

**DISEÑO EXPERIMENTAL Y SIMULACIÓN DE LA CORROSIÓN A ALTA
TEMPERATURA DE LOS ACEROS ASTM A335 (P5) Y AISI 304 OCACIONADA
POR LA COMBUSTIÓN DE MEZCLAS DE GASES UTILIZADO EN HORNOS DE
LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA**

**DIEGO ARMANDO NEMOJÓN PUENTES
ANGIE PAOLA TOVAR PACHECO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO SOSTENIBLE EN
INDUSTRIA Y ENERGÍA (CIDES)
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**DISEÑO EXPERIMENTAL Y SIMULACIÓN DE LA CORROSIÓN A ALTA
TEMPERATURA DE LOS ACEROS ASTM A335 (P5) Y AISI 304 OCASIONADA
POR LA COMBUSTIÓN DE MEZCLAS DE GASES UTILIZADO EN HORNOS DE
LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA**

**DIEGO ARMANDO NEMOJÓN PUENTES
ANGIE PAOLA TOVAR PACHECO**

Trabajo de grado para optar el título de ingeniero químico

Director:

Ph.D. VIATCHESLAV KAFAROV

Co-director:

M.Sc. LOURDES ISABEL MERIÑO STAND

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO SOSTENIBLE EN
INDUSTRIA Y ENERGÍA (CIDES)
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

AGRADECIMIENTOS

Los autores dan sus más sinceros agradecimientos por el desarrollo de este proyecto a:

Ph.D. Viatcheslav Kafarov. Por darnos la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos, con su apoyo nos permitió crecer como profesionales y como personas.

M.Sc. Lourdes Meriño. Por haber creído en nosotros y ser nuestra maestra y guía.

Colciencias. Por darnos esta valiosa oportunidad de realizar nuestro proyecto **ECOPETROL** y al **Ing. Juan Ricardo Neira.** Por su colaboración en el desarrollo de este proyecto.

M.Sc. Aníbal Alviz. Por el tiempo dedicado y los consejos que nos brindó.

Ing. Juan Carlos Amezquita. Por la guía en el proyecto

Ph.D. Ana Emilce Coy y al M.Sc. Custodio Vásquez. Por los consejos brindados durante el progreso.

Ing. David Romero. Por brindarnos su colaboración.

A los técnicos de la Planta de Aceros, los técnicos del laboratorio de Ingeniería Química y a los diferentes laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará. Por la colaboración en el desarrollo de las diferentes pruebas realizadas.

Al Grupo de Investigación de Corrosión. Por la atención y la colaboración durante el desarrollo.

Finalmente, nuestros más sinceros agradecimientos a todas las personas que de una u otra forma nos ofrecieron su ayuda desinteresada durante el proyecto.

Dedicatoria

A Dios por ser mi guía y brindarme fortaleza e inteligencia para superar los obstáculos y permitirme culminar esta meta.

A mis padres Edilma y Luis por ser las personas más importantes en mi vida, siempre han estado cuando yo los necesito apoyándome, brindado cariño, consejos y dando ánimo para continuar, a ellos por darme la oportunidad de ser Ingeniero y creer en mí.

A mi hermano Luis, que siempre me ha acompañado en las buenas y en las malas, siendo mi mejor amigo y apoyo constante.

A mi novia Erika por su amor incondicional, la paciencia y el apoyo recibido durante esta etapa, gracias por tantas risas y momentos compartidos.

A mi familia por ser la fuerza y apoyo a través de los años.

A mis amigos, con los cuales compartí grandes momentos durante todos estos años, con quienes día a día fuimos cultivando una amistad fuerte y sólida.

Diego Armando Nemojón Puentes

Dedicatoria

A mis padres Eduardo y Digneris, y a mi hermana Daniela.

Angie Paola Tovar Pacheco

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEÓRICO	18
1.1 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA	18
1.1.1 Mecanismo de oxidación a altas temperaturas.	19
1.1.2 Termodinámica de la oxidación a elevada temperatura.....	19
1.1.3 Cinética de la oxidación a elevada temperatura	20
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	23
2.1 SIMULACIÓN.....	24
2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
2.2.1 Equipo.....	26
2.2.2 Descripción de la parte experimental.....	26
2.2.3 Caracterización morfológica de los productos de corrosión.....	28
3. ANÁLISIS Y RESULTADOS	29
3.1 SIMULACIÓN.....	29
3.1.1 Mezclas de combustión.....	29
3.1.2 Simulación termodinámica del equilibrio mezclas - Acero AISI 304.....	31
3.1.3 Simulación termodinámica del equilibrio mezclas - Acero ASTM A 335 (P5).....	34
3.1.4 Diagramas de estabilidad de fases (M-S-O) Mezclas (C1, C2, C3, H1304).....	36
3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	40
3.2.1 Caracterización del acero	40
3.2.2 Análisis metalográfico de los aceros AISI 304 y ASTM A335 (P5).	41
3.2.3 Dureza Vickers y Rockwell.....	42
3.2.4 Comportamiento cinético de los aceros expuestos a gases de combustión en el horno H1304	43

3.2.5 Resultados de las técnicas de caracterización	45
4. CONCLUSIONES	53
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
BIBLIOGRAFÍA.....	57
ANEXOS.....	60

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Diagrama esquemático de los principales procesos de oxidación que tienen lugar durante la reacción de metales con el oxígeno.	19
Figura 2. Representación esquemática de diferentes tipos de leyes de oxidación que se ajustan a varios procesos de oxidación a alta temperatura.....	22
Figura 3. Descripción global de las etapas realizadas durante el proceso	24
Figura 4. A) Diseño del cupón de acero inoxidable AISI 304. B) Diseño del cupón de acero al carbono ASTM A335 (P5).	26
Figura 5. Comparación de equilibrios de productos de corrosión formados en el material de estudio (Acero AISI 304) A) Óxido de cromo (III) [Cr_2O_3] B) Sulfuro de hierro [FeS] C) espinela [Cr_2FeO_4] D) Pirrotita ($\text{Fe}_{0.877}\text{S}$).....	32
Figura 6. Comparación de equilibrios de productos de corrosión formados en el material de estudio (Acero ASTM A335 (P5)): A) Óxido de hierro (II, III) [Fe_3O_4]. B) Óxido de hierro (II) [FeO]. C) Sulfuro de hierro [FeS]	35
Figura 7 Diagrama isotérmico de estabilidad de fases (M-S-O) 750°C.....	37
Figura 8. Diagrama de estabilidad de fases (M-S-O) con presión parcial de azufre constante	39
Figura 9. Microscopía óptica 500 x de los aceros con un tiempo de exposición de 1500 h. A) AISI 304. B) ASTM A335 (P5)	41
Figura 10. A) Dureza vs tiempo B) Micro-dureza vs tiempo.....	42
Figura 11. Ganancia de masa vs tiempo A) acero inoxidable AISI 304 B) Acero ASTM A 335 (P5).....	44
Figura 12. SEM-EDS de la muestra de acero AISI 304 expuesto a los gases de combustión durante 800 horas. 1000 x.....	46

Figura 13. SEM-EDS de la muestra de acero AISI 304 expuesto a los gases de combustión Tiempo de exposición: 1500h. 500 x	46
Figura 14. SEM-EDS para la formación de capas de la muestra de acero AISI 304 expuesta a 400 horas. 10000 x.....	47
Figura 15. SEM-EDS para la formación de capas de la muestra de acero AISI 304 expuesta a 1500 horas. 10000 x.....	48
Figura 16. SEM-EDS de la muestra de Acero ASTM A 335 (P5) expuesto a los gases de combustión durante 800 horas. 200 x	49
Figura 17. SEM-EDS de la muestra de Acero ASTM A 335 (P5) expuesto a los gases de combustión durante A) 50 horas 500x B) 800 horas 100x.....	50
Figura 18. Espesor de capa vs tiempo de exposición A) Acero AISI 304 B) Acero ASTM A 335 (P5).....	51

LISTA DETABLAS

	Pág.
Tabla 1. Ecuaciones cinéticas de reacción	21
Tabla 2. Peso y medidas de los cupones	27
Tabla 3. A) Composición de mezclas C1, C2, C3, C4 y H1304 B) Gases de combustión.....	30
Tabla 4. Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo del Cr_2O_3	33
Tabla 5. Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo de la espinela (Cr_2FeO_4).....	34
Tabla 6. Logaritmo de las presiones parciales de S_2 Y O_2 de la Mezclas.....	37
Tabla 7. Composición de los aceros	40
Tabla 8. Valores de la constante de crecimiento obtenidas de los aceros expuestos a los gases de combustión	45
Tabla 9. Porcentaje en peso de los elementos que conforman las diferentes capas del acero inoxidable AISI 304 a los diferentes tiempos de exposición.....	48
Tabla 10. Análisis de fases cristalinas	52

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Diagrama de Ellingham/Richardson para algunos óxidos de importancia en la oxidación de metales y aleaciones a alta temperatura.....	60
ANEXO B. Horno H1304 de la refinería de Barrancabermeja	61
ANEXO C. Inspección por termografía del horno H1304 de la refinería de Barrancabermeja	62
ANEXO D. Cromatografía del horno H1304 de la refinería de Barrancabermeja ..	63
ANEXO E. Diseño de la cuponera	65
ANEXO F. Tabla de los cupones antes y después del ingreso al horno H1304. ...	66
ANEXO G. Tabla de oxígeno requerido	70
ANEXO H. Equilibrio de los gases de combustión.....	71
ANEXO I. Presiones parciales de S ₂ y O ₂	73
ANEXO J. Equilibrio de las mezclas (C1, C2, C3, C4, H1304) y el material de estudio acero AISI 304 A) Mezcla C1 B) Mezcla C2 C) Mezcla C3 D) Equilibrio Mezcla C4. E) Mezcla H1304.....	76
ANEXO K. Tabla de análisis de varianza de dos factores para las muestras por grupo del Cr ₂ FeO ₄ y Cr ₂ O ₃	77
ANEXO L. Equilibrio de las mezclas (C1, C2, C3, C4, H1304) y el material de estudio acero ASTM A335 (P5) A) Mezcla C1 B) Mezcla C2 C) Mezcla C3 D) Equilibrio Mezcla C4. E) Mezcla H1304	78
ANEXO M. Diagrama isotérmico de estabilidad de fases (M-S-O)	79
ANEXO N. Microscopía de Barrido (SEM-EDS) de los cupones sin exposición a gases de combustión	82
ANEXO O. Micrografías Ópticas.....	83
ANEXO P. Tablas de dureza y micro-dureza de los cupones.....	84

ANEXO Q. Microscopía de Barrido (SEM-EDS) de los cupones con exposición a gases de combustión	85
ANEXO R. SEM-EDS de crecimiento de capa de los cupones expuestos a los gases de combustión	87
ANEXO S. SEM-EDS de la formación de capas del acero al carbono ASTM A335 (P5) expuesto a los gases de combustión. 100 x.....	90
ANEXO T. Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) de los cupones con exposición a los gases de combustión.....	91

INTRODUCCIÓN

En la industria petroquímica las líneas de combustible utilizadas para la operación de los equipos están constituidas por mezclas de gas natural y otras corrientes obtenidas en el proceso de refinación. El uso de estas mezclas produce fallas en la integridad de los equipos debido a la composición variable de las mezclas que pueden tener presencia de H_2S que al ser operadas a altas temperaturas generan corrosión por sulfidación. Un ejemplo muy frecuente de daños por corrosión se encuentra en los tubos de las calderas, generadores de vapor y hornos.

La composición de estas corrientes de estudio resulta variable debido a que provienen de diferentes líneas de combustibles como metano, propano, etano, butano entre otros hidrocarburos. Otro compuesto importante en esta mezcla es el ácido sulfhídrico (H_2S), aun cuando su presencia solo sean trazas. Una forma de obtener mezclas modelo es a través de un estudio en varias corrientes mediante cromatografías y análisis estadísticos.

Un estudio realizado en la refinería de Barrancabermeja [1] estipuló cuatro mezclas modelos de combustible gaseoso las cuales fueron el objeto de esta investigación. Además, se dedujo una quinta mezcla utilizando el histórico de cromatografías del horno H1304 de unidad de U 1300 Plantforming, en el cual se llevó a cabo el diseño experimental.

Para evaluar el daño por corrosión ocasionado por las mezcla obtenida del análisis cromatográfico del horno H1304 y las mezclas representativas. Se utilizaron los aceros ASTM A335 (P5) Y AISI 304. El acero ASTM A335 (P5) es empleado en los serpentines más calientes del horno H1304 mientras que el acero AISI 304 es usado comúnmente en calderas e intercambiadores de calor, gracias a su alto contenido de cromo.

Por lo tanto el objetivo de esta investigación fue determinar por medio de simulaciones y pruebas experimentales el daño generado en los aceros ASTM A335 (P5) y AISI 304 por las corrientes representativas de la refinera de Barrancabermeja y de esta forma observar el nivel de autoprotección de cada acero detectando la formación de la capa pasivadora de Cr_2O_3 . Finalmente se identificó que la temperatura, la variabilidad de las mezclas y el tipo de acero trabajado influyen drásticamente en el daño del material generando corrosión intergranular, capas de óxido de hierro y sulfidación localizada. Además, se identificó en el acero AISI 304 la formación de la capa protectora Cr_2O_3 .

1. MARCO TEÓRICO

Se describirá la corrosión como un problema presentado en las industrias especialmente en procesos que implican altas temperaturas. La corrosión es un problema que se ve relegado en aquellas empresas en las que sus equipos e infraestructura están constituidos por metal, debido a ello, se presentan fallas que afectan en gran medida la economía de las industrias.

En la industria petroquímica, los procesos de combustión de mezclas gaseosas son muy comunes y complejos, debido a esto y pese a que los materiales seleccionados para construir los equipos de quema están diseñados para resistir condiciones muy agresivas a determinadas temperaturas, frecuentemente las temperaturas límite son alcanzadas en medio de la operación en ambientes muy reactivos, generando una rápida degradación de los materiales.

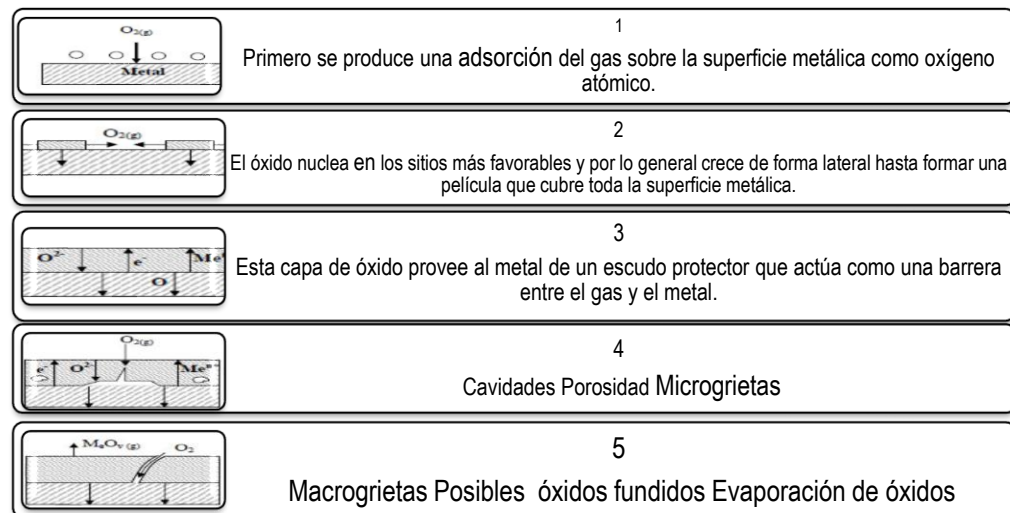
1.1 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

Ocurre cuando un metal está sujeto a una temperatura elevada en una atmósfera con presencia de oxígeno, sulfuros u otros compuestos capaces de oxidar. Cuando un material es sometido a alta temperatura éste debe cumplir ciertos criterios de resistividad a la corrosión y oxidación como son: poseer buena resistencia química, comportamiento mecánico y tener larga vida útil. En la evaluación de los daños a estructuras metálicas sometidas a altas temperaturas se ve un interés económico ya que genera grandes pérdidas por renovación de equipos [3] lo que conlleva a la pérdida de eficiencia y producción, y a la contaminación del producto.

En la industria generalmente se encuentra casos de corrosión como oxidación, sulfidación, nitruración, corrosión de cenizas, carburación, sales fundidas, oxidación a vapor y corrosión intergranular.

1.1.1 Mecanismo de oxidación a altas temperaturas. Describir un mecanismo de oxidación puede ser algo complejo y como bien se sabe, la pérdida de peso influye especialmente en la integridad del material. En la Figura (1) se observa el efecto del oxígeno cuando se encuentra en grandes concentraciones.

Figura 1. Diagrama esquemático de los principales procesos de oxidación que tienen lugar durante la reacción de metales con el oxígeno.



Fuente: (Brandford, 1994)

1.1.2 Termodinámica de la oxidación a elevada temperatura. La formación de óxido sobre una superficie metálica se presenta cuando el potencial del oxígeno en el ambiente es superior a la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido.

La formación de un óxido M_xO_y se produce en un metal si la reacción de la energía libre de Gibbs de formación (ΔG^0) de la siguiente reacción es negativa:



La presión parcial del oxígeno en el equilibrio para la siguiente reacción se puede expresar como:

$$pO_2 = \frac{a^{\frac{2}{y} M_x O_y}}{a M^{\frac{2x}{y}}} \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.}$$

Cuando la energía libre de Gibbs es negativa los óxidos se consideran más estables, pero cuando hablamos de óxidos metálicos su estabilidad se reduce proporcionalmente a la temperatura. La estabilidad de los óxidos se puede determinar mediante el estudio de los diagramas ΔG^0 vs T o los llamados "Diagramas de Ellingham/Richarson" (Anexo A) por medio de los cuales se determina la estabilidad en condiciones de equilibrio de los distintos óxidos y puede predecir si la reacción de formación de un óxido en condiciones normales se produce [5, 6].

1.1.3 Cinética de la oxidación a elevada temperatura. La evaluación del grado de oxidación de un material metálico se calcula mediante la velocidad de corrosión que experimenta un material. Se determina mediante la ganancia o pérdida de masa como consecuencia de la oxidación o reducción entre el metal y el medio.

Se basa en la cantidad de metal que se consume o la cantidad de óxido formado en función del tiempo transcurrido, las capas de óxido que se forman se sujetan a varias leyes ya formuladas. De estas ya hay tres establecidas: lineal, parabólica y logarítmica, y se relacionan estrictamente con la masa del material [7, 8].

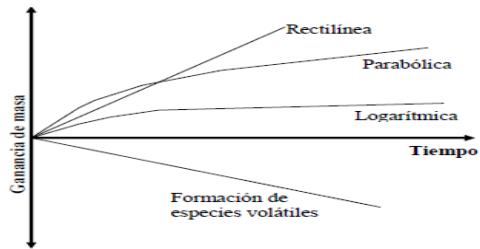
Tabla 1. Ecuaciones cinéticas de reacción

Lineal	Parabólica	Logarítmica
$x = k t$	$x^2 = kp * t$	$x = k l * \log(at + 1)$
Ecuación 3.	Ecuación 4.	Ecuación 5.

Fuente: (Trethewey)

En la Tabla (1) se observan las tres ecuaciones descritas para la cinética de oxidación: La ecuación lineal es la que se espera cuando la superficie metálica no se encuentra protegida por una capa protectora de óxido y la velocidad de oxidación permanece constante con el tiempo. Mientras que la ecuación parabólica es utilizada cuando se produce un incremento del espesor de la capa de óxido con el tiempo que dificulta la difusión de especies a través de ésta, lo que da lugar a una disminución de la velocidad de oxidación. Y finalmente la ecuación logarítmica se cumple cuando a bajas temperaturas se ha formado sobre la superficie metálica una pequeña capa de óxido menor de 100 nm [3, 9]. En la Figura 2 se observará la ganancia de masa con respecto al tiempo comparando los tres tipos de cinéticas descritos anteriormente.

Figura 2. Representación esquemática de diferentes tipos de leyes de oxidación que se ajustan a varios procesos de oxidación a alta temperatura.

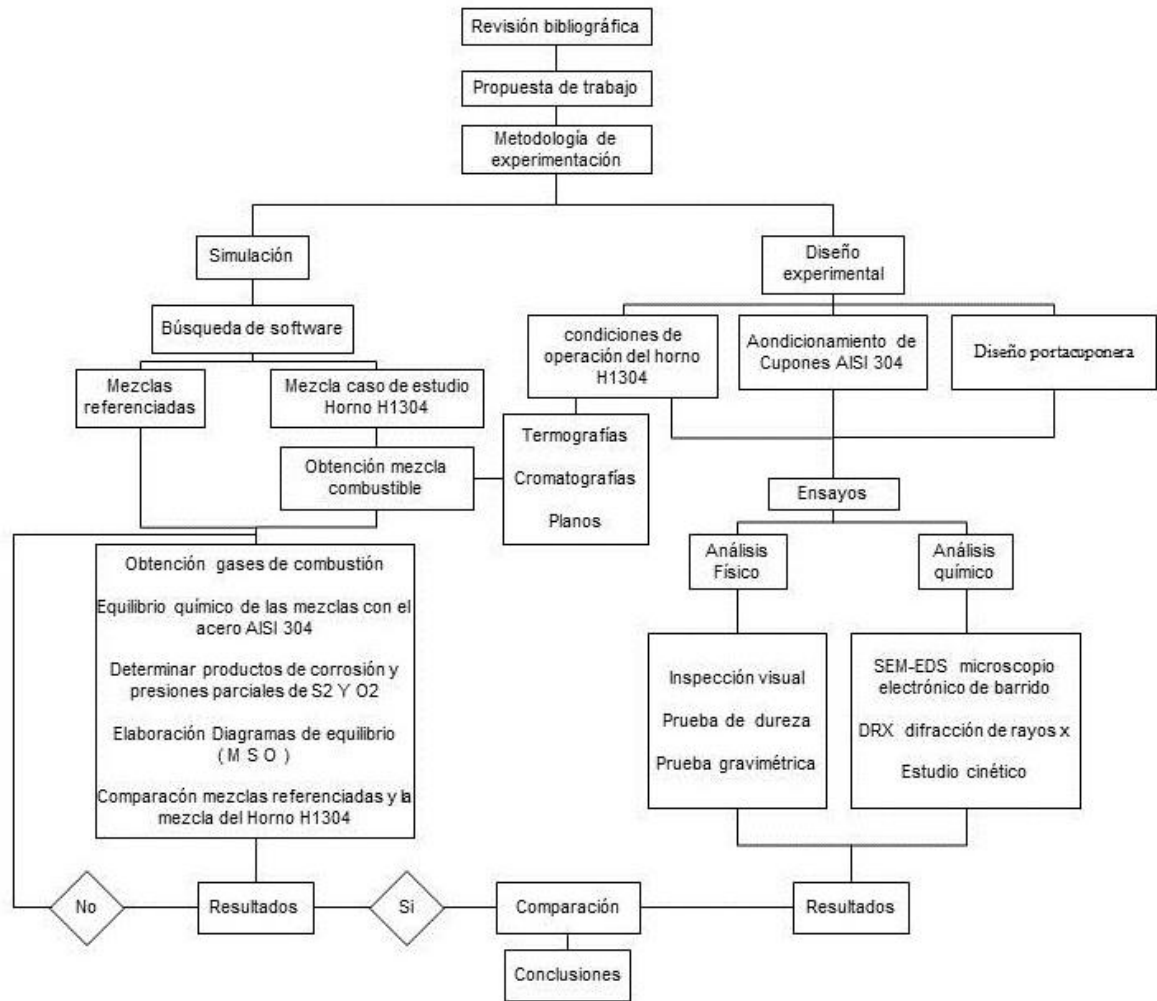


Fuente: (Trethewey)

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

Para llevar a cabo el presente trabajo de investigación se realizó una revisión bibliográfica sobre el fenómeno de corrosión a alta temperatura. El desarrollo de esta investigación se divide en dos partes: La simulación mediante los softwares Aspen HYSYS 8.0 y HSC Chemistry y la instalación de cupones de corrosión de los materiales de estudio (Acero inoxidable AISI 304 y acero al carbono ASTM A335 (P5)) en el Horno H1304 de unidad de la U 1300 Plantforming de la planta de aromáticos de la refinería de Barrancabermeja-Santander y de este modo realizar el análisis de los resultados de la exposición de dichos cupones. La metodología utilizada se muestra en la Figura 3.

Figura 3. Descripción global de las etapas realizadas durante el proceso



2.1 SIMULACIÓN

Utilizando el software Aspen HYSYS 8.0 se simuló una cámara de combustión con un exceso de aire del 10% se establecieron los gases de combustión a partir de mezclas de gases modelos obtenidas por Cala en un estudio anterior [1].

Para predecir la formación de productos de corrosión se realizaron simulaciones termodinámicas mediante el programa HSC Chemistry a cada acero en contacto con cada una de las mezclas de gases de combustión, para un rango de temperatura entre 25 – 750 °C y con una relación uno a uno molar (metal-gas); esta relación es seleccionada para lograr una estabilidad en el equilibrio. La máxima temperatura (750°C) fue seleccionada por las termografías del horno H1304 utilizado en las pruebas experimentales (Anexo C). Hecho esto, se calcularon las presiones parciales de p_{O_2} y p_{S_2} , y con ello se plantearon los diagramas de estabilidad de fases (M-S-O). Finalmente, utilizando las cromatografías del horno H1304 (Anexo D) se estipuló una nueva mezcla mediante un estudio estadístico con el fin de realizar una comparación con las mezclas obtenidas por Cala.

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

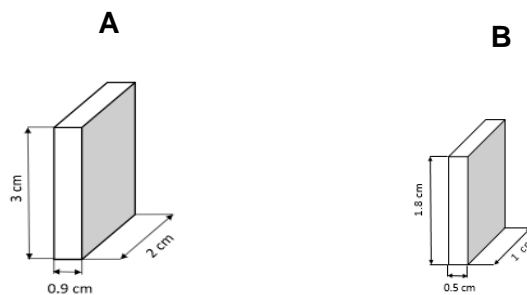
Para evaluar los materiales de estudio (Acero inoxidable AISI 304 y acero al carbono ASTM 335 (P5)) se tomó como variable más importante el tiempo de exposición a los gases de combustión de la refinería por ser la única variable manipulable. Como primera medida se diseñó una porta cuponera a la medida del horno en acero AISI 304 (Anexo E) que fue instalada en la parte inferior del horno donde estuvo en contacto directo con la mayor temperatura de llama registrada por las termografías como se observa en el Anexo C.

2.2.1 Equipo. Este estudio fue realizado en el horno H1304 de unidad de la U 1300 Plantforming de la planta de aromáticos de la refinería de Barrancabermeja (Santander) con el fin de realizar las pruebas en una atmósfera real. Las condiciones del horno se muestran en el Anexo B.

2.2.2 Descripción de la parte experimental

2.2.2.1 Preparación y limpieza de los cupones antes del ingreso al horno: Los cupones se prepararon según la norma ASTM G-1 [11] para garantizar una superficie uniforme pero sin alterar la composición original del cupón: Se cortaron 7 muestras de cada material con su duplicado por la técnica de disco de corte. Las dimensiones de los cupones pueden ser observadas en la Figura 4.

Figura 4. A) Diseño del cupón de acero inoxidable AISI 304. B) Diseño del cupón de acero al carbono ASTM A335 (P5).



Se lijaron los cupones con papel de carburo de silicio hasta lija 600 en todas las caras y redondeando las esquinas. Cada cupón se limpió con acetona y se lavó con agua destilada, para luego ser secado y posteriormente marcado con una grabadora manual. Finalmente, se pesaron 3 veces cada cupón con una balanza digital.

Además, se verificaron las medidas con un calibrador pie de rey digital, el registro de la toma de datos se observa en el Anexo F.

2.2.2.2 Diseño de experimento: Se establecieron 7 tiempos de exposición para los cupones (Tabla 2) como los utilizados por Serna [12] con un intervalo de exposición entre 50 y 1500 horas para observar el comportamiento del acero en función del tiempo.

Tabla 2. Peso y medidas de los cupones

Tiempo de exposición	Muestra Número de muestra	Número de Duplica	Acero al carbono ASTM			
			Acero inoxidable AISI 304		A335 (P5)	
			Peso [g]	Área [cm ²]	Peso [g]	Área [cm ²]
50	1	1.1	40.9477	20.6371	5.8233	5.7267
		1.2	40.7365	20.5883	5.3254	5.5126
100	2	2.1	42.1333	20.9952	5.7469	5.5893
		2.2	41.9419	20.6999	5.3869	5.4869
150	3	3.1	38.9480	19.6787	5.0200	5.2218
		3.2	37.7776	19.4415	5.8974	5.5853
400	4	4.1	52.6903	25.1424	5.0443	5.3727
		4.2	51.2178	24.4043	4.7499	4.9412
600	5	5.1	49.3999	24.2088	5.2893	5.4601
		5.2	49.1842	23.3901	6.2102	5.9704
800	6	6.1	50.0492	24.7727	5.3782	5.5773
		6.2	50.5634	24.5293	5.5987	5.4627
		7.1	50.7769	24.1917	6.2846	6.1477
1500	7	7.2	50.2764	24.1288	6.1895	6.0388

2.2.2.3 Limpieza de los cupones luego de extraerlos del horno: De acuerdo a la norma ASTM G1 [11] se realizó una limpieza llevando cada cupón a un lavado ultrasónico por 5 minutos empleando acetona con el fin de eliminar cualquier impureza. Luego de esto, los cupones fueron pesados 3 veces en la misma balanza. No fue necesario realizar un proceso de decapado debido a que el proceso de corrosión a alta temperatura produce capas de óxido que se adhieren fuertemente al material y al realizar dicho proceso se podrían generar pérdidas significativas de éste ocasionando errores en el cálculo de la cinética de corrosión, los datos obtenidos se pueden observar en el Anexo F.

2.2.3 Caracterización morfológica de los productos de corrosión. Se cortaron los cupones con disco de corte para luego realizar las siguientes pruebas:

Análisis de dureza y micro-dureza: Se preparó la superficie de los cupones mediante lijado y pulido manual (desde una lija 80 hasta una lija 1500) para luego realizar paños de agua hasta llegar a espejo y así realizar las pruebas en un durómetro (Rockwell-A (HRA)) utilizando una carga de 10 Kg_f y un micro-durómetro (Vickers (HV)) con una carga de 200 gr.

Análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS) Y Microscopía óptica: Se hizo un montaje de la muestra en una resina polimérica en la cual se preparó la superficie de los cupones hasta llegar a espejo mediante lijado, pulido manual y paño de agua. Finalmente, se realizó un ataque químico mediante la norma ASTM E-407 [13].

Análisis por difracción de rayos X (DRX): Se adecuaron las muestras para un análisis cualitativo de las fases cristalinas de los productos de corrosión formados.

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la simulación y en el desarrollo de la parte experimental de acuerdo con la metodología propuesta.

3.1 SIMULACIÓN

3.1.1 Mezclas de combustión. Para la simulación se utilizaron 4 mezclas obtenidas por un estudio realizado a las redes de combustibles de la industria petroquímica colombiana [1] tomadas como base para la realización del proyecto.

Para la obtención de la mezcla de horno H1304 se utilizaron las cromatografías de la línea de combustible del horno H1304 de unidad de U 1300 Plantforming de la planta de aromáticos de la refinería de Barrancabermeja obteniendo una nueva mezcla combustible a partir del promedio de cada compuesto registrado en 190 cromatografías desde 10-Enero -2008 01:35 hasta 09-Julio-2015 14:30). Esta nueva mezcla propuesta fue estudio de comparación con las mezclas estipuladas inicialmente y se visualiza en la Tabla 3 (A). El registro de cromatografías se puede observar en el Anexo D.

Tabla 3. A) Composición de mezclas C1, C2, C3, C4 y H1304 B) Gases de combustión.

A. Composición (% molar)					
	C1	C2	C3	C4	H1304
<i>CH₄</i>	55	70	25	35	81.946
<i>C₂H₆</i>	10	0	8	3	6.407
<i>C₃H₈</i>	0	16	25	35	1.612
<i>C₄H₁₀</i>	4	5	10	12	0.578
<i>C₂H₄</i>	5	3	10	7	0.496
<i>C₃H₆</i>	2	0	5	8	0.134
<i>H₂S</i>	4	1	2	0	0.002
<i>H₂</i>	20	5	15	0	8.267
<i>C₅H₁₂</i>	0	0	0	0	0.558

B. Composición (% molar)					
	C1	C2	C3	C4	H1304
CO	0	0	0	0	0.00
CO₂	9.71	10.22	10.98	11.24	9.66
H₂O	17.78	17.03	15.75	15.36	18.70
H₂S	0.36	0.07	0.11	0	0.0002
N₂	71.69	72.22	72.69	72.93	71.61
O₂	0.46	0.47	0.47	0.46	0.3

Fuentes: (Cala, 2014)

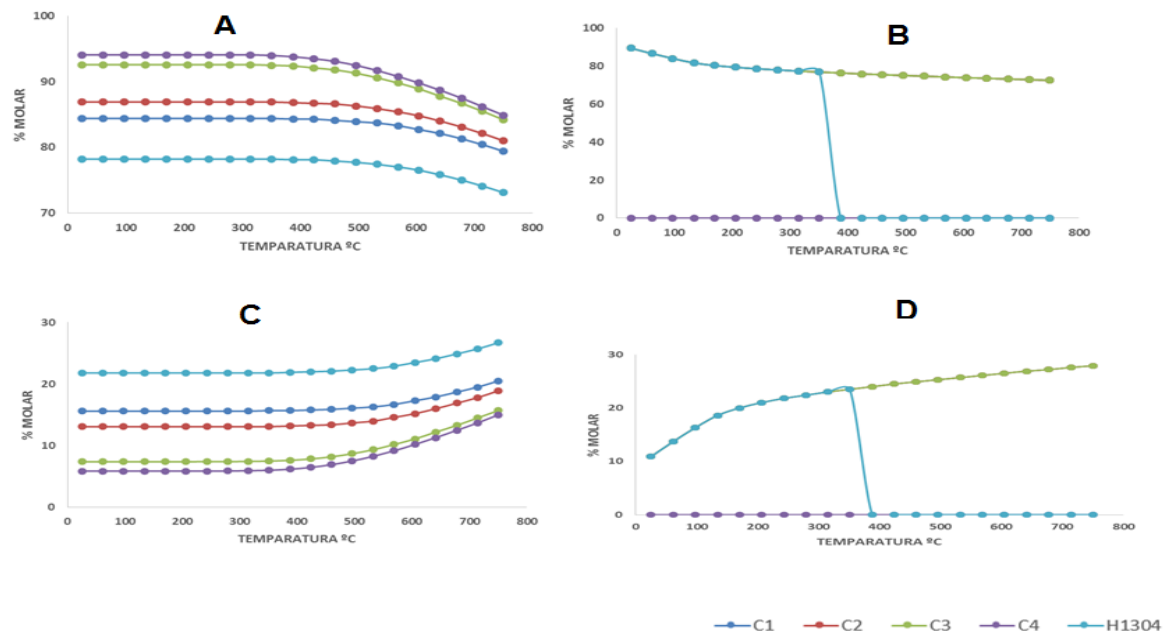
Obtenidas estas mezclas se procede a calcular el oxígeno requerido para realizar una combustión adecuada. Para esto, se utiliza un 10 % de exceso de aire por ser el porcentaje utilizado por el horno (Anexo B). Los datos obtenidos pueden visualizarse en el Anexo G. Luego de tener el valor del oxígeno requerido y mediante el programa de simulación Aspen HYSYS v8.0 se obtienen los productos de la combustión de cada mezcla como lo mostrado en la Tabla 3 (B). También en esta tabla se observa que no hay producción de CO debido a que la combustión fue

completa. Con estos valores se procedió a calcular los equilibrios de las mezclas en el programa HSC Chemistry (Anexo H) con el fin de ver su comportamiento a lo largo del rango de temperatura y registrar las presiones parciales de p_{S_2} Y p_{O_2} (Anexo I).

3.1.2 Simulación termodinámica del equilibrio mezclas - Acero AISI 304.

Mediante el uso del programa HSC Chemistry y del diagrama de Ellingham/Richardson (Anexo A) se establecieron los posibles productos de corrosión teóricos. Las gráficas arrojadas por el programa se pueden apreciar en el Anexo J. En éste, se percibe un comportamiento similar en las mezclas C1–C2-C3 en sus productos de corrosión, en donde predominan los sulfuros de hierro [FeS] y ($[Fe_{0.877}S]$), óxido de cromo (III) [Cr_2O_3] y espinela [Cr_2FeO_4]. Asimismo, se advierte la presencia de óxidos de hierro poco apreciables debido a que el equilibrio no tiende a ellos dada la relación molar utilizada. Una comparación de la formación de productos de corrosión de las mezclas utilizadas se observa en la Figura 5.

Figura 5. Comparación de equilibrios de productos de corrosión formados en el material de estudio (Acero AISI 304) A) Óxido de cromo (III) [Cr₂O₃] B) Sulfuro de hierro [FeS] C) espinela [Cr₂FeO₄] D) Pirrotita (Fe_{0.877}S)



3.1.2.1 Formación de Cr₂O₃: La formación de Cr₂O₃ de las 5 mezclas (Figura 5(A)) muestra el comportamiento en equilibrio de la capa protectora formada en el material de estudio. A pesar que las concentraciones en las mezclas tienden a variar un poco, éstas tienen un comportamiento semejante donde existe un descenso en la formación de la capa protectora [Cr₂O₃] después de los 400 °C. Mediante un diseño bifactorial (Anexo K) de la muestra obtenida se puede determinar cuál de las dos variables afecta más la formación de este óxido como se observa en la Tabla 4.

Tabla 4. Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo del Cr₂O₃

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico para F
Temperatura	426.894	20.000	21.345	44.957	1.703
Mezclas	2989.429	4.000	747.357	1574.094	2.486
Error	37.983	80.000	0.475		
Total	3454.306	104.000			

En el análisis de varianza (ANOVA) determina el factor más influyente en el proceso que es el tipo de mezcla utilizado y la mezcla con mayor efecto tiene en la construcción de Cr₂O₃ es la mezcla C4 mientras la mezcla C1 es la que maneja más bajo porcentaje molar. Según lo reportado en la literatura, al oxidar aleaciones Fe-12-18% Cr en oxígeno a altas temperaturas se encontrarán espinelas [Cr₂FeO₄y Cr₂O₃] sobre la parte interior del metal y Fe₂O₃ sobre la parte exterior. El número de capas depende de la temperatura y el contenido de Cr de la aleación [10,14].

3.1.2.2 Formación de Cr₂FeO₄: Como se observa en la Figura 5 (C) entre los 500 y 800°C hay formación de la espinela [Cr₂FeO₄] para las 5 mezclas debido a la presencia de vapor de agua en el proceso. La mayor tendencia de formación de este producto la obtuvo la mezcla C4 por su alto contenido de vapor de agua comparado con las otras mezclas. La presencia de esta espinela fue reportada experimentalmente sometiendo aceros con contenido de cromo (9-12) % en experimentos de oxidación en vapor [3]. A la formación de esta espinela también se le puede aplicar un diseño bifactorial (Anexo K) para determinar el principal efecto (mezcla - temperatura) que tiene su equilibrio como lo muestra la Tabla 5 y lo observado en el Anexo J.

Tabla 5. Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo de la espinela (Cr_2FeO_4)

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Temperatura	426.894	20	21.344	44.956	1.703
Mezclas	2989.429	4	747.357	1574.094	2.486
Error	37.983	80	0.475		
Total	3454.30629	104			

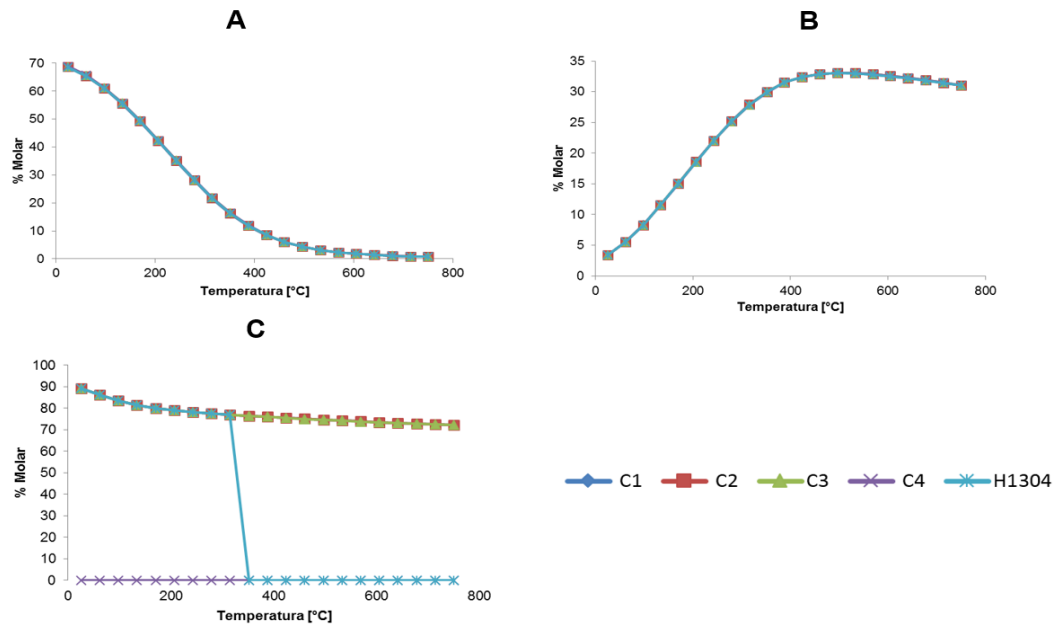
Como se muestra en el análisis ANOVA (Tabla 5) la variable “tipo de mezclas” afecta más el equilibrio de la espinela (Cr_2FeO_4) comparado con la temperatura, esto se da porque en cada mezcla el porcentaje vapor de agua difiere.

3.1.2.3 Formación de FeS y $Fe_{0.877}S$: Las mezclas que presentan H_2S muestran un decrecimiento en la temperatura debido a que el FeS se transforma en pirrotita [$Fe_{0.877}S$] como se puede ver en la Figura 5 (B), por lo que no fue necesario realizar un análisis ANOVA. Cabe destacar el comportamiento de la mezcla H1304 ocurre por la baja composición de H_2S reportada y que es consumida totalmente a los $400^\circ C$ por la relación molar uno a uno. La formación de pirrotita [$Fe_{0.877}S$] (Figura 5 (D)) varía solamente por la temperatura. Este equilibrio tiende a una formación lineal a partir de los $100^\circ C$ lo que es inversamente proporcional a la variación del sulfuro de hierro (II) [FeS].

3.1.3 Simulación termodinámica del equilibrio mezclas - Acero ASTM A 335 (P5). Las mezclas C1-C2-C3-H1304 tienen un comportamiento similar en la formación de productos de corrosión, en donde predominan el Sulfuro de hierro (II) [FeS], magnetita [Fe_3O_4] y óxido de hierro (II) [FeO].

De igual manera, se advierte que la formación de la capa protectora de óxido de cromo (III) $[\text{Cr}_2\text{O}_3]$ sería mínima en el material si se llegase a formar por lo que no se considera relevante ya que el porcentaje de cromo es muy bajo (5%Cr) comparado con un acero inoxidable como el AISI 304 (18%Cr). La comparación de los equilibrios termodinámicos predominantes del acero ASTM A335 (P5) se pueden observar en la Figura 6 mientras que las gráficas de los equilibrios arrojadas por el programa se pueden visualizar en el Anexo L.

Figura 6. Comparación de equilibrios de productos de corrosión formados en el material de estudio (Acero ASTM A335 (P5)): A) Óxido de hierro (II, III) $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$. B) Óxido de hierro (II) $[\text{FeO}]$. C) Sulfuro de hierro $[\text{FeS}]$



3.1.3.1 Formación de Fe_3O_4 Y FeO : La formación del óxido de hierro (II, III) [Fe_3O_4] varía en el material de estudio por la temperatura como lo muestra la Figura 6 (A), así, a mayor temperatura disminuye la formación de este óxido debido a que se transforma en óxido de hierro (II) [FeO] hasta que llega a una temperatura de 400 °C en la cual se mantiene constante como se observa en la Figura 6 (B). Bolívar [3] reportó formación de óxidos de hierro variando la composición molar de oxígeno O_2 , encontrando [Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO] mediante oxidación a alta temperatura con aire.

3.1.3.2 Formación de FeS : En la formación de este producto de corrosión se realiza el mismo análisis que en los productos anteriores y su comportamiento puede observarse en la Figura 6 (C). Debido a que la mezcla C4 no contiene H_2S ésta no se ve afectada en producción de sulfuro de hierro. Caso contrario ocurre en las tres primeras mezclas y la mezcla H1304, donde de nuevo se confirma que la temperatura influye drásticamente en la sulfidación, en el caso de este material de estudio (P5) la producción de FeS es mayor que en el Acero AISI 304 debido a las composiciones de cada acero.

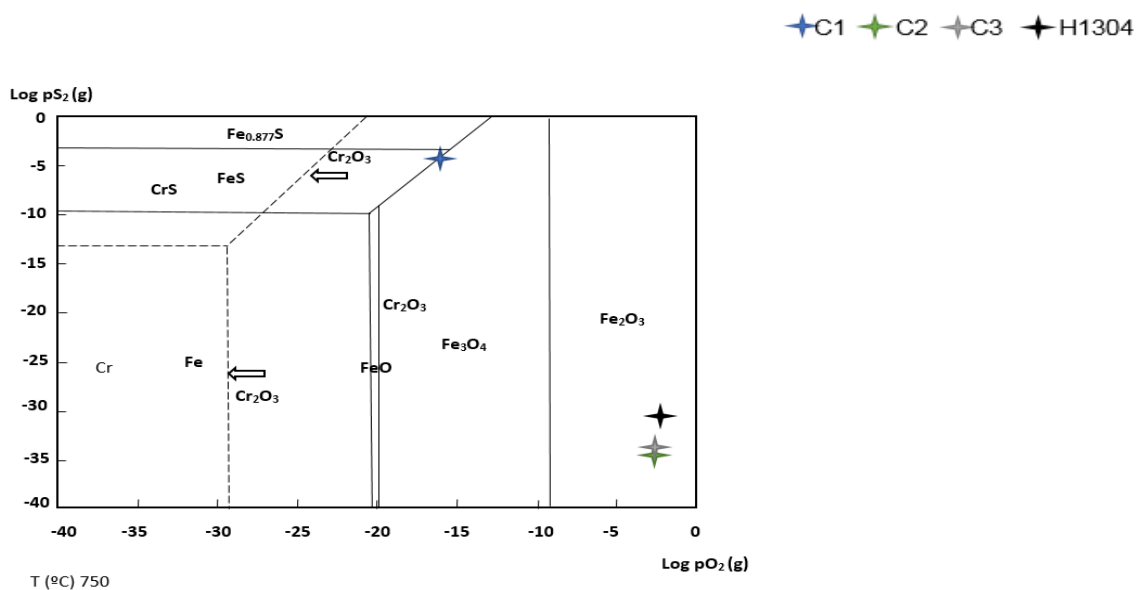
3.1.4 Diagramas de estabilidad de fases (M-S-O) Mezclas (C1, C2, C3, H1304). Se diseñaron diagramas de fase según los resultados de los equilibrios mezcla-material con temperaturas de 350, 550, 650 750 °C. Para la interpretación de estos diagramas se debe conocer el equilibrio de los gases de combustión que se presenta en el Anexo H. Los términos de $\text{Log} P_{\text{S}_2}$ y $\text{Log} P_{\text{O}_2}$ dados por el equilibrio se ajustaron a un modelo matemático que los describe a cualquier temperatura para cada mezcla mediante ajustes de curva. Además, se descartó el cálculo de las presiones parciales de la mezcla C4 por ausencia de azufre. En base a esto se construyó la Tabla 6 que muestra el logaritmo de las presiones parciales de azufre (p_{S_2}) y oxígeno (p_{O_2}). Los datos para construir la Tabla 6 pueden observarse en el Anexo I.

Tabla 6. Logaritmo de las presiones parciales de S₂ Y O₂ de la Mezclas

T °C	C1		C2		C3		H1304	
	Log pO ₂	Log pS ₂	log pO ₂	Log pS ₂	log pO ₂	Log pS ₂	log pO ₂	Log pS ₂
350	-25.7	-5.7	-2.5	-36.0	-2.6	-36.0	-2.4	-36.0
550	-19.3	-5.1	-2.5	-36.0	-2.6	-36.0	-2.2	-36.0
650	-16.9	-4.9	-2.5	-36.0	-2.5	-36.0	-2.1	-34.1
750	-14.9	-4.7	-2.5	-33.0	-2.5	-32.2	-2.2	-30.0

Obtenido los puntos de estabilización de las mezclas (Tabla 6) se construyeron los diagramas de equilibrio con el programa HSC Chemistry (Figura 7 y Anexo M)

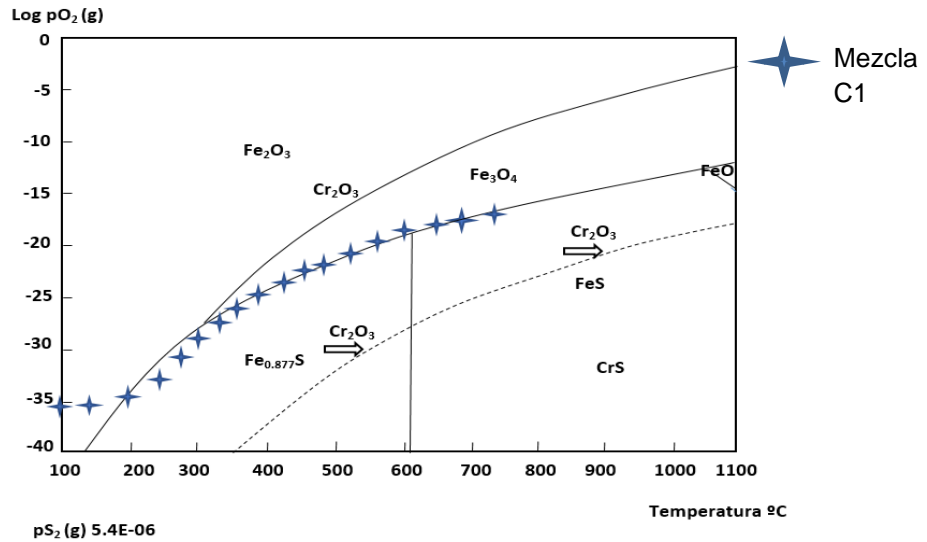
Figura 7 Diagrama isotérmico de estabilidad de fases (M-S-O) 750°C



El diagrama de estabilidad (Figura 7) muestra el comportamiento de las mezclas combustibles utilizadas y los posibles productos de corrosión formados en los aceros de estudio. En donde se observa que la mezcla C1 posee un comportamiento totalmente diferente en la formación de los diferentes productos de corrosión en comparación con las demás mezclas. Los diagramas visualizados en el Anexo M muestran un comportamiento similar al descrito en la Figura 7.

3.1.4.1 Diagramas de estabilidad mezcla C1: El diagrama de fases muestra que la mezcla C1 a 350 °C es estable para las fases Cr_2O_3 , Fe_3O_4 y $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ en la interface gas-metal, pero cuando la temperatura es incrementada hasta 750°C (Figura 7) hay un desplazamiento de la estabilidad del sistema hacia FeS , Cr_2O_3 y Fe_3O_4 . En la Figura 8 se plantea un recorrido para la mezcla C1 variando la temperatura y manteniendo la presión parcial de azufre (S_2) constante; ya que ésta no presenta cambios significativos a lo largo de su trayectoria de operación (Anexo I). El valor de esta presión se calculó hallando el promedio de todas las presiones registradas en la simulación, dando como resultado: $p_{\text{S}_2} = 5.4^{-6}$ atm. El diagrama de fases puede visualizarse en Anexo M (Figura M1).

Figura 8. Diagrama de estabilidad de fases (M-S-O) con presión parcial de azufre constante



El recorrido de la mezcla C1 con sus puntos de estabilización (Figura 8) revela que entre los $100-200^{\circ}C$ es estable en el óxido de hierro (III) [Fe_2O_3] y óxido de cromo (III) [Cr_2O_3]. Entre $200-300^{\circ}C$ hay estabilidad en el óxido de cromo (III) [Cr_2O_3] y en el sulfuro de hierro no estequiométrico [$Fe_{0.877}S$] que puede llegar a presentar sulfidación en el material; por ende, se considera que a partir de esta temperatura el material puede someterse a pruebas experimentales. Finalmente, en el rango de $300-750^{\circ}C$ el equilibrio del sulfuro de hierro [FeS] se estabiliza y muestra la presencia de estabilidad de óxidos de hierro [Fe_3O_4] y óxido de cromo [Cr_2O_3]. Esto confirma lo presentado en los diagramas de estabilidad de la Figura 7 y el Anexo M.

3.1.4.2 Mezcla C2, C3 Y H1304: Se observa en la Figura 7 y el Anexo M que las mezclas al tener baja concentración de azufre (S_2) y alta de oxígeno (O_2) sus puntos de estabilización son el óxido de hierro (III) [Fe_2O_3] y el óxido de cromo (III) [Cr_2O_3] debido a la poca variación en el desplazamiento de los puntos de estabilidad en los cuatro rangos de temperatura estudiados (350, 550, 650, 750 °C). Por lo tanto, se espera en la parte experimental la formación de estos óxidos. Por otro lado, cabe resaltar que no se ve la formación de la espinela [Cr_2FeO_4] ya que no hay manera de obtenerla por medio de diagramas de estabilidad.

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.2.1 Caracterización del acero. La caracterización de los aceros se realiza con el fin de corroborar que las especificaciones ofrecidas por los proveedores sean las correctas. Las composiciones dadas por los proveedores se observan en la Tabla 7.

Tabla 7. Composición de los aceros

Acero	%C	%Mn	%P,S;Max	%Si	%Cr	%Mo	%Ni
P5	0.15	0.30-0.60	0.03	0.50	4.00-6.00	0.45-0.65	0
304	0.08	2	0.05	1	18-20	0	8-10.5

Fuentes: (Sumitec), (Chavéz Sierra, y otros, 2014)

La comprobación de los aceros se realizó mediante un análisis SEM-EDS (Anexo N) en el cual el espectro arrojado evidencia una composición similar a la de la Tabla 7. Se visualizó un alto porcentaje de carbono presentado en los espectros debido a la manipulación de los materiales.

3.2.2 Análisis metalográfico de los aceros AISI 304 y ASTM A335 (P5). Se realizó una caracterización Metalográfica de los materiales para determinar cambios micro-estructurales mediante micrografías ópticas a dos muestras de cada material, una sin exposición a los gases de combustión (Anexo O) y otra con el mayor tiempo de exposición (Figura 9).

Figura 9. Microscopia óptica 500 x de los aceros con un tiempo de exposición de 1500 h. A) AISI 304. B) ASTM A335 (P5)

A

B

Fuente: Planta de aceros, Universidad Industrial de Santander
Equipo: Microscopio óptico Olympus GX 71

La microestructura obtenida en el acero AISI 304 sin exposición (Anexo O (Figura O1)) presenta una estructura austenítica de diferente tamaño de grano y forma poligonal, la cual ofrece propiedades mecánicas al acero para soportar altas temperaturas; esto se evidencia en el cambio de estructura al ser sometido a 750°C y 1500 horas de exposición (Figura 9 (A)), aparece el fenómeno de crecimiento de granos debido a la reducción en el área de los límites de éstos por lo que el material toma una forma más compacta; también, se visualiza la precipitación de carburos



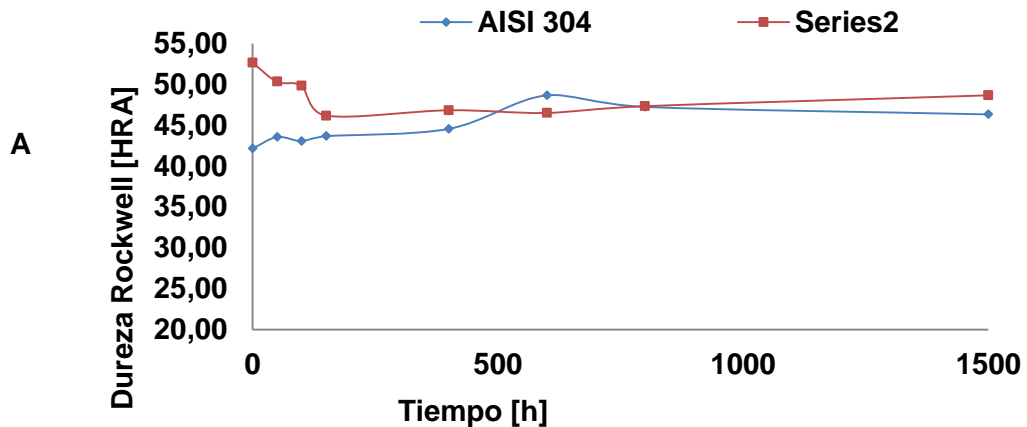
en los bordes de grano el cual implica corrosión inter-granular. También se identifica la deformación plástica y recristalización del material conocido como maclas (Anexo O (Figura O1)) que luego

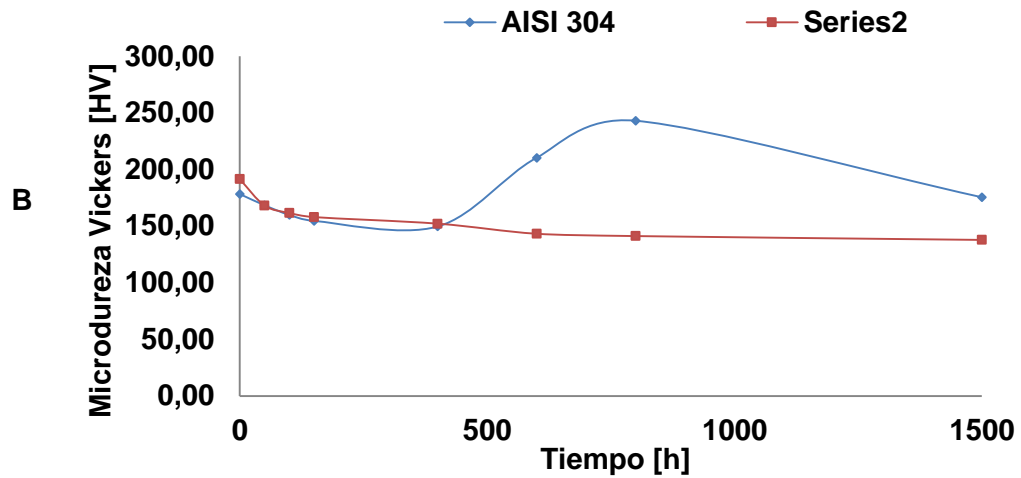
desaparecen por el tratamiento térmico al que fue sometido el material como se visualiza en la Figura 9 (A)

El acero ASTM A 335 (P5) sin exposición presenta una matriz ferrítica con una estructura martensítica. Al someter este acero a 750 °C y 1500 horas de exposición a gases de combustión (Figura 9 (B)) se observa un comportamiento similar pero en proporciones más bajas de crecimiento de grano que la mostrada por el acero AISI 304. Además, se evidencia una mayor precipitación de carburos en los bordes de grano debido a que el material no posee suficiente cromo para formar la capa pasiva de óxido que le protegería. La microscopía óptica del acero ASTM A335 (P5) sin exposición puede visualizarse en el Anexo O (Figura O2).

3.2.3 Dureza Vickers y Rockwell. Los datos obtenidos de dureza arrojados por los equipos se encuentran en el Anexo P, a partir de estos se construye la Figura 10.

Figura 10. A) Dureza vs tiempo B) Micro-dureza vs tiempo

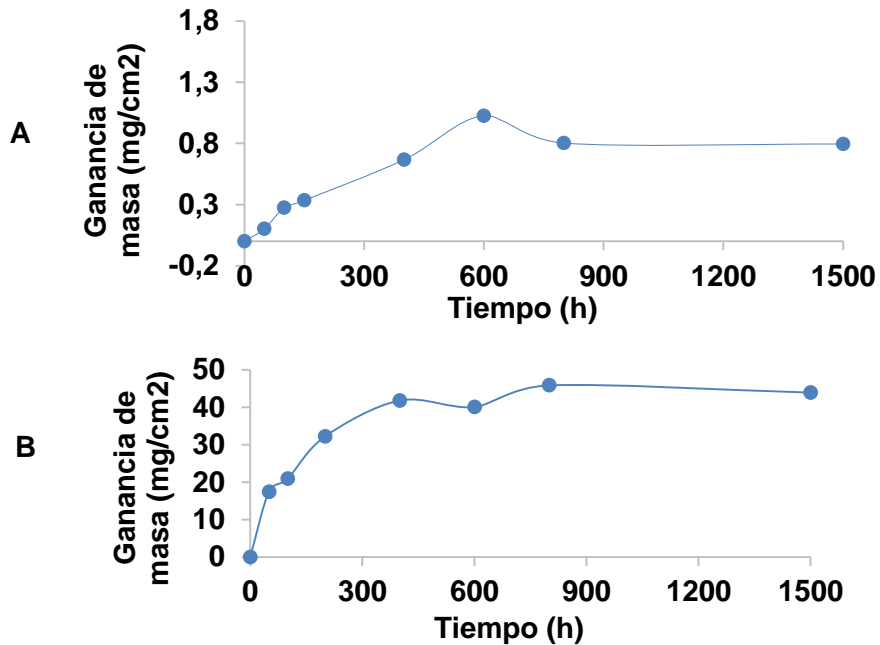




La dureza y micro-dureza (Figura 10) presenta leves variaciones por el tiempo de exposición y debido al aumento de temperatura se logra visualizar que el material tiende a aumentar (AISI 304) o disminuir (ASTM A335 (P5)) su dureza por las condiciones del tratamiento térmico al que se expuso. Una justificación de esto se da al observar la microscopía de la Figura 9 en donde el material al disminuir su tamaño de grano y ser más compacto genera cambios en su dureza.

3.2.4 Comportamiento cinético de los aceros expuestos a gases de combustión en el horno H1304. Los datos de variación de masa con respecto a los siete tiempos seleccionados para los cupones del acero inoxidable AISI 304 y el acero ASTM A 335 (P5) expuestos a gases de combustión del horno H1304 se pueden observar en el Anexo F, con estos datos se construyó la Figura 11.

Figura 11. Ganancia de masa vs tiempo A) acero inoxidable AISI 304 B) Acero ASTM A 335 (P5)



En la Figura 11 se aprecia la variación de la ganancia de masa vs tiempo de exposición de las probetas de los acero AISI 304 y ASTM A 335 (P5) en donde ésta describe la ley de crecimiento parabólico demostrando éste comportamiento característico cuando se generan capas de óxidos protectores de alta estabilidad termodinámica sobre la superficie metálica del acero [12]; así mismo, se denota que ocurren dos procesos simultáneos como son la oxidación y la posible carburación al exponer los cupones metálicos a un ambiente carburante-oxidante, como lo visualizó Serna[12] en sus curvas de ganancia de masa.

El comportamiento parabólico de los aceros AISI 304 y ASTM A 335 (P5) es poco uniforme, la etapa inicial se caracteriza por obedecer un régimen transitorio que corresponde a la nucleación y una rápida formación de óxidos compuesta por los elementos más activos con el oxígeno [12] así como la incorporación de carbono que se difunde hasta llegar a un estado de estabilización a partir de las 800 horas

para el acero AISI 304 y de 400 horas para el acero ASTM A335. En el acero ASTM A335 P5 en la Figura 11 (B) se observa una mayor ganancia de masa comparado con el acero AISI 304, esto es debido a la no formación de una capa protectora de cromo como se detalla en el análisis SEM de la Figura 17, la falta de esta capa hace que el material tienda a la formación de óxidos de hierro los cuales se forman rápidamente al contacto con los gases de combustión. La estabilización del acero ASTM A335 (P5) puede deberse a que algún óxido de hierro de los obtenidos mediante el DRX (Tabla 10) estaría actuando como capa pasivante o protectora. Para determinar la cinética de crecimiento se utilizó el parámetro K_p que lo describe la Ecuación 6. Como se observa en la Tabla 8 el acero ASTM A 335 presenta un valor de constante de crecimiento K_p mayor que la del acero AISI 304, lo que indica que tiende a una mayor velocidad de corrosión.

$$K_p = \frac{\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2}{2 \cdot t} \quad [mg^2 * cm^{-4} * s^{-1}] \quad \text{Ecuación 6.}$$

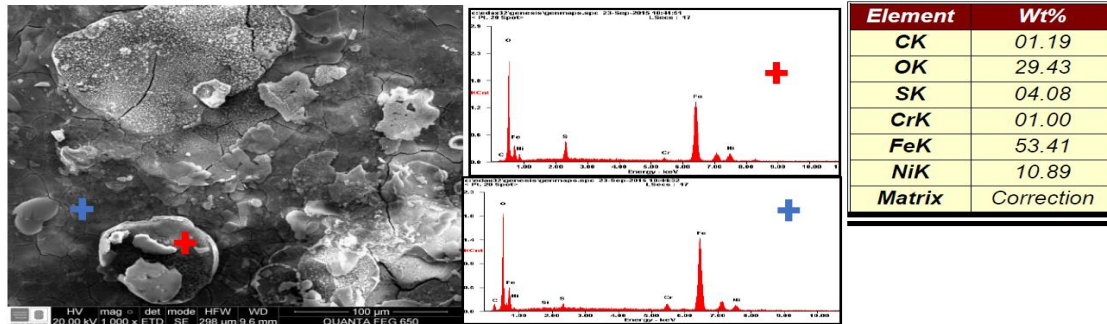
Tabla 8. Valores de la constante de crecimiento obtenidas de los aceros expuestos a los gases de combustión

Material	K_p
ASTM A 335 (P5)	6.27×10^{-4}
AISI 304	1.15×10^{-7}

3.2.5 Resultados de las técnicas de caracterización

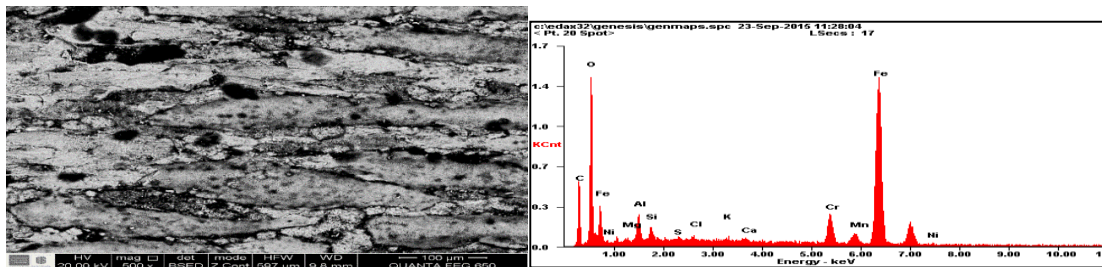
3.2.5.1 Microscopia electrónica de barrido SEM-EDS: En esta prueba se observó la superficie y la formación de capa mediante un corte transversal. La superficie de los cupones revela la formación de óxidos, presencia de carbono y sulfuros debido a la variabilidad de la composición del combustible se encontró en la muestra expuesta a 800 horas una concentración considerable de azufre (Figura 12).

Figura 12. SEM-EDS de la muestra de acero AISI 304 expuesto a los gases de combustión durante 800 horas. 1000 x.



En el espectro de color rojo se observa una zona con una concentración de azufre la que indica la sulfidación localizada. En general se encuentra lo visto en la sección azul en donde predomina la formación de óxidos. Estos óxidos también se observaron en otros cupones como por ejemplo en el de mayor tiempo de exposición (Figura 13).

Figura 13. SEM-EDS de la muestra de acero AISI 304 expuesto a los gases de combustión Tiempo de exposición: 1500h. 500 x



Los espectros obtenidos (Figura 13) y Anexo Q son similares en cuanto los compuestos generados. El cupón con exposición de 1500 h registra una mayor concentración de carbono debido a la estabilización de las capas de óxidos del

material y a la disminución de la presión parcial de oxígeno dada por la incorporación de carbono libre en la interfaz.

Por otro lado, para las muestras expuestas a 400 y 1500 horas se observó mediante un corte en la parte transversal la formación de dos capas. Desde las 400 horas (Figura 14) se evidencia la formación de estas dos capas, por medio de los espectros se da la caracterización a la capa interna como un óxido de cromo generado para la autoprotección del metal y a la capa externa como un óxido de hierro, donde ambos están en proceso de estabilización. Luego de 1500 horas de exposición (Figura 15) existe el mismo comportamiento de las dos capas, pero se alcanza a visualizar una formación no uniforme entre ellas, la cual es la formación de un sulfuro en la interfaz de dos capas.

Figura 14. SEM-EDS para la formación de capas de la muestra de acero AISI 304 expuesta a 400 horas. 10000 x.

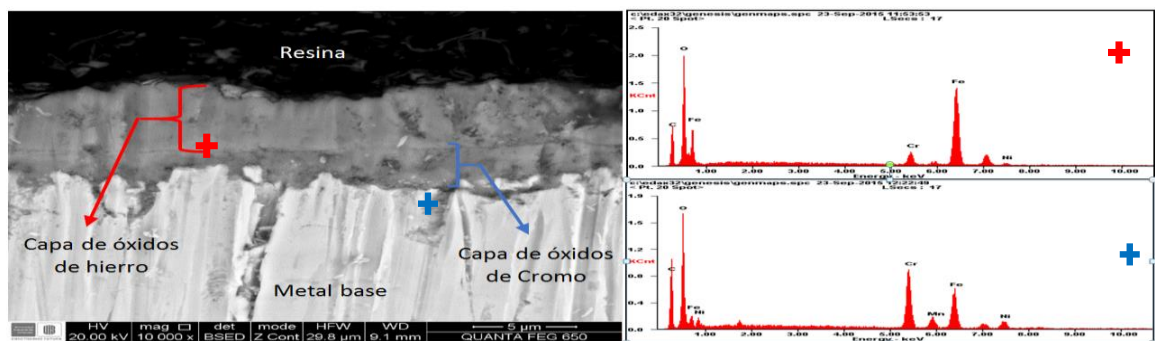
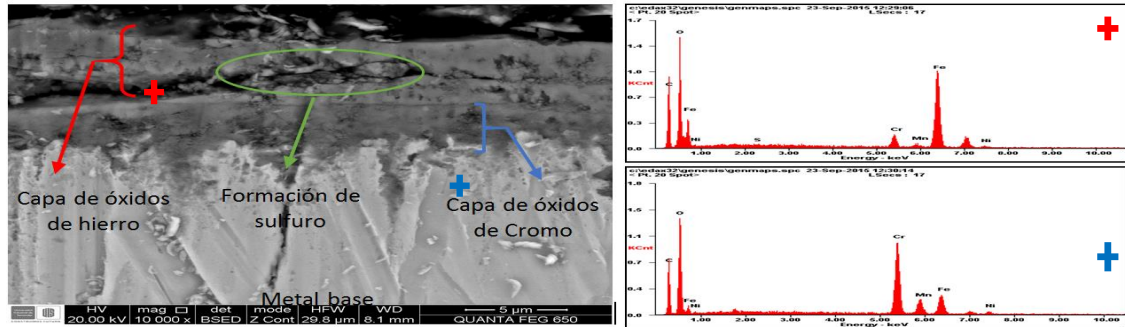


Figura 15. SEM-EDS para la formación de capas de la muestra de acero AISI 304 expuesta a 1500 horas. 10000 x.



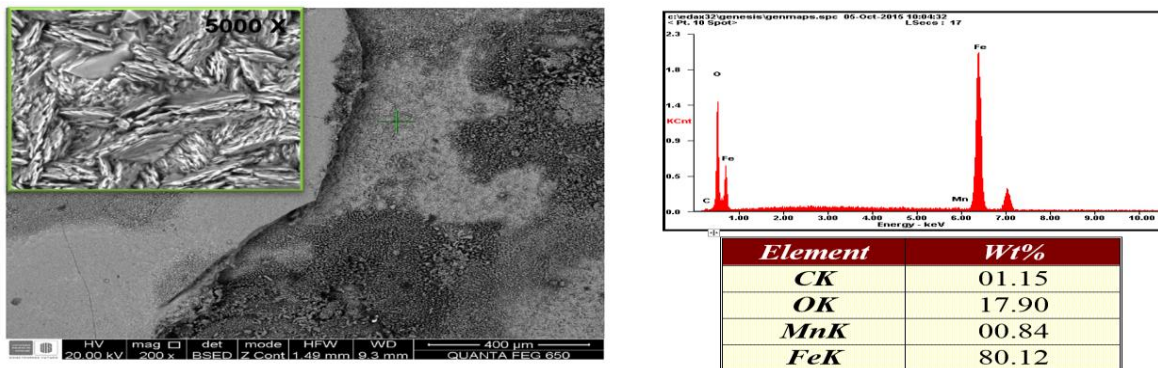
El aumento en el porcentaje de carbono es otro aspecto importante evidenciado en la Tabla 9, el cual es el responsable de la formación de posibles carburos en el material. Además, en la Tabla 9 se muestra las composiciones de las capas de óxidos formados en donde se establece que la capa interna siempre tiende a un mayor porcentaje de cromo que de hierro y la externa un mayor porcentaje de hierro que de cromo, las dos con alto contenido de carbono y oxígeno.

Tabla 9. Porcentaje en peso de los elementos que conforman las diferentes capas del acero inoxidable AISI 304 a los diferentes tiempos de exposición.

Elemento	Wt %					
	400 h		800 h		1500h	
	Capa interna	Capa externa	Capa interna	Capa externa	Capa interna	Capa externa
C	24.34	18.57	22.63	23.09	23.29	25.96
O	25.53	25.96	26.12	25.98	25.39	25.59
Cr	20.76	4.54	28.64	3.91	31.18	4.18
Mn	1.57	0	3.15	0.49	3.55	0.81
Fe	20.83	49.27	16.43	45.06	13.95	42.09
Ni	6.97	1.66	3.03	1.46	2.64	1.24

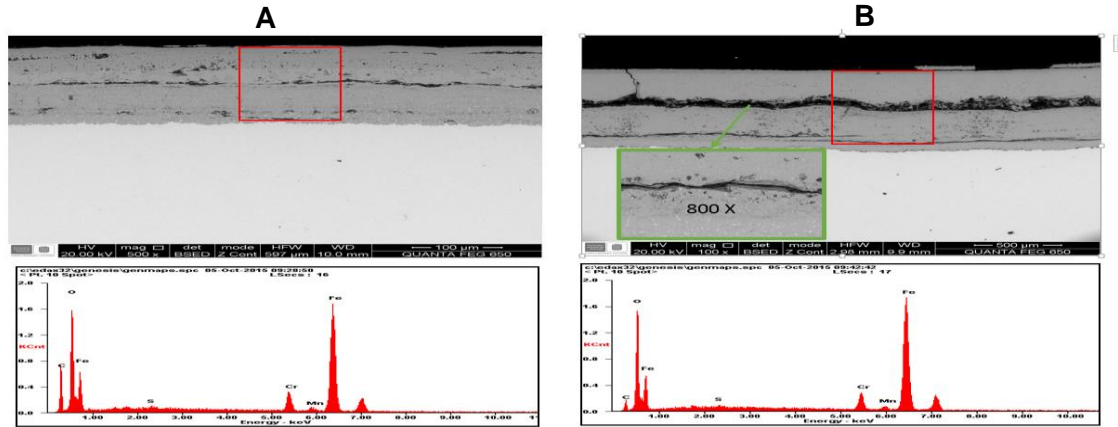
Para el acero ASTM A 335 (P5) se realizó el mismo procedimiento por la técnica SEM-EDS para observar la parte superficial y transversal de los cupones expuestos a los gases de combustión del horno. En la parte superficial se visualizó uniformidad en la capa de óxido de los cupones expuestos a 800 horas (Figura 16) y a diferencia de los del acero AISI 304 no se encontraron concentraciones significantes de azufre ni bajas concentraciones de carbono dado que esta parte solo presenta óxidos de hierro. A 400 horas de exposición (Anexo Q (Figura Q4)) se encontró que las composiciones eran similares a lo observado en la Figura 16.

Figura 16. SEM-EDS de la muestra de Acero ASTM A 335 (P5) expuesto a los gases de combustión durante 800 horas. 200 x



En la parte transversal se analizaron las muestras expuestas a 50 y 800 horas, y se evidenció que a diferencia del acero inoxidable AISI 304 solo se desarrolló una capa (Figura 17). Los espectros de dicha figura son muy similares, donde las composiciones no varían de la capa, por lo que se puede establecer como un óxido de hierro.

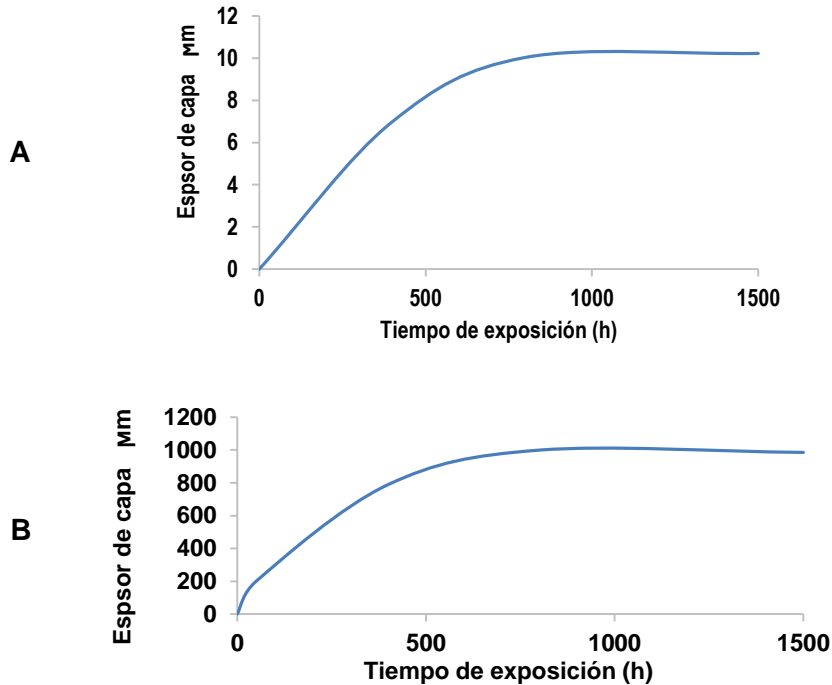
Figura 17. SEM-EDS de la muestra de Acero ASTM A 335 (P5) expuesto a los gases de combustión durante A) 50 horas 500x B) 800 horas 100x



Aunque a simple vista se visualiza la formación de varias capas, al realizar un análisis EDS a lo largo de éstas (Anexo S) el espectro evidencia que las composiciones no varían, concluyendo así que se trata de una sola capa que se fue fracturando con el aumento del tiempo de exposición (Figura 17 (B)). Un aspecto muy importante que arrojó el análisis SEM-EDS del acero ASTM A 335 (P5) fue la no formación de la capa protectora de óxido de cromo (Cr_2O_3) a pesar de su contenido inicial de cromo (5%Cr), la no formación de esta capa también se registró en los resultados del equilibrio termodinámico de los gases de combustión y el material debido a su bajo porcentaje de cromo.

Se realizó la medición de crecimiento de capa de los aceros mediante SEM como se observa en el Anexo R y con los datos obtenidos se realizó la Figura 18.

Figura 18. Espesor de capa vs tiempo de exposición A) Acero AISI 304 B) Acero ASTM A 335 (P5)



En el acero AISI 304 se observó un crecimiento hasta las 800 horas llegando a un espesor de capa máximo de 10 micrómetros para luego alcanzar la estabilización (Figura 18 (A)), mientras tanto el acero ASTM A 335 (P5) al alcanzar las 500 horas su capa dejó de crecer estabilizándose con un espesor de 950 micrómetros. El crecimiento de las capas de los materiales tuvo un comportamiento similar a la cinética, dado que se esperaba que el acero ASTM A 335 (P5) al tener mayor ganancia de masa generara una capa más grande que la del acero AISI 304.

3.2.5.2 Difracción de rayos X: Mediante esta técnica se caracterizaron las estructuras cristalinas según un análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras y se comparó el perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD) (Anexo T) encontrando las fases descritas en la Tabla 10.

Tabla 10. Análisis de fases cristalinas

Cristalinos		AISI 304	ASTM A335 (P5)
Fase	Nombre		
Fe ₂ O ₃	Hematita	✓	✓
Fe ₂ O ₃	Magnetita	✓	✗
Cr ₂ Ni ₃	Cromo Níquel	✓	✗
Fe-Cr	Hierro Cromo	✓	✓
Fe	Hierro	✓	✓
Fe ₂ O ₃	Óxido de Hierro	✓	✗
Fe ₃ O ₄	Magnetita	✗	✓
Fe _{0.9630} O	Wplustita	✗	✓
Fe _{0.9712} O	Wplustita	✗	✓
Fe _{2.932} O ₄	Óxido de hierro	✗	✓
FeO	Wuestita	✗	✓

Fuente. Laboratorio de Rayos-X, Parque Tecnológico UIS-Guatiguará
Equipo. Difractómetro de rayos X, marca BRUKER, modelo D8 DISCOVER, geometría DaVinci.

A partir de la Tabla 10 se puede confirmar la presencia de los óxidos en fase cristalina Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe_{0.9630}O, Fe_{0.9712}O, Fe_{2.932}O₄ y FeO en el acero ASTM A335 (P5) como también de Fe₂O₃ en el acero AISI 304. Cabe destacar, que en el acero AISI 304 no hay presencia de Cr₂O₃ debido a que el análisis se realizó en la parte superficial del material.

Este análisis es complementario a lo descrito en los resultados arrojados por SEM-EDS en donde se caracteriza las capas de óxidos formadas.

4. CONCLUSIONES

La variabilidad de las mezclas utilizadas en hornos de industrias petroquímicas combinado con procesos a altas temperaturas produce daños en la integridad de los materiales, debido a que estas mezclas pueden contener trazas de H_2S y con esto puede presentar sulfidación localizada como se observó en las Figuras 12 y 15.

El fenómeno de sulfidación se lleva a cabo si la temperatura está entre 250°C hasta 750°C (Figura 8) combinada con mezclas combustibles de composición molar mayor a 3% de H_2S , como en el caso presentado por la mezcla C1 reportado en la simulación.

La caracterización de formación de fases cristalinas confirmó la variabilidad de las mezclas de líneas combustibles, mostrando que los óxidos encontrados en la parte experimental se ajustan a los óxidos obtenidos en la simulación tanto en el equilibrio termodinámico como en los diagramas de estabilidad (M-S-O). Debido a esto, al realizar investigaciones futuras no es recomendable trabajar con solo un análisis de mezcla.

En el acero inoxidable AISI 304 se encontró una mayor resistencia a la corrosión debido a que su equilibrio tiende a la formación de Cr_2O_3 para las mezclas utilizadas. El óxido de cromo generalmente se comporta como una capa protectora, experimentalmente se formó dicha capa en este acero mientras que en el acero ASTM A 335 P5 no hubo formación de ésta debido al mayor porcentaje de cromo que tiene el acero inoxidable. Por otro lado, el acero ASTM A 335 (P5) en su equilibrio tiende a la formación de óxidos de hierro (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) los cuales también fueron encontrados mediante la técnica de difracción de rayos x.

La cinética descrita por los aceros en pruebas experimentales obedeció a una ley parabólica debido a la estabilidad de las capas de óxidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. Cala Parra, Oscar Mauricio. 2014. trabajo de grado magister - determinación de un índice de eficiencia energética para los procesos de combustión de los gases de refinería . bucaramanga : s.n., 2014.

[2] Norma API 573 “Inspection of Fired Boilers and Heaters”. American Petroleum Institute.

[3] Bolivar, Osorio Francisco javier. 2007. evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de al, si y de a1 modificado con si y hf depositados mediante cvd-fbr sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12% cr),. madrid : s.n., 2007.

[4] Lai, Y G. 1990. High Temperature Corrosion of Engineering Alloys. United States Of America : s.n., 1990. pág. pp 230.

[5] Bradford, S A. 1994. , in High temperature corrosion. 1994. págs. 62-76

[6] Schütze, M. 1997Protective Oxide Scales and Their Breakdown. New York : Holmes D.R., 1997

[7] G, W, Meetham V.D. 2000. Materials for High Temperature. Berlín : s.n., 2000.

[8] Trethewey, J.C. (s.f.). Corrosion for science and engineering . London : s.n. 2 edición.

[9] Arroyo R. M., Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2002).

- [10] Moreno Téllez, Carlos Mauricio. 2002. sulfidación de la aleación Fe-Cr-1Mo Modificada en ambientes reductores con hidrocarburos a alta temperatura. Bucaramanga : s.n., 2002.
- [11] ASTM G-1. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International. American Society for Testing and Materials. 2011
- [12] Serna Gil, José Aníbal. 2003. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander
- [13] ASTM E-407. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International. American Society for Testing and Materials. 2007
- [14] Wood, R.L Pickett and W.D. 1934. Trans. Am. Soc me, 22, 347. 1934
- [15] SUMITEC. Suministros S.A. (s.f.). Acero inoxidable AISI 304. Costa Rica. Obtenido de www.sumiteccr.com
- [16] Chávez Siera, L. A., & Sánchez Jiménez, D. J. (2014). Influencia de la temperatura, concentración y velocidad de flujo en la corrosión por ácidos nafténicos de un acero ASTM A335 (P5). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander

BIBLIOGRAFÍA

Álvarez Cortes, Eivin Amaury, & Infanzón Cárdenas, Danaies de Jesús. (2009). Oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A 335 P92 a alta temperatura. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Aroyo, R. (2002). Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.

Barbado Lucio, I., & Matos Tamayo, R. (2004). Corrosión en generadores de vapor en la refinería "Hermanos Díaz". XXIV(1).

Bolivar Osorio, F. J. (2007). Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de al, si y de a1 modificado con si y hf depositados mediante cvd-fbr sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12% cr),. madrid.

Bradford, S. A. (1994). , in High temperature corrosion.

Cala Parra, O. M. (2014). Trabajo de grado magister - determinación de un índice de eficiencia energética para los procesos de combustión de los gases de refinería. Bucaramanga.

Castrejon, J., Serna, S., Wong-Moreno, A., Fragiell, A., & López-López, D. (2006). Study of the degradation of power generation combustion components at elevated temperature. A 415.

Chávez Siera, L. A., & Sánchez Jiménez, D. J. (2014). Influencia de la temperatura, concentración y velocidad de flujo en la corrosión por ácidos nafténicos de un acero ASTM A335 (P5). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Cross, A. (2002). Evaluate temperature gradients in fired heaters.

Duporté, M. R. (2004). Efectos de los gases producto de la combustión en los generadores de vapor. XXV(1).

G, W. M. (2000). Materials for High Temperature. Berlín.

Huntz, A., Reckmann, A., Haut, C., Sévérac, C., Herbst, M., Resendec, F., & Sabioni, A. (2007). Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. A 447.

John, R., Pelton, A., Young, A., Thompson, W., Wright, I., & Besmann, T. (202). Corrosion of Metals in hot corrosive gases. Advanced materials & processes.

Karimi, N., Riffard, F., Rabaste, F., Perrier, S., Cueff, R., Issartel, C., & Buscail, H. (2007). Characterization of the oxides formed at 1000°C on the AISI 304 stainless steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. 254.

Klein Cornelis, C. S. (2006). Manual mineralogía. I (21 ed.).

Lai, Y. G. (1990). High Temperature Corrosion of Engineering Alloys. United States Of America.

Montes Rodríguez, M. d. (2008). Oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias base cobre. México D.F.: Instituto Politécnico Nacional.

Moreno Franco, J. D. (2007). Evaluación y comparación del desgaste corrosivo a altas temperaturas en los aceros inoxidables austeníticos AISI-SAE 304H, AISI-SAE 326L y acero al carbono 1020.

Moreno Téllez, C. M. (2002). sulfidación de la aleación Fe-Cr-1Mo Modificada en ambientes reductores con hidrocarburos a alta temperatura. Bucaramanga, Santander, Colombia . Recuperado el 2014

Niu, Y., & Gesmundo, F. (2001). An approximate analysis of the external oxidation of ternary alloys forming insoluble oxides. I: High oxidant pressures. 56(5/6).

Norling, R., & Olefjord, I. (2003). Erosion-Corrosion of Fe-and Ni-based alloys at 550°C. 254.

Peña-Ballesteros, D., Vásquez-Quintero, C., Laverde-Cataño, D., & Serna G., A. (2012). Corrosión a temperatura alta de acero ferítico 9Cr-1Mo modificado P91 en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. 48(2).

Pérez, F., Pedraza, F., Hierro, M., Balmain, J., & Bonnet, G. (2002). Comparison of the High-Temperature oxidation of uncoated and CVD-FBR aluminized AISI-304 stainless steel. 58.

Pikoñ, K. (2003). Environmental impact of combustion. Applied Energy(75).

Pillis, M., & Ramanathan, L. (2006). Effect of alloying additions and preoxidation on high temperature sulphidation resistance of iron-chromium alloys. 22(2).

Rohr, V., Donchev, A., Schütze, M., Milewska, A., & Pérez, F. (2005). Diffusion coatings for high temperature corrosion protection of 9-12%Cr steels. 40(3).

Saéñz Palencia, L., Avendaño, Y., & Blanco, K. (2007). Evaluación microestructural del acero inoxidable austenítico AISI 304 sometido a ensayos Creep. 14(2).

Schütze, M. (1997). Protective Oxide Scales and Their Breakdown.

Serna Gil, J. A. (2003). Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

SUMITEC. Suministros Técnicos S.A. (s.f.). Acero inoxidable AISI 304. Costa Rica. Obtenido de www.sumiteccr.com

Tavares, S., Cindra Fonseca, M., Maia, A., & De Lima-Neto, P. (2003). Influence of the starting condition on the kinetics of sensitization and loss of toughness in an AISI 304 steel. 38.

Terry, B., Wright, J., & Hall, D. (1989). A model for prediction of carburization in steels for ethylene production furnaces. 29(6).

Trethewey, J. (. (s.f.). Corrosion for science and engineering . London.

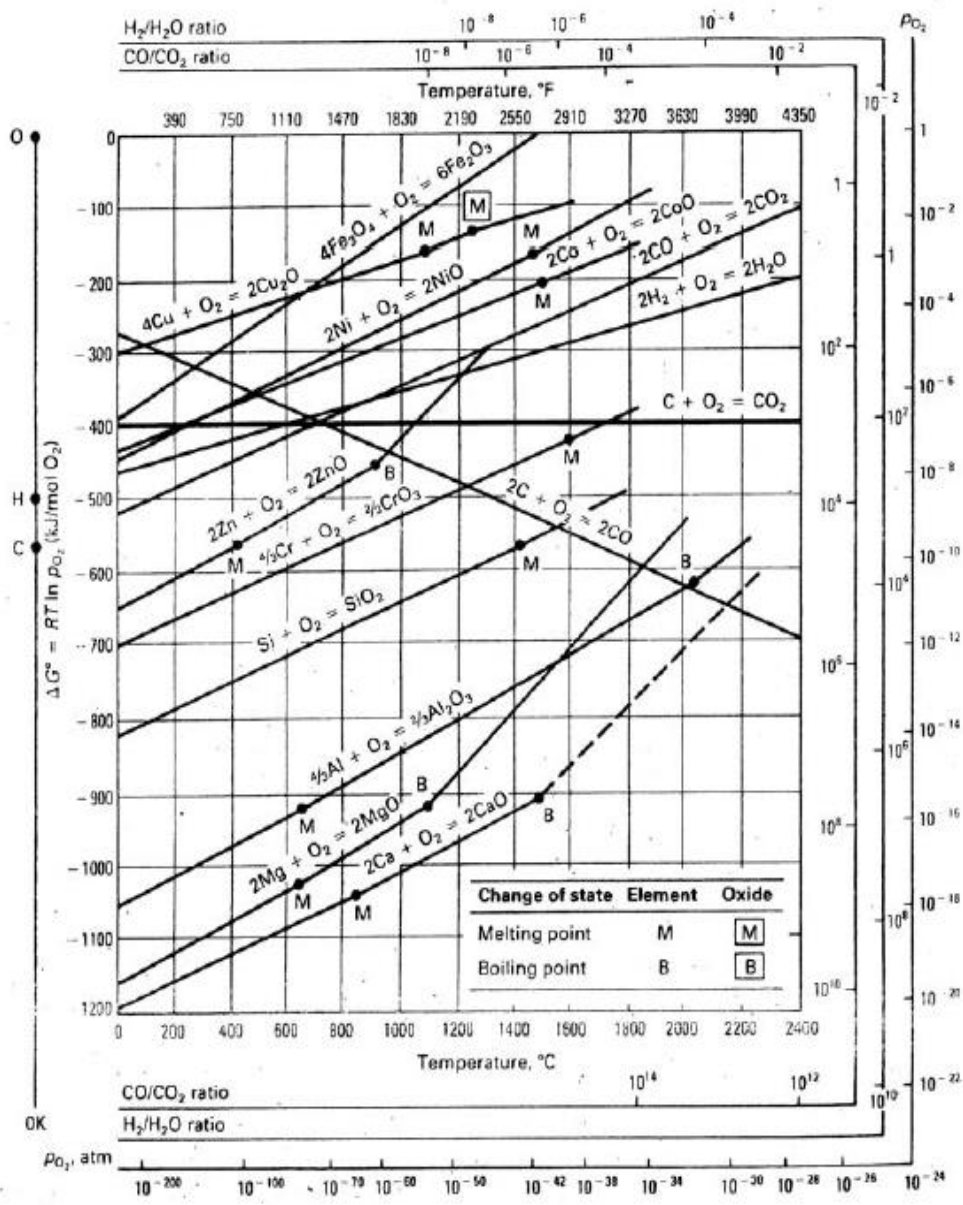
Tristancho, J., Vásquez, C., & Peña, D. (2007). Estudio de la corrosión en caliente de la aleación AISI-SAE 304H, mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). 74(153).

Wood, R. P. (1934). Trans. Am. Soc me, 22, 347.

Zhang, J., Boddington, K., & Young, D. (2008). Oxidation, carburisation and metal dusting of 304 stainless steel in CO/CO₂ and CO/H₂/H₂O gas mixtures. 50.


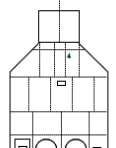
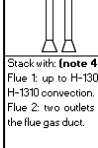
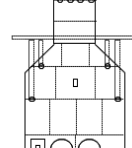
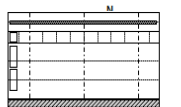
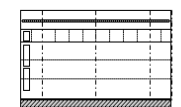
ANEXOS

ANEXO A. Diagrama de Ellingham/Richardson para algunos óxidos de importancia en la oxidación de metales y aleaciones a alta temperatura



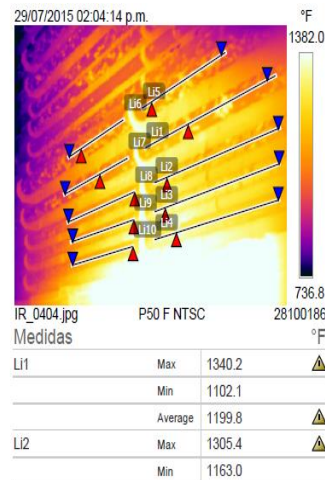
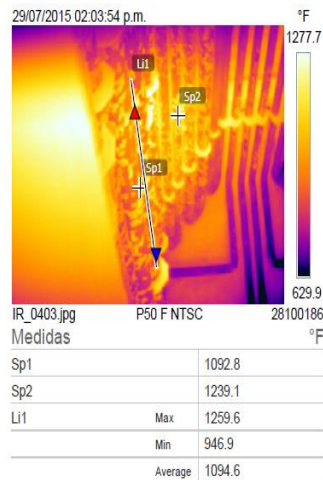
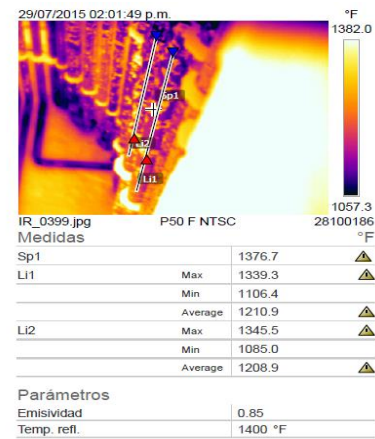
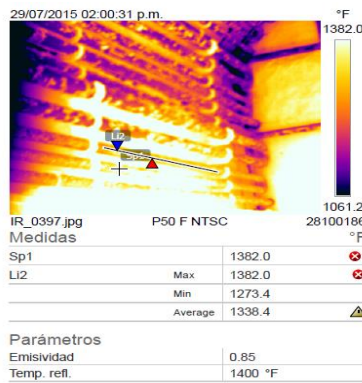
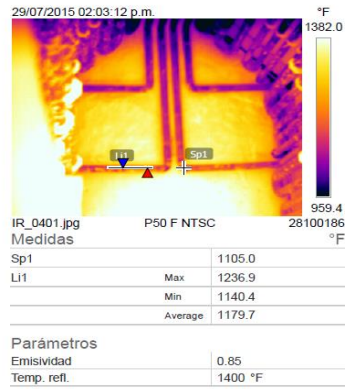
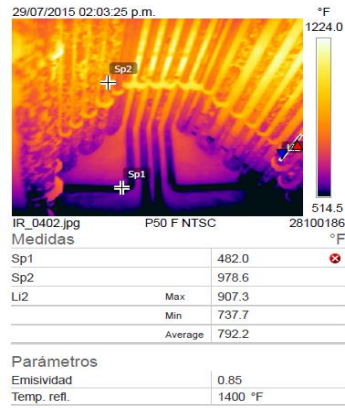
Fuente: (Lai, 1990)

ANEXO B. Horno H1304 de la refinera de Barrancabermeja

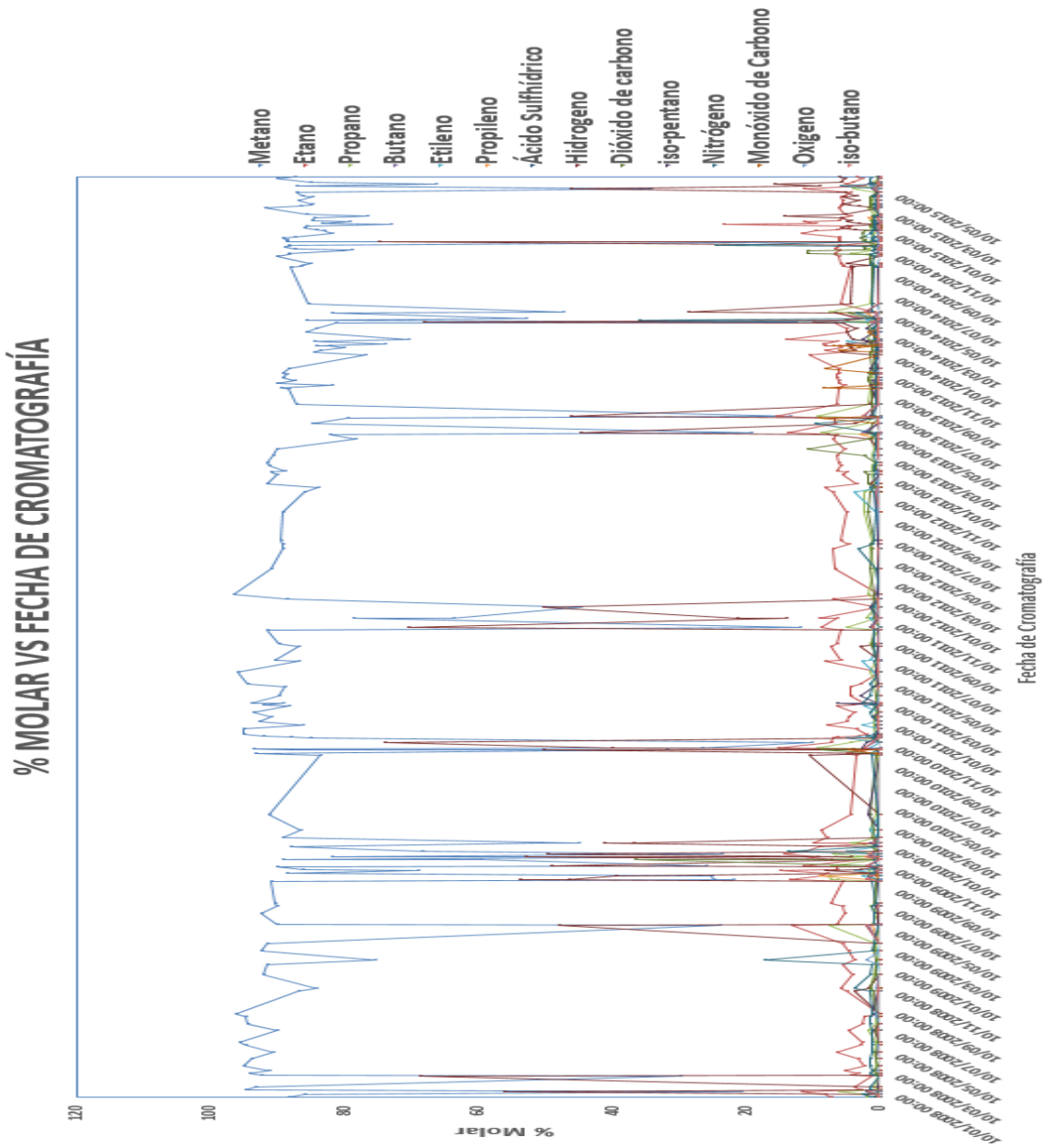
		DATA SHEET FOR FURNACE						
PLANT		AROMATICS						
UNIT	U-1300	EQUIPMENT	FIRE HEATER	TAG	H-1304	SERVICE	REACTOR CHARGE HEATER	
PROCESS DATA								
HEATER SECTION		RADIANT						
FLUID	HC + H2							
FLOW RATE	172486 lb/h							
ALLOWABLE PRESSURE DROP	45 psi							
INLET CONDITIONS								
LIQUID FLOW RATE								
VAPOR FLOW	172486 lb/h							
TEMPERATURE	888 F							
PRESSURE	390 psig							
LIQUID DENSITY								
OUTLET CONDITIONS								
LIQUID FLOW RATE								
VAPOR FLOW	172486 lb/h							
TEMPERATURE	390 F							
PRESSURE	362.4 psig							
LIQUID DENSITY								
COMBUSTION DESIGN CONDITIONS								
TYPE OF FUEL	Fuel gas							
EXCESS AIR	10%							
CALCULATED HEAT RELEASE	30.97 MMb/h							
GUARANTEED FUEL EFFICIENCY (LHV)								
FLUE GAS TEMPERATURE	1630 F							
FLUE GAS QUANTITY	28891 lb/h							
DRAWING RERUN COLUMN REBOILER								
SOUTH WALL		STACK		NORTH WALL				
								
Convection Wall: 5" - 1.2.4 - L.H.V 6 CORAL 80 y) CORAL 50 + CORAL 80. Anchor material: stainless steel. Casing temperature: 170 F. Casing thickness: 3/16".		Stack with: (note 4) Flue 1: up to H-1309/H-1310 convection. Flue 2: two outlets to the flue gas duct.		Radiant Unprotected wall: 5" - 1.2.4.L.H.V 6 CORAL 80 Anchor material: stainless steel. Casing temperature: 200 F. Casing thickness: 3/16".				
EAST WALL		WEST WALL						
								
Radiant Protected wall: 5" - 1.2.4.L.H.V 6 CORAL 80 Anchor material: stainless steel. Casing temperature: 190 F. Casing thickness: 3/16". Lateral wall internal (W-E) firebrick		Radiant Floor: 5" - 1.2.4.L.H.V 6 CORAL 80 and 2.5" HDFB are reused. Casing temperature: 200 F. Casing thickness: 3/16". Radiant Arch: 5" - 1.2.4.L.H.V 6 CORAL 80. Casing temperature: 190 F.						
MECHANICAL DESIGN CONDITIONS								
HEATER SECTION		RADIANT		RADIANT		RADIANT		
DESIGN PRESSURE		420 psig						
DESIGN FLUID TEMPERATURE		1010 F						
CORROSION ALLOWANCE		3/32"	3/32"	3/32"	3/32"			
HYDROSTATIC TEST PRESSURE		696.1 psig	696.1 psig	696.1 psig	696.1 psig			
WELDS HEAT TREATMENT		si	si	si	si			
% OF WELDS FULLY RADIOGRAPHED		100%	100%	100%	100%			
COIL ARRANGEMENT								
# OF FLOW PASSES		6	6	6	6			
# OF TUBE PER ROW		12	6	6	18			
# OF BARE TUBE		33	to suit	to suit	33			
OVERALL TUBE LENGTH		34' 3/5"	34' 3/5"	34' 3/5"	34' 3/5"			
EFFECTIVE TUBE LENGTH		34' 3/5"	34' 3/5"	34' 3/5"	34' 3/5"			
TUBES								
ORIENTATION		horizontal	horizontal	horizontal	horizontal			
MATERIAL		2 1/4 Cr-1Mo	2 1/4 Cr-1Mo	2 1/4 Cr-1Mo	2 1/4 Cr-1Mo			
SPECIFICATION		A335 P22	A335 P22	A335 P22	A335 P22			
OUTSIDE DIAMETER		4.315"	4.315"	4.315"	4.315" (note 2)			
WALL THICKNESS		0.337"	0.432"	0.375"	0.337" (note 2)			
MAX. TUBE WALL TEMPERATURE		1043 F	1043 F	1043 F	1043 F			
DESIGN BASIC FOR TUBE THICKNESS		API 530	API 530	API 530	API 530			
RETURN BENDS OR PLUG-HEADERS								
TYPE	bend+elbows	bend	bend	bend	bend			
LOCATION	firebox	firebox	firebox	firebox	firebox			
MATERIAL SPECIFICATION	2 1/4 Cr-1Mo A234 WP22	2 1/4 Cr-1Mo A234 WP22	2 1/4 Cr-1Mo A234 WP22	2 1/4 Cr-1Mo A234 WP22	2 1/4 Cr-1Mo A234 WP22			
NOMINAL RATING OR SCHEDULE	sch80	sch80	sch80	sch80	sch80 (note 2)			
TERMINALS								
TYPE	flanged				flanged			
FLANGE TYPE AND FACE	WNRTJ				WNRTJ			
	INLET				OUTLET			
MATERIAL	A182 F22				A182 F22			
SIZE NOMINAL	4"				4"			
RATINGS	600#				600#			
# OF TERMINALS	6				6			
CROSSOVERS								
LOCATION								
PIPE MATERIAL								
PIPE SIZE								
PIPE THICKNESS								
MECHANICAL DESIGN CONDITIONS								
BURNERS		RADIANT						
HEATER SECTION								
LOCATION		End walls						
TYPE		Natural draft, Low Nox, Horizontal Firing						
REFERENCE MAKE AND TYPE		John Zink - PSFR-16RM						
FUEL TYPE		Fuel gas						
NUMBER		4						
HEAT RELEASED PER BURNER								
MAXIMUM		3.68 MMb/h						
NORMAL		7.74 MMb/h						
MINIMUM		1.34 MMb/h						
TUBE SUPPORTS								
SECTION	RADIANT	RADIANT	RADIANT					
TOP								
BOTTOM, INTERMEDIATE	intermediate	intermediate	intermediate					
MATERIAL	A297 GHK	A297 GHK	A297 GHK (note 3)					
THICKNESS								
# OF SET	6+12	6+12	72					
Notes: (note 1) tubes are given in the direction of the fluid. Reducers are provided to link the tubes. (note 2) Thickness of existing tubes cannot satisfy new design pressure. The tubes will be replaced with Sch80 tubes. (note 3) All new supports will be 25/20 CNI GHK40. In radiant section, new supports are provided for the new 5" and 6" tubes. Supports of 4" tubes will be all reused and relocated as required. (note 4) Stack will be removed and replaced by a flue gas ducting up to the convection bank on H-1303 - H-1310 heaters.								

Fuente: Ecopetrol

ANEXO C. Inspección por termografía del horno H1304 de la refinería de Barrancabermeja

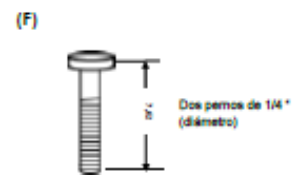
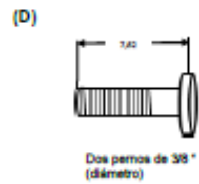
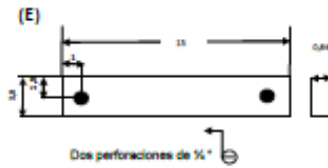
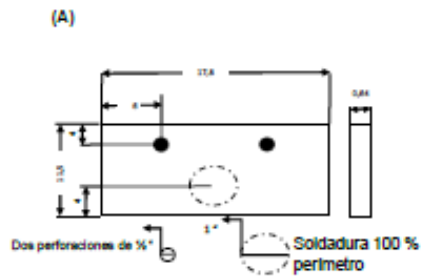
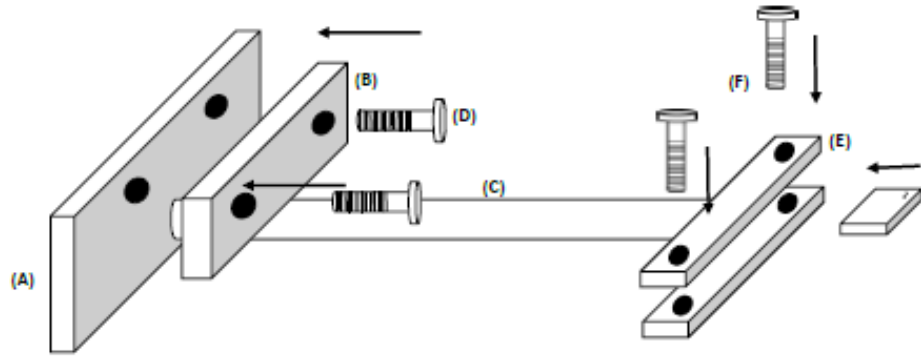


Fuente: Ecopetrol
 Fecha de realización: 25 de julio de 2015
ANEXO D. Cromatografía del horno H1304 de la refinería de Barrancabermeja



Fuente: Ecopetrol

ANEXO E. Diseño de la cuponera



ANEXO F. Tabla de los cupones antes y después del ingreso al horno H1304.

Tabla F1. Tabla de los cupones Acero inoxidable AISI 304

Muestra	Duplica	Altura [cm]	Ancho [cm]	Espesor [cm]	Área [cm ²]	Peso antes del ingreso al horno [g]			Peso luego de la extracción del horno [g]	
						Repeticiones	Peso registrado	Peso promedio	Peso registrado	Peso promedio
1	1.1	3.022	1.94	0.898	20.6371	1	40.9475	40.9477	40.9495	40.9495
						2	40.9477		40.9495	
						3	40.9478		40.9494	
	1.2	3.045	1.916	0.899	20.5883	1	40.7366	40.7365	40.7389	40.7389
						2	40.7364		40.7388	
						3	40.7365		40.7389	
2	2.1	2.974	2.024	0.896	20.9952	1	42.1333	42.1333	42.1387	42.1388
						2	42.1332		42.1388	
						3	42.1333		42.1389	
	2.2	2.933	2.018	0.895	20.6999	1	41.9419	41.9419	41.9478	41.9479
						2	41.9418		41.9479	
						3	41.9419		41.9479	
3	3.1	2.865	1.94	0.891	19.6787	1	38.9480	38.9480	38.9549	38.9549
						2	38.9480		38.9549	
						3	38.9481		38.9548	
	3.2	2.874	1.903	0.89	19.4415	1	37.7776	37.7776	37.7838	37.7838
						2	37.7775		37.7837	
						3	37.7777		37.7838	
4	4.1	3.217	2.326	0.918	25.1424	1	52.6903	52.6903	52.71	52.7100
						2	52.6902		52.7069	
						3	52.6903		50.7069	
	4.2	3.214	2.243	0.915	24.4043	1	51.2178	51.2178	51.2312	51.2312
						2	51.2178		51.2312	

Muestra	Duplica	Altura [cm]	Ancho [cm]	Espesor [cm]	Área [cm ²]	Peso antes del ingreso al horno [g]			Peso luego de la extracción del horno [g]	
						Repeticiones	Peso registrado	Peso promedio	Peso registrado	Peso promedio
5	5.1	3.226	2.205	0.919	24.2088	1	49.3999	49.3999	49.4208	49.4208
						2	49.3997		49.4207	
						3	49.3401		49.4209	
	5.2	3.178	2.156	0.908	23.3901	1	49.1842	49.1842	49.212	49.2120
						2	49.1843		49.2121	
						3	49.1842		49.212	
6	6.1	3.126	2.356	0.916	24.7727	1	50.0492	50.0492	50.0722	50.0721
						2	50.0491		50.0721	
						3	50.0493		50.0721	
	6.2	3.148	2.307	0.917	24.5293	1	50.5633	50.5634	50.5801	50.5801
						2	50.5634		50.5801	
						3	50.5634		50.5802	
7	7.1	3.214	2.212	0.919	24.1917	1	50.7769	50.7769	50.7968	50.7966
						2	50.7770		50.7965	
						3	50.7768		50.7966	
	7.2	3.207	2.211	0.918	24.1288	1	50.2761	50.2764	50.295	50.2951
						2	50.2767		50.2951	
						3	50.2764		50.2952	

Tabla F2. Acero al carbono ASTM A335 (P5)

Muestra	Duplica	Altura [cm]	Ancho [cm]	Espesor [cm]	Área [cm ²]	Peso antes del ingreso al horno [g]			Peso luego de la extracción del horno [g]	
						Repeticiones	Peso registrado	Peso promedio	Peso registrado	Peso promedio
1	1.1	17.07	8.86	5.21	5.7267	1	5.8234	5.8233	5.9317	5.9317
						2	5.8233		5.9315	
						3	5.8233		5.9319	
	1.2	17.24	8.22	5.26	5.5126	1	5.3253	5.3254	5.4132	5.4132
						2	5.3255		5.4132	
						3	5.3254		5.4131	
2	2.1	17.85	8.12	5.18	5.5893	1	5.7469	5.7469	5.8593	5.8592
						2	5.7468		5.8592	
						3	5.7470		5.8592	
	2.2	18.02	7.88	5.11	5.4869	1	5.3869	5.3869	5.5065	5.5063
						2	5.3869		5.5061	
						3	5.3868		5.5063	
3	3.1	16.45	8.12	5.19	5.2218	1	5.0200	5.0200	5.1655	5.1655
						2	5.0202		5.1654	
						3	5.198		5.1655	
	3.2	17.32	8.39	5.21	5.5853	1	5.8975	5.8974	6.1019	6.1018
						2	5.8974		6.1018	
						3	5.8974		6.1017	
4	4.1	16.50	8.46	5.17	5.3727	1	5.0445	5.0443	5.2301	5.2301
						2	5.0441		5.2301	
						3	5.0443		5.2302	
	4.2	15.22	8.35	5.09	54.9412	1	4.7499	4.7499	4.9927	4.9927
						2	4.7472		4.9926	
						3	4.7496		4.9928	
5	5.1	17.03	8.32	5.18	5.4601	1	5.2893	5.2893	5.5237	5.5236
						2	5.2892		5.5236	

Muestra	Duplica	Altura [cm]	Ancho [cm]	Espesor [cm]	Área [cm ²]	Peso antes del ingreso al horno [g]			Peso luego de la extracción del horno [g]	
						Repeticiones	Peso registrado	Peso promedio	Peso registrado	Peso promedio
	5.2	18.02	8.96	5.08	5.9704	3	5.2894		5.5236	
						1	6.2102	6.2102	6.4329	6.4328
						2	6.2101		6.4325	
						3	6.2102		6.4328	
6	6.1	17.88	7.92	5.32	5.5773	1	5.3782	5.3782	6.6271	6.6272
						2	5.3785		6.6272	
						3	5.3781		6.6272	
	6.2	17.22	8.20	5.19	5.4627	1	5.5989	5.5987	5.8563	5.8563
						2	5.5987		5.8565	
						3	5.5985		5.8561	
7	7.1	17.43	8.96	5.73	6.1477	1	6.2846	6.2846	6.5108	6.5108
						2	6.2846		6.5109	
						3	6.2847		6.5107	
	7.2	17.33	8.88	5.64	6.0388	1	6.1893	6.1895	6.4985	6.4985
						2	6.1897		6.4584	
						3	6.1895		6.4585	

ANEXO G. Tabla de oxígeno requerido

MOL O₂/X	C1	C2	C3	C4	H1304
2	110.00	140.00	50.00	70.00	163.89
3.5	35.00	0.00	28.00	10.50	22.42
5	0.00	80.00	125.00	175.00	8.06
6.5	26.00	32.50	65.00	78.00	3.75
3	15.00	9.00	30.00	21.00	1.49
4.5	9.00	0.00	22.50	36.00	0.60
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	10.00	2.50	7.50	0.00	4.13
8	0.00	0.00	0.00	0.00	4.46
O₂ X MEZCLA	2.05	2.64	3.28	3.91	2.04
O₂ 2.5% EXCESO	2.10	2.71	3.36	4.00	2.09

ANEXO H. Equilibrio de los gases de combustión.

Figura H1. Mezcla C1

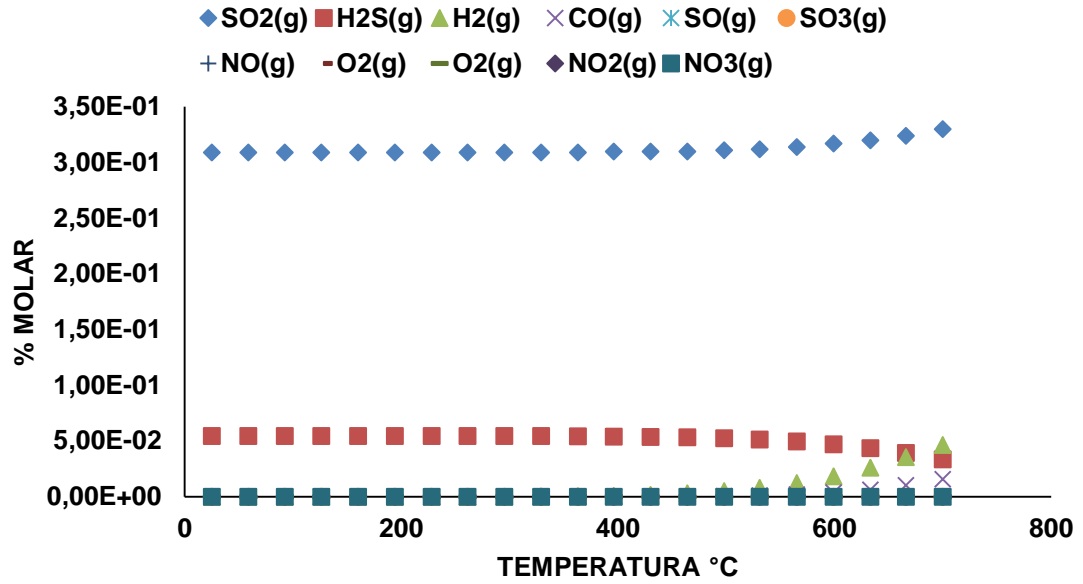


Figura H2. Mezcla C2

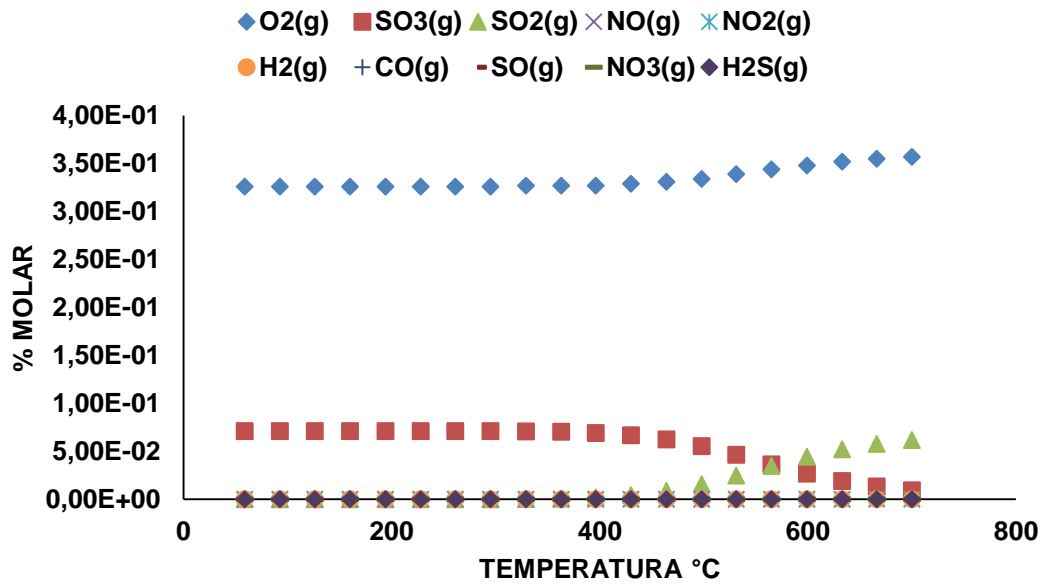


Figura H3. Mezcla C3

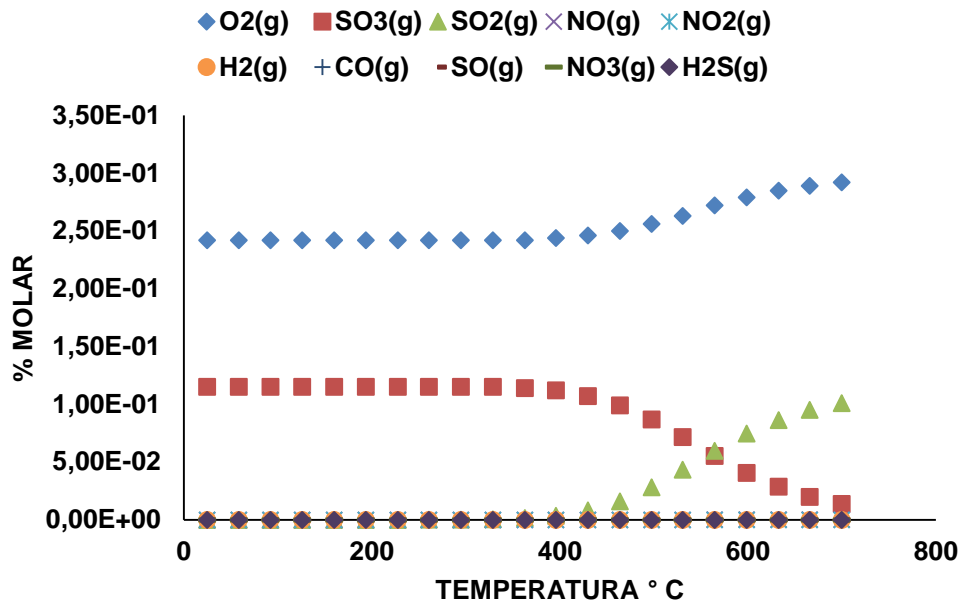
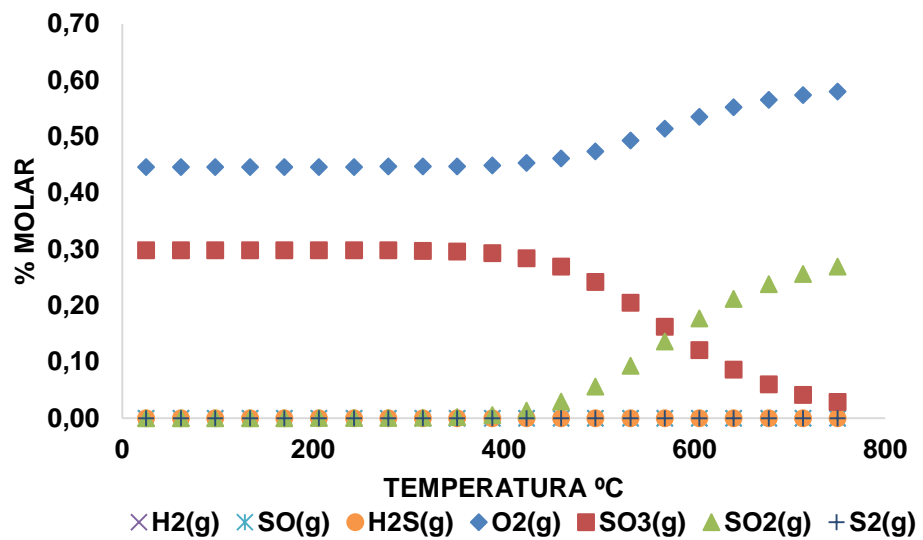


Figura H4. Mezcla H1304



ANEXO I. Presiones parciales de S₂ y O₂

Figura I1. Gráficas de los logaritmos de las presiones parciales: **A)** Logaritmo de las presiones de O₂ para la mezcla C1. **B)** Logaritmo de las presiones de O₂ para las mezclas C2-C3-H1304. **C)** Logaritmo de la presión de S₂ para las mezclas C1-C2-C3-H1304.

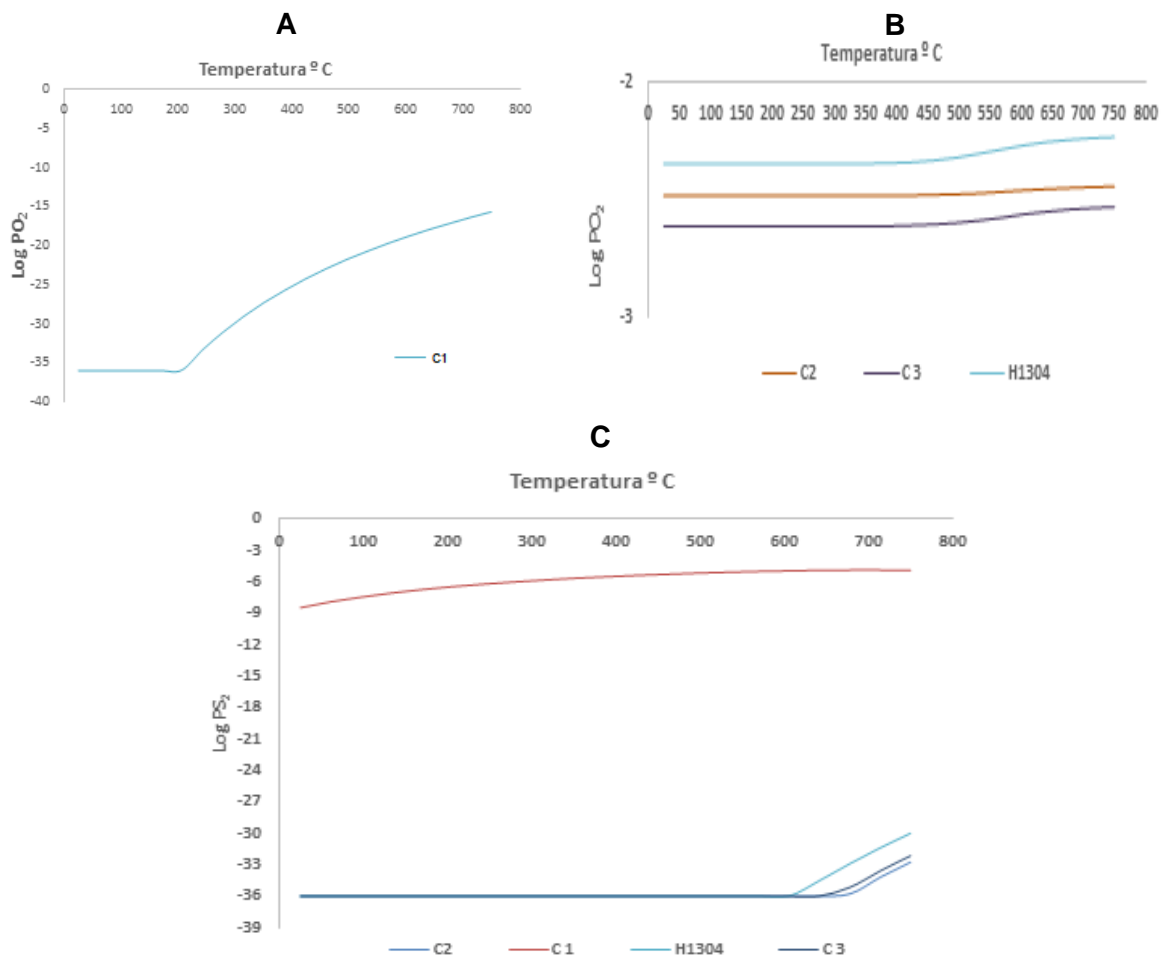


Tabla I1. Tabla de las presiones parciales en cada mezcla

P=1atm								
T °C	C 1		C2		C 3		H1304	
	pS ₂	pO ₂	pO ₂	pS ₂	pO ₂	pS ₂	pO ₂	pS ₂
25	3.66E-09	1.00E-36	3.26E-03	1.00E-36	2.42E-03	1.00E-36	4.46E-03	1.00E-36
61	1.33E-08	1.00E-36	3.26E-03	1.00E-36	2.42E-03	1.00E-36	4.46E-03	1.00E-36
98	3.82E-08	1.00E-36	3.26E-03	1.00E-36	2.42E-03	1.00E-36	4.46E-03	1.00E-36
134	9.23E-08	1.00E-36	3.26E-03	1.00E-36	2.42E-03	1.00E-36	4.46E-03	1.00E-36
170	1.95E-07	1.00E-36	3.26E-03	1.00E-36	2.42E-03	1.00E-36	4.46E-03	1.00E-36
206	3.70E-07	1.09E-36	3.26E-03	1.00E-36	2.42E-03	1.00E-36	4.46E-03	1.00E-36
243	6.44E-07	4.41E-34	3.26E-03	1.00E-36	2.42E-03	1.00E-36	4.46E-03	1.00E-36
279	1.05E-06	8.39E-32	3.26E-03	1.00E-36	2.42E-03	1.00E-36	4.47E-03	1.00E-36
315	1.60E-06	8.57E-30	3.26E-03	1.00E-36	2.42E-03	1.00E-36	4.47E-03	1.00E-36
351	2.34E-06	5.21E-28	3.27E-03	1.00E-36	2.42E-03	1.00E-36	4.47E-03	1.00E-36
388	3.26E-06	2.05E-26	3.27E-03	1.00E-36	2.42E-03	1.00E-36	4.49E-03	1.00E-36
424	4.39E-06	5.59E-25	3.27E-03	1.00E-36	2.44E-03	1.00E-36	4.53E-03	1.00E-36
460	5.72E-06	1.11E-23	3.29E-03	1.00E-36	2.46E-03	1.00E-36	4.61E-03	1.00E-36
496	7.21E-06	1.69E-22	3.31E-03	1.00E-36	2.50E-03	1.00E-36	4.74E-03	1.00E-36
533	8.83E-06	2.03E-21	3.34E-03	1.00E-36	2.56E-03	1.00E-36	4.93E-03	1.00E-36
569	1.05E-05	2.00E-20	3.39E-03	1.00E-36	2.63E-03	1.00E-36	5.14E-03	1.00E-36
605	1.21E-05	1.65E-19	3.44E-03	1.00E-36	2.72E-03	1.00E-36	5.35E-03	1.00E-36
641	1.34E-05	1.18E-18	3.48E-03	1.00E-36	2.79E-03	1.00E-36	5.52E-03	2.84E-35
678	1.42E-05	7.42E-18	3.52E-03	1.67E-36	2.85E-03	7.08E-36	5.65E-03	1.29E-33
714	1.43E-05	4.21E-17	3.55E-03	6.38E-35	2.89E-03	2.63E-34	5.74E-03	4.16E-32
750	1.35E-05	2.19E-16	3.57E-03	1.79E-33	2.92E-03	7.22E-33	5.80E-03	1.02E-30

Tabla I2. Modelo matemático para el cálculo de las presiones parciales **A) pS₂**

B) pO₂

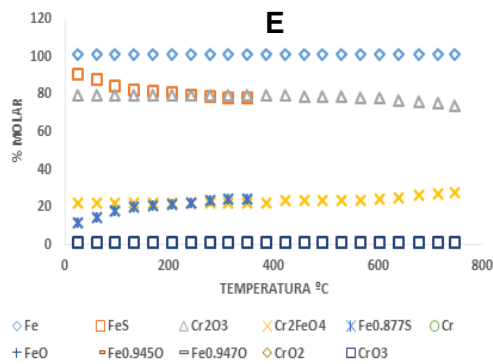
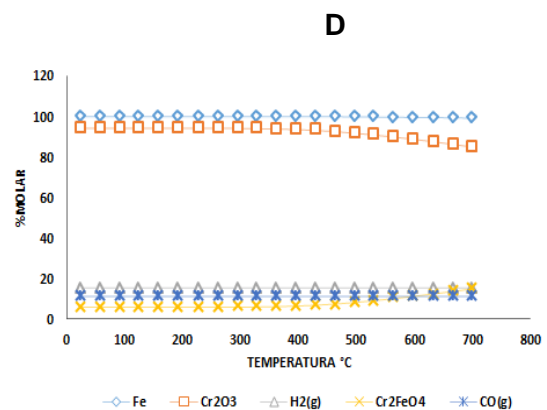
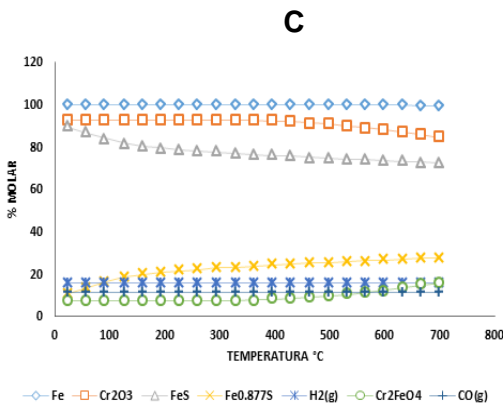
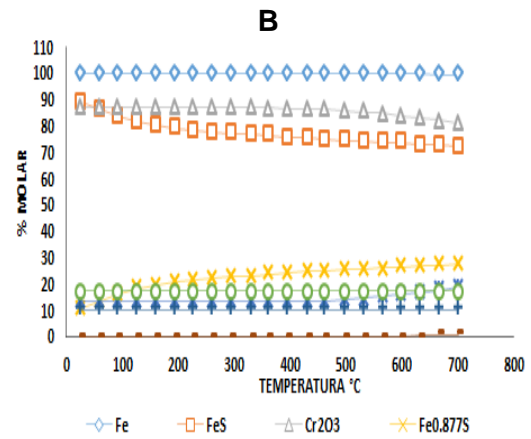
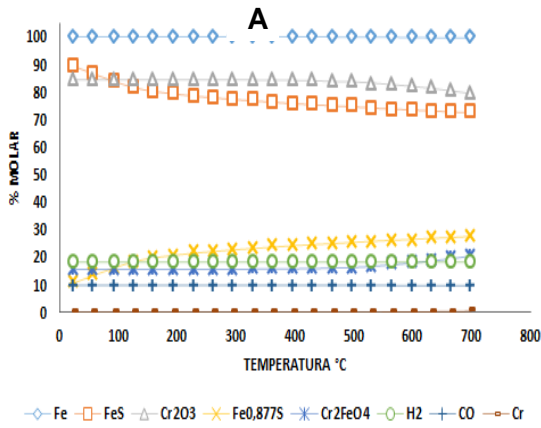
A

MODELO PARA MEZCLAS pO ₂				
T°C	c1	c2	c3	H1304
0-170	Log pO ₂ =-36	Log pO ₂ =-2.4868	Log pO ₂ =-2.6162	Log pO ₂ =-2.35067
170-400	Log pO ₂ = 14.276ln(T°C) - 109.37 R ² = 0.999	Log pO ₂ =-2.4868	Log pO ₂ =-2.6162	Log pO ₂ =-2.35067
400-750	Log pO ₂ = 14.276ln(T°C) - 109.37 R ² = 0.999	Log pO ₂ =0.0001*T°C - 2.5366 R ² = 0.989	Log pO ₂ = 0.0003*T°C- 2.7222 R ² = 0.9786	Log pO ₂ = -5E-09*T°C ³ + 9E-06*T°C ² - 0.0044*T°C - 1.6513 R ² = 0.9992

B

MODELO PARA MEZCLAS pS ₂				
T°C	C1	C2	C3	H1304
0-600	Log pS ₂ =1.2037ln(T°C) - 12.716 R ² = 0.9826	Log pS ₂ =-36	Log pS ₂ =-36	Log pS ₂ =-36
600-650	Log pS ₂ =1.2037ln(T°C) - 12.716 R ² = 0.9826	Log pS ₂ =-36	Log pS ₂ =-36	Log pS ₂ = 0.0418*T°C - 61.306 R ² = 0.9994
650-750	Log pS ₂ =1.2037ln(T°C) - 12.716 R ² = 0.9826	Log pS ₂ = 0.0312*T°C - 56.375 R ² = 0.9861	Log pS ₂ = 0.0362x - 59.392 R ² = 0.9844	Log pS ₂ = 0.0418*T°C - 61.306 R ² = 0.9994

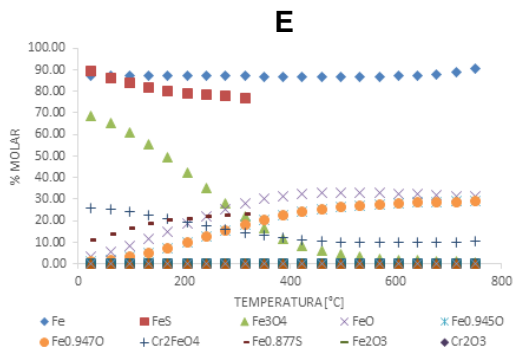
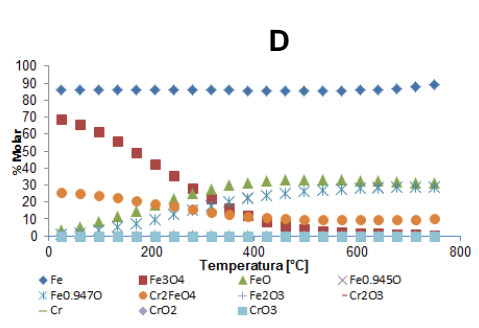
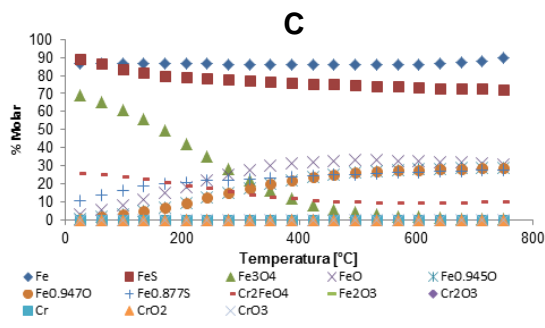
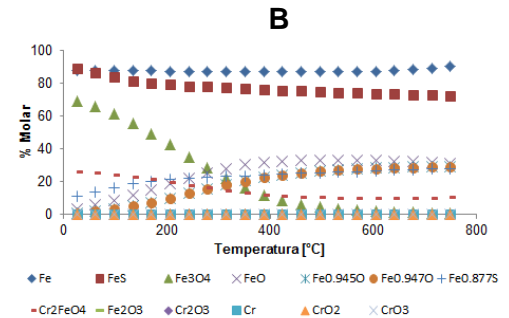
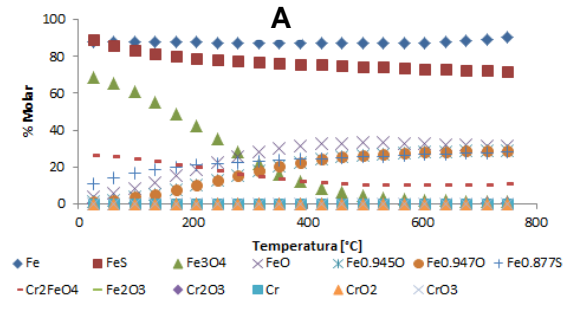
ANEXO J. Equilibrio de las mezclas (C1, C2, C3, C4, H1304) y el material de estudio acero AISI 304 A) Mezcla C1 B) Mezcla C2 C) Mezcla C3 D) Equilibrio Mezcla C4. E) Mezcla H1304



**ANEXO K. Tabla de análisis de varianza de dos factores para las muestras
por grupo del Cr₂FeO₄ y Cr₂O₃**

T°C	Cuenta	Cr ₂ FeO ₄			Cr ₂ O ₃		
		Suma	Promedio	Varianza	Suma	Promedio	Varianza
25	5.00	436.20	87.24	41.42	436.2	87.24	41.423
61	5.00	436.20	87.24	41.42	436.2	87.24	41.423
97	5.00	436.20	87.24	41.42	436.2	87.24	41.423
134	5.00	436.20	87.24	41.42	436.2	87.24	41.423
170	5.00	436.20	87.24	41.42	436.2	87.24	41.423
206	5.00	436.20	87.24	41.42	436.2	87.24	41.423
243	5.00	436.20	87.24	41.42	436.2	87.24	41.423
279	5.00	436.20	87.24	41.42	436.2	87.24	41.423
315	5.00	436.20	87.24	41.42	436.2	87.24	41.423
351	5.00	436.00	87.20	40.82	436	87.2	40.815
388	5.00	435.40	87.08	40.48	435.4	87.08	40.477
424	5.00	434.70	86.94	38.71	434.7	86.94	38.708
460	5.00	433.50	86.70	37.80	433.5	86.7	37.795
496	5.00	431.70	86.34	35.79	431.7	86.34	35.788
533	5.00	429.30	85.86	33.20	429.3	85.86	33.203
569	5.00	426.30	85.26	30.85	426.3	85.26	30.848
605	5.00	422.70	84.54	28.69	422.7	84.54	28.693
641	5.00	418.40	83.68	26.72	418.4	83.68	26.717
678	5.00	413.60	82.72	25.11	413.6	82.72	25.112
714	5.00	408.30	81.66	23.57	408.3	81.66	23.573
750	5.00	402.60	80.52	22.32	402.6	80.52	22.317
MEZCLAS							
C1	21.00	1753.50	83.50	2.19	1753.500	83.500	2.192
C2	21.00	1801.70	85.80	3.16	1801.700	85.795	3.161
C3	21.00	1907.00	90.81	6.98	1907.000	90.810	6.983
C4	21.00	1933.40	92.07	8.61	1933.400	92.067	8.605
H1304	21.00	1622.70	77.27	2.30	1622.700	77.271	2.302

ANEXO L. Equilibrio de las mezclas (C1, C2, C3, C4, H1304) y el material de estudio acero ASTM A335 (P5) A) Mezcla C1 B) Mezcla C2 C) Mezcla C3 D) Equilibrio Mezcla C4. E) Mezcla H1304



ANEXO M. Diagrama isotérmico de estabilidad de fases (M-S-O)

Figura M1. Temperatura = 350°C

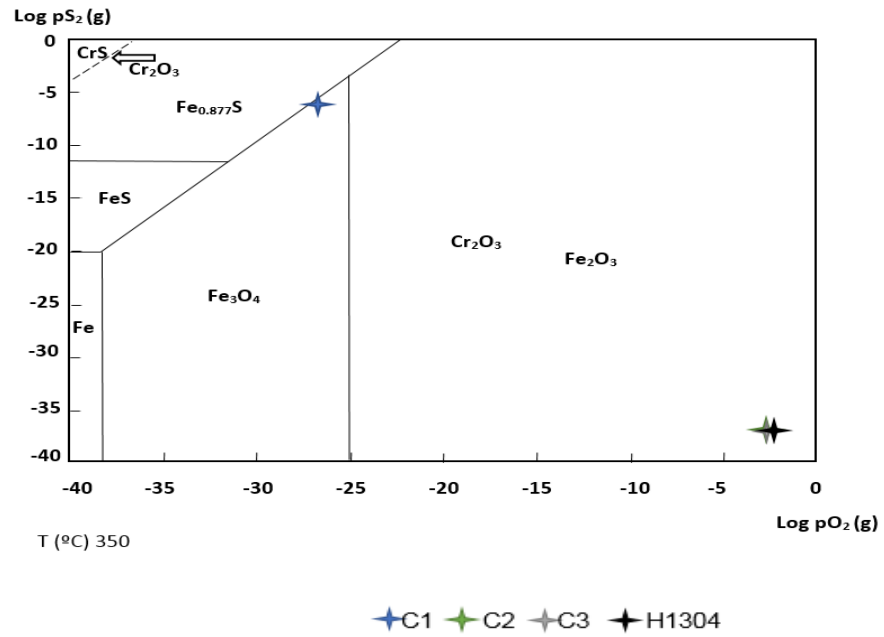
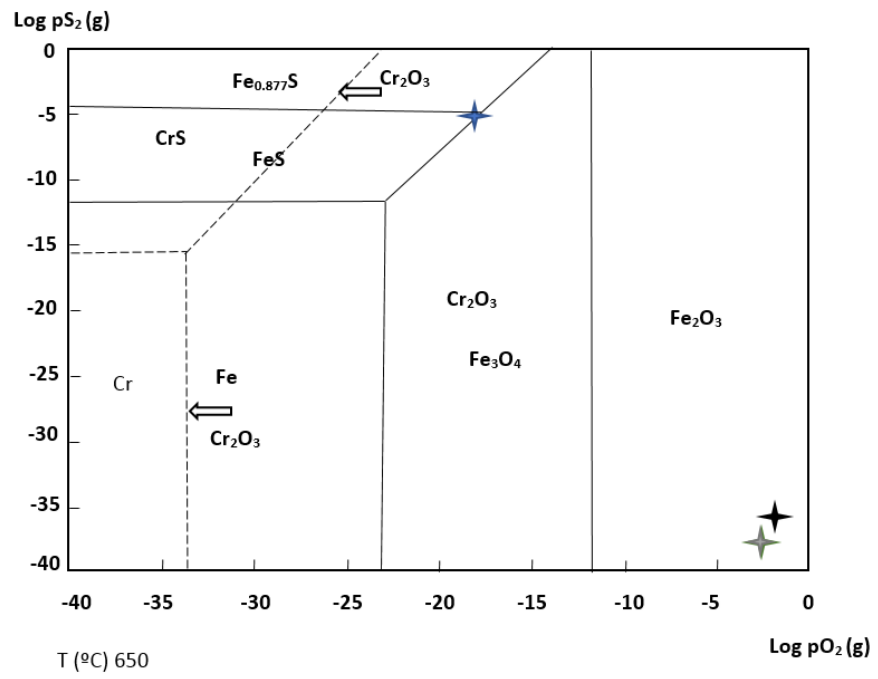


Figura M2. Temperatura = 550°C

Figura M3. Temperatura = 650 °C



ANEXO N. Microscopía de Barrido (SEM-EDS) de los cupones sin exposición a gases de combustión

Figura N1. Acero inoxidable AISI 304. Tiempo de exposición: 0 horas. 1000 x.

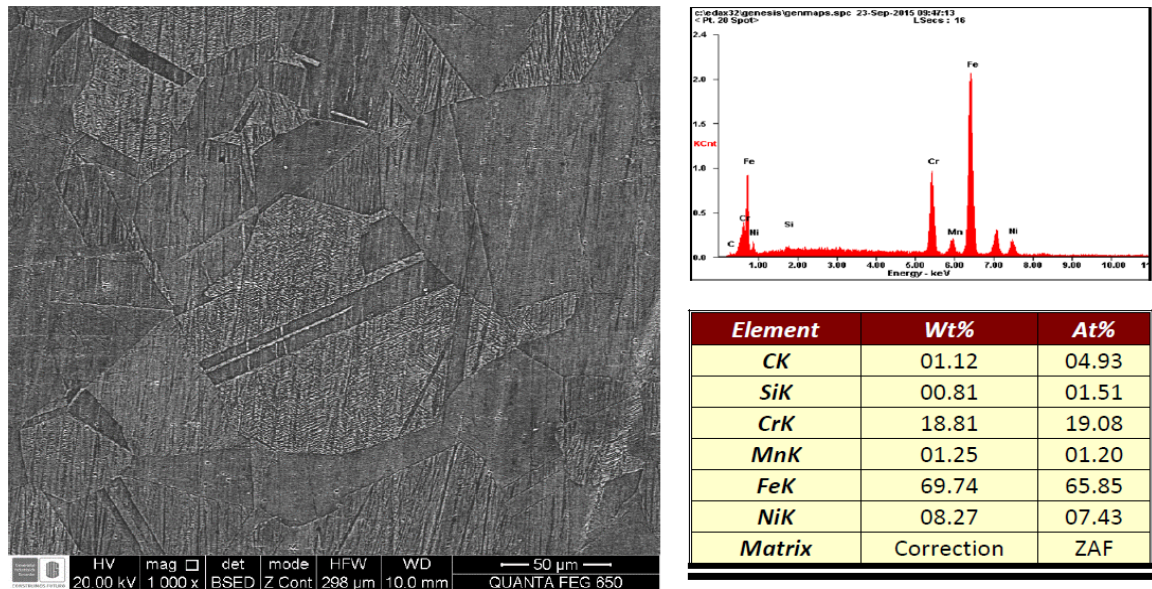
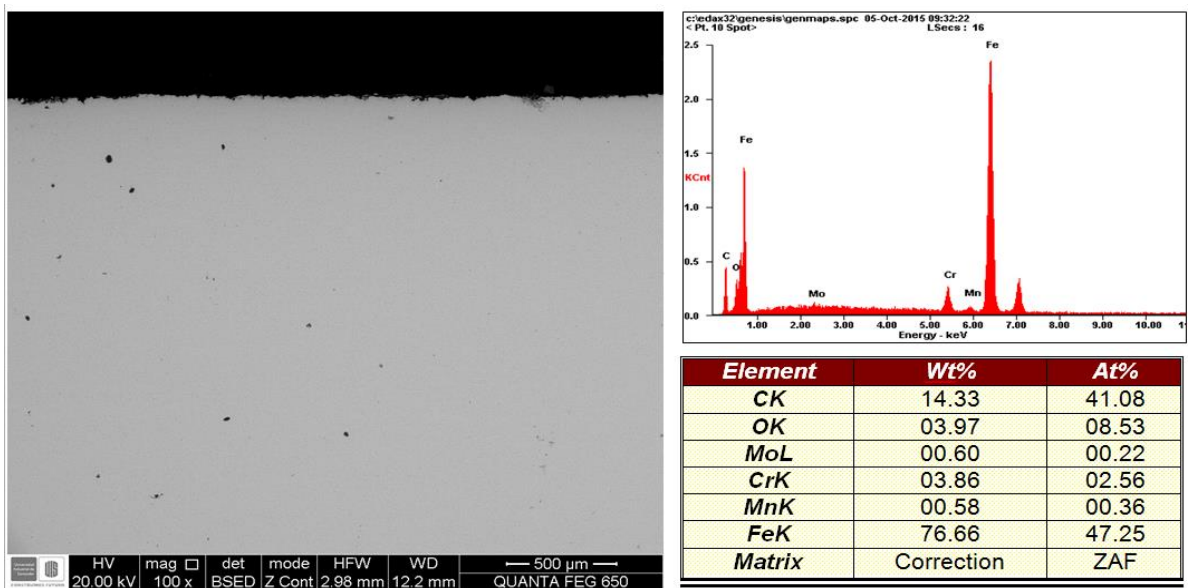


Figura N2. Acero al carbono ASTM A335 (P5). Tiempo de exposición: 0 horas. 100 x.



ANEXO O. Micrografías Ópticas

Figura O1. Micrografías cupón AISI 304 sin exposición 500 X



Fuente: Planta de aceros, Universidad Industrial de Santander
Equipo: Microscopio óptico Olympus GX 71

Figura O2. Micrografías cupón ASTM A335 (P5) sin exposición 1000 X



Fuente: Planta de aceros, Universidad Industrial de Santander
Equipo: Microscopio óptico Olympus GX 71

ANEXO P. Tablas de dureza y micro-dureza de los cupones

Tabla P1. Acero inoxidable AISI 304

Muestra	Tiempo de exposición [Horas]	Dureza Rockwell [HRA]			Promedio	Micro-dureza Vickers [HV]			Promedio
0	0	42.5	42	42	42.17	181	175.6	178.3	178.30
1	50	43.5	44.2	43	43.57	190.2	188.8	171.3	183.43
2	100	43.5	43.5	42.2	43.07	193.2	189.7	183.73	188.88
3	150	43	43.5	44.5	43.67	186.8	198.7	200.3	195.27
4	400	45.2	45.5	43	44.57	194.9	220.3	201.6	205.60
5	600	49.5	48	48.5	48.67	213.4	207	210.5	210.30
6	800	47	47.5	47.25	47.25	265.1	228.2	235.8	243.03
7	1500	45	47	47	46.33	184.3	191.6	195.45	190.45

Tabla P2. Acero al carbono ASTM A335 (P5)

Muestra	Tiempo de exposición [Horas]	Dureza Rockwell [HRA]			Promedio	Microdureza Vickers [HV]			Promedio
0	0	52	53	53	52.67	187.9	194.1	192.3	191.43
1	50	50.5	50	50,5	50.33	166.9	169.1	168.4	168.13
2	100	50	49.5	50	49.83	160.4	160.2	163.9	161.50
3	150	43	47	48,5	46.17	153.6	156.7	163.3	157.87
4	400	49	46.5	45	46.83	152.8	147.5	155.9	152.07
5	600	47.5	47	45	46.50	134.7	150.2	144.5	143.13
6	800	47	50	45	47.33	139.7	144.7	138.9	141.10
7	1500	48	49	49	48.67	145.2	138.9	129	137.70

ANEXO Q. Microscopía de Barrido (SEM-EDS) de los cupones con exposición a gases de combustión

Figura Q1. Acero Inoxidable AISI 304. Tiempo de exposición: 600 horas. 500 x.

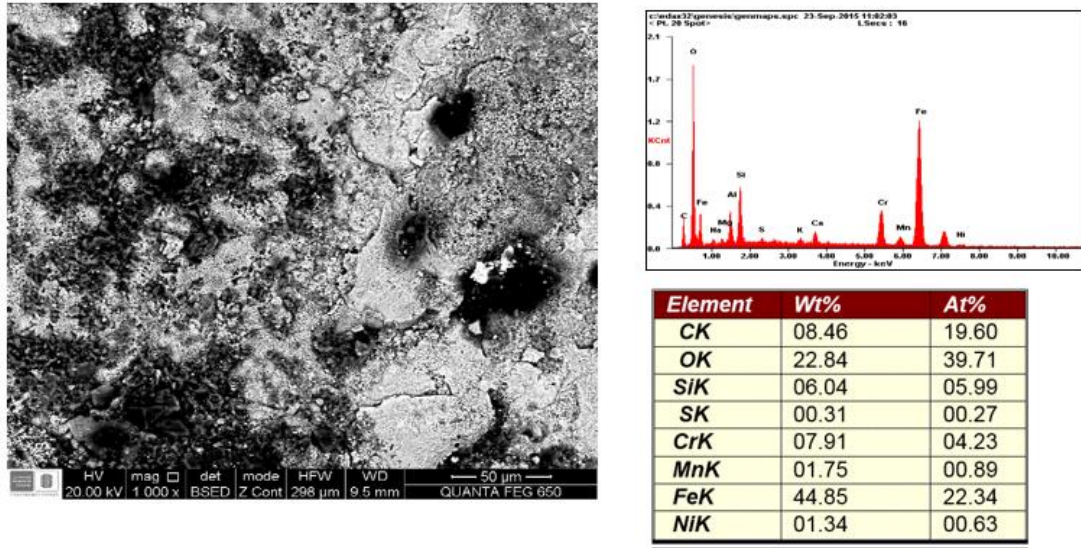


Figura Q2. Acero Inoxidable AISI 304. Tiempo de exposición: 800 horas. 500 x.

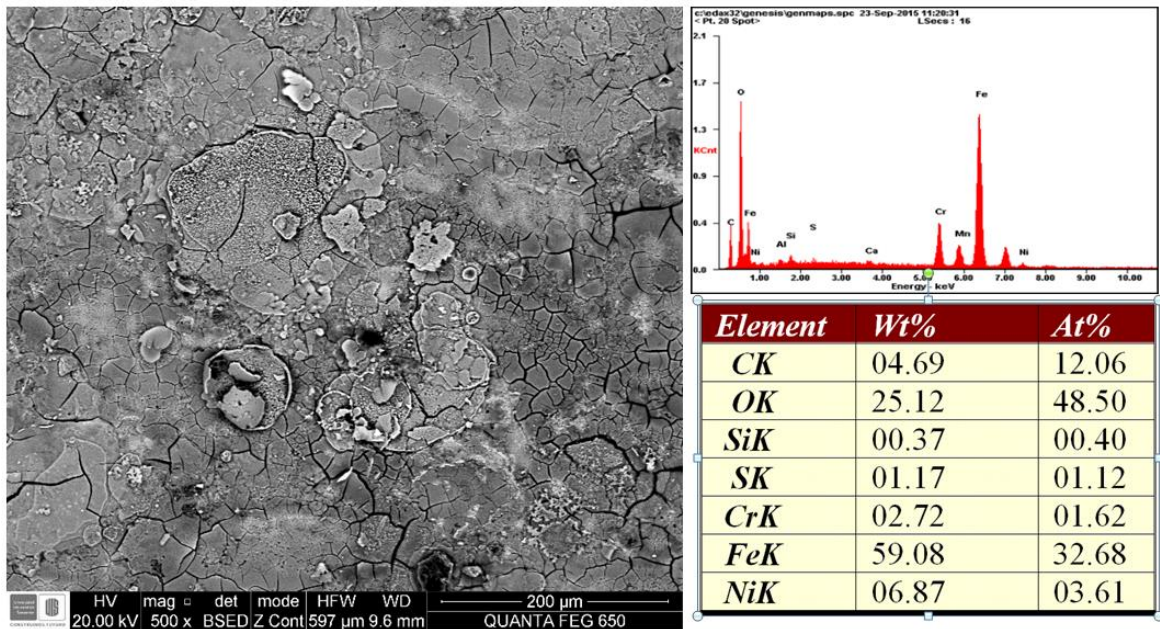


Figura Q3. Acero Inoxidable AISI 304. Tiempo de exposición: 1500 horas. 1000 x.

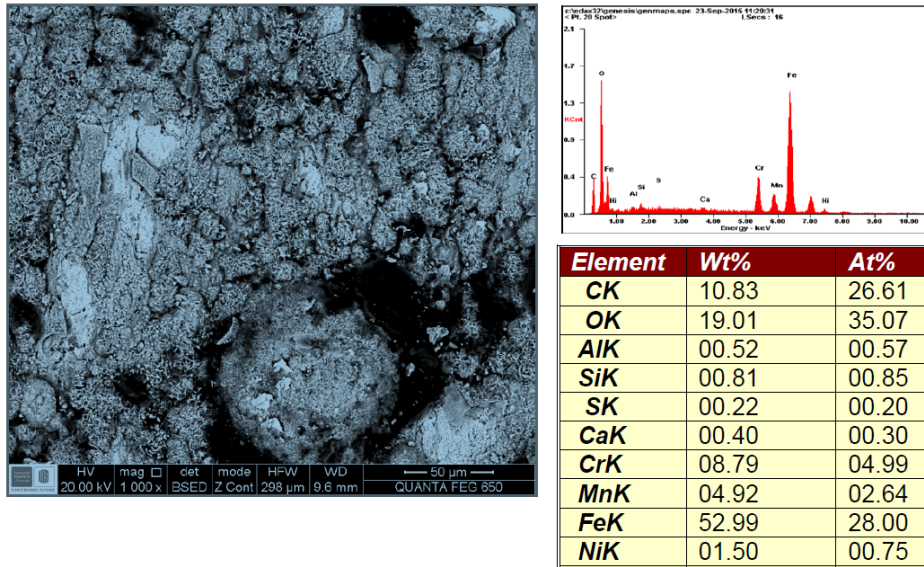
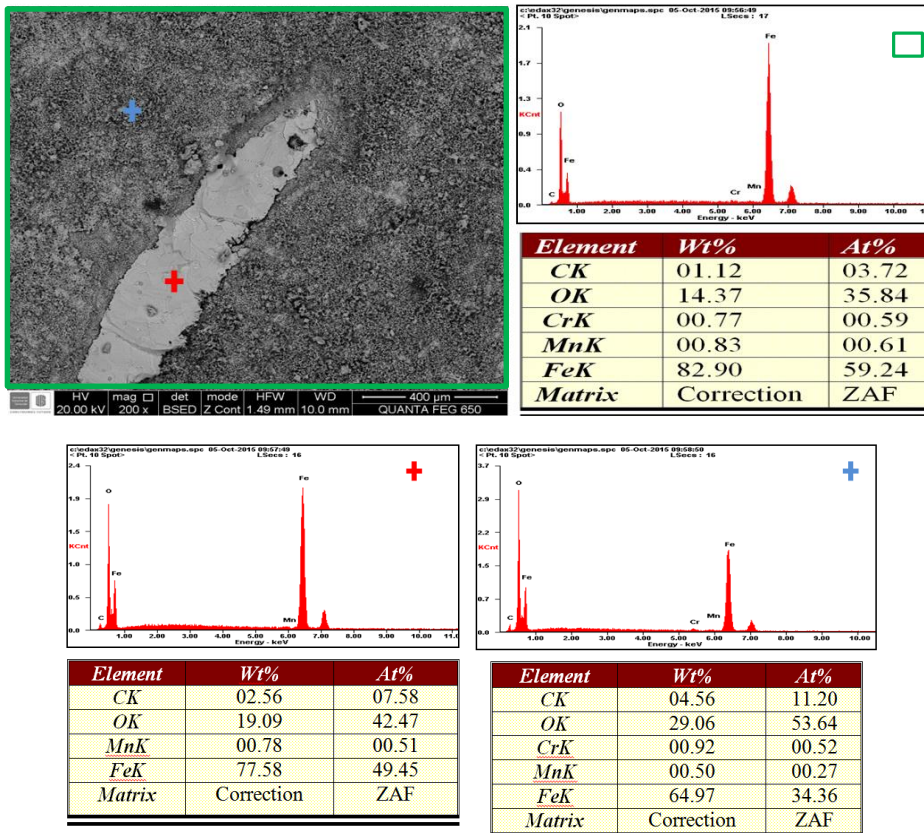


Figura Q4. Acero al carbono ASTM A335 (P5). Tiempo de exposición: 400 horas. 200 x.



ANEXO R. SEM-EDS de crecimiento de capa de los cupones expuestos a los gases de combustión

Figura R1. Acero inoxidable AISI 304. Tiempo de exposición: 400 horas. 3000 x.

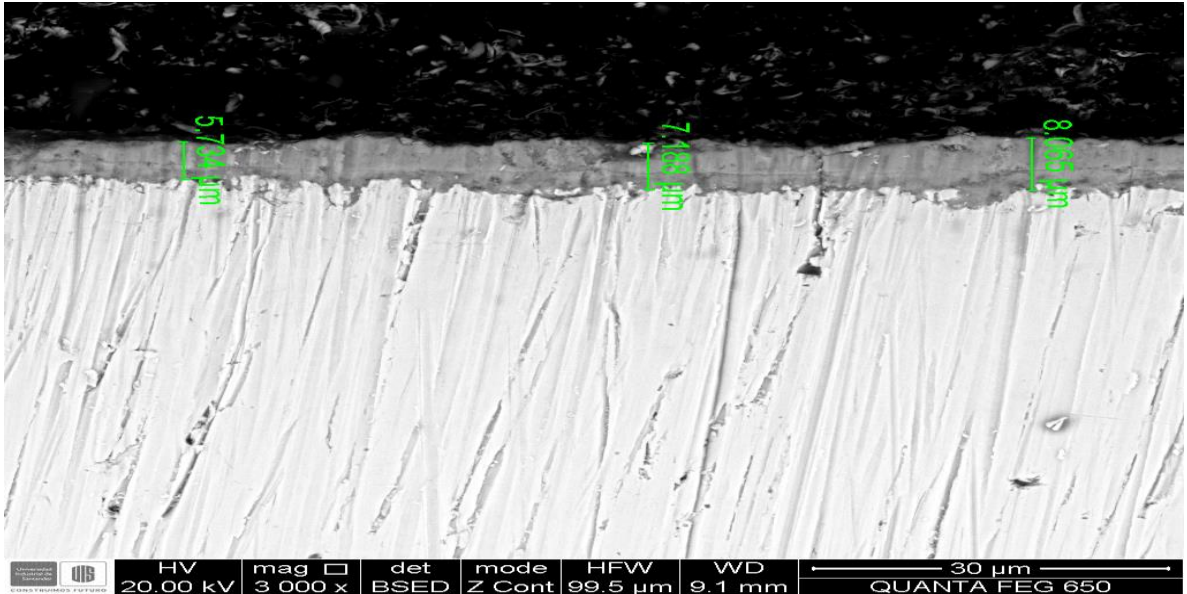


Figura R2. Acero inoxidable AISI 304. Tiempo de exposición: 800 horas. 3000 x.

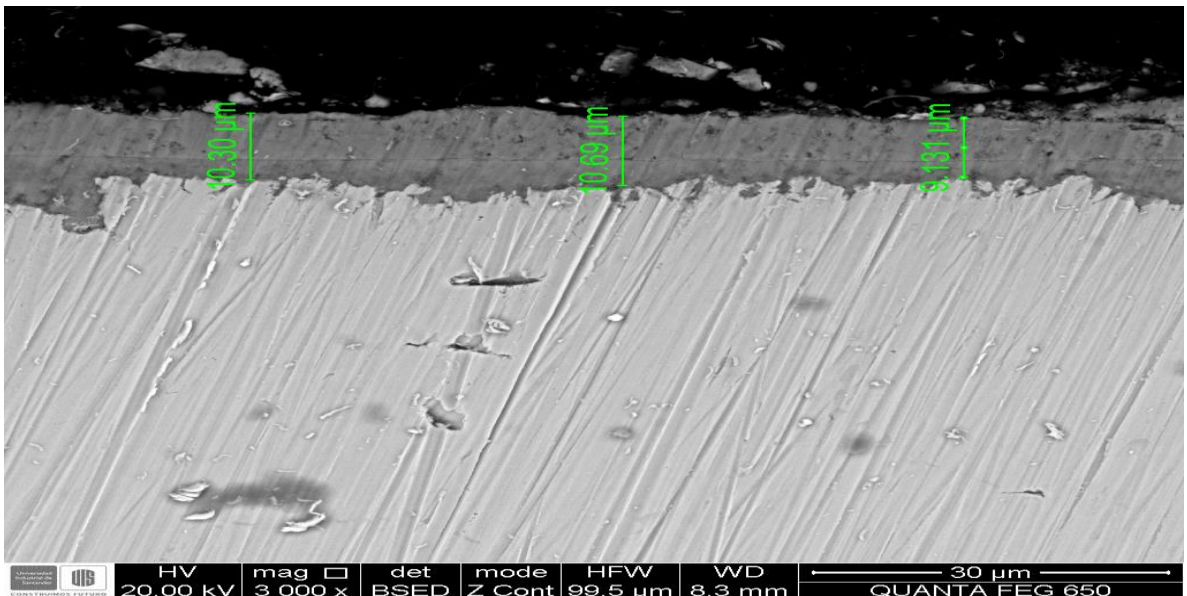


Figura R3. Acero inoxidable AISI 304. Tiempo de exposición: 1500 horas. 3000 x.

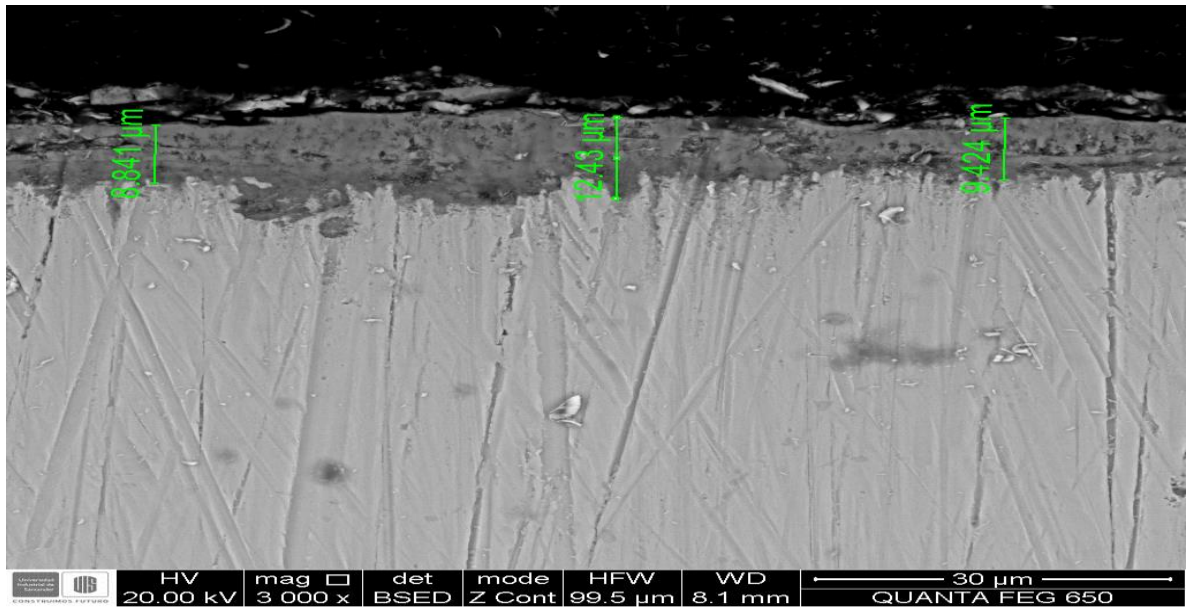


Figura R4. Acero al carbono ASTM A335 (P5). Tiempo de exposición: 50 horas. 100 x.

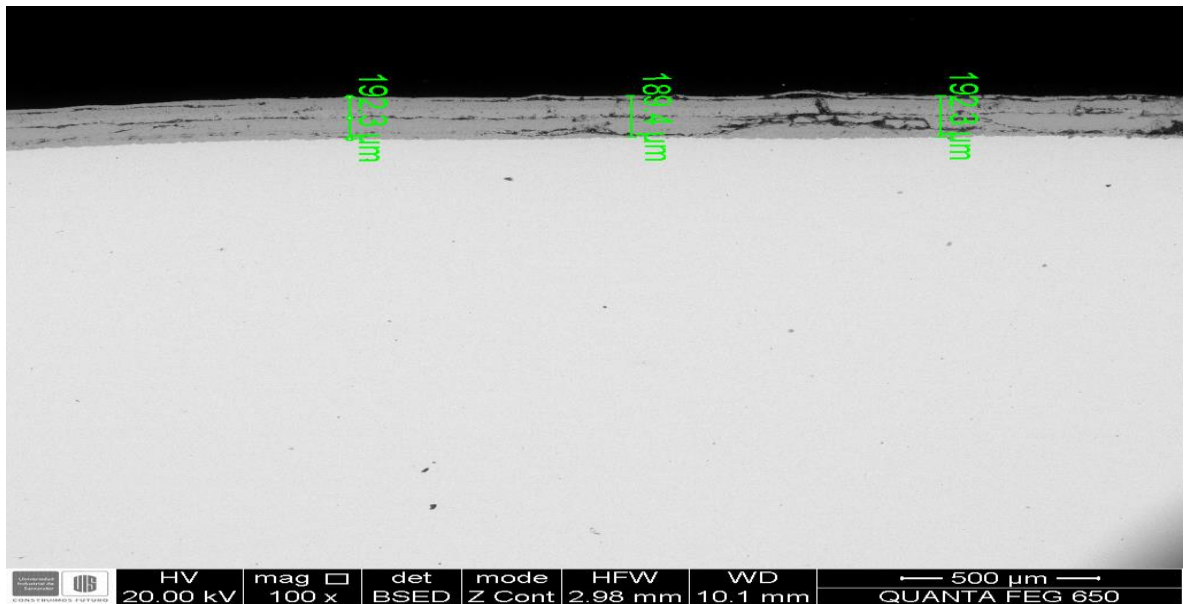


Figura R5. Acero al carbono ASTM A335 (P5). Tiempo de exposición: 400 horas.
100 x.

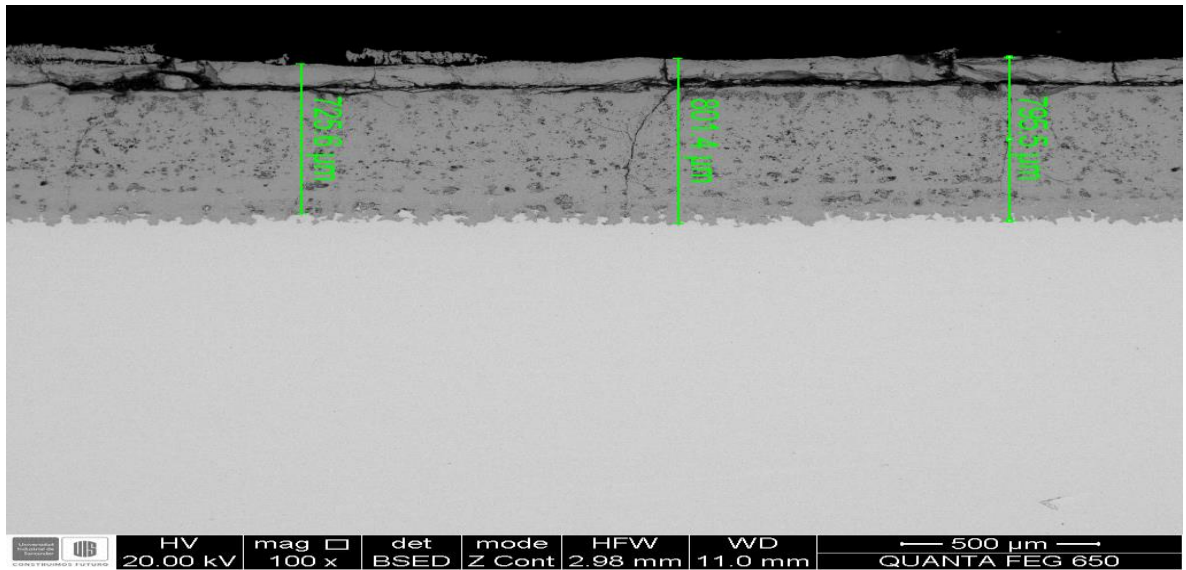
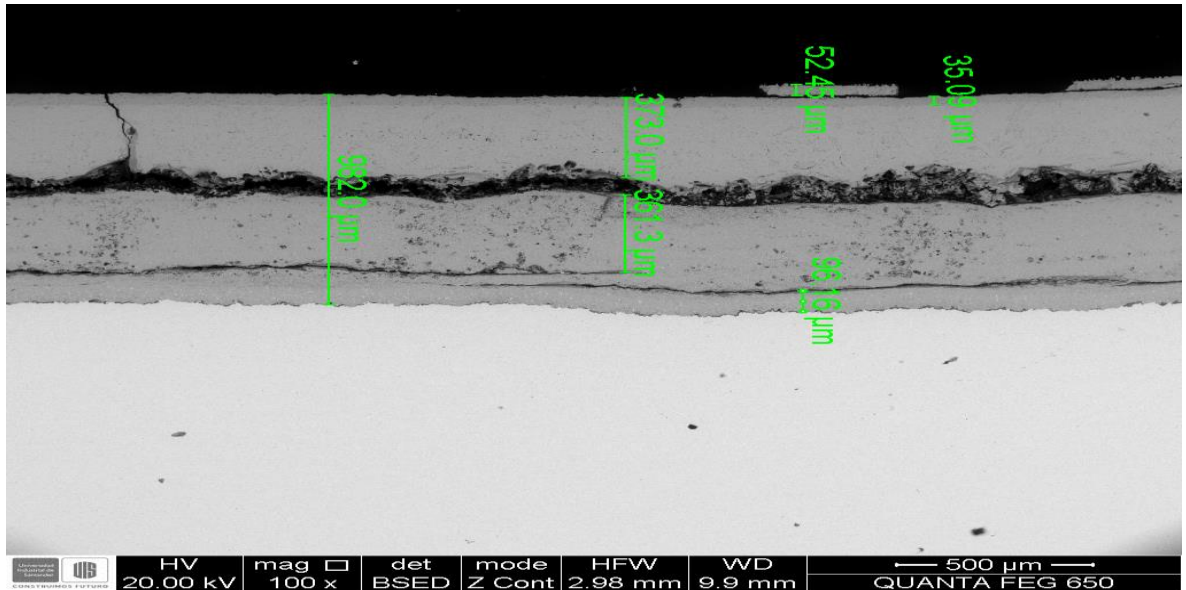
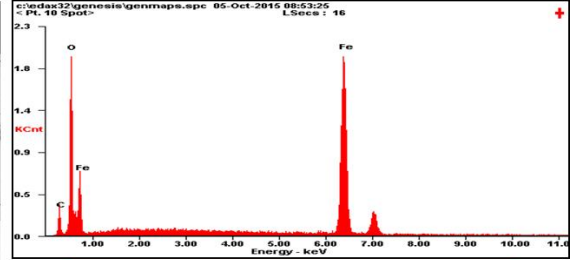
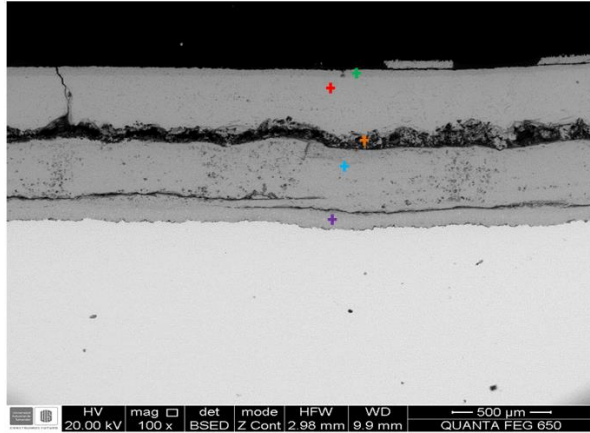


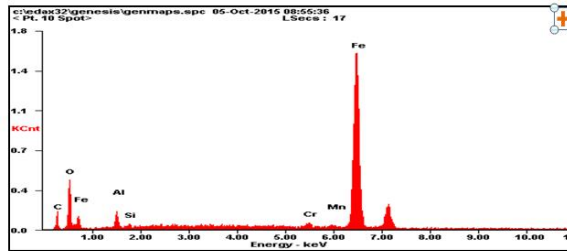
Figura R6. Acero al carbono ASTM A335 (P5). Tiempo de exposición: 800 horas.
100 x.



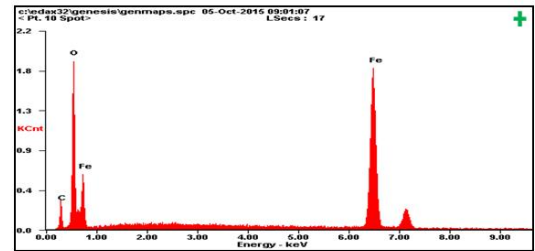
ANEXO S. SEM-EDS de la formación de capas del acero al carbono ASTM A335 (P5) expuesto a los gases de combustión. 100 x



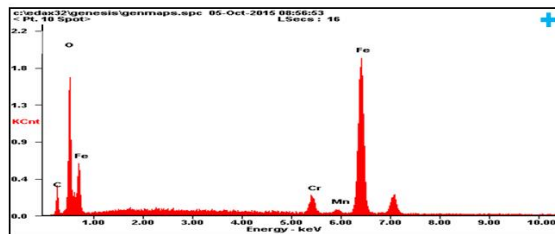
Element	Wt%	At%
CK	08.94	22.46
OK	21.06	39.72
FeK	70.00	37.83
Matrix	Correction	ZAF



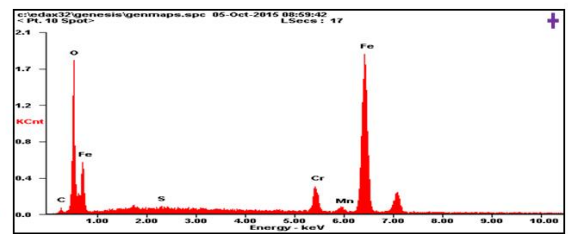
Element	Wt%	At%
CK	07.31	22.82
OK	07.44	17.43
AlK	02.83	03.94
SiK	00.62	00.83
CrK	01.38	00.99
MnK	01.08	00.73
FeK	79.34	53.25
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	09.40	22.85
OK	22.88	41.75
FeK	67.72	35.40
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	09.54	23.75
OK	20.76	38.78
CrK	04.23	02.43
MnK	00.63	00.34
FeK	64.84	34.70
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	02.37	07.05
OK	18.85	42.09
SK	00.34	00.37
CrK	06.36	04.37
MnK	00.84	00.54
FeK	71.25	45.57
Matrix	Correction	ZAF

ANEXO T. Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) de los cupones con exposición a los gases de combustión

Figura T1. Acero inoxidable AISI 304

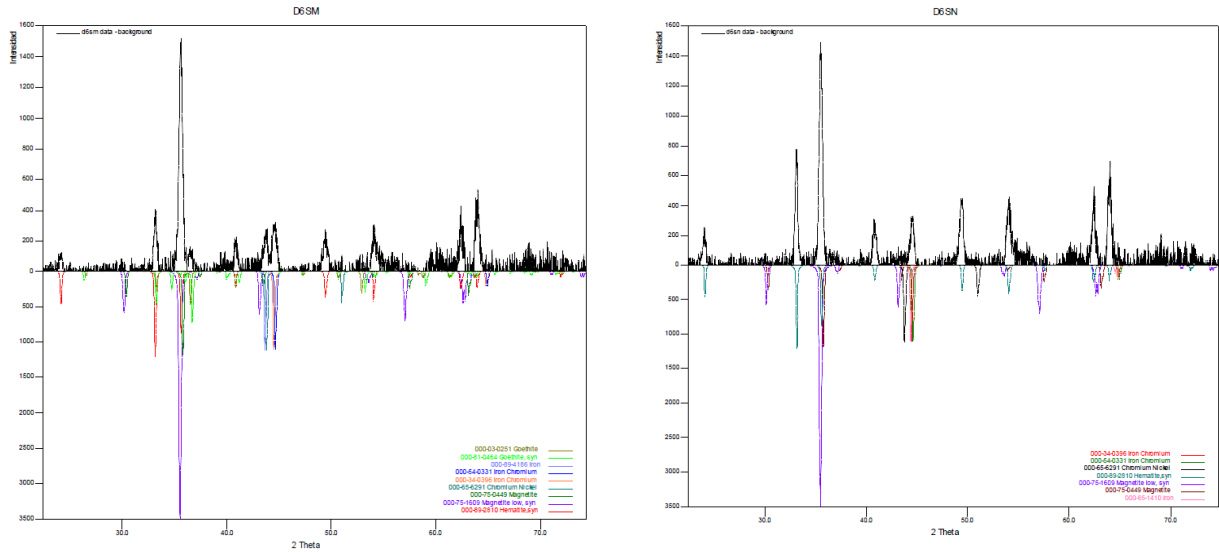


Figura T2. Acero al carbono ASTM A335 (P5)

