

**INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN NAFTÉNICA DE UN ACERO AISI-SAE 1020 EXPUESTO A UN
CRUDO SIMULADO**

MARÍA CAMILA NÚÑEZ CASTAÑEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN NAFTÉNICA DE UN ACERO AISI-SAE 1020 EXPUESTO A UN
CRUDO SIMULADO**

MARÍA CAMILA NÚÑEZ CASTAÑEDA

Trabajo de grado para optar al título de:
Ingeniero Químico

Directores:

DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO
Ph.D. en Ingeniería Industrial.

JAVIER ALBERTO SANABRIA CALA
M.Sc. en Ingeniería Química.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

Al creador de todas las cosas, quien me dio la vida y me llena de fortaleza cada mañana y más aquellos días en los que he estado a punto de caer, por darle salud a mis padres, solo él sabe lo importantes que son para mí, por mantener unida mi familia a pesar de las adversidades, por bendecirme con personas que me apoyan y creen en mí, gracias por permitirme llegar hasta este momento tan importante para mi vida profesional.

A mi madre Elidia Castañeda por ofrecirme tanto y darme el mejor ejemplo, por siempre exigirme más y entregarme todo el amor a su manera, por mostrarme que todo lo que vale la pena tener nunca es fácil de conseguir, por enseñarme a ser fuerte y soportar para lograr mis metas, por convertirse en una mamá amorosa después de 23 años, nunca es tarde, ahora la amo y la extraño más que siempre.

A mi otra madre, pero no menos importante Lina Álvarez por ser el ángel de la familia y con amor inculcar los mejores valores, por dar sin esperar nada a cambio, por representar la ternura, tranquilidad y paciencia que necesito en épocas de estrés, dolor, ansiedad y cansancio, por amarme, protegerme y defenderme cuando el mundo está contra mí.

A mi padre Juan Castañeda por ser el pilar de la familia, por regalarme su tiempo sin obligación, por querer lo mejor para mí y ayudarme a conseguirlo, por corregirme con amor y guiarme por el camino correcto, por celebrar mis triunfos como propios, por consentirme y heredarme la terquedad.

A mi novio Diego Torra por llegar a mi vida, por aflorar lo mejor de mí, por amarme, apoyarme, consolarme y animarme siempre, por mostrarme mis errores

y con cariño ayudarme a corregirlos, por enseñarme un mundo diferente en el que se vale querer y soñar.

*A mi tía Sandra Castañeda por ser tan amorosa, comprensiva y siempre aconsejarme de la mejor manera, por enseñarme a luchar por lo que quiero tener.
A mi amiga Laura Ardila por estar en los buenos y malos momentos apoyándome y regalándome las mejores palabras a pesar de la distancia.*

A mi prima Karen Pineda por ser amable, cariñosa y honesta conmigo.

A mi familia por ser la mejor del mundo y regalarme tantas alegrías, todos y cada uno son muy importantes, complementan mi vida y cada uno representa algo diferente, Doris comprensiva y tolerante, Martha alegre y tenaz, Juan Alberto diplomático, Fernando optimista, Juan Fernando original, Andrea serena, Nikole creativa, los amo a todos.

MARÍA CAMILA NÚÑEZ CASTAÑEDA

AGRADECIMIENTOS

Doy mis más sinceros agradecimientos por su contribución en el desarrollo de este proyecto a:

Ph. D. Dionisio Laverde Cataño. Por la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos, por su confianza y dirección.

M. Sc. Javier Alberto Sanabria y al Ingeniero Gerson Conde. Por su orientación, dedicación, motivación y paciencia en todo el trabajo.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión, liderado por el Dr. Darío Yesid Peña. Por permitirme trabajar en sus instalaciones, a mis compañeros por compartir sus conocimientos y por su ayuda. Fue un honor contar con personas tan profesionales.

A los diferentes laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará. Por la colaboración en el desarrollo de las diferentes pruebas realizadas y el servicio prestado.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO	17
1.1 CORROSIÓN POR CRUDOS PESADOS	17
1.2 ÁCIDOS NAFTÉNICOS	18
1.3 CORROSIÓN NAFTÉNICA.....	18
1.4 CORROSIÓN POR PICADO	19
1.5 MÉTODO GRAVIMÉTRICO.....	20
2. ESTADO DEL ARTE.....	21
3. OBJETIVOS.....	24
3.1 OBJETIVO GENERAL	24
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
4. METODOLOGÍA	25
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	25
4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	26
4.3 MATERIALES	26
4.3.1 Cupones gravimétricos	26
4.3.2 Crudo simulado.....	27
4.3.3 Equipos.....	27
4.4 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y EQUIPOS.....	27
4.4.1 Cupones gravimétricos	27
4.4.2 Montaje experimental.....	27
4.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	28

4.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS E INFORME FINAL.....	28
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	29
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CUPONES GRAVIMÉTRICOS	29
5.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI-SAE 1020.....	30
5.3 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO ..	33
5.4 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	37
5.5 ANÁLISIS DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR PICADO	39
5.6 DETERMINACIÓN DEL MODELO ESTADÍSTICO.....	40
6. CONCLUSIONES	43
7. RECOMENDACIONES.....	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
ANEXOS.....	52

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Metodología de la investigación.....	25
Figura 2. Micrografías del acero AISI/SAE 1020.....	30
Figura 3. Velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a MCN1.	31
Figura 4. Velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a MCN2.	32
Figura 5. Análisis de SEM-EDS del acero AISI-SAE 1020 expuesto a MCN1 a 300 °C y 15 horas.	35
Figura 6. Análisis de SEM-EDS del acero AISI-SAE 1020 expuesto a MCN2 a 300 °C y 15 horas.	36
Figura 7. Diagramas de Difracción de Rayos X del acero AISI-SAE 1020 expuesto a 300 °C durante 15 horas a las mezclas MCN1 y MCN2.	38
Figura 8. Profundidad del picado a 15 horas de exposición y 300°C.....	40
Figura 9. Análisis estadístico mediante diagramas de Pareto.	41
Figura 10. Cupón gravimétrico de acero AISI-SAE 1020.....	52
Figura 11. Reactores batch tipo autoclave dinámico Parr referencias 4843 y 4848.	52

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Diseño experimental para los ensayos gravimétricos.	26
Tabla 2. Composición elemental del acero.	29
Tabla 3. Coeficientes de regresión para las velocidades de corrosión.	42
Tabla 4. Composición elemental del acero.	53
Tabla 5. Valores de la constante K.	54
Tabla 6. Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a la mezcla MCN1.	55
Tabla 7. Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a la mezcla MCN2.	55

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. MATERIALES PARA EL CÁLCULO DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN	52
ANEXO B. ANÁLISIS DE ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA	53
ANEXO C. CONSTANTES PARA EL CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....	54
ANEXO D. CÁLCULO DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI-SAE 1020.....	55
ANEXO E. NORMAS INTERNACIONALES ASTM.....	56
ANEXO F. INFORME DE ANÁLISIS ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA	67
ANEXO G. INFORME DE ANÁLISIS MICROSCOPIO DIGITAL HIROX KH-7700	68
ANEXO H. INFORME DE ANÁLISIS MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	69
ANEXO I. INFORME DE ANÁLISIS DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	73

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN NAFTÉNICA DE UN ACERO AISI-SAE 1020 EXPUESTO A UN CRUDO SIMULADO*

AUTOR: MARÍA CAMILA NÚÑEZ CASTAÑEDA**

PALABRAS CLAVES: CORROSIÓN NAFTÉNICA, GRAVIMETRÍA, CRUDO PESADO, VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

DESCRIPCIÓN:

La corrosión nafténica afecta la industria petrolera como consecuencia de los procesos de refinación de crudos pesados, debido a su elevado contenido de ácidos nafténicos. Cuando estos ácidos son expuestos a condiciones de alta presión y temperatura, inherentes al procesamiento del crudo, reaccionan con el metal y lo deterioran afectando en gran medida la operación de los equipos. Este fenómeno ocurre en la superficie interna de las tuberías, generando naftenatos de hierro que se diluyen en el crudo pesado y aumentando la velocidad de corrosión de los materiales, teniendo como consecuencias el debilitamiento de las diferentes estructuras que conforman una refinería. Por esta razón, en el presente trabajo de investigación se evaluó mediante gravimetría la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a corrosión nafténica, definiendo como variables de operación la temperatura y el tiempo de exposición. La caracterización superficial del acero AISI-SAE 1020 se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). Como resultado se observó el aumento en la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI-SAE 1020 a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo de exposición en el sistema. Además, se determinó la capacidad de una matriz para la medición de corrosión nafténica, la cual no contiene ninguna concentración de azufre considerable que pueda interferir con los resultados gravimétricos por la formación de capas de sulfuro de hierro (FeS) en la superficie del acero expuesto.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Ph. D. Dionisio Antonio Laverde Cataño, M. Sc. Javier Alberto Sanabria Cala.

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF TIME AND TEMPERATURE ON THE NAPHTHENIC CORROSION RATE OF AISI-SAE 1020 STEEL EXPOSED TO A SIMULATED CRUDE*

AUTHOR: MARÍA CAMILA NÚÑEZ CASTAÑEDA**

KEYWORDS: NAPHTHENIC CORROSION, GRAVIMETRY, HEAVY CRUDE OIL, CORROSION RATE.

DESCRIPTION:

Naphthenic corrosion affects the oil industry as a consequence of heavy crude oil refining processes, due to its high content of naphthenic acids. When these acids are exposed to high pressure and temperature conditions, inherent in the crude oil processing, they react with the metal and deteriorate it, affecting the equipment operation. This phenomenon occurs on the internal surface of the pipelines, generating iron naphthenates that are diluted in heavy crude oil and increasing the corrosion rate of the materials, weakening the different refinery structures. For this reason, in the present research the corrosion rate of AISI-SAE 1020 steel exposed to naphthenic corrosion was evaluated by gravimetry, defining temperature and exposure time as operating variables. The surface characterization of AISI-SAE 1020 steel was carried out using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD). As a result, the increase in the naphthenic corrosion rate of the AISI-SAE 1020 steel was observed as the temperature and exposure time in the system increased. In addition, the capacity of a matrix for naphthenic corrosion measurement was determined, which does not contain any considerable sulfur concentration that could interfere with the gravimetric results by the formation of iron sulfide (FeS) layers on the exposed steel surface.

*Bachelor Thesis

**Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Directores: Dr. Dionisio Laverde Cataño, Ms.C Javier Alberto Sanabria Cala.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es una de las temáticas más importantes en gobiernos de países como Estados Unidos, Reino Unido, Japón, China, Australia, Alemania, Suecia, entre otros. De acuerdo con reportes de la NACE (National Association of Corrosion Engineers), en 2008 el costo de la corrosión en la industria del gas y petróleo ascendió a 1.372 billones de dólares [1]. Por su parte, en Reino Unido se llevó a cabo un análisis de los costos de la corrosión que determinó un valor superior a los 1365 millones de libras esterlinas [2]. A nivel mundial, el estudio IMPACT (International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies) realizado por NACE international estimó que alrededor del 29% del costo total de la corrosión corresponde al sector industrial, enfocado principalmente en la industria petroquímica [3].

En la actualidad, el fenómeno de corrosión en la industria del petróleo ha sido asociado a la refinación de crudos pesados, debido al alto contenido de agentes corrosivos que presenta esta variedad de crudos [4]. Esta situación ha llevado a la industria petroquímica a reformular los métodos existentes para el aseguramiento de la integridad mecánica de los equipos que componen las refinerías [4]. Uno de los tipos de corrosión que mayor afectación tiene sobre estos equipos es la corrosión nafténica, ya que los crudos pesados presentan elevado contenido de ácidos nafténicos que son potencialmente corrosivos a condiciones de alta presión y temperatura, además de causar ensuciamiento en las unidades de separación lo que conduce a disminuir la calidad de los destilados medios obtenidos [5]. Generalmente, estas condiciones de operación se encuentran en hornos de precalentamiento y líneas de transferencia, además de las unidades de destilación atmosférica y de vacío [5].

El fenómeno de corrosión nafténica se manifiesta a temperaturas mayores a los 220 °C, y se produce por la reacción de los ácidos nafténicos con las superficies metálicas generando naftenatos de hierro, los cuales son solubles en el crudo y provocan la pérdida constante de material, lo que abre la posibilidad de que se presente corrosión por picadura en las aleaciones expuestas [6]. Actualmente, la industria petroquímica emplea diferentes estrategias para la prevención y mitigación de la corrosión nafténica por crudos ácidos, como son: a) reducción de la acidez al mezclarlos con crudos de menor acidez, comúnmente conocido como “blending”; b) neutralización química de los ácidos nafténicos; c) selección de materiales con metalurgia de más resistencia a la corrosión; y d) uso de aditivos químicos que puedan inhibir la acción de los ácidos nafténicos [6]. Todas estas estrategias tienen por objetivo aumentar la vida útil de los diferentes equipos utilizados en la refinación de crudos pesados con alto contenido de acidez [7].

Por esta razón, en el presente trabajo de investigación se analizó el efecto de la temperatura y el tiempo de exposición sobre la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020, expuesto a dos mezclas diferentes con alto contenido de ácidos nafténicos, en un sistema que simula las condiciones de una línea de transferencia en el procesamiento de un crudo pesado colombiano. Los resultados obtenidos de la presente investigación son de gran interés para la industria petroquímica debido a la capacidad de determinar los valores de la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI-SAE 1020 sin la interferencia de otros agentes corrosivos presentes comúnmente en los crudos pesados, y de esta manera contribuir a la toma de decisiones enfocadas a la reducción de costos asociados a paradas de plantas no programadas, accidentes industriales y daños ambientales, los cuales reducen las utilidades generadas por uno de los sectores de mayor importancia socioeconómica del país.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 CORROSIÓN POR CRUDOS PESADOS

La corrosión de equipos de refinería durante el procesamiento de crudos se observó por primera vez a comienzos de 1920 [6]. Dentro de los agentes corrosivos que mayor impacto económico causan a esta industria se encuentran los ácidos nafténicos, los cuales están presentes en la mayoría de crudos extraídos en diferentes zonas del mundo [8]. A nivel nacional, la mayor parte de las reservas de crudo del país se encuentran en las regiones de Llanos orientales y Magdalena medio, las cuales están constituidas en su mayoría por crudos pesados y extrapesados [9-10]. Sin embargo, los equipos y procedimientos empleados actualmente por las compañías petroleras han sido diseñados para procesar crudos livianos, lo cual se convierte en un reto tecnológico para generar la mayor rentabilidad posible durante la exploración, extracción, transporte y refinación de las reservas de crudo del país [9-10].

La gravedad API (American Petroleum Institute) es una medida comúnmente utilizada para clasificar los crudos, la cual es inversamente proporcional a la gravedad específica, que compara la densidad del crudo con la densidad del agua a las mismas condiciones de temperatura [11]. De esta forma, los crudos se clasifican de acuerdo con los grados API en: livianos, cuando su gravedad es mayor a 31.1°; medios, cuando su gravedad está entre 22.3 y 31.1°; pesados, cuando su gravedad está entre 10 y 22.3°; y extra pesados, cuando su gravedad es menor a 10° [11]. Los crudos pesados y extrapesados se forman debido a la degradación del crudo liviano, la cual es causada por la exposición al agua, el aire o a diferentes tipos de bacterias. Esta degradación ocasiona la pérdida de las fracciones más ligeras del crudo, dejando únicamente las fracciones pesadas ricas en asfaltenos y resinas, que a su vez son ricos en azufre, oxígeno, sales y metales

pesados [12]. Una de las principales características de los crudos pesados y extra pesados es su alta viscosidad, razón por la cual no fluyen fácilmente y se hace difícil su transporte y almacenamiento. Otra característica de los crudos pesados es su composición química, ya que generalmente presentan altos contenidos de azufre y ácidos nafténicos, los cuales son agentes altamente corrosivos especialmente en la línea de transferencia desde el precalentador hacia la torre de destilación atmosférica, así como en la región inferior de esta última [8, 13].

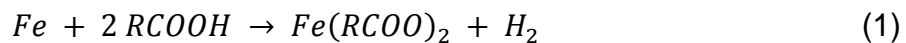
1.2 ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Los ácidos nafténicos son un grupo de ácidos orgánicos presentes en el crudo, cuyas moléculas presentan un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo (R) unido a un grupo carboxilo (COOH), que generalmente se representa mediante la fórmula química R-COOH [8, 10, 14]. Existen diferentes estudios que han realizado la determinación de los ácidos nafténicos presentes en el crudo, los cuales han llegado a identificar más de 1500 compuestos diferentes [8, 15]. Usualmente, el nivel de acidez de un crudo es medido mediante el Número Total de Acidez TAN (Total Acid Number), y se expresa como los miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de crudo [mgKOH/g] [16-18]. A nivel industrial, el TAN ha sido aceptado como un parámetro confiable para la determinación del carácter corrosivo de un crudo, donde valores superiores a 0.5 [mgKOH/g] indican que el crudo tiene potencial para producir corrosión nafténica [19-21]. Sin embargo, diferentes investigaciones han demostrado que no existe relación directa entre el TAN y la velocidad de corrosión de los aceros [9-10, 16, 18-19].

1.3 CORROSIÓN NAFTÉNICA

Generalmente, la corrosión nafténica ocurre en un rango de temperaturas que varía entre 200 y 400 °C [6, 21-24], dado que a temperaturas superiores a 400 °C los ácidos nafténicos se descomponen térmicamente, por lo cual no se consideran

corrosivos [6, 17]. La corrosión nafténica se presenta de forma general en fase líquida, cuando los ácidos nafténicos evaporados en la destilación atmosférica se condensan en los platos y las paredes de la torre, creando zonas de alta concentración de ácidos que atacan el material [22, 25]. La reacción química que ocurre entre el hierro y los ácidos nafténicos se representa mediante la ecuación 1, en la cual se producen naftenatos de hierro solubles en el crudo [20, 23].



La corrosión provocada por los ácidos nafténicos sobre los aceros depende en gran medida de la temperatura y la velocidad del fluido, por lo cual es posible encontrar diferentes niveles de daño que van desde pequeños hoyos hasta agujeros tipo cráter en la superficie del material [6, 23]. Además de esto, la determinación de la velocidad de corrosión nafténica se realiza mediante moléculas modelo o mezclas comerciales de ácidos nafténicos, por lo cual depende en gran medida de la matriz empleada para dispersar dichos ácidos [26]. Esto se debe a que dicha matriz no debe contener trazas de azufre, ya que éste puede reaccionar con el acero y formar sulfuros de hierro, que inhiben la corrosión nafténica y no permiten determinar el comportamiento del acero ante el ataque nafténico [25-27].

1.4 CORROSIÓN POR PICADO

La picadura, pitting o corrosión por picado es un tipo extremo de corrosión localizada responsable de alrededor del 90% de los daños presentes en la industria petroquímica, el cual consiste en la rápida aparición de pequeños hoyos en el material [28]. La gravedad de este tipo de corrosión se debe a la rapidez con la cual los hoyos alcanzan grandes profundidades en el material, además de la dificultad en su detección [28]. Este tipo de ataque también puede presentarse por impurezas en la superficie del material o por transformaciones causadas por

procesos como soldaduras, los cuales generan la formación de pequeñas celdas electrolíticas que actúan como pares galvánicos en contacto con un medio corrosivo y aceleran el daño del material [29].

1.5 MÉTODO GRAVIMÉTRICO

Esta técnica se basa en el uso de un cupón de dimensiones conocidas maquinado en el mismo material de la estructura supervisada, el cual es expuesto por un tiempo determinado al mismo ambiente corrosivo al que la estructura se encuentra expuesta [30]. La velocidad de corrosión se expresa en unidades de mpy (milipulgadas por año), y se determina a partir de la variación en masa del cupón gravimétrico antes y después de ser expuesto al ambiente corrosivo, de acuerdo a la Norma ASTM G31-12a [31].

2. ESTADO DEL ARTE

Huang B. y colaboradores, en 2012, evaluaron el fenómeno sinérgico existente entre la corrosión nafténica y la corrosión por sulfidación sobre los aceros Q235 y AISI 316 a temperatura de 280 °C, empleando gravimetría para la determinación de la velocidad de corrosión y las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDS) y Difracción de Rayos X (DRX) para la caracterización superficial. Los ensayos gravimétricos se realizaron a concentraciones entre 1 y 5% para el contenido de azufre, y valores de TAN entre 3 y 15 [mgKOH/g]. Los resultados corroboraron la sinergia existente entre los dos fenómenos: la corrosión nafténica se vio acelerada cuando el contenido de azufre en el sistema fue menor al 3%, pero disminuyó para los ensayos realizados a mayor concentración de azufre, debido a la formación de una capa de sulfuros de hierro sobre la superficie de los aceros. Las fases formadas para el acero Q235 de baja aleación fueron sulfuros (Fe_7S_8) y óxidos de hierro (Fe_3O_4), mientras las fases formadas para el acero inoxidable AISI 316 fueron sulfuros de hierro (Fe_7S_8) y de cromo (Cr_5S_8) [14].

Chakravarti y colaboradores, en 2013, realizaron una investigación para determinar el comportamiento corrosivo de los ácidos nafténicos a temperatura de 200 °C mediante técnicas vibracionales, como las Espectroscopias Raman e Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). A partir de los resultados proponen un mecanismo para la formación de productos de corrosión solubles en el crudo, como son los naftenatos de hierro, el cual se basa en la descomposición térmica de los dímeros formados por la atracción entre el oxígeno y el hidrógeno del grupo hidroxilo de dos moléculas diferentes de ácidos. Estos dímeros se descomponen térmicamente para formar monómeros, los cuales reaccionan con el metal y producen el ataque, explicando así la fuerte dependencia del fenómeno corrosivo con la temperatura del sistema [32].

Patrick, en 2015, llevó a cabo una investigación donde empleó diferentes técnicas como la Espectroscopia Raman y la Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), además de ensayos gravimétricos y electroquímicos, para realizar la caracterización de diferentes tipos de crudo y los ácidos nafténicos que se encuentran presentes en ellos. Además de esto, el autor desarrolla un posible mecanismo de protección presente en los aceros inoxidable en base al contenido de cromo, el cual genera una capa pasiva que protege al material mientras sea homogénea, pero que puede dar inicio a la corrosión por picadura si se produce la fractura puntual de la capa pasiva [16].

Jin y colaboradores, en 2015, evaluaron la capacidad de inhibición de la corrosión nafténica que presentan los productos de corrosión formados en la superficie de los aceros al carbono y 5Cr. Dichos productos de corrosión fueron generados a temperatura y tiempo de exposición constantes mediante la exposición independiente de los aceros a tres crudos simulados con: ácidos nafténicos, dodecil sulfuro o una mezcla de los dos agentes corrosivos. A partir de los resultados confirmaron la reducción en la velocidad de corrosión del acero expuesto al ambiente nafténico, la cual fue mayor a 5 [mm/y] para el crudo simulado con la mezcla de los dos agentes corrosivos, debido a la formación de capas de óxido y sulfuro de hierro que actuaron como una barrera física protectora contra el ataque nafténico [33].

Liu y colaboradores, en 2016, evaluaron la sinergia de los fenómenos nafténico y sulfídico sobre los aceros al carbón y Cr5Mo mediante el uso de crudos reales y simulados, donde los contenidos totales de azufre y los valores de TAN fueron modulados mediante ácidos nafténicos y dimetil disulfuro comerciales de grado analítico. Los resultados indicaron que, para las fracciones de crudo real obtenidas de una torre de destilación al vacío, la velocidad de corrosión no depende del Número Total de Acidez debido a la presencia del azufre y otros posibles agentes corrosivos en el crudo, lo cual confirma que no existe una relación directa entre la

velocidad de corrosión del acero y el TAN. Además de esto, los productos de corrosión formados sobre el acero Cr5Mo presentaron capas más compactas comparadas a las formadas sobre el acero al carbono, debido a que el cromo presente en la aleación forma Cr₇S₈ en la capa interna del producto de corrosión, lo cual le confiere mayor resistencia al ataque nafténico [34].

Lv y colaboradores, en 2017, Realizaron una recopilación de los factores que mayor efecto tienen sobre el fenómeno de corrosión nafténica, como son: la temperatura, la cual se ubica generalmente en el rango de 220 a 400 °C pero puede presentarse a temperaturas relativamente bajas de 180 °C cuando se emplea un acero al carbono; la concentración de ácidos nafténicos, realizando la separación entre el contenido real de ácidos nafténicos y el Número Total de Acidez, los cuales no están directamente relacionados para las fracciones de crudo real; la concentración de azufre, resaltando la complejidad que adquiere el fenómeno de corrosión nafténica cuando se produce sulfidación en simultáneo; la metalurgia, identificando el aporte de los diferentes elementos usados en las aleaciones comerciales; y la velocidad del fluido, la cual puede llevar a la aceleración del fenómeno corrosivo. Además de esto, resaltaron el estado actual de la investigación en corrosión nafténica, haciendo énfasis especial en el rumbo que tomará este campo de la investigación [35].

Con base en la información recopilada en el estado del arte, se concluye que los fenómenos nafténico y por sulfidación están íntimamente relacionados y generan una sinergia en el sistema, lo cual impide el estudio de cada uno de ellos de forma independiente. Por esta razón, los estudios enfocados a la corrosión nafténica deben realizarse en un ambiente libre de azufre, de tal forma que no exista una interferencia del fenómeno de sulfidación sobre los resultados obtenidos. De esta manera, los ensayos gravimétricos realizados para estudiar la corrosión nafténica de los aceros deben realizarse en matrices de aceite cuyo contenido de azufre sea despreciable y no genere sulfuros de hierro sobre la superficie del material.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la influencia del tiempo y la temperatura sobre la velocidad de corrosión nafténica de un acero AISI-SAE 1020 expuesto a un crudo simulado.

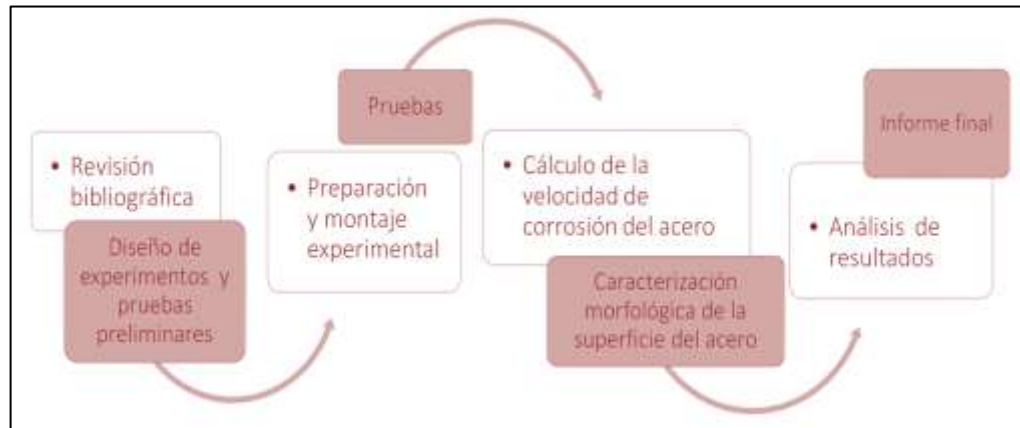
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar mediante gravimetría el efecto del tiempo y la temperatura sobre la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI-SAE 1020 en un crudo sintético que simula las condiciones corrosivas de un crudo pesado.
- Caracterizar superficialmente el acero AISI-SAE 1020 expuesto a un crudo sintético que simula las condiciones de un crudo pesado, por medio de las técnicas SEM-EDS, DRX y Microscopia Digital.
- Determinar mediante un análisis estadístico el efecto del tiempo y la temperatura sobre la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI-SAE 1020 expuesto a crudos sintéticos.

4. METODOLOGÍA

En la Figura 1, se esquematiza la metodología usada para alcanzar los objetivos de la presente investigación, la cual está enfocada en la evaluación de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 en ambientes donde predomina la corrosión nafténica. Para esto se emplearon reactores tipo autoclave dinámico, los cuales permiten simular condiciones análogas a la de una línea de transferencia que ingresa a la torre de destilación atmosférica en el procesamiento de crudos con alto contenido de acidez. Los resultados aportan un mayor conocimiento del problema presentado por el deterioro de los materiales ferríticos debido al ataque de ácidos nafténicos en las líneas de transferencia de crudo.

Figura 1. Metodología de la investigación.



Fuente: Autor.

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una revisión del estado del arte orientada al fenómeno de corrosión nafténica, con énfasis en el deterioro de materiales ferríticos expuestos a ambientes de corrosión nafténica y por sulfidación. Para esto, durante toda la investigación se realizó la consulta de recursos bibliográficos como: bases de

datos de la Universidad, revistas indexadas, normas internacionales, libros y trabajos de grados nacionales e internacionales.

4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

A partir de la revisión bibliográfica se desarrolla un diseño experimental donde se mantiene constante el TAN y se analizan 3 variables: tiempo de exposición, temperatura y el aceite mineral de tipo comercial usado como matriz para el crudo simulado con ácidos nafténicos. Así, los ensayos gravimétricos realizados para el acero AISI-SAE 1020 se presentan en la Tabla 1. Las denominaciones MCN1 y MCN2 corresponden a los crudos simulados que fueron preparados con TAN equivalente a 1 [mgKOH/g] empleando ácidos nafténicos y dos aceites minerales diferentes de tipo comercial. Para cada matriz se realizaron 9 ensayos gravimétricos, 3 repeticiones aleatorias y una al centro, con el fin de garantizar reproducibilidad de los resultados.

Tabla 1. Diseño experimental para los ensayos gravimétricos.

MCN1				MCN2			
Temperatura [°C]	Tiempo [horas]			Temperatura [°C]	Tiempo [horas]		
200	5	10	15	200	5	10	15
250	5	10	15	250	5	10	15
300	5	10	15	300	5	10	15
TAN = 1 [mgKOH/g]							
MCN1= Mezcla de ácidos nafténicos con aceite mineral de tipo comercial 1							
MCN2= Mezcla de ácidos nafténicos con aceite mineral de tipo comercial 2							

Fuente: Autor.

4.3 MATERIALES

4.3.1 Cupones gravimétricos: Para la determinación de la velocidad de corrosión del acero del acero AISI-SAE 1020 se emplearon cupones gravimétricos como el mostrado en el Anexo A, maquinados con las siguientes dimensiones: 76 mm de largo, 12.6 mm de ancho, 1.50 mm de espesor y 7.9 mm de diámetro interno. La caracterización de los cupones gravimétricos se realiza mediante dos técnicas:

Espectrometría de Emisión Atómica, para determinar la composición química del acero de acuerdo con la Norma ASTM E415-15 [36]; y análisis metalográfico, para determinar la microestructura del acero bajo las indicaciones de la Norma ASTM E3-11 [37].

4.3.2 Crudo simulado: Se prepararon dos mezclas con TAN igual 1 [mgKOH/g] para simular un crudo real con alto contenido de acidez, empleando ácidos nafténicos grado analítico marca Aldrich y dos aceites minerales de tipo comercial local.

4.3.3 Equipos: Para el desarrollo de las pruebas gravimétricas se emplearon dos reactores batch tipo autoclave dinámico Parr de referencias 4843 y 4848, los cuales se presentan en el Anexo A, los cuales cuentan con sistema de control de presión y temperatura. Este tipo de equipos permiten simular las condiciones de presión temperatura correspondientes a una línea de transferencia que ingresa a la torre de destilación primaria durante el proceso de refinación de crudos.

4.4 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y EQUIPOS

4.4.1 Cupones gravimétricos: Con el fin de garantizar una superficie homogénea y de igual composición en todos sus puntos, se realiza la preparación metalográfica de cada uno de los cupones empleados durante los ensayos gravimétricos, de acuerdo con la Norma ASTM G1-03 [38]. Para esto, cada cupón es pulido con papeles lija de carburo de silicio, de números 150, 220, 400, 600, 1000, 1200, 1500, 2000 y 2500.

4.4.2 Montaje experimental: Antes de iniciar los ensayos gravimétricos, los cupones son pesados empleando una balanza analítica marca Mettler AE 240, con precisión de 0.0001 gramos. Después de esto, los cupones se sumergen en 500 mL de crudo simulado, sea la mezcla MCN1 o MCN2, al interior del reactor. Una

vez transcurrido el tiempo de exposición a la temperatura del ensayo, los cupones son retirados del reactor y pesados en balanza analítica para determinar la variación en la masa del cupón, la cual es empleada para la determinación de la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI-SAE 1020 de acuerdo con los lineamientos de la Norma ASTM G31-12a [31]. Por último, los cupones son rotulados y almacenados en desecador para su posterior caracterización superficial.

4.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

La caracterización morfológica superficial del acero AISI-SAE 1020 se realizó mediante las técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Digital. Los análisis se llevaron a cabo en sentido longitudinal y transversal de los cupones gravimétricos, cada uno de ellos moldeado en resina epóxica. Una vez preparadas, las muestras fueron enviadas a los laboratorios correspondientes del Parque Tecnológico Guatigará (PTG) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) para los respectivos análisis.

4.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS E INFORME FINAL

Con base en los valores calculados y los análisis realizados, se realizó la interpretación y análisis de los resultados para generar un mayor entendimiento del fenómeno de corrosión nafténica en el acero de bajo contenido de carbono, elaborando un documento con la información obtenida durante la presente investigación.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CUPONES GRAVIMÉTRICOS

Mediante un Espectrómetro de Emisión Atómica de descarga electrostática se determinó la composición química del acero, la cual se presenta en la Tabla 2 y se muestra en su totalidad en los Anexo B y F. de esta forma, de acuerdo con las especificaciones de la Norma ASTM E415-15, se confirma que el acero caracterizado corresponde a un acero AISI-SAE 1020 [36].

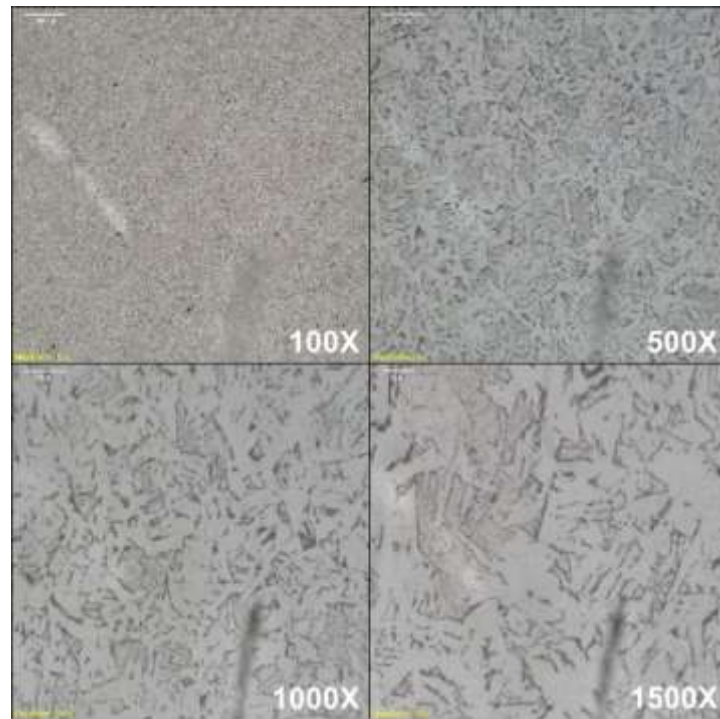
Tabla 2. Composición elemental del acero.

Elemento	Composición estándar [%]	Muestra caracterizada [%]
Carbono	0 - 1.1	0.174
Manganeso	0 - 2.0	0.817
Níquel	0 - 5.0	0.014
Fosforo	0 - 0.085	0.013
Silicio	0 - 1.15	0.036
Azufre	0 - 0.55	<0.150
Molibdeno	<0.010	<0.010
Hierro	Balance	98.61

Fuente: Laboratorio de Microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará, UIS.

De igual forma, se realizó el Análisis Metalográfico de los cupones gravimétricos de acuerdo con las especificaciones de la Norma ASTM E3-11 [37]. Para esto, la superficie de los cupones fue expuesta mecánica y electroquímicamente para revelar los bordes de grano presentes en el acero AISI-SAE 1020 de acuerdo con lo estipulado en la Norma ASTM E112-13 [39]. Después de esto se utilizó un Microscopio Óptico OLYMPUS GX71 para identificar la microestructura del acero AISI-SAE 1020, la cual se relaciona en la Figura 2, donde es posible observar los límites de grano definidos y una estructura cristalina tipo ferrita/perlita. Además de esto, se estableció que el acero AISI-SAE 1020 presenta un tamaño de grano promedio No. 8, equivalente a 128 granos en una pulgada cuadrada a 100X, de acuerdo con la Norma ASTM E112-13 [39].

Figura 2. Micrográficas del acero AISI/SAE 1020.



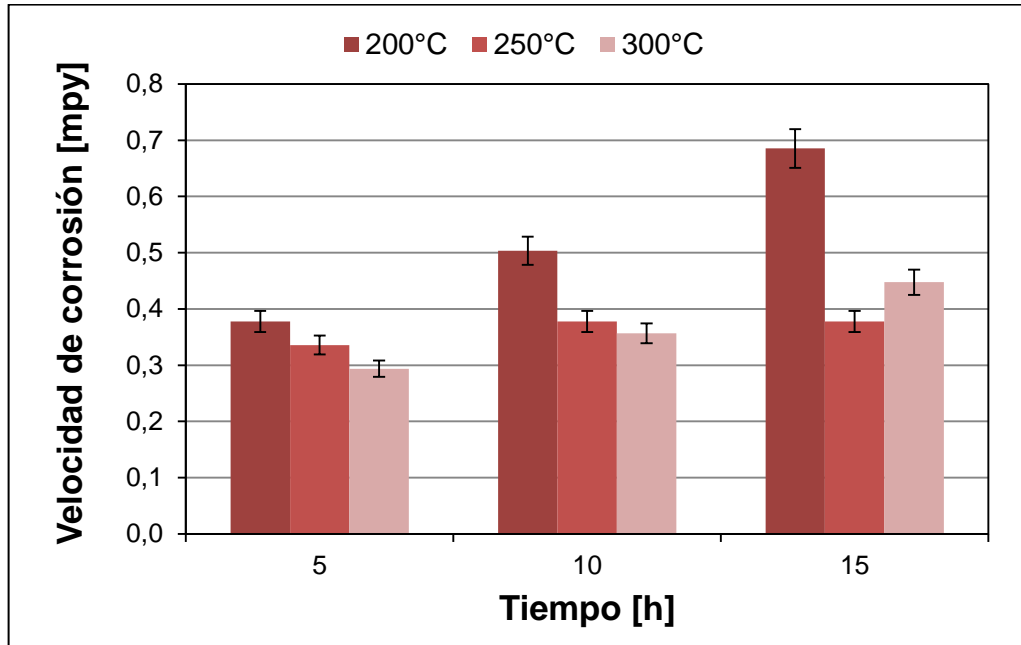
Fuente: Laboratorio de Microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará, UIS.

5.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI-SAE 1020

La velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 evaluada a las condiciones especificadas en la Tabla 1, se determinó a partir de la diferencia de masa de los cupones gravimétricos, de acuerdo con lo estipulado en la Norma ASTM G31-12a [31]. La ecuación empleada para la determinación de la velocidad de corrosión, así como la elección de la constante K que determina las unidades de velocidad de corrosión se detallan en el Anexo C, mientras los resultados obtenidos para la diferencia de masa y la velocidad de corrosión de los cupones gravimétricos de acero AISI-SAE 1020 expuestos a las mezclas MCN1 y MCN2 se presentan en el Anexo D. Los resultados obtenidos para la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a la mezcla MCN1 se representan gráficamente en la Figura 3, en donde es posible observar que la velocidad de corrosión disminuye a medida que aumenta la temperatura para 5 y 10 horas de exposición, mientras que para

15 horas la velocidad de corrosión disminuye desde 200 a 250 °C, para después aumentar a 300 °C.

Figura 3. Velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a MCN1.

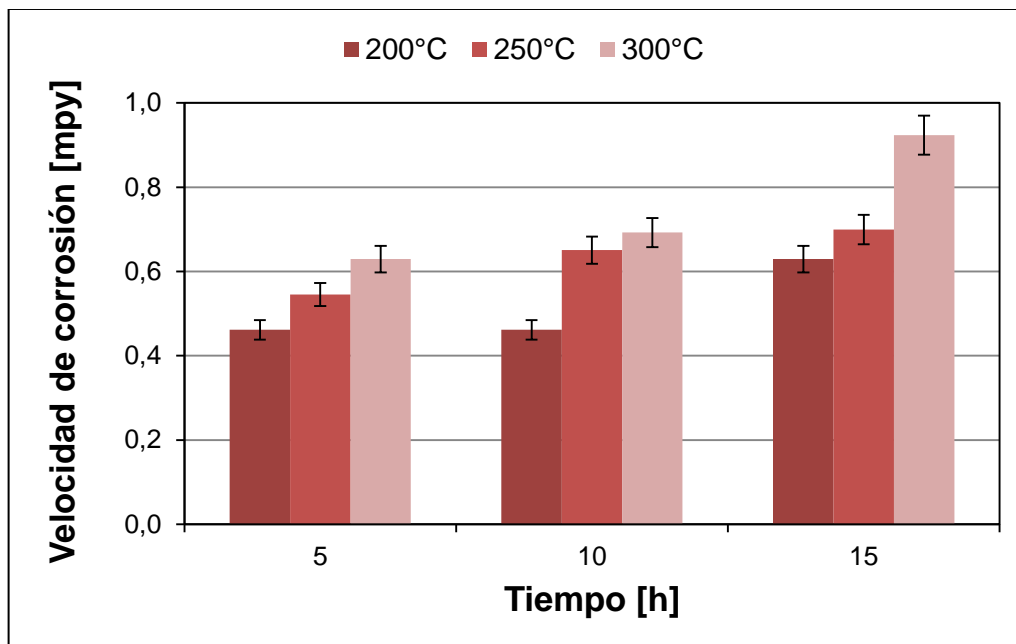


Fuente: Autor.

Es posible que este comportamiento en la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 se deba a la existencia de trazas de azufre en la matriz de aceite mineral de tipo comercial local, lo cual conlleva a la formación de una capa de sulfuro de hierro como producto de corrosión en la superficie del material. Esta capa de sulfuro de hierro actúa como una barrera física entre el acero y el medio ácido, por lo cual se produce una disminución de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020. Además de esto, la temperatura presenta una gran influencia sobre los dos tipos de corrosión, tanto nafténico como por sulfidación, siendo que el aumento en la temperatura del sistema inclina la sinergia de los fenómenos hacia la corrosión por sulfidación y promueve la formación de sulfuros de hierro [14, 25, 33].

Por su parte, los resultados obtenidos para la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a la mezcla MCN2 se presentan en la Figura 4, donde se observa el aumento en la velocidad de corrosión ante el incremento tanto en la temperatura como en el tiempo de exposición.

Figura 4. Velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a MCN2.



Fuente: Autor.

Este comportamiento en la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI-SAE 1020, se presenta debido a la mayor reactividad de los ácidos nafténicos cuando el sistema se encuentra a alta temperatura [5,16]. Además de esto, el tiempo de exposición evaluado es suficientemente corto para evitar la descomposición térmica de los ácidos nafténicos, lo cual produciría la disminución de la velocidad de corrosión del acero [6, 26]. Por último, la tendencia observada para la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 permite inferir que el aceite mineral tipo comercial utilizado para la muestra MCN2 no presenta trazas considerables de azufre, dado que no se exhibe una inhibición de la corrosión

nafténica y la velocidad de corrosión presenta un comportamiento creciente en función de las dos variables evaluadas.

5.3 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

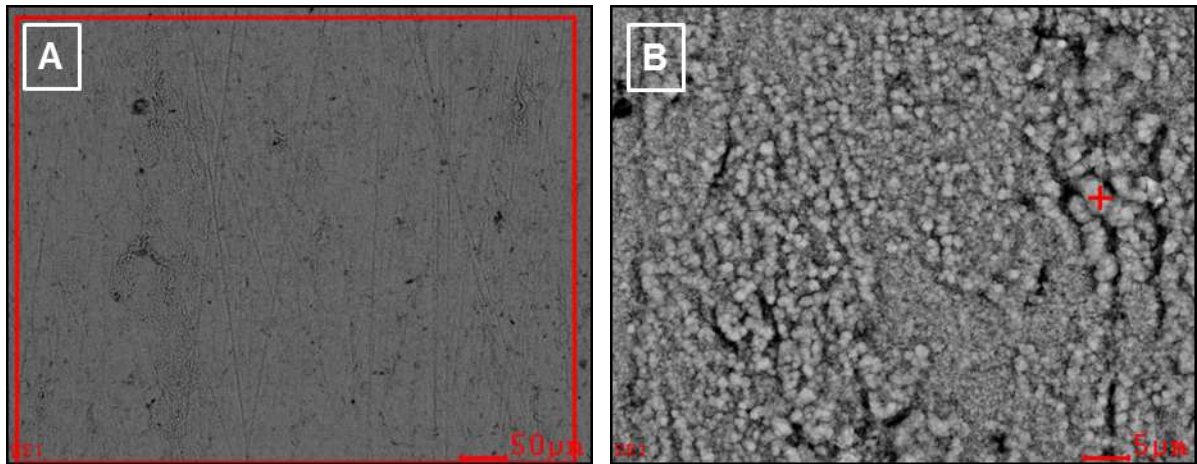
Mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X, se realizó el análisis de los cupones gravimétricos de acero AISI-SAE 1020 expuestos a las mezclas MCN1 y MCN2 durante 15 horas a temperatura de 300 °C. Los resultados del informe del laboratorio se relacionan en el anexo H. Como se observa en la Figura 5A, el cupón expuesto a la mezcla MCN1 presenta regiones donde se produjo un ataque localizado, asociado al fenómeno de corrosión nafténica. Además de esto, el contenido de hierro inicial de 98.61% determinado mediante espectrometría de emisión atómica disminuye hasta 80.58% de acuerdo al análisis de EDS, evidenciando la pérdida de material debido a la reacción con los ácidos nafténicos. Sin embargo, en el análisis de EDS también se observa un elevado contenido de azufre en la región seleccionada, el cual está asociado a la formación de sulfuros de hierro. Así, la Figura 5B corresponde al análisis de una región compuesta por granos con contenido de azufre mayor al 25%, correspondientes a sulfuros de hierro. Por su parte, en la Figura 5C se detallan que los granos de sulfuros de hierro formados corresponden a estructuras cristalinas regulares de tipo hexagonal con tamaño de grano promedio equivalente a 1.095 μm .

De esta forma, la tendencia decreciente en la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 se debe a la formación no homogénea de sulfuros de hierro, los cuales inhiben el ataque de los ácidos nafténicos sobre el acero. Por esta razón, la matriz de aceite mineral tipo comercial contiene trazas de azufre que conducen a la formación de sulfuros de hierro, los cuales interfieren en la determinación de la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI-SAE 1020. A partir de estos resultados, es posible afirmar que el aceite mineral de tipo comercial 1 contiene

trazas de azufre en su composición, a pesar de la garantía de ser libre de azufre por parte del proveedor, lo cual no permite obtener resultados de corrosión nafténica significativos y valederos para la industria petroquímica.

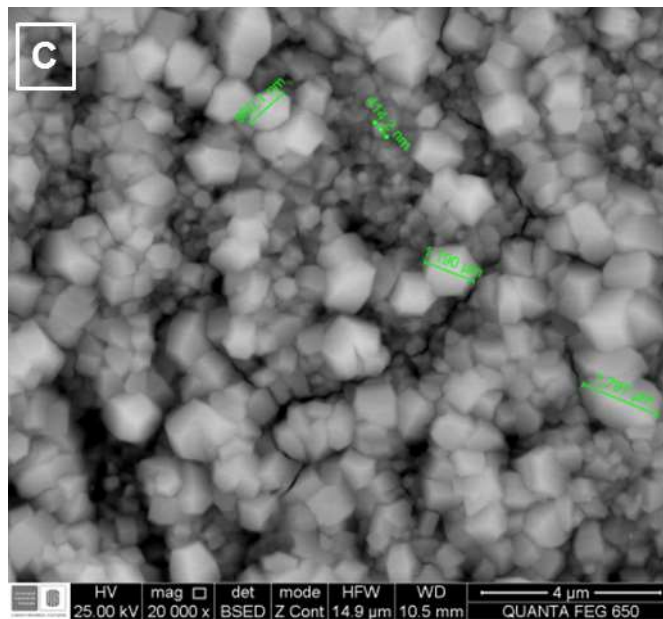
Por su parte, en las Figuras 6A y 6B se presentan las micrografías del acero AISI-SAE 1020 expuesto a la mezcla MCN2, en la cual se observa el ataque localizado al cual fue sometido el acero por los ácidos nafténicos, representado en una disminución del contenido de hierro desde 98.61% (determinado mediante espectrometría de emisión atómica) hasta 81.08% para la Figura 6A y 75.31% para la Figura 6B, de acuerdo con el análisis de EDS. Además de esto, el contenido de azufre determinado en los diferentes análisis realizados es menor al 1%, lo cual significa que no hay formación de sulfuros de hierro y, por lo tanto, la matriz de aceite mineral tipo comercial 2 puede considerarse libre de azufre.

Figura 5. Análisis de SEM-EDS del acero AISI-SAE 1020 expuesto a MCN1 a 300 °C y 15 horas.



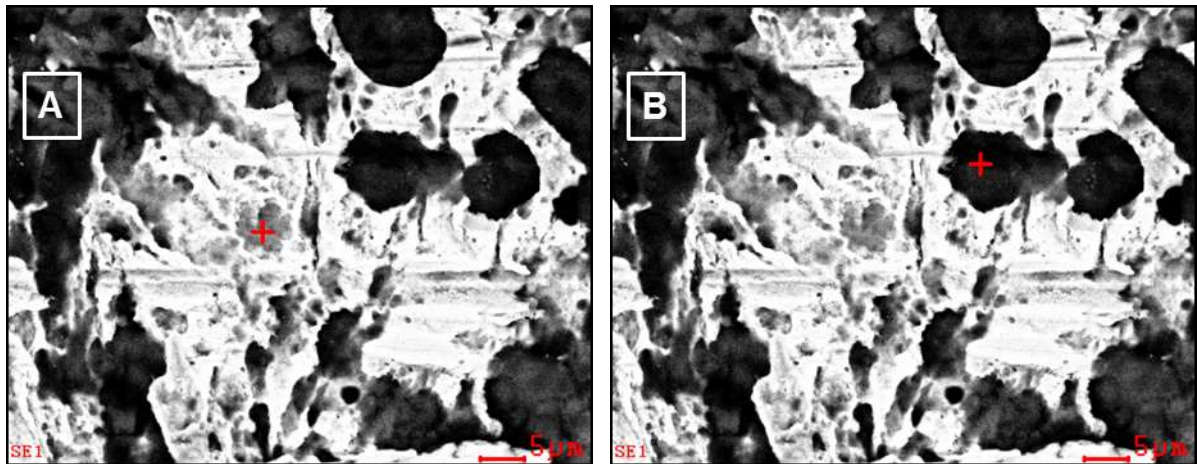
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.00	07.52
<i>OK</i>	01.90	05.36
<i>SK</i>	15.53	21.89
<i>FeK</i>	80.58	65.23
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.71	06.09
<i>OK</i>	02.26	06.04
<i>SK</i>	25.16	33.57
<i>FeK</i>	70.87	54.30
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



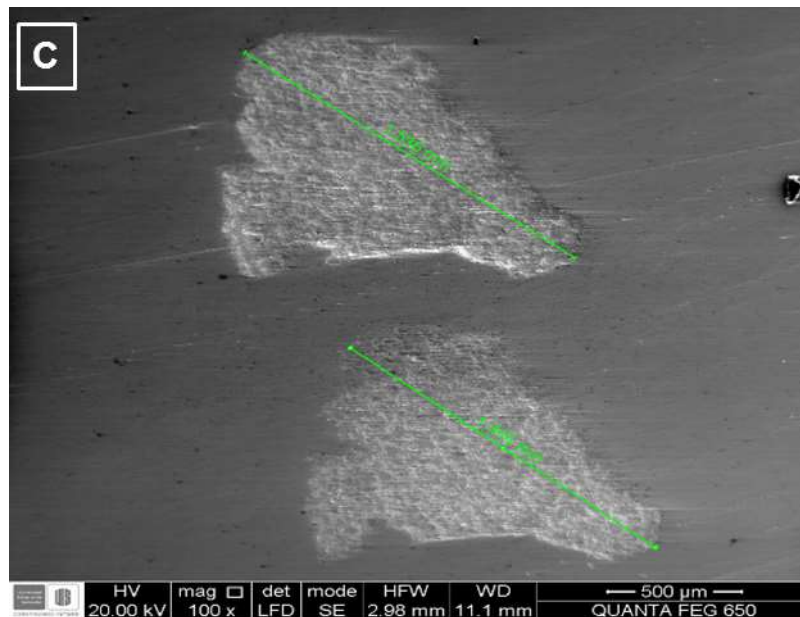
Fuente: Laboratorio de Microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará, UIS.

Figura 6. Análisis de SEM-EDS del acero AISI-SAE 1020 expuesto a MCN2 a 300 °C y 15 horas.



Element	Wt%	At%
CK	05.64	17.20
OK	12.45	28.51
SiK	00.83	01.09
FeK	81.08	53.20
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt%	At%
CK	07.77	21.45
OK	15.44	32.02
SiK	01.15	01.35
SK	00.34	00.35
FeK	75.31	44.82
Matrix	Correction	ZAF



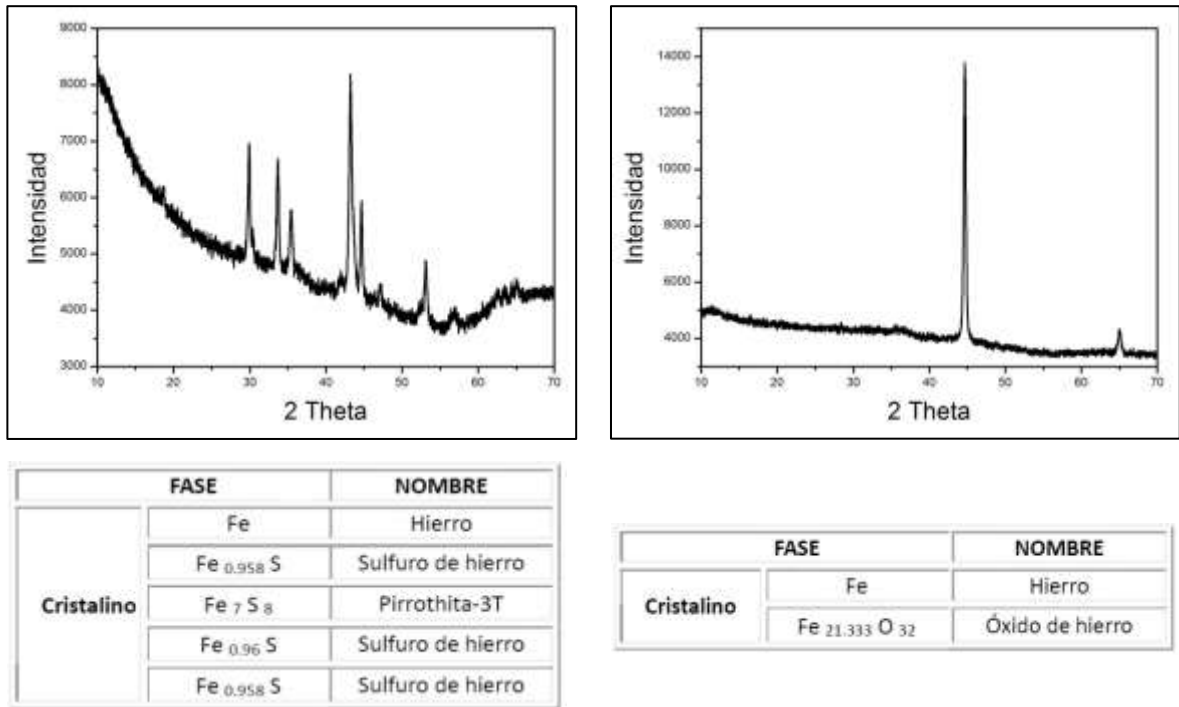
Fuente: Laboratorio de Microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará, UIS.

Este resultado indica que los resultados obtenidos para la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 son acordes con el análisis de SEM-EDS y corresponden directamente al fenómeno de corrosión nafténica, y por lo tanto son de alto valor y confiabilidad para la industria petroquímica. Finalmente, en la Figura 6C se detallan dos regiones donde el acero AISI-SAE 1020 fue sometido al ataque localizado de los ácidos nafténicos, de tamaños de picadura equivalentes a 1.536 y 1.444 mm. Este tipo de corrosión localizada es una de las mayores preocupaciones de la industria petroquímica, ya que es difícil de predecir e identificar en los diferentes procesos y puede generar grandes pérdidas económicas y ambientales durante el procesamiento de crudos pesados en Colombia [11, 16].

5.4 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los resultados obtenidos para la caracterización mediante Difracción de Rayos X del acero AISI-SAE 1020, expuesto durante 15 horas a 300 °C se presentan en la Figura 7A para la mezcla MCN1 y en la Figura 7B para la mezcla MCN2, el informe del laboratorio se relaciona en el anexo I.

Figura 7. Diagramas de Difracción de Rayos X del acero AISI-SAE 1020 expuesto a 300 °C durante 15 horas a las mezclas MCN1 y MCN2.



Fuente: Laboratorio de Rayos X, Parque Tecnológico Guatiguará, UIS.

Para el acero expuesto a la mezcla MCN1 el análisis de los patrones de difracción reveló la presencia del hierro, componente principal del acero AISI-SAE 1020, y de sulfuros de hierro de diferente estequiometría. Estos sulfuros están identificados de acuerdo a las fórmulas $\text{Fe}_{0.958}\text{S}$ y $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ para los sulfuros de hierro cúbicos con deficiencia de hierro, y Fe_7S_8 para la pirrotita. La presencia de los sulfuros de hierro corrobora los resultados obtenidos en el análisis de SEM-EDS y los valores de la velocidad de corrosión obtenidos mediante gravimetría, dado que la formación no homogénea de estas fases en la superficie del acero genera una disminución del ataque nafténico sobre el acero AISI-SAE 1020 [14, 26, 34].

Por su parte, los patrones de difracción encontrados para el acero expuesto a la mezcla MCN2 revelan la presencia del óxido de hierro de estequiometría $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$, el cual se asocia al ataque de los grupos carboxilo pertenecientes a

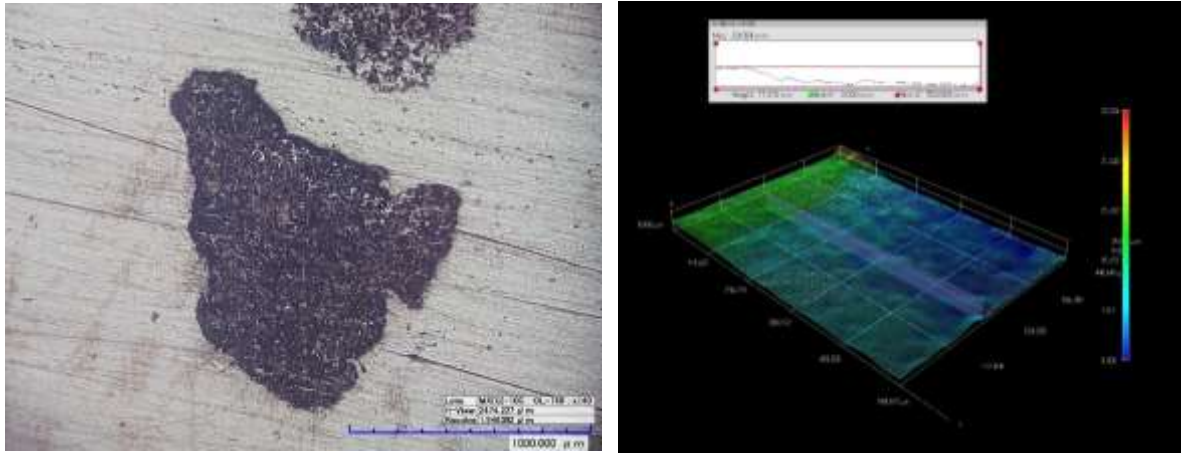
los ácidos nafténicos, los cuales reaccionan con el hierro del acero AISI-SAE 1020. Además de esto, los resultados indican que no se presentan sulfuros de hierro en la superficie del acero expuesto a la mezcla MCN2, lo cual corrobora los resultados obtenidos mediante gravimetría y Microscopía Electrónica de Barrido donde el fenómeno corresponde a la corrosión nafténica sin inhibición por parte de capas de sulfuro de hierro, lo cual hace al aceite mineral de tipo comercial 2 una matriz ideal para la determinación de la velocidad de corrosión nafténica.

5.5 ANÁLISIS DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR PICADO

El área y la profundidad máxima de picado fueron medidas empleando un Microscopio Digital Hirox KH-7700. Para esto, se realizó un mapeo transversal del acero para identificar el poro de mayor profundidad generado a 300 °C y 15 horas de exposición a la mezcla MCN2. Así, el mapeo transversal reveló la existencia de un poro en forma de picado con profundidad de 17.31 μm , como se muestra en la Figura 8 y anexo G. A partir de este resultado se determina la velocidad de corrosión por picado del acero AISI-SAE 1020 de acuerdo con la ecuación 4, la cual se encuentra en función del tiempo de exposición en horas y la profundidad de picado en milímetros [40].

$$\textit{Velocidad de corrosión por picado} \left(\frac{\textit{mm}}{\textit{año}} \right) = \frac{8760 * \textit{Profundidad}}{\textit{tiempo}} \quad (4)$$

Figura 8. Profundidad del picado a 15 horas de exposición y 300°C.



Fuente: Laboratorio de materiales (GIMAT). Escuela de ingeniería Metalúrgica UIS.

$$Velocidad\ de\ corrosi3n\ por\ picado = \frac{8760 \times 0.01731}{15} = 10.109 \left[\frac{mm}{a\tilde{a}no} \right] \quad (4)$$

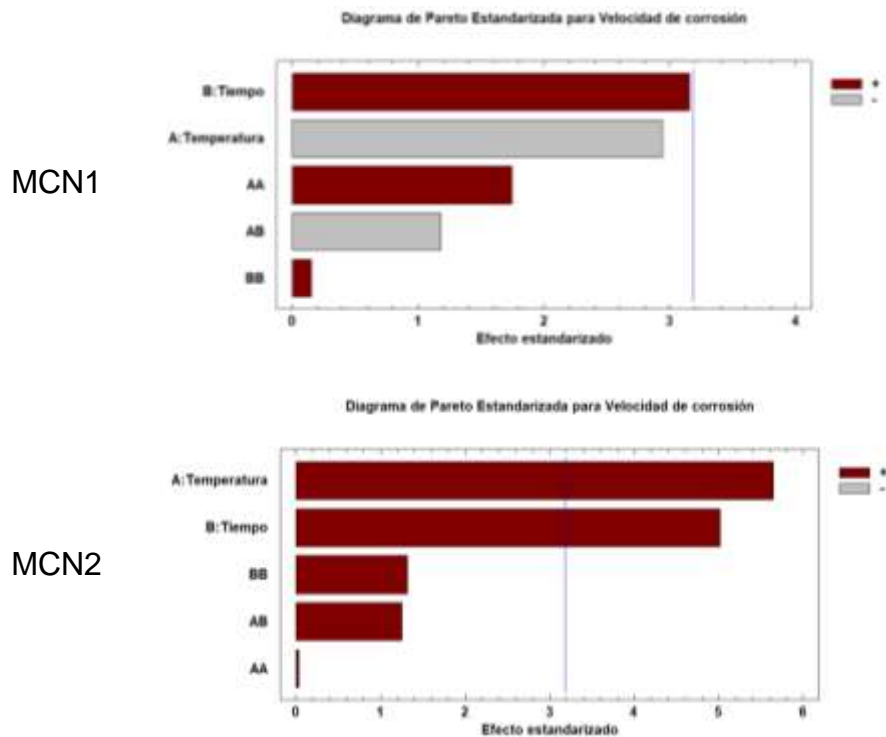
Así, la exposici3n del acero AISI-SAE 1020 a la mezcla MCN2 a temperatura de 300 °C durante 15 horas de exposici3n produce una velocidad de corrosi3n por picado equivalente a 10.109 [mm/año], lo cual permite evidenciar que la lınea de transferencia de crudos pesados que conecta al horno precalentador con la torre de destilaci3n atmosférica es susceptible al fen3meno de corrosi3n localizada por picado.

5.6 DETERMINACI3N DEL MODELO ESTADÍSTICO

Mediante el uso de un software estadístico se determin3 la correlaci3n entre el tiempo, la temperatura y la velocidad de corrosi3n del acero AISI-SAE 1020 expuesto a MCN1 y MCN2. Para el análisis estadístico las variables independientes utilizadas fueron: el tiempo y la temperatura, la variable dependiente en el sistema fue la velocidad de corrosi3n del acero AISI-SAE 1020. El diagrama de Pareto permite realizar la comparaci3n y la medici3n cualitativa de

la influencia de las variables independientes, temperatura y tiempo de exposición sobre la variable respuesta que en este caso es la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020. Para los ensayos gravimétricos realizados se determinó que para el sistema MCN1 la variable tiempo es la que causa el efecto mayor en la velocidad de corrosión y además es un efecto positivo, la temperatura causa un efecto un poco más pequeño pero siendo éste negativo; para el sistema MCN2 todos los efectos aparecen positivos siendo la temperatura el efecto de mayor relevancia ya que se extiende más que las demás barras, sin embargo podemos observar que las dos variables estudiadas, temperatura y tiempo tienen un efecto significativo sobre la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020, como se detalla en la figura 9. Además, se estableció que la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 tiene un comportamiento no lineal, al aumentar la temperatura y el tiempo de exposición en los dos sistemas de estudio.

Figura 9. Análisis estadístico mediante diagramas de Pareto.



Fuente: Autor.

Los modelos cuantitativos para la predicción de la velocidad de corrosión del acero se obtienen mediante regresión múltiple, dando como resultado los coeficientes que se presentan en la Tabla 3. Empleando estos coeficientes es posible escribir las ecuaciones 2 y 3, las cuales expresan la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 cuando son expuestos a las mezclas MCN1 y MCN2, respectivamente, en función de la temperatura (T) en °C y el tiempo de exposición (t) en horas:

Tabla 3. Coeficientes de regresión para las velocidades de corrosión.

MCN1		MCN2	
Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
Constante	2.23589	Constante	0.34893
Temperatura (A)	$-1.61105 * 10^{-2}$	Temperatura (A)	$8.16093 * 10^{-4}$
Tiempo (B)	$4.96603 * 10^{-2}$	Tiempo (B)	$-4.82615 * 10^{-2}$
AA	$3.21744 * 10^{-5}$	AA	$4.66133 * 10^{-7}$
AB	$-1.53877 * 10^{-4}$	AB	$1.259 * 10^{-4}$
BB	$2.7978 * 10^{-4}$	BB	$1.86517 * 10^{-3}$

Fuente: Autor.

$$\begin{aligned}
 VC_{MCN1} = & 2.23589 - (1.61105 * 10^{-2} * T) + (4.96603 * 10^{-2} * t) \\
 & + (3.21744 * 10^{-5} * T^2) - (1.53877 * 10^{-4} * T * t) \\
 & - (2.7978 * 10^{-4} * t^2)
 \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned}
 VC_{MCN2} = & 0.34893 + (8.16093 * 10^{-4} * T) - (4.82615 * 10^{-2} * t) \\
 & + (4.66133 * 10^{-7} * T^2) + (1.259 * 10^{-4} * T * t) \\
 & + (1.86517 * 10^{-3} * t^2)
 \end{aligned} \tag{3}$$

6. CONCLUSIONES

- La velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a la mezcla MCN1 disminuye ante el aumento de la temperatura debido a la formación de sulfuros de hierro en la superficie del material que inhiben la corrosión nafténica, mientras que la velocidad de corrosión para la mezcla MCN2 tiene tendencia creciente debido a una mayor reactividad de los ácidos nafténicos en el tiempo de exposición cuando el sistema se encuentra a alta temperatura.
- La exposición del acero AISI-SAE 1020 a temperatura de 300 °C durante 15 horas a la mezcla MNC1 conduce a la formación de sulfuros de hierro en la superficie del material, identificados como estructuras cristalinas de pirrotita y sulfuro de hierro cúbico de acuerdo con el análisis de DRX, con tamaño promedio de 1.095 μm y contenido de azufre mayor al 25% según el análisis de SEM-EDS.
- El acero AISI-SAE 1020 expuesto a la mezcla MCN2 a temperatura de 300 °C durante 15 horas presenta un ataque localizado de los ácidos nafténicos con una pérdida de su contenido de hierro de aproximadamente 20%, tamaños de picadura de 1.536 y 1.444 mm de diámetro, además, de una profundidad máxima del picado de 17.31 μm , lo cual equivale a una velocidad de corrosión por picado de 10.109 [mm/año].
- El análisis estadístico indica que la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a las mezclas MCN1 se ve más influenciado por el tiempo y MCN2 se ve más influenciada por la temperatura del sistema, y puede ser representada mediante un modelo estadístico no lineal en función de la temperatura y el tiempo de exposición para cada una de las mezclas.

7. RECOMENDACIONES

- Estudiar la influencia de las demás variables involucrada en el fenómeno de corrosión nafténica, como son: velocidad de agitación, presión, estructura molecular de los ácidos nafténicos y contenido de aleantes en el acero, las cuales pueden modificar la velocidad de corrosión nafténica de aceros con bajo contenido de carbono expuestos a condiciones que simulan el procesamiento de crudos con alto contenido de acidez.
- Realizar un estudio costo-tiempo que analice la viabilidad de sustituir el acero empleado en las líneas de transferencia por uno de mayor resistencia a la corrosión para reducir las pérdidas económicas que se presentan en refinería debido a la corrosión nafténica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Nace international. Oil & Gas Production. [En línea]. Houston, Texas, USA. 2008. (Recuperado en 3 de julio 2017) Disponible en <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Industries/Oil---Gas-Production/>

- [2] SASTRI, V. S. Challenges in Corrosion: Costs, Causes, Consequences, and Control. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015. p. 96. ISBN ISBN 978-1-118-52210-3

- [3] KOCH, G., *et al.* International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies – IMPACT. [En línea]. Houston, Texas, USA. 2016. (Recuperado en 10 de julio de 2017) Disponible en: <http://impact.nace.org/>

- [4] MEJÍA, Carlos; LAVERDE, Dionisio y MOLINA, Diego. Correlation for predicting corrosivity of crude oils using proton nuclear magnetic resonance and chemometric methods, En: Energy and Fuels. 2015, vol.29, p. 7595-7600.

- [5] SLAVCHEVA, E.; SHONE, B. y TUMBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining, En: British Corrosion Journal. 1999, vol.34 no.2, p. 125-131.

- [6] TUMBULL, A.; SLAVCHEVA, E. y SHONE, B. Factor controlling naphthenic acid corrosion, En: Corrosion. 1998, vol.54, p. 922-930.

- [7] SANABRIA, Javier, *et al.* Evaluación del efecto del contenido de azufre en la velocidad de corrosión del acero grado A335-P9 en un crudo pesado, En: Revista Ion. 2014, vol.27, p. 35-41.
- [8] GONZÁLEZ DURÁN, Raúl Alfredo. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400, utilizados en unidades de destilación. Tesis de Magister en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2007, 121p.
- [9] MEJÍA MIRANDA, Carlos Augusto. Deposición electroforética sobre el acero 316L de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos. Tesis de Magister en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2009, 91p.
- [10] HERNÁNDEZ LÓPEZ, Marian Julieth y GÓMEZ SÁNCHEZ, Elias Mauricio. Reducción de la corrosividad de un crudo pesado colombiano de alta acidez mediante la esterificación de los ácidos nafténicos. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2010, 45p.
- [11] CARRILLO, Jesús y CORREDOR, Laura. Upgrading of heavy crude oils: Castilla, En: Fuel Processing Technology. 2013, vol.109, p. 156–162.
- [12] ZHU, Guangyou, *et al.* Induced H₂S formation during steam injection recovery process of heavy oil from the Liaohe Basin, NE China, En: Journal of Petroleum Science and Engineering. 2010, vol.71, p. 30–36.

- [13] CASTELLANOS BARAJAS, David Ernesto. Evaluación del impacto integrado de la dieta de crudo y las variables de operación en el punto de rocío y punto de sal, en el circuito de cima de una unidad de destilación atmosférica usando metamodelos. Tesis de Magister en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2012, 95p.
- [14] HUANG, B., *et al.* Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. En: Applied Surface Science. 2012, vol.259, p. 664– 670.
- [15] CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina y CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo, En: Revista Facultad de Ingeniería U.T.A. 2004, vol.12 no.1, p. 40-45.
- [16] PATRICK, Brian Neil. Understanding Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Settings. Tesis de doctorado en Ingeniería y Ciencia de Materiales. Berkeley, University of California. 2015, 159p.
- [17] FREITAS, S., *et al.* Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy, En: Applied Surface Science. 2013, vol.104, p. 656– 663.
- [18] FLEGO, Cristina, *et al.* Evolution of Naphthenic Acids during the Corrosion Process, En: Energy and Fuels. 2014, vol.28, p. 1701-1708.

- [19] VAIOPOULOU, Eleni; MISITI, Teresa y PAVLOSTATHIS, Spyros. Removal and toxicity reduction of naphthenic acids by ozonation and combined ozonation-aerobic biodegradation, En: Bioresource Technology. 2015, vol.179, p. 339-347.
- [20] TRONCOSO, Enrique. Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo. En: Petrotecnia. 2009, p. 14-55.
- [21] BIRYUKOVA, Oxana; FEDORAK, Phillip y QUIDEAU, Sylvie. Biodegradation of Naphthenic Acids by Rhizosphere microorganisms, En: Chemosphere. 2007, vol.67, p. 2058-2064.
- [22] ALVISI, Paulo y LINS, Vanessa. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant, En: Engineering Failure Analysis. 2011, vol.18, p. 1403-1406.
- [23] LAREDO, Georgina, *et al.* Naphthenic acids, total acid number and sulphur content profile characterization in Isthmus and Maya crude Oils, En: Fuel. 2004, vol.83, p. 1689-1695.
- [24] TOMCZYK, N. y WINANS, R. On the Nature and Origin of Acidic Species in Petroleum. Detailed Acid Type Distribution in a California Crude Oil, En: Energy and Fuels. 2001, vol.15, p. 1498-1504.
- [25] DETTMAN, Heather, *et al.* The influence of Naphthenic acid and sulfur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions, En: NACE International Conference & Expo. 2012, No. 0001326.

- [26] Qu, D., *et al.* High Temperature Naphthenic Acid Corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo Steels in Synthetic Refining media, En: Corrosion Science. 2006, vol.48, p. 1960-1985.
- [27] DETTMAN, Heather; LI, Nana y LUO, Jingli. Refinery Corrosion, Organic Acid Structure and Athabasca Bitumen, En: NACE International Conference & Expo. 2009, No. 09336.
- [28] Fernández, G.; Verdeja, J y Perosanz, J. Corrosión por picaduras de una tubería de acero al carbono, En: Revista de Minas. 1991, vol.6, p. 43-48.
- [29] CASALLAS, Quilyam. Conceptos básicos de la corrosión, En: Revista Ingenio Libre. 2006, vol.5, p. 29-32.
- [30] PABÓN MENDOZA, Carlos Andrés. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Trabajo de grado Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2008. 63p.
- [31] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM G31-12a: Standard guide for laboratory immersion corrosion testing of metals. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2012. (Recuperado en 24 de junio 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>
- [32] CHAKRAVARTI, Rajashree, *et al.* Toward the mechanism of corrosion in crude oil: A study using vibrational spectroscopic techniques at elevated temperatures, En: Energy and Fuels. 2013, vol.27, p. 7905-7914.

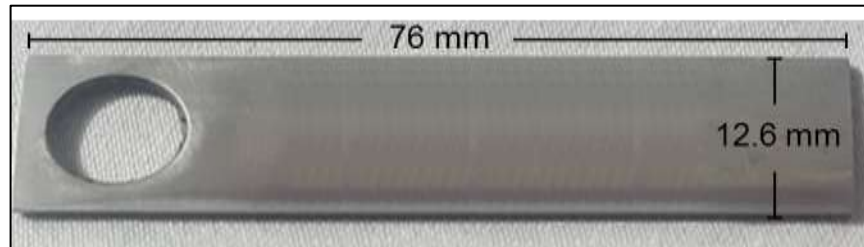
- [33] JIN, Peng; NESIC, Srdjan y WOLF, Alan. Analysis of corrosion scales formed on steel at high temperatures in hydrocarbons containing model naphthenic acids and sulfur compounds, En: Surface and Interface Analysis. 2015, vol.47, p. 454-465.
- [34] LIU, G., *et al.* Naphthenic acid corrosion characteristic and corrosion product film resistance of carbon steel and Cr5Mo low alloy steel in secondary vacuum gas oil, En: Corrosion Engineering, Science and Technology. 2016, vol.51 no.6, p. 445–454.
- [35] LV, Yunrong; CHEN, Xuedong y CHEN, Zhiping. Research progress of high temperature naphthenic acid corrosion rules and prevention methods in petrochemical plants, En: ASME Pressure Vessels and Piping Conference. 2017, p. 65709-65715.
- [36] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM E415-15: Standard test methods for analysis of carbon and low-alloy steel by spark atomic emission spectrometry. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2011. (Recuperado en 26 de junio 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>
- [37] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM E3-11: Standard guide for preparation of metallographic specimens. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2011. (Recuperado en 25 de junio 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>
- [38] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM G1-03: Standard guide for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2011. (Recuperado en 28 de junio 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>

- [39] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM E112-13: Standard test methods for determining average grain size. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2011. (Recuperado en 30 de junio 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>
- [40] KANEKO, M. y ISAACS, H. Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions, En: Corrosion Science. 2002, vol.44, p. 1825-1834.
- [41] YU, Jianfei; JIANG, Li y GAN, Fuxing. High temperature naphthenic acid corrosion of steel in high TAN refining media, En: Anti-Corrosion Methods and Materials. 2008, vol.55 no.5, p. 257–263.
- [42] KAPUSTA, Sergio, *et al.* The impact of oil field chemicals on refinery corrosion problems, En: Corrosion. 2003, No. 03649.

ANEXOS

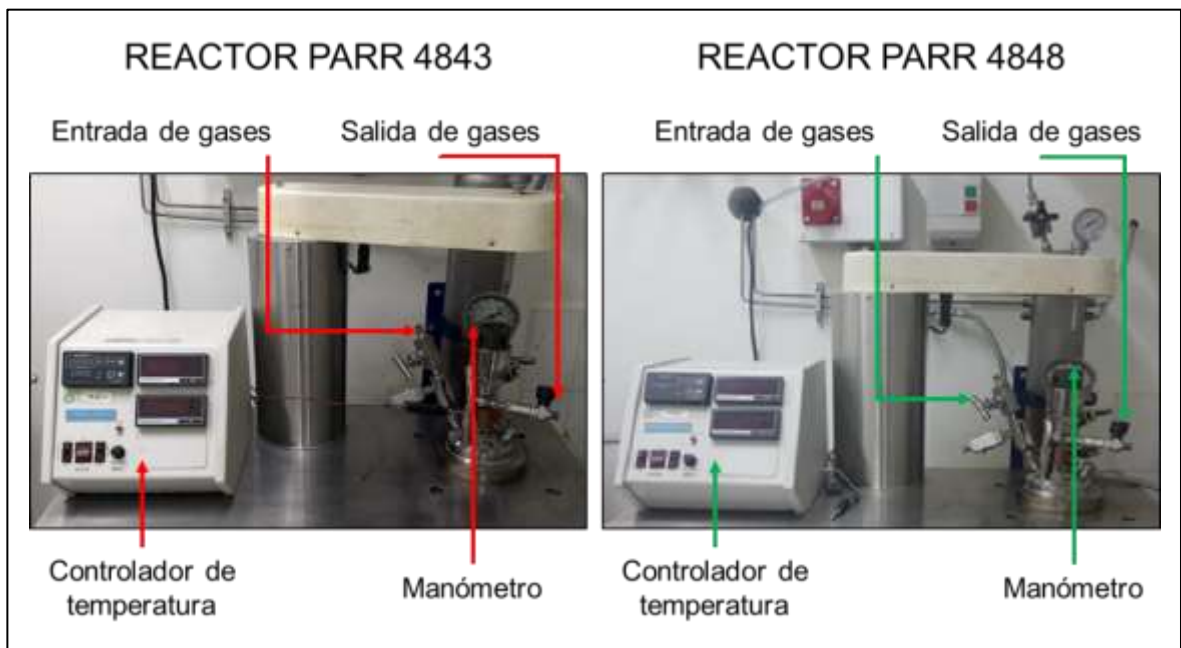
ANEXO A. MATERIALES PARA EL CÁLCULO DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Figura 10. Cupón gravimétrico de acero AISI-SAE 1020.



Fuente: Autor.

Figura 11. Reactores batch tipo autoclave dinámico Parr referencias 4843 y 4848.



Fuente: Autor.

ANEXO B. ANÁLISIS DE ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA

En la Tabla 4 se presentan los resultados del análisis químico realizado al acero empleado en la presente investigación, mediante Espectrometría de Emisión Atómica.

Tabla 4. Composición elemental del acero.

Elemento	Composición [%]		
	Medición No. 1	Medición No. 2	Promedio
C	0.177	0.172	0.174
Si	0.037	0.034	0.036
Mn	0.817	0.817	0.817
P	0.013	0.013	0.013
S	<0.150	<0.150	<0.150
Cr	0.021	0.016	0.019
Mo	<0.010	<0.010	<0.010
Ni	0.015	0.012	0.014
Cu	0.034	0.033	0.034
Al	<0.0050	<0.0050	<0.0050
As	0.0057	0.0057	0.0057
B	<0.0010	<0.0010	<0.0010
Bi	<0.010	<0.010	<0.010
Ca	0.0	0.0	0.0
Co	<0.0050	<0.0050	<0.0050
Mg	0.006	0.006	0.006
N	<0.020	<0.020	<0.020
Nb	<0.0010	<0.0010	<0.0010
Pb	<0.010	<0.010	<0.010
Sb	0.012	0.012	0.012
Sn	<0.0050	<0.0050	<0.0050
Ta	<0.030	<0.030	<0.030
Ti	<0.0010	<0.0010	<0.0010
V	<0.0050	<0.0050	<0.0050
W	<0.010	<0.010	<0.010
Zn	0.0028	0.0026	0.0027
Zr	<0.0020	<0.0020	<0.0020
Se	<0.0050	<0.0050	<0.0050
Fe	98.6	98.62	98.61

Fuente: Laboratorio de Microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará, UIS.

ANEXO C. CONSTANTES PARA EL CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

La determinación de la velocidad de corrosión se realiza mediante la ecuación 5, donde las unidades en las cuales se expresa la velocidad de corrosión dependen de la constante K utilizada para realizar el cálculo, como se muestra en la Tabla 5 de acuerdo con la Norma ASTM G31-12a [31].

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{K \cdot \Delta w}{A \cdot t \cdot d} \quad (5)$$

- K constante.
- Δw diferencia de masa en gramos.
- A área del cupón en cm^2 .
- t tiempo de exposición en horas.
- d densidad del acero en g/cm^3 .

Tabla 5. Valores de la constante K.

Unidades de velocidad de corrosión		Constante K
Milípulgadas por año	mpy	3.45×10^6
Pulgadas por año	ipy	3.45×10^3
Pulgadas por mes	ipm	2.87×10^2
Milímetros por año	mm/y	8.76×10^4
Micrómetros por año	$\mu\text{m/y}$	8.76×10^7
Picómetros por segundo	pm/s	2.78×10^6
Gramos por metro cuadrado por hora	$\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$	$1.00 \times 10^4 \times \text{densidad}$
Miligramos por decímetro cuadrado por día	mdd	$2.40 \times 10^6 \times \text{densidad}$
Microgramos por metro cuadrado por segundo	$\mu\text{g/ m}^2 \cdot \text{s}$	$2.78 \times 10^6 \times \text{densidad}$

Fuente: Adaptado de la Norma ASTM G31-12a [31].

ANEXO D. CÁLCULO DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI-SAE 1020

Tabla 6. Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a la mezcla MCN1.

Temperatura [°C]	Tiempo [horas]	Masa inicial [g]	Masa final [g]	Diferencia de masa [g]	Velocidad de corrosión [mpy]
200	5	9.16163	9.16154	0.00009	0.37770
200	10	9.37172	9.37148	0.00024	0.50360
200	15	9.16742	9.16693	0.00049	0.68545
250	5	9.24332	9.24324	0.00008	0.33573
250	10	9.27433	9.27415	0.00018	0.37770
250	15	9.18492	9.18465	0.00027	0.37770
300	5	9.13272	9.13265	0.00007	0.29377
300	10	9.34223	9.34206	0.00017	0.35672
300	15	9.13812	9.13780	0.00032	0.44764
Constante K: 3.45×10^6 [mpy]					
Densidad del acero AISI-SAE 1020: $7.87 \text{ [g/cm}^3\text{]}$					
Área expuesta del cupón gravimétrico: $20.8916 \text{ [cm}^2\text{]}$					

Fuente: Autor.

Tabla 7. Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a la mezcla MCN2.

Temperatura [°C]	Tiempo [horas]	Masa inicial [g]	Masa final [g]	Diferencia de masa [g]	Velocidad de corrosión [mpy]
200	5	9.35165	9.35154	0.00011	0.46163
200	10	9.2517	9.25148	0.00022	0.46163
200	15	9.16298	9.16253	0.00045	0.62950
250	5	9.62237	9.62224	0.00013	0.54556
250	10	9.25506	9.25475	0.00031	0.65048
250	15	9.00174	9.00124	0.00050	0.69944
300	5	8.4589	8.45875	0.00015	0.62950
300	10	8.1258	8.12547	0.00033	0.69245
300	15	8.99723	8.99657	0.00066	0.92326
Constante K: 3.45×10^6 [mpy]					
Densidad del acero AISI-SAE 1020: $7.87 \text{ [g/cm}^3\text{]}$					
Área expuesta del cupón gravimétrico: $20.8916 \text{ [cm}^2\text{]}$					

Fuente: Autor.

ANEXO E. NORMAS INTERNACIONALES ASTM

ASTM G31-12A: GUÍA ESTÁNDAR PARA PRUEBAS DE CORROSIÓN DE LABORATORIO POR INMERSIÓN DE METALES [31].

SIGNIFICADO Y USO

1. Por su propia naturaleza, las pruebas de corrosión impiden una normalización completa. Este estándar, en lugar de un procedimiento estandarizado, se presenta como una guía para que algunos de los escollos de tales pruebas se pueden evitar.
2. La experiencia ha demostrado que todos los metales y aleaciones no responden de la misma manera a los muchos factores que afectan a la corrosión y que los ensayos de corrosión acelerada sólo dan resultados indicativos o pueden ser totalmente engañosos. No es práctico proponer un procedimiento de prueba de corrosión de laboratorio estándar inflexible para uso general, excepto para las pruebas de calificación de materiales en las que se requiere estandarización. Un propósito de esta guía es promover una mejor correlación de resultados en el futuro y la reducción de informes conflictivos a través de un registro más detallado de factores y condiciones significativas.
3. Al diseñar cualquier prueba de corrosión, se deben considerar los diversos factores discutidos en esta guía, ya que se ha encontrado que estos factores afectan los resultados obtenidos.

ALCANCE

1. Esta guía cubre y describe los factores que influyen en las pruebas de corrosión por inmersión en laboratorio, en particular las pruebas de pérdida de

masa. Estos factores incluyen el aparato, el muestreo, la muestra de ensayo, las condiciones de ensayo (composición de la solución de ensayo, temperatura, burbujeo de gas, movimiento de fluido, volumen de solución, método de soporte de muestras de ensayo, duración de la prueba), métodos de limpieza de muestras de ensayo, interpretación de resultados y Cálculo de las tasas de corrosión. Esta guía también enfatiza la importancia de registrar todos los datos pertinentes y proporciona una lista de verificación para reportar los datos de la prueba.

2. La evaluación específica del ataque localizado, el craqueo asistido ambientalmente y los efectos del flujo de la solución no están dentro del alcance de esta guía.
3. Esta guía está destinada a ser utilizada por aquellos que diseñan pruebas de inmersión de laboratorio que pueden no estar familiarizados con todas las variables a considerar y las trampas que podrían encontrarse al diseñar y realizar este tipo de pruebas. Debe utilizarse como referencia para garantizar que la prueba permitirá la generación de datos relevantes para la aplicación con el mínimo de interferencias.
4. Los valores indicados en unidades SI deben considerarse como estándar. Los valores entre paréntesis son sólo información.
5. Esta norma no pretende abordar todos los problemas de seguridad, si los hay, relacionados con su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma establecer prácticas apropiadas de seguridad y salud y determinar la aplicabilidad de las limitaciones regulatorias antes de su uso.

ASTM E3-11: GUÍA ESTÁNDAR PARA LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS METALGRÁFICAS [37].

SIGNIFICADO Y USO

1. Las microestructuras tienen una fuerte influencia en las propiedades y aplicación exitosa de metales y aleaciones. La determinación y control de la microestructura requiere el uso del examen metalográfico.
2. Muchas especificaciones contienen un requisito relativo a la microestructura; Por lo tanto, un uso importante para el examen metalográfico es la inspección para asegurar que se cumple el requisito. Otros usos importantes para el examen metalográfico se encuentran en el análisis del fracaso, y en la investigación y el desarrollo.
3. La elección adecuada de la ubicación y orientación de la muestra minimizará el número de especímenes requeridos y simplificará su interpretación. Es fácil tomar muy pocos especímenes para el estudio, pero rara vez se estudian demasiados.

ALCANCE

1. El objetivo principal de los exámenes metalográficos es revelar los constituyentes y la estructura de los metales y sus aleaciones mediante un microscopio óptico de luz o de barrido electrónico. En casos especiales, el objetivo del examen puede requerir un desarrollo menos detallado que en otros casos, pero, en casi todas las condiciones, la selección y preparación apropiadas del espécimen es de gran importancia. Debido a la diversidad del equipo disponible ya la gran variedad de problemas encontrados, el siguiente texto presenta para la orientación del metalogógrafo solamente aquellas prácticas que la experiencia ha demostrado son generalmente satisfactorias; No puede y no describe las variaciones en la técnica requerida para resolver problemas individuales de preparación de muestras.

2. Esta norma no pretende abordar todos los problemas de seguridad, si los hay, relacionados con su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma establecer prácticas apropiadas de seguridad y salud y determinar la aplicabilidad de las limitaciones regulatorias antes de su uso.
3. Esta norma internacional se elaboró de conformidad con los principios internacionalmente reconocidos sobre normalización establecidos en la Decisión sobre los principios para el desarrollo de normas, guías y recomendaciones internacionales emitidos por el Comité de Obstáculos Técnicos al Comercio (OTC) de la Organización Mundial del Comercio.

ASTM G1-03: PRÁCTICA ESTÁNDAR PARA LA PREPARACIÓN, LIMPIEZA Y EVALUACIÓN DE ENSAYOS DE CORROSIÓN [38].

SIGNIFICADO Y USO

1. Los procedimientos dados están diseñados para eliminar los productos de corrosión sin eliminación significativa del metal base. Esto permite una determinación precisa de la pérdida de masa del metal o aleación que se produjo durante la exposición al ambiente corrosivo.
2. Estos procedimientos, en algunos casos, pueden aplicarse a recubrimientos metálicos. Sin embargo, deben considerarse los posibles efectos del sustrato.

ALCANCE

1. Esta práctica abarca los procedimientos sugeridos para la preparación de muestras de metal sólido desnudo para ensayos, para la eliminación de productos de corrosión una vez finalizada la prueba y para evaluar el daño de corrosión que se ha producido. Se hace hincapié en los procedimientos relacionados con la evaluación de la corrosión por la pérdida de masa y las mediciones de picaduras. (Advertencia En muchos casos, el producto de corrosión sobre los metales reactivos titanio y circonio es un óxido duro y estrechamente unido que desafía la eliminación por medios químicos o mecánicos ordinarios. En muchos de estos casos, las tasas de corrosión se establecen por la ganancia de masa en lugar de la pérdida de masa.)
2. Los valores indicados en unidades SI deben considerarse como estándar. No se incluyen en esta norma otras unidades de medida.
3. Esta norma no pretende abordar todos los problemas de seguridad, si los hay, asociados con su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma establecer prácticas apropiadas de seguridad y salud y determinar la aplicabilidad de las limitaciones regulatorias antes de su uso. Para las declaraciones de advertencia específicas.

ASTM E415-15: MÉTODO DE PRUEBA ESTÁNDAR PARA EL ANÁLISIS DE CARBONO Y ACERO DE BAJA ALEACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA DE CHISPA [36].

SIGNIFICADO Y USO

1. Este método de ensayo para el análisis espectrométrico de metales y aleaciones se destina principalmente a probar tales materiales para el

cumplimiento de las especificaciones de composición. Se supone que todos los que usan este método de prueba serán analistas capaces de realizar procedimientos de laboratorio comunes con habilidad y seguridad. Se espera que el trabajo se realice en un laboratorio debidamente equipado.

ALCANCE

1. Este método de ensayo cubre la determinación simultánea de 21 elementos de aleación y residuales en aceros de carbono y de baja aleación por espectrometría de vacío de emisión atómica de chispas en los rangos de fracciones de masa mostrados Nota 1.
2. Este método de ensayo cubre el análisis de especímenes con un diámetro adecuado para solaparse y sellar el orificio de la abertura del soporte de la chispa. El grosor de la muestra puede variar significativamente de acuerdo con el diseño del soporte del espectrómetro, pero un espesor entre 10 mm y 38 mm se ha encontrado que es más práctico.
3. Este método de ensayo cubre el análisis de control de rutina en las operaciones de hierro y acero y el análisis del material procesado. Está diseñado para especímenes de chill-cast, laminados y forjados. Se espera un mejor rendimiento cuando los materiales de referencia y los especímenes son de condición y composición metalúrgica similares. Sin embargo, no es necesario para todas las aplicaciones de esta norma.
4. Esta norma no pretende abordar todos los problemas de seguridad, si los hay, asociados con su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma establecer prácticas apropiadas de seguridad y salud y determinar la aplicabilidad de las limitaciones regulatorias antes de su uso.

5. Esta norma internacional se elaboró de conformidad con los principios internacionalmente reconocidos sobre normalización establecidos en la Decisión sobre los principios para el desarrollo de normas, guías y recomendaciones internacionales emitidos por el Comité de Obstáculos Técnicos al Comercio (OTC) de la Organización Mundial del Comercio.

ASTM E112-13: MÉTODOS DE ENSAYO ESTÁNDAR PARA DETERMINAR EL TAMAÑO MEDIO DE GRANO [39].

SIGNIFICADO Y USO

1. Estos métodos de ensayo cubren los procedimientos de estimación y las reglas para expresar el tamaño medio de los granos de todos los metales que consiste enteramente, o principalmente, en una sola fase. El tamaño de grano de los especímenes con dos fases, o una fase y un constituyente, se puede medir usando una combinación de dos métodos, una medida de la fracción volumétrica de la fase y un recuento intercepto o planimétrico. Los métodos de ensayo también se pueden usar para cualquier estructura que tenga apariencias similares a las de las estructuras metálicas mostradas en los gráficos de comparación. Los tres procedimientos básicos para la estimación del tamaño de grano son:

- Procedimiento de Comparación - El procedimiento de comparación no requiere el recuento de los granos, intercepciones o intersecciones, sino que, como sugiere el nombre, implica la comparación de la estructura del grano con una serie de imágenes graduadas, ya sea en forma de diagrama de pared, Recubrimientos de plástico transparente o un retículo de un ocular. Parece que hay un sesgo general en la que el tamaño de grano comparación clasificaciones afirman que el tamaño de grano es algo más grueso ($1/2$ a 1 G número inferior) de lo que realmente es (ver X1.3.5). La

repetibilidad y reproducibilidad de las clasificaciones de las gráficas de comparación son generalmente ± 1 tamaño de grano.

- Procedimiento planimétrico: el método planimétrico implica un recuento real del número de granos dentro de un área conocida. El número de granos por unidad de área, N_A , se utiliza para determinar el número de tamaño de grano ASTM, G . La precisión del método es una función del número de granos contados. Se puede alcanzar una precisión de ± 0.25 unidades de tamaño de grano con una cantidad razonable de esfuerzo. Los resultados están libres de sesgo y la repetibilidad y reproducibilidad son menores de ± 0.5 unidades de tamaño de grano. Un recuento preciso requiere la marcación de los granos a medida que se cuentan.

- Procedimiento de interceptación El método de interceptación implica un recuento real del número de granos interceptados por una línea de prueba o el número de intersecciones de los límites de grano con una línea de prueba por unidad de longitud de la línea de prueba utilizada para calcular la longitud intermedia de interceptación media, la cual se utiliza para determinar el número de tamaño de grano. La precisión del método es una función del número de interceptaciones o intersecciones contadas. Una precisión de unidades de tamaño de grano superior a ± 0.25 se puede alcanzar con una cantidad razonable de esfuerzo. Los resultados están libres de sesgo; Repetibilidad y reproducibilidad son menores de ± 0.5 unidades de tamaño de grano. Debido a que se puede hacer un recuento preciso sin necesidad de marcar interceptaciones o intersecciones,

2. Para los especímenes que consisten en granos equiaxios, el método de comparación de la muestra con un gráfico estándar es más conveniente y es suficientemente preciso para la mayoría de los fines comerciales. Para mayores grados de precisión en la determinación del tamaño medio de grano, se pueden

usar los procedimientos de intercepción o planimétricos. El procedimiento de intercepción es particularmente útil para las estructuras que consisten en granos alargados.

3. En caso de disputa, el procedimiento planimétrico será el procedimiento de arbitraje en todos los casos.
4. No se debe intentar estimar el tamaño medio del grano de un material muy trabajado en frío. Las aleaciones forjadas parcialmente recristalizadas y el material ligeramente a moderadamente trabajado en frío pueden considerarse como consistentes en granos no equiaxiales, si es necesaria una medición del tamaño del grano.
5. Las mediciones de grano individuales no deben realizarse sobre la base de los gráficos de comparación estándar. Estas cartas se construyeron para reflejar la típica distribución log-normal de los tamaños de grano que resultan cuando un avión se pasa a través de una serie tridimensional de granos. Debido a que muestran una distribución de las dimensiones del grano, que van desde muy pequeñas a muy grandes, dependiendo de la relación de la sección plana y la disposición tridimensional de granos, las cartas no son aplicables a la medición de granos individuales.

ALCANCE

1. Estos métodos de ensayo cubren la medida del tamaño medio de grano e incluyen el procedimiento de comparación, el procedimiento planimétrico (o Jeffries) y los procedimientos de interceptación. Estos métodos de ensayo también pueden aplicarse a materiales no metálicos con estructuras que tienen apariencias similares a las de las estructuras metálicas mostradas en los gráficos de comparación. Estos métodos de ensayo se aplican principalmente a

estructuras de grano de fase única, pero pueden aplicarse para determinar el tamaño medio de un tipo particular de estructura de grano en una muestra multifásica o multiconstituyente.

2. Estos métodos de ensayo se utilizan para determinar el tamaño de grano medio de los especímenes con una distribución unimodal de las áreas de grano, diámetros o longitudes de intersección. Estas distribuciones son aproximadamente normales de registro. Estos métodos de prueba no cubren métodos para caracterizar la naturaleza de estas distribuciones. La caracterización del tamaño de grano en especímenes con distribuciones de tamaño de grano dúplex se describe en los Métodos de Ensayo E1181. La medida de granos individuales muy gruesos en una matriz de grano fino se describe en los Métodos de Ensayo E930.
3. Estos métodos de ensayo se ocupan sólo de la determinación del tamaño de grano plano, es decir, la caracterización de las secciones de granos bidimensionales reveladas por el plano de corte. La determinación del tamaño de grano espacial, es decir, la medición del tamaño de los granos tridimensionales en el volumen de la muestra, está fuera del alcance de estos métodos de ensayo.
4. Estos métodos de prueba describen técnicas realizadas manualmente utilizando una serie estándar de imágenes de gráficos graduadas para el método de comparación o plantillas simples para los métodos de recuento manual. La utilización de tabletas de digitalización semiautomáticas o analizadores de imagen automáticos para medir el tamaño de grano se describe en los Métodos de Ensayo E1382.
5. Estos métodos de ensayo sólo se refieren a los métodos de ensayo recomendados y nada en ellos debe interpretarse como la definición o el

establecimiento de límites de aceptabilidad o adecuación del propósito de los materiales ensayados.

6. Los valores medidos se indican en unidades SI, que se consideran estándar. Los valores equivalentes de pulgada-libra, cuando están listados, están entre paréntesis y pueden ser aproximados.

ANEXO F. INFORME DE ANÁLISIS ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA

10/24/2017 4:33:47 PM

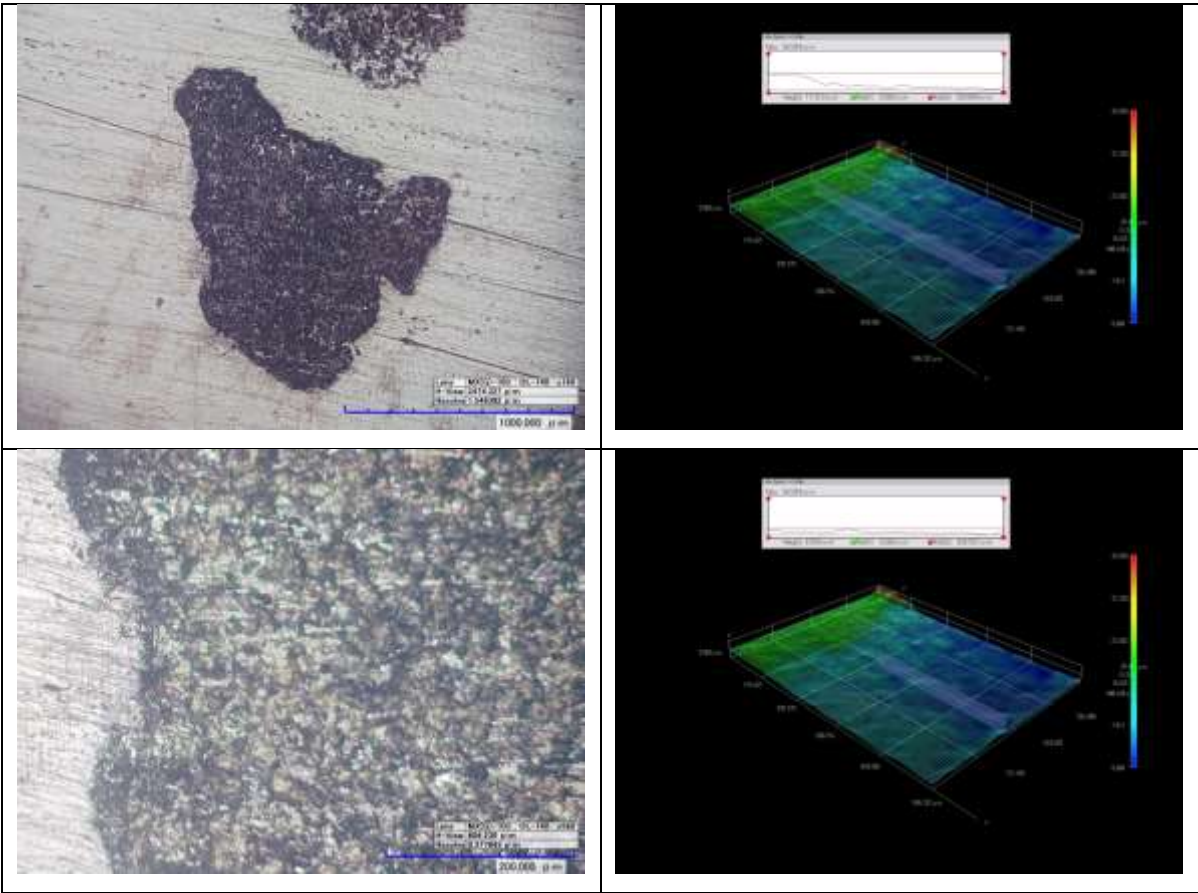
RESULTADOS DE ANALISIS

Sample Identification										
SampleNo										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.177	0.037	0.817	0.013	<0.150	0.021	<0.010	0.015	0.034	<0.0050
2.	0.172	0.034	0.817	0.013	<0.150	0.016	<0.010	0.012	0.033	<0.0050
Ø	0.174	0.036	0.817	0.013	<0.150	0.019	<0.010	0.014	0.034	<0.0050
σ	0.0036	0.0022				0.0036		0.0022	0.0010	
ν	2.069	6.111				18.95		15.71	2.941	
	As	B	Bi	Ca	Co	Mg	N	Nb	Pb	Sb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0057	<0.0010	<0.010	<0.0	<0.0050	0.0060	<0.020	<0.0010	<0.010	0.012
2.	0.0057	<0.0010	<0.010	<0.0	<0.0050	0.0060	<0.020	<0.0010	<0.010	0.012
Ø	0.0057	<0.0010	<0.010	0.0	<0.0050	0.0060	<0.020	<0.0010	<0.010	0.012
σ										
ν										
	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1.	<0.0050	<0.030	<0.0010	<0.0050	<0.010	0.0028	<0.0020	<0.0050	98.60	
2.	<0.0050	<0.030	<0.0010	<0.0050	<0.010	0.0026	<0.0020	<0.0050	98.62	
Ø	<0.0050	<0.030	<0.0010	<0.0050	<0.010	0.0027	<0.0020	<0.0050	98.61	
σ						0.00014			0.014	
ν						5.185			0.014	

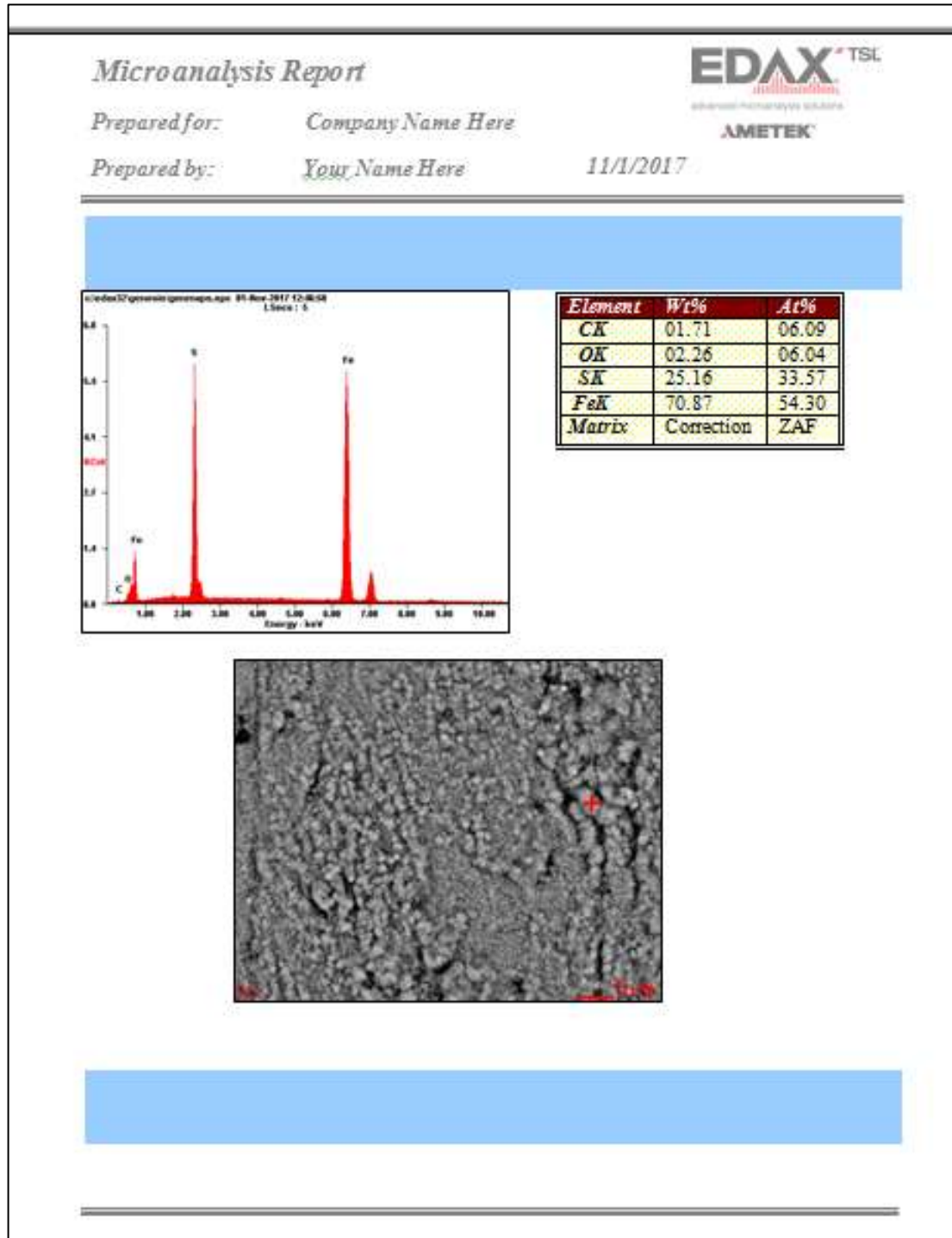
Fe100
Bruker Elemental

Concentrations
1/1

ANEXO G. INFORME DE ANÁLISIS MICROSCOPIO DIGITAL HIROX KH-7700



ANEXO H. INFORME DE ANÁLISIS MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO



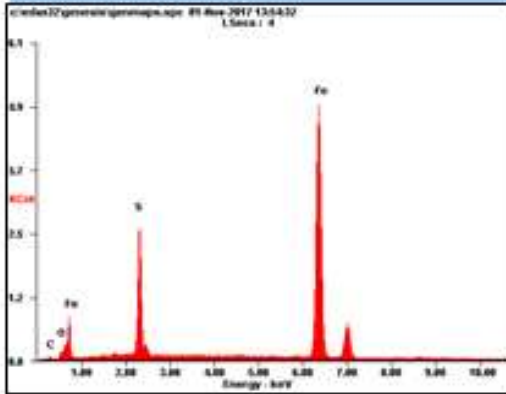
Microanalysis Report



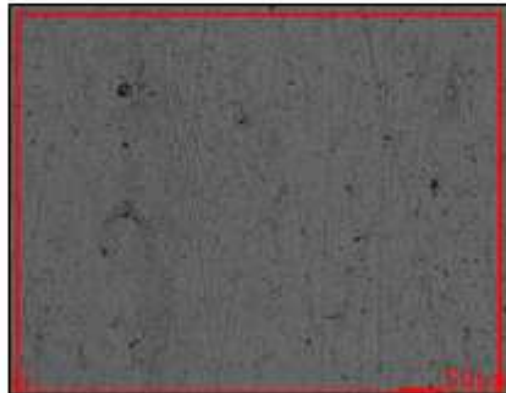
Prepared for: *Company Name Here*

Prepared by: *Your Name Here*

11/1/2017



Element	Wt%	At%
CK	02.00	07.52
OK	01.90	05.36
SK	15.53	21.89
FeK	80.58	65.23
Matrix	Correction	ZAF



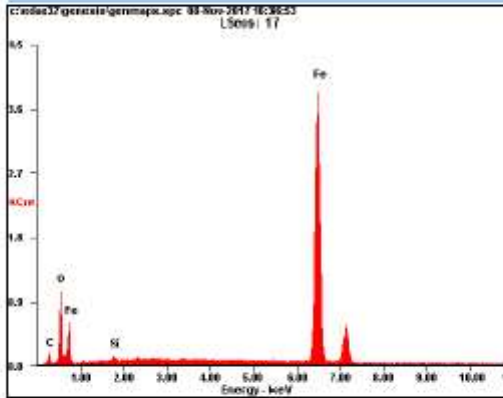
Microanalysis Report



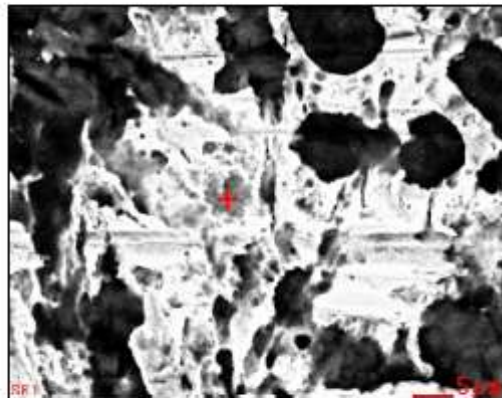
Prepared for: *Company Name Here*

Prepared by: *Your Name Here*

11/8/2017



Element	Wt%	At%
CK	05.64	17.20
OK	12.45	28.51
SiK	00.83	01.09
FeK	81.08	53.20
Matrix	Correction	ZAF



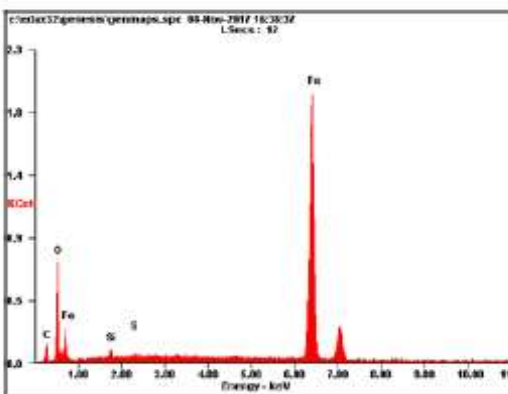
Microanalysis Report



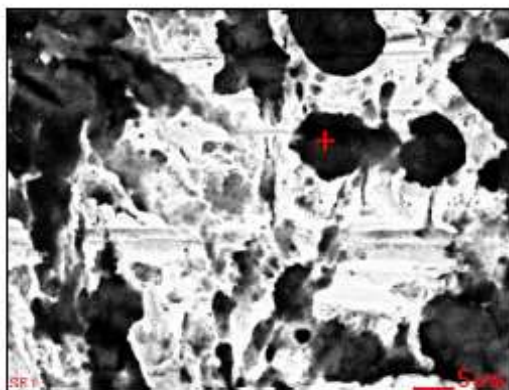
Prepared for: Company Name Here

Prepared by: Your Name Here


11/8/2017



Element	Wt%	At%
CK	07.77	21.45
OK	15.44	32.02
SiK	01.15	01.35
SK	00.34	00.35
FeK	75.31	44.82
Matrix	Correction	ZAF



ANEXO I. INFORME DE ANÁLISIS DIFRACCIÓN DE RAYOS X

	LABORATORIO DE RAYOS X UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER			Código: F-T-D-04	
				Versión: 01	
	INFORME DE RESULTADOS DIFRACCIÓN DE RAYOS-X			Página 1 de 3	

FECHA	DIA	MES	ANO	INFORME	INF-17380
	09	11	2017		

DATOS DEL CLIENTE			
Empresa	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER		
Nombre	Dionisio Laverde		
Dirección	Cra 27 con Novena Ciudadela Universitaria	Nit o C.C	890.201.213-4
Ciudad	Bucaramanga-Colombia	Orden de Compra	
E-mail	dioverde@uis.edu.co	Teléfono	6848030

METODOLOGIA DE TRABAJO																													
Preparación de las muestras	<ul style="list-style-type: none"> Los especímenes seleccionados de las muestras fueron montados y ajustados directamente sobre la plataforma de la cuna Eurliana del equipo D8 DISCOVER. 																												
Condiciones de medición	<ul style="list-style-type: none"> Los registros de datos por difracción de rayos-X con incidencia rasante se realizaron en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones: <table border="0"> <tr><td>Voltaje</td><td>40 (kV)</td></tr> <tr><td>Corriente</td><td>40 (mA)</td></tr> <tr><td>Rendija de Divergencia</td><td>0,6 mm</td></tr> <tr><td>Rendijas Solier Primario</td><td>2,5°</td></tr> <tr><td>Rendijas Solier Secundario</td><td>0,2°</td></tr> <tr><td>Muestreo</td><td>0,02° 2Theta</td></tr> <tr><td>Tiempo de muestreo</td><td>0,1 segundo</td></tr> <tr><td>Rango de Medición</td><td>10°-70° 2Theta</td></tr> <tr><td>Radiación</td><td>CuKα1</td></tr> <tr><td>Uso de Anti-dispersor de Aire</td><td>No</td></tr> <tr><td>Detector</td><td>Centelleo (OD)</td></tr> <tr><td>Tipo de barrido</td><td>Continuo</td></tr> <tr><td>Tiempo de medición</td><td>3 horas</td></tr> <tr><td>Ángulo de incidencia</td><td>1,5° Theta</td></tr> </table> 	Voltaje	40 (kV)	Corriente	40 (mA)	Rendija de Divergencia	0,6 mm	Rendijas Solier Primario	2,5°	Rendijas Solier Secundario	0,2°	Muestreo	0,02° 2Theta	Tiempo de muestreo	0,1 segundo	Rango de Medición	10°-70° 2Theta	Radiación	CuK α 1	Uso de Anti-dispersor de Aire	No	Detector	Centelleo (OD)	Tipo de barrido	Continuo	Tiempo de medición	3 horas	Ángulo de incidencia	1,5° Theta
Voltaje	40 (kV)																												
Corriente	40 (mA)																												
Rendija de Divergencia	0,6 mm																												
Rendijas Solier Primario	2,5°																												
Rendijas Solier Secundario	0,2°																												
Muestreo	0,02° 2Theta																												
Tiempo de muestreo	0,1 segundo																												
Rango de Medición	10°-70° 2Theta																												
Radiación	CuK α 1																												
Uso de Anti-dispersor de Aire	No																												
Detector	Centelleo (OD)																												
Tipo de barrido	Continuo																												
Tiempo de medición	3 horas																												
Ángulo de incidencia	1,5° Theta																												
Ensayo	<ul style="list-style-type: none"> Análisis Cualitativo Los análisis cualitativos de las fases presentes en los especímenes 																												

Universidad Industrial de Santander, Km. 2 Vía al Refugio Sede UIS-Guatiguará, Edificio de Investigaciones,
 Laboratorio de Rayos-X, Laboratorio 104, Piedecuesta, Santander, PBX 6344000 Ext. 3512
 Apartado Aéreo N°678, Email: colidadrx@uis.edu.co NIT 890.201.213-4
 Página 1 de 3

seleccionados de las muestras se realizaron mediante la comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 (2005) del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

Tratamiento de las muestras: Químico Térmico Ninguno

TOMA Y ANÁLISIS DE DATOS			
Fecha de recepción de las muestras	2017-11-02	Fecha de medición	2017-11-03
Tipo de muestras	Inorgánicas	Fecha análisis de resultados	2017-11-07

RESULTADOS OBTENIDOS

En las Tablas 1 y 2, se describen cada una de las fases cristalinas presentes en los especímenes seleccionados de las muestras con códigos internos 17380001 y 17380002. Estas fases fueron identificadas con la base de datos PDF-2 (2005) del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

Código interno de laboratorio	Referencia cliente
17380001	MCN1
17380002	MCN2

1. 17380001

Tabla 1. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* en el espécimen seleccionado de la muestra con código interno 17380001.

	FASE	PDF No.	NOMBRE
Cristalino	Fe	000-87-0721	Hierro
	Fe _{0.958} S	000-80-1030	Sulfuro de hierro
	Fe ₇ S ₈	000-80-1030	Pirrothita-3T
	Fe _{0.96} S	000-50-1788	Sulfuro de hierro
	Fe _{0.958} S	000-80-1031	Sulfuro de hierro

2. 17380002

Tabla 2. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) en el espécimen seleccionado de la muestra con código interno 17380002.

	FASE	PDF No.	NOMBRE
Cristalino	Fe	000-87-0721	Hierro
	Fe 21.332 O 33	000-76-1470	Óxido de hierro

Nota:

En el perfil de difracción experimental se observaron reflexiones con poca intensidad que no pudieron ser asignadas a alguna fase reportada en la base de datos PDF-2 (2014).

Observaciones:

- Los resultados se relacionan únicamente a los especímenes de las muestras analizadas.
- Para corroborar la presencia de las fases reportadas se debe realizar un análisis elemental.
- Si desea expresar su percepción con respecto al presente servicio o ensayo, hágalo por medio del correo electrónico calidadrx@uis.edu.co o al PBX: 6344000 Ext. 3512.
- No se debe reproducir el informe de ensayo excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita del laboratorio.

Atentamente:

Elaboró:

John D. Bonilla Jaimés
 Profesional
 Laboratorio de rayos-X
 PQ-4175

Revisó:

José A. Henao Martínez
 Director del Laboratorio
 de rayos-X
 PQ-0321

Aprobó:

José A. Henao Martínez
 Director del Laboratorio
 de rayos-X
 PQ-0321