos comprometidos a fabricar y comercializar briquetas de hierro de reducción directa, superando las expectativas de nuestros clientes, en armonía con la naturaleza, controlando los impactos ambientales y asegurando la salud y seguridad de los trabajadores, a través del mejoramiento continuo de nuestros procesos y productos, con un margen adecuado de utilidad y cumplimiento con los requisitos legales y reglamentarios aplicables, esta política se sustenta en el compromiso de:

- Participar e involucrarse en la tarea del mejoramiento continuo, la búsqueda constante del estado del arte de los procesos, productos y sistemas, aprovechando las técnicas modernas en educación, capacitación, competencia y desarrollo de nuestro personal.
- Comprender, aceptar y divulgar esta política para que sea conocida y respetada por todas las personas relacionadas.
- Conducir todos los procesos de acuerdo con la normativa legal y reglamentaria vigentes y las normas y procedimientos establecidos, relacionados con la calidad, la preservación del ambiente y la seguridad y salud de los trabajadores.
- Lograr que todos los resultados de la empresa se soporten en los principios que definen su Naturaleza, Misión, Filosofía, Valores y Visión, haciendo sentir a cada trabajador, dueño del proceso que controla.

2.1.7 Instalaciones básicas

Orinoco Iron (2006), plantea que la planta que mediante tecnología FINMET® opera en Orinoco Iron consta de 5 áreas operativas:

2.1.7.1 Área de preparación de mineral y producto

El mineral de hierro proveniente de la tolva de óxido diario es transportada por medio de una correa dosificadora que alimenta mineral húmedo continuamente al secador, en el cual una corriente de gas a temperatura entre 600 y 950°C pasa a través de las toberas distribuidoras de gas en la parrilla del secador y en contra corriente con el mineral disminuye la humedad del mismo a valores de 0,2 a 0,4% manteniendo una temperatura en el lecho del secador de 110 a 130°C. Seguidamente el mineral pasa a un sistema donde es cribado a fracciones menores a 1/4", la fracción mayor a 1/4" es molida y luego cribada nuevamente para ser enviada a la tolva de distribución desde donde se alimentan a los módulos de reactores. El mineral seco que sale de los secadores pasa por un sistema de cintas transportadoras y elevadores de cangilones hacia el sistema de cribado y molienda de mineral, para luego ser transportado por un conjunto de cintas transportadoras y elevadores de cangilones a la tolva de distribución de donde se alimenta a las tolvas de los diferentes módulos de reducción, el mineral también puede ser enviado directamente a la tolva de distribución sin pasar por el sistema de cribado y molienda.



Figura 3. Área de preparación de mineral y producto.

Fuente: Orinoco Iron

2.1.7.2 Área de Reactores o Reducción

El área de reactores está compuesta de cuatro reactores reductores, en donde el mineral proveniente de los sistemas de alimentación de mineral fluye por gravedad a través de los reactores ubicados en serie descendente, entrando en contacto con el gas reductor. A medida que el mineral desciende, sufre una reducción continua hasta adquirir propiedades metálicas. El mineral con diferentes grados de reducción se mantiene fluidizado por el gas reductor. El gas reductor fluye por el último reactor, en donde el mineral semirreducido proveniente de los reactores superiores, entra en contacto con un gas rico en H_2 y CO con alto poder reductor, adquiriendo sus características metálicas y de carburización para luego pasar a la etapa de briqueteado.



Figura 4. Área de reactores.

Fuente: Orinoco Iron.

2.1.7.3 Área de briquetadoras

El producto metalizado proveniente del último reactor es transportado neumáticamente hacia el tambor alimentador de las máquinas briquetadoras, en donde los finos son compactados en caliente (aproximadamente a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$) por efecto

de la presión hidráulica de las prensas rotatorias. Posteriormente el producto es cribado y el material que no fue compactado será reciclado nuevamente hacia la máquina.

Las briquetas serán enfriadas y pasivadas por un sistema de aire, luego pasarán a las pilas de almacenamiento o a los silos de carga del tren, desde donde serán transportados hasta el puerto, estas poseen una densidad superior a 5,0 gr/cc, con alto contenido de hierro metálico, inerte al ambiente y puede ser manipulada y transportada por medios convencionales de manejo de productos a granel.



Figura 5. Área de briqueteadoras.

Fuente: Orinoco Iron.

2.1.7.4 Área de servicio

Las diferentes áreas del proceso FINMET® requieren para su funcionamiento un conjunto de servicios auxiliares entre los cuales se encuentran:

- ✓ **Sistema de tratamiento de agua de alimentación:** El agua necesita un tratamiento previo para la eliminación de sólidos suspendidos, minerales y dureza, debido a que es suministrada directamente por Hidrobolívar, sin que

se le haya realizado algún tratamiento.

- ✓ **Aire para instrumentación y servicios:** Tres compresores eléctricos que permiten obtener los requerimientos generales de aire en la planta.

- ✓ **Sistema de recirculación, enfriamiento y purificación:** Este sistema consta de una piscina de sedimentación o pozo, un sistema de bombeo y una torre de enfriamiento. El agua de proceso, se enviada a los pozos para despojarla de las partículas sólidas por asentamiento. De allí pasa a las torres de enfriamiento y luego a través de las bombas se recircula al proceso.

- ✓ **Generación de gas inerte:** Cuando se hace reaccionar gas natural con aire de la atmósfera, se produce CO₂ y N₂. El gas inerte es comprimido y pasado a través de un secador de sílica y se divide en dos corrientes: una es enviada al proceso para cumplir con los requerimientos necesarios y la otra se almacena en tanques de purga como respaldo.



Figura 6. Sistema de tratamiento de agua.

Fuente: Orinoco Iron.



Figura 7. Compresor de gas inerte.

Fuente: Orinoco Iron.

2.1.7.4 Área de planta de gas

En esta área se preparará un gas con alto poder reductor a la presión, temperatura y composición química requeridos en el circuito de reactores. Cabe destacar que en el proceso FINMET[®], la composición del gas reductor (64.2% H₂, 7.9% CO, 2.8% CO₂, 22% CH₄ y 3.8 N₂) puede ser ajustada según requerimientos debido a la disposición de la unidad de remoción de CO₂ en el circuito del gas de recicló. En esta sección también se recupera parte de los gases de combustión del horno reformador para la obtención de gas inerte, que posteriormente será comprimido en el área de servicios. La planta consiste de dos módulos en paralelo para la producción del gas reformado, el cual requiere de varios procesos previos a su obtención (Hidrogenación, Desulfurización, Reformación y Conversión de CO).



Figura 8. Área de planta de gas.

Fuente: Orinoco Iron.

2.1.7.4.1 Horno de gas reductor

La mezcla de gas reformado/reciclo proveniente del absorbedor de CO₂ (sistema BENFIELD) y una parte del gas de reciclo proveniente del sistema de reactores reductores previamente lavado, se mezclan para pasar al horno de gas reductor. La mezcla pasa a través del horno de gas reductor siendo calentada por una mezcla combustible de gas natural y en mayor proporción gas de reciclo que es purgado del sistema quemándose en los quemadores del horno. La mezcla de gas después de haber sido calentada a 835°C en el horno es llamada gas reductor y ya se encuentra listo para entrar en los reactores reductores.

Entre los componentes principales del horno de gas reductor se tienen los siguientes:

- ❖ Quemadores
- ❖ Tubos
- ❖ Hogar
- ❖ Chimenea

- ❖ Zona de Radiación
- ❖ Zona de Convección
- ❖ Cabezal de entrada de gas
- ❖ Cabezal de salida de gas

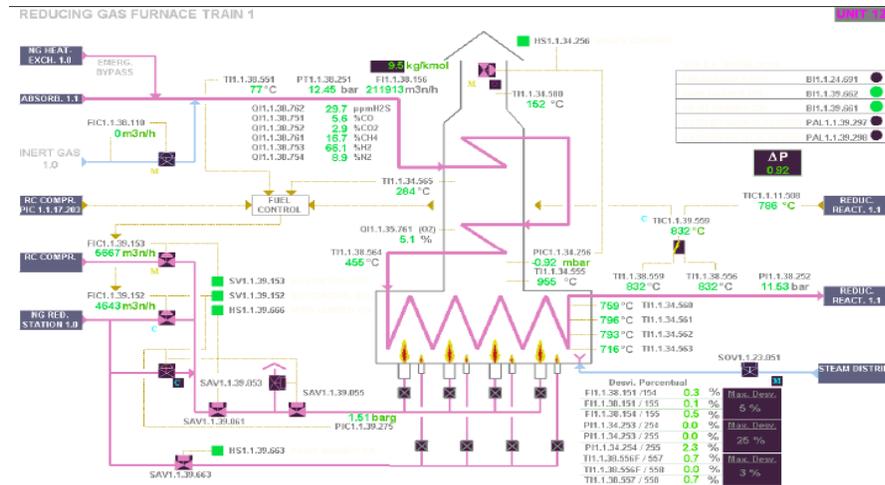


Figura 9. Horno de gas reductor.

Fuente: Orinoco Iron

- ✓ **Quemadores:** Es un equipo mecánico que posiciona la llama en la ubicación deseada mediante la introducción del combustible y aire con la suficiente energía de mezcla para asegurar una ignición continua y una combustión completa.
- ✓ **Hogar y chimenea:** El hogar es el conjunto formado por estructura, refractario y soporte que permita mantener los tubos en posición, también llamado “caja”. La chimenea es la parte cilíndrica que se encuentra en la parte superior de horno de gas reductor, la cual transporta los gases de combustión hacia la atmósfera y se encarga de provocar el tiro adecuado para que los gases sean succionados a través de la zona de radiación y convección, sobrepasando la caída de presión creada por el banco de tubos y el ducto de

gases. Por el diseño el valor del tiro en el arco radiante es $-2.5 \text{ mmH}_2\text{O}$ o -0.25 mbarg .

- ✓ **Zona de radiación:** La sección radiante está equipada con 28 quemadores de tipo natural y tipo llama ascendente, que constan de tres capacidades y diámetros diferentes (8", 12" y 16") distribuidos en el piso en cuatro filas de 7 quemadores cada una. La zona de radiación es básicamente una caja, con arcos horizontales. La mezcla de gas de reciclo con el gas reformado de reemplazo pasa a través del horno de gas reductor siendo calentada por una mezcla combustible de gas natural y en mayor proporción gas de reciclo que es suministrado del sistema quemándose en los quemadores del horno, y posteriormente los gases de combustión son dirigidos por 16 ductos a la zona de convección.

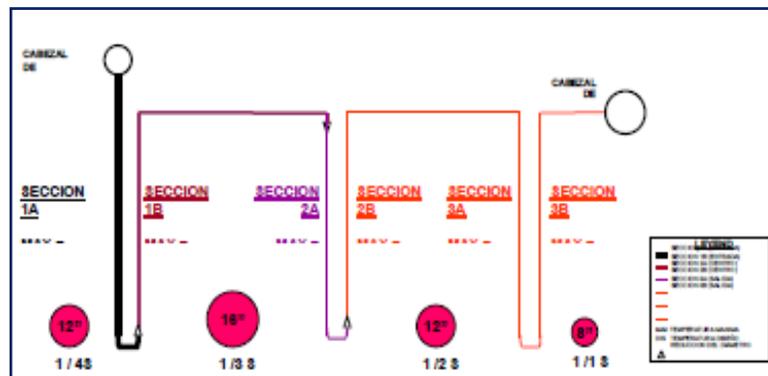


Figura 10. Secciones de la zona de radiación horno de gas reductor.

Fuente: Yanes (2006).

- ✓ **Zona de convección:** La sección de convección está compuesta de 20 pases. El gas reductor entra en la sección de convección a través de dos cabezales de entrada y su flujo asciende en el mismo sentido del flujo de gas de combustión hasta el tope de esta sección, de donde sale y pasa por un salto o by-pass a la parte de contracorriente del flujo de gas de combustión de la sección de

convección donde el gas reductor baja hasta el fondo de la sección de convección. En el flujo de la sección de convección el gas reductor deja la sección de precalentamiento a través de dos cabezales, uno en cada pared, de estos es alimentado por un cabezal de salida hasta la sección radiante.

- ✓ **Tubos:** El sistema de tubos se encuentra ubicado en la zona de radiación del horno de gas reductor, este sistema está hecho de una aleación ASTM A-297 tipo HP+Nb (marca comercial CENTRALLOY®-G 4852). Es un material fundido con cuatro (4) diferentes diámetros externos: entrada bajando 208,3 mm (espesor 9,5 mm); entrada subiendo 180,3 mm (espesor 8 mm); centro bajando 147,3 mm (espesor 7 mm) y desde el centro subiendo hasta la salida del gas 111,8 mm (espesor 7,5 mm). El sistema de tubos son el medio de calentamiento del gas reductor, debido a que, el gas reductor fluye a través de la parte interna del sistema de tubos, absorbiendo de esta manera el calor generado por la combustión en la zona de radiación, en consecuencia, obteniendo la energía requerida a la salida del horno para la reducción del mineral de hierro en el reactor R10.

2.2 Descripción del área de pasantía

Este trabajo de investigación ha sido realizado en la gerencia de producción de la empresa Orinoco Iron S.C.S., específicamente en la superintendencia de parada y arranque. En esta gerencia se opera el proceso productivo de la planta de acuerdo a los documentos contenidos en los manuales de documentos de la calidad de las áreas operativas, igualmente guiándose de manuales de operación diaria. Esta gerencia se rige bajo la misión, visión y políticas propias de la empresa.

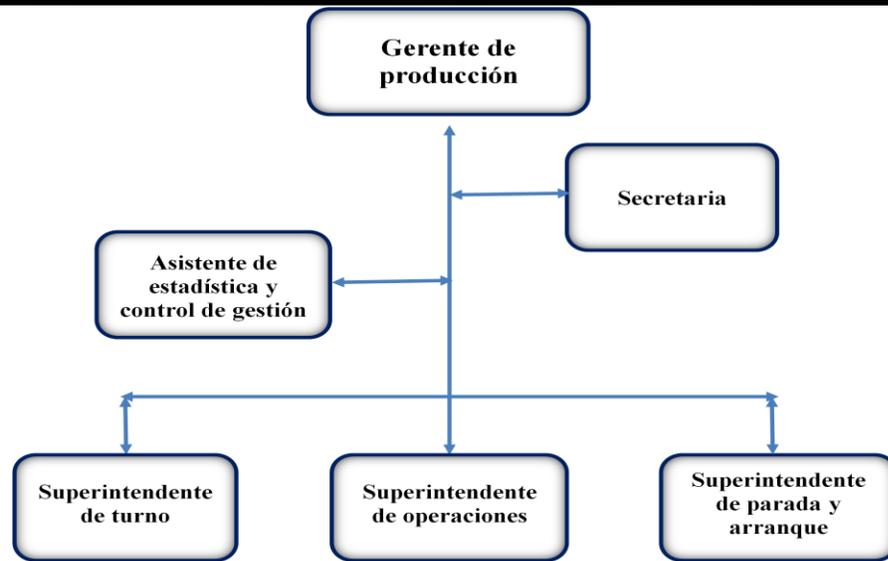


Figura 11. Estructura organizativa gerencia de producción.

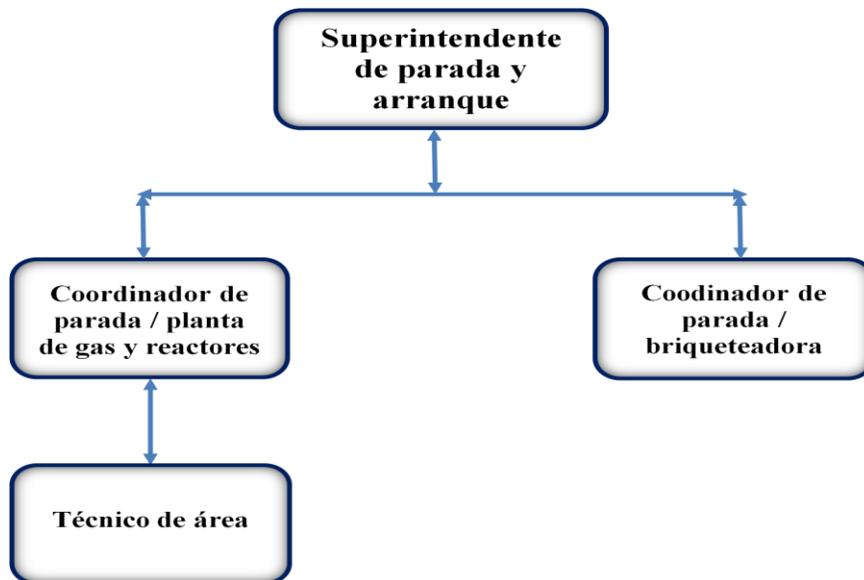


Figura 12. Estructura organizativa de la superintendencia de parada y arranque.

2.3 Descripción del trabajo asignado

Durante la estadía en planta se estudiará el mecanismo de corrosión presentado por un tubo horizontal (crossover) que conecta la fila central con la fila de salida, identificado como el N° 20B, el cual pertenece al horno de gas reductor ubicado en el

modulo 1 tren 1 de la empresa Orinoco Iron S.C.S. Se realizarán análisis de las muestras tomadas desde distintas zonas del tubo, que consistirán en; inspección visual por lupa estereoscópica, análisis metalográfico por microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energías dispersadas de rayos X; para luego con la obtención de los resultados analizar, discutir, concluir y establecer comparaciones.

2.4 Descripción del proceso

Orinoco Iron (2006), señala que el FINMET® es un proceso de reducción directa en lecho fluidizado que utiliza finos de mineral de hierro y gas rico en H₂ y CO como agente reductor, para obtener un producto altamente metalizado que recibe el nombre de briqueta (HBI). El proceso consta de una batería de reactores de lecho fluidizado conectados en serie donde se ponen en contacto el mineral proveniente de los sistemas de alimentación y el gas de reducción que está compuesto principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono. El mineral proveniente de la última de etapa de reducción pasa a la etapa de briqueteado para la obtención de Briquetas (HBI)

Para llevar a cabo el proceso productivo de la planta es fundamental el funcionamiento del horno de gas reductor, ya que; es el que provee la temperatura requerida al gas reductor para la reducción del mineral de hierro en los reactores reductores, a su vez para el buen funcionamiento del (RGF) es necesario que todos sus componentes se encuentren en óptimo estado; por lo cual entre ellos se ubican los tubos llamados crossover por donde circula el gas reductor antes mencionado.

La implementación del proceso FINMET® trajo consigo una serie de ventajas de carácter operativo y económico. Se logró un alto grado de flexibilidad operativa, con bajo consumo energético obteniendo un producto con alto contenido metálico y bajo residual.

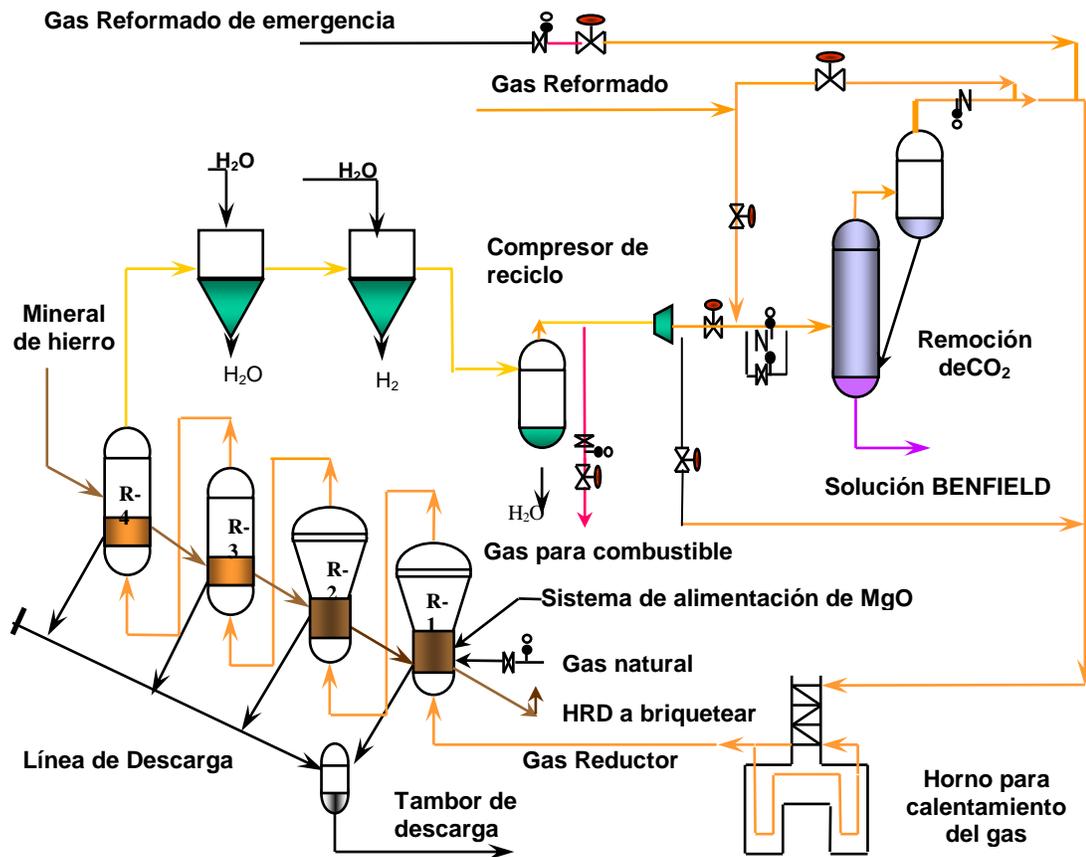


Figura 13. Esquema proceso productivo (FINMET®) de Orinoco Iron.

Fuente: Orinoco Iron.

2.5 Glosario de términos

2.5.1 Corrosión química

La corrosión química de los metales es la interacción espontánea del metal con el medio corrosivo, que se tiene lugar a elevadas temperaturas; en la cual la oxidación del metal y la reducción del componente oxidante del medio corrosivo tienen lugar en un solo acto. Este tipo de corrosión se observa cuando sobre el metal actúan gases secos (el aire, los productos de combustión, etc.) y líquidos no electrolíticos (el

petróleo, la gasolina y otros) y es una reacción del medio líquido o gaseoso (o sus componentes oxidantes) con el metal. (Gil, 1993).

2.5.2 Corrosión localizada

Consiste en un ataque muy localizado y profundo que se produce cuando las áreas anódicas (de oxidación) y las catódicas (de reducción) están separadas unas de otras dando lugar a la disolución del metal en un área restringida. La corrosión localizada puede ocurrir tanto a escala microscópica como macroscópica de diversas formas.

La corrosión por picadura es un tipo de corrosión altamente localizada que frecuentemente se observa en superficies con poca o ninguna corrosión general. Las picaduras ocurren como un proceso de disolución local anódica donde la pérdida de metal es aumentada por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo grande. Las picaduras suelen ser de pequeño diámetro (décimas de milímetro). (Gil, 1993).



Figura 14. Morfología de daño por ataque localizado.

Fuente: Mestanza (2008).

2.5.3 Carburización

Apraiz Barreiro (1949), plantea que la carburización es un proceso de difusión de carbono que se da a causa de la diferencia de concentración entre la atmósfera y el

metal cuando este último se expone a alta temperatura a una atmósfera que proporciona carbono.

La carburización se ha observado en diversas aplicaciones de las aleaciones Fe-Cr-Ni a altas temperaturas. El carbono es transferido desde la atmósfera gaseosa por el CO, CO₂, CH₄ o hidrocarburos, que se disocian en la superficie de la aleación. El C adsorbido es posteriormente transportado por difusión hacia el interior del material, en donde se forman carburos internos con los elementos aleantes que tengan mayor afinidad termodinámica, como por ejemplo el Cr. La formación de carburos internos puede causar la pérdida de la ductilidad de la aleación a bajas temperaturas, pero puede mejorar su resistencia mecánica a altas temperaturas y afectar de manera variable la resistencia a la termofluencia del material, dependiendo de la temperatura de carburización y la composición de la aleación. Sin embargo, en presencia de actividades de carbono muy elevadas, la carburización y la deposición de grafito puede inducir “metal dusting” y consecuentemente la desintegración de la aleación. (Grabke, 1987).

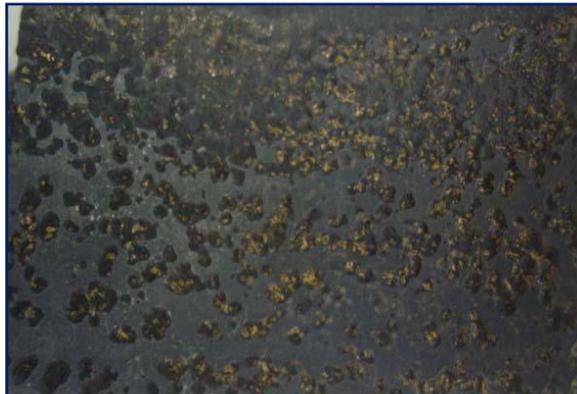


Figura 15. Morfología de daño de corrosión por carburización.

Fuente: Navas (2007).

2.5.4 Corrosión por metal dusting

Es un mecanismo de corrosión que ocurre en atmósferas reductoras con elevado contenido en hidrógeno, CH_4 y CO_2 , lo que produce atmósferas con una actividad en carbono superior a 1.

Esto lleva a la precipitación de carbono (grafito) sobre la superficie del material, de forma que en puntos de rotura, de capas de protección como el Cr_2O_3 , penetra hasta la superficie del material, formando carburos inestables que se desprenden con rapidez de la superficie. (Lai, 1990).



Figura 16. Morfología de daño de corrosión por metal dusting.

Fuente: USB (2007).

Existen distintos tipos asociados al mecanismo de metal dusting, el tipo I se dice que involucra la descomposición de cementita u otros carburos; el tipo II es la descintegración de una fase sobresturada de carbono debido a la grafitización interna y el tipo III involucra la oxidación selectiva de los carburos presentes en la aleación.

El mecanismo de metal dusting tipo I no se asocia a elevadas temperaturas ya que al encontrarse temperaturas de trabajo por encima a los 760°C la cementita sería estable con respecto al grafito, entonces no se descompondrá como se muestra en la figura. (USB, 2005).

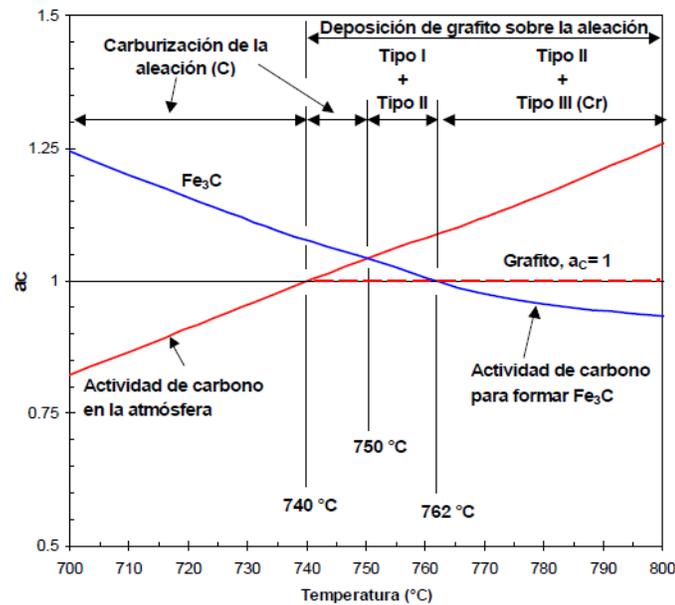


Figura 17. Tipos de metal dusting según la actividad de carbono y la temperatura.
Fuente: USB, (2005).

El mecanismo tipo II se lleva a cabo si se parte de una superficie cubierta con una película discontinua de óxido protector, como por ejemplo, Cr_2O_3 en aleaciones con Cr:

- Carburización: formación de una región en la aleación con carburos ricos en Cr, en la matriz y en los bordes de grano del tipo.
- Formación de cementita metaestable $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{C}$ en la matriz empobrecida de Cr, seguida por la descomposición y fragmentación directa por grafitización. Los productos de corrosión serían partículas de Fe/Ni, grafito y partículas de carburos ricos en Cr.
- Oxidación de los productos de corrosión en el coque, es decir, oxidación de los carburos ricos en Cr, que darán como resultado la presencia de finas partículas de óxido de Cr.

Finalmente el “*metal dusting*” tipo III se lleva a cabo en aceros de alta aleación, que forman películas de óxidos protectoras como es el caso de la aleación en estudio, dicho mecanismo involucra la corrosión activa por carbono y oxígeno. El carbono reacciona con el metal para formar carburos. Estos carburos se disuelven y se oxidan

selectivamente, liberando carbono el cual difundirá para seguir formando carburos o grafito repitiéndose el proceso consecutivamente.

2.5.5 Corrosión por sulfidización

El daño por azufre es un proceso corrosivo intenso, general o localizado, que ocurre frecuentemente en ambientes industriales de alta temperatura en presencia de combustibles o gases productos de la combustión o reforma del gas natural. Este elemento puede encontrarse como SO_2 o como H_2S dependiendo del potencial de oxígeno presente. Su efecto puede verse acelerado por impurezas como sodio, potasio y cloro los cuales pueden reaccionar entre sí formando sales y generando ataques catastróficos. (Perkins, 1990).

- **Daño por azufre en atmósferas con potenciales de oxígeno muy bajos incapaces de formar una capa de óxido estable:** En este caso los productos de corrosión son los sulfuros más estables de los elementos presentes en la aleación. Aún cuando la cinética de formación de sulfuros sigue la ley parabólica, el proceso es notablemente más rápido que en el caso donde se forma una capa de óxido.
- **Daño por azufre en atmósferas reductoras conformadas por mezclas de gases:** Estos ambientes constan de H_2 , CO , CO_2 , H_2O , H_2S y otros, caracterizados por poseer bajos potenciales de oxígeno y azufre, lo cual crea una competencia entre los procesos de sulfuración y oxidación en las diferentes regiones donde estos elementos actúan, formando así óxidos y sulfuros de los elementos de aleación. En la mayoría de los casos el potencial de oxígeno permite la formación de una capa de óxido, que conduce al incremento del potencial de azufre, promoviendo la acción de este elemento en cuyo caso se inicia el ataque acelerado.
- **Daño por azufre en atmósferas oxidantes:** En este caso el azufre está presente como SO_2 . Los productos de corrosión bajo estas condiciones son normalmente óxidos cuya cinética de crecimiento se acelera a consecuencia de la formación de sulfuros, los cuales se forman en diferentes zonas creando caminos

rápidos de difusión que resulta en un ataque acelerado. Dada la posibilidad de formar óxidos con cierto carácter protector, este ambiente es menos agresivo que el que se presenta en atmósferas reductoras.

- **Corrosión en Caliente (Hot Corrosión):** Este es un tipo de ataque catastrófico de una gran complejidad al que es susceptible la mayoría de las aleaciones comerciales que se usan a alta temperatura. Se presenta cuando los gases del ambiente y algunos contaminantes presentes en el mismo, reaccionan y forman sales que se depositan sobre la superficie del material. Debido a las altas temperaturas de operación, las sales se funden y crean condiciones altamente corrosivas. Dichas sales pueden alterar las actividades termodinámicas de azufre y oxígeno, creando condiciones favorables para ataque por azufre sobre todo en el interior de la aleación.



Figura 18. Morfología de daño por silfidización.

Fuente: Lares, Gil y Jiménez (2006).

Es importante destacar que existe un rango en el cual el H_2S se considera como protector de la superficie contra la carburización y metal dusting, y otro donde se deposita en dicha superficie formando FeS y por lo tanto se hace el material sensible a la sulfuración. La figura indica las regiones de protección total y parcial, y las regiones de ocurrencia del metal dusting y las de sulfuración.

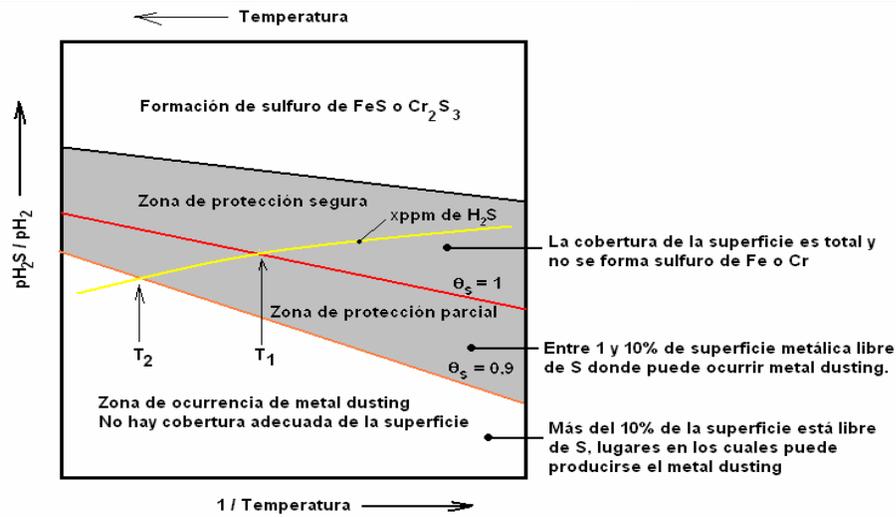


Figura 19. Esquema de las regiones de protección total y parcial del H_2S .

Fuente: USB, (2005).

2.5.6 Corrosión por sales fundidas

Los procesos de degradación a elevada temperatura en presencia de sales fundidas se deben a que en los dispositivos de transformación de energía se generan depósitos de cenizas que tienen un punto de fusión menor al de los materiales sobre los que se deposita. Esto produce fenómenos de transporte muy rápidos, lo que hace que este proceso tenga consecuencias catastróficas, por lo que se le denomina corrosión catastrófica.

Dentro de los mecanismos de degradación por sales fundidas el V_2O_5 constituye un contaminante altamente perjudicial, caracterizado por reducir el punto de fusión de los óxidos formados además de acelerar el consumo de iones O_2^- por la formación de vanadatos. Esto promueve la disolución ácida de otros óxidos a través de la disminución de la concentración de O_2^- de acuerdo a la reacción. El efecto perjudicial del V_2O_5 ha sido reportado extensivamente en fenómenos de degradación por sales fundidas en aleaciones base níquel en turbinas de aeronaves.



Figura 20. Morfología de daño de corrosión por sales fundidas.

Fuente: USB (2007).

2.5.7 Aleación Centralloy® 4852 (ASTM A297 grado HP)

Es un tipo de acero austenítico que consta de 35% níquel y aproximadamente 25% de cromo y un máximo de 1,5% de niobio. La aleación posee excelente estabilidad estructural, buena temperatura y alta resistencia a la ruptura y a la carburación. Es capaz de soportar una temperatura de 1100° C sin embargo en los casos que es utilizada para la fabricación de tuberías utilizadas en el área de reducción directa estos tienden a fallar antes de cumplir su vida útil de diseño. (Schmidt – Clemens, 2001).

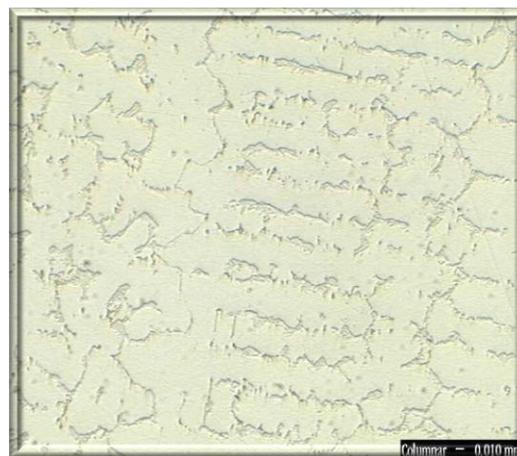


Figura 21. Microestructura original de un acero Centralloy® 4852 (ASTM A297 grado HP)

CAPÍTULO III

ASPECTOS PROCEDIMENTALES

Este trabajo investigativo se enmarca dentro de un contexto metodológico apropiado, que permite desarrollar los diferentes objetivos del proyecto; así como la obtención de datos con los cuales se llevará a cabo una discusión, análisis de resultados y finalmente la determinación del mecanismo de corrosión del crossover central 20B del horno de gas reductor tren 1 de la planta Orinoco Iron S.C.S.

3.1 Actividades ejecutadas

Para la realización del presente trabajo de investigación fue necesario llevar a cabo una serie de actividades, entre las cuales se pueden mencionar:

3.1.1 Relacionadas con el trabajo asignado

3.1.1.1 Búsqueda y análisis de información bibliográfica para la recopilación y formulación de datos; y caracterización del material de fabricación.

- ❖ Entrevistas no formales con personal capacitado trabajador de la empresa Orinoco Iron S.C.S.
- ❖ Revisión de información suministrada por la empresa como: Libros, manuales, informes y proyectos.
- ❖ Recorrido por distintas áreas de la empresa, específicamente al horno de gas reductor para conocer la ubicación del objeto en estudio.

- ❖ Solicitud a SIDOR de la realización del análisis químico del material en estudio.

3.1.1.2 Caracterización macroscópica de las morfologías del daño presente en la tubería mediante inspección visual por lupa estereoscópica.

- ❖ Identificación de ciertas zonas de importancia de las partes entregadas para así hacer la inspección visual.
- ❖ Se acudió a la gerencia técnica específicamente a la superintendencia de inspección y corrosión para hacer la realización de la inspección visual.

3.1.1.3 Caracterización microestructural mediante análisis metalográfico por microscopía óptica.

- ❖ Se solicitó a la empresa el corte de las muestras del crossover en estudio, señalando las zonas de interés para llevar a cabo los análisis planteados.
- ❖ Preparación superficial de las muestras para realizar análisis metalográfico por microscopía óptica.
- ❖ Toma y recopilación de imágenes mediante microscopía óptica.

3.1.1.4 Caracterización microestructural y de los productos de corrosión, mediante microscopía electrónica de barrido con EDS.

- ❖ Solicitud de la realización de microscopía electrónica de barrido a FUNDACITE BOLIVAR.

3.1.1.5 Se estableció el mecanismo de corrosión presente mediante la correlación de las evidencias encontradas.

- ❖ Caracterización de imágenes obtenidas mediante inspección visual por lupa estereoscópica.
- ❖ Caracterización de imágenes que se obtuvieron por microscopía óptica.
- ❖ Caracterización de imágenes arrojadas mediante el estudio por microscopía electrónica de barrido.
- ❖ Análisis de las imágenes caracterizadas y planteamiento de las correlaciones existentes.

3.2 Técnicas e instrumentos de recolección de información

Para cumplir de manera eficiente los objetivos del presente proyecto se utilizaron una serie de técnicas y estrategias, en tal modo Arias (1999) señala que; las técnicas de recolección de datos son las distintas formas o maneras de obtener la información y los instrumentos son los medios materiales que se emplean para recoger y almacenar la información. Por lo tanto en el presente trabajo de investigación se tomaran como técnicas e instrumentos toda herramienta que el investigador considere que le permitirá cumplir con los objetivos planteados.

3.2.1 Búsqueda y análisis de información bibliográfica

Se efectuó una amplia búsqueda de informaciones concernientes a estudios realizados anteriormente, que como antecedentes permitieran tener una visión de la problemática en cuestión; de igual manera fueron revisados informes técnicos de la empresa para la familiarización de los procesos llevados a cabo en la misma. Posteriormente fue analizada esta serie de información para comenzar con lo que es la parte experimental de dicho estudio.

3.2.2 Análisis químico

Esta práctica de estudio fue realizada por SIDOR y una vez obtenidos los resultados fueron entregados al experimentador para posterior análisis de los mismos.

3.2.3 Procedimiento para la realización de la inspección con lupa estereoscópica

La inspección visual mediante lupa estereoscópica fue realizada en los laboratorios de la empresa Orinoco Iron S.C.S, para la misma se utilizó una lupa estereoscópica marca Nikon SMZ1000N modelo EXTEC, siendo indispensable una visión óptima del experimentador y una vez teniendo conocimiento del manual del equipo se siguieron las instrucciones siguientes:

- a. Se tomaron ambas caras del tubo (crossover) y se ubicaron distintas zonas para hacer la toma de las imágenes. Es importante destacar que se denominó “CARA 1”, a la media sección del tubo que no presenta desprendimiento de los productos de corrosión y la “LA CARA 2”; es la sección que presenta desprendimiento de material en su superficie.

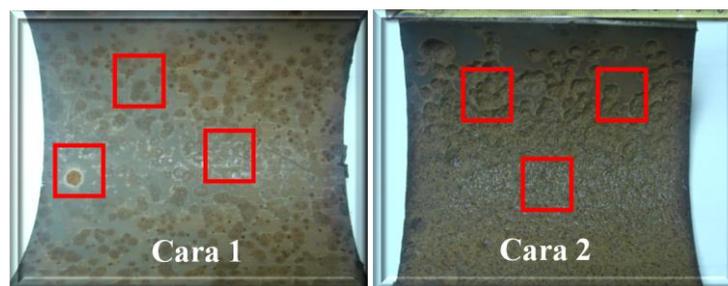


Figura 22. Caras 1 y 2 del crossover con ubicación de ciertas zonas.

- b. Se colocó la muestra de manera adecuada en la lupa estereoscópica y se realizó el enfoque hasta obtener una imagen clara sobre los oculares.

- c. Se realizó el ajuste del foco de la cámara usando la perilla del adaptador.
- d. Finalmente se realizó la captura de imágenes en las zonas señaladas.



Figura 23. Lupa estereoscópica.

3.2.4 Procedimiento para la realización del análisis metalográfico

Esta técnica se llevó a cabo en el laboratorio de metalografía y microscopía óptica de la UNEXPO conjuntamente con el Centro de Estudios de Corrosión y Biomateriales, la misma es de gran importancia para la ejecución del presente proyecto; ya que, es un método que permite conocer las características microestructurales de un material. Para la realización del análisis metalográfico se requirió el uso de una serie de instrumentos y técnicas las cuales consisten en:

- a. Selección de las muestras en ambas caras del tubo para ser cortadas.



Figura 24. Zonas de ubicación de muestras.

- b. Para realizar el corte de las muestras se utilizó una cortadora marca Delta, y fue realizado tomando en cuenta que debe hacerse altamente refrigerado (utilizando agua como refrigerante) y a un tamaño óptimo para la manipulación de las mismas.



Figura 25. Cortadora.

- c. Desbaste mecánico de las muestras; el cual se realiza en dos fases, una utilizando un disco giratorio de lija gruesa (150), y la segunda utilizando lijas (240, 320, 400 y 600) y ambas requieren agua como refrigerante. El desbaste consiste en pasar la pieza por papel abrasivo en una misma dirección y sentido, utilizando en principio el de menor granulometría; posteriormente aplicando un giro de 90° se da paso a la siguiente lija, hasta finalmente afinar al máximo las rayas presentes en el material.



Figura 26. Equipo para desbaste fino BUEHLER LTD.

- d. Una vez obtenido un afino de rayas el material se encontró listo para pasar a un pulido, que consta de un equipo marca BUEHLER LTD que con ayuda de un disco giratorio se hizo pasar el material en sentido opuesto a su giro. En esta técnica para un pulido grueso se utilizó paño de fieltro como material para pulir y alúmina (1 micras) como lubricante; posteriormente se dio paso a un pulido fino donde el material de afino utilizado fue un paño de terciopelo y como lubricante alúmina (0,05 micras), finalmente se obtuvo una superficie lisa y brillante en la muestra.



Figura 27. Equipo para pulido fino y grueso.

- e. Seguidamente la pieza pasó a ser lavada con abundante agua y secada con aire caliente para ser atacada químicamente. En este paso la pieza es sumergida por pocos segundos en marbete al 5% (reactivo), obteniéndose una superficie oscura y opaca que permitiría revelar la microestructura del material.

- f. Finalmente la muestra se encuentra lista para ser observada por el microscopio óptico marca Nikon eclipse T5100 donde se realizaron toma de imágenes a distintas resoluciones y aumentos y luego se ejecutó un registro de dichas imágenes.



Figura 28. Microscopio óptico.

3.2.5 Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica de estudio fue realizada por FUNDACITE-BOLIVAR utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo equipado con EDX y EBSD; y una vez obtenidos los resultados fueron entregados al experimentador para posterior análisis de los mismos.



Figura 29. Microscopio electrónico de barrido.

3.3 Equipos necesarios

Para el desarrollo del siguiente trabajo de investigación es necesario hacer uso de los siguientes equipos:

- Lupa estereoscópica marca Nikon SMZ1000N.
- Cortadora marca Delta.
- Equipo multifuncional para desbaste grueso LECO GP-25.
- Equipo para desbaste fino BUELHER LTD.
- Equipo para pulido grueso y fino BUELHER LTD.
- Microscopio óptico y analizador de imágenes marca Nikon eclipse T5100.
- Microscopio electrónico de barrido con (EDS) para caracterizar los productos de corrosión.
- Cámara fotográfica marca Samsung.

3.4 Materiales e insumos

- Discos de lija 8" de grano 150 para desbaste grueso.
- Listones de lijas de grano 240, 320, 400 y 600 para desbaste fino.
- Paños de fieltro para pulido grueso y terciopelo para pulido fino.
- Alúmina 1 micron para pulido grueso.
- Alúmina 0,05 micrones para pulido fino.
- Reactivo marble 5% para ataque químico.
- Vidrio de reloj.
- Alcohol isopropílico.
- Agua como refrigerante.
- Algodón y servilletas.
- Jabón líquido.

3.5 Tipos de análisis a realizar

En el presente proyecto se desarrolla una investigación del tipo descriptiva, en este sentido Arias (1999) señala que:

La investigación descriptiva consiste en la caracterización de un hecho, fenómeno o suposición con la finalidad de establecer su estructura o comportamiento. Los estudios descriptivos miden de forma independiente las variables, y aun cuando no se formulen hipótesis, las primeras aparecerán enunciadas en los objetivos de investigación. (P20).

En esta investigación se realiza este tipo de análisis ya que, se hace la caracterización del cuerpo a estudiar; basándose en la realización de distintos análisis, los cuales arrojarán una serie de resultados que permitirán evaluar el comportamiento del crossover y así mediante una serie de variables dar respuestas a los objetivos planteados para finalmente determinar el mecanismo de corrosión que presentó el crossover 20B del horno de gas reductor ubicado en el tren 1. Se describirán cada uno de los aspectos encontrados en los resultados obtenidos mediante cada análisis y a su vez se interpretarán, para llegar al planteamiento de una serie de conclusiones.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

En el este capítulo se presentan los resultados obtenidos según la secuencia de los objetivos planteados al inicio de la investigación, haciendo simultáneamente una explicación detallada de cada uno de ellos.

4.1 Evaluar las condiciones operativas y metalurgia del sistema, a fin de establecer los posibles mecanismos de degradación a través del basamento teórico.

La evaluación de las condiciones operativas y metalurgia del sistema fue realizada a través de la recopilación y análisis de información suministrada por personal capacitado de la empresa Orinoco Iron S.C.S, de la misma manera se consultaron informes técnicos y proyectos anteriores con los cuales se lograba realizar una correlación entre el caso actual y los casos anteriores desarrollados, y la vez permitían abrir paso al desarrollo del presente trabajo de investigación.

En tal sentido es necesario explicar que el objeto en estudio se encontró sometido a una serie de factores que pudieron acarrear el problema planteado, y que; sumándose a otros de menor magnitud hubiesen dado inicio al comienzo del mismo, siendo importante mencionar que el tiempo de operación por diseño de la tubería corresponde a 100.000 h; en tal sentido se pueden mencionar los parámetros operativos a los cuales estuvo expuesto el crossover en estudio:

Tabla 1. Parámetros operativos

PARAMETROS DE SERVICIO	
Zona de trabajo	Radiación
T° de entrada del gas	450 °C
T° de salida del gas	840 °C
Presión de trabajo	12 barg
Tiempo en servicio	47.854 horas
H ₂ S (nominal/max)	(20-25/55) ppm

Cabe destacar que también se solicitó la composición química suministrada por los proveedores del material que constituye el crossover; la cual según los mismo correspondía a un acero CENTRALLOY®-G 4852 (ASTM A-297 grado HP) dicha composición sirve para caracterizar el tipo de material mediante un basamento teórico y evaluar las condiciones del mismo con los parámetros a los que fue sometido, al igual permite una vez realizada la microscopia electrónica de barrido una importante evaluación de todos los compuestos que se observen a partir de los ya presentes antes de la realización de la misma.

La caracterización del material de fabricación se llevo a cabo mediante la realización de un análisis químico en los laboratorios de acería y planchones de SIDOR. La metodología se realizó mediante la aplicación de chispazos sobre una muestra previamente pulida, tomando en cuenta si la desviación esta dentro de los parámetros establecidos, se realiza el promedio; dónde este valor representa el porcentaje de la composición final del material. Se realizó una comparación de estos valores con los establecidos en las normas ASTM, para identificar y corroborar el tipo de acero del cual está fabricado el crossover.

Tabla 2. Resultados del análisis químico emitido por SIDOR

%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cu	%Ni	%Cr	%V	%Mo	%Nb	%Sn	%Al
0,380	1,18	0,023	0,010	2,67	0,001	35,68	25,06	0,036	0,023	1,70	0,002	0,042

Tabla 3. Composición química según la norma ASTM A-297

Grade	Type	Composition, %							
		Carbon	Manganese, max	Silicon, max	Phosphorus, max	Sulfur, max	Chromium	Nickel	Molybdenum, max ^A
HF	19 Chromium, 9 Nickel	0.20-0.40	2.00	2.00	0.04	0.04	18.0-23.0	8.0-12.0	0.50
HH	25 Chromium, 12 Nickel	0.20-0.50	2.00	2.00	0.04	0.04	24.0-28.0	11.0-14.0	0.50
HI	28 Chromium, 15 Nickel	0.20-0.50	2.00	2.00	0.04	0.04	26.0-30.0	14.0-18.0	0.50
HK	25 Chromium, 20 Nickel	0.20-0.60	2.00	2.00	0.04	0.04	24.0-28.0	18.0-22.0	0.50
HE	29 Chromium, 9 Nickel	0.20-0.50	2.00	2.00	0.04	0.04	26.0-30.0	8.0-11.0	0.50
HT	15 Chromium, 35 Nickel	0.35-0.75	2.00	2.50	0.04	0.04	15.0-19.0	33.0-37.0	0.50
HU	19 Chromium, 39 Nickel	0.35-0.75	2.00	2.50	0.04	0.04	17.0-21.0	37.0-41.0	0.50
HW	12 Chromium, 60 Nickel	0.35-0.75	2.00	2.50	0.04	0.04	10.0-14.0	58.0-62.0	0.50
HX	17 Chromium, 66 Nickel	0.35-0.75	2.00	2.50	0.04	0.04	15.0-19.0	64.0-68.0	0.50
HC	28 Chromium	0.50 max	1.00	2.00	0.04	0.04	26.0-30.0	4.00 max	0.50
HD	28 Chromium, 5 Nickel	0.50 max	1.50	2.00	0.04	0.04	26.0-30.0	4.0-7.0	0.50
HL	29 Chromium, 20 Nickel	0.20-0.60	2.00	2.00	0.04	0.04	28.0-32.0	18.0-22.0	0.50
HN	20 Chromium, 25 Nickel	0.20-0.50	2.00	2.00	0.04	0.04	19.0-23.0	23.0-27.0	0.50
HP	26 Chromium, 35 Nickel	0.35-0.75	2.00	2.50	0.04	0.04	24-28	33-37	0.50

La tabla 2 muestra los resultados del análisis químico realizado a una muestra del crossover en estudio, posteriormente la tabla 3 muestra unas especificaciones correspondientes al análisis químico llevado a cabo, según la norma ASTM A-297. Como puede observarse se encuentran clasificados según el grado y se muestra claramente los valores para un grado HP como lo es este caso en especial; a manera de comparación puede verse que coinciden ambas tablas en los elementos tales como; carbono, manganeso, silicio, fósforo, azufre, cromo, níquel y molibdeno. Sin embargo es importante destacar que los valores para la tabla 5 corresponden a un máximo en que ese elemento debe estar presente.

Puede afirmarse que de los valores obtenidos casi todos entra en el máximo o valor estándar requerido, a excepción del de la sílice que sobrepasa al máximo especificado, lo cual podría deberse a errores propios al ensayo; por lo demás se dice que el material en estudio cumple con las especificaciones correspondientes a un acero ASTM A-297 grado HP.

Entre los factores que se evaluaron también se mencionan la composición del gas reductor que transporta dicha tubería dado que se llevan a cabo una serie de reacciones a elevadas temperaturas que también a la larga podría ser perjudicial para la degradación y corrosión del sistema de tubos.

Tabla 4. Composición química base seca del gas reductor.

Gas reductor	
Compuestos	%
H ₂	64.2
CO	7.9
CO ₂	2.8
CH ₄	22
N ₂	3.8

La información recabada nos indica que el sistema esta sometidos a elevadas temperaturas (>200 °C) en presencia de gases secos como el monóxido de carbono, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. Los fenómenos que se presentan para esta condición son: Carburización y Metaldusting, nitruración, oxidación a altas temperaturas y sulfurización que incluye corrosión en caliente y corrosión por azufre.

Dicho lo anterior, es importante acotar que se han llevado a cabo una serie de estudios que permiten evaluar el comportamiento de las tuberías que conforman el horno de gas reductor así como la influencia que tiene el gas reductor sobre los

distintos tipos de corrosión que se han observado en ellas; Vallejo M. (2007), señala en su estudio “Efecto de la mezcla de gases de reducción sobre la carburización y sulfurización de las tuberías de la zona de radiación de los hornos de gas reductor del proceso FINMET™, Orinoco Iron S.C.S, que la actividad de carbono en la entrada a la zona de radiación (450 °C) es menor a uno por lo que no se espera deposición de carbono ni formación de cementita en esa zona, mientras que la actividad en la salida a dicha zona (840°C) es mayor a uno para todos los hornos; por lo que se espera la deposición de C o formación de Fe_3C en esta zona del horno.

En dicho estudio también se demostró que la actividad de azufre es mucho mayor a la unidad para la entrada de la zona de radiación en todos los hornos de gas reductor por lo hay termodinámicamente mayor posibilidad de adsorción de azufre y/o formación de FeS en esta zona. A medida que se disminuye la temperatura, la actividad del azufre en el gas se incrementa; es decir, este se adsorbe a bajas temperaturas como la entrada a la zona de radiación en todos los hornos, cabe destacar que la cantidad de H_2S necesaria para elevar la actividad de azufre en la zona de radiación para que éste se adsorba y proteja al material para inhibir el metaldusting la zona se ubica por encima de los 35 ppm, por lo que cuando la concentración sea menor a este, la zona quedará desprotegida contra la carburización y Metaldusting. Igualmente, un exceso de concentración de H_2S induce a la formación de FeS, es decir a la sulfurización del material.

En este orden de ideas, se tienen condiciones de trabajo para que ocurran los mecanismos antes nombrados como; el metal dusting por las elevadas temperaturas y por que la actividad de carbono es superior a 1, por otro lado la sulfidización por las bajas temperaturas y actividades de azufre mayores a 1; además su efecto puede verse acelerado por impurezas como sodio, potasio y cloro los cuales pueden reaccionar entre sí formando sales y generando ataques catastróficos.

Cabe destacar que la ocurrencia de corrosión por sales fundidas no es normal en éste tipo de procesos, solo se da cuando ciertos compuestos son arrastrados a las zonas de altas temperaturas; pues bien, es conocido que el proceso Benfield emplea una solución de carbonato de potasio (K_2CO_3) a fin de reducir la concentración de CO_2 y H_2S en el gas. En dicha solución se utilizan compuestos base vanadio como inhibidores de corrosión, es así que tanto las sales originales como los productos de la desulfurización, eventualmente pueden ser arrastrados hasta las zonas de alta temperatura. A parte también se pueden mencionar otros mecanismos como es el caso del creep, pero la formación de carburos puede favorecer a la resistencia a la ocurrencia del mismo que sumado a la elevada velocidad de corrosión no se evidencian fallas por creep en el equipo.

En cualquiera de los casos, se puede asociar al fenómeno de estudio, la existencia de corrosión a elevadas temperaturas dadas las condiciones operativas del sistema.

4.2 Caracterizar macroscópicamente las morfologías del daño presente en la tubería mediante inspección visual por lupa estereoscópica.

La inspección visual inicial revela un notable deterioro por efecto corrosivo así como la presencia de picaduras y un severo desgaste más pronunciado en una de las caras de la tubería. Cabe destacar que el crossover fue seccionado en dos partes (cara 1 y cara 2) y que la morfología de corrosión observada difiere para ambas a pesar de pertenecer a la misma tubería; pues bien, en la cara 1 del tubo se observa a simple vista puntos de inicio de picaduras y pocas picaduras formadas, mientras que en la cara 2 se observa casi en toda la superficie una corrosión uniforme que le atribuye al material cierta pérdida de espesor y en algunos puntos fuertes picaduras formadas.

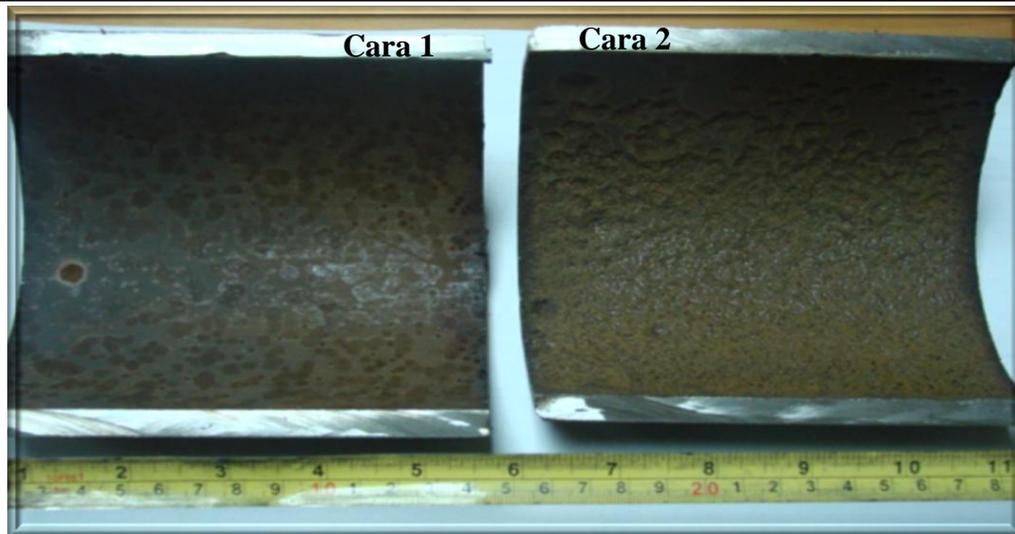


Figura 30. Morfología de corrosión de la cara 1 y cara 2 del crossover.

Una posterior inspección visual detallada usando la lupa estereoscópica a diferente aumento (10X, 15X, 20X y 30X), la cual permite observar las características de las muestras a aumentos superiores, muestra lo siguiente:

4.2.1 Cara 1 del crossover

En la figura 31 se observan a mayor aumento los puntos de inicios de picaduras de corrosión haciéndose en algunos casos más profundas que en otras, de manera igual en la figura 32 se muestran las picaduras ya formadas en dicha cara. Es importante resaltar al hacer mayor acercamiento a la picadura es la coloración amarillenta que presenta, así como la presencia de ciertos residuos en su superficie. En el resto de la muestra solo se observan manchas localizadas o puntuales de color oscuro con una tonalidad a su alrededor visiblemente oscura con respecto al resto de la superficie. El aspecto de estas manchas sugiere la presencia de una picadura interna de la cual no se ha desprendido el producto de corrosión.

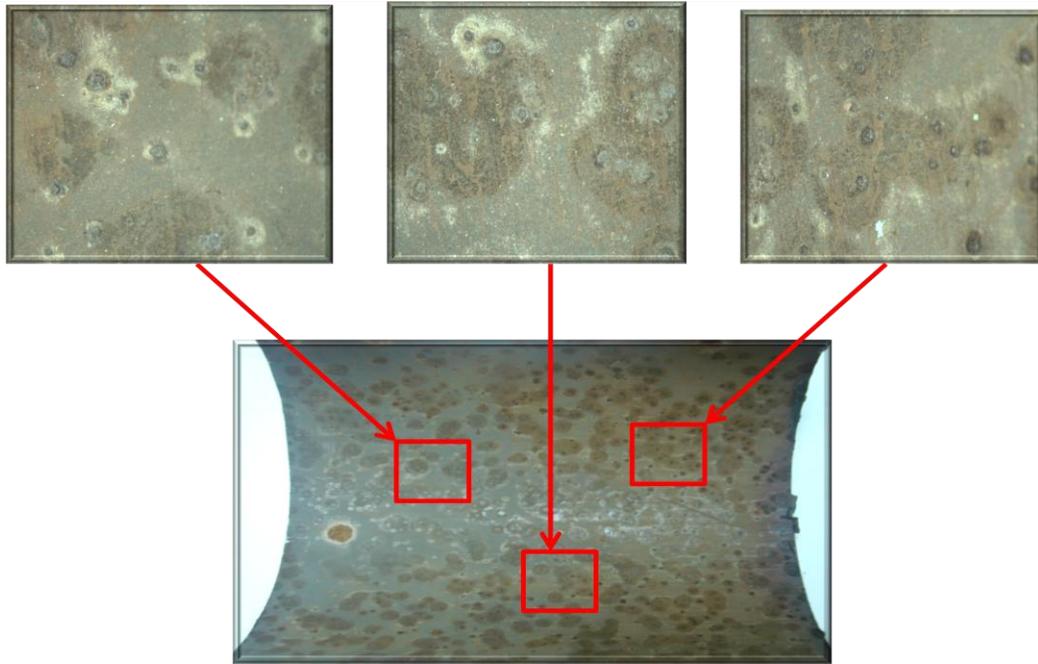


Figura 31. Morfología de degradación a gran aumento de la cara 1 del crossover.



Figura 32. Morfología de degradación a gran aumento de la cara 1 del crossover (picadura).

4.2.2 Cara 2 del crossover

Debido a que esta cara de la tubería fue la que presentó mayores daños se realizaron varios aumentos para caracterizar la morfología de degradación y las picaduras gravemente formadas que se observaron en la inspección visual preliminar, ya que llamo mucho la atención los daños en la superficie de corrosión de esta cara con respecto a la cara 1 descrita anteriormente.

Las figuras 33 y 34 muestran el enfoque realizado a la superficie degradada de esta cara del tubo observándose picaduras profundas y al hacer un enfoque se detallan las mismas.

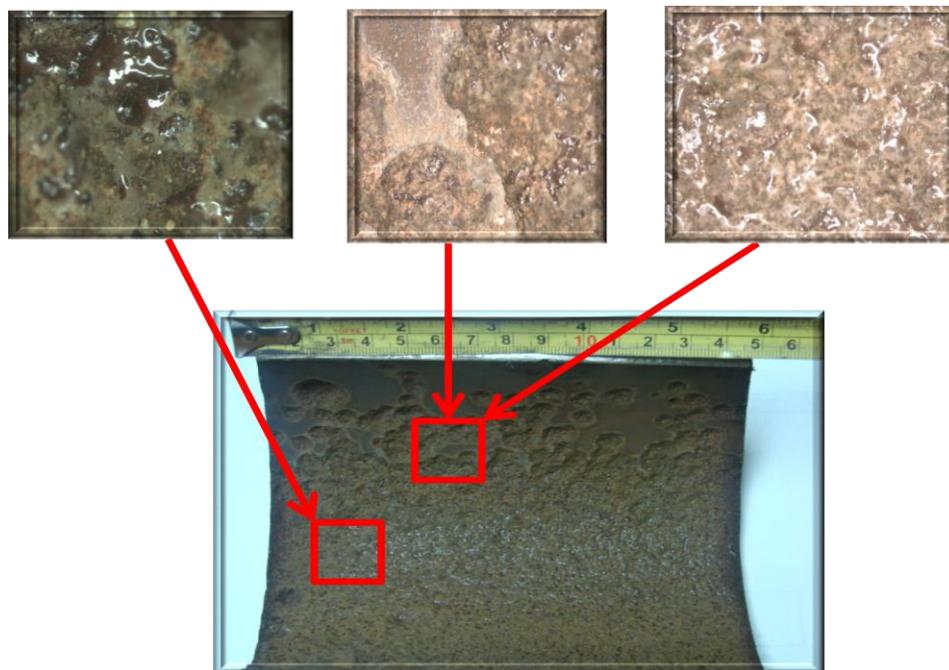


Figura 33. Morfología de degradación a gran aumento de la cara 2 del crossover

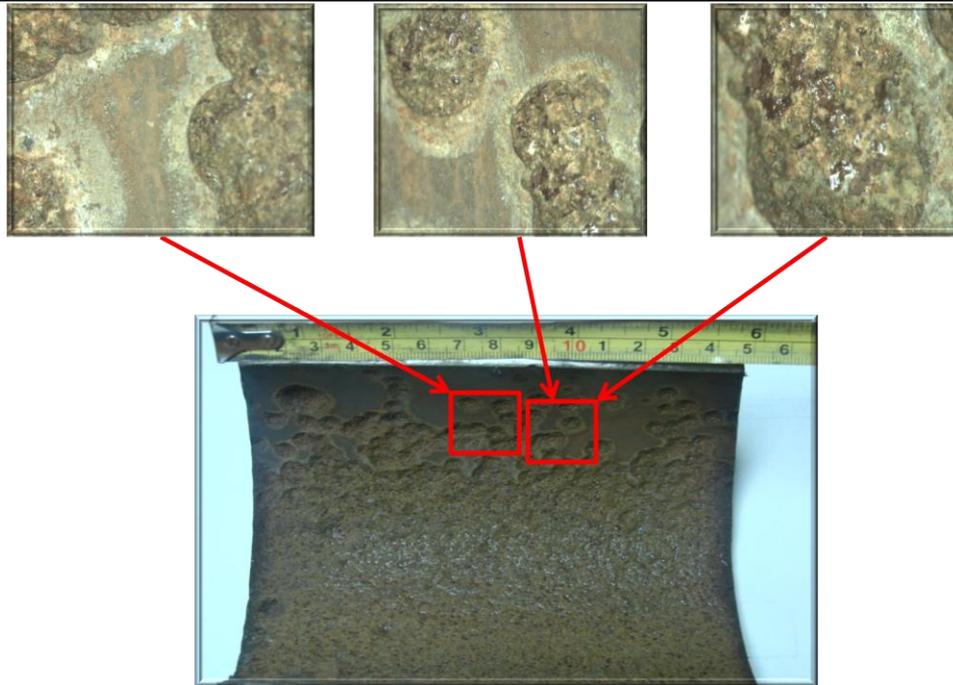


Figura 34. Morfología de degradación a gran aumento de la cara 2 del crossover (picaduras profundas).

En la superficie de esta cara se observaron al aumentar la magnitud de visión, ciertos compuestos residuales de aspecto vítreo, con brillo a la luz y con apariencia de compuestos fundidos que luego quedaron adheridos a la superficie, al igual que la coloración amarillenta que presenta la zona de corrosión pudiese estar asociada con la presencia de azufre en el medio al que está expuesta la tubería.

4.3 Caracterización microestructural y de los productos de corrosión, mediante análisis metalográfico por microscopía óptica; y microscopía electrónica (MEB) con espectroscopia de energías dispersadas de rayos X (EDS).

4.3.1 Caracterización microestructural por microscopía óptica.

La figura 35 y 36 muestran las fotomicrográficas de las muestras del crossover; en estas se pueden observar una matriz austenítica con carburos interdendríticos, al igual

una cantidad de precipitados delimitados por dicha red de carburos. A sabiendas de que el material con el cual estaban fabricados los tubos era un acero inoxidable austenítico era de esperarse obtener una matriz completamente austenítica al igual que la presencia de cierta una cantidad de carburos complejos precipitados en la matriz de los granos debido al tiempo de exposición del metal a las elevadas temperaturas de trabajo.

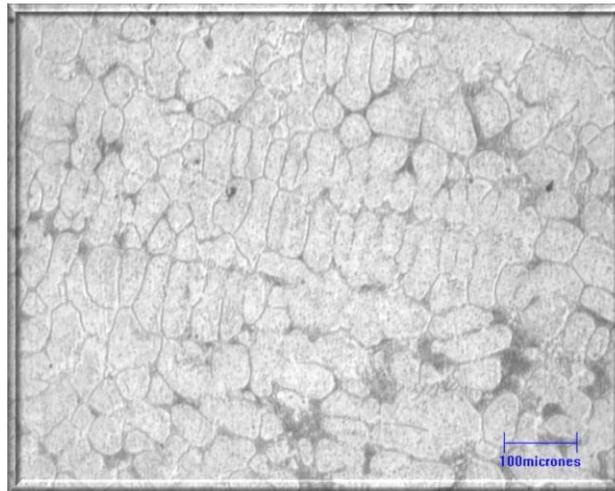


Figura 35. Microestructura de la cara 1 del crossover.

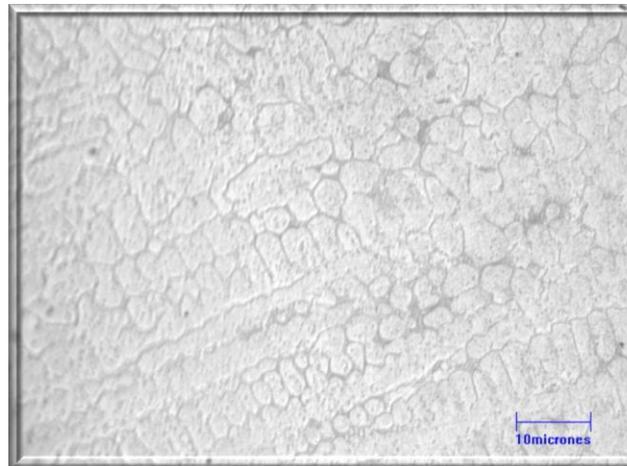
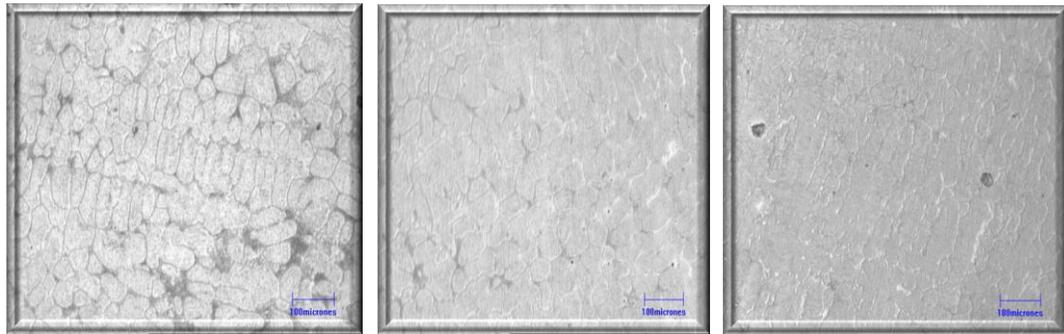


Figura 36. Microestructura de la cara 2 del crossover.

En las figuras 37 y 38 se muestran las micrografías de la estructura de la cara 1 y 2 a 100X de aumento desde la zona cerca del borde interno en contacto con el fluido de proceso y donde se evidencia el deterioro corrosivo, pasando por el centro y finalmente una zona cercana al borde externo; en dichas micrografías se observa la microestructura descrita anteriormente. Llama la atención y se observa claramente una diferencia apreciable en las micrografías cercanas al borde interno de cada cara; pues bien, en la cara 1 se observan los bordes interdendriticos mas definidos mientras que para la cara 2 a las mismas condiciones se observa una perdida y discontinuidad de dicho borde; observándose una mayor definición de este en la micrografía tomada cerca del borde externo de ambas caras.

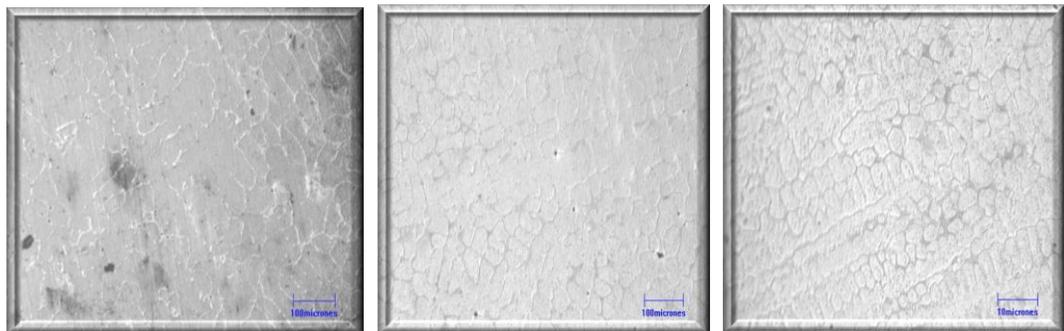


Cercana borde interno

Centro

Cercana borde externo

Figura 37. Microestructura CARA 1 a 100x de aumento.



Cercana borde interno

Centro

Cercana borde externo

Figura 38. Microestructura CARA 2 a 100X de aumento.

De manera siguiente en la figura 39 y 40 se presentaran las zonas antes vistas pero a mayor aumento donde se observan la serie de precipitados delimitado con la red de carburos, es conveniente mencionar que; La solubilidad y difusividad del carbono en este tipo de aleaciones por ser de Fe-Ni-Cr es relativamente alta, prevaleciendo la difusión hacia el interior del metal.

Se observa de forma clara la diferencia existente entre la micrografía cercana al borde interno entre la cara 1 y 2; ya que, para la cara 1 se observa una mejor distribución y mayor cantidad de los precipitados en la matriz de la estructura; mientras que para la cara 2 la distribución es menos uniforme, sin embargo no representa una diferencia significativa para el caso en estudio, indicando sólo que la aleación estuvo expuesta a las altas temperaturas de servicio por tiempo prolongado lo que ocasionó su envejecimiento o precipitación de carburos secundarios en la matriz.

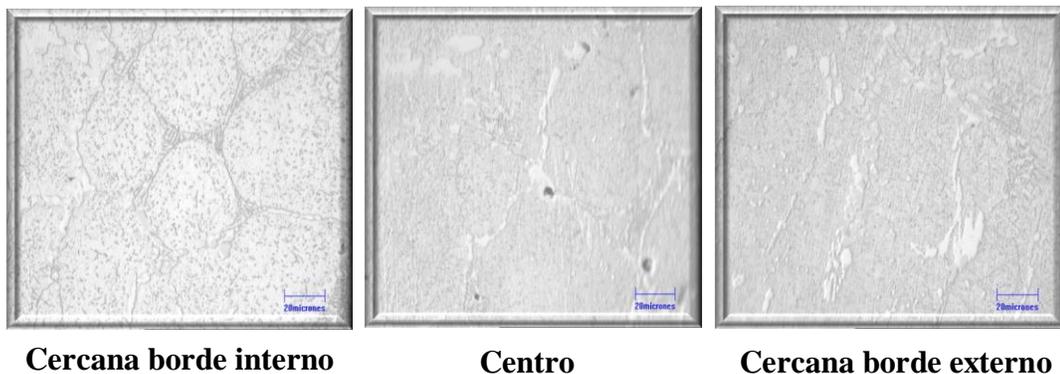
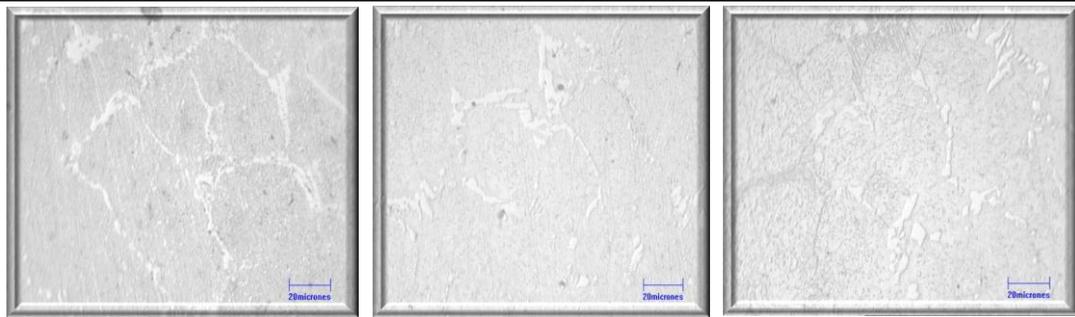


Figura 39. Microestructura CARA 1 a 500X de aumento.



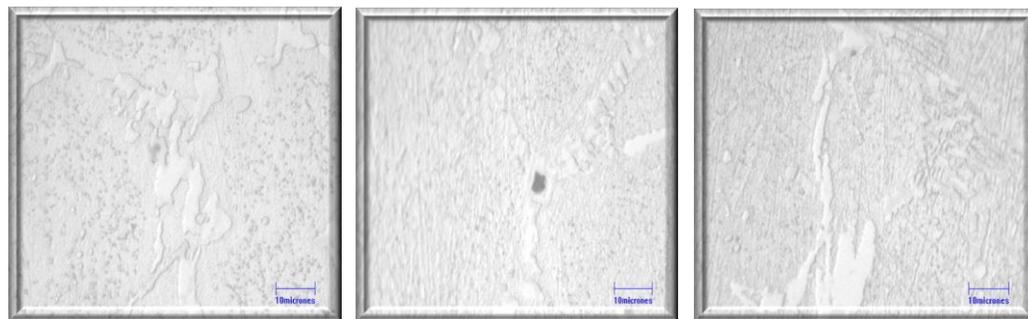
Cercana borde interno

Centro

Cercana borde externo

Figura 40. Microestructura CARA 2 a 500X de aumento.

Posteriormente en las figuras 41 y 42 se presentan las microestructuras mostradas anteriormente a 1000X de aumento, se observan la misma aparición de carburos internos siendo estos más evidentes y uniformes para la cara 1 que para la cara 2.

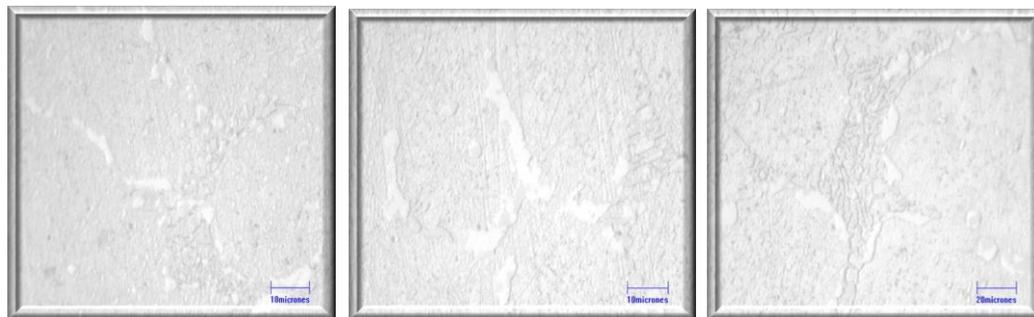


Cercana borde interno

Centro

Cercana borde externo

Figura 41. Microestructura CARA 1 a 1000X de aumento.



Cercana borde interno

Centro

Cercana borde externo

Figura 42. Microestructura CARA 2 a 1000X de aumento.

La presencia notable de los carburos precipitados en la matriz de la cara 1 en comparación con la cara 2 se debe a que, esta presenta desprendimiento de los productos de corrosión y desintegración del metal de la matriz.

A continuación se mostrará un barrido realizado a toda la zona interna expuesta al fluido de proceso para ambas caras del crossover. La figura 43 muestra el borde interno perteneciente a la cara 1, en la cual se puede observar solo pequeños puntos de inicios de picaduras viéndose claramente una considerable uniformidad en la superficie; a diferencia de la zona perteneciente a la cara 2, como es mostrado en la figura 44 donde se observan las picaduras a mayor aumento con una gran degradación y pérdida de uniformidad en la superficie, causado por un desprendimiento del material corroído y una cantidad considerable de corrosión intergranular en toda esa zona cercana al borde interno de la tubería.

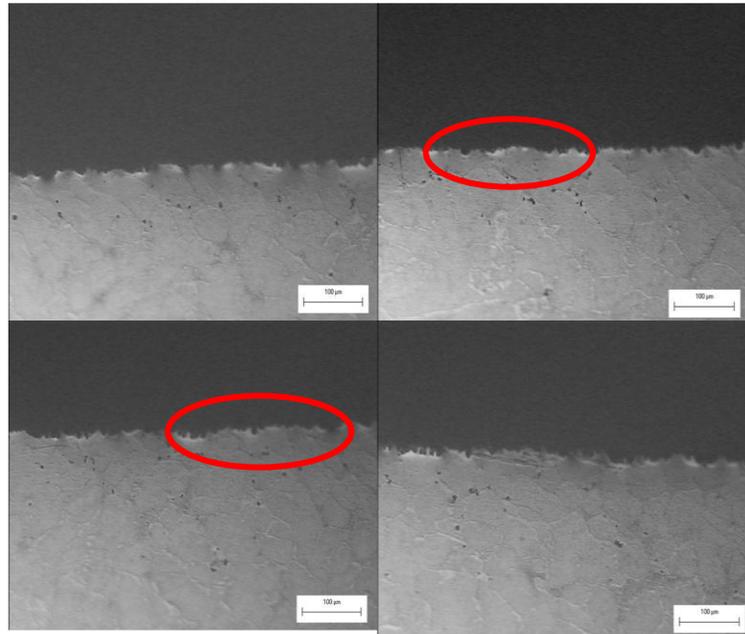


Figura 43. Barrido microestructural por microscopía óptica borde interno (cara 1).

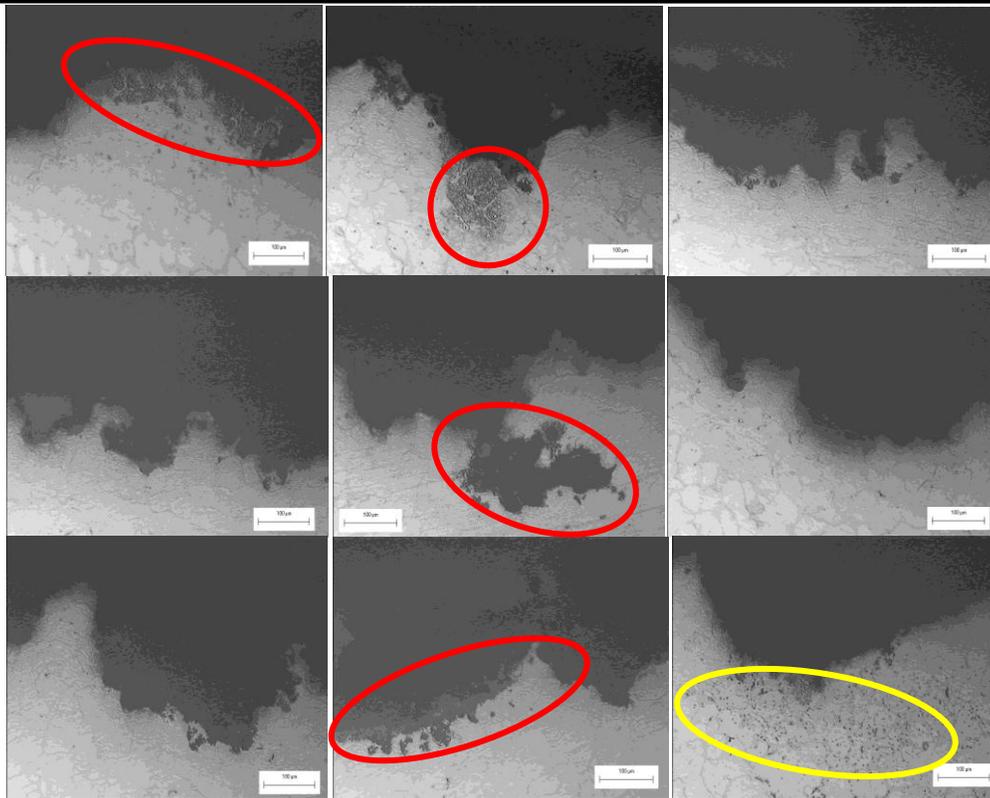


Figura 44. Barrido microestructural por microscopia óptica borde interno (cara 2).

De forma clara se observan unas picaduras de gran profundidad con respecto a otras menos intensas y que al acercarse a este borde la red de carburos es un poco mas dispersa así como los precipitados observados, es decir, el deterioro en el borde es de un grado de severidad tal que se pierde la microestructura original del material. Todas zonas oscuras que bordean algunos granos corresponden a corrosión del tipo intergranular asociada a la red de carburos, observándose con mayor densidad hacia la superficie. Igualmente se observan zonas de diferente coloración (más oscuras) en la superficie indicando productos de corrosión aún sin desprender. Por otro lado la zona resaltada en amarillo indica la formación de carburos precipitados en la matriz ubicados preferencialmente en dicho borde lo que indica la difusión de C hacia el interior del material formando los carburos observados, lo que corresponde a un proceso de carburización.

4.3.2 Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido.

Se realizó una caracterización por microscopia electrónica de barrido, mediante microanálisis por (EDX); tanto en las secciones transversales de las muestras para determinar las fases presentes y observar la morfología; como de los productos de corrosión para descripción de los mismos. Es importante destacar que lo dicho anteriormente fue aplicado para el caso de ambas muestras (cara 1 y cara 2).

4.3.2.1 Caracterización microestructural por MEB de la cara 1.

Las figuras 45 y 46 muestran la microestructura general y detallada del material a 300 μm y 40 μm , cercana al borde interno observándose la matriz austenítica de una serie de granos con una retícula de carburos encontrándose en fases claras y oscuras y varios precipitados dentro del propio grano. Es importante resaltar que en la figura 45 se observan zonas donde se pierde la continuidad de la red de carburos dejando libre de estos a la matriz del material, y por otro lado la figura 46 muestra claramente los carburos en dos fases unas de tonalidad blanca y otras de tonalidad gris, a lo que se procedió a realizar microanálisis por EDX a esta zona.

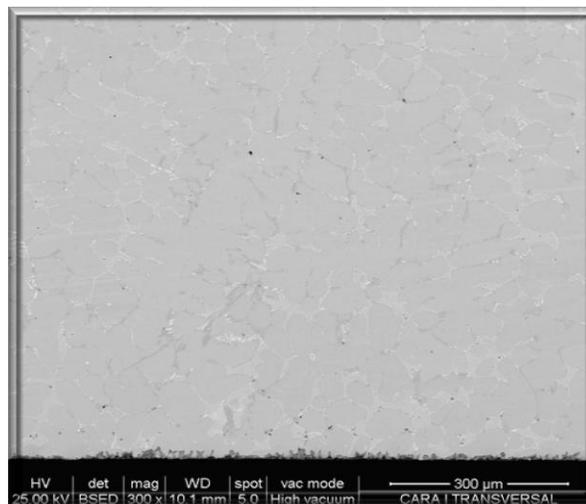


Figura 45. Morfología general de la aleación (cara 1) a 300X.

Tabla 5. Resultados EDX.

Elemento	% Peso
O	2,76
Si	1,05
Cr	17,21
Fe	24,41
Ni	22,58
Nb	1

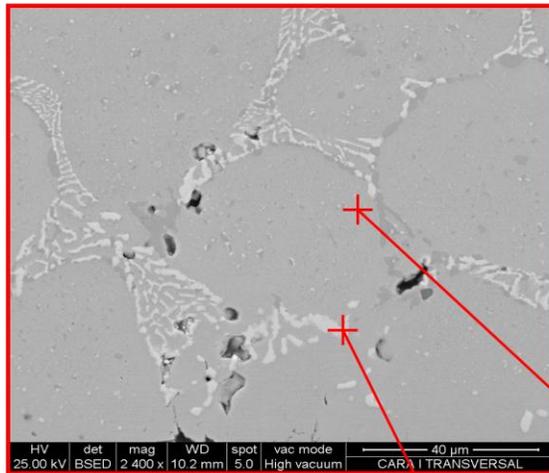


Tabla 6. Resultados EDX.

Elemento	% Peso
O	6,14
Si	0,36
Cr	55,47
Fe	5,52
Ni	3,99
Nb	1,38

Elemento	% Peso
O	1,25
Si	6,07
Cr	2,11
Fe	4,46
Ni	39,84
Nb	9,71

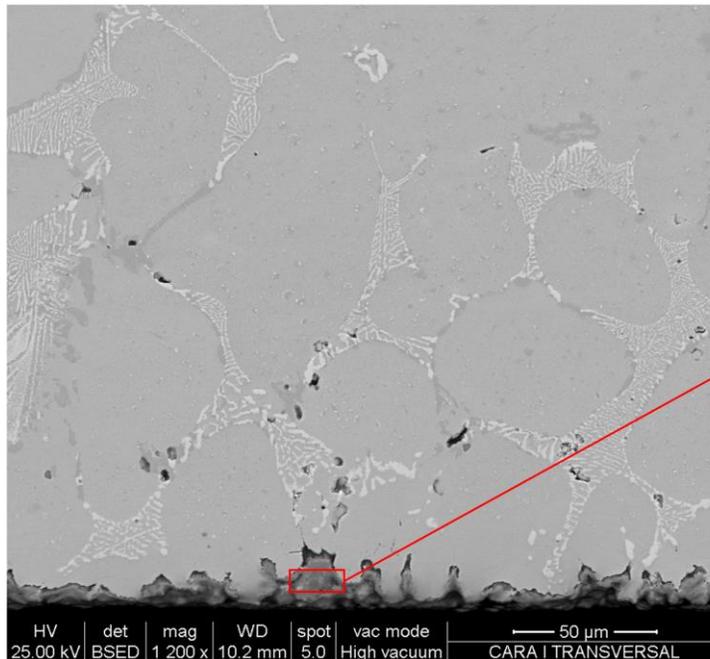
Tabla 7. Resultados EDX.

Figura 46. Morfología que muestra microanálisis por EDX (cara 1) a 1200X.

Según la tabla 5 perteneciente a la figura 46 el análisis realizado arrojó que esta parte de la matriz contiene en su mayoría Fe, Ni y Cr y en bajas proporciones Nb, Si y O. Por otro lado se tiene en la tabla 6 los resultados de un microanálisis que se llevó a cabo en la zona interna a la red dendrítica lo cual arroja un alto contenido de C y Cr por lo que se presume la presencia de carburos de cromo. Posteriormente la tabla 7 muestra el contenido de elementos en la fase blanca perteneciente a la red donde se presencia alto contenido de C, Ni y Nb entre otros, lo que indica que esta fase está constituida por carburos de niobio. Pequeñas adiciones de Nb a las aleaciones

resistentes a altas temperaturas pueden incrementar su resistencia al choque térmico, además el Nb actúa como estabilizador de carburos por la formación de carburos tipo MC, lo cual evita la precipitación de carburos masivos (de Cr en nuestro caso) en los bordes de grano, que fragilizan la aleación y disminuyen su resistencia al agrietamiento por creep. El alto contenido de níquel arrojado en el análisis se debe a la desintegración de la aleación producto del deterioro corrosivo.

La figura 47 muestra el EDX realizado a la al borde interno de la tubería lo que corresponde a la capa de oxido de cromo formada en el interior de la misma, dicha capa muestra una continuidad muy leve; pues en la mayor parte de la superficie se encuentra de manera irregular y tiene apariencia de ser poco compacta y adherente, además que se observan presencia de pequeñas picaduras por lo cual la capa podría encontrarse propensa a desprenderse.



Elemento	%Peso
O	11,9
Si	0,25
Cr	40,59
Fe	10,09
Ni	6,66
Nb	2,16

Tabla 8. Resultados EDX.

Figura 47. Morfología que muestra microanálisis por EDX adyacente al borde interno (cara 1) a 1200X.

La figura 48 muestra el microanálisis realizado a una pequeña zona perteneciente a la superficie corroída de la cara 1 que corresponde en su mayoría a los elementos Cr, O₂ y Fe de lo cual se presume la presencia de óxidos y carburos de hierro y de cromo (predominando los de cromo). Cabe destacar que se encontró poca cantidad de azufre y silicio al igual que no se encontró presencia de elementos como vanadio y potasio formadores de compuestos contaminantes de bajo punto de fusión.

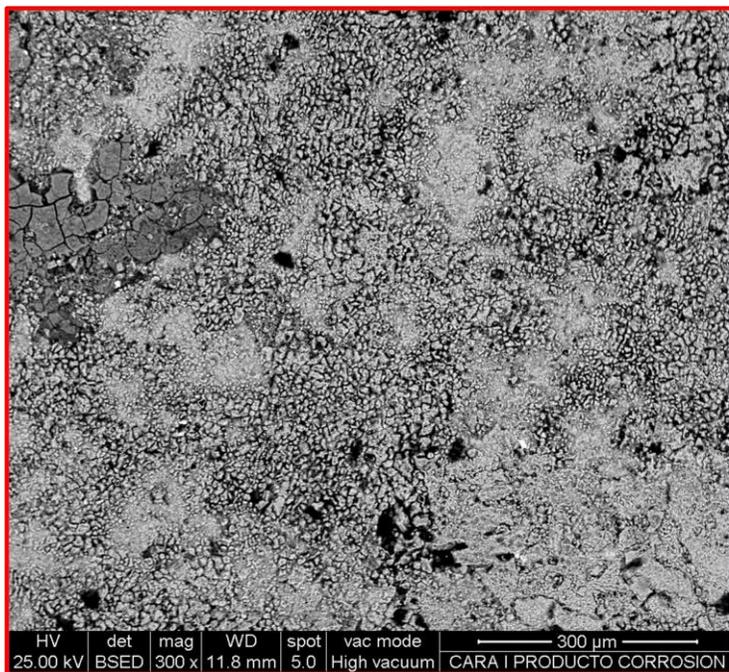


Tabla 9. Resultados EDX productos de corrosión..

Elemento	%Peso
O	19,59
Si	0,81
Cr	29,48
Fe	16,99
Ni	3,46
S	0,42

Figura 48. Microanálisis por EDX productos de corrosión (cara 1) a 300X.

4.3.2.2 Caracterización microestructural por MEB de la cara 2.

Seguidamente la figura 49 muestra la microestructura general y detallada del material, perteneciente a la cara 2 del crossover; específicamente se muestra una zona perteneciente al borde interno de la tubería observándose la microestructura antes descrita y haciendo un enfoque en una parte de la superficie dañada se observan fuertes picaduras y una cantidad de precipitados que se encuentran de manera muy uniforme dentro de la red dendrítica cercanos a dicho borde, mientras que al alejarse

de este hacia el centro los precipitados se atenúan hasta ya no observarse uniformemente en la matriz del material.

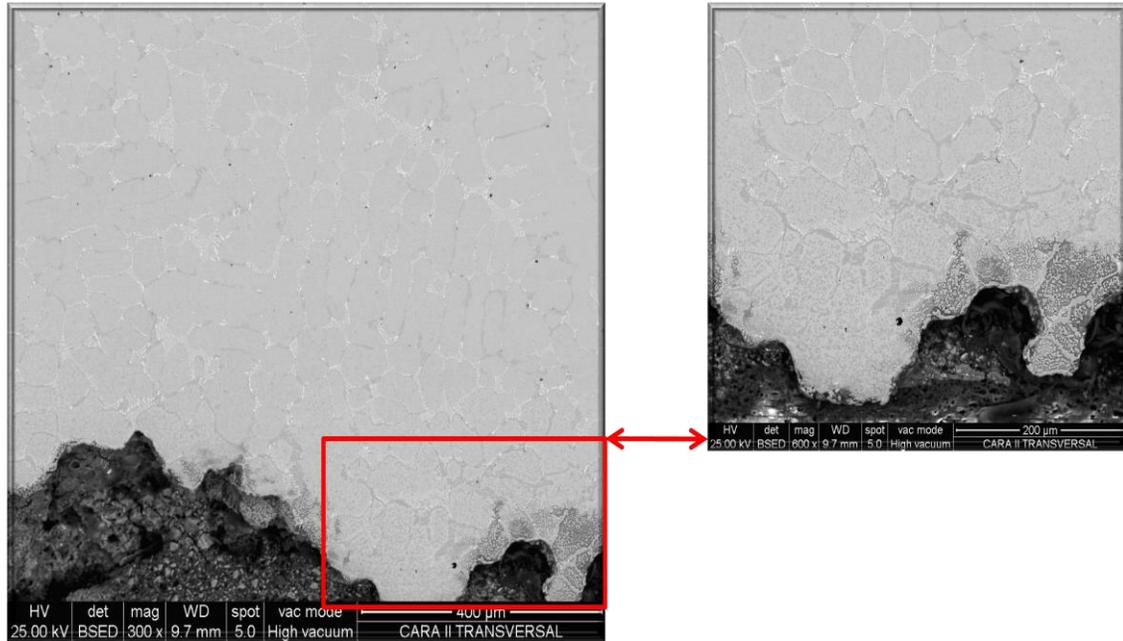


Figura 49. Morfología que muestra el detalle de carburos de la aleación de la zona cercana al borde interno (cara 2) a 300X y 600X.

De igual manera la figura 50 muestra de forma clara lo antes dicho ya que se trata de una zona cercana a ese borde interno, también se muestra una discontinuidad en la red de carburos que deja la matriz empobrecida de los mismos, partiendo de la fotomicrografía son señaladas 3 zonas; la zona inferior que corresponde con la superficie interna del tubo en contacto con el gas reductor conformada por una capa de óxido, una zona intermedia donde se evidencia la difusión del carbono hacia el interior de material lo que corresponde a un proceso de carburización interna; y una zona superior en donde se detectan precipitados finos de carburos en la matriz, por lo que ya se puede decir que dicho material a perdido sus propiedades.

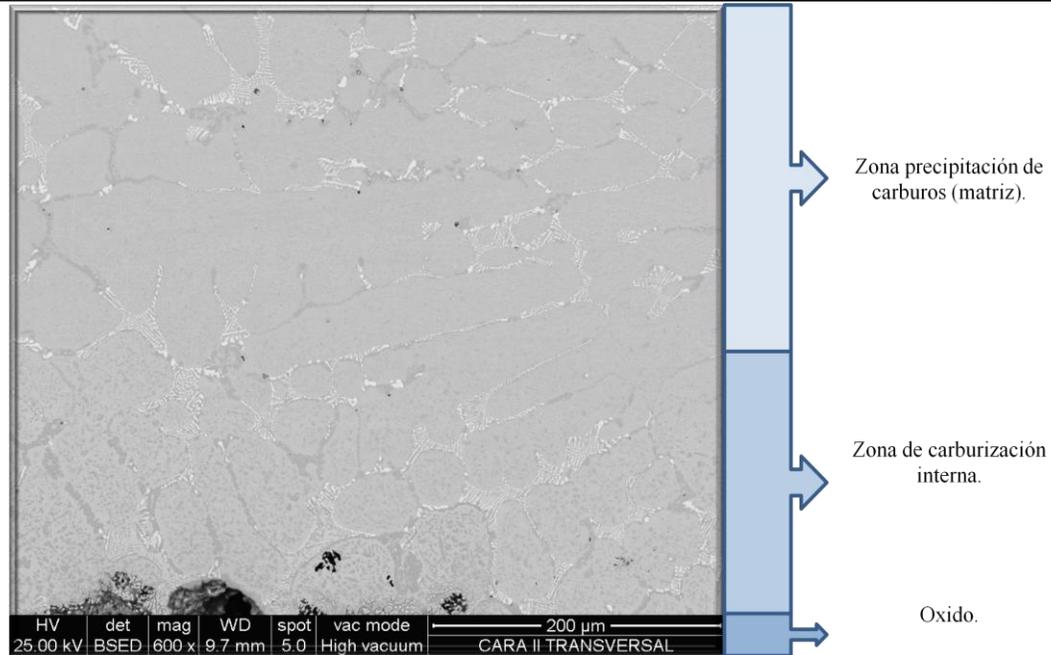
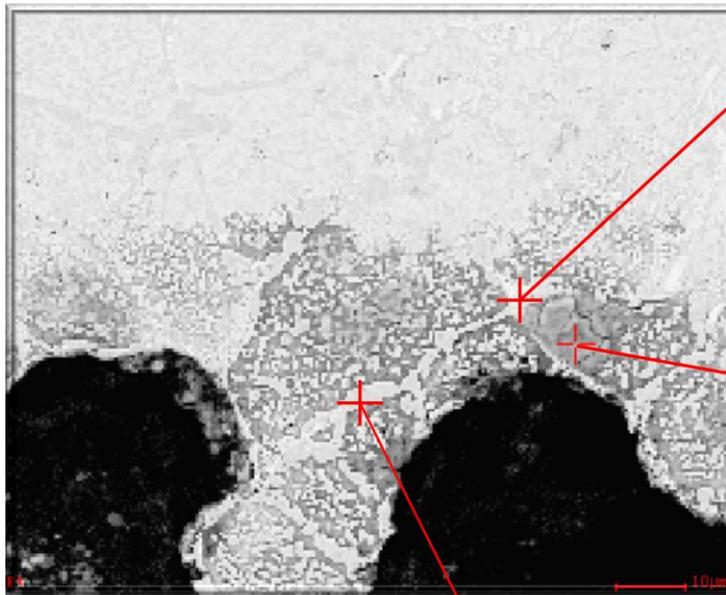


Figura 50. Morfología general de la aleación (cara 2) a 600X.

En la figura 51 se revela un microanálisis realizado en distintos puntos ubicados en el borde interno de la cara mencionada donde se observan fuertes picaduras que deterioran el material, específicamente la tabla 10 muestra los elementos Fe, Ni y Nb se nota la presencia de carburos ricos en Nb y que el contenido de Ni es normal que sea alto debido a que como elemento presente en la aleación se encuentran partículas dispersas en la estructura; lo que llama la atención es el contenido de azufre que no se observó en los anteriores análisis por EDX, por lo que se presume la presencia de un sulfuro, por otro lado la tabla 11 muestra los elementos obtenidos del microanálisis realizado en el punto señalado, donde se observan valores relevantes de Cr, O₂, Fe y Ni que los mismos desprenden por el contenido de oxígeno que se encuentre presencia de un óxido de hierro; también por la forma que se observa en la micrografía. De igual forma la tabla 12 muestra resultados del microanálisis puntual en la zona perteneciente a la red de carburos en el borde interno de esta cara la cual arroja valores altos de C y Cr lo que pudiera corresponder a un carburo de cromo presente en dicha red.

Tabla 10. Resultados EDX.



Elemento	% Peso
O	4,28
Si	1,21
Cr	4,75
Fe	16,88
Ni	19,47
Nb	12,91
Cl	0,15
S	3,4

Tabla 11. Resultados EDX.

Elemento	% Peso
O	14,68
Si	1,91
Cr	10,57
Fe	23,55
Ni	9,79
Nb	0
Cl	6,53
S	0,46

Elemento	% Peso
O	6,06
Si	0,53
Cr	50,26
Fe	10,81
Ni	2,93
Nb	0
Cl	0,32
S	0,28

Tabla 12. Resultados EDX.

Figura 51. Microanálisis en la zona perteneciente al borde interno (cara 2).

Se muestra en la figura 52 la morfología del borde interno de la cara 2 donde se muestra una zona plana con picaduras adyacentes y que al hacer un acercamiento a la zona 1 se ve detalladamente la presencia de picaduras incipientes y material próximo a desprenderse por lo que la superficie se observa debilitada en la zona 2, el interior de la picadura se observa un deterioro agresivo detallado al incrementar la magnificación en la zona 3 donde si se observa desprendimiento de material con material y algunas porciones frágiles que próximamente se desprenderán por lo que se evidencia el fuerte daño ocurrido en esta parte de la tubería.

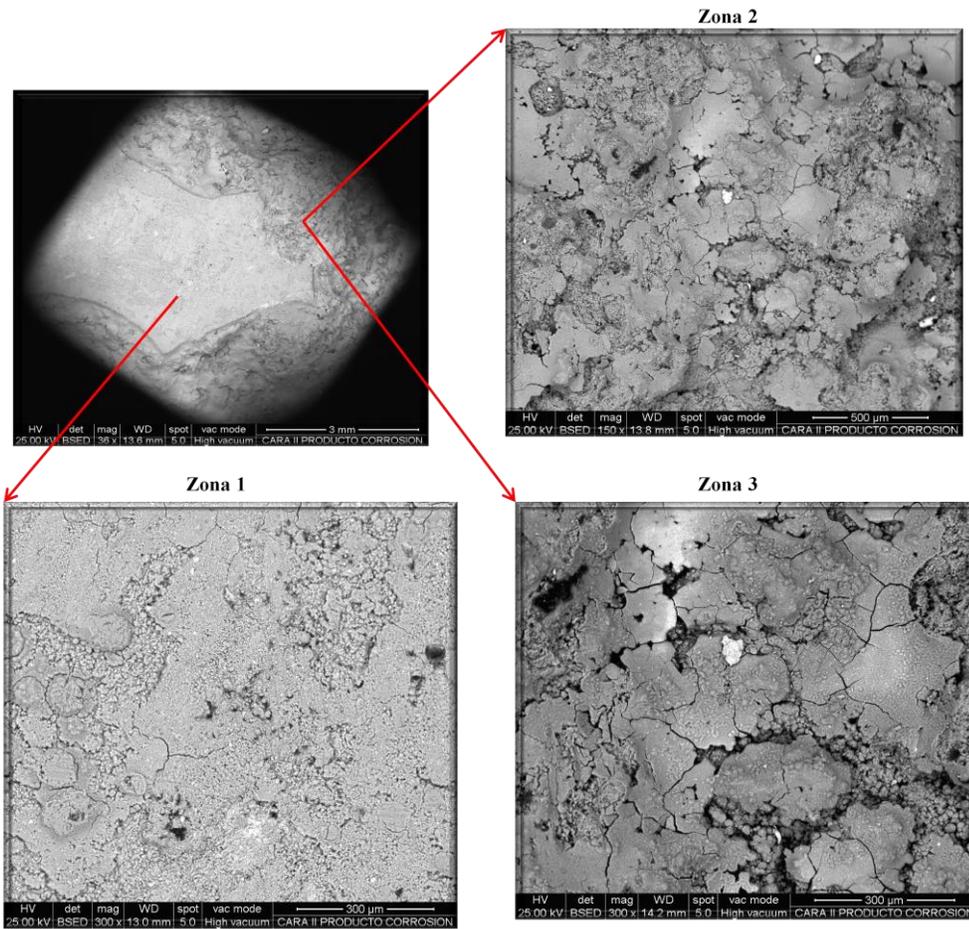


Figura 52. Morfología de los productos de corrosión (cara 2) zona 1 a 300X, zona 2 a 150X y zona 3 a 300X.

Las figuras 53 y 54 pertenecen al EDX realizadas a las zonas corroídas y con picaduras donde ambos análisis arrojan resultados relativamente parecidos. El mismo indica la presencia en los productos de corrosión de los elementos O, Fe y Ni, como elementos mayoritarios por el alto porcentaje en peso que tienen, los cuales son propios de la aleación.

La presencia significativa de carbono evidencia un proceso de carburización asociado al mecanismo de deterioro, el bajo contenido de Cr en la superficie indica el desprendimiento de carburos y partículas metálicas de Fe y Ni, esto ocasiona además que la aleación este más susceptible al medio corrosivo.

Se observa la presencia de azufre en bajo contenido, que se presume se deba a la reacción del H₂S contenido en el gas con las partículas metálicas expuestas al medio. Por otro lado la presencia de oxígeno indica la presencia de óxidos de Fe y Cr que se pudieron haber formado durante el proceso operativo o por la exposición de la muestra al medio ambiente.

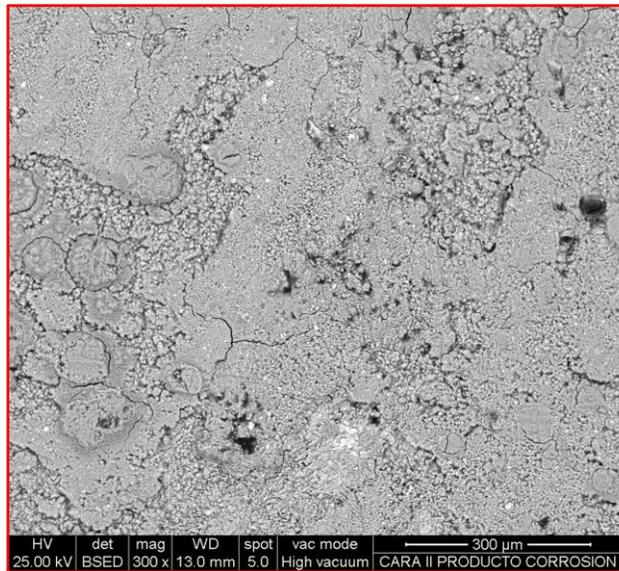


Tabla 13. Resultados EDX (productos de corrosión).

Elemento	% Peso
O	25,77
Si	0,36
Cr	2,75
Fe	30,57
Ni	11,65
S	1,17

Figura 53. Microanálisis de los productos de corrosión (cara 2) a 300X.

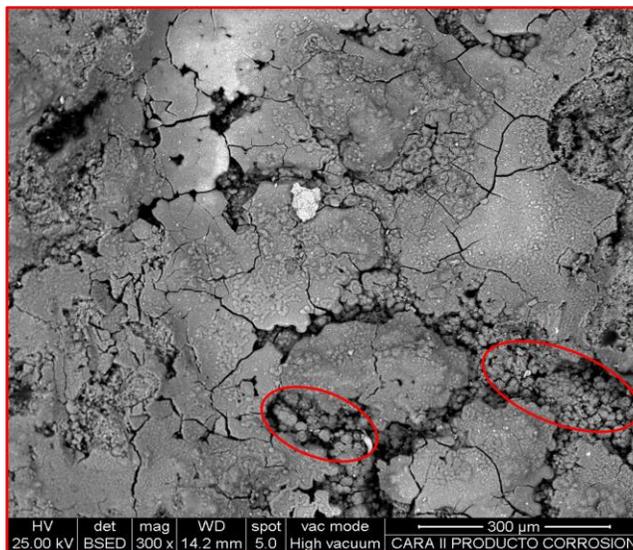


Tabla 14. Resultados EDX (productos de corrosión).

Elemento	% Peso
O	31,24
Si	0,73
Cr	2,97
Fe	24,77
Ni	12,04
S	1,73

Figura 54. Microanálisis de zona en la picadura (cara 2) a 300X.

Es importante destacar que la presencia de elementos como el V y K no se evidenció en esta cara al igual que en la cara 1. En cuanto a la morfología de corrosión observada en la figura 54 son señaladas zonas en donde se observa el desprendimiento del material.

4.4 Establecer el mecanismo de corrosión presente mediante la correlación de las evidencias encontradas.

Anteriormente fue mostrado un análisis cuantitativo que permitía apreciar cuales y en qué cantidades se encontraban los elementos presentes en las zonas de la superficie corroída. Entre la serie de análisis realizados a las muestras de la tubería en estudio se consideró importante y útil la ejecución de un análisis cualitativo que permitiera en esas zonas observar la distribución de los elementos arrojados en el microanálisis por EDX. Como se puede observar en la figura 55 que se trata de un mapeo elemental llevado a cabo en una zona de la superficie interna de la cara 1, se conoce que los elementos que se encuentran presentes son el C, O, Ni, Si, Cr, Fe y S; en la misma se puede detallar una distribución uniforme de la mayoría de los elementos según sus cantidades en esa zona de corrosión.

Llama la atención una zona de empobrecimiento (ver zona resaltada) casi total de cromo encontrándose más distribuidos en el resto, por otro lado a pesar de encontrar muy poco azufre en el microanálisis, el mismo en pequeña cantidad se encuentra distribuido alojándose preferiblemente en la zona empobrecida de cromo, al igual que la distribución de hierro que puede verse generalmente homogénea pero más concentrado justo en esa zona, por lo que se presume la presencia de FeS, siendo esta focalización susceptible a la corrosión por perder sus propiedades inoxidable al empobrecerse de contenido de Cr; el resto de este elemento disperso en el área se debe a la adherencia del S a la superficie proveniente del H₂S utilizado para protección del material contra el metal dustig.

La presencia homogénea de Ni y Fe se debe a la desintegración de la aleación en el proceso corrosivo, ya que el mecanismo de metal dusting tipo II implica la descomposición de la matriz metálica.

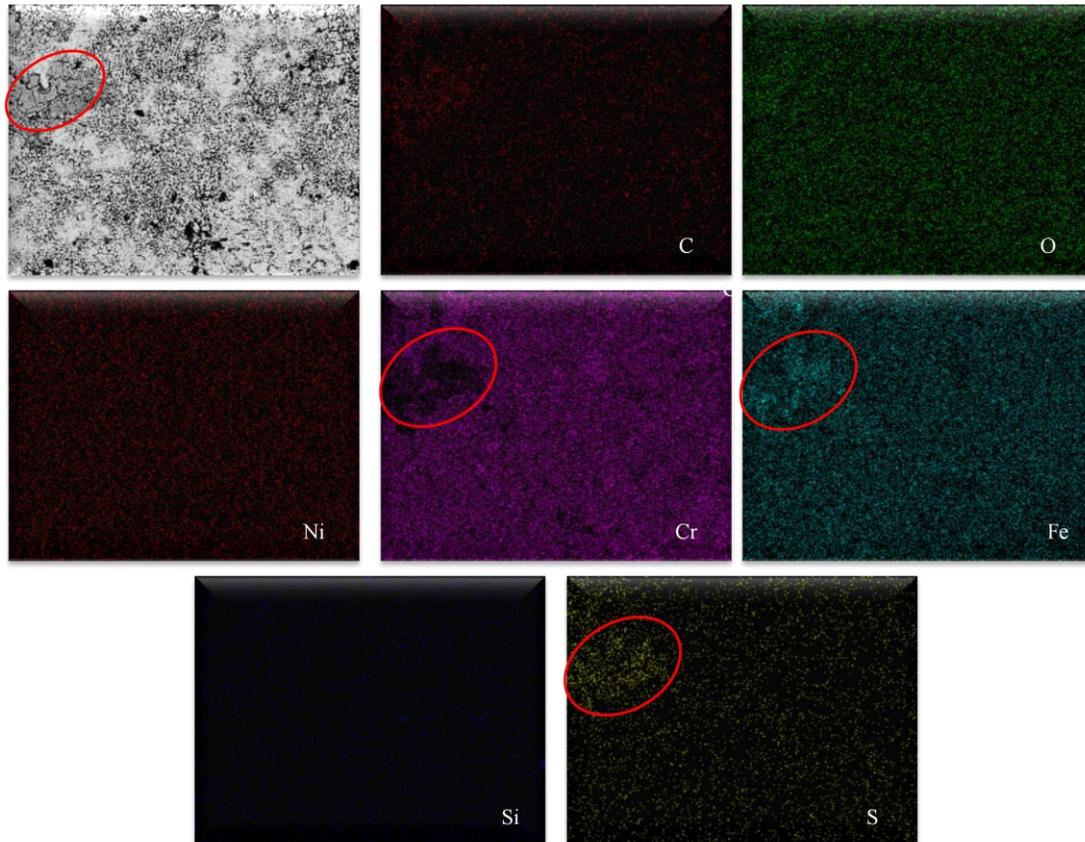


Figura 55. Mapeo elemental mostrando la distribución de los elementos en la superficie corroída perteneciente a la cara 1 a 1200X.

Se realizó de igual forma un mapeo elemental a la cara 2 de la tubería en dos zonas distintas, donde se observaban los daños por corrosión los cuales son mostrados en la figura 56 y 57; es conocido por el microanálisis realizado que el porcentaje de Cr es muy bajo por lo que ya el material a perdido esa capa protectora característica y presenta desprendimiento de los productos de corrosión, siendo los elementos en cantidades mayoritarias Fe y Ni los cuales son propios de la aleación, de la misma manera que se encuentra empobrecido de Cr, se observa un aumento

progresivo de azufre es decir que este ha penetrado de manera preferencial en las zonas de las picaduras.

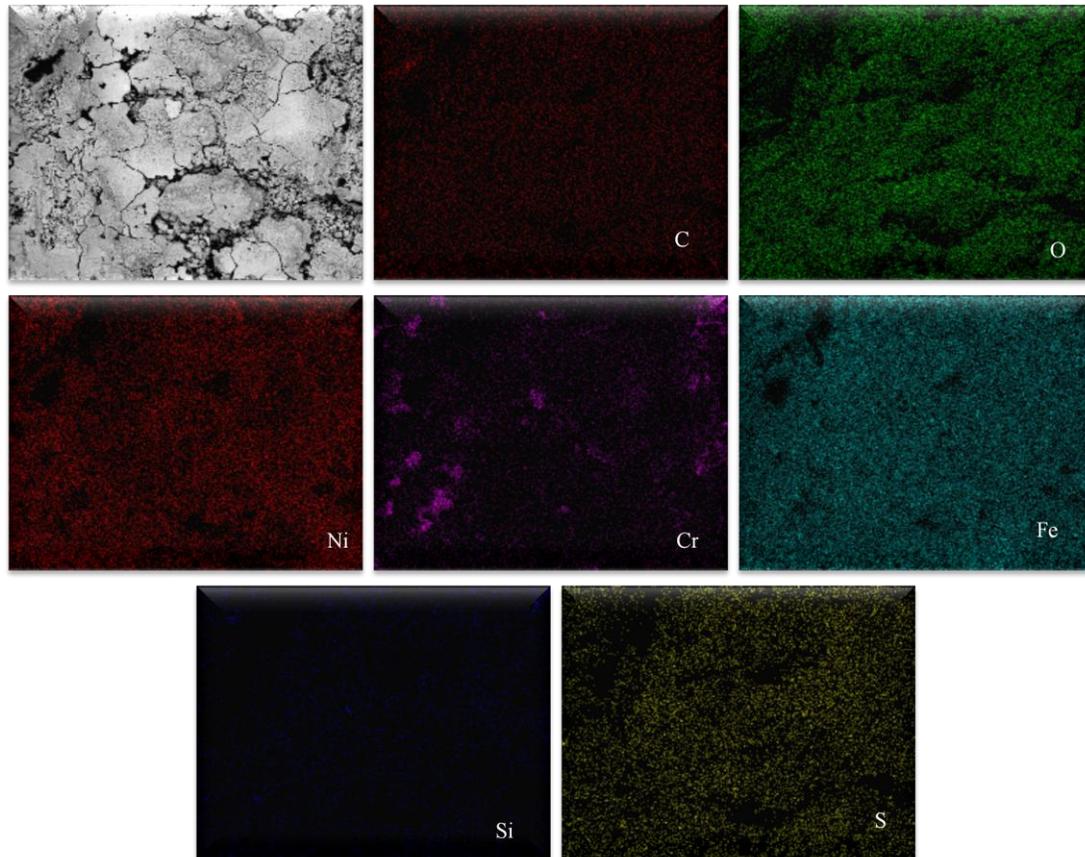


Figura 56. Mapeo elemental mostrando la distribución de los elementos en una zona 1 de la superficie corroída perteneciente a la cara 2 a 1200X.

En particular la figura 56 muestra una distribución uniforme de los elementos en general a diferencia del Cr que se concentra en ciertas zonas y esto se evidencia como el caso anterior. La homogeneidad de Fe y Ni se debe a la desintegración de la aleación, de la misma manera se presume en ciertas zonas empobrecidas de cromo la formación de FeS; o adsorción de S en la superficie proveniente del H₂S utilizado con inhibidor de corrosión.

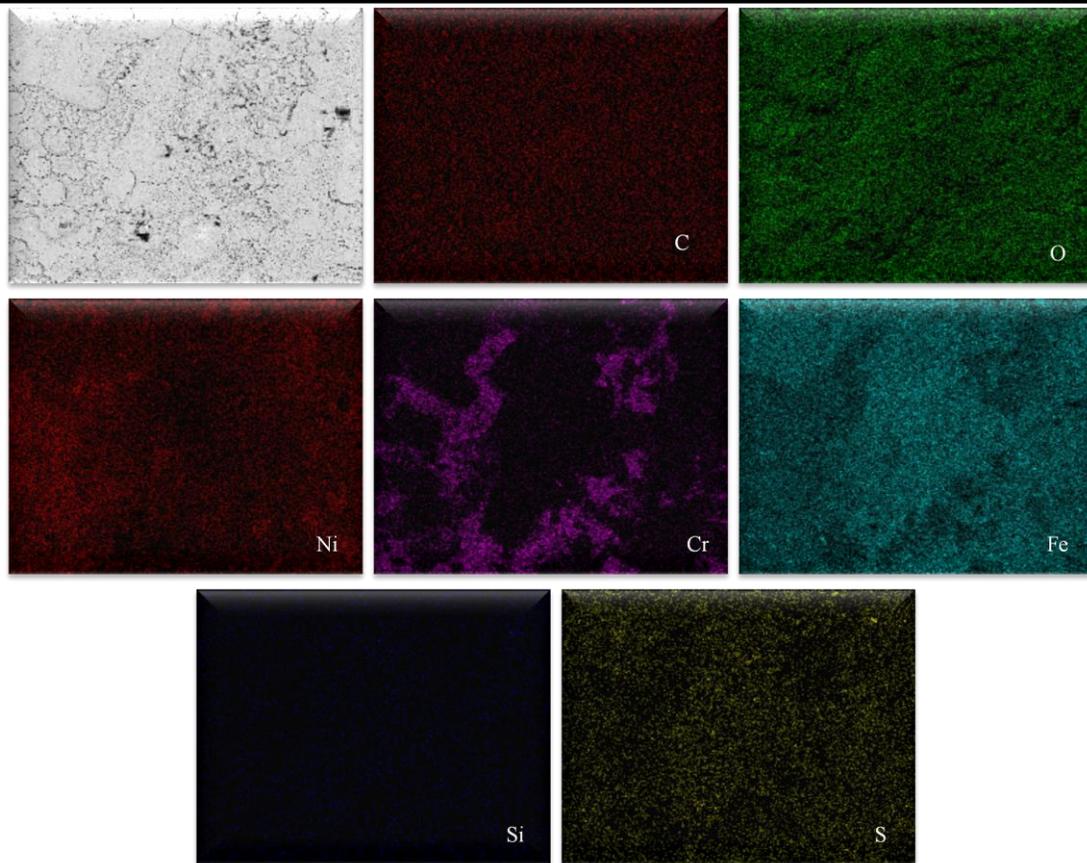


Figura 57. Mapeo elemental mostrando la distribución de los elementos en una zona 2 de la superficie corroída perteneciente a la cara 2 a 1200X.

La figura 57 muestra un comportamiento parecido al visto anteriormente, que en las zonas empobrecidas de Cr se observa una mayor concentración de los elementos S y Fe; es decir, en las zonas señaladas donde está el Cr hay poco contenido de Fe y S por lo que se presume formación de cierta cantidad de FeS en esas zonas, ya que los demás elementos según sus cantidades se encuentran distribuidos de manera homogénea.

Es importante aclarar que los valores obtenidos de azufre para las muestras evaluadas no revelan un mecanismo de ataque por sulfurización, ya que los valores en los que se encuentra el azufre no son significativos. Se presume que la formación de FeS es una consecuencia de la reacción del H_2S y Fe metálico, liberándose este

ultimo durante el proceso de deterioro de carburización y metal dusting, el avance del proceso corrosivo indica el empobrecimiento de Cr lo que hace al material más susceptible a la formación de FeS.

Por otro lado evaluados los productos de corrosión los contenidos de V y K que pudieran intervenir en el proceso de degradación al formar posibles sales fundidas, no se encontró evidencia contundente que pudiera confirmar esta hipótesis.

Anteriormente se mencionó que el sistema se encontraba sometido a elevadas temperaturas, a una atmosfera altamente reductora y con una actividad de carbono superior a 1 lo que lleva a la precipitación de carbono sobre la superficie del material, de forma que en puntos de rotura de capas de protección como el Cr_2O_3 penetra hasta la superficie del material, formado carburos inestables que se desprenden con rapidez de la superficie. Durante este proceso se desintegran de la aleación partículas de Fe y Ni, las cuales pueden ser vistas como partículas metálicas presentes en el carburo, y se detectaron en todos los análisis por EDX y mapeo elemental.

A sabiendas de que existen tres tipos de mecanismos asociados a la ocurrencia del fenómeno de corrosión por metal dusting y correlacionando las evidencias encontradas, los resultados obtenidos muestran formación de regiones en la aleación con carburos ricos en Cr presentes en la matriz y carburos precipitados localizados en la zona cercana al borde interno de la tubería lo que indica la ocurrencia de un proceso de carburización; por otro la formación de cementita metaestable en la matriz empobrecida de cromo seguida de una descomposición de la matriz metálica observándose en los productos de corrosión partículas de Fe y Ni como fue demostrado en estudios similares (USB, 2005. Dicho lo anterior se tiene que el mecanismo de corrosión que presentó el material en estudio corresponde al fenómeno corrosivo de metal dusting del tipo II dadas las condiciones para la ocurrencia del mismo.

CONCLUSIONES

1. La evaluación de las condiciones de trabajo, parámetros operativos y tipo de metalurgia en estudio asocian con posibles mecanismos de deterioro, la existencia de corrosión a elevadas temperaturas como; metal dusting, sulfidización y sales fundidas.
2. El análisis químico y metalúrgico realizado durante la metodología demuestran que el material en estudio corresponde a un acero CENTRALLOY 4852 modificado con Nb según la norma A-297 grado HP.
3. La inspección visual inicial y mediante lupa estereoscópica revelan un notable deterioro por efecto corrosivo así como la presencia fuertes de picaduras y una pérdida de espesor más pronunciada en una de las caras de la tubería.
4. La microestructura del material corresponde a un acero inoxidable de matriz austenítica con fases inmersas oscuras y brillantes formando una red dendrítica bien definida estando la matriz constituida por base Fe Cr, Ni, Si y Nb.
5. El estudio microestructural por microscopía electrónica de barrido arrojó que los carburos presentes en la aleación corresponden a carburos de cromo, carburos de niobio y precipitados dispersos en la matriz debido a el tiempo expuesto a condiciones de servicios; al igual que una zona altamente carburizada adyacente al borde interno.
6. El análisis químico cuantitativo de elementos por EDX de los depósitos adheridos en la superficie interna de las muestras indican la presencia de una

mezcla de óxidos y carburos de hierro y cromo, así como la presencia de azufre lo que se presume esté en forma de sulfuros de hierro. Se encontraron partículas de Ni y Fe presentes tanto en la matriz como en los productos de corrosión.

7. La correlación de las evidencias encontradas señalan un ataque generalizado por un mecanismo de metal dusting del tipo II.

RECOMENDACIONES

1. Se debe garantizar una concentración de 25-50 ppm de H₂S que permita una protección contra la carburización interna de la tubería, asociada a un sistema automatizado de conteo continuo en línea.
2. Dado que el fenómeno de metal dusting se cataliza por sí mismo, la aparición de picaduras genera más ataque y por tanto se recomienda mantener la práctica de reemplazo de los tubos que presenten picaduras como las mostradas en este informe; pues bien, esto es necesario por cuestiones de seguridad, para evitar fallas catastróficas.
3. Calcular las presiones parciales de oxígeno en las distintas condiciones de operaciones del equipo para la formación de la capa de oxido en el interior del material que lo protege de la corrosión por el mecanismo en cuestión, y generar practicas operativas que favorezcan la formación de la película protectora de oxido de cromo en la aleación nueva.
4. Evaluar las condiciones operativas que favorecen la formación de FeS para la aleación en estudio, mediante realización de monitoreo continuo y automatizado preferiblemente en línea a fin de para evitar el exceso de concentración de H₂S.
5. Sustituir la metalurgia actual por la aleación CENTRALLOY ET 45 micro, basado en los resultados positivos obtenidos en pruebas realizadas a nivel de los conos liner del cabezal de salida.

REFERENCIAS

- Arias, F. (1999). *El proyecto de investigación*. Caracas, Venezuela. Editorial EPISTEME, C.A.
- Larez, Gil y Jimenez. (2006). “Análisis de falla de los tubos transportadores de gas reductor del horno precalentador de una planta de reducción directa”. *UNIVERSIDAD CIENCIA Y TECNOLOGIA*. 39, 172-174.
- Navas, G. (2007). “Evaluación metalúrgica de los tubos extraídos del horno reductor de gas, perteneciente al tren n° 3. Orinoco Iron”.
- Orinoco Iron S.C.S, (2005). *Informe de operación y control*.
- Orinoco Iron S.C.S, (2006). *DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO FINMET*.
- Schmidt-Clemens Spain, S.A.U, (2008). “Informe de inspección estudio metalúrgico De una muestra de tubo”.
- USB (2005). “Análisis termodinámico de la mezcla de gases de reducción y los materiales de la tubería de la zona de radiación, la placa y los tubos del reactor de falla de lecho”. *Proyecto FUNINDES-USB 49-2096*.
- USB (2007). “Mecanismo de falla de la tubería de la zona de radiación de los hornos de calentamiento del gas reductor de Orinoco Iron C.A”. *Proyecto FUNINDES-USB GPOF-4218/06*.

USB (2007). “Análisis de falla complementario de las tuberías de la zona de radiación de un horno de calentamiento del gas reductor en el reactor de lecho fluidizado de Orinoco Iron C.A”. *Proyecto FUNINDES-USB 49-2096*.

Yanes, P. (2006). “Optimización del consumo de gas de reciclo como combustible en el reducing gas furnace de la planta Orinoco Iron S.C.S proceso FINMET®”.