

**COMPORTAMIENTO DEL ACERO SAE-4140 IMPLANTADO CON IONES
DE NITRÓGENO EN AMBIENTES HIDROGENADOS**

ELY DANNIER V. NIÑO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2004**

**COMPORTAMIENTO DEL ACERO SAE-4140 IMPLANTADO CON IONES
DE NITRÓGENO EN AMBIENTES HIDROGENADOS**

ELY DANNIER V. NIÑO

Tesis de Grado como requisito para optar el título de Físico

DIRECTOR

PhD. VALERI DOUGAR JABON

CODIRECTOR

MSc. IVAN URIBE

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2004

Con todo el amor de mi alma a mis progenitores
Myriam Niño y Dulgar José, y mi Tía *Beatriz Niño*,
cuyos esfuerzos y desvelos sabré compensar.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos a:

Valeri Dougar Jabon, PhD en Física, quien gracias a su sabia dirección pudo orientar este importante trabajo de investigación que me llena de profunda satisfacción.

Mis Amigos Doctoroskys de Grupo: Titosky, Danielosky, Miguelosky, Gherlinosky, Davidlosky, Carlosky, Luisferlosky, quienes con su apoyo desinteresado me alentaron permanentemente en esta sufrida faena.

Jaime Dulcé, Doctor en Física, Universidad Francisco de Paula Santander.

Jorge Martínez Téllez, PhD Física, Decano de la Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander.

Iván Uribe, MSc en Metalurgia, Profesor Titular Escuela de Metalurgia, Universidad Industrial de Santander.

Carmencita (CARCYTA), quien ha extendido su generosa y dulce amistad llenándome de permanente afecto y entusiasmo.

Ecopetrol ICP División de servicios Técnicos y Laboratorios de Resistencia de Materiales.

Liliana Meneses, Ingeniera Metalúrgica, Laboratorio de Materiales, SENA Girón.

Mis Amigos y Compañeros quienes con su apoyo incondicional me brindaron un valioso granito de arena.

Mis Amigos Docentes y Administrativos de la Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander.

Mis LUNAS.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	13
2. MARCO REFERENCIAL	17
2.1. CORROSIÓN	17
2.1.1 EFECTOS DE LA CORROSIÓN	17
2.1.2 TIPOS DE CORROSIÓN	18
2.1.2.1 Corrosión por ácidos	19
2.1.2.2 Corrosión por ácido sulfhídrico (H_2S)	19
2.1.2.3 Agrietamiento de un material bajo tensión debido a la corrosión (SCC)	20
2.1.3 LA CORROSIÓN EN EL CAMPO PETROLERO	21
2.2 COMPORTAMIENTO DEL HIDRÓGENO EN LOS METALES	23
2.2.1 FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	23
2.2.1.1 Solubilidad del hidrógeno en los metales	24
2.2.1.2 Difusividad del hidrógeno en los metales.	24
2.2.2 CONTROL DE DAÑOS PRODUCIDOS POR HIDRÓGENO EN LOS METALES	25
2.3 SUPERFICIES	26
2.3.1 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL	27
2.3.2 ELECCIÓN DE TRATAMIENTOS	27
2.4 BOMBARDEO IÓNICO	28
2.4.1 IONES ATRAVESANDO UNA SUSTANCIA	29
2.5 SUPERFICIES IMPLANTADAS	30
2.5.1 IMPLANTACIÓN IÓNICA	31
2.5.2 IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL (3DII)	32
2.6 TÉCNICA UTILIZADA PARA ESTUDIAR EL EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LA IMPLANTACIÓN IÓNICA	33

2.6.1 ENSAYO DE CORROSIÓN BAJO ESFUERZOS.	34
2.6.1.1 Solución de Tiosulfato de Sodio	34
3. INFRAESTRUCTURA EXPERIMENTAL	37
3.1 DISPOSITIVO JUPITER (JOINT UNIVERSAL PLASMA AND ION TECHNOLOGIES EXPERIMENTAL REACTOR)	37
3.1.1 CARACTERÍSTICAS EXTERNAS Y LÍMITES DE EXISTENCIA DE LA DESCARGA	39
3.1.1.1 Característica voltio-ampérica de descarga en el cátodo	40
3.1.2 INVESTIGACIÓN DE LA ESTRUCTURA ESPACIAL DE LA DESCARGA	42
3.1.3 PROCESOS EN EL CÁTODO Y EN LA CAPA CATÓDICA	44
3.2 EQUIPO PARA ENSAYO DE CORROSIÓN BAJO ESFUERZOS	45
3.3 MUESTRAS DE ENSAYO	45
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	47
4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	47
4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	50
4.2.1 PROCEDIMIENTO REALIZADO EN EL JUPITER	50
4.2.2 PROCEDIMIENTO REALIZADO EN LOS ANILLOS TENSORES	53
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	56
CONCLUSIONES	70
RECOMENDACIONES	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
ANEXO 1	75
ANEXO 2	76

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2. 1 Semejanza entre la obtención y corrosión de los metales_____	17
Fig. 2. 2 Efectos del bombardeo iónico dependiendo de la energía: deposición (izquierda), sputtering (centro), implantación (derecha)_____	28
Fig. 2. 3 Diagrama de Pourbaix para el sistema $H_2O - S_2O_3^{=}$ _____	35
Fig. 3. 1 Dispositivo JUPITER_____	38
Fig. 4. 1 Dimensiones reales de la probeta a ensayar (derecha) y longitud de la cintura (izquierda)_____	47
Fig. 4. 2 Accesorios del montaje de la probeta en el JUPITER_____	48
Fig. 4. 3 Porta-muestra en acero SAE 4140. Vista superior (izquierda), vista lateral (derecha) _____	48
Fig. 4. 4 Porta-muestra en teflón, vista superior (izquierda), vista lateral (derecha) _____	49
Fig. 4. 5 Cobertura en teflón_____	49
Fig. 4. 6 El cátodo_____	50
Fig. 4. 7 Porta muestras de acero en el cátodo_____	51
Fig. 4. 8 Porta-muestra de teflón en el cátodo_____	51
Fig. 4. 9 Montaje de las probetas en la cámara de vacío antes del tratamiento_____	52
Fig. 4. 10 Panel de control del JUPITER (izquierda) y registro de los pulsos de voltaje y corriente en el osciloscopio (derecha)_____	52
Fig. 4. 11 Probetas implantadas_____	53
Fig. 4. 12 Accesorios del anillo tensor_____	53
Fig. 4. 13 Muestra de ensayo acoplada en la celda de PVC_____	54
Fig. 4. 14 Montaje final en un anillo tensor_____	54
Fig. 4. 15 Equipo de anillos tensores para las pruebas de corrosión bajo esfuerzos_____	55
Fig. 5. 1 Esquema de la probeta en acero SAE-4140_____	56
Fig. 5. 2 Probeta tratada con energía de 10 keV_____	58
Fig. 5. 3 Probetas implantadas con energías de 20 keV_____	58
Fig. 5. 4 Curva de calibración del anillo 176527_____	62

Fig. 5. 5 Curva de calibración para el anillo 520817_____	<u>62</u>
Fig. 5. 6 Curva de calibración del anillo 176458_____	<u>63</u>
Fig. 5. 7 Curva de calibración del anillo 429394_____	<u>63</u>
Fig. 5. 8 Esquema de la probeta de acuerdo a la norma ASTM 370/01, para ensayos de tensión_____	<u>64</u>
Fig. 5. 9 Probetas ensayadas mediante tensión para las que se obtuvo el límite elástico____	<u>64</u>
Fig. 5. 10 Película de oxido formada en la parte externa de la sección de cintura_____	<u>68</u>
Fig. 5. 11 Película de oxido formada a lo largo de la sección de cintura_____	<u>69</u>

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Fallas en la industria petrolera_____	<u>21</u>
Tabla 2 Corrosión en la Industria petrolera_____	<u>22</u>
Tabla 3 Propiedades químicas del acero SAE-4140_____	<u>46</u>
Tabla 4 Propiedades mecánicas del acero SAE-4140_____	<u>46</u>
Tabla 5 Resultados obtenidos de muestras implantadas con iones de nitrógeno, sometidas a pruebas de corrosión bajo esfuerzos_____	<u>67</u>
Tabla 6 Resultados obtenidos de muestras recubiertas por termo-rociados, sometidos a pruebas de corrosión bajo esfuerzos_____	<u>67</u>

RESUMEN

TITULO: COMPORTAMIENTO DEL ACERO SAE-4140 IMPLANTADO CON IONES DE NITRÓGENO EN AMBIENTES HIDROGENADOS*.

AUTOR: ELY DANNIER V. NIÑO**.

PALABRAS CLAVES: Implantación iónica, Tratamiento superficial, Fragilización por hidrogeno, SCC.

La implantación iónica tridimensional (3DII), es una técnica de tratamiento superficial avanzado, la cual es generada en el dispositivo JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor), mediante una descarga pulsada de alto voltaje a bajas presiones. El presente trabajo se basó en solucionar un problema de fragilización por hidrogeno y oxidación, donde estos son los principales causantes de los aumentos significativos en los costos de producción. Por tal motivo, el presente estudio busca por medio de la implantación de iones de nitrógeno la resistencia al agrietamiento por tensión debido a la corrosión de las muestras fabricadas en acero SAE-4140.

El tratamiento superficial de las muestras se llevó a cabo mediante la implantación de nitrógeno con energías que variaron en el rango de $10-20\text{ keV}$, y una dosis implantada que se halló entre $5 \cdot 10^{16}$ y $5 \cdot 10^{17} \text{ iones/cm}^2$. Con el objetivo de establecer la efectividad de la implantación iónica como mecanismo de protección a la fragilización y agrietamiento inducido por hidrógeno, las muestras fueron sometidas a ensayos de agrietamiento bajo tensión en presencia del ataque por corrosión (SCC), en una solución de tiosulfato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), la cual simula un ambiente de ácido sulfhídrico (H_2S), en condiciones de potencial y pH establecidos.

*. Proyecto de grado.

**.

Facultad de Ciencias, Escuela de Física; PhD. Valeri Dougar Jabon.

ABSTRACT

TITLE: BEHAVIOR OF THE SAE-4140 STEEL IMPLANTED WITH NITROGEN IONS IN HYDROGENATES ENVIRONMENTS*.

AUTHOR: ELY DANNIER V. NIÑO**.

KEYWORDS: Ion Implantation, Superficial Treatment, Hydrogen embrittlement

The three-dimensional ion implantation (3DII), is a technique for advance surface treatment, which is generate by the JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) device, by mean a high voltage pulsed discharge working in low pressures. This research work is based on the main purpose of to find a solution for the embrittlement for Hydrogen and Oxidation, where these are the principal causing of the increase of the cost in the industrial production. For this reason, in the present studies it is look for the improve of the stress corrosion cracking resistance under tension by the use of nitrogen ion implantation on the samples made with SAE-4140 steel.

The surface treatment of the samples is carry out by nitrogen ion implantation with energies between the ranges of $10-20\text{ keV}$, with a implanted doping between the range of $5*10^{16} - 5*10^{17} \text{ iones/cm}^2$. With the purpose of to find out the effectiveness of the ion implantation as a hydrogen induced embitterment and cracking protection mechanism, the samples were put under stress corrosion cracking (SCC) test, in a corrosive attacking solution of hydrated sodium tiosulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), which simulate a environment of sulfhidric acid (H_2S), in a potential and established pH conditions.

*. Proyecto de Grado.

** Facultad de Ciencias, Escuela de Física; PhD. Valeri Dougar Jabon.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de implantación iónica consiste en modificar (sin cambio en las dimensiones geométricas) las propiedades físicas y químicas ocurridas en las capas superficiales y subsuperficiales de los materiales. Con tales modificaciones se busca el mejoramiento de algunas de sus características, convirtiéndose en tema de gran interés para la industria electrónica y las ciencias del estudio de los materiales.

Los primeros experimentos, donde se obtuvieron impresionantes resultados sobre la modificación de las propiedades tribológicas de los materiales por métodos de implantación iónica, han obligado a los investigadores a buscar métodos óptimos para la nueva tecnología y diseñar equipos con técnicas especializadas.

A principios de 1970^[1], debido a las intensas investigaciones se encontró que la irradiación de metales por ciertos haces de iones bajo condiciones especiales mejoraban las propiedades superficiales como; resistencia a la corrosión, al desgaste y fricción entre otras.

Al inicio de los años 80 se comprendió que el método de implantación iónica presentaba un gran interés científico y práctico en el mejoramiento de las propiedades superficiales de los metales, llegando a predecir la disminución significativa de la difusibilidad de hidrógeno en metales y aleaciones.

La implantación iónica es ahora usada para el tratamiento superficial avanzado de herramientas y de algunos equipos (e.g, industria petroquímica, médica, aeroespacial, automovilística, de alimentos, entre otros).

^[1] M. Brown, M. Hafer, and M. Priest, Ion Beam Processing (IBP) Technologies, (IDM, USA, 1996).

En 1997 se reporta por Vladimir Khvesyuk y Petr Tsygankov^[1] un nuevo método de implantación iónica vía plasma en el que no es necesaria la preparación previa de un plasma de base. En este método el proceso de implantación se realiza en una descarga pulsada de alto voltaje a bajas presiones^{[2][3]}, encendida en la rama izquierda de la curva de Paschen. Este método que se denomina *implantación iónica tridimensional* 3DII se obtiene una descarga autosostenida la cual se caracteriza por un espesor pequeño de la región de caída catódica y por la gran estabilidad del plasma durante el proceso de descarga. Una consecuencia de estas características es la monoenergicidad del espectro iónico, un ángulo normal de incidencia de los iones y un aumento considerable de la densidad del flujo iónico, respecto a los otros métodos que utilizan haces iónicos. Esto resulta ser muy importante ya que la máxima dosis retenida por una muestra a implantar está determinada por el ángulo de incidencia de los iones y por el coeficiente de sputtering de la superficie^[4]. Adicionalmente el rango de bajas presiones disminuye significativamente la posibilidad de contaminación de las muestras.

Investigaciones actuales apuntan hacia un creciente número de aplicaciones que pueden beneficiarse de la implantación iónica. No hay duda que el progreso de esta rama industrial se encuentre ligado ante todo con los éxitos en el desarrollo de dispositivos correspondientes. Amplios estudios en los procesos de implantación permitieron fabricar materiales con propiedades tribológicas predeterminadas de acuerdo con una necesidad específica. En la producción de dichos materiales se requiere de equipos avanzados, como es el caso de dispositivo JUPITER (Joint Universal of Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor). El JUPITER ha sido construido y diseñado bajo la dirección del doctor Valeri Dougar Jabon, especialmente para la investigación de descargas pulsadas de alto voltaje a bajas presiones y para el tratamiento de superficies metálicas.

Es conocido que todos los metales sufren de corrosión en condiciones normales atmosféricas y mucho más en medios agresivos; de esto resulta que la corrosión representa una de las

^[1] V. I. Khvesyuk, P. A. Tsygankov. The use a high – voltaje discharge at low pressure for 3D ion implantation, Surface & Coatings Technology 96 (1997) 68 – 74.

^[2] A. S. Pokrovskaya-Saboleva and B. N. Klarfeld, Russian J. Appl. Phys., 32, 993 (1957).

^[3] G. W. McClure, Phys. Rev., 124 969 (1961).

^[4] J. R. Conrad, Material Sci. Engin., 116^a, 197 (1987).

principales causas del deterioro de los metales. La pérdida directa a causa de la corrosión compone 10-12% de su producción mundial. Aunque las pérdidas directas son significativas, las indirectas son muchos mayores pues se reduce el período de explotación destruyendo equipos y construcciones cuyos precios son muy elevados comparados con el precio de metales con los cuales estos son fabricados.

Los problemas del efecto del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas de los aceros implican fenómenos tan nefastos como la fragilización, agrietamiento bajo tensión debida a la corrosión, fractura retardada o fatiga estática, ampollamiento, etc.^{[1][2]}.

La fragilización se produce en muchos metales y aleaciones debido a un proceso de absorción y difusión del hidrógeno, cuando éste se incorpora en la red cristalina de forma permanente o temporal^[3], llegando a producir fallas en componentes de equipos que funcionan en condiciones severas.

En la superficie de los metales o aleaciones metálicas, se presentan reacciones químicas que disocian la molécula de hidrógeno y posibilitan su penetración en la estructura del metal. Los átomos de hidrógeno se mueven hacia su interior por difusión en estado sólido^{[4][5]}.

Los requisitos que la industria moderna impone sobre útiles, herramientas y componentes mecánicos obligan a realizar un constante esfuerzo en cuatro direcciones: empleo de nuevos materiales, rediseño de los útiles, modificación de los procesos y empleo de tratamientos de superficie avanzados. Esta última solución, cuando es posible, tiene la ventaja de ser la menos traumática para los procedimientos de las empresas.

En este caso se tiene que la implantación iónica empleada como técnica para el tratamiento superficial avanzado mejora las propiedades tribológicas de los materiales, motivo por el cual

[1] A. R. Troyano, Trans. ASM, 52 (1960), 55

[2] Jonson H. H., Metallurgical Transactions, volumen 19^a, pp 2371-2387, (1988).

[3] Devanathan M. AV. and Stachursky Z., Journal of Electrochemical Society. 127, (1980) pp. 553.

[4] P. E. V. de Miranda and F. D. Fassini, J. Mater. Sci., 28 (1989) 231.

[5] M. A. Zampronio, F. D. Fassini and P. E. V. de Miranda., S & Coatings Tech, 70, 203 (1995).

se ha intensificado su uso en herramientas especiales y en general en tratamientos anticorrosivos, por su encima de otros tipos de tecnologías de recubrimientos^[1].

En la realización del presente trabajo se implantaron superficialmente muestras de acero SAE-4140 (de forma industrial real) con iones de nitrógeno en el equipo JUPITER^[2] que actualmente es único donde se realiza la tecnología 3DII. Adicionalmente, las muestras implantadas con nitrógeno se sometieron a ensayos de corrosión bajo esfuerzos en un ambiente hidrogenado.

[1] J. R. Conrad., Material Sci. Engin, 116^a, 197 (1987).

[2] Por su siglas en ingles "Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor."

2. MARCO REFERENCIAL

2.1. CORROSIÓN

Corrosión es la destrucción o alteración gradual de un material y de sus propiedades mecánicas causado por un ataque no provocado, de naturaleza química que se inicia en la superficie.

El proceso de corrosión tiene lugar en ambientes agresivos o bien cuando existen diferencias de potencial, que debe ser visto como un hecho que pone en evidencia el proceso natural de que los metales vuelven a su condición primitiva y que ello conlleva al deterioro del mismo (ver figura 1). Cualquiera que sea el caso, la corrosión es un proceso destructivo en lo que a ingeniería se refiere, y representa una enorme pérdida económica.

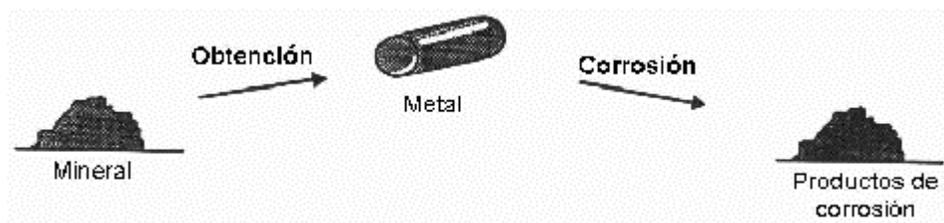


Fig. 2. 1 Semejanza entre la obtención y corrosión de los metales

2.1.1 Efectos de la Corrosión

El fenómeno de la corrosión, es causante en el peor de los casos, de la destrucción total de un material, aun más, da lugar a otros problemas, que por ser menos contundentes no dejan de ser perjudiciales y potencialmente peligrosos en la seguridad de las personas. Para citar

algunos; se podría hablar de inicios de fractura, fugas en tanques o conducciones, pérdida de resistencia mecánica en estructuras o en partes de máquina, desviaciones del funcionamiento normal de equipos, contaminación debida a las sustancias que se producen en la corrosión y perjuicio en el aspecto estético.

El deterioro de los materiales por corrosión, significa cifras cuantiosas para la gran mayoría de los países. Desde el punto de vista económico se distinguen dos tipos de pérdidas debidas a la corrosión, las directas y las indirectas. La estimación de los costos de este tipo de pérdidas que son originadas por los procesos de corrosión es compleja, aún dentro de un mismo tipo de industria.

2.1.2 Tipos de Corrosión

Pretender hacer una clasificación detallada de la corrosión, es un tema polémico, pues aun no es posible abordar todas las variables que lo afectan. Tomando en cuenta la apariencia del material corroído, la corrosión puede clasificarse en: corrosión generalizada o corrosión uniforme y la corrosión localizada.

Entre los fenómenos de corrosión localizada se conocen; los que se visualizan a simple vista conocidos con el nombre de corrosión localizada macroscópica y los que necesitan ser inspeccionados por elementos ópticos de aumento, denominados corrosión localizada microscópica.

En la corrosión de tipo localizada macroscópica se encuentran los siguientes tipos de deterioros más comunes: corrosión uniforme, galvánica, por erosión, por hendidura, por fisuras y por picado.

Entre los deterioros más importantes de la corrosión localizada microscópica se encuentran: la corrosión bajo tensión, intergranular, por rozamiento, por fatiga, y por ataque de hidrógeno.

Durante la realización del presente estudio se tuvieron en cuenta los siguientes tipos de corrosión:

2.1.2.1 Corrosión por ácidos

En la corrosión por ácidos resulta un adelgazamiento de metal, dejando la superficie con aspecto de nódulos metálicos residuales agudos, plumados o como telaraña. Las escamas metálicas no se formarán en las picaduras.

2.1.2.2 Corrosión por ácido sulfhídrico (H_2S)

El ácido sulfhídrico puede presentarse en el crudo, en las impurezas del gas natural o como producto de la reducción del ion sulfuro SO_4^{-2} , además de la presencia de H_2S se encuentra el bióxido de carbono (CO_2) que al combinarse con el agua (H_2O) se da origen a una solución ácida. Normalmente la corrosión del hierro en medios que contienen H_2S lleva a la formación de capas de sulfuro (Fe_xS_y), las cuales son un factor controlador de la reacción de corrosión; donde el tipo de sulfuro de hierro depende del pH o la concentración del H_2S .

La presencia de H_2S y otros compuestos en los equipos de las refinerías, son la razón principal de la absorción del hidrógeno atómico H^+ en la red cristalina del material, esto se debe a que la velocidad de reacción del hidrógeno molecular H_2 es muy lenta. Por tal motivo, para controlar el agrietamiento que produce el hidrógeno, se debe conseguir una eliminación o reducción de este elemento o el aumento de la cinética para la formación del mismo.

Existen numerosos constituyentes químicos (H_2S , CO_2 , cianuros, amonios y aminos) que son los responsables de los cinco principales mecanismos que promueven el fenómeno de las fallas por agrietamiento: Agrietamiento bajo tensión debida a la corrosión (SCC^[1]), corrosión

[1] Por su nombre en ingles "stress corrosion cracking"

por esfuerzos en presencia de sulfuros (SSC^[1]), agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC^[2]), (SOHIC) y ampollamiento por hidrógeno. En estos tipos de daños generalmente se presentan tres factores: pH, esfuerzos residuales y susceptibilidad de la microestructura.

La picadura como mecanismo corrosivo por H_2S es redonda en su base, profunda con paredes empinadas y bordes biselados. Normalmente es pequeña, aleatoria y esparcida sobre toda la superficie del material. La corrosión por H_2S también genera escama de sulfuro de hierro. Otro mecanismo corrosivo es el agrietamiento por hidrógeno, este hace que la superficie de la fractura tenga un aspecto granular o quebradizo. En un inicio la grieta puede ser visible o no y una parte de fatiga puede estar o no estar presente en la superficie de la fractura. Luego el desgarramiento por corte de una falla por agrietamiento a causa del hidrógeno es instantáneo durante la fractura debido a la absorción del hidrógeno y a la pérdida de ductilidad en el acero.

Se considera generalmente que el fenómeno de H_2S juega un doble papel; aumentar la proporción de la corrosión de los aceros en las soluciones acuosas, y envenenar la reacción precombinación-evolución de hidrógeno, por tal motivo se tiene que el H_2S aumenta la cantidad de hidrógeno en los aceros en comparación con los ambientes similares libres de H_2S .

2.1.2.3 Agrietamiento de un material bajo tensión debido a la corrosión (SCC^[3])

El SCC es un tipo de agrietamiento bajo tensión que por condiciones particulares citadas más adelante en el presente trabajo será a causa del ataque por hidrogeno. El conocimiento acerca del SCC ha sido muy estudiado por muchos grupos de investigación alrededor del mundo. Para el caso de aceros de alta resistencia consiste en un aumento del deterioro del material por la acción conjunta de dos causas: química (agresivo químico) y física (tensión mecánica de tracción), por separado, ninguna es suficiente para producir una falla del material, donde este último se debe a una fractura para valores de tensión inferiores al límite

^[1] Por su nombre en ingles " sulphide stress cracking"

^[2] Por su nombre en ingles "hidrogen induced cracking"

^[3] Por las siglas en ingles de "Stress Corrosión Cracking"

de fluencia, causando un agrietamiento debido a la tensión de tipo arbóreo, siguiendo la dirección de los límites de granos (también se puede llamar corrosión por límite de grano o corrosión intergranular).

2.1.3 La corrosión en el campo petrolero

Los efectos de la corrosión sobre las instalaciones y equipos industriales produce anualmente pérdidas que llegan a cifras muy importantes; en los países industrializados se han valorado en el 3% del PBI^[1], este porcentaje puede tomarse sobre la valoración equivalente de la industria petrolera y del gas para llegar a una cuantificación aproximada de sus efectos económicos.

De todas las fallas que se reportan en las operaciones de la industria del gas y del petróleo, la causa más importante es la corrosión con el 33% de los casos, el trabajo reportado por Kermany y Harrop de BP^[2], muestra las cifras en la siguiente tabla.

TIPOS DE FALLA	%
Corrosión	33
Fatiga	18
Daño Mecánico	14
Fractura Frágil	9
Defecto de Fabricación	9
Defecto de Soldadura	7
Otros	10

Tabla 1 Fallas en la industria petrolera

^[1] M. B. Kermany and D. Harrop, BP Internacional, SPE 29784, 1995.

^[2] M. B. Kermany and D. Harrop, BP Internacional, SPE 29784, 1995.

A su vez, según el tipo de corrosión se distribuyen aproximadamente como se muestra en la siguiente tabla.

TIPOS DE FALLAS	%
Por CO ₂	28
Por H ₂ S	18
En soldadura	18
Picado	12
Corrosión erosión	9
Galvánica	6
Hendidura	3
Impacto	3
Corrosión bajo tensión	3

Tabla 2 Corrosión en la Industria petrolera

El CO₂ y H₂S son las especies corrosivas más comunes y contra las cuales es necesario actuar utilizando técnicas de tratamiento superficial avanzado, las cuales son usadas para protegerse de estas especies, de la temperatura, presión y también mejorar la resistencia a la abrasión y al impacto.

Hay que tener en cuenta que el efecto del H₂S sobre acero al carbono de baja aleación depende de la tensión de fluencia del acero en cuestión. Si este se lleva por encima de los 90000 *psi* el efecto será el de SSC (corrosión por esfuerzos en presencia de sulfuros), es decir, el hidrógeno atómico que difiere en la red cristalina del acero generan fragilización y puede llevar a fracturas catastróficas. A tensiones de fluencia menores, los problemas estarán más ligados al HIC (agrietamiento inducido por hidrógeno) que se relaciona con el tamaño y forma de las inclusiones no metálicas en el acero.

Equipos de la industria del petróleo que son sometidos a ambientes hidrogenados, sufren a menudo, daños importantes produciendo grandes pérdidas humanas y económicas. El

conocimiento de los efectos del hidrogeno sobre las propiedades de los aceros es fundamental para proteger las plantas con seguridad y prevenir riesgos futuros.

También se hace importante, realizar estudios sistemáticos del fenómeno de Daño por Hidrogeno en los aceros, permitiendo minimizar los riesgos de fallas en servicio, especialmente dentro de la industria del petróleo, donde los daños pueden ser una magnitud incalculable.

2.2 COMPORTAMIENTO DEL HIDRÓGENO EN LOS METALES

El hidrógeno, por ser el elemento de menor tamaño atómico que existe y por su gran facilidad de moverse entre la red cristalina de los metales, constituye una fuente de deterioro de las propiedades mecánicas y estructurales en los materiales, como: resistencia máxima, ductilidad y tenacidad, entre otras.

Los principales daños que produce la influencia del hidrogeno en los metales son: el ampollamiento, el ataque y la fragilización, los cuales se producen por efecto de la absorción, difusión y recombinación de este elemento en el interior del material. Dentro del tema que se abarca en este trabajo, es de interés analizar solo la fragilización por hidrógeno.

2.2.1 Fragilización por Hidrógeno

La fragilización por hidrógeno es producida en aceros de alta resistencia mecánica, en aleaciones de titanio y otros metales, debido a la difusión del hidrógeno atómico en la región de los límites de grano, donde se combina con el carbono de la aleación formando gas metano.

Los metales fragilizados por hidrógeno, antes de su fractura pueden presentar una mínima deformación plástica cuando la cantidad de hidrógeno que ingresa al material es alta.

El deterioro por ampollamiento y/o fragilización debido al comportamiento que ejerce el hidrógeno en los metales, se encuentra asociado a:

- Limitada solubilidad del hidrógeno en los materiales.
- Alta adsorción sobre la superficie del material.
- Absorción del hidrógeno en la red cristalina.
- Transporte del hidrógeno a través de la red cristalina por difusión y asociado al movimiento de dislocaciones.
- Atrapamiento localizado del hidrógeno en el interior del material.

Los aceros y aleaciones con mayores resistencias mecánicas son más susceptibles a la fragilidad por hidrógeno, esto se debe a que la estructura cristalina presenta gran cantidad de límites de grano entre los más susceptibles al agrietamiento por hidrogeno se tienen: la martensita no revenida, los carburos laminares de Fe_3C entre otros.

Se describe a continuación aspectos principales relacionados con cada uno de estos mecanismos asociados a los daños por hidrógeno.

2.2.1.1 Solubilidad del hidrógeno en los metales

La solubilidad del hidrógeno en los metales hace referencia a la concentración total de este elemento, almacenado en el metal, ya sea en solución sólida intersticial o en las trampas. Esta solubilidad depende de la temperatura y de la estructura cristalina.

La solubilidad del hidrógeno en los aceros también es afectada por el estado de tensiones presentes en el material, de tal forma que este elemento tiende a acumularse en regiones con alta concentración de esfuerzos triaxiales.

2.2.1.2 Difusividad del hidrógeno en los metales.

La difusividad del hidrógeno es una medida de la velocidad a la cual el hidrógeno es transportado por difusión en el interior del metal y depende de las características del material especialmente de su estructura cristalina.

El hidrógeno en estado atómico por ser el elemento de menor tamaño tiene alta difusividad en la red cristalina de estos materiales, la fuerza motriz encargada de esta difusión es el gradiente del potencial químico, que es proporcional al gradiente de concentración de hidrógeno en la fase cristalina. Adicionalmente la difusión de hidrógeno es influenciada por el gradiente de temperatura, especialmente cuando el hidrógeno se encuentra en estado iónico (H^+).

En la difusión, el hidrógeno migra de regiones de alto potencial hacia regiones de bajo potencial, tratando de equilibrar el potencial en las dos regiones. La fuerza motriz producida por el gradiente de concentración de hidrógeno puede generar una oposición debido a los efectos producidos por un campo de tensiones de características específicas, que actúe sobre la región en la cual se está llevando a cabo la difusión, reduciéndola o invirtiendo su dirección.

2.2.2 Control de Daños Producidos por Hidrógeno en los Metales

La comunidad científica ha prestado gran interés en controlar los daños causados por el hidrógeno en los materiales, motivando la realización de múltiples trabajos en la búsqueda de reducir o mitigar el efecto nocivo del hidrógeno en el comportamiento de estos materiales.

Investigaciones realizadas afirman que los aceros inoxidables austeníticos y las aleaciones base níquel tienen alta resistencia a daños producidos por hidrógeno debido a:

- El coeficiente de difusión baja
- La solubilidad en la red baja.
- El ordenamiento de la red alta.

Con el fin de reducir los daños producidos por el hidrógeno, diversas investigaciones realizadas se enfocaron en incluir defectos como: límites de grano, dislocaciones, inclusiones,

porosidad y partículas precipitadas en aceros al carbono; que por su alta energía hacen que los átomos de hidrógeno que ingresan a la estructura del material difunden preferencialmente hacia estos defectos, donde son atrapados en algunos casos definitivamente y en otros momentáneamente para posteriormente seguir atravesando la estructura.

Técnicas de protección superficial han sido estudiadas para reducir los problemas causados por el hidrógeno en los materiales, entre los principales resultados obtenidos se tienen los estudios de: Fassini Fabio Dantas^[1]; Castro J., Uribe I., Silva M. A., Dougar Jabon V.^[2]; Coljin P. F., Mittemeijer, R. J. E. Rozendal, C. F.^[3]; Prazim T. B.^[4]; Inal, T. O., e Robino, C. V.^[5] y Tsai S. Y., Shih H. C.^[6], entre otros.

2.3 SUPERFICIES

La superficie de un material es la región más sensible a las agresiones del entorno. En comparación con otras causas de deterioro de un material, los problemas que afectan a la superficie (desgaste, fricción, corrosión), requieren un consumo energético mínimo debido a que son sólo los átomos de unas pocas capas superficiales y los enlaces que los unen entre sí los que deben hacer frente a las fuerzas y ataques químicos de entorno.

[1] Fassini Fabio dantas, Permeação de Hidrogenio em Aços Implantados ionicamente, Universidade federal do Rio de Janeiro, COPPE, 1994.

[2] Castro B., J., Uribe I., Silva M. A., Dougar Jabon V. D., Cinética de permeación de hidrógeno en un Acero Implantado con Iones de Nitrógeno. Revista colombiana de Física, vol. 31, 1999.

[3] Coljin P. F., Mittemeijer, R. J. E Rozendal, C. F., Light Microscopical Analysis of Nitrided or Carburized Iron and Steels, Zeitschrift fur Metallkunde, Volumen 74, páginas 620 – 627. 1983.

[4] Prazim T. B., Barreiras de Difusao para o Hidrogênio em Aço API 5L – X65 Criadas por Nitretação Iônica por Plasma Pulsado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2000.

[5] Inal, T. O., e Robino, C. V., Structural Characterization of Some Ion Nitrided Steels, Thin Solid Films, Vol. 95, Pag., 195 – 207, 1982.

[6] Tsai S. Y., Shih H. C., The Use of Thermal Spray Coatings for preventing Wet H2S Cracking in HSLA Steels Plates, Corrosion Prevention and Control, Pag. 42 – 48 1997.

El concepto de superficie ha dependido en mejorar las técnicas de microscopía y caracterización. Para métodos tradicionales (Metalización, Nitruración) se hablaba de décimas de milímetro. Hoy día es posible para cada problema decidir la profundidad a la que debe aplicarse el tratamiento. Muchos tratamientos avanzados actúan en espesores de décimas de micra (aproximadamente 100 capas atómicas) con el objetivo de hacer modificaciones superficiales.

2.3.1 Modificación Superficial

Se busca modificar la composición y estructura superficial de los materiales tratados, ya sea mediante la creación de un recubrimiento (con espesores típicos de unas pocas micras) o mediante la introducción de nuevos elementos dentro de la superficie (implantación de iones), a profundidades a veces tan reducidas como décimas de micra. El control de estos procesos, en buena medida ya industriales, requiere el empleo de equipos que trabajan en alto vacío, fuentes de iones, evaporadores o reactores asistidos por plasma. Los espesores comparativamente reducidos de estos tratamientos se deben a que un mayor conocimiento de los procesos de deterioro superficial permite conocer con exactitud en número de capas atómicas implicado en cada caso, diseñándose luego el tratamiento adecuado para actuar a dicha profundidad.

2.3.2 Elección de Tratamientos

Los modernos tratamientos no han sido diseñados para competir en precio con los tratamientos tradicionales sino para poder conseguir mejoras que aquellos no alcanzaban bien por imposibilidad o bien por producir efectos secundarios indeseados, incluyendo los medioambientales.

Los nuevos tratamientos (Implantación Iónica, PVD, CVD, etc...) proporcionarán soluciones avanzadas y, en muchos casos son altamente rentables. En este trabajo será elegida la implantación iónica como tratamiento superficial.

2.4 BOMBARDEO IÓNICO

Un creciente número de tratamientos avanzados están basados en el bombardeo iónico. Los iones no son otra cosa que átomos cargados eléctricamente, normalmente mediante el arranque de uno de sus electrones. Esto es necesario para poder acelerarlos y localizarlos mediante campos eléctricos y magnéticos.

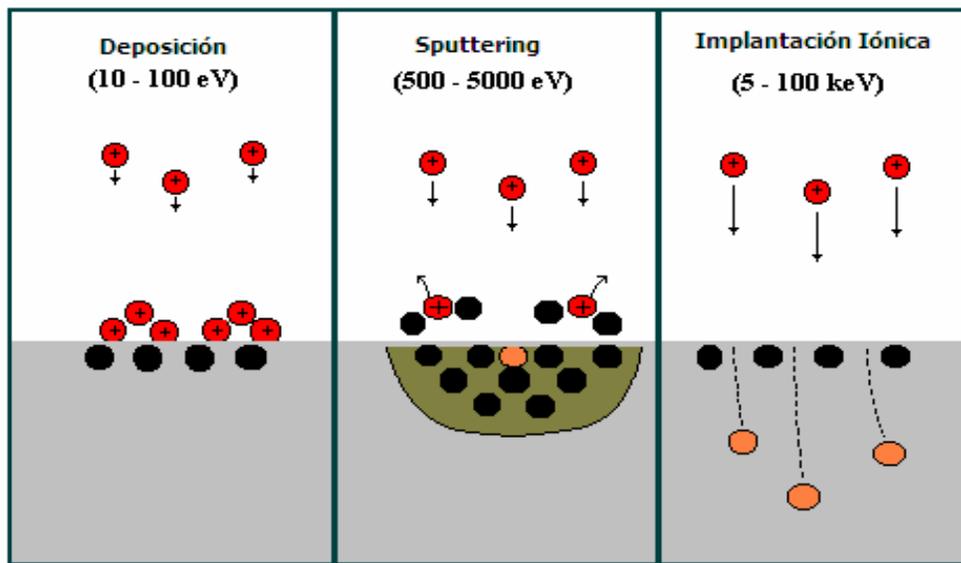


Fig. 2. 2 Efectos del bombardeo iónico dependiendo de la energía: deposición (izquierda), sputtering (centro), implantación (derecha)

Dependiendo de la energía con la que estos átomos llegan a una superficie se pueden dar tres procesos diferentes (ver figura 2.1): Si la energía es muy baja (hasta decenas de electrón-Voltios) los iones se depositan en la superficie, creándose un recubrimiento (película delgada); si la energía es mayor (centenas de electrón-voltios) predomina un proceso de pulverización de la superficie conocido como Sputtering (Desprendimiento de los átomos de una superficie por efecto de colisión de iones con los átomos del blanco). Puede ser útil para limpieza superficial o para evaporar materiales en procesos de recubrimiento. Finalmente, a energías mucho mayores (desde 5 kilo-electrón-voltios hasta algunos Mega-electrón-voltios), los iones penetran dentro de la superficie sólida incrustándose a una profundidad de muchas

capas atómicas. Por ejemplo, los iones de Nitrógeno acelerados con 100 kV se mueven en el vacío a una velocidad de 1170 km/s y al chocar contra una superficie de Acero se incrustan alcanzando profundidades de hasta $0.2\ \mu$ (micras). Este proceso se conoce como implantación iónica.

Una de las necesidades de la implantación iónica es la de conocer la distribución final de los iones implantados, pero también son importantes los defectos causados en el material. Así que si se desea conocer la distribución de los iones implantados y a la vez se desea comprender mejor algunos de los fenómenos físicos implicados, sería útil obtener alguna información adicional que pueda ser empleada para tener una mejor descripción de los procesos que ocurren durante la implantación. Entre los fenómenos físicos de mayor importancia que se manifiestan durante la interacción de iones con los átomos del material a implantar, se encuentran: sputtering, pérdida de energía y colisiones en cascada.

2.4.1 Iones Atravesando una Sustancia

Los metales son elementos que tienen energías de ionización relativamente pequeñas, debido a esto, los electrones que se encuentran en sus capas atómicas externas están débilmente ligados, formando una red de iones positivos dentro de un "gas" electrónico. Los electrones que se mueven libremente crean una densidad electrónica de fondo distribuida por todo el material^[1], mientras que los demás permanecen unidos a los átomos.

[1]. Alonso Marcelo, Finn Edward J., Fundamentos Cuánticos y Estadísticos, (Fondo Educativo Interamericano S. A., México, 1976).

2.5 SUPERFICIES IMPLANTADAS

La implantación iónica en las superficies produce deformaciones de estructura y composición que son el origen de su aumento de resistencia al desgaste, fricción y corrosión.

Los iones implantados se distribuyen en una profundidad que oscila entre 200 y 2000 capas atómicas ($0.05\mu m, 0.5\mu m$) dependiendo del tipo de ion, del material base y de la energía del bombardeo. La máxima concentración para los iones ligeros como Carbono o Nitrógeno supera el 50% .

Por otra parte la implantación de iones metálicos tiene efectos muy diversos, Por ejemplo el Titanio, en combinación con el Carbono, produce una drástica reducción del coeficiente de fricción cosa que también la logra el Molibdeno en combinación con el Azufre. La implantación de Cromo consigue formar capas de óxido muy coherentes que protegen las superficies contra corrosión y desgaste.

En resumen: siendo tres los parámetros que caracterizan cada implantación (tipo de ion, energía de implantación y dosis implantada) hay distintas recetas para los distintos problemas, aunque en el caso de los aceros, que es el material más tratado, las implantaciones de Nitrógeno, seguidas de las de Cromo, Carbono o Titanio constituyen el 90% de las soluciones empleadas.

La implantación iónica resuelve problemas típicos tales como: desgaste adhesivo, desgaste abrasivo no muy severo, fricción y determinados tipos de corrosión u oxidación. Los aceros son los materiales más tratados, pero se considera que las aleaciones de Aluminio o de Titanio responden todavía mejor a este tipo de técnica.

2.5.1 Implantación Iónica

Esta técnica consiste en la aceleración de iones contra la superficie del sólido. Gracias a la energía cinética del ión, éste penetra en la red cristalina generando una serie de procesos mutuamente ligados, entre los cuales los principales son los siguientes: dispersión superficial y volumétrica de iones incidentes (incluso con cambios de carga eléctrica), emisión desde el medio condensado de partículas cargadas y neutras y sus complejos (emisión ion-ion, emisión ion-electrón, chisporroteo, adsorción estimulada por iones de los átomos de la superficie del sólido), emisión de radiación electromagnética con un rango amplio de frecuencias, creación de defectos tanto en la superficie como en el volumen del sólido (vacancias, intersticios, dislocaciones). Todos estos procesos producen una alteración superficial en el comportamiento mecánico y químico, así como también en las propiedades tribológicas del material.

Es necesario anotar que la tecnología de implantación iónica para la modificación de propiedades superficiales en los aceros de diferentes tipos que son usados ampliamente en la industria metalmeccánica no ha tenido toda la atención que merece. La situación por la cual hace que esta tecnología casi no se aplique a tratamiento de metales puede ser atribuida por dos razones:

1. Para cambiar significativamente las propiedades de los metales tales como microdureza, resistencia al desgaste, fricción, resistencia a la corrosión y fragilidad de hidrógeno la dosis implantada debe ser muchas veces mayor que en el caso del dopaje de semiconductores.
2. La configuración geométrica de los artículos industriales en la mayoría de los casos es demasiado compleja para tratamiento homogéneo (la misma dosis por toda la superficie de artículo) y para la incidencia normal del haz iónico sobre toda la superficie a tratar.

En la tecnología de la implantación iónica se tiene que en los límites de las concentraciones de las sustancias que se van a depositar se determinan por la interacción cinética de los iones de alta energía con la red cristalina^[1].

2.5.2 Implantación Iónica Tridimensional (3DII)

El método 3DII (Tree-dimensional ion implantation)^[2], se plantea como una alternativa a las técnicas de implantación iónica vía plasma la cual está basada en la descarga de alto voltaje (pulso de voltaje de forma rectangular) y baja presión que se enciende en la rama izquierda de la curva de Paschen. Los pioneros en el estudio de este tipo de descarga fueron Klarfeld y Pokrovskaya-Soboleva^[3] y McClure^[4]. El nivel moderno de conocimiento sobre procesos físicos que tiene lugar en descargas en la rama izquierda de la curva de Paschen muestra que las propiedades específicas de este tipo de descarga son las siguientes:

- La descarga se enciende y se mantiene bajo la diferencia de potencial entre los electrodos en el rango desde decenas hasta centenas kiloelectrón-voltios,
- La descarga es autosostenida es decir no necesita de un plasma de soporte,
- El voltaje de mantenimiento de la descarga coincide con el voltaje de encendido,
- La descarga tiene estructura estacionaria durante todo el periodo después de su formación (periodo de mantenimiento de la descarga) con una capa catódica de grosor pequeño donde se cae prácticamente todo el voltaje aplicado. Esta capa adquiere la forma del cátodo (un artículo metálico).

El plasma generado en este tipo de descarga se comporta como una fuente de iones que adquieren una alta energía (decenas de keV) proporcional al potencial suministrado, acolisionalmente en la zona de caída catódica hacia la superficie de la muestra. De esta forma se tiene una implantación perpendicular a la superficie con un flujo de iones

^[1] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, "The stopping and range of ions in solids", Pergamon Press, Inc., New York, 1985.

^[2] V. I. Khvesyuk, P. A. Tsygankov, Surface Coating Technol., 96, (1997) 68-74.

^[3] Pokrovskaya-Soboleva A. S. and Klarfeld B. N., Russian J. Appl. Phys., 32 (1957) 993-1000

^[4] McClure G. W., Phys. Rev., 124, (1961) 969-982.

cuasimonoenergéticos. Esto resulta ser muy importante si se tiene en cuenta que la máxima dosis retenida por una muestra implantada está determinada por el ángulo de incidencia de los iones^[1]. Adicionalmente el rango de bajas presiones (menos de $4 Pa$) disminuye significativamente la posibilidad de contaminación de las muestras.

La forma del pulso de voltaje y de la corriente en la dependencia del tiempo son criterios de estabilidad de la descarga y consecuentemente caracterizan parámetros importantes de implantación iónica tales como grado de monoenergicidad y ángulo de incidencia de iones sobre la superficie a tratar. El carácter monoenergético de los iones que inciden sobre el cátodo es útil para el desarrollo de técnicas efectivas de implantación iónica con ventajas significativas con respecto a las existentes (alta dosis homogénea).

Al utilizar las tecnologías de la implantación iónica los límites de las concentraciones las sustancias que se van a insertar dentro del volumen de las muestras se determina por la interacción cinética de iones de alta energía con la red cristalina y no a partir de las constantes de difusión de los procesos equilibrados de saturación de la superficie como se hace en los métodos tradicionales plasmotérmicos para el tratamiento superficial de materiales^[2].

2.6 TÉCNICA UTILIZADA PARA ESTUDIAR EL EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LA IMPLANTACIÓN IÓNICA

En la realización de este trabajo se tiene como objetivo el estudio de la resistencia a la corrosión bajo tensión en ambiente rico en hidrogeno, con el fin de establecer el comportamiento y la efectividad de la implantación iónica como mecanismo de protección ante los daños causados por el hidrógeno, tales como la fragilización y el agrietamiento inducido por hidrogeno. La técnica de ensayo utilizada se describe a continuación:

^[1] J. R. Conrad, *Material Sci. Engin.*, 116^a, 197 (1987).

^[2] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, "The stopping and range of ions in solids", Pergamon Press, Inc., New York, (1985).

2.6.1 Ensayo de corrosión bajo esfuerzos.

Los ensayos de corrosión bajo esfuerzos inicialmente fueron utilizados en el estudio del comportamiento de la capa de pasivación de aceros inoxidable en condiciones de oxidación y carga simultáneas, bajo condiciones alcalinas y carbonatadas.

Esta técnica de ensayos consiste en deformar lentamente una muestra sin entallas previas, hasta la ruptura. Por las características presentadas, este tipo de prueba ha sido ampliamente utilizada para estudiar la susceptibilidad de los materiales a la fragilización por hidrógeno.

Mediante este tipo de ensayo la susceptibilidad de los materiales a daños como la fragilización por hidrógeno puede ser evaluada por medio de parámetros cuantitativos como la carga máxima, el porcentaje de elongación, energía absorbida hasta la fractura y el porcentaje de reducción de área, o por criterios cualitativos basados en la presencia o ausencia de grietas secundarias en la fractura frágil.

A continuación se describe brevemente las principales características que presenta la solución de tiosulfato de sodio utilizada como medio agresivo en la realización de las pruebas de corrosión (hidrogenación) bajo esfuerzos.

2.6.1.1 Solución de Tiosulfato de Sodio

Estudiar el efecto de la fragilización por hidrógeno asociado a la presencia de H_2S gaseoso en los aceros, exige que se disponga de equipos e instalaciones de laboratorio de alto costo. Esto se debe principalmente al grado de toxicidad del H_2S gaseoso, dificultando la seguridad para el trabajo en laboratorio.

Estudios de permeación de hidrógeno realizados a aceros UNS – G41300, con solución de tiosulfato de sodio como electrolito demostraron que esta solución favorece el aumento en la cantidad de hidrógeno que atraviesa la muestra de ensayo.

Las soluciones de tiosulfato en condiciones favorables de potencial y de pH permiten la generación y estabilización de H_2S en solución, tal como se observa en el diagrama E – pH de la figura anexa.

En el diagrama de Pourbaix para el sistema $S_2O_3^{2-}$, se observa una región en la cual predomina la estabilidad del H_2S en solución.

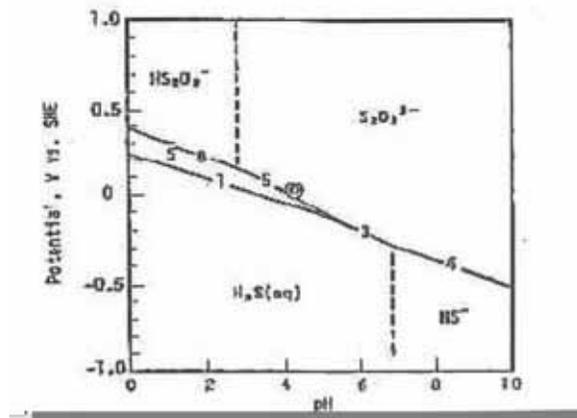


Fig. 2. 3 Diagrama de Pourbaix para el sistema $H_2O - S_2O_3^{2-}$ [1].

Para determinar la susceptibilidad de los materiales al H_2S , se han realizado estudios con dos tipos de soluciones de tiosulfato de sodio, las cuales se reportan a continuación.

- Una de las soluciones está compuesta por 20% de $NaCl$, $1 \cdot 10^{-2}$ litros / mol de $Na_2S_2O_3$ (tiosulfato de sodio) y es utilizada para el estudio de materiales resistentes a la corrosión con temperaturas cercanas a $80^\circ C$.

[1]. Tomado de: Flavio Dias de Moraes, Estudo dos Efeitos de Fragilização pelo Hidrogenio nos Aços UNS-G41300 E UNS-31803, Através de Ensaio de Tração com Baixa Taxa de Deformação em Soluções de Tiosulfato de Sódio. Tese Universidade Federal do Rio de Janeiro Brasil, 1994.

- La segunda solución está compuesta por 5% de $NaCl$, 0.5% de ácido acético y $1 \cdot 10^{-3}$ moles / litro de $Na_2S_2O_3$ y es utilizada para el estudio de aceros de alta resistencia y baja aleación a temperatura ambiente.

3. INFRAESTRUCTURA EXPERIMENTAL

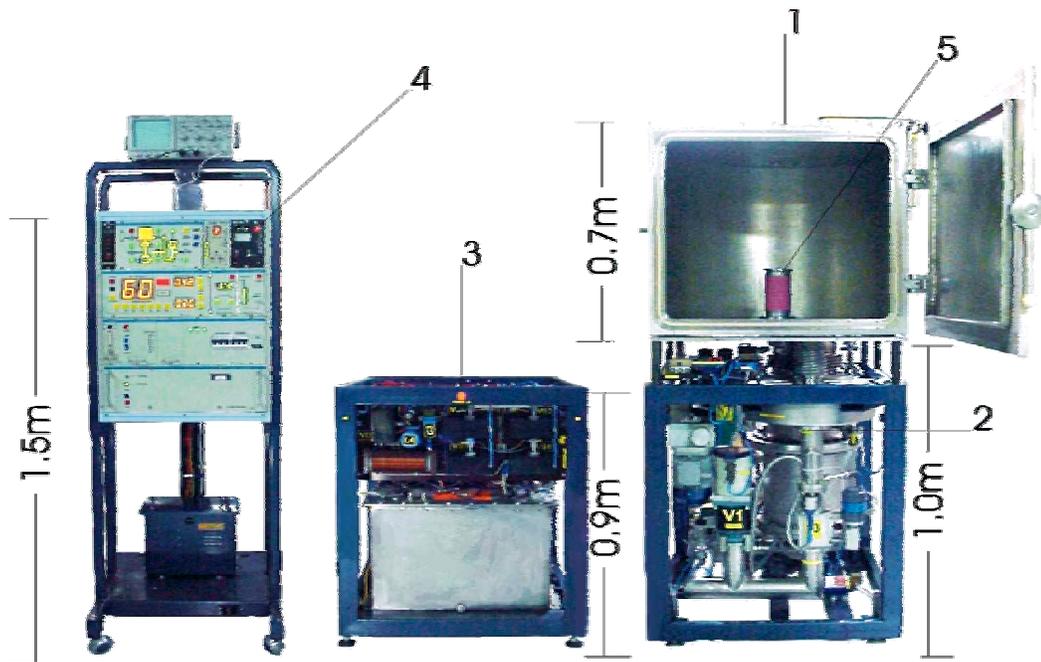
Los equipos (pruebas de implantación y corrosión) y material de ensayo (muestras implantadas y sin implantar), utilizados en el presente estudio se especifica a continuación:

3.1 DISPOSITIVO JUPITER (JOINT UNIVERSAL PLASMA AND ION TECHNOLOGIES EXPERIMENTAL REACTOR)

En la actualidad existe solo un equipo construido con base a la tecnología 3DII, este es el dispositivo JUPITER del Laboratorio de Física y Tecnología del Plasma de la Universidad Industrial de Santander. A pesar de que el JUPITER esta basado en el equipo antecesor de laboratorio 3DII (el cual ya no existe) difiere significativamente de su prototipo, especialmente en los parámetros del generador de alto voltaje y del control electrónico. Además por su productividad (velocidad de aumento de dosis) y sus dimensiones (el equipo puede ser considerado como semi-industrial).

El dispositivo JUPITER es una tecnología nueva para la implantación iónica tridimensional mediante descargas de pulsos rectangulares de alto voltaje a bajas presiones, que fue elaborada especialmente para el tratamiento superficial de muestras sólidas.

En la siguiente figura se presenta el JUPITER , el cual está constituido por cuatro bloques básicos: la cámara de vacío (1), montada sobre el sistema de alto vacío (2), generador de pulsos de alto voltaje (3) y el sistema de control (4).



DISPOSITIVO JUPITER. 1. Cámara de descargas 2. Sistema de vacío 3. Generador de pulsos de alto voltaje 4. Sistema de control 5. Electrodo central

Fig. 3. 1 Dispositivo JUPITER

Este dispositivo posee una cámara para descarga la cual esta fabricada de acero inoxidable AISI 304 y tiene un volumen de trabajo de $0.7 \times 0.8 \times 0.7 \text{ m}^3$ con una pared posterior semi-cilíndrica. El acceso a este volumen se hace a través de una puerta frontal plana. La construcción de los acoples, puertas y el espesor de las paredes de la cámara garantizan la protección contra los rayos X durante el trabajo del equipo con pulsos hasta 100 kV . El vacío residual será cercano a 10^{-4} Pa y se logra mediante una bomba turbo molecular AB 1500 con una velocidad de bombeo con relación al nitrógeno de 720 litros/s .

El control de todos los niveles de vacío puede realizarse desde el tablero de control o automáticamente. El suministro del gas de trabajo se hace a través de un regulador piezoeléctrico (dosificador) de doble canal el cual junto con el sistema de vacío permite regular suavemente y mantener estable la presión de trabajo en el rango de desde 10^{-4} Pa hasta 20 Pa . El gas que llega al regulador se somete a una limpieza final en un patrón de

absorción para disminuir al máximo las impurezas de oxígeno, de bióxido y monóxido de carbono, de óxidos de nitrógeno y de vapores de agua hasta un nivel inferior a 0.1 ppm . En la base inferior de la cámara de vacío se monta el electrodo de alto voltaje (5) con un sistema de enfriamiento por agua (ver figura 3.1), sobre el cual a su vez se coloca la pieza a tratar. El electrodo posee una rigidez dieléctrica (voltaje de ruptura) por encima de los 100 kV .

El generador de pulsos con una potencia media de 2.5 kW produce pulsos rectangulares de la tensión de alimentación con una amplitud regulada desde 5 kV hasta 60 kV , y una duración también regulada entre $50 \mu\text{s}$ y 2.5 ms con frecuencia de repetición de 1 Hz a 60 Hz . Los pulsos de salida, cuya polaridad puede ser tanto negativa como positiva llegan al electrodo interno a través de un cable coaxial de alto voltaje tipo $\text{CVI} - 120$.

Unas de las propuestas en el dispositivo JUPITER es realizar investigaciones en el campo de la tecnología de la implantación iónica. Un gran interés práctico representa la investigación del proceso de generación de iones de alta energía y de las condiciones, mediante las cuales se logra un flujo máximo de iones sobre la superficie de la pieza tratada.

Durante la implantación de iones, la cual se lleva a cabo en la cámara de vacío del dispositivo JUPITER, es de gran importancia hacer mención de los comportamientos y características de la descarga, al igual de los procesos en el cátodo, algunos de estos aspectos se describen a continuación.

3.1.1 Características Externas y Límites de Existencia de la Descarga

Durante el proceso de implantación iónica tridimensional, la muestra a tratar no solo se introduce en la descarga sino que actúa como cátodo. De tal manera que las características electrofísicas de la superficie de la muestra influyen directamente en los procesos y en las características de las descargas de alto voltaje.

Se debe anotar que la efectividad del tratamiento depende de las propiedades de la pieza y de los procesos secundarios que ocurren en la superficie, lo cual permite evaluar el aporte útil de la componente iónica de la corriente en la descarga.

3.1.1.1 Característica voltio-ampérica de descarga en el cátodo

Experimentos realizados en el prototipo^[1] del JUPITER, al analizar la CVA de la descarga en nitrógeno se observó la dependencia de la corriente máxima de la masa atómica A del cátodo: con el crecimiento de A la corriente máxima disminuye. El estudio de cátodos de diferentes materiales permite obtener curvas de CVA donde estos se pueden clasificar en dos grupos, según el valor de la corriente máxima: metales "livianos" al que pertenecen el aluminio ($A=27$) y el titanio ($A=48$), con una corriente aproximada de $1A$ para $U=50kV$; y metales "pesados" como el hierro ($A=56$) y el cobre ($A=64$), con una corriente cerca de $0.7A$.

La densidad de corriente típica en el cátodo durante el pulso para la descarga en nitrógeno es:

$$j = \frac{I_{\max}}{S_{cat}} = (6-10) mA/cm^2 \quad (3.1)$$

donde I_{\max} es la corriente máxima, y S_{cat} el área del cátodo. Teniendo en cuenta los parámetros del pulso la densidad de corriente media se determina como:

$$j_{med} = j \cdot f \cdot \tau \approx (40-60) \mu A/cm^2 \quad (3.2)$$

donde f y τ corresponde a la frecuencia de repetición y duración del pulso respectivamente.

^[1] Khvesyuk V. I., Tsygankov P. A., op. cit. (1997) 68-74

En el proceso de implantación iónica no es necesario determinar la densidad de corriente total, solo basta con hallar la densidad de corriente de la componente iónica en el cátodo. Pero en cualquier caso es evidente que el nivel típico de la densidad de corriente debe estar en los límites del orden de magnitud determinados por una dosis de iones implantados. Solamente en este caso se puede utilizar la descarga de modo práctico.

Estudios realizados por Conrad y otros^[1], reportan los valores del coeficiente de emisión secundaria ion-electrón (γ) de 3.0, 4.8 y 6.2 para energías de 10keV, 20keV y 30keV respectivamente, donde hacen incidir iones de nitrógeno sobre un cátodo de acero inoxidable 304 Shamin.

Conocidos los coeficientes de emisión ion-electrón y el área del cátodo se puede determinar la densidad de corriente iónica j_i . La dependencia de la corriente iónica con respecto al voltaje se aproxima al cumplimiento de la ley de Child-Langmuir conocida también como "la ley 3/2" para el caso acolisional, la cual esta expresada por^[2].

$$j_i = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/2} \frac{U_0^{3/2}}{s^2} \quad (3.3)$$

donde ε_0 la constante de permitividad del vacío, e y M son la carga y la masa del ion, U_0 el potencial suministrado, y s es el espesor de la capa catódica. A partir de la ecuación (3.3) se determina el grosor de la zona de caída catódica el cual depende de la presión y el voltaje aplicado. El espesor de la capa catódica se define como^[3].

$$s = \left(\frac{2\varepsilon_0 U_0}{en_s} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

^[1] Shamin M. M., Conrad J. R. et al, J. Appl. Phys., 70, (1991) 4756-4759

^[2] Lieberman M. A., Lichtenberg A. J., op. cit, (1994) 165

^[3] Lieberman M. A., Lichtenberg A. J., op. cit, (1994) 164

donde n_s es la densidad de iones en la frontera de la capa de caída catódica, la cual se calcula a partir de la ecuación anterior en la aproximación a la ley 3/2.

El flujo de iones que incide sobre el cátodo durante el pulso de descarga se obtiene al dividir la densidad de corriente iónica por la carga elemental. Teniendo en cuenta que el flujo es de moléculas biatómicas de nitrógeno ionizado (N_2^+), se obtiene la ecuación para el cálculo teórico de la dosis de átomos implantados a partir de este flujo y los demás parámetros de la descarga:

$$D_N = 2 \cdot \Phi_i \cdot \tau \cdot f \cdot t \quad (3.5)$$

donde Φ_i es el flujo de iones durante el pulso de descarga, τ la duración del pulso, f la frecuencia de repetición y t el tiempo total de descarga o de tratamiento.

3.1.2 Investigación de la Estructura Espacial de la Descarga

Los primeros estudios acerca de la estructura de descargas de alto voltaje en la rama izquierda de la curva de Paschen fueron por McClure^[1] y Gyaznow^[2]. La Sistematización de los datos fue realizada por Zavialov y otros^[3]. Como propiedades comunes de la estructura espacial de la descarga se tienen las siguientes:

- La aceleración de los electrones emitidos al cátodo y el voltaje de descarga están presentes en una zona de caída de potencial en un rango estrecho.
- El plasma de descarga localizado cerca al ánodo garantiza el suministro de iones en la zona de caída catódica.

[1] McClure G. W., Phys. Rev., 124, (1961) 969-982

[2] Graznow K. D., McClure G. W., Phys. Rev., 125, (1962) 1792-1794

[3] Zavialov M. A., Krendel Y. E., Navikov A. A., Shanturin L. P., Plasma Processes in Electron Guns for Technological Applications, Energoatom, Moscow, (1989) 256

La descarga investigada en el dispositivo JUPITER difiere significativamente de los dispositivos tradicionales, tanto en la geometría como en sus parámetros eléctricos, pero esto no significa que las propiedades de la estructura espacial mencionadas anteriormente sean violadas, al contrario se demostró que esta descarga de alto voltaje:

- Existe en la rama izquierda de la curva de Paschen.
- Es un generador de haces electrónicos de alta energía.
- Sus características y parámetros del haz electrónico evidencian el carácter estacionario de los procesos que ocurren en el espacio.

Al realizarse el estudio de la estructura espacial de la descarga en la cámara de vacío del dispositivo JUPITER se logró aclarar que:

- Existen dos regiones características de la descarga: la región cerca del ánodo con la densidad máxima de aproximadamente $10^{15} m^{-3}$ y la capa catódica que incluye la zona de caída catódica de potencial de grosor característico no mayor que $1 cm$, y la zona en la cual no hay plasma con la densidad mayor a la umbral (valor mínimo que puede ser registrado) y donde existen campos eléctricos relativamente no grandes de diferentes signos. La última zona antes mencionada para las descargas de alto voltaje no se ha registrado.
- La estructura espacial (las fronteras de las regiones) de la descarga se queda prácticamente estacionaria durante todo el pulso de la descarga.
- La estructura espacial y los parámetros del plasma de la descarga dependen del material del cátodo, el voltaje aplicado y la presión del gas de trabajo.
- La distribución del plasma en el volumen de la descarga esta correlacionada con las propiedades geométricas de los haces electrónicos que se generan en la descarga.
- El potencial del plasma es siempre mayor que el potencial de la pared de la cámara de vacío (ánodo), que disminuye la salida (escape) de los electrones plásmicos hacia la pared; este hecho posee una importancia práctica.

Los estudios de la estructura espacial permiten hacer algunas estimaciones de los parámetros del flujo de iones rápidos hacia el cátodo y el estudio de la fenomenología de la descarga reporta que:

- Las descargas obtenidas en el JUPITER, al igual que para la mayoría de las descargas en la rama izquierda en la curva de Paschen, el mecanismo principal de generación de partículas cargadas es la ionización por los electrones térmicos, cuya temperatura se mantiene gracias a la energía que se transfiere del haz de los electrones rápidos, por medio de las oscilaciones de Langmuir y la interacción "haz-plasma" a través del mecanismo de Landau.
- La densidad del plasma cerca al cátodo cae casi a cero y en los alrededores del ánodo hay un plasma, que se denomina "plasma anódico", con una densidad del orden de $10^{15} m^{-3} (10^9 cm^{-3})\sqrt{2}$.

3.1.3 Procesos en el Cátodo y en la capa catódica

Una partícula neutra o ion que cae sobre el cátodo puede participar en tres principales procesos elementales:

- En el proceso de sputtering, donde la energía cinética de la partícula incidente se gasta para arrancar uno o más átomos de la red cristalina del material del cátodo. Este proceso se caracteriza por el coeficiente (sputtering) de emisión de partículas de la superficie del material (S), que es igual al número de átomos arrancados del blanco por ion bombardeado.
- En el proceso de emisión electrónica secundaria, o sea cuando un ión bombardeado al cátodo produce emisión de electrones. Este proceso se caracteriza por el coeficiente de emisión electrónica secundaria γ , que es igual al número de electrones arrancados por ion que cae.
- El proceso de implantación de los iones acelerados en capas subsuperficiales del átomo se caracteriza normalmente por la dosis D , que es el número de iones

implantados a cierta profundidad bajo unidad de área de la superficie del cátodo
 $\left(\frac{\text{partículas}}{\text{cm}^2}\right)$.

3.2 EQUIPO PARA ENSAYO DE CORROSIÓN BAJO ESFUERZOS

El ensayo de corrosión bajo esfuerzos de carga constante (SCC) utiliza la técnica de los anillos, de acuerdo con la norma NACE Standard TM0177 – 96 (Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H_2S Environments), la cual tiene como fin evaluar el comportamiento de la superficie de la muestra en estudio en condiciones simultáneas de esfuerzos de tensión y de ambiente corrosivo altamente hidrogenado.

Para llevar a cabo las pruebas de corrosión (hidrogenación) bajo esfuerzos, se utilizarán cuatro equipos, compuestos cada uno por un anillo tensor, una celda de PVC y acrílico, un tornillo de compresión, un comparador de carátula, y sus respectivos acoples.

Como medio corrosivo (hidrogenante) se tiene una solución acuosa de pH 2.99 preparada con el 5% en peso de $NaCl$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/litro}$ de tiosulfato de sodio hidratado $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ y 0.5% de ácido acético. Todos los reactivos utilizados son de grado analítico.

3.3 MUESTRAS DE ENSAYO

Las muestras a ensayar están elaboradas en acero SAE-4140, este tipo de acero es una aleación de Cromo-Molibdeno con buena penetración de temple y buenas características de estabilidad en caliente hasta $400^\circ C$, sin fragilidad de revenido, muy versátil y apto para esfuerzos de fatiga y torsión.

Este tipo de acero es utilizado generalmente en estado bonificado a una resistencia a la tracción de $88-100 \text{ kg/mm}^2$ para: ejes, engranajes, cigüeñales, cilindros de motores, bielas, rotores, árboles de turbinas a vapor, ejes traseros, etc. También es muy utilizado en piezas forjadas como herramientas, llaves de mano, destornilladores. En la industria petrolera es muy usado en la fabricación de taladros, brocas, barrenos, tubulares, partes de bombas, vástagos de pistón, espárragos, etc.

Para la fabricación de espárragos en la industria petrolera es indispensable hacer uso del acero SAE 4140 bajo la norma ASTM A-320 Grado L7.

Las propiedades químicas y mecánicas más importantes del acero SAE 4140 se muestran en las tablas 3 y 4 respectivamente.

COMPOSICIÓN QUÍMICA	%
C	0.38 - 0.43
Mn	0.75 - 1.00
P máx	0.035
S máx.	0.040
Si	0.15 - 0.35
Cr	0.80 - 1.10
Mo	0.15 - 0.25

Tabla 3 Propiedades químicas del acero SAE-4140

ESTADO DE SUMINISTRO	RESISTENCIA TRACCIÓN Kg/mm^2	LÍMITE ELÁSTICO Kg/mm^2	ALARGAMIENTO %	REDUCCIÓN DE ÁREA	DUREZA BRINELL
Calibrado	70/80	60	14	40	240/260

Tabla 4 Propiedades mecánicas del acero SAE-4140

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se elaboraron probetas de forma cilíndricas con cintura en acero SAE 4140, donde el tamaño y forma concuerdan con el estándar para la prueba de corrosión bajo esfuerzos. En la figura 4.1 se pueden apreciar las dimensiones reales que presenta la probeta a ensayar y la longitud de la sección de cintura.

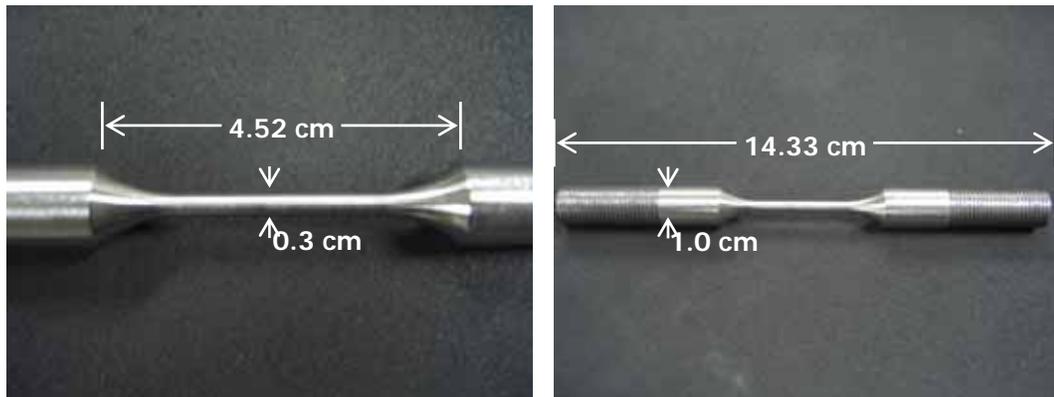


Fig. 4. 1 Dimensiones reales de la probeta a ensayar (derecha) y longitud de la cintura (izquierda)

Las probetas fueron ubicadas en un porta-muestras de teflón y del mismo material del que están elaboradas (acero SAE 4140), y sus extremos se recubrieron con teflón, garantizando que el tratamiento superficial solo ocurra en la parte media de la misma (cintura). La figura 4.2 muestra el conjunto completo de los accesorios utilizados en el montaje de la probeta sobre el cátodo de la cámara de vacío.



Fig. 4. 2 Accesorios del montaje de la probeta en el JUPITER

Las dimensiones del porta-muestras fabricado en acero SAE-4140 (mismo material utilizado para la fabricación de las muestras) se representa en la figura 4.3. Como se puede ver en la vista superior hay cinco agujeros equidistantes en los cuales se atornillan las probetas. La diferencia de diámetros externos que se aprecia en la vista lateral no es necesaria (el diámetro externo pudo ser único en el montaje realizado).

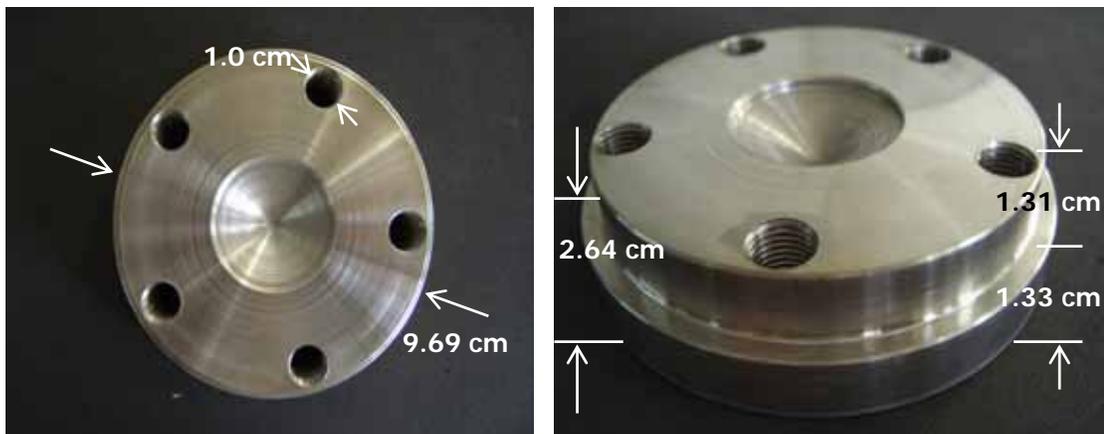


Fig. 4. 3 Porta-muestra en acero SAE 4140. Vista superior (izquierda), vista lateral (derecha)

La figura 4.4, muestran las dimensiones del porta-muestras de teflón. En la vista superior se puede ver el porta-muestra de teflón, al igual que el fabricado en acero, con cinco agujeros

por donde pasa la probeta antes de ser roscada en el porta-muestras de metal. En la vista lateral se aprecia una diferencia de diámetros externos, los cuales son indispensables para que este sea bien ajustado en el aislador cerámico del cátodo.

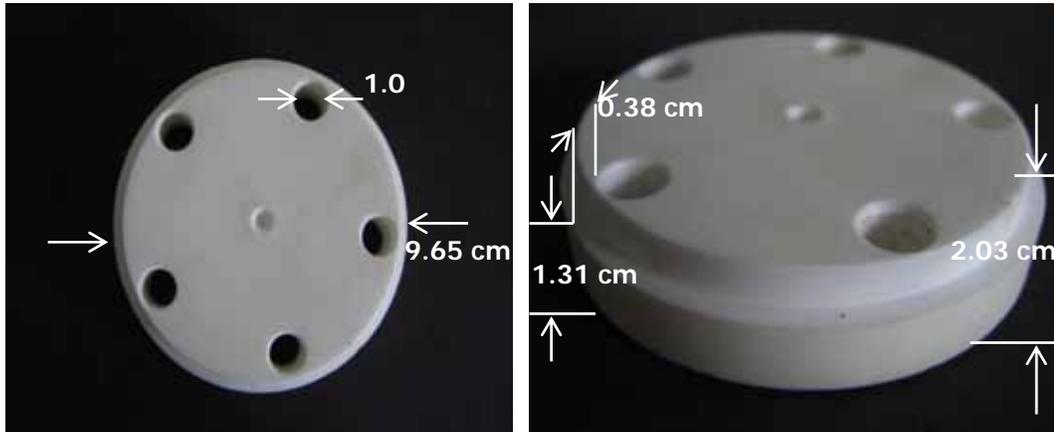


Fig. 4. 4 Porta-muestra en teflón, vista superior (izquierda), vista lateral (derecha)

Para recubrir el otro extremo de la probeta se fabrico en teflón una cobertura de forma cilíndrica. Su forma y dimensiones se ven en la figura 4.5, vista superior y frontal.

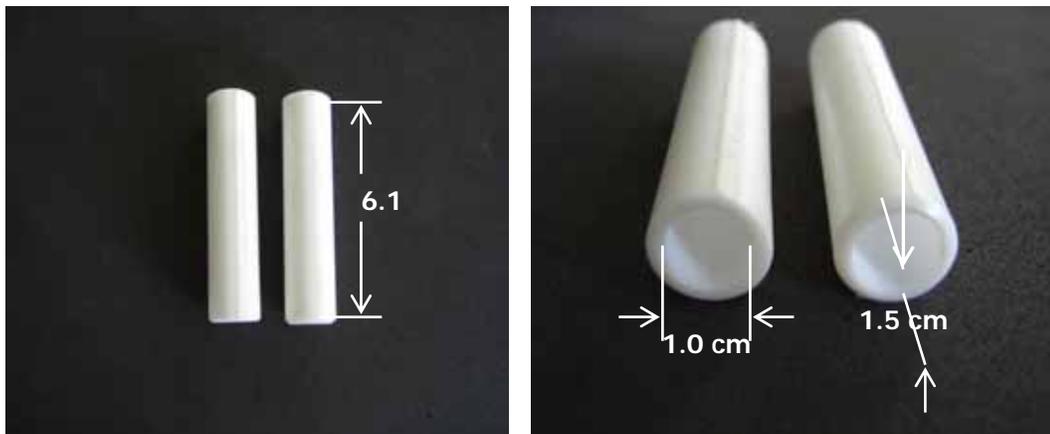


Fig. 4. 5 Cobertura en teflón

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El diseño consta de dos etapas, la primera se ha llevado a cabo en el dispositivo JUPITER y una segunda se realizó en los anillos tensores.

4.2.1 Procedimiento Realizado en el JUPITER

Para la realización del tratamiento superficial de las muestras, se llevo a cabo la realización del montaje de las probetas en la cámara de vacío del dispositivo JUPITER. La figura 4.6 muestra el interior de la cámara de vacío, donde se puede apreciar el cátodo, lugar de colocación de las muestras a implantar.



Fig. 4. 6 El cátodo

Como primer paso se coloca el porta-muestra (de acero) en el cátodo, el cual queda cubierto por el aislador de cerámica; ver figura 4.7 (vista lateral). Una mejor apreciación, se muestra en una vista superior.



Fig. 4. 7 Porta muestras de acero en el cátodo

El paso siguiente es colocar el porta-muestras (de teflón), sobre el porta-muestras de acero y a la vez se presiona con el aislador de cerámica. En la figura 4.8 se aprecia este montaje.



Fig. 4. 8 Porta-muestra de teflón en el cátodo

Después se continúa con la adecuación de las probetas en el cátodo, para el cual se recomienda que las superficies a tratar se limpien cuidadosamente. Las figuras siguientes muestran en diferentes vistas el montaje antes del tratamiento (realizado en la cámara de vacío del JUPITER).

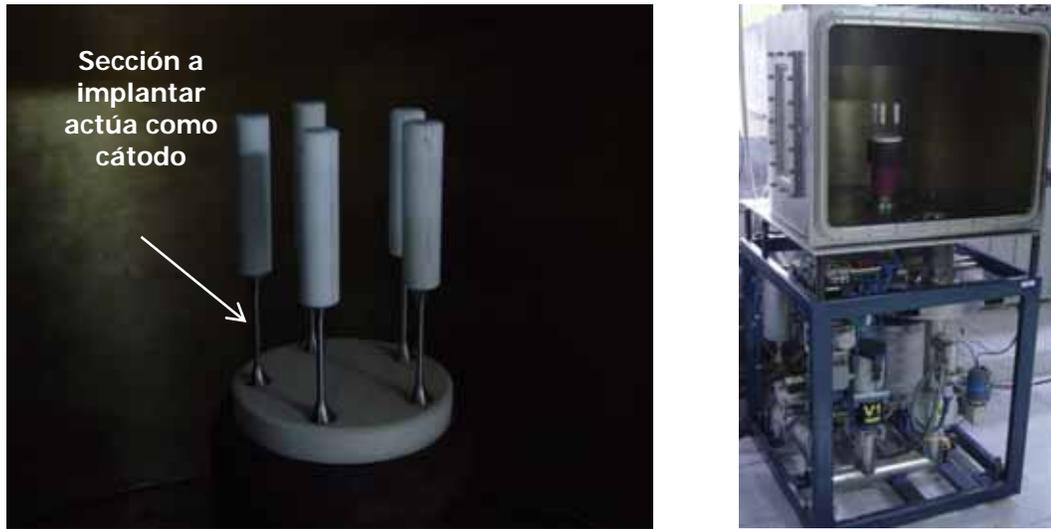


Fig. 4. 9 Montaje de las probetas en la cámara de vacío antes del tratamiento

Realizado el montaje anterior, se procede a ejecutar el proceso de implantación, este proceso es controlado desde el panel de control del JUPITER. La figura 4.10 muestra el panel de control durante un proceso de implantación, En el proceso de descarga se conecta el osciloscopio al sistema de operación y control donde se observan los pulsos de voltaje y corriente, comprobándose algunas de sus características y propiedades mencionadas en el ítem 3.1.2 (ver figura 4.10 derecha).



Fig. 4. 10 Panel de control del JUPITER (izquierda) y registro de los pulsos de voltaje y corriente en el osciloscopio (derecha)

4.2.2 Procedimiento Realizado en los Anillos Tensores

Realizado el proceso de implantación de las probetas (figura 4.11), se procede la ejecución de las pruebas de corrosión bajo esfuerzos de carga constante (SCC).



Fig. 4. 11 Probetas implantadas

Antes de montar las probetas implantadas en los anillos, se menciona los accesorios que conforman el equipo de corrosión bajo esfuerzos, (ver figura 4.12).

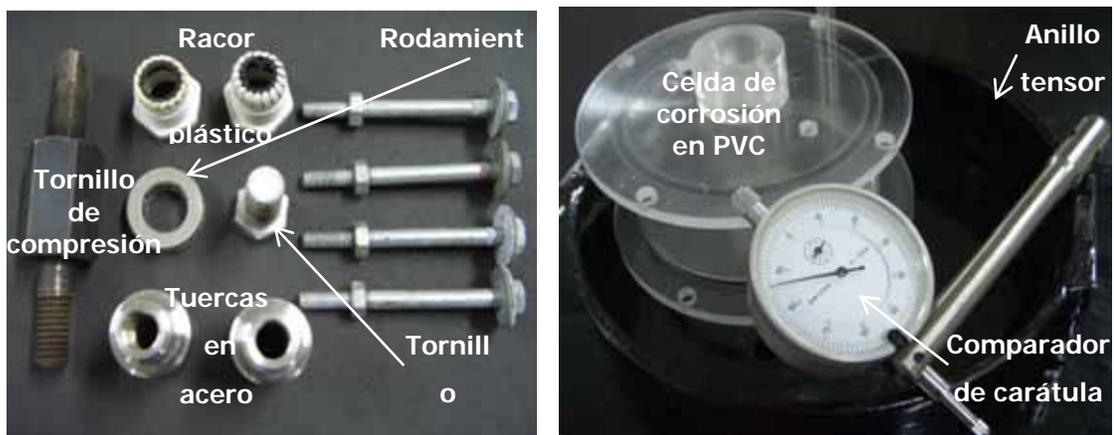


Fig. 4. 12 Accesorios del anillo tensor

Inicialmente se realiza el acople de la celda, la muestra de ensayo, racores y tuercas (ver figura 4.13); este acople es conectado al anillo tensor mediante el tornillo inferior y de compresión, tal como se muestra en la figura 4.14.



Fig. 4. 13 Muestra de ensayo acoplada en la celda de PVC

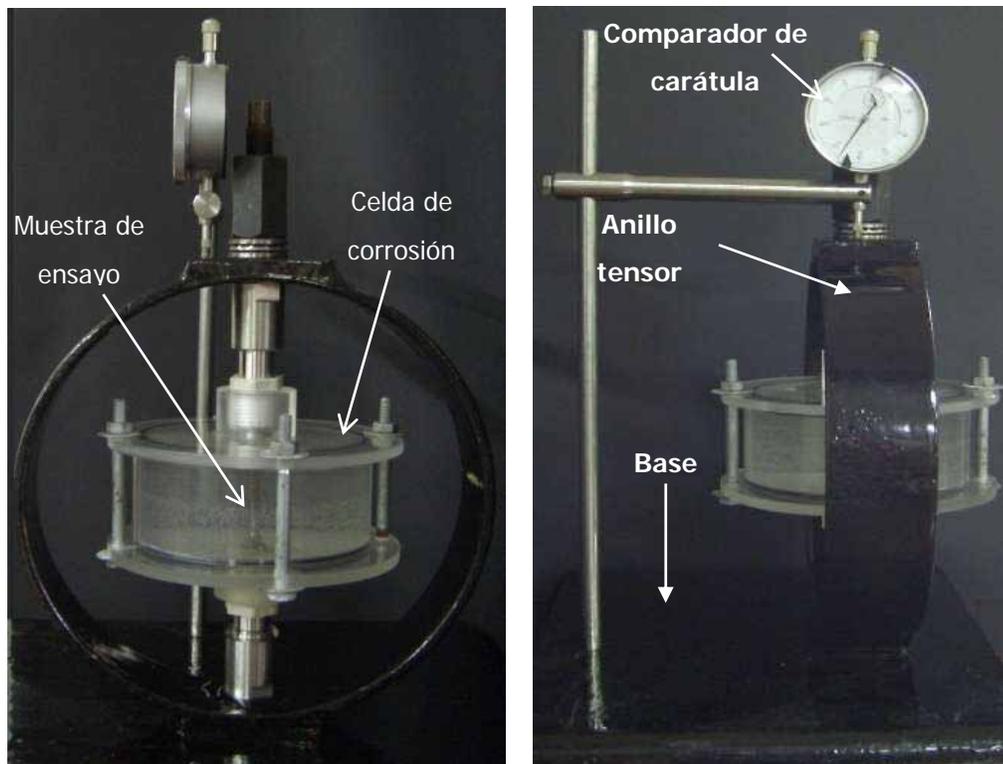


Fig. 4. 14 Montaje final en un anillo tensor

Finalmente se tiene el montaje del anillo tensor donde es llevado a cabo la ejecución de las pruebas de corrosión bajo esfuerzos, (ver figura 4.15). En la realización de estas pruebas se aplico un potencial entre el electrodo auxiliar de platino y la muestra de ensayo de -600 mV , con el fin de establecer por medio electrolítico H_2S en solución.



Fig. 4. 15 Equipo de anillos tensores para las pruebas de corrosión bajo esfuerzos

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

La implantación de iones de nitrógeno se realizó basándose en los resultados obtenidos en investigaciones previas en donde se establece los rangos de voltajes, el método de determinación de la dosis de iones implantados y presiones del gas de trabajo.

En el proceso de implantación se hace necesario conocer el área de la probeta en la región de cintura. Para el cálculo de esta área se hace una aproximación geométrica como se muestra en la figura 5.1.

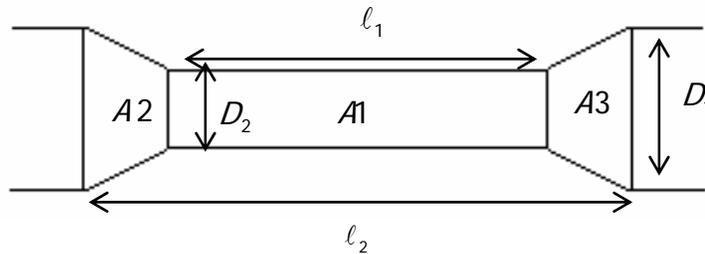


Fig. 5. 1 Esquema de la probeta en acero SAE-4140

Para este caso se le designa al área la letra A , luego se tiene que $A_2 = A_3$, D_1 y D_2 son los diámetros que presenta la probeta. Ahora se procede a determinar el valor del área correspondiente a cada sección de la cintura.

Se tiene: $D_1 = 10\text{ mm}$, $D_2 = 3\text{ mm}$, $l_1 = 32.4\text{ mm}$ y $l_2 = 45.2\text{ mm}$. Calculando el valor de A_1 se tiene:

$$A1 = 2\pi \left(\frac{D_2}{2} \right) \ell_1 = 2\pi \left(\frac{3}{2} \right) 32.4 = 305.3628 [mm^2] \quad (5.1)$$

El valor para $A2$ es:

$$A2 = \frac{\left[2\pi \left(\frac{D_1}{2} \right) + 2\pi \left(\frac{D_2}{2} \right) \right] \left(\frac{\ell_2 - \ell_1}{2} \right)}{2} \quad (5.2)$$

$$A2 = \frac{\left[2\pi \left(\frac{3}{2} \right) + 2\pi \left(\frac{10}{2} \right) \right] \left(\frac{45.2 - 32.4}{2} \right)}{2} = 130.6902 [mm^2] \quad (5.3)$$

Teniendo que $A2 = A3$ entonces se determina el valor del área total de la superficie para una probeta.

$$A_r = A1 + A2 + A3 = A1 + 2A2 \quad (5.4)$$

$$A_r = 305.3628 + 2(130.6902) = 566.7432 [mm^2] \quad (5.5)$$

$$A_r = 5.6674 [cm^2] \quad (5.6)$$

A continuación se describe detalladamente los parámetros empleados en cada proceso de implantación.

El primer proceso fue realizado mediante descargas pulsadas de 10 kV , 30 Hz y 0.25 ms durante 25 minutos de tratamiento con una corriente media registrada de 0.144 A y una presión de 1 Pa . La figura 5.2 muestra probetas implantadas con estos parámetros.

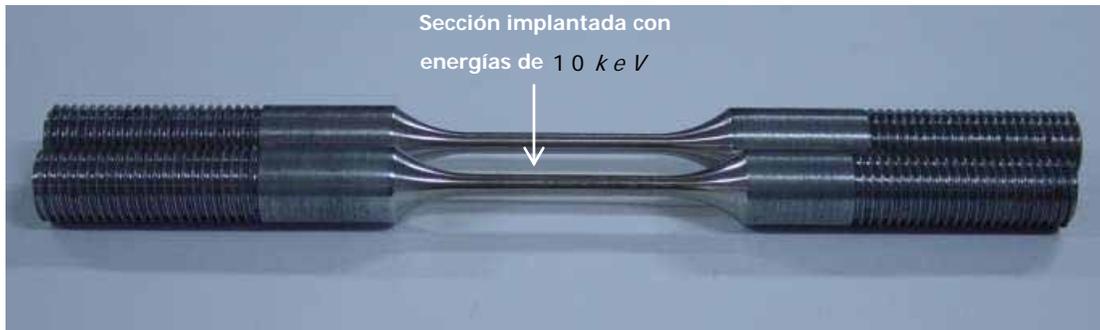


Fig. 5. 2 Probeta tratada con energía de 10 keV

Un segundo proceso fue realizado a partir de una descarga pulsada de 20 kV, 30 Hz y 0.25 ms durante 25 minutos de tratamiento superficial a una presión de 0.6 Pa y 0.368 A de corriente total. En la figura 5.3 se puede apreciar las probetas implantadas con estos parámetros.



Fig. 5. 3 Probetas implantadas con energías de 20 keV

Para determinar la dosis implantada en la cintura de la probeta se debe primero hallar el valor de la corriente iónica y utilizar el valor del coeficiente de emisión secundaria ion-electrón (γ) reportado en la literatura para cada energía suministrada durante la implantación de iones en un cátodo de acero inoxidable 304^[1].

^[1] Shamin M. M., Conrad J. R. et al, J. Appl. Phys., 70, (1991) 4756-4759

Para hallar el valor de la dosis implantada durante la descarga pulsada de 10 kV y 20 kV se tiene $\gamma = 3.0$ y $\gamma = 4.8$ respectivamente; la corriente iónica se determina por:

$$I_T = I_e + I_i \quad (5.7)$$

donde I_T es el valor de la corriente total, I_e la corriente electrónica e I_i la corriente iónica. Si se tiene que $I_e = \gamma I_i$ y reemplazándolo en la ecuación (5.7) se llega a:

$$I_T = \gamma I_i + I_i = (\gamma + 1) I_i \quad (5.8)$$

despejando el valor de I_i de la ecuación (5.8)

$$I_i = \frac{I_T}{(\gamma + 1)} \quad (5.9)$$

Reemplazando los valores de I_T y γ en la ecuación (5.9) para las descargas de 10 kV y 20 kV, se obtienen sus valores de corriente iónica respectivamente.

En la descarga de 10 kV se tiene:

$$I_i = \frac{0.144}{(3.0 + 1)} = 0.036 [A] \quad (5.10)$$

El valor de la corriente iónica en la descarga de 20 kV es:

$$I_i = \frac{0.368}{(4.8 + 1)} = 0.0634 [A] \quad (5.11)$$

Si se conoce que $j_i = \frac{I_i}{A_r}$ es la densidad de corriente iónica y $\Phi = \frac{j_i}{e^-}$ el flujo de corriente de iones, donde e^- es la carga del electrón, luego para cada descarga pulsada se determinan sus valores.

Para la descarga de 10 kV tenemos,

$$j_i = \frac{0.036}{4(5.6674)} = 1.5880 * 10^{-3} \left[\frac{A}{cm^2} \right] \quad (5.12)$$

y

$$\Phi = \frac{1.5880 * 10^{-3}}{1.6021 * 10^{-19}} = 9.9119 * 10^{15} \left[\frac{iones}{cm^2 s} \right] \quad (5.13)$$

donde el factor (4) que multiplica al denominador en la densidad de corriente iónica (5.12) debido a la cantidad de probetas ubicadas en el cátodo durante el proceso de implantación.

En la descarga de 20 kV se tiene,

$$j_i = \frac{0.0634}{4(5.6674)} = 2.7966 * 10^{-3} \left[\frac{A}{cm^2} \right] \quad (5.14)$$

y

$$\Phi = \frac{2.7966 * 10^{-3}}{1.6021 * 10^{-19}} = 1.7455 * 10^{16} \left[\frac{iones}{cm^2 s} \right] \quad (5.15)$$

Ahora el siguiente paso es calcular la dosis implantada en la superficie de cintura de la probeta mediante la formula,

$$D = 2\Phi f dt \quad (5.16)$$

donde D es la dosis de iones implantados, Φ el flujo de corriente de iones, f la frecuencia de repetición del pulso, d la duración del pulso, t el tiempo de implantación y el dos se debe a que las moléculas del gas de nitrógeno son diatómicas.

Determinando la dosis implantada para 10 kV ,

$$D = 2(9.9119 * 10^{15})(30)(2.5 * 10^{-4})(1500) \quad (5.17)$$

$$D = 2.2301 * 10^{17} \left[\frac{\text{iones}}{\text{cm}^2} \right] \quad (5.18)$$

Para 20 kV se tiene una dosis implantada de:

$$D = 2(1.7455 * 10^{16})(30)(2.5 * 10^{-4})(1500) \quad (5.19)$$

$$D = 3.9273 * 10^{17} \left[\frac{\text{iones}}{\text{cm}^2} \right] \quad (5.20)$$

Realizado los cálculos de la dosis de implantación de iones de nitrógeno en las probetas, se procede a buscar los resultados de la calibración de los anillos, el límite elástico de la probeta a ensayar, la fuerza aplicada y la deformación en el montaje de las pruebas de corrosión (hidrogenación) bajo esfuerzos.

Para determinar la fuerza de recuperación por parte del anillo tensor cuando la muestra de ensayo está comprimida y el anillo trata de recuperar sus dimensiones se hace necesario realizar la calibración de los anillos tensores, entonces como primer paso de preparación del sistema de ensayo se realizó la calibración de los anillos en condiciones alternas de carga-desplazamiento. En el anexo uno (1), se presenta el montaje de calibración realizado en la máquina de ensayos de tensión-compresión. Los resultados linealizados de Deformación vs. Carga, obtenidos de la calibración para cada anillo se muestran en las figuras 5.4 a 5.7.

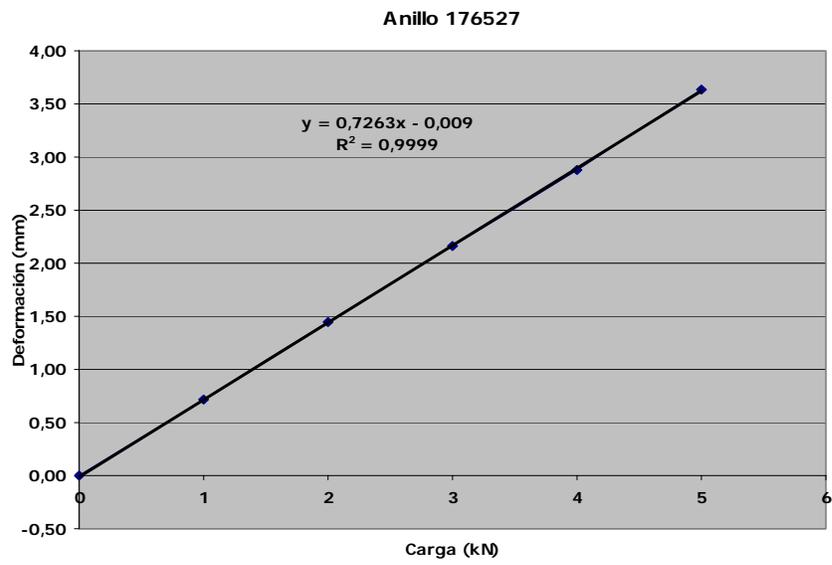


Fig. 5. 4 Curva de calibración del anillo 176527

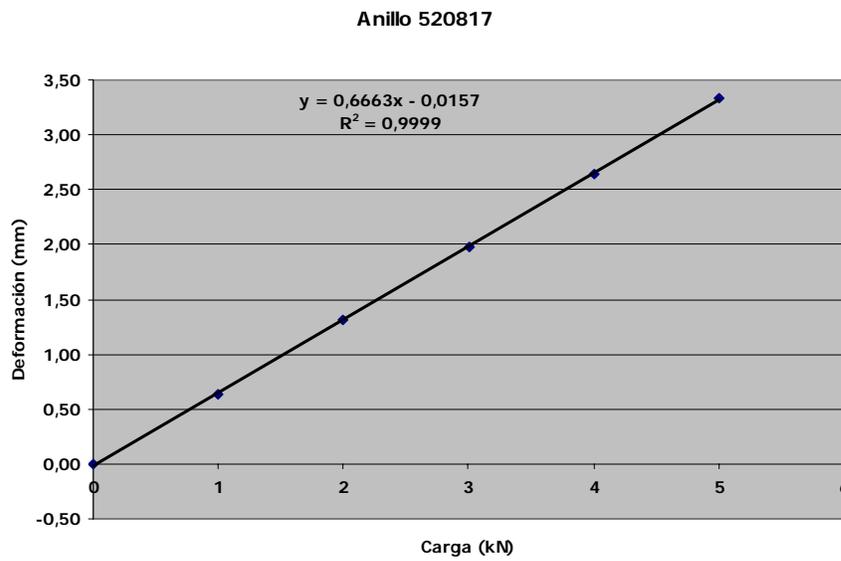


Fig. 5. 5 Curva de calibración para el anillo 520817

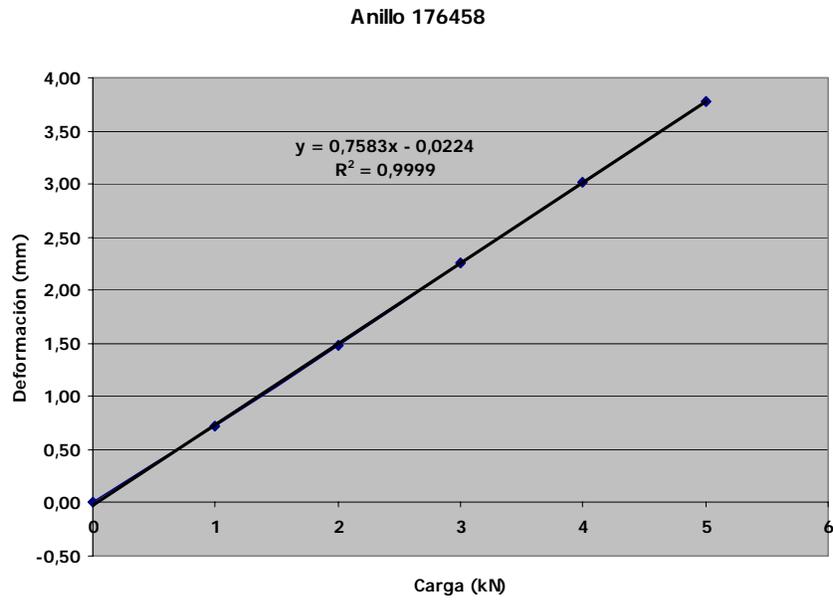


Fig. 5. 6 Curva de calibración del anillo 176458

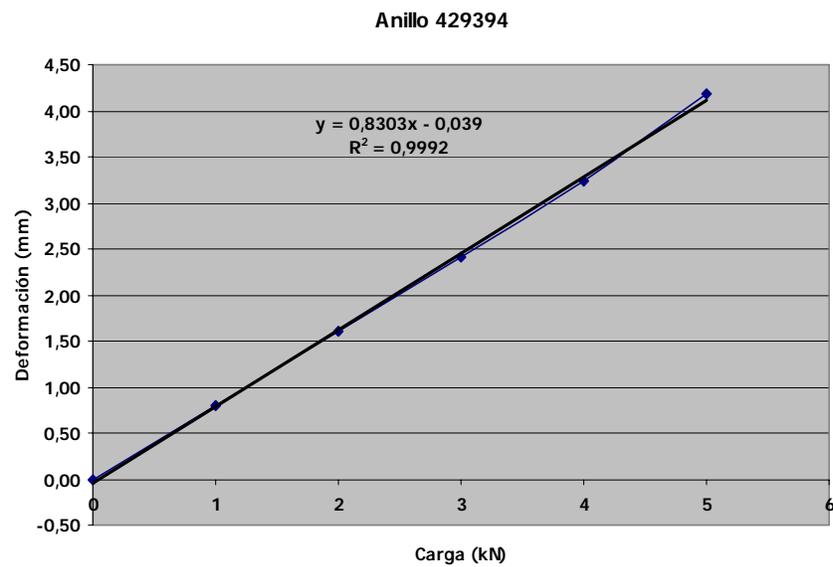


Fig. 5. 7 Curva de calibración del anillo 429394

Se requería conocer el límite elástico (Y_s) de las probetas antes de ser deformadas en los anillos tensores, por lo que se hizo necesario la elaboración de probetas de acuerdo a la norma ASTM A 370/01 (ver figura 5.8 y 5.9); en el anexo dos (2) se reportan los resultados obtenidos por dos probetas $M1$ y $M2$ al ser sometidos a ensayos de tensión.

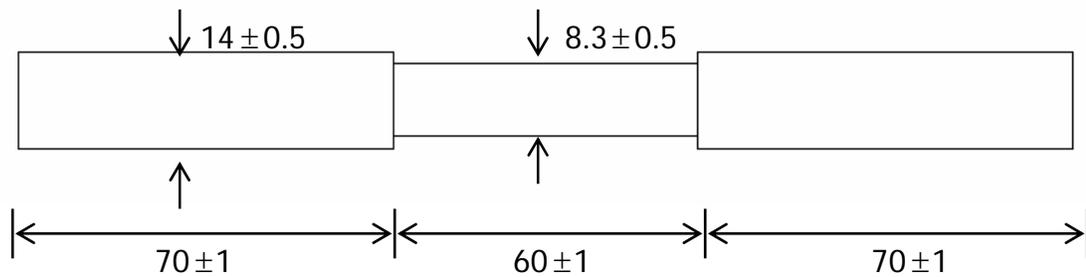


Fig. 5. 8 Esquema de la probeta de acuerdo a la norma ASTM 370/01, para ensayos de tensión



Fig. 5. 9 Probetas ensayadas mediante tensión para las que se obtuvo el límite elástico

Los cálculos que se realizarán a continuación se harán con el valor de Y_s obtenido de la probeta $M2$, el cual tiene un valor de 867.33 MPa .

De la figura 5.1 se tiene que $D_2 = 3.0 \text{ mm}$, luego el área de la sección transversal (A_{trans}), en la región de cintura de la probeta esta dada por:

$$A_{Trans} = \pi r^2 = \frac{\pi}{4} D_2^2 \quad (5.21)$$

$$A_{Trans} = 7.0685 [mm^2] = 7.0685 * 10^{-6} [m^2] \quad (5.22)$$

Teniendo que:

$$Y_s = 867.33 [MPa] = 867.33 * 10^6 [Pa]$$

$$Y_s = 867.33 * 10^6 \left[\frac{N}{m^2} \right] \quad (5.23)$$

Entonces se calcula el valor de la tensión aplicada a partir de la siguiente expresión,

$$\sigma = \frac{F}{A_{Trans}} \quad (5.24)$$

Despejando la fuerza de (5.24) se tiene:

$$F = \sigma A_{Trans} \quad (5.25)$$

donde F es la fuerza, σ el esfuerzo y A_{Trans} el área de la sección transversal de cintura, reemplazando los valores de las variables conocidas en la ecuación 5.25 el valor de la fuerza es:

$$F = 867.33 * 10^6 (7.0685 * 10^{-6}) = 6130.7221 [N] \quad (5.26)$$

$$F = 6.1307 [kN] \quad (5.27)$$

Los cálculos de la deformación se determinan con el 80% del valor del límite elástico, luego el nuevo valor de la fuerza es:

$$F = 4.9045 [kN] \quad (5.28)$$

Conocida esta fuerza y las ecuaciones registradas en las curvas de deformación contra carga en cada anillo, se calculó el valor de la deformación aplicada. A continuación se presenta la deformación aplicada y y el valor de la fuerza x dada en la ecuación (5.28). Entonces el valor deformado en cada anillo fue:

➤ **Anillo 520817**

$$y = 0.6663x - 0.0157 \quad (5.29)$$

$$y = 3.25[mm] \quad (5.30)$$

➤ **Anillo 429394**

$$y = 0.8303x - 0.039 \quad (5.30)$$

$$y = 4.03[mm] \quad (5.31)$$

➤ **Anillo 176527**

$$y = 0.7263x - 0.009 \quad (5.33)$$

$$y = 3.55[mm] \quad (5.34)$$

➤ **Anillo 176458**

$$y = 0.7583x - 0.0224 \quad (5.35)$$

$$y = 3.70[mm] \quad (5.36)$$

Las pruebas de corrosión (hidrogenación) bajo esfuerzos fueron realizadas de acuerdo con la norma NACE TM 0177-96, mediante la aplicación simultánea de un esfuerzo igual al 80% del esfuerzo de fluencia del material utilizado y una solución de tiosulfato de sodio como ambiente corrosivo. Entre el electrodo auxiliar de platino y la muestra se aplicó un potencial de $-600 mV$, el cual, junto con el pH de la solución que fue mantenido aproximadamente en un nivel de 2.99 garantizó la generación de hidrógeno en la superficie de la probeta con cantidades establecidas en la norma NACE TM 0177-96

La evaluación de la implantación iónica como medio de protección ante la fragilización por hidrógeno fue realizada mediante el tiempo de exposición de las muestras en condiciones de SCC. Estos resultados son reportados en la tabla 5.

MUESTRAS ENSAYADAS	TIEMPO (HORAS)									
	0.00	12	24	72	96	120	168	192	240	264
Blanco (1)	0.00	Fractura	x	x	x	x	x	x	x	x
Blanco (2)	0.00	Fractura	X	X	X	X	X	X	X	x
Blanco en agua	0.00	0.00	0.00	0.005	0.007	0.008	0.020	0.026	0.029	0.029
Implantada a 10 kV (1)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.015	0.015
Implantada a 10 kV (2)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.014	0.014	0.016
Implantada a 20 kV (1)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.003	0.003
Implantada a 20 kV (2)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.004	0.004	0.004

Tabla 5 Resultados obtenidos de muestras implantadas con iones de nitrógeno, sometidas a pruebas de corrosión bajo esfuerzos

MUESTRAS TRATADAS	TIEMPO (HORAS)				
	0.00	12	24	120	240
Blanco 02	0.00	fractura	X	X	X
R 0201	0.00	0.00	0.05	0.075	0.075
R 0202	0.00	0.00	0.075	2.00	Fractura
R 0101	0.00	0.00	0.05	0.075	0.075

Tabla 6 Resultados obtenidos de muestras recubiertas por termo-rociados, sometidos a pruebas de corrosión bajo esfuerzos

Los resultados experimentales mostrados en este trabajo, se obtuvieron a partir de dos probetas (muestra y muestra de referencia) ambas tratadas en las mismas condiciones, buscando así, que la muestra de referencia corrobore o interprete llegado el caso, los resultados reportados por la muestra.

Los datos reportados en la tabla 5 muestra, que la elongación sufrida por las probetas implantadas antes de la fractura en las pruebas de corrosión (hidrogenación) bajo esfuerzos, es mínima comparada con la reportada (ver tabla 6) de un estudio realizado con probetas recubiertas por termo-rociado^[1]. Por tal motivo la protección brindada por parte de la implantación de iones de nitrógeno en la superficie del sustrato en presencia de efectos nocivos a causa del H_2S contenido en la solución de tiosulfato de sodio, retarda la propagación de grietas.

Las muestras implantadas estuvieron expuestas a ensayos de corrosión bajo carga constante más de trescientas horas, sin presentar cambios grandes de elongación y de agrietamiento en la superficie (cintura) de la probeta expuesta al ambiente hidrogenado. Según lo reportado en la tabla 6, se tiene hasta 250 horas de ensayos de corrosión bajo esfuerzos en muestras de acero recubiertas superficialmente con termo-rociado; por tal motivo se decide desmontar las probetas implantadas, con la finalidad de obtener cualitativamente algún cambio superficial en la cintura de la muestra. En la figura 5.10 se observa la probeta en la parte externa de la sección de cintura después de finalizado el ensayo de corrosión.



Fig. 5. 10 Película de óxido formada en la parte externa de la sección de cintura

[1]. Vargas G. Fabio, "Estudio del comportamiento de Recubrimientos Termo-rociados Expuestos a Ambientes Hidrogenados", Tesis Magíster, Universidad Industrial de Santander, (2003).



Fig. 5. 11 Película de oxido formada a lo largo de la sección de cintura

En las figuras 5.10 y 5.11 se observa claramente la capa o película de oxido que se forma a lo largo de la superficie en la sección de cintura; por cuestiones de manipulación de la probeta mostrada en la figura 5.10 la película de oxido sólo se sostuvo en los extremos de la sección de cintura y la fractura que se alcanza a visualizar en la probeta es debida a daños causados al desmontarla.

CONCLUSIONES

- ✍ Del tratamiento superficial en probetas de acero SAE-4140 mediante implantación de iones de nitrógeno realizado en el dispositivo JUPITER, resulta un mejoramiento significativo a la resistencia por agrietamiento producido debido a una tensión y la corrosión. El ambiente corrosivo es generado mediante una solución de tiosulfato de sodio en condiciones de pH y potencial establecidos, que garantiza la generación de hidrógeno en la región de cintura de la muestra.
- ✍ Parámetros tales, como el periodo, la duración y el voltaje del pulso, el tiempo de exposición y la dosis de iones, que garantizan la implantación uniforme en las probetas con geometría cilíndrica (3D), han sido establecidos durante los experimentos.
- ✍ Las dosis implantadas se comportaron de manera efectiva en los ensayos de corrosión bajo tensión en ambientes hidrogenados, estableciendo la implantación de iones de nitrógeno, como un mecanismo efectivo para la protección contra la fragilización y agrietamiento inducido por hidrógeno.
- ✍ Comparando los resultados con los obtenidos mediante recubrimientos de termo-rociado, se demostró que la implantación iónica en aceros SAE-4140 presenta un comportamiento más eficiente, ya que los resultados experimentales muestran que las muestras implantadas con energías de 10 keV y 20 keV expuestas a pruebas de agrietamiento durante un tiempo total de trescientas horas (300 h)^[1] no presentan rasgos de agrietamiento y no sufren de elongación.

^[1] Tiempo de ensayo reportado en un experimento realizado a probetas recubiertas por termo-rociado.

RECOMENDACIONES

- ✍ Durante la ejecución del presente trabajo, surgió la inquietud de continuar la búsqueda de soluciones mediante la implantación iónica tridimensional, a problemas que frecuentemente se enfrentan las industrias (i.e., petroquímicas, petroleras, automovilísticas entre otras) tales como; corrosión, fragilización y agrietamiento inducido por hidrógeno. Por tal motivo se recomienda llevar a cabo un estudio mas detallado de la modificación superficial del acero analizado en el presente trabajo (SAE-4140).
- ✍ Un posible estudio podría ser, la modificación superficial de las muestras mediante la implantación de iones de nitrógeno cuyas energías estarían variando en el rango de $5-30\text{ keV}$ y el tiempo de tratamiento en un rango de $5-30\text{ min}$, también se podría variar otros parámetros, tales como; la frecuencia y duración del pulso. Con la finalidad de buscar rangos más eficientes de modificación superficial en el JUPITER mediante la técnica 3DII.
- ✍ Otro estudio, podría estar orientado en la caracterización de las muestras de acero SAE-4140 mediante técnicas de microscopía electrónica, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía electrónica Auger (AES), Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), entre otras.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bautista C. O., "Estudio de una Descarga de Alto Voltaje a Bajas Presiones", Tesis de Pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2003.

Berni L. A., Ueda M., Gomes G. F., et al, Experimental results of a dc glow discharge source with controlled plasma floating for plasma immersion ion implantation, J. Phys. D: Appl. Phys., 33, (2000) 1592-1595.

Conrad J. R., Radtke J. L., Dodd R. A., et al, Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials, J. Appl. Phys., 62, (1987) 4591-4596.

Conrad J. R., U.S. patent No. 4764394.-Date of patent 16/08/1988.

Díaz M. Flavio, Estudo dos Efeitos da Fragização pelo Hidrogenio nos Aços UNS – G41300E UNS – S31803 Através de Ensayos de Tração con Baixa Taxa de Deformação en Soluções de Tioossulfato de Sodio, Universidade Federal Do Rió de Janeiro, (1994).

Dougar V., J. Dulcé, P.A. Tsygankov, High voltage pulse discharge for ion treatment of metals, Rev. Sci. Instr., Vol. 73, No. 2, (2002) 828-830.

Dougar V., J Castro, J. Dulcé, P. A. Tsygankov, Device "JUPITER" for ion implantation, Revista colombiana de Física, ISSN 0120-2650, Vol. 31 No. 2, (1999) 181-184.

Dougar V., J. Dulcé, M. Guerra-Mutiz, Revista colombiana de Física, ISSN 0120-2650, Vol. 31 No. 2, (1999) 173-176.

Dulce Moreno H. Jaime, "Implantación Iónica Tridimensional Mediante Descargas de Alto Voltaje a Bajas Presiones del Dispositivo Júpiter", Tesis Doctoral, Universidad Industrial de Santander, (2002).

Fassini Fabio dantas, Permeação de Hidrogenio em Aços Implantados Ionicamente, Universidade Federal do Rió de Janeiro, COPPE, (1994).

Feugeas J. N, B. J. Gomez, G. Sanchez, J. Ferron and A. Craievich, Time evolution of Cr and N on AISI 304 steel surface during pulsed plasma ion nitriding, Thin Solid Films 424 (2003) 130.

Feugeas J. N., B. J. Gomez, L. Nachez and J. Lesage, Steel surface treatment by a dual process of ion nitriding and thermal shock, Thin Solid Film 424 (2003) 125.

Gomez B. J., S. P. Brühl, J. feugeas and A. Ricard, Time variation of N₂ active species in pulsed N₂-H₂ DC discharges, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999), 1239.

Kane R.D. Review of hydrogen Induced Cracking of Steels in wet H₂S Refinery Service. (2).

Khvesyuk V. I., Tsygankov P. A., The Use a High-Voltage Discharge at Ion Pressure for 3D Ion Implantation, Surface & Coatings Technology 96 (1997) 68-74.

Lee Maria V., "Efectos del Hidrogeno Sobre las Características Mecánicas en Tracción de un Acero AISI 304", Tesis de Maestría en ciencias e Ingeniería Metalúrgica, Rió de Janeiro, (1987).

Machado J., S. Brühl, J. N. Feugeas and B. J. Gomez, Tribological properties of pulsed ion nitrided AISI 4140 steel, Surface Engineering 15 (1999), 313.

Matamala R, Guillermo, profesor Ingeniero Civil Químico, (1980). Proceso de corrosión localizada, Enap, Concepción, Chile.

McClure G. W., High-Voltage Glow Discharges in D₂ Gas. I. Diagnostic Measurements, Phys. Rev, 124, (1961) 969-982.

Merrick R. D., Refinery Experiences with Cracking in wet H₂S Environments, Materials Performance, 1988. (3)

Norma NACE TM 0177 – 96 Standard Test Method for Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific forms of Environmental Cracking in H₂S Environments, method C Ring Test.

Ochoa U. S. Vanessa, Vega L. J. Luis, "Evaluación de la corrosión y Permeación de Hidrogeno en Aceros C-Mn en Ambientes de H₂S Utilizando Técnicas Electroquímicas", Tesis de Pregrado, (2001).

Pokrovskaya-Saboleva A. S. and Klarfeld B. N, Russian J. Appl. Phys., 32, (1957) 993-1000.

Torres E., "Estudio de la Implantación de Iones de Nitrógeno en α -Hierro en Aproximación de Colisiones Elásticas", Tesis de Pregrado, Universidad Industrial de Santander, (2002).

Silva M. A., "Estudio de la Implantación Iónica Tridimensional (3DII) en Descargas a Baja Presión como Protección de Aceros a la Permeación de Hidrógeno", Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander, (2004).

Vargas G. Fabio, "Estudio del comportamiento de Recubrimientos Termo-rociados Expuestos a Ambientes Hidrogenados", Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander, (2003).

ANEXO 1

	UNIDAD DE SERVICIOS TÉCNICOS Y LABORATORIOS RESISTENCIA DE MATERIALES	
	VERIFICACION ANILLOS UIS	Fecha: 03-06-04 Hoja: 1 de 2

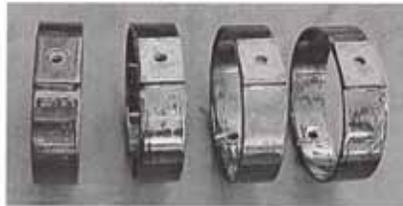
1. OBJETIVO

Realizar la verificación de carga - desplazamiento a cuatro anillos metálicos.

2. EQUIPOS USADOS PARA LA VERIFICACION

- Máquina Universal de Ensayos – MTS.
- Comparador de caratula. (UIS)

3. MATERIAL RECIBIDO



4. RESULTADOS

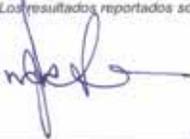
Cod. Anillo	176458		176527		429394		520817	
CARGA (Kn)	Compa rador	MTS	Compa rador	MTS	Compa rador	MTS	Compar ador	MTS
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	0.72	0.71	0.71	0.70	0.79	0.79	0.64	0.64
2.00	1.48	1.48	1.45	1.46	1.60	1.61	1.31	1.31
3.00	2.25	2.24	2.16	2.17	2.41	2.38	1.98	1.97
4.00	3.01	2.99	2.88	2.89	3.24	3.18	2.64	2.64
5.00	3.78	3.75	3.64	3.63	4.18	4.08	3.33	3.32

Realizó 
 Carlos Javier Mateus
 Laboratorio Resistencia de Materiales

Aprobó

 Rafael Gómez Bayona.
 Responsable del laboratorio

ANEXO 2

ECOPETROL ICP DIVISION DE SERVICIOS TECNICOS Y LABORATORIOS LABORATORIO DE RESISTENCIA DE MATERIALES						 INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO
INFORME ENSAYO DE TENSION						
Proyecto :	Proyecto UIS			Probeta:	Redonda 8.75 mm	
Fecha de solicitud :	26-Jul-04		Fecha de entrega :	2-Ago-04		
EQUIPO :	MTS.			Offset line :	0.2%	
Norma de ensayo :	ASTM A 370/01					
Solicitado por :	R. Gomez					
Realizado por :	J. Mateus					
RESULTADOS						
Probeta No.	UTS		Ys		%e (50 mm)	Temperatura °C
	(MPa)	(KSI)	(MPa)	(KSI)		
M1	973.16	141.11	897.12	130.08	16.70	23
M2	972.54	141.02	867.33	125.76	20.01	23
OBSERVACIONES :						
_____ _____ _____ _____						
Nota: Los resultados reportados solo corresponden a las probetas evaluadas.						
			Aprobó : _____ Rafael Gómez Bayona Responsable del Laboratorio			

Laboratorio acreditado por la superintendencia de industria y comercio según resolución N° 38530 expedida el 28 Noviembre 2002

ICP INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO EDIFICIO 8 PISO 1
 CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
 QUATIGUARA - PIEDIQUJESTA - SANTANDER
 TELS. CONMUTADOR (576)445420 - FAX (576) 445444
 A. AÉREO 4185 - BUCARAMANGA - COLOMBIA