

***EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE  
SUPERFICIES EN ACERO AL CARBONO  
IMPLANTADAS CON IONES DE TITANIO Y  
NITRÓGENO FRENTE A BACTERIAS SULFATO  
REDUCTORAS***

Autor  
HERNÁN ALFONSO GARNICA VILLAMIZAR

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA  
BUCARAMANGA  
2016

***EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE  
SUPERFICIES EN ACERO AL CARBONO  
IMPLANTADAS CON IONES DE TITANIO Y  
NITRÓGENO FRENTE A BACTERIAS SULFATO  
REDUCTORAS***

Autor

HERNÁN ALFONSO GARNICA VILLAMIZAR

Este proyecto es presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Física

Director:

Valeriy D. Dugar-Zhabon

Doctor En Ciencias Naturales (Física)

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2016

## **AGRADECIMIENTOS**

---

Expreso mis agradecimientos a las personas que me acompañaron durante el desarrollo de este trabajo de investigación en física y tecnología del plasma:

Ph.D. Valeriy Dugar-Zhabon

Director del trabajo de investigación en maestría.

Ph.D. Petr Tsygankov

Asesor científico Universidad Bauman Moscú, Rusia.

M.Sc. Ely Dannier Valbuena Niño

Asesor técnico en el tratamiento del plasma.

M.Sc. Fredy Fabián Parada Becerra

Asesor técnico en el tratamiento del plasma.

# Índice general

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>14</b>
<b>1 ESTADO DEL ARTE / CONCEPTOS INTRODUCTORIOS</b>	<b>16</b>
1.1 Modificación Superficial de Materiales . . . . .	16
1.2 Control de los Procesos del Plasma . . . . .	17
1.3 Impacto de la Corrosión en el Sector Hidrocarburo . . . . .	19
1.4 Corrosión Influenciada Microbiológicamente . . . . .	20
1.5 Técnicas Electroquímicas Aplicadas al Cálculo de la Velocidad de Corrosión . . .	21
1.6 Técnicas de Microscopía Electrónica . . . . .	22
1.6.1 Microscopía electrónica de barrido . . . . .	22
<b>2 METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>24</b>
2.1 Selección, Diseño y Fabricación de Sustratos en Acero al Carbono . . . . .	25
2.2 Modificación Superficial de Sustratos de Acero al Carbono . . . . .	26
2.3 Mediciones Gravimétricas de los Sustratos de Acero al Carbono . . . . .	28
2.4 Pruebas Microbiológicas en la Superficie de los Sustratos de Acero al Carbono . .	28
2.5 Ensayos Electroquímicos en la Superficie de los Cupones de Acero al Carbono . .	30
2.6 Caracterización Morfológico en la Superficie de los Cupones de Acero al Carbono	32
<b>3 ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>33</b>
3.1 Caracterización superficial . . . . .	34
3.1.1 Mediciones Gravimétricas . . . . .	34
3.1.2 Mediciones Microbiológicas . . . . .	36
3.1.3 Mediciones Electroquímicas . . . . .	38
3.1.4 Mediciones Microscópicas . . . . .	49
<b>4 CONCLUSIONES</b>	<b>58</b>

## **ÍNDICE GENERAL**

---

<b>5</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>59</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>60</b>
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>61</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>66</b>

# Índice de figuras

1.1	Ciclo en un proceso de modificación superficial. . . . .	18
2.1	Diseño del cupon con geometría circular (disco). . . . .	25
2.2	Cupon de acero al carbono en forma de disco. . . . .	26
2.3	Cupones en el cátodo de la cámara de descarga del reactor JUPITER. . . . .	27
2.4	(a) Cupon implantado con iones de Ti. (b) Cupon implantado con iones de Ti+N. . . . .	27
2.5	Cupon inmerso en solución de salmuera. . . . .	28
2.6	Cupones inmersos en solución con carga de bacterias desulfovibrio vulgaris. . . . .	29
2.7	Ensamble de los cupones. . . . .	30
2.8	Estación de trabajo electroquímica. . . . .	31
2.9	Celda Electroquímica. . . . .	32
3.1	Velocidades de corrosión obtenidas de los ensayos de gravimetría en los cupones inmersos en solución de salmuera. . . . .	35
3.2	Desmontaje de los cupones. . . . .	36
3.3	Velocidades de corrosión obtenidos de los ensayos de gravimetría en los cupones inmersos en solución de BSR. . . . .	38
3.4	Curvas de LPR obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1020 no implantados e implantados con iones de Ti y Ti+N después de 50 días de inmersión en solución de salmuera. . . . .	39
3.5	Curvas de LPR obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1045 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de 50 días de inmersión en solución de salmuera. . . . .	39
3.6	Valores de Rp en los cupones después de la inmersión de 50 días en solución de salmuera. . . . .	40

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

3.7	Curvas de LPR obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1020 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución con BSR durante 50 días. . . . .	41
3.8	Curvas de LPR obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1045 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución con BSR durante 50 días. . . . .	41
3.9	Valores de Rp en los cupones después de la inmersión de 50 días en solución de BSR. . . . .	42
3.10	Curvas de Tafel obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1020 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución de salmuera durante 50 días. . . . .	43
3.11	Curvas de Tafel obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1045 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución de salmuera durante 50 días. . . . .	43
3.12	Curvas de Tafel obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1020 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución de BSR durante 50 días. . . . .	44
3.13	Curvas de Tafel obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1045 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución de salmuera durante 50 días. . . . .	44
3.14	Valores de velocidad de corrosión en los cupones después de la inmersión de 50 días en solución de salmuera. . . . .	46
3.15	Valores de velocidad de corrosión en los cupones después de la inmersión de 50 días en solución de BSR. . . . .	47
3.16	Eficiencia de la velocidad de corrosión en los cupones implantados respecto a los no implantados después de inmersos en salmuera. . . . .	49
3.17	Superficie de los cupones de acero AISI SAE 1020 (a) no implantada, (c) implantada con Ti, (e) implantada con Ti+N y superficie (b) no implantada (d) implantada con Ti, (f) implantadas con Ti+N después de 50 días de inmersión en BSR. . . . .	50
3.18	Morfología del cupon de acero AISI SAE 1020 (a) no implantado e (b) implantado después de 50 días de inmersión en BSR. . . . .	51
3.19	(a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1020 no implantado, (b) y (d) Espectro composición superficie no implantado. . . . .	52

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

3.20 (a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1045 no implantado, (b) y (d) Espectro composición superficie no implantado. . . . .	53
3.21 (a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1020 implantado con Ti, (b) y (d) Espectro composición superficie cupon implantado. . . . .	54
3.22 (a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1045 implantado con Ti, (b) y (d) Espectro composición superficie cupon implantado. . . . .	55
3.23 (a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1020 implantado con Ti+N, (b) y (d) Espectro composición superficie cupon implantado. . . . .	56
3.24 (a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1045 implantado con Ti+N, (b) y (d) Espectro composición superficie cupon implantado. . . . .	57

# Índice de anexos

<b>ANEXO A: A new method for surface modifications of carbon steels and alloys</b>	<b>67</b>
<b>ANEXO B: Behavior of AISI SAE 1020 Steel Implanted by Titanium and Exposed to Bacteria Sulphate Deoxidizer</b>	<b>72</b>
<b>ANEXO C: Tecnología del plasma aplicada a problemáticas en el sector hidrocarburos en Colombia</b>	<b>77</b>

# RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE SUPERFICIES EN ACERO AL CARBONO IMPLANTADAS CON IONES DE TITANIO Y NITRÓGENO FRENTE A BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS.\*

**AUTOR:** Hernán Alfonso Garnica Villamizar\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Modificación superficial, Implantación iónica, Descarga eléctrica, Corrosión, Bacterias sulfato reductoras

**DESCRIPCIÓN:** El reactor MOSMET (MODificación de Superficies METálicas) es la implementación de una nueva tecnología para el tratamiento de superficies sólidas, especialmente aceros, mediante descargas combinadas de arco eléctrico y de alto voltaje a bajas presiones. El reactor MOSMET es la adaptación de un nuevo sistema de evaporización de metales por arco eléctrico en el equipo JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor).

La técnica e modificación superficial implementada en en el reactor MOSMET, se aplica para la protección de aceros AISI SAE 1020, 1045 ante procesos de corrosión influenciado micro biológicamente. Los sustratos de acero (cupones) son implantadas con iones de titanio y nitrógeno para después ser expuestas a un medio de cepas de bacteria sulfato reductoras (BSR) que son muy comunes en la industria de hidrocarburos y son potencialmente dañinas para las estructuras que están en contacto con crudo y algunos de sus derivados.

En la presente investigación se realiza una metodología para evaluar el desempeño de aceros al carbono AISI SAE 1020 Y 1045, implantados con iones de titanio y nitrógeno , expuestos al ataque de bacterias sulfato reductoras (BSR), donde se evidencia que el proceso de modificación superficial disminuye el deterioro de la superficie del sustrato metálico frente a la acción de los microorganismos.

---

\*Trabajo de Investigación

\*\*Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Director Ph.D. Valeriy D. Dugar-Zhabon

# ABSTRACT

**TITLE:** PERFORMANCE EVALUATION OF CARBON STEEL SURFACES IMPLEMENTED WITH TITANIUM AND NITROGEN IONS AGAINST SULFATE REDUCING BACTERIA. \*

**AUTHOR:** Garnica Villamizar Herán Alfonso\*\*

**KEYWORDS:** Ionic implantation, plasma, coatings, microbiological corrosion, surface modification, corrosion, electric discharge.

**DESCRIPTION:** The MOSMET reactor (modification of metal surfaces) is the implementation of a new technology for the treatment of solid surfaces, steel especially, combined with arc flash and high voltage at low pressures. The MOSMET reactor is the adaptation of a new system of metal evaporation by electric arc in the team JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor).

The surface modification technique implemented in MOSMET reactor, is applied to protect steel AISI SAE 1020 and 1045 to microbiologically influenced corrosion processes. Steel substrates (coupons) are implanted with titanium and nitrogen ions and then be exposed to a medium of strains of bacteria sulfate reducers (BSR) which are very common in the hydrocarbon industry and are potentially harmful to the structures that are in contact with oil and some of its derivatives.

In this research methodology is performed to evaluate the performance of carbon steel AISI SAE 1020 and 1045, implanted with titanium and nitrogen ions, exposed to attack by sulfate-reducing bacteria (SRB), where it is evident that the process of surface modification reduces deterioration of the substrate surface against meth alico action on microorganisms.

---

\*Research Work

\*\*Physical–Science Basic department, Physics College, Universidad Industrial de Santander. Advisor Ph.D. Valeriy D. Dugar-Zhabon

# INTRODUCCIÓN

La técnica de modificación superficial generada por descarga pulsada en corriente continua fue implementada en el grupo FITEK (Física y Tecnología del Plasma y Corrosión) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) mediante el proyecto de transferencia tecnológica cofinanciado por Colciencias titulado JUPITER [1–3] (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) y el proyecto MOSMET [4] (MODificación de Superficies METálicas). Las bondades de la técnica de implantación iónica de especies metálicas y no metálicas, se han incursionado para ofrecer soluciones en la industria de los hidrocarburos, específicamente en la temática relacionadas con el mejoramiento de las superficies con el propósito de minimizar los efectos de la corrosión MIC (Corrosión Inducida por Microorganismos).

De otra parte, las experiencias de la CIC [5, 6] (Corporación para la Investigación de la Corrosión) frente a la solución de problemáticas en la industria de los hidrocarburos [7–10], específicamente en producción, transporte de crudo y derivados, permite realizar investigaciones con impactos reales en infraestructuras que se encuentran expuestas al deterioro por corrosión influenciada por bacterias, donde las estadísticas del impacto económico de las bacterias de forma consolidada data de 1997 [7] y aunque las compañías son cuidadosas con la divulgación de la información, porque esta enlazada con los costos asociados a mantenimientos, gastos en inhibidores [11], daños y responsabilidad, la información reportada se encuentra desactualizada.

El deterioro ocasionado por bacterias en las infraestructura del petróleo es muy específico, donde la morfología de daño localizado generado por los microorganismos depende de como crecen las colonias de bacterias, en forma de semi esferas concéntricas, que difícilmente son detectados. En se orden de ideas, el control del deterioro por corrosión se realiza estimando la velocidad de picadura en áreas en las que potencialmente pueden ser encontrados los microorganismos, para la cual se insertan testigos metálicos previamente conocidos, en la estructura a estudiar, o por la simulación en laboratorio de las cepas bacterianas con metales de

## **Introducción**

---

referencia. Para la presente investigación, de una gran gama de bacterias, se seleccionan las cepas BSR (Bacterias Sulfato Reductoras Desulfovibrio) debido a la experiencia que tienen la CIC al afrontar las problemáticas presentes en el sector hidrocarburo de Colombia.

De acuerdo a lo anterior, la investigación se centra en la interpretación metodológica de la técnica de implantación de iones de titanio y nitrógeno en superficies de acero de bajo contenido de carbono expuestos a una carga bacteriana conocida y se desarrolla en las tres (3) etapas descritas a continuación:

Capítulo I: Estado del arte/Conceptos introductorios; se presenta un panorama general conceptual del procesamiento de materiales por plasma, fundamentos operativos y principales aplicaciones. Adicionalmente se describen algunas técnicas de caracterización superficial que permiten evaluar la calidad de las superficies metálicas modificadas mediante la técnica de implantación iónica tridimensional.

Capítulo II: Metodología y desarrollo experimental; Se realiza la descripción y selección del material de estudio (cupones gravimétricos), la modificación superficial de los sustratos de aceros al carbono con especies metálicas y no metálicas y la evaluación de las superficies mediante pruebas gravimétricas, pruebas microbilógicas, ensayos electroquímicos, cálculos de las velocidades de corrosión y morfología de las superficies.

Capítulo III: Análisis e interpretación de resultados; se presenta los resultados obtenidos y los análisis realizados durante el desarrollo de la presente investigación con las correspondientes conclusiones y recomendaciones.

# Capítulo 1

## ESTADO DEL ARTE / CONCEPTOS INTRODUCTORIOS

Una descripción general de los temas abordados en la presente investigación, son presentados a continuación.

### 1.1. Modificación Superficial de Materiales

Incrementar la vida útil de las propiedades superficiales de los materiales es un tema de interés de los distintos sectores industriales [12]. En relación con la corrosión, la modificación de las superficies comprende la aplicación de tecnologías para la obtención de propiedades deseadas que conllevan a la protección de diversos materiales sometidos a diferentes medios agresivos. Desde los métodos tradicionales como el esmaltado o la electrodeposición de metales, hasta las técnicas de desarrollo más reciente, como la implantación de iones y los tratamientos híbridos (Implantación+Deposición), son de interés global para mitigar los problemas de corrosión en particular la generada por microorganismos [13, 14].

En la década de los 70, se encontró que la implantación iónica en superficies metálicas podría mitigar los fenómenos de corrosión y aumentar la resistencia al desgaste; donde la capa implantada no es un enchape, no exige altas temperaturas de procesamiento, no aumenta el tamaño de los componentes y por no ser un proceso químico no produce contaminación ambiental [15, 16]. Como una alternativa a los procesos de modificación superficial avanzada se presenta la implantación iónica tridimensional (Three Dimensional Ion Implantation - 3DII), la cual sin mayores costos implementa sistemas que permiten aumentar significativamente la capacidad de funcionamiento de los equipos [17, 18]. A diferencia de las técnicas de implan-

## 1.2 Control de los Procesos del Plasma

---

tación tradicional por haz de iones (IBI), Implantación de iones en fuentes de plasma (PSII) y la Implantación iónica por inmersión de Plasma; en la 3DII las probetas están inmersas en un plasma y toda la superficie es bombardeada simultáneamente por el flujo de iones sin necesidad de ser manipulada, lo que permite un tratamiento de alta calidad para piezas con formas irregulares [2].

La implantación de especies metálicas y no metálicas, tales como el titanio y el nitrógeno, en la superficie de los aceros al carbono, aún no son empleados en Colombia industrialmente. Actualmente, la protección de estos materiales se da mediante el uso de recubrimientos no metálicos, transformaciones de micro estructura por cambios térmicos o mediante tratamientos electroquímicos como la carburación y nitruración. Si nos enfocamos en la corrosión como una problemática del sector hidrocarburo, podemos tener estadísticas palpables y muy específicas, donde los elementos que impactan en la rentabilidad dependen del aumento del tiempo de vida útil de las infraestructuras metálicas, se logrará minimizar los efectos del deterioro por corrosión y por desgaste mecánico [19].

Como una alternativa para mitigar los daños producidos por el deterioro de las estructuras a causa de la corrosión, se desarrollan nuevas técnicas de tratamiento superficial mediante métodos plásmicos, las cuales mediante procesos de difusión, deposición o implantación proporcionan cambios significativos y mejoras de desempeño en los sustratos metálicos [19].

## 1.2. Control de los Procesos del Plasma

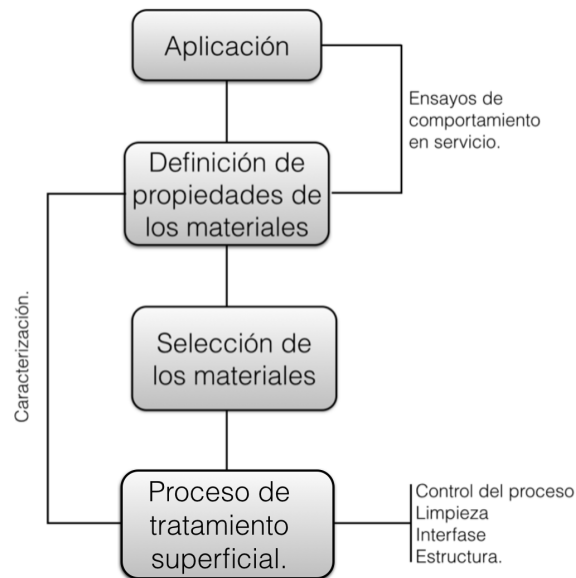
En los procesos por plasma se pueden obtener superficies de materiales con mejoras significativas y funcionales, por lo tanto definida una aplicación específica se establece una relación entre las propiedades que debe tener idealmente los materiales a ser utilizados, la selección de los materiales que satisfacen estas propiedades y finalmente el proceso de fabricación que permita obtener el producto esperado. Por supuesto, este ciclo se cierra con la caracterización de las propiedades de las superficies modificadas que posteriormente serán puestas a prueba en una determinada aplicación. Este ciclo se ilustra en la figura 1.1.

Mediante los procesos por plasma es posible controlar propiedades deseadas en la superficie como la adherencia, dureza, espesor, tensiones internas, densidad, estructura y tamaño del grano, orientación cristalgráfica dominante, entre otras [20]. El control del proceso permite por tanto optimizar las propiedades de la superficie modificada. Esta posibilidad constituye una ventaja importante de las técnicas que emplean plasma para el procesamiento de materiales.

## 1.2 Control de los Procesos del Plasma

---

Figura 1.1: Ciclo en un proceso de modificación superficial.



Los principales aspectos que pueden controlarse a través del proceso son:

- ❖ Limpieza superficial del sustrato [21]: La superficie del sustrato puede limpiarse dentro de la cámara de tratamiento del reactor de plasma en forma previa a la modificación, con base en un proceso físico-químico de Sputter-Etching por plasma, con el fin de eliminar en la superficie de los sustratos contaminantes gaseosos absorbidos y capas de óxidos [22].
- ❖ Control de la estructura [21]: Dado que las propiedades de un material dependen de su estructura interna, entendiendo por tal en su contexto mas amplio la resultante de la asociación de átomos constituyentes para formar un material sólido, es evidente que la posibilidad de formar el material por agregado de átomos individuales permite un control importante de las propiedades en ciertas condiciones. En el caso de los procesos por plasma, existe un número de variables que pueden controlarse a voluntad y tienen incidencia sobre la estructura de los materiales. Entre ellas, el tiempo de exposición, la atmosfera controlada de las especies presentes y la temperatura del sustrato  $T_s$  constituyen las variables fundamentales de control [20], que determinan los procesos de desorción y difusión de las especies implantadas o depositadas tanto en la sub-superficie como en la superficie.

## 1.3. Impacto de la Corrosión en el Sector Hidrocarburo

Actualmente, en el sector hidrocarburo se presentan dificultades en los procesos para el control de la corrosión microbiológica, problemática que ocasiona grandes costos, los cuales ascienden a 2 billones de dólares solo en la unión americana [23], en mantenimiento preventivo y correctivo a nivel de producción y transporte. Aunque es difícil precisar, en términos generales, se ha estimado que alrededor del 40% de la corrosión interna en tuberías de gas natural puede ser atribuida a la actividad microbiana [24], lo que equivale aproximadamente a 6 billones de dólares anuales debido al sulfuro de hidrógeno producido por las BSR [11].

En Colombia los costos asociados a los problemas de corrosión en estructuras metálicas se han estimado en aproximadamente 1300 millones de dólares al año, lo cual representa el 1.2% del Producto Interno Bruto [8], donde entre el 30% y el 40% corresponden a pérdidas generadas por la corrosión microbiológica [25].

En el sector hidrocarburos el daño en infraestructuras metálicas [26,27], de los sistemas de extracción, refinación, almacenamiento y transporte, se encuentran asociados en gran parte a la corrosión por  $H_2S$  que es un compuesto de alta toxicidad y corrosividad. Una forma de producción de  $H_2S$  es mediante la síntesis que hacen microorganismos presentes en los yacimientos, produciendo incluso cantidades considerables de materia orgánica que pueden taponar ductos, con un consecuente cambio en la fisicoquímica de los fluidos transportados. Por tal motivo los propietarios y operadores se ven forzados a realizar grandes inversiones en el monitoreo y control de los procesos de producción con el propósito de minimizar el deterioro de las infraestructuras, paradas operativas y derrames.

La morfología de daño en metales debido al ataque de bacterias es muy característico que al no presentarse de manera homogénea adquiere especial cuidado, ya que los puntos de monitoreo deben ser determinados con rigurosidad, teniendo en cuenta la fisicoquímica del fluido, el desgaste erosivo y la velocidad del fluido, teniendo especial predilección o énfasis los sectores donde priman las condiciones cuasi estacionarias del fluido.

Tradicionalmente el control de los procesos corrosivos por BSR y sulfuro incluyen:

- ❖ Métodos de remoción física: Estos métodos se basan en capturar el material orgánico y agua presente en los recipientes, por ejemplo para el caso de las tuberías se emplean raspadores, conocidos también como marranos de limpieza que remueven y desplazan los residuos fuera de la línea empleando el mismo fluido como propulsor de la herramienta.
- ❖ Métodos químicos: Son los métodos que básicamente son agentes solubles en agua

## 1.4 Corrosión Influenciada Microbiológicamente

---

y presentan un efecto tóxico en los microorganismos, costosos de implementar, en algunos casos poco efectivos y sus residuos ejercen impactos negativos en el medio ambiente, o cambian las propiedades fisicoquímicas de los fluidos contenidos o transportados por las infraestructuras del sector hidrocarburo.

- ❖ **Métodos de biocompetencias:** Métodos que se fundamentan en emplear microorganismos que no afecten el deterioro de los metales y a su vez compitan por el material orgánico o metabolicen los microorganismos causantes del deterioro estructural. Esta técnica, actualmente se encuentra en estudio e implementación debido al cambio presente en la fisicoquímica de los fluidos que producen elevadas tasas de biomaterial y pueden ocasionar obstrucciones.

De acuerdo a lo anterior, es de gran importancia realizar estudios económicos y científicos que contemplen la temática para mitigar los posibles daños en las estructuras metálicas generados por la corrosión MIC, donde se sugiere el uso de bacterias desulfobrio previamente seleccionadas por género en la corporación para la investigación de la corrosión (CIC), en sus estudios previamente realizados en los campos petroleros en Colombia.

## 1.4. Corrosión Influenciada Microbiológicamente

La biocorrosión es la iniciación o aceleración de la cinética de la corrosión debido a la interacción de los procesos metabólicos de los microorganismos y un metal. Los grupos microbianos responsables del proceso se caracterizan por una alta diversidad y complejidad y se desarrollan de forma poco uniforme en tiempo y espacio. Los microorganismos alteran notablemente la interface metal/solución formando una barrera que permite el intercambio de elementos entre el sustrato metálico y las sustancias transportadas.

La corrosión influenciada microbiológicamente es un proceso electroquímico que se fundamenta en la metabolización de los nutrientes de las bacterias presentes en una solución acuosa, la cual cambia con las propiedades eléctricas microscópicas de la superficie de los metales que las contienen, generando un ciclo de polarización y despolarización catódica. Este proceso puede producirse debido a la presencia de bacterias, hongos, algas y otros microorganismos. En particular las bacterias pueden separarse en dos grandes grupos, las aerobias y las anaerobias, a su vez esta última en la industria de los hidrocarburos posee dos grandes familias que son las bacterias productoras de ácidos y las bacterias sulfato reductoras.

Los microorganismos son bacterias reductores del sulfato muy importantes en la mineralización de la materia orgánica dentro del ciclo natural del azufre que crecen en ausencia

## **1.5 Técnicas Electroquímicas Aplicadas al Cálculo de la Velocidad de Corrosión**

---

de oxígenos (anoxigénicas estrictas), con una amplia diversidad filogenética que incluye: bacterias Gram-negativas mesofílicas pertenecientes a la división  $\delta$ -Proteobacteria, bacterias Gram-positivas formadoras de esporas (bajo contenido G+C), bacterias termofílicas y Archaea termofílicas. Dentro de las  $\delta$ -Proteobacterias se destacan géneros tales como Desulfobacter, Desulfobulbus, Desulfonema, Desulfovibrio, Desulfobaculum y Desulfosporosinus. La corrosividad generada por estas bacterias radica en su capacidad de producir intracelularmente grandes cantidades del  $H_2S$  a partir de la utilización desasimilatoria del sulfato. El sulfuro es un gas ácido altamente corrosivo soluble en agua, donde se comporta como un ácido fuerte y se precipita al combinarse con hierro formando una película de sulfuro de hierro (FeS), que puede producir obstrucciones localizadas de metal denominadas picado (pitting) [28].

## **1.5. Técnicas Electroquímicas Aplicadas al Cálculo de la Velocidad de Corrosión**

El estudio electroquímico en fenómenos de corrosión ha permitido desarrollar un conjunto de técnicas indirectas para determinar la velocidad de corrosión [ $V_{corr}$ ] que experimenta un metal en cualquier medio agresivo. Este conjunto de técnicas son muy ventajosas en comparación con los métodos tradicionales basados en las mediciones de pérdida por peso utilizados para determinar la [ $V_{corr}$ ] [29,30]. A continuación se presentan algunas ventajas de las técnicas electroquímicas empleadas para determinar la velocidad de corrosión:

- ❖ Proporcionan información sobre el fenómeno de la corrosión en el metal.
- ❖ Permiten obtener valores de la velocidad de corrosión en forma instantánea, lo cual hace que sean utilizadas para el seguimiento de la corrosión en tiempo real.
- ❖ Algunas de a mediciones son no destructivas.

Sin embargo, estas técnicas no están exentas de desventajas en sus aplicaciones, algunas de ellas son:

- ❖ Se requiere de conocimiento básico de la teoría electroquímica en fenómenos de corrosión para el análisis e interpretación de sus datos.
- ❖ En algunas técnicas se hace indispensable el uso de equipos y software especializado.

## 1.6 Técnicas de Microscopía Electrónica

---

Las técnicas electroquímicas se clasifican en:

- ❖ Técnicas de Corriente Directa (DC).
- ❖ Técnicas de Corriente Alterna (AC).
- ❖ Técnicas sin perturbación externa.

En la tabla 1.1 se presentan los ensayos más relevantes que pueden ser realizados con cada una de las técnicas electroquímicas.

Técnicas de corriente directa	Técnicas de corriente alterna	Técnicas sin perturbación
a) Extrapolación de Tafel	Espectroscopia de impedancia (EIS)	Ruido electroquímico
b) Polarización lineal $R_p$		

Tabla 1.1: Técnicas electroquímicas.

## 1.6. Técnicas de Microscopía Electrónica

Las técnicas de microscopía electrónica permiten la observación de la microestructura superficial con una resolución que supera a la correspondiente a una observación óptica, entre ellas tenemos la microscopía electrónica de barrido (SEM: Scanning Electron Microscopy).

### 1.6.1. Microscopía electrónica de barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido (Scanning Electron Microscope SEM) es un instrumento desarrollado desde hace más de cuatro décadas, que permite la observación y el análisis de toda clase de superficies. Todo punto que conforma la superficie de un sustrato es alcanzado por un haz de electrones de alta energía (20-30 KV) que da origen a un conjunto de señales que son detectadas independientemente, convertidas en pulsos electrónicos y luego amplificadas de manera conveniente [31].

Las imágenes por SEM se obtienen por un sistema óptico electrónico constituido por 5 módulos descritos a continuación:

- ❖ Columna ópto-electrónica generadora de un haz de electrones finamente colimados que incidirán sobre la superficie de la muestra analizada.

## **1.6 Técnicas de Microscopía Electrónica**

---

- ❖ Sistema de doble deflexión del haz electrónico.
- ❖ Sistema de detección de señales originadas en la superficie de la muestra.
- ❖ Sistema electrónico de amplificación de estas señales.
- ❖ Sistema de visualización final de las imágenes (Tubo de Rayos Catódicos).

## Capítulo 2

# METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología y el desarrollo experimental del presente trabajo de investigación contempló el reto de mostrar el comportamiento de la actividad bacteriana (bacterias sulfato reductoras) frente a los cambios micro estructurales en la superficie de los sustratos de acero al carbono de tipo AISI SAE 1020 y 1045 modificados y no modificados superficialmente con iones de Ti y N mediante la técnica de implantación iónica generada por descargas híbridas pulsada de alto voltaje y arco eléctrico a bajas presiones.

La investigación es soportada en estudios de laboratorio, en el que se emulan condiciones semejantes a las encontradas en la industria de los hidrocarburos y se cuantifica en términos de las normatividades establecidas [22, 32] con el propósito de aportar una solución alternativa a la problemática de la corrosión microbiológica y contribuir al desarrollo científico y tecnológico del país.

El presente capítulo se encuentra dividido en seis secciones, 1) Selección, diseño y fabricación de los cupones en acero al carbono, 2) Modificación superficial de sustratos de acero al carbono, 3) Ensayos gravimétricos, 4) Pruebas microbiológicas, 5) Ensayos electroquímicos y 6) Análisis morfológico en la Superficie de los cupones de acero al carbono de tipo AISI SAE 1020 y 1045.

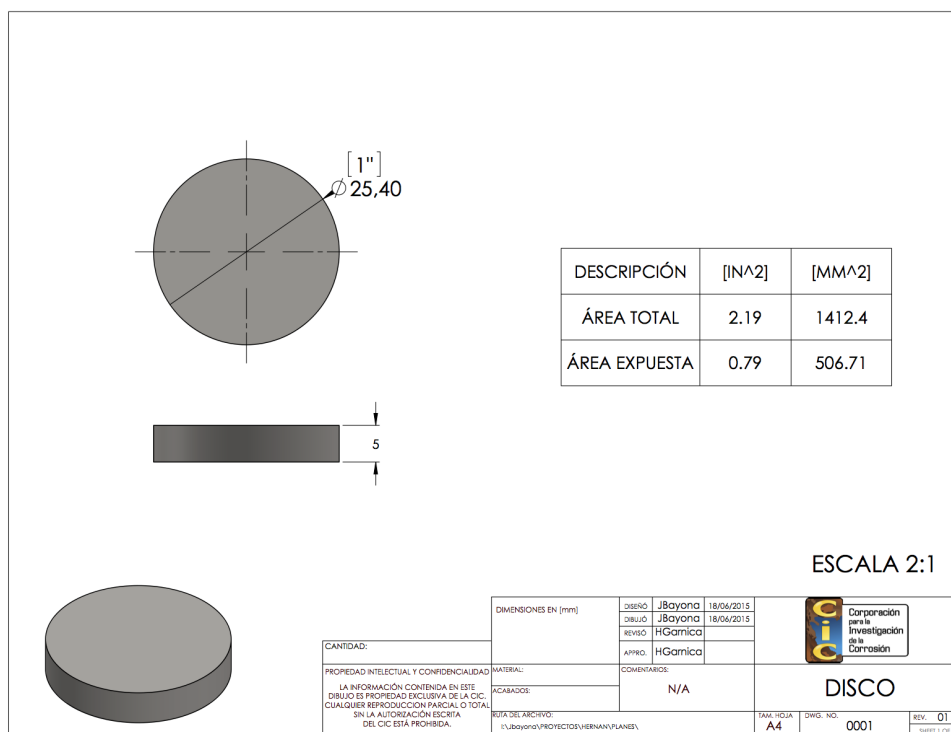
## 2.1 Selección, Diseño y Fabricación de Sustratos en Acero al Carbono

### 2.1. Selección, Diseño y Fabricación de Sustratos en Acero al Carbono

El material (acero de bajo contenido al carbono AISI SAE 1020 y 1045) empleado en el diseño y la fabricación de los sustratos de estudio en la presente investigación fueron seleccionados teniendo en cuenta los procedimientos de monitoreo y control de la corrosión en la industria de los hidrocarburos, donde todos procedimientos obedecen con el cumplimiento de las normatividades establecidas para las actividades predictivas en los procesos de corrosión según los estándares ASTM y NACE [26].

En la presente investigación se prepararon cupones de geometría plana circular (Ver Figura 2.1 y 2.2). Los sustratos en forma de disco con diámetro de 1" y espesor de 3/16" fueron utilizados en medidas del desempeño frente al desgaste gravimétrico, daño microbiológico y ensayos electroquímicos.

Figura 2.1: Diseño del cupon con geometría circular (disco).



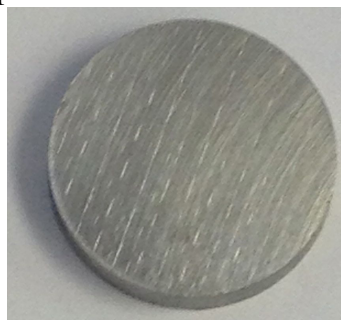
Los cupones después de fabricados fueron sometidos a una limpieza superficial por ultrasonido en alcohol etílico con el fin de eliminar todas las impurezas superficiales existentes,

## 2.2 Modificación Superficial de Sustratos de Acero al Carbono

posteriormente son identificados y sometidos a un proceso de modificación superficial en el reactor MOSMET mediante la técnica de descargas híbridas pulsadas de alto voltaje y arco eléctrico a bajas presiones de especies metálicas y no metálicas.

De igual forma se conservarán cupones testigos (sustratos de referencia o blancos), con el propósito de establecer comparación del comportamiento entre las superficies no modificadas y las modificadas frente al deterioro producido por los ambientes corrosivos generados por la BSR.

Figura 2.2: Cupon de acero al carbono en forma de disco.



## 2.2. Modificación Superficial de Sustratos de Acero al Carbono

Los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045 a modificar superficialmente fueron ubicados en el cátodo de la cámara de descargas del reactor MOSMET (ver figura 2.3). Los sustratos son implantados con iones de especies metálicas (titanio) y no metálicas (nitrógeno) mediante descargas híbridas pulsadas de alto voltaje y arco eléctrico a bajas presiones. Inicialmente las superficies de los cupones se sometieron a un proceso de sputtering (limpieza superficial) con gas de argon durante 25 minutos. Los parámetros establecidos durante la modificación superficial con iones de titanio (Ti) y nitrógeno (N) se muestran en la tabla 2.1.

Proceso	Tiempo de exposición [min]	Voltaje [Kv]	Frecuencia de repetición del pulso [Hz]	Duración del pulso [ms]	Presión de descarga [Pa]	Corriente de arco [A]	Especie
Sputtering	25	5	30	0,25	0,25–0,28	N.A.	Ar
Implantación	10	10	30	0,25	0,28–0,31	140	Ti
Implantación	5	10	30	0,25	0,28–0,31	140	Ti+N

Tabla 2.1: Parámetros experimentales del proceso de modificación superficial.

## 2.2 Modificación Superficial de Sustratos de Acero al Carbono

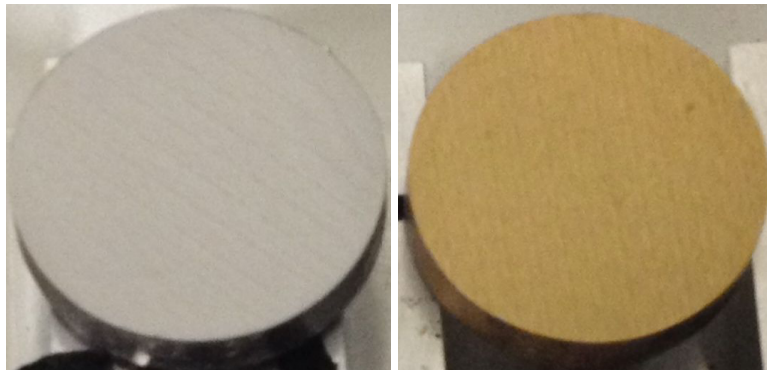
---

Las probetas tratadas superficialmente con iones de Ti presentan coloración plateada, mientras las superficies tratadas con iones de nitrógeno y titanio presentan coloración dorada resultado de la aleación de los elementos que constituyen las especies presentes en la atmosfera (Ver figura 2.4).

Figura 2.3: Cupones en el cátodo de la cámara de descarga del reactor JUPITER.



Figura 2.4: (a) Cupon implantado con iones de Ti. (b) Cupon implantado con iones de Ti+N.



(a)

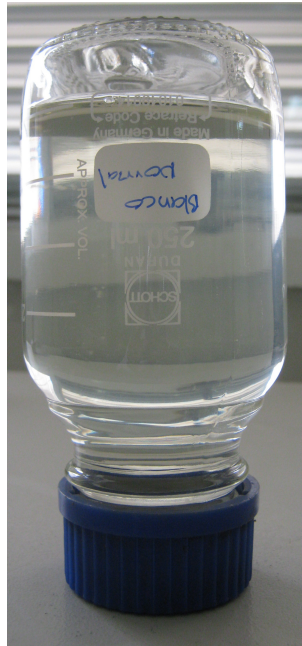
(b)

## 2.3. Mediciones Gravimétricas de los Sustratos de Acero al Carbono

Después de modificados superficialmente los cupones en acero AISI SAE 1020 y 1045 con iones de Ti y Ti+N, se realizó la evaluación del deterioro superficial por medio de métodos gravimétricos. La prueba consistió en exponer los cupones en salmuera sintética durante 50 días, donde a partir de las mediciones de masa de los sustratos en función de la geometría se determinó la velocidad de corrosión.

El montaje de los cupones se realizó en frascos translucidos esterilizados de 250[cm<sup>3</sup>] como se muestran en la Figura 2.5.

Figura 2.5: Cupon inmerso en solución de salmuera.



## 2.4. Pruebas Microbiológicas en la Superficie de los Sustratos de Acero al Carbono

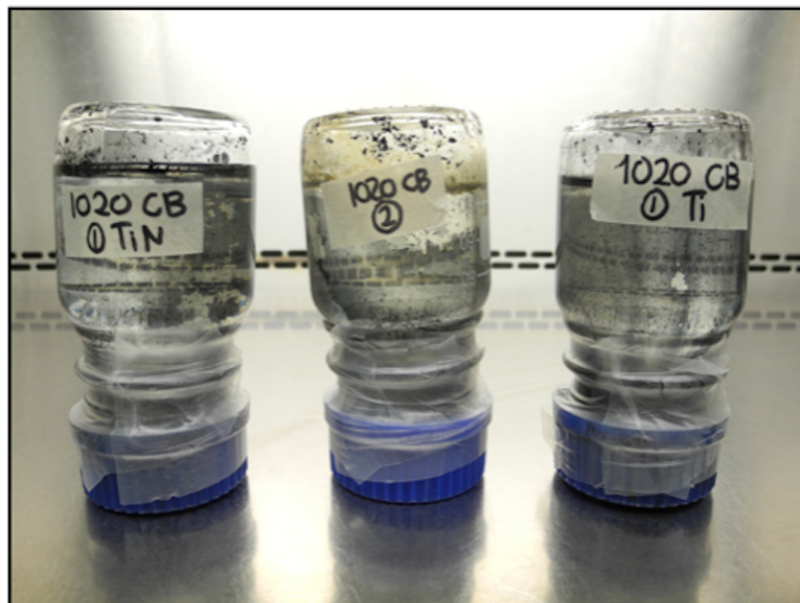
Las superficies de los cupones fabricados en acero AISI SAE 1020 y 1045, no tratados y tratados superficialmente (implantados) con iones de Ti y Ti+N, fueron expuestos a un ambiente rico en nutrientes (lactato) con carga de bacteriana desulfovibrio vulgaris (volumen de inóculo: 10%) durante de 50 días (tiempo estimado para el cual se obtiene una población

## 2.4 Pruebas Microbiológicas en la Superficie de los Sustratos de Acero al Carbono

de bacterias constante y que fue determinado por el comportamiento de la curva de población obtenida de ensayos preliminares). El montaje de los cupones se llevo a cabo en frascos graduados, esterilizados, traslucidos de 100[ml] con tapas roscadas y porta cupones de acetal como se muestra en la figura 2.6).

Antes del proceso de inoculación (ver figura 2.7). las probetas fueron pesadas y distribuidas de acuerdo al tipo de superficie y a todos los elementos contemplados en el ensayo se les realizó la esterilización por métodos físicos y químicos, tales como: limpieza química, exposición a luz ultravioleta durante 1 hora y calor humedo (temperatura de 121<sup>0</sup>C y presión de 15[psi]) durante 15 minutos. Teniendo en cuenta el efecto combinado del fenómeno de corrosion (fisicoquímica del medio y microorganismos) al cual se encontraron expuestos los cupones, se hizo indispensable determinar la agresividad del medio lactato y la influencia en las superficies expuestas, mediante ensayos de gravimetría en solución de BSR, con el propósito de cuantificar el deterioro de las superficies.

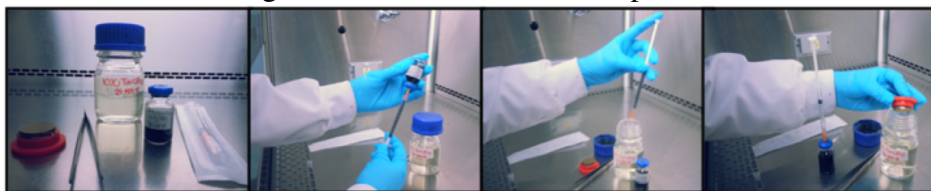
Figura 2.6: Cupones inmersos en solución con carga de bacterias desulfovibrio vulgaris.



El daño y tipo de geometría en la superficie de los sustratos no implantados e implantados con Ti y Ti+N, fueron analizados mediante inspección visual y técnicas microscópicas.

## 2.5 Ensayos Electroquímicos en la Superficie de los Cupones de Acero al Carbono

Figura 2.7: Ensamble de los cupones.



## 2.5. Ensayos Electroquímicos en la Superficie de los Cupones de Acero al Carbono

La evaluación de las superficies mediante técnicas electroquímicas en los aceros al carbono AISI SAE 1020 y 1045 tratados y no tratados con iones de N y Ti+N como mitigador de la corrosión, se utilizó una salmuera sintética cuya composición es descrita en la tabla 2.2.

Componente	Cantidad
$K_2HPO_4$	0,01g/L
Extracto de levadura	1g/L
Peptona	1g/L
Sulfato de magnesio heptahidratado	0,35g/L
Sulfato de sodio	0,1g/L
Cloruro de sodio	5g/L
Sulfato de hierro heptahidratado	0,15g/L
Lactato de sodio	4 ml
pH del medio de cultivo	7,5

Tabla 2.2: Composición de la salmuera sintética.

El comportamiento del tratamiento superficial con iones de N y Ti+N en los aceros al carbono se determina a partir del desempeño presentado con respecto al sustrato no tratado (blanco), mediante la evaluación de la velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) y pendientes Tafel. Las mediciones fueron realizadas en los laboratorios de la CIC (Corporación para la Investigación de la Corrosión). Con el fin de mantener una relación del área de exposición del material por volumen de solución de  $30[ml/cm^3]$ , se emplearon  $250[cm^3]$  de salmuera sintética en cada uno de los ensayos electroquímicos. En la tabla 2.3 se reporta la información relacionada con los parámetros establecidos

## 2.5 Ensayos Electroquímicos en la Superficie de los Cupones de Acero al Carbono

durante los ensayos.

Barrido LPR	+/- 20[mV] a 200[ $\mu$ V/s]
Barrido curvas TAFEL	+/- 250[mV] vs $E_{corr}$ a 200[ $\mu$ V/s]
Electrodo de trabajo	AISI SAE 1010, 1020, 1045
Electrodo de referencia	AISI SAE 316L
Electrodo auxiliar	Pt
Presión parcial de $CO_2$	1bar (Presión salida del regulador)
Flujo de gas	9 SFCH
Temperatura	30°C
Electrolito	Salmuera sintética
Relación volumen/área	30[ml/cm <sup>2</sup> ]

Tabla 2.3: Parámetros establecidos en los ensayos electroquímicos.

El valor de la velocidad de corrosión se determinó empleando un sistema conformado por tres electrodos (un electrodo de referencia de acero inoxidable AISI SAE 316L, un contraelectrodo de grafito y un electrodo de trabajo de acero tipo AISI SAE 1020 y 1045) ubicados en una celda electroquímica con solución de lactato como electrolito. El sistema de electrodos se dispuso en una celda electroquímica de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM G3-99. El trazo de las curvas potenciodinámicas (Resistencia a la Polarización Lineal y curvas TAFEL) se obtuvo mediante el uso de la estación de trabajo electroquímica Impedance Instrument Unit IM6 de la Zhaner Elektrik (ver figura 2.8).

Figura 2.8: Estación de trabajo electroquímica.

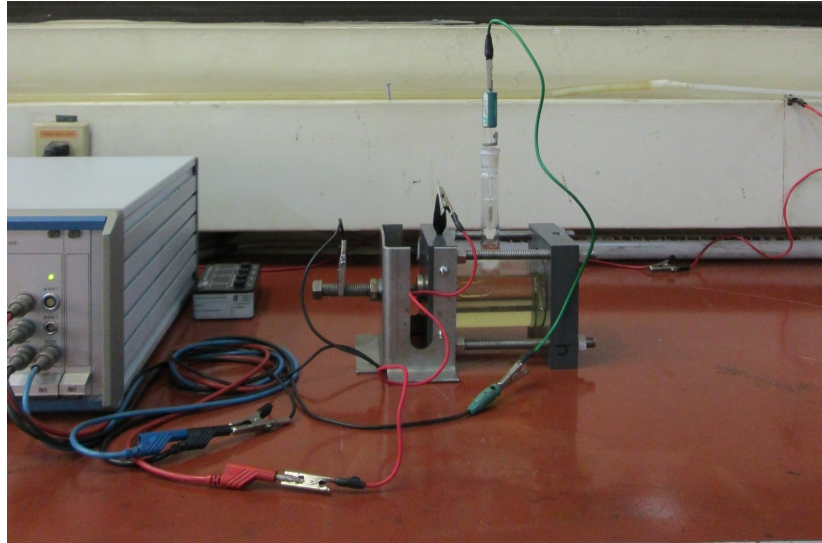


El montaje de la celda electroquímica se realizó según lo establecido en la norma [27] (ver figura 2.9). Inicialmente se realizó la purga de la celda con agua sintética, se adicionó 250cm<sup>3</sup> de salmuera y se efectuó inyección de  $CO_2$  durante 20 minutos a una rata de 10 SCFH con el

## 2.6 Caracterización Morfológico en la Superficie de los Cupones de Acero al Carbono

fin de eliminar  $O_2$  y saturar la solución. Posteriormente se instaló el electrodo de trabajo en el portaelectrodo para la cual se verificó la continuidad eléctrica entre el terminal y el electrodo. Finalmente se ubicó el electrodo de referencia a 3[mm] aproximadamente de la superficie del electrodo de trabajo. Antes de efectuar el ensayo de LPR se registró el potencial del circuito abierto,  $E_{corr}$  hasta estabilizarse con una variación no mayor a  $\pm 1[mV/min]$ .

Figura 2.9: Celda Electroquímica.



Una vez verificadas las condiciones, se efectuó el barrido de potencial en las curvas de resistencia de polarización lineal (LPR), se registraron los valores de potencial aplicado y corriente obtenida para graficar las curvas de polarización como  $EvsI$  y se determinaron a partir de las gráficas la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) como la tangente a la curva en el origen de la gráfica ( $\Delta E = 0$ ) (según norma ASTM G5997) [33].

## 2.6. Caracterización Morfológico en la Superficie de los Cupones de Acero al Carbono

Las superficies de los sustratos de acero al carbono de tipo AISI SAE 1020 y 1045 no implantados e implantados mediante descargas eléctricas simultáneas pulsadas de alto voltaje y arco eléctrico a bajas presiones y expuestos a corrosión microbiológica fueron evaluados mediante las técnicas de inspección visual, Microscopía Óptica, Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia Dispersa (EDS), las cuales permitieron obtener el acabado, la morfología, el daño y el análisis elemental de las superficies en cada uno de los sustratos.

## Capítulo 3

# ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de la investigación planteada respecto al desempeño de las superficies de los sustratos en aceros AISI SAE 1020 y 1045 modificadas y no modificadas con iones de Ti y Ti+N.

Fabricados los cupones, se realizó la preparación de las superficies y se midió la rugosidad superficial, obtenida después del acabado superficial, con el rugosímetro marca mitutoyo referencia SJ-210, los valores registrados son reportados en la tabla 3.1.

Tipo de cupon	Rugosidad promedio
Laminar	55 – 75 $\mu$ m
Disco	25 – 40 $\mu$ m

Tabla 3.1: Rugosidades en superficies no implantadas.

El proceso híbrido realizado en las probetas presenta dos componentes a tener en cuenta, el primero sugiere que en descargas con evaporación de especies metálicas superficialmente se presentan fenómenos que permiten la formación de una capa (película), de las especies evaporadas al igual que las formadas por la interacción con el gas, en nuestro caso particular tendremos titanio y nitrógeno + titanio, la homogeneidad de la película depende del control de la descarga en el cátodo mediante la corriente proporcionada en la descarga. La segunda componente refiere a la temperatura del sustrato, la cual es esencial en procesos de adherencia en recubrimientos duros.

En los cupones tratados superficialmente se evidencio el cambio de la rugosidad superficial respecto a las superficies de los sustratos no implantados debido a los proceso de colisión

### 3.1 Caracterización superficial

---

existentes entre los iones generados por las descargas de alto voltaje y arco eléctrico de las especies presentes en las atmosferas (Ti y Ti+N) con los átomos de la estructura del material (ver tabla 3.2).

Tipo de cupón	Rugosidad promedio
Laminar tratado 3DII	45 – 65 $\mu$ m
Disco tratado 3DII	10 – 20 $\mu$ m

Tabla 3.2: Rugosidades superficial en cupones implantados.

## 3.1. Caracterización superficial

Los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045 no modificados y modificados superficialmente con iones de titanio y nitrógeno fueron evaluados por medio de ensayos gravimétricos, microbiológicos, electroquímicos y por técnicas microscópicas.

### 3.1.1. Mediciones Gravimétricas

Los resultados obtenidas de los ensayos gravimétricos determinaron el deterioro de las superficies de los cupones por medio de la pérdida de peso causado por la corrosión de salmuera sintética. La velocidad de corrosión de las superficies de los cupones no modificados y modificados superficialmente con iones de Ti y Ti+N fueron calculadas a partir de la expresión matemática 3.1.

$$V(\text{corr}) = \frac{W \times K}{T \times A \times D} \quad (3.1)$$

Donde:

$W$  es la cantidad de masa perdida en el cupon durante la prueba, se expresa en gramos.

$T$  es el tiempo de exposición de los cupones en la solución de salmuera, se expresa en días.

$A$  es el área expuesta, se expresa en pulgadas cuadradas.

$D$  es la densidad del material.

$K$  es la constante para unificar unidades y expresar el resultado en milésimas de pulgada por año ( $K = 2,245 \times 10^4$ ).

En la tabla 3.3 se reportan los valores de masas y velocidad de corrosión obtenidos después de la inmersión de los cupones, no implantados e implantados superficialmente con iones de Ti y Ti+N, en solución de salmuera durante 50 días.

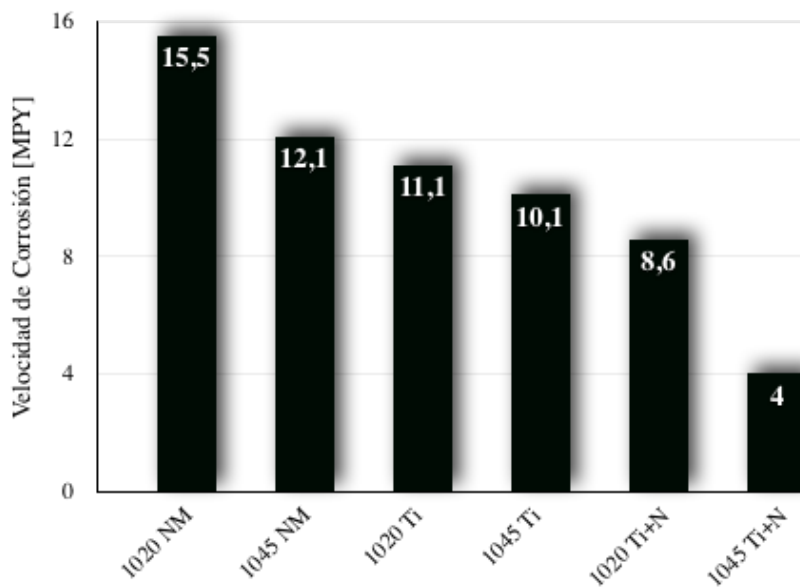
### 3.1 Caracterización superficial

Tipo Cupon	Masa Inicial [g]	Masa Final [g]	Diferencia de Masa [g]	Velocidad de Corrosión [mpy]
AISI SAE 1020 no modificado	18,3455	18,07924	0,22663	15,5
AISI SAE 1020 con Ti	19,6300	19,4388	0,1912	11,1
AISI SAE 1020 con Ti+N	18,5447	18,3977	0,1470	8,6
AISI SAE 1045 no modificado	17,9274	17,7199	0,2075	12,1
AISI SAE 1045 con Ti	18,2891	18,1156	0,1735	10,1
AISI SAE 1045 con Ti+N	18,0368	17,9680	0,0688	4,0

Tabla 3.3: Resultados gravimétricos de los cupones inmersos en solución de salmuera.

Como se aprecia en la tabla 3.3 los cupones que presentaron mayor pérdida de masa fueron los del tipo AISI SAE 1020, que posiblemente es atribuido a la diferencia en concentración de carbono que presentan éstos tipos de aceros. También se observa que las superficies modificadas con iones de Ti+N tienen la menor pérdida de masa por consiguiente la menor velocidad de corrosión y al contemplar el caso de las probetas de acero AISI SAE 1045 se obtienen que las superficies implantadas con iones de Ti+N son las que poseen el mejor comportamiento a los ambientes salinos por tener la velocidad de corrosión más baja, seguido de las de implantadas con Ti y por último las no implantadas, las cuales reportan un incremento de aproximadamente tres veces de la velocidad de corrosión (ver figura 3.1).

Figura 3.1: Velocidades de corrosión obtenidas de los ensayos de gravimetría en los cupones inmersos en solución de salmuera.

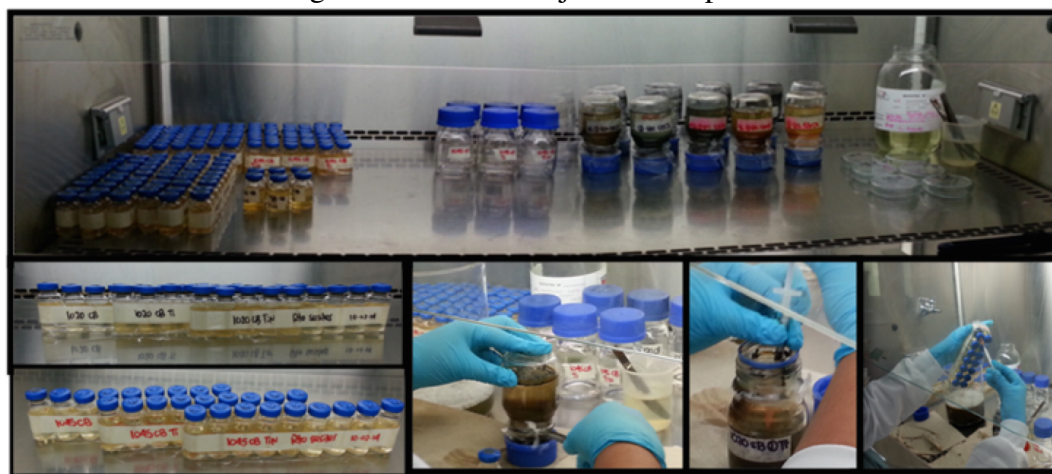


### 3.1 Caracterización superficial

#### 3.1.2. Mediciones Microbiológicas

Las superficies en acero AISI SAE 1020 y 1045 no implantadas e implantadas con iones de Ti y Ti+N inmersos durante 50 días en un cultivo de BSR (ensayos de corrosión influenciados microbiológicamente) fueron analizadas mediante ensayos gravimétricos y electroquímicos. De acuerdo a lo anterior, se realizó el desmontaje de cada uno de los cupones utilizando el procedimiento descrito en la figura 3.2.

Figura 3.2: Desmontaje de los cupones.



Durante la inmersión de los cupones, se realizó el monitoreo periódico de la solución y mediante el método de dilución seriada se cuantificaron los ordenes de la población microbiana (recuento de bacterias sésiles y plantónicas), obteniéndose ordenes aproximados de  $10^2$  [bacterias sésiles/pulgada<sup>2</sup>] y entre  $10^4$  a  $10^6$  [bacterias plantónicas/pulgada<sup>2</sup>] (ver tabla 3.4). Una vez retiradas las probetas, se realizó el lavado y decapado de las superficies con el fin de retirar las sustancias adheridas y productos de corrosión depositados durante la inmersión en solución de BSR.

<b>Tipo Cupon</b>	No Implantadas	Implantadas con Ti	Implantadas con Ti+N	No Implantadas	Implantadas con Ti	Implantadas con Ti+N
AISI SAE 1020	0	$10^2$	$10^2$	$10^4$	$10^5$	$10^4$
AISI SAE 1045	0	$10^2$	$10^2$	$10^4$	$10^6$	$10^6$

Tabla 3.4: Recuento población microbiana. Números de Bacterias por  $0,7854[inch^2]$ .

Los valores reportados en la tabla 3.4 representan la población promedio de bacterias durante el lapso de tiempo en el cual la población de microorganismos permaneció estable, donde el crecimiento acelerado acontece hasta el día 12, permaneciendo constante hasta el

### 3.1 Caracterización superficial

---

momento en el cual empezaron a decrecer (entre los 45 y 50 días de inmersión), obedeciendo a la forma de reproducción binaria, consumo del medio de nutrientes y al equilibrio extinción y producción de microorganismos.

En la tabla 3.5 se registran los valores de masas y velocidad de corrosión obtenidos después de la inmersión de los cupones, no implantados e implantados superficialmente con iones de Ti y Ti+N, en solución de BSR durante 50 días. Los valores reportados en la tabla 3.5 muestran que los cupones de acero AISI SAE 1020 presentaron la mayor pérdida de masa, que posiblemente puede ser atribuida a la diferencia en concentración de carbono presente en éstos tipos de aceros, y que las superficies modificadas con iones de Ti+N tienen el menor deterioro causado por la corrosión influenciada por microorganismos y por consiguiente la menor pérdida de masa.

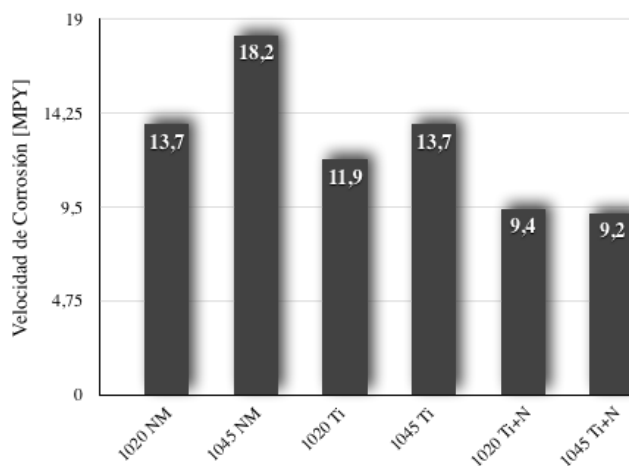
<b>Tipo Cupon</b>	<b>Masa Inicial [g]</b>	<b>Masa Final [g]</b>	<b>Diferencia de Masa [g]</b>	<b>Velocidad de Corrosión [MPY]</b>
AISI SAE 1020 no modificado	18,9779	18,2923	0,2362	13,7
AISI SAE 1020 con Ti	18,3153	18,1102	0,2051	11,9
AISI SAE 1020 con Ti+N	19,6609	19,4992	0,1617	9,4
AISI SAE 1045 no modificado	17,9707	17,6574	0,3133	18,2
AISI SAE 1045 con Ti	17,9779	17,7428	0,2351	13,7
AISI SAE 1045 con Ti+N	8,6702	18,5115	0,1587	9,2

Tabla 3.5: Resultados gravimétricos de los cupones inmersos en solución de salmuera.

En la tabla 3.5 se aprecia que los cupones de acero AISI SAE 1045 implantados con iones de Ti+N son las que poseen el mejor comportamiento a la corrosión influenciada microbiológicamente por tener la velocidad de corrosión más baja, seguido de las implantadas con Ti y por último las no implantadas, las cuales reportan un incremento de aproximadamente el cuarenta por ciento de la velocidad de corrosión (ver figura 3.3).

### 3.1 Caracterización superficial

Figura 3.3: Velocidades de corrosión obtenidos de los ensayos de gravimetría en los cupones inmersos en solución de BSR.



#### 3.1.3. Mediciones Electroquímicas

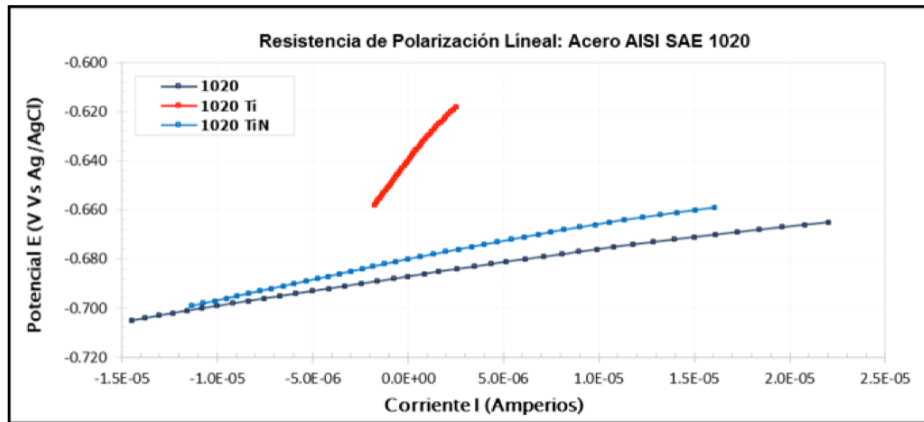
Los ensayos electroquímicos de LPR y Tafel fueron realizados en sustratos de acero AISI SAE 1020 y 1045 no implantados e implantados con iones de Ti y Ti+N después de estar inmersos en bacterias sulfato reductoras (BSR) durante 50 días. De acuerdo a lo anterior y con el propósito de predecir el comportamiento inicial del deterioro causado por la corrosión en las superficies implantadas se realizó la caracterización superficial en sustratos metálicos de acero AISI SAE 1020 y 1045 no implantados e implantados con iones de Ti mediante ensayos electroquímicos (LPR y Tafel) en solución de salmuera a cero horas de inmersión. Los resultados obtenidos muestran el buen comportamiento del acero al carbono modificado superficialmente con iones de Ti ante el fenómeno de la corrosión influenciado por salmuera en un orden de magnitud respecto a las superficies no modificadas (ver anexo A).

Las superficies de los sustratos de acero al carbono no implantados e implantados después de 50 días de inmersión en solución de salmuera fueron evaluados mediante las técnicas electroquímicas de LPR y Tafel, donde a partir de la gráfica de potencial en función de la corriente (tangente a la curva en el origen de la gráfica ( $\Delta E = 0$ ) según norma ASTM G59-97) se calcula el valor de la Resistencia de Polarización ( $R_p$ ). De acuerdo a lo anterior, en las figuras 3.4 y 3.5 reportan las curvas de Resistencia a la Polarización obtenidas en las superficies de los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045 no implantados e implantados con iones de titanio y titanio+nitrógeno.

En las figuras 3.4 y 3.5 se observa el desplazamiento del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ , cuando  $I = 0[A]$ ) a valores más electropositivos y la disminución de la corriente en los cupo-

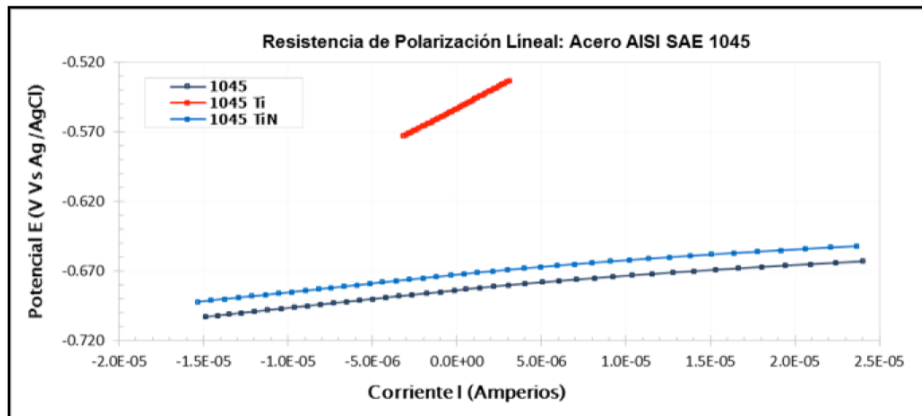
### 3.1 Caracterización superficial

Figura 3.4: Curvas de LPR obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1020 no implantados e implantados con iones de Ti y Ti+N después de 50 días de inmersión en solución de salmuera.



nes implantados con iones de Ti respecto al no implantado, lo cual indica una mayor resistencia a la transferencia de carga (resistencia de polarización), propiciando una menor pérdida de masa o velocidad de corrosión por efecto de la modificación superficial realizada con iones de Ti en los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045. En las superficies de los cupones implantados con iones de Ti+N se encontró que el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) al igual que la corriente presentaron un comportamiento similar al de las superficies sin implantar, en ese orden de ideas se puede considerar que la implantación de Ti+N presenta una mayor transferencia de carga en la interfase metal/solución en comparación con la implantada con Ti. En la tabla 3.6 y en la figura 3.6 se reportan los valores de  $R_p$  encontrados a partir de las curvas de LPR en los sustratos no modificados y modificados superficialmente.

Figura 3.5: Curvas de LPR obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1045 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de 50 días de inmersión en solución de salmuera.



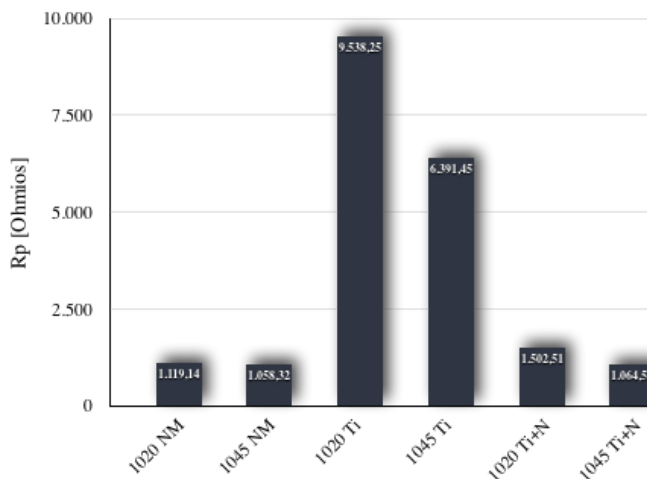
### 3.1 Caracterización superficial

Tipo Cupon	Rp promedio [Ohmios]
AISI SAE 1020 no modificado	1119,14
AISI SAE 1020 con Ti	9538,25
AISI SAE 1020 con Ti+N	1502,51
AISI SAE 1045 no modificado	1058,32
AISI SAE 1045 con Ti	6391,45
AISI SAE 1045 con Ti+N	1064,55

Tabla 3.6: Valores de Rp en los cupones después de la inmersión de 50 días en solución de salmuera.

Los ensayos electroquímicos realizados mediante la técnica de LPR en los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045 modificados y no modificados superficialmente con iones de titanio y titanio+nitrógeno después de 50 días de inmersión en solución de BSR se muestran en las figuras 3.7 y 3.8, donde se visualiza una baja resistencia a la transferencia de carga, propiciado aumento en la velocidad de corrosión.

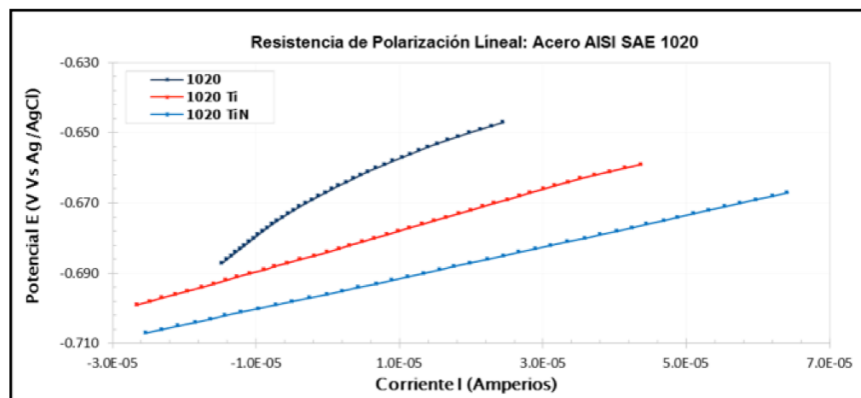
Figura 3.6: Valores de Rp en los cupones después de la inmersión de 50 días en solución de salmuera.



El comportamiento de las curvas de LPR reportado en las figuras 3.7 y 3.8 es inverso al acontecido las figuras 3.4 y 3.5 (LPR en cupones inmersos en salmuera), donde el potencial de corrosión en las superficies no implantadas, presentó valores más electropositivos en comparación con las superficies implantadas con Ti seguido de las de Ti+N, y los valores de Rp encontrados (ver tabla 3.7 y figura 3.9) son mayores en los sustratos implantados respecto a los no implantados, lo que significa que durante un proceso de modificación superficial con

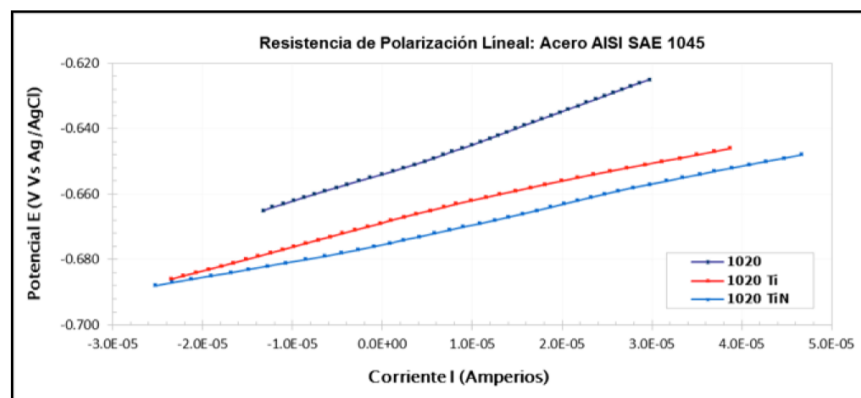
### 3.1 Caracterización superficial

Figura 3.7: Curvas de LPR obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1020 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución con BSR durante 50 días.



especies metálicas (en nuestro caso atmosfera de titanio) realizado en el reactor MOSMET, la implantación se encuentra afectada por la deposición generada por la descarga de arco eléctrico, luego se establece que la eficiencia de la implantación ionica depende de la optimización y control del proceso, el cual involucra varios parámetros experimentales que son fundamentales tales como la corriente de arco, tiempo de tratamiento, presión de descarga, entre otros.

Figura 3.8: Curvas de LPR obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1045 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución con BSR durante 50 días.

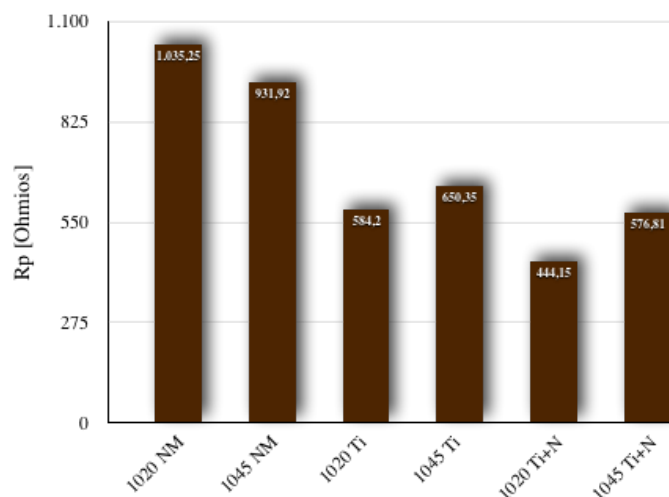


### 3.1 Caracterización superficial

Tipo Cupon	Rp promedio [Ohmios]
AISI SAE 1020 no modificado	1035,25
AISI SAE 1020 con Ti	584,20
AISI SAE 1020 con Ti+N	444,15
AISI SAE 1045 no modificado	931,92
AISI SAE 1045 con Ti	650,35
AISI SAE 1045 con Ti+N	576,81

Tabla 3.7: Valores de Rp en los cupones no implantados e implantados después de la inmersión de 50 días en solución de BSR.

Figura 3.9: Valores de Rp en los cupones después de la inmersión de 50 días en solución de BSR.



Los ensayos Tafel permiten predecir el comportamiento de la corrosión (velocidad de corrosión) en la superficie de un determinado material a través de las pendientes de las curvas, las cuales representan la porción de una línea recta en una curva de polarización; usualmente se encuentran a 50[mV] a partir del potencial de corrosión, cuando se encuentra en escala semilogarítmica (Potencial Vs Log Corriente) en términos de milivoltios por década de corriente, tal como se muestra en las figuras 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13) obtenidas de los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045 no implantados e implantados con iones de Ti y Ti+N después de estar inmersos durante 50 días en solución de salmuera y BSR.

En las figuras 3.10 y 3.11, se observa que el  $E_{corr}$  (potencial de corrosión) en las curvas correspondientes a los cupones implantados con Ti e inmersos durante 50 días en solución de salmuera se encuentra desplazado hacia valores más electropositivos y de menor corriente

### 3.1 Caracterización superficial

Figura 3.10: Curvas de Tafel obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1020 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución de salmuera durante 50 días.

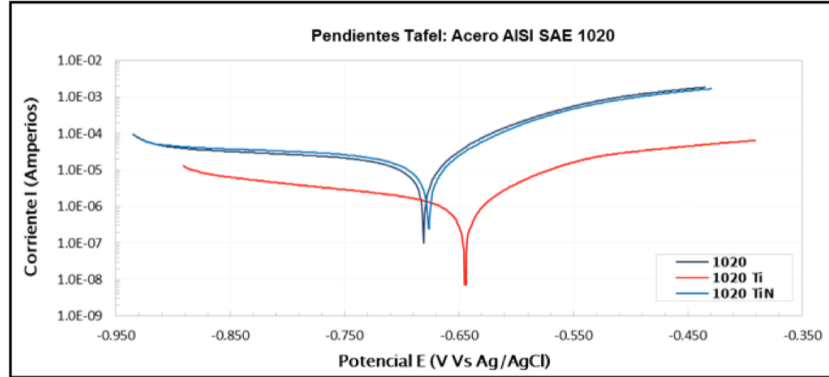
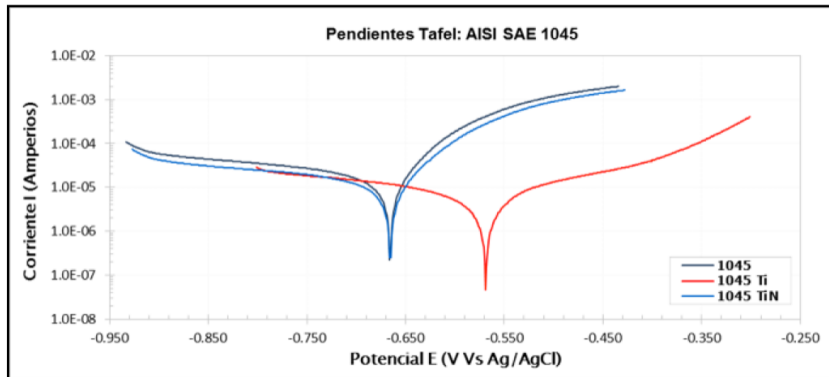


Figura 3.11: Curvas de Tafel obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1045 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución de salmuera durante 50 días.



respecto a las curvas obtenidas en las superficies implantadas con Ti+N y las no implantadas. Las figuras 3.12 y 3.13, corresponden a las curvas Tafel adquiridas en los cupones no implantados e implantados después de estar inmersos en solución de BSR durante 50 días, donde se percibe el desplazamiento del  $E_{corr}$  a valores más electronegativos y de mayor corriente, reflejando un aumento en la velocidad de corrosión, en las superficies implantadas respecto a las no implantadas.

Los valores de velocidad de corrosión en los cupones en acero AISI SAE 1020 y 1045 no implantados e implantados con iones de Ti y Ti+N se calcularon mediante el acondicionamiento previo del sistema en la determinación de las pendientes Tafel, el cual es el mismo que se empleó en los ensayos de LPR, donde los valores del potencial aplicado y corriente son registrados con el propósito de realizar la curva de polarización  $E$  vs  $\log(I)$ . Las pen-

### 3.1 Caracterización superficial

Figura 3.12: Curvas de Tafel obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1020 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución de BSR durante 50 días.

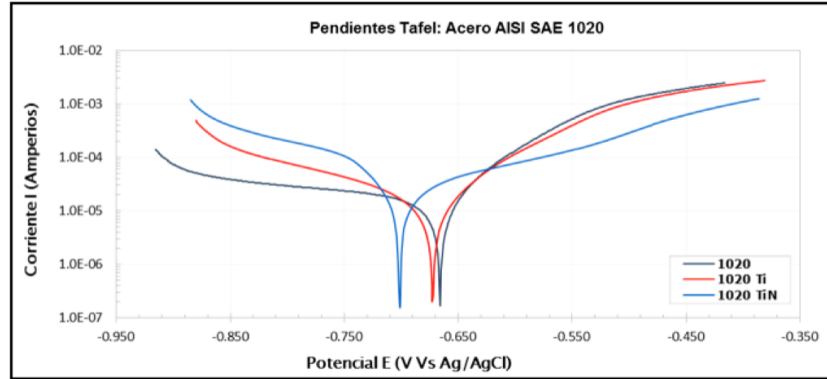
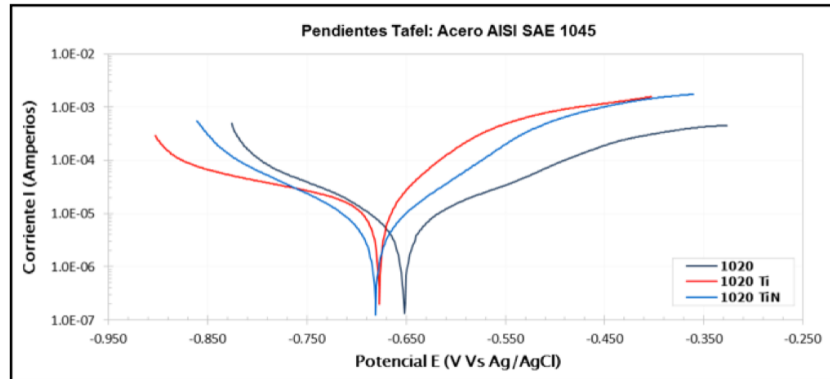


Figura 3.13: Curvas de Tafel obtenidas en cupones de acero AISI SAE 1045 no implantado e implantados con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión en solución de salmuera durante 50 días.



dientes Tafel anódicas y catódicas fueron trazadas a partir de  $\pm 150$  [mV] del  $E_{corr}$  según criterio establecido en las normas ASTM G3-99 y G59-97 [33, 34]. De acuerdo a lo anterior, la velocidad de corrosión se obtiene reemplazando los valores de  $R_p$  y pendientes Tafel en la ecuación 3.2 utilizada para encontrar la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) que posteriormente es sustituida en la ecuación 3.3.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)(R_p)A} \quad (3.2)$$

Donde:

$i_{corr}$  es la corriente de corrosión.

$\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes anódica y catódica.

### 3.1 Caracterización superficial

$R_p$  es la resistencia a la polarización.

$A$  es el área de la superficie del electrodo en contacto con el electrolito.

$$V_{corr}(mpy) = (0,13)(i_{corr}) \frac{W_e}{d} \quad (3.3)$$

Donde:

$V_{corr}(mpy)$  es la velocidad de corrosión en milipulgadas por año.

$i_{corr}$  es la corriente de corrosión.

$W_e$  es el equivalente electroquímico (peso molecular/número de electrones).

$d$  es la densidad del material de prueba.

En La tabla 3.8 y figura 3.14 se reporta los valores de velocidad y corriente de corrosión encontrados a partir de los ensayos electroquímicos Tafel en las superficies de los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045 no implantados e implantados con iones de Ti y Ti+N después de los 50 días de inmersión en solución de salmuera.

Tipo Cupon	Rp promedio [Ohmios]	$b_a$ [mV/dec]	$b_c$ [mV/dec]	$\beta$ [mV/dev]	$i_{corr}$ [ $\mu A/cm^2$ ]	$V_{corr}$ [mpy]
AISI SAE 1020 no modificado	1119,14	75,7	430	27,95	24,970	11,80
AISI SAE 1020 con Ti	9538,25	81,3	296	27,70	2,900	1,37
AISI SAE 1020 con Ti+N	1502,51	84,0	430	30,51	20,309	9,60
AISI SAE 1045 no modificado	1058,32	64,7	380	24,01	22,680	10,72
AISI SAE 1045 con Ti	6391,45	189,0	286	56,88	7,730	3,65
AISI SAE 1045 con Ti+N	1064,55	68,0	369	24,90	23,394	11,05

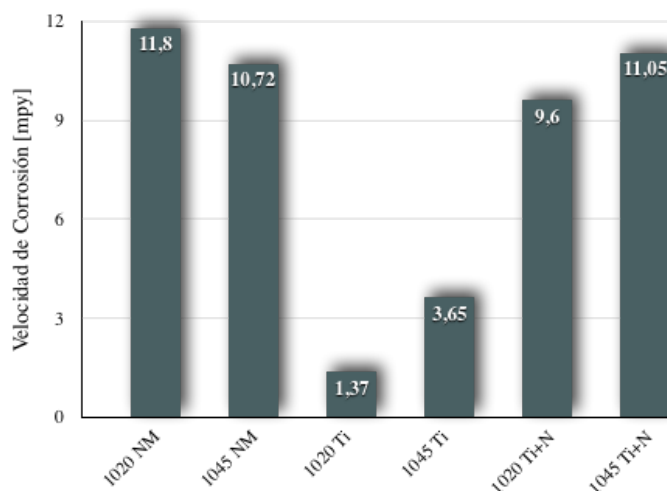
Tabla 3.8: Valores de velocidad de corrosión en los cupones no implantados e implantados después de la inmersión de 50 días en solución de salmuera.

El comportamiento de la velocidad de corrosión reflejado la figura 3.14, obtenida a partir de los datos reportados en la tabla 3.8, muestra que las superficies de acero AISI SAE 1020 y 1045 modificadas con iones de Ti presentarán la mayor resistencia a la corrosión influenciada por salmuera, donde el efecto causado por la implantación de Ti y Ti+N se percibe mejor en los cupones de acero AISI SAE 1020 respecto a los de acero AISI SAE 1045, teniendo en cuenta que los dos materiales tienen diferente composición química y propiedades mecánicas al igual que durante el proceso de modificación superficial, las especies de titanio causan una mayor protección en la superficie producto de la deposición formada por la gran cantidad de atmosfera (vapor de titanio) generada durante el encendido de la descarga de arco eléctrico. De acuerdo a lo anterior, se establece que los cupones de aceros AISI SAE 1020 y 1045 no implantados y que estuvieron inmersos durante 50 días en salmuera, presentaron una velocidad

### 3.1 Caracterización superficial

de corrosión mayor a 10,5[mpy], mientras que en los cupones del mismo acero implantados con titanio se observa una disminución considerable en la velocidad de corrosión, lo cual indica que la modificación superficial con titanio reduce la reacción del  $Fe$  a  $Fe^{+2}$ .

Figura 3.14: Valores de velocidad de corrosión en los cupones después de la inmersión de 50 días en solución de salmuera.



En la tabla 3.9 y figura 3.15 se reportan los valores y comportamiento de la velocidad de corrosión encontrado a partir de las curvas Tafel en los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045 no implantados e implantados con iones de Ti y Ti+N después de inmersos durante 50 días en BSR.

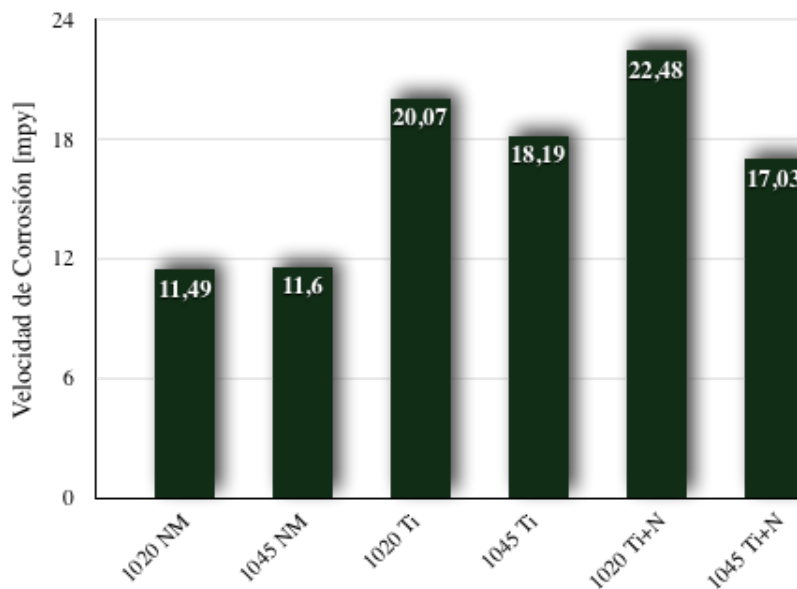
Tipo Cupon	Rp promedio [Ohmios]	$b_a$ [mV/dec]	$b_c$ [mV/dec]	$\beta$ [mV/dec]	$i_{corr}$ [ $\mu A/cm^2$ ]	$V_{corr}$ [mpy]
AISI SAE 1020 no modificado	1035,25	68,1	390,0	28,07	24,320	11,49
AISI SAE 1020 con Ti	584,20	83,5	181,0	25,87	42,470	20,07
AISI SAE 1020 con Ti+N	444,15	171,0	68,0	18,58	47,569	22,48
AISI SAE 1045 no modificado	931,92	138,0	85,2	22,87	24,540	11,60
AISI SAE 1045 con Ti	650,35	73,7	262,0	24,98	38,500	18,19
AISI SAE 1045 con Ti+N	576,81	85,0	110,0	20,79	36,049	17,03

Tabla 3.9: Valores de velocidad de corrosión en los cupones no implantados e implantados después de la inmersión de 50 días en solución de BSR.

Los valores de velocidad de corrosión encontrados después de los 50 días de inmersión en BSR (ver tabla 3.9 y figura 3.15) son mayores en los sustratos implantados respecto a

### 3.1 Caracterización superficial

Figura 3.15: Valores de velocidad de corrosión en los cupones después de la inmersión de 50 días en solución de BSR.



los no implantados, lo que significa que durante un proceso de modificación superficial con especies metálicas (en nuestro caso titanio) realizado en el reactor MOSMET, la implantación se encuentra afectada por la gran cantidad de vapor de titanio producido por la descarga de arco eléctrico, el cual se está depositando en la superficies de los cupones simultáneamente con los iones que se están implantando, los cuales son producidos por la descarga de alto voltaje, en ese orden de ideas se establece que la eficiencia de la implantación ionica de especies metálicas depende de la optimización y control de la descarga de arco eléctrico, la cual involucra parámetros fundamentales en el experimento tales como la corriente de arco, tiempo de tratamiento y presión de descarga.

La eficiencia de la implantación de iones de titanio como agente mitigador de corrosión fue calculada según la norma ASTM G170-06 [35] mediante la ecuación (3.4)

$$\%E\text{ficiencia} = \frac{V_{corrSMN} - V_{corrSI}}{V_{corrSMN}} \quad (3.4)$$

Donde:

$V_{corrSMN}$  es la velocidad de corrosión de las superficies no modificadas.

$V_{corrSI}$  es la velocidad de corrosión de las superficies implantadas.

En las tablas 3.10 y 3.11 se presentan los porcentajes de eficiencia obtenidos de los valores

### 3.1 Caracterización superficial

---

de velocidad de corrosión registrados en las superficies de los cupones de acero al carbono AISI SAE 1020 y 1045 no implantadas e implantadas con iones de Ti y Ti+N después de la inmersión de 50 días en solución de salmuera y BSR.

Tipo Cupon	$V_{corr}$ [mpy]	Eficiencia %
AISI SAE 1020 no modificado	11,80	N.A.
AISI SAE 1020 con Ti	1,37	88,34
AISI SAE 1020 con Ti+N	9,60	18,64
AISI SAE 1045 no modificado	10,72	N.A.
AISI SAE 1045 con Ti	3,65	65,95
AISI SAE 1045 con Ti+N	11,05	N.A.

Tabla 3.10: Eficiencia de la velocidad de corrosión en los cupones implantados respecto a los no implantados después de la inmersión de 50 días en solución de salmuera.

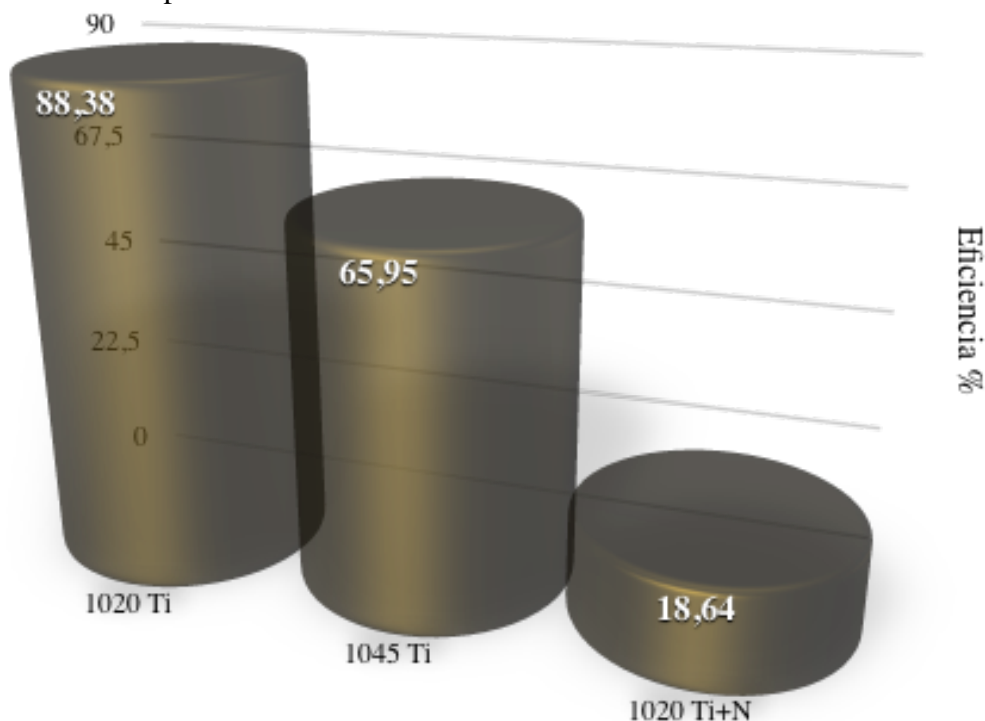
Tipo Cupon	$V_{corr}$ [mpy]	Eficiencia %
AISI SAE 1020 no modificado	11,49	N.A.
AISI SAE 1020 con Ti	20,07	N.A.
AISI SAE 1020 con Ti+N	22,48	N.A.
AISI SAE 1045 no modificado	11,60	N.A.
AISI SAE 1045 con Ti	18,19	N.A.
AISI SAE 1045 con Ti+N	17,03	N.A.

Tabla 3.11: Eficiencia de la velocidad de corrosión en los cupones implantados respecto a los no implantados después de la inmersión de 50 días en solución de BSR.

En la tabla 3.10 se observa una disminución del 88,38% y 65,95% de la velocidad de corrosión en los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045 implantados con iones de titanio y del 18,64% en los cupones de acero AISI SAE 1020 implantados con iones de Ti+N en comparación con las superficies no tratadas (ver figura 3.16), mientras que el valor registrado en el cupon AISI SAE 1045 implantado con iones de Ti+N en la tabla 3.11 y todos los valores reportados en la tabla 3.10 el porcentaje de eficiencia no aplica (N.A.), dado que los valores de velocidad de corrosión obtenidos fueron superiores en las superficies implantadas en comparación con la no implantadas porque el procedimiento de la modificación superficial realizado mediante descargas híbridas de alto voltaje y arco eléctrico a bajas presiones en el reactor MOSMET, no fue el más adecuado tal como se explico anteriormente (comportamiento de  $V_{corr}$  mostrado en las figuras 3.14 y 3.15).

### 3.1 Caracterización superficial

Figura 3.16: Eficiencia de la velocidad de corrosión en los cupones implantados respecto a los no implantados después de inmersos en salmuera.



#### 3.1.4. Mediciones Microscópicas

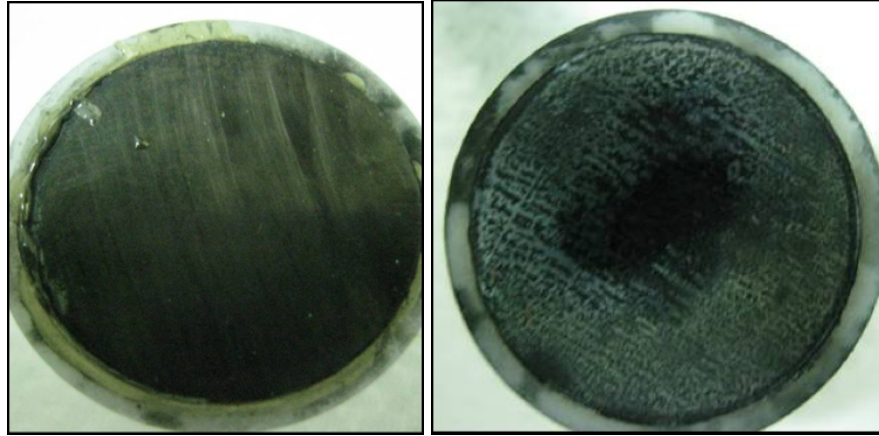
Las superficies de los cupones de acero al carbono AISI SAE 1020 y 1045 no implantados e implantados con iones de titanio y titanio+nitrógeno fueron evaluadas mediante las técnicas no destructivas (inspección visual y microscópicas) con el fin de determinar el daño superficial, la geometría de afectación, acabado superficial y las especies presentes después de los 50 días de inmersión en BSR.

La inspección visual realizada de forma directa en las superficies no implantadas e implantadas reportó la presencia de corrosión uniforme y localizada, sin evidencias de picaduras después de estar inmersas en solución de BSR durante 50 días (ver figura 3.17). Los cupones no implantados (ver figura 3.17(b)) respecto a los implantados (ver figuras 3.17(d) y (f)) muestran claramente el deterioro de la superficie y la presencia de una gran cantidad de productos de corrosión los cuales incrementaron considerablemente a medida que aumentó el tiempo de exposición en la solución influenciada por bacterias. De acuerdo a lo anterior, se puede suponer que el deterioro en la superficie no es significativo, por tal razón se realizaron las mediciones de morfología de los cupones mediante técnicas microscópicas.

### 3.1 Caracterización superficial

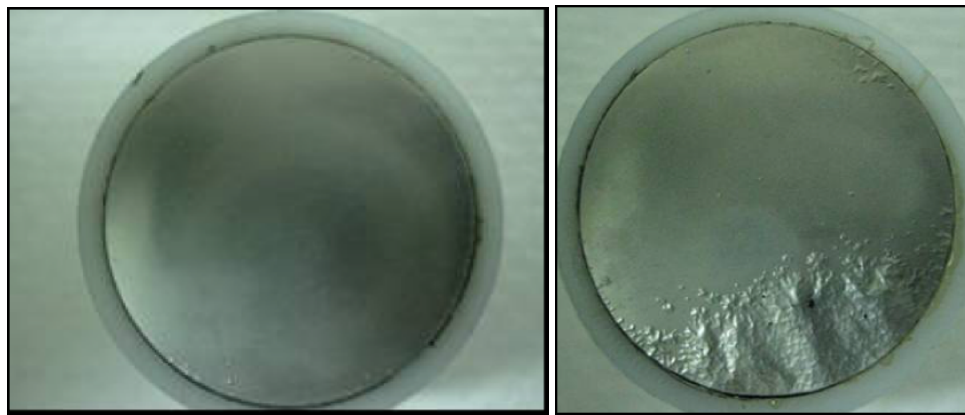
---

Figura 3.17: Superficie de los cupones de acero AISI SAE 1020 (a) no implantada, (c) implantada con Ti, (e) implantada con Ti+N y superficie (b) no implantada (d) implantada con Ti, (f) implantadas con Ti+N después de 50 días de inmersión en BSR.



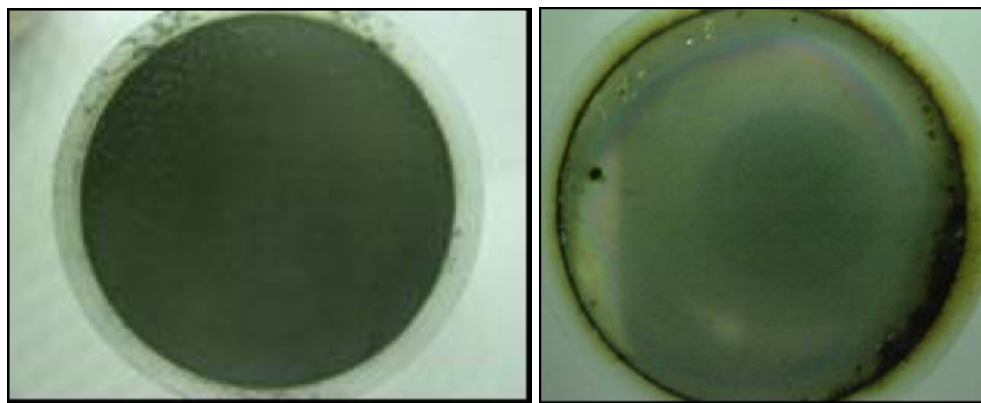
(a)

(b)



(c)

(d)



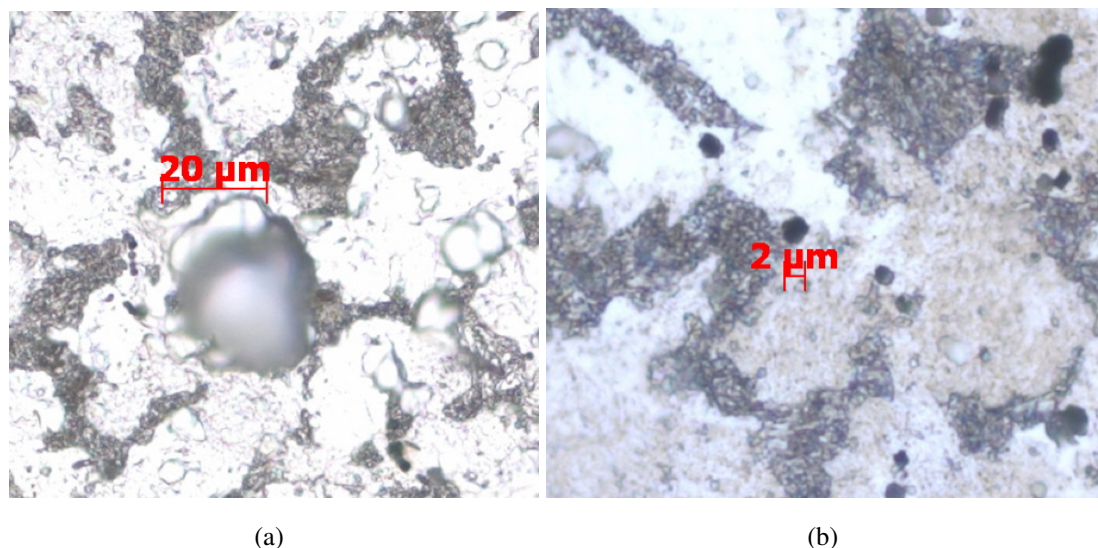
(e)

(f)

### 3.1 Caracterización superficial

Empleando un microscopio de campo brillante automatizado imagen 01M ZIISS, se cuantificó el daño en la superficie de los cupones implantados y no implantados. A continuación se mostraran las morfologías de daño en las superficies de los cupones de acero al carbono AISI SAE 1020 después de expuestos durante 50 días a corrosión influenciada por BSR. En la figura 3.18 se muestran las picaduras con diámetros del orden 2 micras y profundidades de aproximadamente 3 micras en un área analizada de  $142 \times 106 [\mu^2]$  en las superficies implantadas (ver figura 3.18(b)) y diámetros entre 15 y 30  $[\mu]$  con profundidades de 8 a 15  $[\mu]$  en un área analizada de  $284 \times 212 [\mu^2]$  en las superficies no implantadas (ver figura 3.18(a)). En ese orden de ideas se establece que la técnica 3DII de especies metálicas (titanio) minimiza del daño superficial producido por los microorganismos sulfatos reductores en los cupones de acero AISI SAE 1020, cuantificando picaduras del orden del 0,003  $[mm]$  respecto a las probetas no implantados, las cuales reportan picaduras del orden de los 0,03  $[mm]$  (ver anexo B y C).

Figura 3.18: Morfología del cupon de acero AISI SAE 1020 (a) no implantado e (b) implantado después de 50 días de inmersión en BSR.



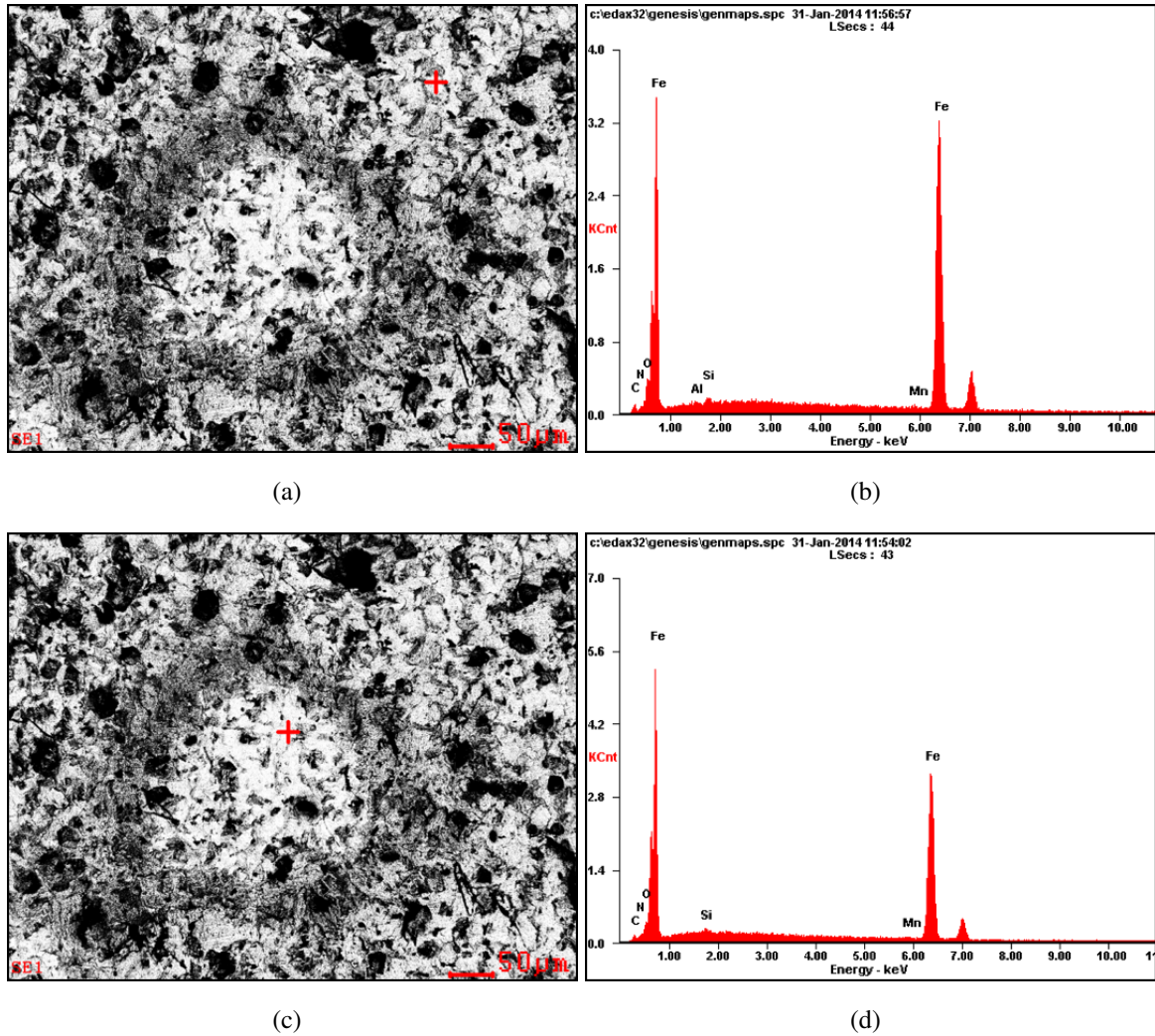
Las figuras 3.19, 3.21, 3.23, 3.20, 3.22 y 3.24 muestran los resultados obtenidos de la caracterización superficial realizada mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersa (EDS) en los cupones de acero al carbono AISI SAE 1020 y 1045 no implantados e implantados con iones de Ti y Ti+N después de estar inmersos durante 50 días en solución de BSR.

En la figuras 3.19 y 3.20 se presentan las micrografías con la region identificada ((a) y

### 3.1 Caracterización superficial

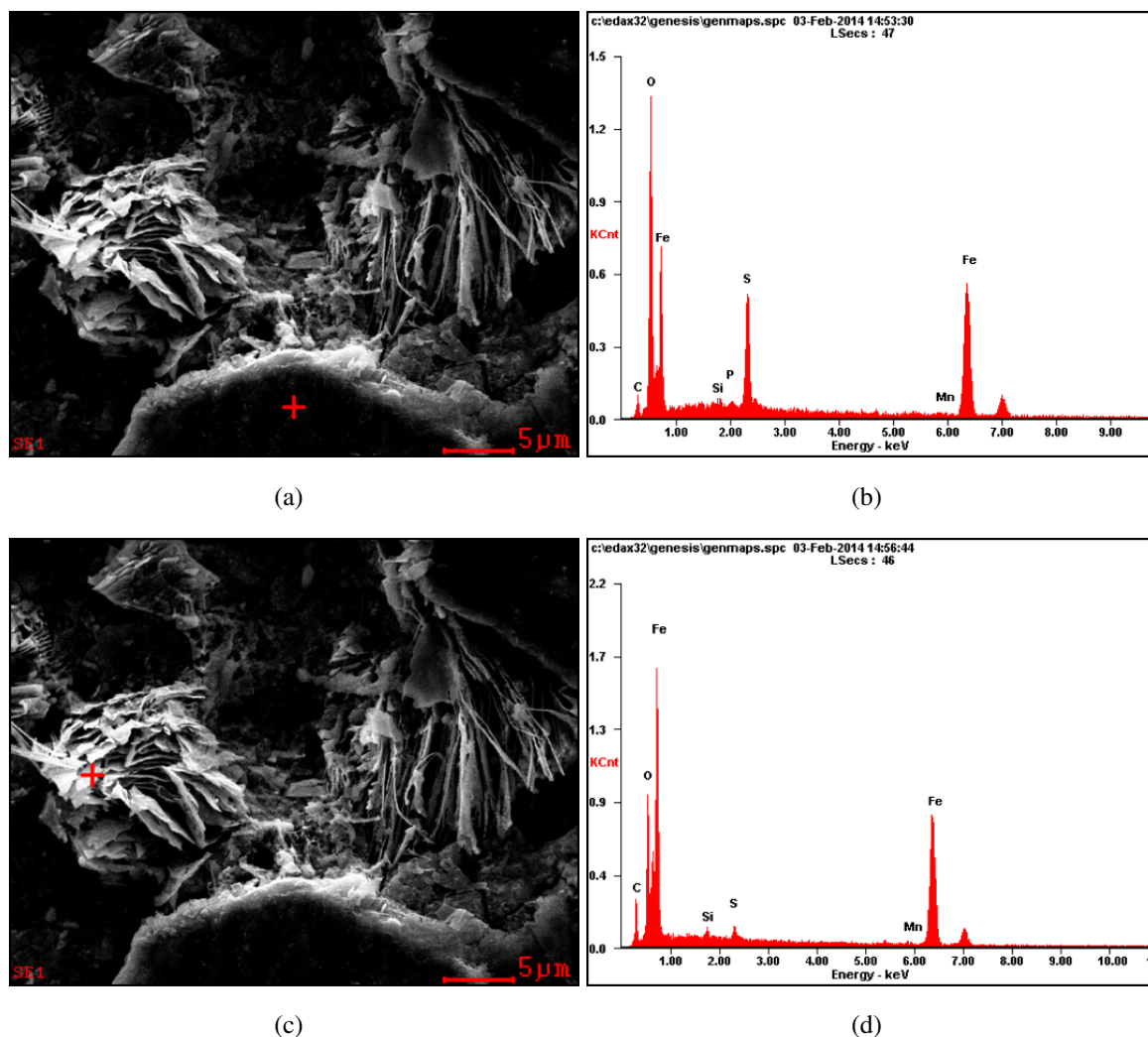
(c)) de donde se adquirieron los espectros puntuales de composición EDS ((b) y (d)) en las superficies de los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045 no implantados después de los 50 días de inmersión en solución de BSR. En los espectros se aprecian los elementos químicos que son predominantes y característicos en los aceros al carbono.

Figura 3.19: (a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1020 no implantado, (b) y (d) Espectro composición superficie no implantado.



### 3.1 Caracterización superficial

Figura 3.20: (a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1045 no implantado, (b) y (d) Espectro composición superficie no implantado.

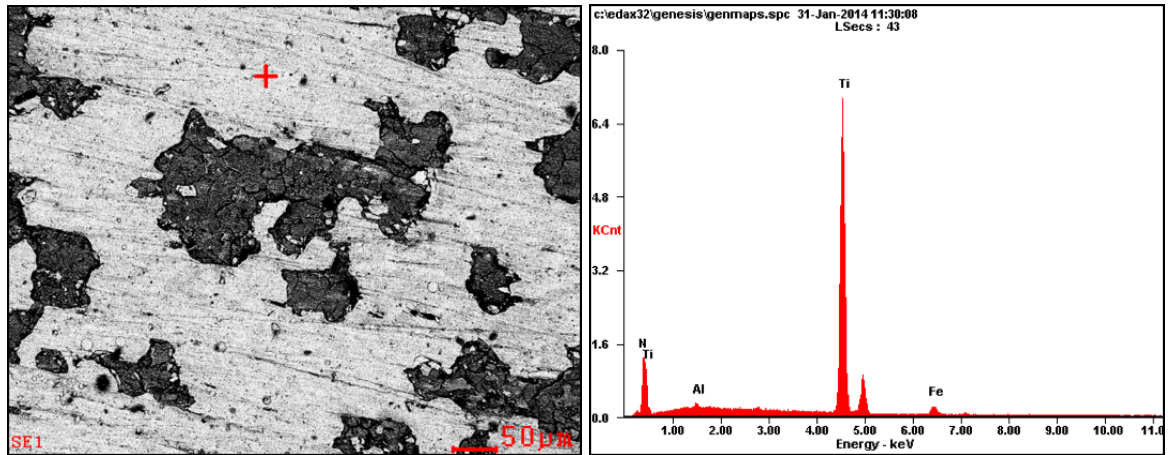


En la figuras 3.21 y 3.22 se presentan las micrografias con la region identificada ((a) y (c)) de donde se adquirieron los espectros puntuales de composición elemental EDS ((b) y (d)) obtenidos en las superficies de los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045 implantados con iones de Ti después de estar inmersos durante 50 días en solución de BSR. Los espectro (B) respotados en las figuras 3.21 y 3.21 identifican la presencia de alto contenido de Ti y bajo contenido de Fe, mientras que en las figuras 3.21(d) y 3.21(d) se observan regiones donde predominan las concentraciones de oxígeno e hierro, corroborando los altos valores de velocidad de corrosión obtenidos de los ensayos electroquímicos por la formación de celdas de corrosión galvánica entre el Ti y el Fe, aumentando el área expuesta y a su vez la corriente

### 3.1 Caracterización superficial

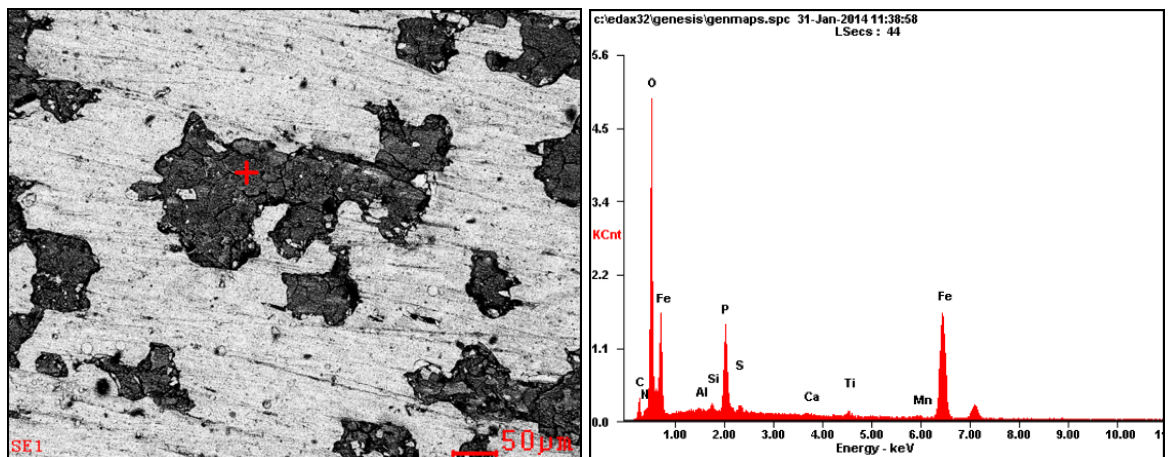
de corrosión.

Figura 3.21: (a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1020 implantado con Ti, (b) y (d) Espectro composición superficie cupon implantado.



(a)

(b)

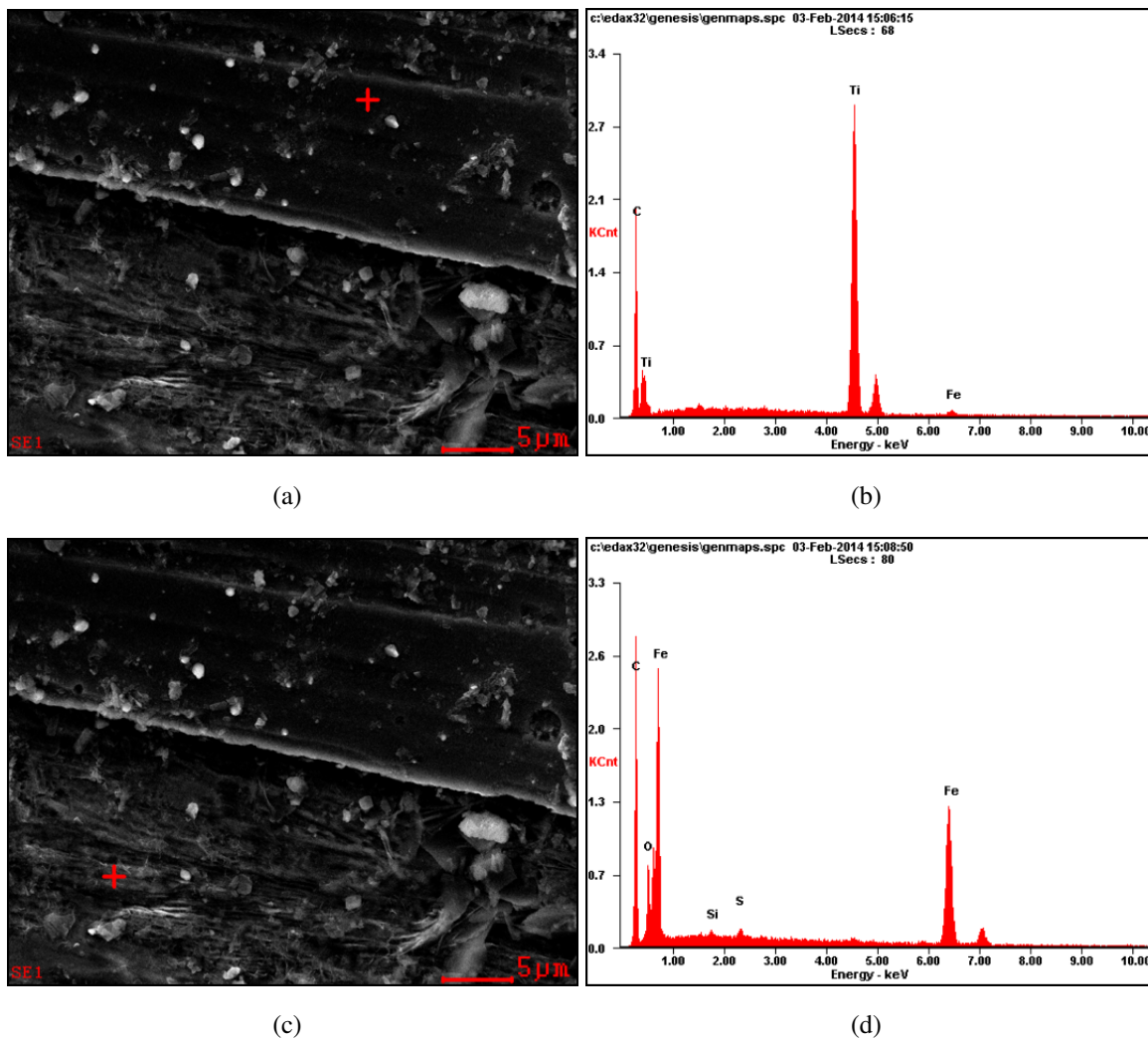


(c)

(d)

### 3.1 Caracterización superficial

Figura 3.22: (a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1045 implantado con Ti, (b) y (d) Espectro composición superficie cupon implantado.

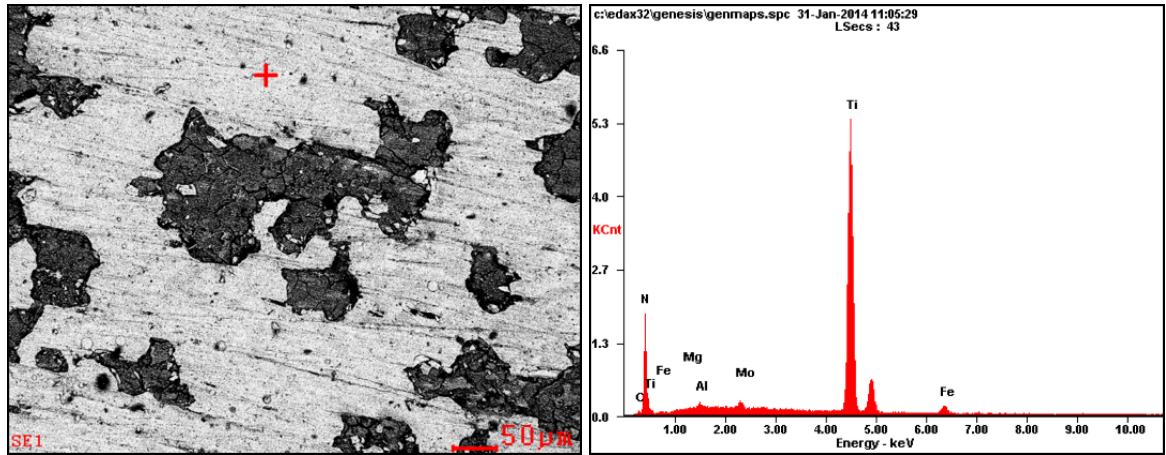


El comportamiento presentado en las superficies de los cupones de acero AISI SAE 1020 y 1045 implantados con iones de Ti+N después de los 50 días de inmersión en solución de BSR (ver figuras 3.23 y 3.24) es similar al registrado por las superficies modificadas con iones de Ti, donde las micrografías (a) y (C) en las figuras 3.23 y 3.24 muestran las morfologías de las superficies y los espectros puntuales de composición elemental (b) reportados en las figuras 3.23 y 3.23 identifican la presencia de alto contenido de Ti y bajo contenido de Fe, mientras que en los espectros puntales de EDS en las figuras 3.23(d) y 3.23(d) se observan altas concentraciones de oxígeno e hierro, confirmando el deterioro irregular causado por la acción enzimática de las BSR, las cuales son las responsables del incremento de la veloci-

### 3.1 Caracterización superficial

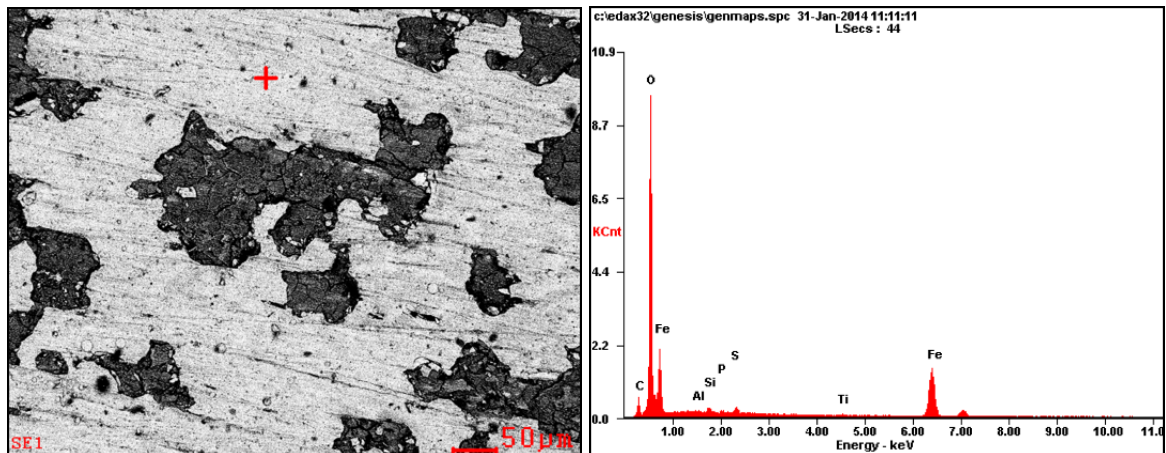
dad de corrosión producto de la formación de zonas anódicas y celdas de corrosión por la presencia de pares galvánicos entre el Ti y Fe.

Figura 3.23: (a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1020 implantado con Ti+N, (b) y (d) Espectro composición superficie cupon implantado.



(a)

(b)

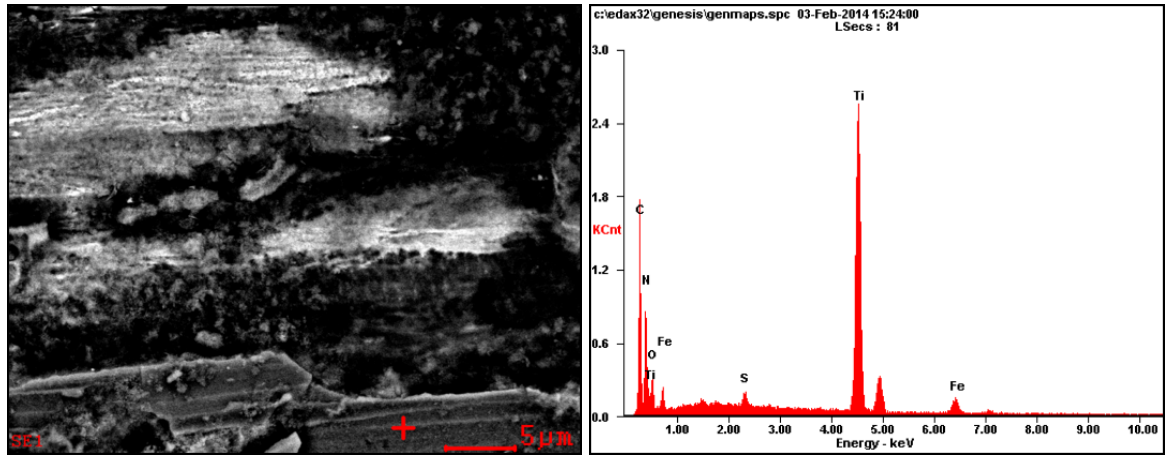


(c)

(d)

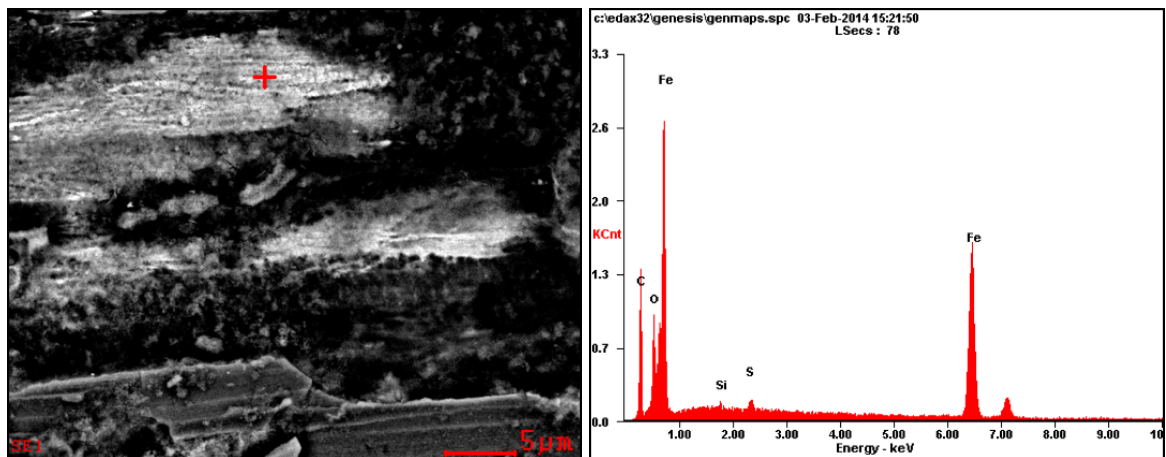
### 3.1 Caracterización superficial

Figura 3.24: (a) y (C) Superficie cupon de acero AISI SAE 1045 implantado con Ti+N, (b) y (d) Espectro composición superficie cupon implantado.



(a)

(b)



(c)

(d)

# Capítulo 4

## CONCLUSIONES

1. Las muestras tratadas mostraron un mejor desempeño frente a corrosión fisicoquímica ( superior al 65 %) que frente a corrosión microbiológica (del orden de 29 %), en muestras expuestas durante 50 días de ensayo, lo anterior fue debido a la depolarización anódica-catódica producto de la presencia de bacterias.
2. El tratamiento 3DII registró mayor eficiencia en la protección contra corrosión fisicoquímica y microbiológica en especímenes con mayor rugosidad.
3. Se presentó desprendimiento parcial de las especies depositadas en todos los especímenes debido a la mala adherencia lograda por la alta velocidad de deposición frente a la baja velocidad de implantación así mismo por la temperatura del sustrato y su rugosidad.
4. Las técnicas electroquímicas muestran que el tratamiento 3DII protege las superficies siempre y cuando se logre una excelente adherencia de la película.
5. En el experimento no se presentó formación de biofilm y su medida por técnicas electroquímicas fue parcial debido al desprendimiento de las especies depositadas.

# Capítulo 5

## RECOMENDACIONES

1. Continuar con el estudio de la corrosión influenciada por microorganismos en superficies de acero al carbono modificadas mediante 3DII, con el propósito de implementar su aplicación en problemáticas industriales específicas.
2. Se recomienda el estudio para encontrar las condiciones óptimas del proceso, teniendo en cuenta que la eficiencia de la implantación iónica de especies metálicas depende de un balance entre la temperatura del sustrato y control de la descarga de arco eléctrico, la cual involucra parámetros fundamentales en el experimento tales como la corriente de arco, tiempo de tratamiento y presión de la descarga.
3. Una vez se obtiene los parámetros óptimos de la descarga se propone realizar estudios sobre la influencia del acabado superficial contra la adherencia de especies depositadas.
4. Realizar un estudio que permita obtener correspondencia entre las medidas de adherencia y los espesores de película.
5. Realizar un estudio que permita cuantificar las dosis implantadas por especie contra el crecimiento de especies depositadas.
6. Analizar mediante ensayos de permeación de hidrógeno el desempeño de la superficie modificada con especies metálicas y no metálicas generadas por medio de descargas híbridas pulsadas de alto voltaje y arco eléctrico a bajas presiones.

# BIBLIOGRAFÍA

ASTM G3-99, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.

Arroyave C., et. Al., 1997, Corrosion problems and their incidence on Colombian economy, Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia, Proc. 10th Asia Pacific Corrosion Control Conference, Bali, Indonesia, 27-31 October, Paper 12.1/6.

Bardal E., 2004, Corrosion and Protection, (London: Springer-Verlag Ltd). Buck E., G. C. Maddux and R. L. Sullivan, 1996, Internal corrosion cost impact study-united states natural gas exploration and production industry, GRI-96/0056 document N. 96-1466, Gas Research Institute.

C. E. Lyman, D. E. Newbury, J. I. Goldstein, D. B. Williams, A. D. Romig, 1996, Scanning electron microscopy, X Ray microanalysis and analytical electron microscopy: A laboratory workbook, Plenum Press.

D. M. Mattox, 1982, Adhesion and Surface Preparation, Cap. 3 Deposition technologies for films and coatings, (New York: Noyes Publications, Park Ridge).

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

Dulcé Moreno, Hector Jaime, 2002, Implantación iónica tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del dispositivo Júpiter. Tesis Doctoral, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

Hernán Alfonso Garnica, Ely Dannier Valbuena Niño y Valeriy Dugar-Zhabon, 2011, Tecnología del plasma aplicada a problemáticas en el sector hidrocarburos en colombia, Revista Iteckne.

Hutchings R A, 1994, Review of recent developments in ion implantation for metallurgical application: La implantación iónica surge como herramienta para mejorar la resistencia al

## BIBLIOGRAFÍA

---

desgaste y a la corrosión de los metales y aleaciones (materiales de ingeniería).

Khvesyuk V. I., Tsygankov P. A., 1997, The use a high-Voltage discharge at ion pressure for 3D ion implantation, *Surface and Coatings Technology*, No 96, p 68-74.

Muthukumaran V., 2010, Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel, *Materials and desing technology*.

Pund B. G., 1998, Gap analysis of the pipeline research committee international (PRCI), Research Program on Internal Corrosion, Topical Report SF26363.000/AOTO/1198/BO02, Gas Research Institute.

Rodríguez, eat. al., 1998, Presente y futuro de la implantación iónica, se describe la naturaleza, características, ventajas y desventajas de los tratamientos de superficie por implantación iónica; además el actual estado de desarrollo de esta tecnología, sus aplicaciones y las previsiones de su evolución en los próximos años.

R. Vazquez-Duhalt, R. Quintero-Ramirez, 2004, *Petroleum Biotechnology Developments and perspectives*, cap 7, edit Elsevier.

Silva, M., 2004, Estudio de la implantación iónica Tridimensional (3DII) en descargas a baja presión pulsadas como protección de aceros a la permeación de hidrógeno. Tesis de Magíster. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

V. Niño Ely Dannier, 2004 Comportamiento del Acero AISI-SAE 4140 Implantado con Iones de Nitrógeno en Ambientes Hidrogenado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

Zuo R.; Ornek D., Syrett B.C., Greenang R.M., Hsu C.H., Mansfeld F.B. and Wood T.K., 2004, Inhibiting mild steel corrosion from sulfate - reducing bacteria using antimicrobial-producing bio films in three-mile-island process water, *Appl. Microbiological, Biotechnology*, 64, p 275-283.

# Referencias Bibliográficas

- [1] Dougar V., J. Dulcé, P.A. Tsygankov, 2002, High voltage pulse discharge for ion treatment of metals, *Rev. Sci. Instr.*, Vol. 73, No. 2, p 828-830.
- [2] Dulcé Moreno, Hector Jaime, 2002, Implantación iónica tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del dispositivo Júpiter. Tesis Doctoral, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [3] Dougar V., J Castro, J. Dulcé, P. A. Tsygankov, 1999, Device JUPITER for ion implantation, *Revista Colombiana de Física*, Vol. 31, No. 2, p 181-184. ISSN 0120-2650.
- [4] Valbuena Ely Dannier, 2007, Caracterización del acero AISI SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [5] C.I.C.,2003, Medición bacterial en el sistema de manejo de agua de inyección bp-CPF Cusiana, Informe Final para bp Exploration Colombia.
- [6] Garnica Hernán, Valbuena Ely, Valery Zhabon. 2011, Tecnología del plasma aplicada a Problemáticas del sector hidrocarburos, *Revista Iteckne fasc.1* p 37-41.
- [7] R. Vazquez-Duhalt, R. Quintero-Ramirez, 2004, *Petroleum Biotechnology Developments and perspectives*, cap 7, edit Elsevier.
- [8] Arroyave C., et. Al., 1997, Corrosion problems and their incidence on Colombian economy, Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia, Proc. 10th Asia Pacific Corrosion Control Conference, Bali, Indonesia, 27-31 October, Paper 12.1/6.
- [9] Srivastava V., 1992, Environmental science and technology center - biotechnology for gas operation, GTI.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [10] Buck E., G. C. Maddux and R. L. Sullivan, 1996, Internal corrosion cost impact study- United States natural gas exploration and production industry, GRI-96/0056 document N. 96-1466, Gas Research Institute.
- [11] Zuo R.; Ornek D., Syrett B.C., Greenang R.M., Hsu C.H., Mansfeld F.B. and Wood T.K., 2004, Inhibiting mild steel corrosion from sulfate - reducing bacteria using antimicrobial-producing bio films in three-mile-island process water, *Appl. Microbiological, Biotechnology*, 64, p 275-283.
- [12] Rodríguez, eat. al., 1998, Presente y futuro de la implantación iónica, se describe la naturaleza, características, ventajas y desventajas de los tratamientos de superficie por implantación iónica; además el actual estado de desarrollo de esta tecnología, sus aplicaciones y las previsiones de su evolución en los próximos años.
- [13] Hutchings R A, 1994, Review of recent developments in ion implantation for metallurgical application: La implantación iónica surge como herramienta para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de los metales y aleaciones (materiales de ingeniería).
- [14] Muthukumaran V., 2010, Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel, *Materials and desing technology*.
- [15] Ely Dannier V. Niño, Deicy Viviana Salinas, Darío Y. Peña y Luisa fernanda Chinchilla, 2011, Modificación superficial de un acero AISI SAE 1045 mediante la implantación de iones de nitrógeno y titanio, *Revista Iteckne*.
- [16] Silva, M., 2004, Estudio de la implantación iónica Tridimensional (3DII) en descargas a baja presión pulsadas como protección de aceros a la permeación de hidrógeno. Tesis de Magíster. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [17] Khvesyuk V. I., Tsygankov P. A., 1997, The use a high-Voltage discharge at ion pressure for 3D ion implantation, *Surface and Coatings Technology*, No 96, p 68-74.
- [18] Ely D. V. Niño, Hector J. Dulcé, V Dugar Zhabon, P Tsygankov y F. F. Parada, 2011, Estudios de haces electrónicos en la descarga de alto voltaje a bajas presiones, *Revista Científica Puente*, V. 5, fasc. 2, p 21-26.
- [19] Hernán Alfonso Garnica, Ely Dannier Valbuena Niño y Valeriy Dugar-Zhabon, 2011, Tecnología del plasma aplicada a problemáticas en el sector hidrocarburos en colombia, *Revista Iteckne*.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [20] Lara Ortiz Laura, 2010, Efecto de la temperatura en la deposición y caracterización de películas delgadas de TiN sobre acero H13 obtenidas por evaporación catódica de plasma, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [21] D. M. Mattox, 1982, Adhesion and Surface Preparation, Cap. 3 Deposition technologies for films and coatings, (New York: Noyes Publications, Park Ridge).
- [22] V. Niño Ely Dannier, 2004 Comportamiento del Acero AISI-SAE 4140 Implantado con Iones de Nitrógeno en Ambientes Hidrogenado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [23] Buck E., G. C. Maddux and R. L. Sullivan, 1996, Internal corrosion cost impact study- united states natural gas exploration and production industry, GRI-96/0056 document N. 96-1466, Gas Research Institute.
- [24] Pund B. G., 1998, Gap analysis of the pipeline research committee international (PRCI), Research Program on Internal Corrosion, Topical Report SF26363.000/AOTO/1198/BO02, Gas Research Institute.
- [25] Srivastava V., 1992, Environmental science and technology center-biotechnology for gas operation, GTI.
- [26] ASTM G31-04, Practice for Laboratory Immersion Corrosion testing of Metals.
- [27] ASTM G3-99, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- [28] Madigan, Martinko, Parker, Brock, 2004, Biología de los Microorganismos, 13a Ed.
- [29] Bardal E., 2004, Corrosion and Protection, (London: Springer-Verlag Ltd).
- [30] Revie R. W, Uhlig H. H., 2008, Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering, (New Jersey: John Wiley and Sons Inc.)
- [31] C. E. Lyman, D. E. Newbury, J. I. Goldstein, D. B. Williams, A. D. Romig, 1996, Scanning electron microscopy, X Ray microanalysis and analytical electron microscopy: A laboratory workbook, Plenum Press.
- [32] R. Vazquez-Duhalt, R. Quintero-Ramirez, 2004, Petroleum biotechnology developments and perspectives. cap 7. edit Elsevier.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

- [33] ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- [34] ASTM G3-99, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- [35] ASTM G3-99, Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors.

# **ANEXOS**

# **A new method for surface modifications of carbon steels and alloys**

## A New Method for Surface Modifications of Carbon Steels and Alloys

Valeriy Dondokovich Dugar-Zhabon<sup>1</sup>, Hector Jaime Dulcé Moreno<sup>2</sup>,

Hernán Alfonso Garnica Villamizar<sup>3</sup>, Ely Dannier Valbuena Niño<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Plasma Physics and Technology Group – FITEK, Universidad Industrial de Santander,  
A.A. 678, Bucaramanga, Santander, Colombia

<sup>2</sup>Investigation in Ceramics Technology Group – GITEC, Universidad Francisco de Paula Santander,  
A.A. 1055, Cúcuta, Norte de Santander, Colombia

<sup>3</sup>Investigation Corporation for Corrosion – CIC, Piedecuesta, Santander, Colombia

<sup>4</sup>Investigation in Plasma Technology Group – GINTEP, Universidad Pontificia Bolivariana,  
A.A. 2932, Bucaramanga, Santander, Colombia

Received: March 15, 2011; Revised: July 3, 2012

A three-dimensional treatment method involving implantation of ions into solids immersed in a high voltage pulse discharge ignited on the left-hand-branch of the Paschen curve was elaborated about fifteen years ago. This method, named 3DII for short, has been used in the equipment JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) for practical purposes. Hereafter, the need for better means to improve the metal surface protection against aggressive media prompted an elaboration of the MOSMET concept which is based on a hybrid treatment involving the processes of implantation and deposition. It is significant that the processes can be set into action simultaneously or separately. In this article, the conditions of hybrid treatment of AISI SAE 1010, 1020 y 1045 carbon steels, their subsequent electrochemical diagnostics and corrosion test results are described. The corrosion rate of the samples treated by titanium hybrid discharge is found approximately an order of magnitude smaller as compared to the non-treated samples.

**Keywords:** high-voltage discharge, electric arc, titanium surface treatment

### 1. Introduction

As of now, there is a strong trend towards the implementation of gas discharges to treat solids in order to enhance their resistance to corrosion processes. In this area, we have started with the gas ion implantation study<sup>1,4</sup>. The implantation is performed through high voltage pulse discharges ignited in the JUPITER reactor which is set up in Plasma Physics Laboratory at the Universidad Industrial de Santander (Colombia). In order to implant metal ions, the JUPITER reactor was supplemented by an arc vaporizing equipment. This modified reactor is named MOSMET<sup>5</sup>. It is significant that the MOSMET reactor permits not only to deposit metal vapor or molecules (such as TiN<sub>x</sub>) on the surface through the arc discharge or the ion implantation through the high voltage discharge but also to give a hybrid treatment which is realized at simultaneous functioning of the electric arc discharge and the high voltage discharge related to the left branch of the Paschen curve<sup>6,7</sup>.

The hybrid treatment of metals which modifies the structure of their surface and sub-surface layers can improve such characteristics as the surface microhardness and resistance to corrosion including resistance to corrosion produced by biologic species<sup>8,9</sup>. The surface treatment technologies based on the hybrid discharge can successfully be applied in the petrochemical industry, medicine industry, electronics and material sciences. A brief description of the MOSMET facility and the hybrid treatment effect on the

corrosion resistance of AISI SAE 1010, 1020, and 1045 steel types are given below.

### 2. Experimental Setup

The MOSMET reactor is in fact the JUPITER reactor supplemented with an electric arc discharge system, which makes it possible to treat metal samples in gas discharges or metal vapor discharges, or by mixed metal vapor - gas discharges.

The general set-up of the MOSMET equipment is presented in Figure 1 (the left hand side). The right hand side on Figure 1 shows the electric scheme of the arc equipment and its position in the reactor chamber with the dimensions of 80 × 70 × 70 cm<sup>3</sup>. The high voltage (HV) rectangular pulses elaborated by an electronic device, which is based on a high voltage pulse transformer, are imposed across the HV cathode (see Figure 1, the left hand side). The arc cathode and the HV cathode are set on the opposite sides of the chamber in order to create favorable conditions to the arc discharge metal ions to be implanted into the metal samples arranged on the HV cathode surface through the electric contact with it. The cathode separation is as long as 35 cm. The arc and HV equipments are electrically isolated despite the fact that the chamber walls serve as the anode in both schemes. By this expedient the arc discharge and HV discharge are operated independently without mutual perturbation, thus permitting to ignite either an

\*e-mail: ely.valbuena@upb.edu.co

arc discharge or an HV discharge, or both simultaneously. The latter case presents a hybrid discharge which provides a hybrid surface treatment. The chemical composition of the gas-vapor media in the chamber after and during the treatment processes is controlled by a mass-spectrometer HPQ2. The cathodes are water cooled, and their surface temperatures are measured through a sapphire window with an EIR-350 infrared thermometer.

### 2.1. Coupon samples

The samples used for hybrid treatment and the subsequent electrochemical testing are made of AISI SAE 1010, 1020 and 1045 steels as coupons of a rectangular form of  $2.54 \times 1.27$  cm. The coupons are polished with 600 emery papers to make their surfaces clean and uniform and the preparation degree suits the SSPC-SP (white metal) which is specified by the ASTM G1-033 standard.

The hybrid treatment is realized through the imposition of 10 kV pulses of 0.25 ms duration at 30 Hz repetition frequency on the arc plasma. The hybrid treatment time is limited by 10 minutes. The titanium deposition rate on the sample surface depends on the distance between the arc cathode and the sample, the arc current magnitude and the solenoid magnetic field have control of the arc discharge. With the arc current of 150 kA, the measured Ti deposition rate is 1.5 nm/s which gives the Ti layer thickness a value of 6  $\mu\text{m}$ . In the hybrid discharge, the implantation of ions

occurs simultaneously with the deposition process. The ion implantation into the sample body is effective only during the first seconds or so. After this period of time the ions get implanted not into the sample body but into the deposited layer. The depth distribution of the implanted ions is obtained by using SIMS CAMECA equipment and TRIM code simulations<sup>10</sup>. It is found that the density of the implanted titanium atoms reaches its maximum at a depth of 5.8 nm from the sample surface and then it gradually decreases up to the depth 20 nm. This is how a very thin subsurface layer system steel-Ti atoms is created, which washes away the substrate-layer interface and weakens the adhesion problem.

### 2.2. Electrochemical parameters tests

A change in the corrosion resistance of the steel coupons subjected to the titanium hybrid treatment is evaluated. To accelerate the physics-chemical corrosion processes, the treated and non-treated coupons are exposed to the standard 0.3% sodium chloride brine. The performance evaluation of the hybrid treatment as corrosion mitigation measure is carried out using the Tafel and linear polarization resistance (LPR) methods. The polarization and the Tafel curves are obtained with the help of an impedance measurement unit IM6 of Zahnder Electric. The standard parameters of the electrochemical tests for the Tafel curves are presented in Table 1.

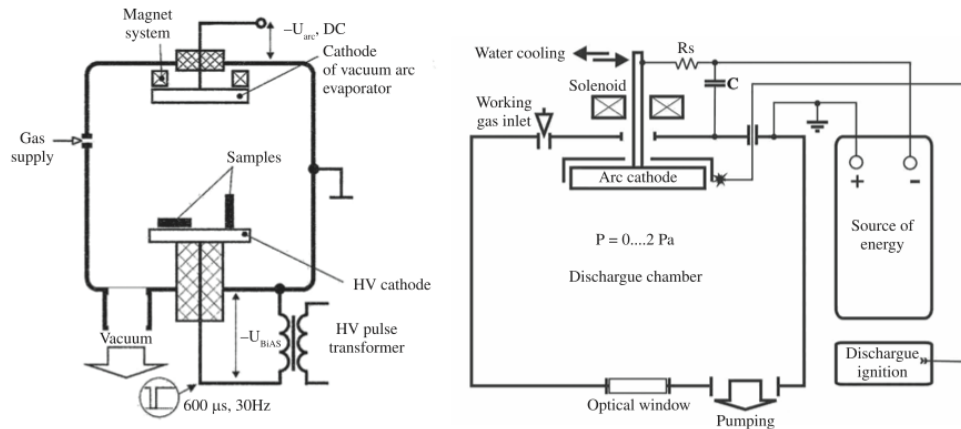


Figure 1. MOSMET chamber layout (left hand side) and the arc equipment electric scheme (right hand side).

Table 1. Electrochemical parameters test.

LRP voltage range	$\pm 20$ mV at a rate of 200 $\mu\text{V}/\text{seg}$
Tafel curve voltage range	$\pm 250$ mV at a rate of 200 $\mu\text{V}/\text{seg}$
Electrode material	API 5LX42 carbon steel
Reference electrode	Ag/AgCl
Auxiliary electrode material	Platinum
CO <sub>2</sub> partial pressure	1 bar (downstream pressure)
Gas flow	<10 SFCH
Temperature	30 °C
Electrolyte	Sodium chloride brine
Volume/area relation	30 mL.cm <sup>-2</sup> in accordance with ASTM G111-97 standard

### 3. Results

#### 3.1. Linear polarization resistance

To monitor the corrosion rate in a 3% aqueous solution, the effective linear polarization method is applied. The measurements of the current versus the applied potential which varies within a range of mV (see Table 1) permit to find the linear polarization resistance  $R_p$  of the solutions, which is a measure of the sample corrosiveness. It is important that such small voltages as 20 mV should not affect the natural corrosion process. The extent to which the titanium hybrid treatment may exert a polarization resistance effect is presented in Figure 2 where the lower curve corresponds to the 1010 steel without treatment and the upper curve is obtained for this metal coupon which is put through a titanium hybrid treatment during 10 minutes. In these tests, the salt solution was saturated with carbon dioxide. Similar curves are obtained for other steel types under test. A decrease of the current value which

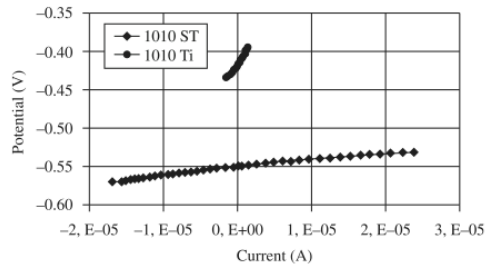


Figure 2. LPR curves measured with SAE 1010 steel: upper curve is for a Ti treated sample, the curve below is for non-treated sample.

Table 2. Polarization resistance of treated and non-treated coupons.

Steel	Treatment	Averaged $R_p$ (Ohm)
1010	Without hybrid treatment	938
1010	With Ti hybrid treatment	13726
1020	Without hybrid treatment	888
1020	With Ti hybrid treatment	7481
1045	Without hybrid treatment	1162
1045	With Ti hybrid treatment	14344

corresponds to enhancement in the polarization resistance is a diminishing measure of the mass transfer from the metal into the solution. The case presented by the upper curve in Figure 2 must be attributed to anticorrosive properties of the implanted and deposited titanium ions.

The data on the polarization resistances for all the tested steel types are collected in Table 2. As one can observe, the titanium hybrid treatment of the tested metals improves drastically the corrosion resistance.

#### 3.2. Tafel slopes

Another method for determining the metal loss by a steel sample whose surface is in contact with a corrosion solution is the Tafel method. The Tafel slopes making it possible to measure the metal corrosion rate are the parts of the semi-logarithm Tafel diagram. These parts are presented by the straight lines ranging usually from the point located in 50 mV from the corrosion potential. The mode of determination of thermodynamical constants  $\beta$  on the voltamperic Tafel diagrams are demonstrated in Figure 3 where one can see that there are significant differences between the tangents to the anodic y cathode branches of the Tafel slopes obtained for the treated and non-treated 1010 steel coupons. The cathode slopes  $\beta_c$  and anode slopes  $\beta_a$  calculated for all the evaluated systems metal-bridge saturated with  $CO_2$  are done in Table 3.

#### 3.3. Corrosion rate calculations

The polarization resistance curves and the Tafel slopes make it possible to determine the corrosion current density  $i_{corr}$  whose expression, in accordance with the ASTM G102-99 standard, is given as

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)(R_p)A} \tag{1}$$

where  $A$  is the sample area which contacts the electrolyte in  $cm^2$ ,  $\beta_c$  and  $\beta_a$  are in  $V/dec$  and  $R_p$  in  $M\Omega$ . Using the derived values for the corrosion currents, the corrosion rate  $Vel_{corr}$  is calculated in  $mpy$  units:

$$Vel_{corr}(mpy) = (0.13)(i_{corr}) \frac{W_e}{d} \tag{2}$$

where  $i_{corr}$  in  $\mu A.cm^{-2}$ ,  $W_e$  is the electrochemical equivalent and  $d$  is the sample material density in  $g.cm^{-3}$ . The data

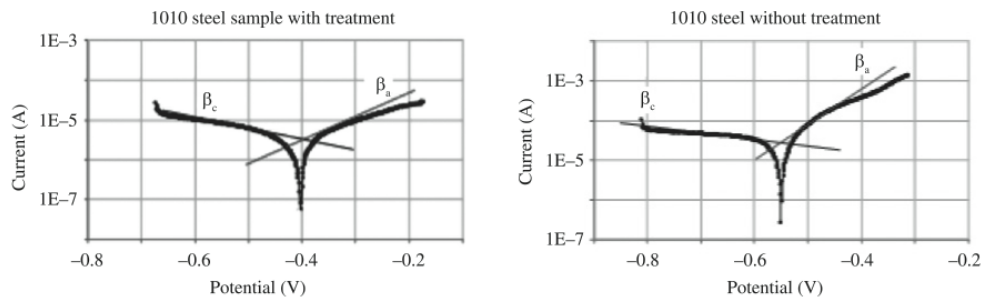


Figure 3. Tafel slopes for AISI SAE 1010 steel: with treatment – left hand side, without treatment – right hand side.

**Table 3.** Values of  $\beta$  obtained for each evaluated system.

Steel	Treatment	$\beta_a$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (mV.dec <sup>-1</sup> )
1010	Without treatment	122.0	604
1010	With Ti hybrid treatment	202.0	319
1020	Without treatment	112.0	558
1020	With Ti hybrid treatment	217.0	182
1045	Without treatment	92.6	573
1045	With Ti hybrid treatment	275.0	173

**Table 4.** Corrosion rate values for the evaluated systems.

Steel	Treatment	Area (cm <sup>2</sup> )	We (g.gmol <sup>-1</sup> )	D (g.cm <sup>-3</sup> )	Rp ( $\Omega$ )	$i_{corr}$ ( $\mu$ A.cm <sup>-2</sup> )	$V_{Corr}$ (mpy)
1010	Without treatment	1.00	27.923	7.86	938	47.02	22.22
1010	With Ti treatment	1.00	27.923	7.86	13727	3.92	1.81
1020	Without treatment	1.00	27.923	7.86	888	46.65	21.06
1020	With Ti treatment	1.00	27.923	7.86	7482	5.75	2.65
1045	Without treatment	1.00	27.923	7.86	1162	29.81	13.75
1045	With Ti treatment	1.00	27.923	7.86	14344	3.21	1.48

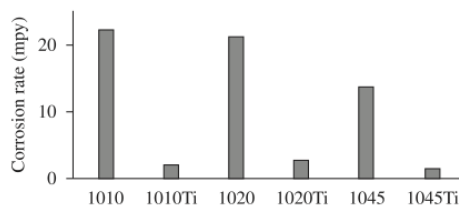
obtained in this way are shown in Table 4 and Figure 4. In Figure 4 the treated samples are marked with Ti while the non-treated ones are left unmarked.

The corrosion rates of the non-treated coupons are found higher than 13.75 mpy whereas those for the titanium hybrid treated coupons are found smaller than for the non-treated ones by a factor of  $m$  with the values of  $m = 12$  for 1010 steel,  $m = 7$  for 1020 steel and  $m = 9$  for 1045 steel. The corrosion rates are determined to an accuracy of 5%. The treated 1045 steel demonstrates the best anticorrosive property (see Table 4).

Any alloy containing iron is subjected to a galvanic corrosion due to the interaction of iron with atmosphere or aqueous media. In this interaction, the iron atoms loose two electrons and as  $Fe^{+2}$  ions leave the metal surface producing pitting processes. The fact that the corrosion rate of samples treated in Ti discharge falls significantly suggests a drastic suppression of the reaction which transforms the atoms Fe into ions  $Fe^{+2}$ .

## References

- Dugar-Jabon VD, Dulce Moreno J and Tsygankov PA. High voltage pulse discharge for ion treatment of metals. *Review of Scientific Instruments*. 2002; 73:828-830. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1429785>
- Dugar-Jabon VD, Dulce Moreno J and Tsygankov PA. Device JÚPITER for ion implantation. *Revista Colombiana de Física*. 1998; 30:181-184.
- Valbuena Niño ED, Dulcé HJ and Dugar-Zhabon V. Caracterización de AISI 4140 Steel Implanted by Nitrogen Ions. *Revista Colombiana de Física*. 2010; 42(3):387-392.
- Peña D, Fontalvo P, Estupiñán H, Valbuena Niño ED and Vesga W. Experimental Evaluation of Corrosion Resistance of an AISI-SAE 4140 Steel Implanted With Nitrogen Ions. *Revista Dyna*. 2009; 76(159):43-52.

**Figure 4.** Comparison of the corrosion rates in the bride saturated with  $CO_2$  for different steels treated in the hybrid discharge (marked with Ti) and the non-treated ones (unmarked).

## 4. Conclusions

The treatment of AISI SAE 1010, 1020 and 1045 steel samples is fulfilled in the MOSMET reactor by titanium hybrid discharges. The titanium hybrid treatment efficiency as an anticorrosive means for carbon steels is verified through using the LPR and Tafel electrochemical diagnostics. It is shown that this treatment can increase the resistance of 1010, 1020 and 1045 steels to corrosive reactions by an order of magnitude. It is reasonable to suppose that the surface treatment of tools made of carbon steel or alloys in a high voltage titanium discharge can protect them efficiently against oxidation processes.

## Acknowledgements

The authors thank the Corporation for Corrosion Research for the help in preparation of coupons. This work has been partially supported by Colciencias through the project MOSMET 1102-06-17823.

- Valbuena Niño ED, Tsygankov P, Plata A, Ochoa C, Parada F, Chacón C et al. Study Of Volt-Ampere Characteristics And Functioning Peculiarities Of A Vacuum Arc Sprayer. *Revista Colombiana de Física*. 2011; 43(2):458-462.
- Khvesyuk VI and Tsygankov PA. The Use of a High-Voltage Discharge at Low Pressure for 3D Ion Implantation. *Surface and Coatings Technology*. 1997; 96:68-74. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00117-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00117-5)
- Dulce Moreno JH, Tsygankov PA, Dugar-Zhabon VD, Valbuena Niño ED and Parada FF. Estudio de los Haces Electrónicos en la Descarga Eléctrica de Alto Voltaje a Bajas Presiones. *Puente Revista Científica*. 2011, 5(2):21-26.
- Rao TS, Kora AJ, Anupkumar B, Narasimhan SV and Feser R. Pitting Corrosion of Titanium by a Freshwater Train of Soplase Reducing Bacteria (Desulfovibrio Vulgaris). *Corrosion*

**Behavior of AISI SAE 1020 Steel  
Implanted by Titanium and Exposed to  
Bacteria Sulphate Deoxidizer**

## Behavior of AISI SAE 1020 Steel Implanted by Titanium and Exposed to Bacteria Sulphate Deoxidizer

Ely Dannier V. Niño<sup>1,3</sup>, Hernán Garnica<sup>2</sup>, Veleriy Dugar-Zhabon<sup>3</sup>, Genis Castillo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Tecnología del Plasma – GINTEP, Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga, Santander, Colombia

<sup>2</sup> Corporación para la Investigación de la Corrosión - CIC, Piedecuesta, Santander, Colombia

<sup>3</sup> Grupo de Física y Tecnología del Plasma – FITEK, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

E-mail: ely.valbuena@upb.edu.co

**Abstract.** A hybrid technology to treat solid surfaces with the pulse high voltage and electric arc discharges of low pressure with a three-dimensional ion implantation technique (3DII) is applied. This technology is used to protect AISI SAE 1020 steel against a microbiological corrosion. The titanium ion implanted steel samples (coupons) are subjected to a medium of bacteria sulphate deoxidizer (BSD) which are very typical of the hydrocarbon industry and are potentially harmful for structures when are in contact with petroleum and some of its derivatives.

The used technology aims to find an effective hybrid procedure to minimize the harmful effects of bacteria on AISI SAE 1020 steel. The hybrid technology efficiency of superficial titanium implantation is estimated through the measurements of the point corrosion characteristics obtained after testing both the treated and non-treated coupons. The three-dimensional surface structures of the samples are reconstructed with help of a confocal microscope.

### 1. Introduction

The problem of the control over the microbiological corrosion is quite notorious for the hydrocarbon segments of the metal-mechanic industry. The costs to prevent and correct microbiological corrosion damages caused in the process of extraction and transportation of hydrocarbon are very high, for example, in the USA these costs are estimated as much as 2 billion dollars per year (Buck, E., *et al.*, 1996; Koch G. H., *et al.*, 2001). However difficult it may be to evaluate accurately the costs, the estimations show that about 40% of the corrosion damages of the interior walls of the tubes fabricated

<sup>1</sup> ely.valbuena@upb.edu.co

<sup>2</sup> hgarnica@corrosion.uis.edu.co

<sup>3</sup> vdugar@uis.edu.co

for natural gas transportation can be attributed to the microbe activity (Pund, *et al*, 1998). The recovery costs of the damages caused by the hydrogen sulphate produced by the bacteria sulphate reducer (BSR) (Zuo *et al.*, 2004) amount to 4 to 6 billion dollars.

In Colombia, the costs associated with metal corrosion have been estimated as 1300 million dollars per year, which almost equals 1.2% of the Annual Revenue (Arroyave *et. al.*, 1997), with 30 or 40% of which corresponding to the losses caused by biological corrosion (Srivastava, V., 1992). For this reason, the problem of the control over the microbiological corrosion is highly important both for science and economy.

Plasma technologies which can significantly change the composition and structure of metal surfaces through diffusion, deposition and implantation processes can be a good alternative to the chemical technologies which are used to reduce corrosion damages. The plasma processes are realized in the high voltage and arc discharges (Dougar V. et al, 2003).

A set of preliminary experiments to test the efficiency of titanium ions implantation into metals as a method for attenuating of corrosion processes in low carbon metals is being carried out at the Industrial University of Santander and the Corporation for the Investigation of the Corrosion (CIC).

## 2. Experimental

The dimensions and geometry of the surface defects of metal samples exposed to the bacteria sulphate reducer are determined. The samples are coupons of cylindrical geometry of 25.4 mm in diameter and 5 mm in height; their surface is treated by emery papers of 1200 (the roughness of 0.003 nm). The coupons are exposed to high voltage pulse discharges in the atmosphere of titanium vapour produced by an arc discharge. Then the samples in static conditions are introduced into the 0.03% salt solution (which is used as reference to the water of the petroleum production) enriched by BSR to be kept there for 50 days. The images of the coupons surface topography are reconstructed by a high resolution microscope with the aim to determine the difference between the inoculated coupons and non-inoculated coupons as well as the plasma treated and plasma non-treated ones.

## 3. Material

The coupons are made out of AISI SAE 1020 steel because this type of steel is the material used for gravimetric and bio tests in the hydrocarbon industrial segment in accordance with the ASTM G1-03, ASTM G4-01, NACE RPO775-05 standards and the Basic Corrosion Course, chapter 7 of the NACE.

## 4. Set-up

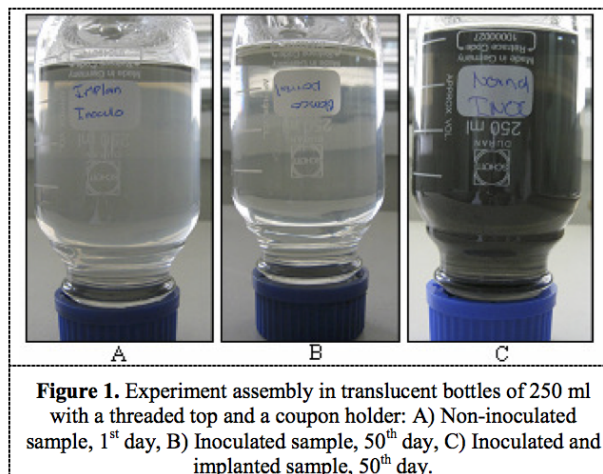
The experimental procedure consists in the solution media treatment of the coupons not inoculated and inoculated without any implantation treatment as well as the coupons, non-inoculated and inoculated, but subjected to titanium ion implantation (see table: 1).

**Table 1.** Implantation parameters

Process	Time	High Voltage	Frequency	Pressure	Duration Pulse	Element
Sputtering <sup>a</sup>	25 min	5 Kv	30 Hz	3.2 – 2.5 Pa	0.25 ms	N2
Sputtering	10 min	5 Kv	30 Hz	0.28 – 0.25 Pa	0.25 ms	Ti
Implantation	10 min	10 Kv	30 Hz	0.31 – 0.28 Pa	0.25 ms	Ti

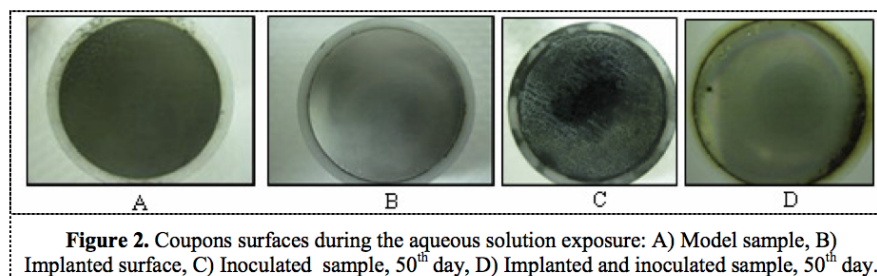
<sup>a</sup> These *must* be set to 0 cm. In addition, please make sure the *Mirror Margins* option is *not* selected.

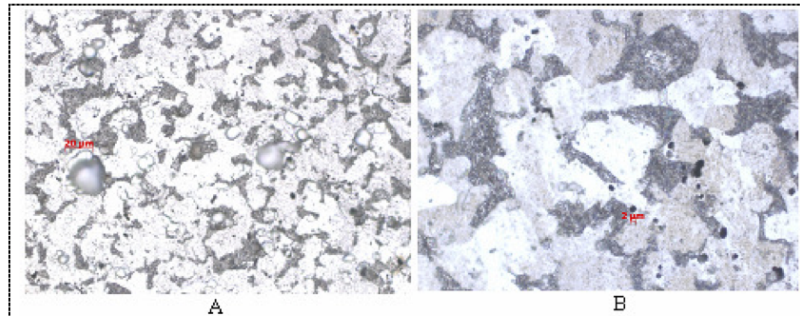
The experiments evidence the coloration and turbidity of the solution has changed due to the corrosion product, with a greater degree in the case of the non-implanted coupons (see Figure 1, 2 y 3).



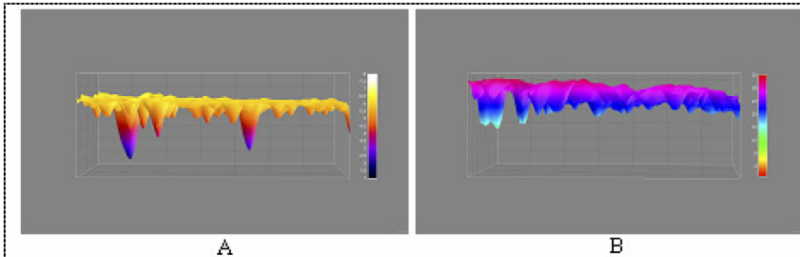
### 5. Results

After the 50 days exposure of the treated samples in the aqueous solution, the local defects appear on the surface samples due to the bacteria activity. Fig. 2 shows the coupons surfaces both on the non-implanted and the titanium ions implanted samples (see Figure 3). The dimensions of the local defects on an analyzed area of  $142 \times 106 \text{ m}^2$  are determined as 2 m in diameter, 3 m in depth for the implanted coupons with the help of the microscope of brilliant field image 01M ZIISS. For the non-implanted coupons, an area of  $284 \times 212 \text{ m}^2$  is chosen. The geometry of the defects on the coupon surfaces is as follows: the diameters are 15 - 30 m and the depths are 8 - 15 m (as shown in Figure 4).





**Figure 3.** Samples surface topography: A) not implanted, B) implanted.



**Figure 4.** Three-dimensional reconstruction of the coupons surfaces: A) not implanted, B) implanted.

## 6. Conclusions

The titanium implantation technique is found efficient for protecting the AISI SAE 1020 steel surfaces from the BSR bacteria actions: it reduces the defect dimensions to 0.003 mm. The preliminary results make it possible to use the suggested method to protect some other types of steel from the microorganism aggression.

## 7. Recommendations

The bacteria behaviour in time should be further studied because of the metabolic processes that can form titanium oxides causing still greater defects.

## Acknowledgments

The authors would like to express their gratitude to Biocorrosion, Physic-chemical and Plasma Physics groups, to the workshop of fine mechanics of the CIC, to the group of Optics and Signal Treatment, to Dr. A. Plata and Dr. P. Tsygankov.

## 8. References

- [1] Buck, E., G. C. Maddux, and R. L. Sullivan. 1996. Internal corrosion cost impact study-United States natural gas exploration and production industry. GRI-96/0056 document N. 96-1466. Gas Research Institute.

# **Tecnología del plasma aplicada a problemáticas en el sector hidrocarburos en Colombia**

---

## Tecnología del plasma aplicada a problemáticas en el sector hidrocarburos en Colombia

**Hernán Alfonso Garnica**  
MSc(c) en Física, Universidad Industrial de Santander  
Profesional, Investigador, Corporación para la Investigación de la  
Corrosión CIC, Investigador Grupo FITEK,  
Universidad Industrial de Santander UIS  
Bucaramanga, Colombia  
hgarnica@corrosion.uis.edu.co

**Ely Dannier Valbuena Niño**  
MSc en Física, Universidad Industrial de Santander  
Docente Tiempo Completo, Investigador Grupo GINTEP, Uni-  
versidad Pontificia Bolivariana UPB, Investigador Grupo FITEK,  
Universidad Industrial de Santander UIS  
Bucaramanga, Colombia  
ely.valbuena@upb.edu.co

**Valery Dugar-Zhabon**  
PhD en Física, Universidad Estatal de Moscú  
Docente Titular, Investigador Grupo FITEK,  
Universidad Industrial de Santander UIS  
Bucaramanga, Colombia  
vdougar@uis.edu.co

**Resumen**— El sector productivo actualmente se ha interesado en el estudio de fenomenologías que involucren mitigar el deterioro por corrosión de los materiales allí empleados, como el desarrollo de nuevos materiales o la aplicación de recubrimientos. En este trabajo se presenta el desarrollo de un nuevo tratamiento (Implantación iónica tridimensional – 3DII) para la protección de superficies metálicas en acero AISI SAE 1010, 1020, 1045 y 316 Ti, mediante el empleo de descargas combinadas de arco eléctrico y alto voltaje.

Los cupones modificados superficialmente son evaluados según técnicas adoptadas por el sector hidrocarburos, tales como los ensayos fisicoquímicos y electroquímicos (permeación de gases CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S). La cuantificación de los daños se llevó a cabo empleando la microscopía confocal 3D y la simulación de esfuerzos por medio del análisis de elementos finitos.

**Palabras clave**— Corrosión, Implantación, Biocorrosión

**Abstract**— The phenomenology studies of the measures which can mitigate the corrosion damages of the materials used in the productive sector are now of great interest. The surface coatings and physicochemical modification of the superficial layer make part of these measures. In this work, the AISI SAE 1010, 1020, 1045 and 316 steels are treated in a hybrid discharge: an arc discharge produces high density titanium plasma and a high voltage discharge implants titanium ions.

The corrosion resistance of the treated coupons is evaluated in accordance with the techniques accepted by the hydrocarbon sector, such as the physicochemical and electrochemical tests (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S gas permeability). The quantification of the biocorrosion damages is realized using a 3D confocal microscope and the tensions are simulated by the finite elements technique.

**Keywords**— Corrosion, Implantation, Biocorrosion.

### I. INTRODUCCIÓN

La implantación de especies metálicas y no metálicas, tales como el titanio o el nitrógeno, en la superficie del acero al carbono, aún no son empleados en Colombia industrialmente. Actualmente, la protección de dichos materiales se da mediante el uso de recubrimientos no metálicos, transformaciones de micro estructura por cambios térmicos o mediante tratamientos electroquímicos como la carburación y nitruración.

Si nos enfocamos en la corrosión como una problemática del sector hidrocarburo, podemos tener estadísticas palpables y muy específicas, donde los elementos que impactan en la rentabilidad dependen del aumento del tiempo de vida útil de las infraestructuras metálicas, se logrará minimizar los efectos del deterioro por corrosión y por desgaste mecánico.

En Colombia, los costos asociados a los problemas por corrosión en metales se han estimado en casi 1300 millones de dólares al año, lo cual equivale aproximadamente el 1.2% del Producto Interno Bruto [1], [2]. De estos costos, entre el 30 y el 40% corresponden a pérdidas generadas por corrosión biológica (bacterias) [3]; con ello la temática cobra un gran interés en el ámbito económico-científico.

Como una alternativa para mitigar los daños producidos por el deterioro de las estructuras a causa de la corrosión, se desarrollan nuevas técnicas de tratamiento superficial mediante métodos plasmicos, las cuales mediante procesos de

difusión, deposición o implantación proporcionan cambios significativos y mejoras de desempeño en los sustratos metálicos [4-7].

Como una etapa inicial (pre piloto) que permita emplear esta tecnología industrialmente, se propone estudiar la efectividad de la técnica de implantación iónica tridimensional como una alternativa de protección en los aceros [8], [9], para ello se plantea una serie de experimentos que buscan evaluar las superficies modificadas por esta técnica ante los efectos causados por la corrosión en metales de bajo contenido de carbono.

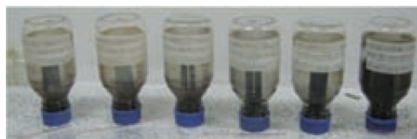
## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La base experimental se fundamenta en las normatividades empleadas en la industria del petróleo y gas, generalmente referidas a normas ASTM, NACE y API. La idea es verificar experimentalmente la eficiencia del tratamiento 3DII. En el desarrollo experimental se emplean testigos gravimétricos y biocupones de acero AISI SAE 1010, 1020 y 1045 con bajo contenido de carbono y *plugs* de acero AISI SAE 316 Ti.

La caracterización superficial de los cupones y *plugs* modificados y no modificados superficialmente se lleva a cabo mediante ensayos gravimétricos y electroquímicos ante corrosión debida a aguas de producción, medida de los defectos asociados a corrosión bacteriana y el mejoramiento de *plug* de alta presión que son empleados como tapones en líneas de crudo y gas. A continuación se presentan tres etapas para afrontar algunas de las problemáticas presentes en el sector hidrocarburo.

En la primera etapa se realiza un estudio para determinar la velocidad de corrosión de cupones gravimétricos rectangulares planos después de estar inmersos en condiciones estacionarias en una solución de salmuera al 3%, durante 60 días. Los cupones tienen una geometría de 3" x ¾" x 1/8" [10] y la superficie presenta un acabado superficial a sandblasting con perfil de anclaje de 0,03 mm. La matriz experimental corresponde a probetas por duplicado en estado de suministro y con implantación de Ti, sin exponer y expuestas en solución de salmuera, en la Fig. 1 se contempla el montaje de los cupones por duplicado.

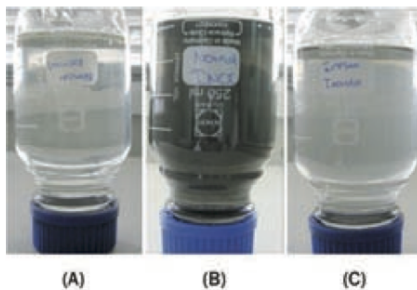
FIG. 1. MONTAJE DE CUPONES GRAVIMÉTRICOS EN SOLUCIÓN DE SALMUERA



Fuente: Los autores

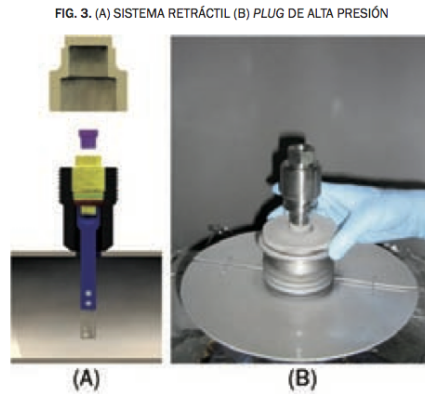
La segunda etapa busca cuantificar los defectos superficiales en cupones de geometría cilíndrica de espesor 5mm y 25,4mm de diámetro, con acabado superficial a lija 1200 (rugosidad aproximada de 0,003mm) expuestos a sepas de bacterias sulfato reductoras (BSR). La matriz experimental contempla cupones blancos (sin implantar no inoculados e inoculados bajo ataque bacteriano), cupones implantados con titanio bajo corrosión fisicoquímica (no inoculados) y cupones implantados con titanio inoculados expuestas por un tiempo de 50 días en condiciones estáticas en una salmuera al 0,03% (esta solución se toma como referencia al agua de producción en petroleras), ver Fig. 2.

FIG. 2. MONTAJE DE BIO CUPONES. (A) CUPÓN NO IMPLANTADO NO INOCULADO A 1 DÍA, (B) NO IMPLANTADO INOCULADO A 50 DÍAS Y (C) IMPLANTADO INOCULADO A 50 DÍAS



Fuente: Los autores

En la tercera etapa se realiza el estudio de la problemática referente al daño debido a soldaduras de *galling* fruto del roce de sus materiales disímiles con presencia de particulado metálico y suciedades entre una unión roscada, presentes en los sistemas retráctiles los cuales utilizan *plugs* de alta presión para gravimetría (ver Fig. 3), de amplio uso el sector hidrocarburos en la inserción de cupones gravimétricos, probetas eléctricas y sistemas de inyección. El *plug* de alta presión es modificado superficialmente con iones de titanio mediante la técnica 3DII.



Fuente: Los autores

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos por métodos gravimétrico de las velocidades de corrosión en cupones de acero AISI SAE 101, 1020 y 1045 tratado y no tratado superficialmente con iones de titanio fueron calculadas según la normatividad ASTM [11]-[14] y son reportados en la Tabla 1. Los resultados muestran una gran diferencia comprendida entre el 20% al 110%.

TABLA I  
Resultados de las velocidades de corrosión de los ensayos gravimétricos

Material	Implantado	Vel. Corrosión (mpy)
AISI SAE 1010	N.A.	1,3
AISI SAE 1020	N.A.	0,8
AISI SAE 1045	N.A.	0,6
AISI SAE 1010	Ti	0,6
AISI SAE 1020	Ti	0,6
AISI SAE 1045	Ti	0,45

mpy: milésimas de pulgada por año por año

Fuente: Los autores

Una vez obtenidos los resultados anteriores, se realizó la prueba de ensayos electroquímicas con burbujeo de CO<sub>2</sub> para hacer la condición más agresiva, que permitió corroborar la eficiencia de la implantación de Ti como agente mitigador de corrosión, estos cálculos se basaron según la normatividad ASTM [15]-[19] y son reportados en la Tabla 2.

TABLA II  
Valores de las velocidades de corrosión obtenidos para los sistemas evaluados

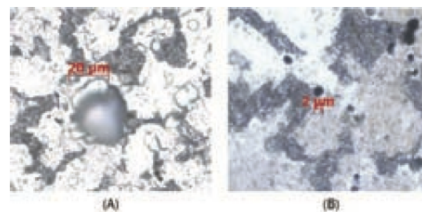
Sistema	Implantación	VelCorr (mpy)	Eficiencia %
1010	Sin Implantación	22,22	N.A.
1010	Con Implantación de titanio	1,81	91,44
1020	Sin Implantación	21,06	N.A.
1020	Con implantación de titanio	2,65	87,53
1045	Sin Implantación	13,75	N.A.
1045	Con implantación de titanio	1,48	93,05

Fuente: Los autores

Acorde a lo reportado en la Tabla 2, se observa una disminución mayor al 87,53% en la velocidad de corrosión en los aceros que fueron implantados con Ti en comparación con los aceros del mismo tipo sin implantación.

En la segunda etapa se analizaron las superficies de los cupones implantados y no implantados después de estar inmersos en la solución con BSR. Las superficies fueron caracterizadas ópticamente con ayuda de un microscopio de alta resolución de campo brillante automatizado imagen O1M ZIISS. En la Fig. 4 (A) se observan picados entre 15-30 micras a profundidades de 8-15 micras en un área analizada de 284 x 212 micras. En la Fig. 4 (B) se evidencia picado con diámetros de 2 micras a profundidades de 3 micras en un área analizada de 142 x 106 micras.

FIG. 4. IMÁGENES DE LOS DEFECTOS EN ESCALA DE GRISIS

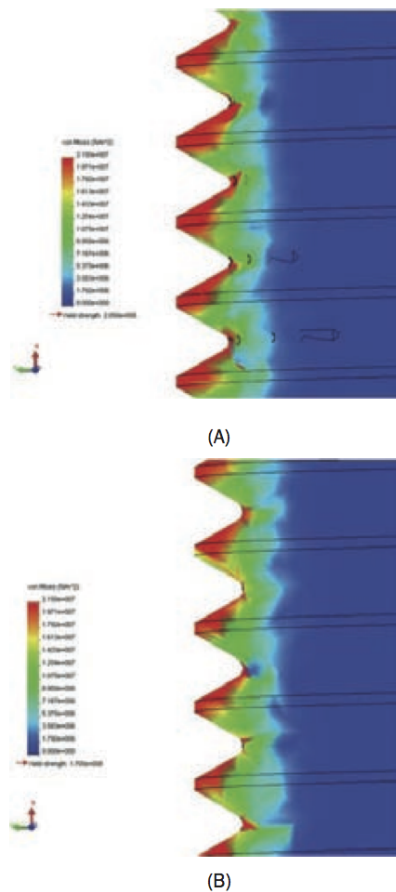


Fuente: GOTS - UIS

Por último se presenta el proceso estructurado desde el diseño gráfico dimensional, la simulación de esfuerzos mediante el análisis finito como

se muestra en la Fig. 5, se pasó por la fabricación, modificación superficial con Ti, hasta terminar con la evaluación y comparación de las superficies implantadas y no implantadas en un banco de pruebas de repetitividad mecánica.

FIG. 5. DISTRIBUCIÓN DE ESFUERZOS EN LOS FILETES DE ROSCAS EN PLUG (A) SIN TRATAMIENTO Y (B) CON TRATAMIENTO



### CONCLUSIONES

El tratamiento superficial de los aceros AISI SAE 1010, 1020 y 1045 mediante la implantación iónica tridimensional de iones de titanio realizada

en el reactor MOSMET [20], resulta un mejoramiento significativo de resistencia a la corrosión fisicoquímica y se evidencia que el proceso es eficiente.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante técnicas electroquímicas, se observa una disminución en la velocidad de corrosión mayor al 87,53 % para los cupones implantados con Ti, lo cual indica que el proceso que la técnica empleada genera una disminución en la tendencia general que tiene el hierro de buscar la forma más estable o de menor energía interna.

El experimento muestra que la técnica 3DII es eficiente en la reducción del daño superficial producido por las BSR, cuantificándose picaduras del orden del 0,003mm, con respecto a las probetas no implantadas y sometidas al ataque bacteriano, las cuales reportan picaduras del orden de los 0,03mm. Se puede concluir que la implantación de iones de titanio minimiza la acción dañina de los microorganismos sulfatos reductores.

En los plugs de alta presión se logró mejorar el factor de diseño en un 16%, con mejoras del 15% de desempeño en pruebas de presión los plugs implantados con Ti y ante las pruebas de repetitividad mecánica presentó un aumento en la vida útil del 90%.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores presentan sus agradecimientos al grupo de biocorrosión, fisicoquímica y taller de mecánica fina de la corporación para la investigación de la corrosión - CIC; al grupo de física y tecnología del plasma de la universidad industrial de Santander y su proyecto MOSMET financiado por Colciencias, al grupo de óptica y tratamiento de señales en especial al PhD. Arturo Plata G. y al PhD. Piotr Tsygankov profesor asociado al departamento de ingeniería del plasma de la universidad estatal de Bauman Moscú.

### REFERENCIAS

- [1] C. Arroyave, et. al. (1997). "Corrosion problems and their incidence on Colombian Economy". Proc. 10th Asia Pacific Corrosion Control Conference. Bali, Indonesia, 27-31 October. Paper 12.1/6. T.S. Rao, A.J. Kora, B. Anupkumar, S.V. Narasimhan, R. Feser. "Pitting corrosion of titanium by a freshwater strain of suprase redu-