

**EVALUACIÓN DEL DETERIORO A ALTA PRESIÓN DE UN ACERO
INOXIDABLE AISI 316 Y UN ACERO AISI-SAE 1020 EN UN CRUDO PESADO
POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE GRAVIMETRÍA**

ERIKA TATIANA BADILLO CAMPOS

JULIETH FERNANDA URIBE PARRA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

**EVALUACIÓN DEL DETERIORO A ALTA PRESIÓN DE UN ACERO
INOXIDABLE AISI 316 Y UN ACERO AISI-SAE 1020 EN UN CRUDO PESADO
POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE GRAVIMETRÍA**

ERIKA TATIANA BADILLO CAMPOS

JULIETH FERNANDA URIBE PARRA

**Trabajo de grado, presentado como requisito para optar el título de
Ingenieras metalúrgicas**

Director

Ph.D DARÍO YESID PENA BALLESTEROS

Co-director

Ing. JHON EDISSON TORRES RAMÍREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

A Dios, dueño de mi vida y fuente inagotable de amor, a El que me inspira cada día.

A mis padres por su apoyo, amor y comprensión.

Al Doctor Darío Yesid Peña Ballesteros y al Ingeniero Jhon Torres por su valiosa e
inmensa colaboración en la elaboración de este trabajo

Erika Tatiana Badillo Campos

DEDICATORIA

A mis padres, Jorge Uribe Gualdrón y Helda Parra Olarte que son los seres más maravillosos, gracias por el apoyo moral, el cariño y la comprensión que me han dado en el trascurso de mi vida, por guiar mi camino y estar a mi lado en cada paso que doy.

A mi hermano Rubén Uribe por estar en mi vida, por su apoyo, cariño y compañía a lo largo de este proceso.

A mis amigas y amigos que han aportado a mi desarrollo personal y con quienes he compartido buenos momentos de mi vida, porque sin su confianza y respaldo no hubiese sido posible superar muchos obstáculos y conquistar este gran triunfo, sabiendo que jamás encontraré la forma de agradecer su constante apoyo y confianza, sólo espero que comprendan que mis ideales, esfuerzos y logros han sido también suyos e inspirados en ustedes.

Julieth Fernanda Uribe Parra

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Dios por bendecirnos, darnos sabiduría a lo largo de toda nuestra carrera y por permitir que este sueño de ser profesionales se convirtiera en realidad.

A nuestros padres por su apoyo incondicional y dedicación durante esta etapa.

Al ingeniero Jhon Torres quien con sus aportes conceptuales, tiempo, respaldo, invaluable colaboración y disposición apporto a la construcción de este trabajo, sin su apoyo este camino hubiera sido más difícil. Y al PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros por todas sus enseñanzas, por la confianza desde el inicio de nuestros estudios.

Al grupo de investigación en Corrosión (GIC) por permitirnos realizar la investigación y abrirnos sus puertas con la mejor disposición.

Gracias a todas aquellas personas que de alguna u otra forma aportaron su colaboración para construir esta meta y hacerla realidad.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	18
1. OBJETIVOS.....	20
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	20
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
2. ESTADO DEL ARTE.....	21
3. MARCO TEÓRICO.....	24
3.1. COMBUSTIÓN IN SITU.....	24
3.2. CRUDO.....	25
3.3. PRINCIPALES FACTORES CRÍTICOS QUE IMPLICAN MECANISMOS DE DAÑO POR CORROSIÓN.....	28
4. METODOLOGÍA.....	32
4.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	33
4.2. ADQUISICIÓN DE MATERIALES.....	33
4.3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	35
4.3.1. Análisis composicional de las aleaciones.....	35
4.3.2. Caracterización metalográfica de las aleaciones.....	35
4.3.3. Caracterización del crudo.....	35
4.3.4. Preparación de las muestras de trabajo.....	35
4.3.5. Acondicionamiento del autoclave dinámico.....	37
4.4. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	37
4.5. REALIZACIÓN DE PRUEBAS PRELIMINARES Y EXPERIMENTALES.....	39
4.6. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	39

4.7. PREPARACIÓN DEL INFORME FINAL	40
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	41
5.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES	41
5.1.2. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO.....	46
5.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO	46
5.3. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	48
5.4. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA	60
5.5. CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA FORMADA	69
6. CONCLUSIONES	77
7. RECOMENDACIONES	79
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
BIBLIOGRAFÍA.....	88
ANEXOS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de Combustión In Situ.....	24
Figura 2. Esquema de la metodología	32
Figura 3. Cupón de trabajo	33
Figura 4. Autoclave con sistema de agitación.	34
Figura 5. Dimensiones del cupón de trabajo	36
Figura 6. Modelo estadístico del diseño de experimentos.....	38
Figura 7. Montaje electrolítico para el acero AISI 316.....	43
Figura 8. Micrografía del acero AISI-SAE 1020	44
Figura 9. Micrografía del acero AISI 316.....	45
Figura 10. Tamaño de grano	45
Figura 11. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo.	47
Figura 12. Cupones expuestos a crudo pesado.....	50
Figura 13. Medidas exactas de cada uno de los lados del cupón de trabajo y áreas representativas	52
Figura 14. Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020.	54
Figura 15. Comportamiento de la pérdida de masa del acero AISI-SAE 1020.	55
Figura 16. Comportamiento de la pérdida de masa del acero AISI-SAE 1020.	55
Figura 17. Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020.	56
Figura 18. Comportamiento de la pérdida de masa del acero AISI 316.	57
Figura 19. Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero AISI 316.	57
Figura 20. Comportamiento de la pérdida de masa del acero AISI 316.	59
Figura 21. Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero AISI 316.	59
Figura 22. Diagrama de Pareto para las variables del diseño experimental.	61
Figura 23. Diagrama de los Efectos Principales.....	63

Figura 24. Análisis de la influencia de la temperatura y el tiempo mediante micrografías a 100X del acero AISI-SAE 1020	67
Figura 25. Análisis de la influencia de la temperatura y el tiempo mediante micrografías a 100X del acero AISI 316.....	68
Figura 26. Caracterización de la capa obtenida para el acero AISI-SAE 1020 mediante SEM/EDS.....	70
Figura 27. Micrografía tomada a 400X.....	71
Figura 28. Caracterización de la capa obtenida para el acero AISI 316 mediante SEM/EDS.	72
Figura 29. Difractograma del acero AISI-SAE 1020 en condiciones de temperatura de 220 °C y tiempo de exposición de 24 horas.	74
Figura 30. Espectros Raman obtenidos para tres probetas a una temperatura de 200°C durante tiempos de exposición de 6, 12 y 24 horas.	75
Figura 31. Micrografías de la medida de los espesores de la capa formada en el acero AISI-SAE 1020 a una temperatura de 200°C.	76

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros	37
Tabla 2. Pruebas del diseño de experimentos	39
Tabla 3. Análisis de la composición química de los aceros AISI-SAE 1020 Y AISI 316	41
Tabla 4. Características representativas del crudo a estudio, Teca	46
Tabla 5. Pruebas experimentales realizadas para cada material estableciendo el tiempo y la temperatura	48
Tabla 6. Valores de la constante (K)	51
Tabla 7. Análisis de varianza para velocidad de corrosión para el acero	61
Tabla 8. Análisis de varianza para velocidad de corrosión para el acero AISI 316 (ANOVA)	62
Tabla 9. Coeficientes de regresión para la velocidad de corrosión. Acero AISI/SAE 1020.....	65
Tabla 10. Coeficientes de regresión para la velocidad de corrosión. Acero AISI 316	65
Tabla 11. Fases presentes en las probetas analizadas cualitativamente mediante Difracción de rayos x (DRX).	73

ANEXOS

Anexo A. Pesos iniciales promedio de los cupones de acero AISI-SAE 1020 para cada una de las pruebas.....	91
Anexo B. Pesos iniciales promedio de los cupones de acero AISI 316 para cada una de las pruebas	92
Anexo C. Peso del decapado promedio de los cupones para cada una de las pruebas, de los materiales AISI- SAE 1020	93
Anexo D. Peso del decapado promedio de los cupones para cada una de las pruebas, de los materiales AISI 316	94
Anexo E. Velocidad de corrosión evaluada mediante la técnica de pérdida de masa para los cupones de acero AISI-SAE 1020	95
Anexo F. Velocidad de corrosión evaluada mediante la técnica de pérdida de masa para los cupones de acero AISI 316	96

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL DETERIORO A ALTA PRESIÓN DE UN ACERO INOXIDABLE AISI 316 Y UN ACERO AISI-SAE 1020 EN UN CRUDO PESADO POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE GRAVIMETRÍA.*

AUTORES: BADILLO CAMPOS, Erika Tatiana; URIBE PARRA, Julieth Fernanda.**

PALABRAS CLAVES: Combustión In-Situ, crudo pesado, velocidad de corrosión, técnica gravimétrica.

La situación actual de la industria del petróleo se ve seriamente afectada por el declive de las reservas de crudo convencional; por lo tanto, surge la necesidad de extraer crudo pesado, aunque esta opción no era tan valorada debido a las bajas tasas de recuperación que implican modernas tecnologías y técnicas para su extracción, además de poseer bajas tasas de producción. Por esto, se ha empujado el método de recobro de combustión in situ, el cual permite una mayor recuperación del hidrocarburo, pero en consecuencia, se genera el aumento en los costos de mantenimiento, ya que se ven involucrados daños en los materiales por corrosión, dadas las condiciones en que se encuentran, como son las altas presiones y temperaturas, presencia de H₂S, CO₂ y demás factores que los perjudican. Por esta razón, se evaluó mediante la técnica de gravimetría o pérdida de peso, el comportamiento del acero AISI/SAE 1020 y el acero inoxidable AISI 316, expuestos en crudo pesado el cual contenía azufre total de 1.53%W y un TAN de 6.65 MgKOH/g, simulando condiciones de pozo manejando temperaturas de 180, 200 y 220 °C, una presión de 1000 psi, y además tiempos de exposición de 6, 12 y 24 horas con el fin de analizar el deterioro del material. Se obtuvo que la mayor velocidad de corrosión para el acero AISI-SAE 1020 fue a 6 horas de inmersión; también se observó que a medida que aumentaba el tiempo de exposición disminuía dicha velocidad, gracias a la formación de una película protectora compuesta por productos de corrosión, principalmente sulfuros de Hierro. Asimismo, la velocidad de corrosión del acero AISI 316 resultó ser menor debido a la característica de pasividad, la cual es producto del efecto de los elementos aleantes como el Cr en este material. Aquella pasividad lo hace resistente al ataque corrosivo ante ácidos nafténicos y compuestos orgánicos de azufre los cuales se encuentran presentes en el crudo.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, grupo de investigaciones en corrosión. Director PhD. D Darío Yesid Peña Ballesteros.
Codirector Ing. Jhon Edisson Torres Ramírez.

ABSTRACT

TITLE: DAMAGE ASSESSMENT OF A HIGH PRESSURE STAINLESS STEEL AISI 316 AND AISI-SAE 1020 IN A HEAVY CRUDE STEEL BY TECHNIQUE GRAVIMETRY.*

AUTHORS: BADILLO CAMPOS, Erika Tatiana; URIBE PARRA, Julieth Fernanda.**

KEY WORDS: Combustion in-situ, Heavy crude oil, Speed of corrosion, Gravimetric technology.

The current situation of the industry of the oil meets seriously affected by the decrease of the reservations of conventional crude oil; Therefore, there arises the need to extract heavy crude oil, Though this option was not taken like viable due to the low rates of recovery that imply modern technologies and technologies for his extraction, beside possessing low rates of production. For this, in Colombia there uses recently the method of recovery of combustion in situ, which allows a major recovery of the oil, But in consequence, the increase is generated in the costs of maintenance, since hurts meet involved in the materials for corrosion, given the conditions in which they are, since they are the high pressures and temperatures, presence of H₂S, CO₂ and other factors that harm them. For this reason, it was evaluated by means of the technology of gravimetry or loss of weight, the behavior of the steel AISI/SAE 1020 and the stainless steel AISI 316, exposed in weighed crude oil which was containing total sulphur of 1.53%W and one SO of 6.65 MgKOH/g, simulating conditions of well handling temperatures of 180, 200 and 220 °C, a pressure of 1000 psi, and in addition times of exhibition of 6, 12 and 24 hours in order to analyze the deterioration of the material. There was obtained that the major speed of corrosion for the steel AISI-SAE 1020 was to 6 hours of dip; Also was observed that as it was increasing the time of exhibition it was diminishing the above mentioned speed, thanks to the formation of a protective movie composed by products of corrosion, principally sulphurs of Iron. Likewise, the speed of corrosion of the steel AISI 316 turned out to be minor due to the presence of his passiveness, which is a product of the effect of the elements aleantes as the Cr in this material. That passiveness makes it resistant to the corrosive assault before naphthenic acids and organic compounds of sulphur which are present in the crude oil.

* Research work

** Faculty Engineering Physical Chemical School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Group of corrosion research. Director PhD. D Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector Ing. Jhon Edisson Torres Ramírez.

INTRODUCCIÓN

La situación actual de la industria del petróleo se ve seriamente afectada por el descenso de las reservas de crudo convencional. Los yacimientos no convencionales en especial los de crudo pesado y extra pesado, conocidos por los bajos factores de recobro o dicho de otro modo, bajas tasas de recuperación que implican modernas tecnologías y técnicas para la extracción del crudo; además, poseen bajas tasas de producción y por lo tanto altas inversiones en extracción, transporte y refinación. Por esta razón se han venido implementando técnicas de recuperación con el fin de aumentar el recobro del crudo, y por consiguiente la productividad de los yacimientos. [1, 2]

Los métodos efectivos empleados para la recuperación de hidrocarburo pesado implican el aumento de presión y temperatura como son: a) inyección de agua ,b) inyección continua de vapor, c) inyección alternada de vapor, drenaje por gravedad asistido por vapor; estos métodos proporcionan un buen desempeño para crudo pesado con gravedad API hasta de 10. Por otro lado, un método de recuperación térmica en el que se genera combustión dentro del yacimiento mediante la inyección de un gas oxidante, el aire. Un elemento calefactor especial colocado en el pozo enciende el petróleo presente en el yacimiento e inicia la combustión. El calor generado mediante la quema de los hidrocarburos pesados en el lugar produce el craqueo de los hidrocarburos, la vaporización de los hidrocarburos livianos y del agua del yacimiento. A medida que el fuego se desplaza, el frente de combustión empuja hacia adelante una mezcla de gases de combustión calientes, vapor y agua caliente, lo que a su vez reduce la viscosidad del petróleo y lo desplaza hacia los pozos de producción. [3]

El desarrollo de este tipo de métodos para incrementar la producción de crudo, implica además aumento de temperatura y presión, la presencia de oxígeno, H₂S y CO₂, asimismo la existencia de ácidos nafténicos y contenido de azufre; factores que pueden llegar afectar significativamente los materiales empleados en los

pozos de producción. Debido a esto se optó en este trabajo por estudiar el comportamiento de dos materiales: un acero inoxidable AISI 316 y un acero al carbono AISI- SAE 1020, de manera que se pueda identificar el tipo de corrosión que presente y tomar este estudio como criterio para comparar el material que será más resistente ante este fenómeno de corrosión expuesto a condiciones de altas presiones y temperaturas simulando un proceso de combustión in situ completo.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar la velocidad de corrosión de los aceros AISI/SAE 1020 y AISI 316 en un crudo pesado teca a alta presión con diferentes temperaturas y tiempos de exposición, por medio de la técnica de gravimetría.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la velocidad de corrosión de un acero inoxidable AISI 316 y un acero al carbono AISI/SAE 1020, en un autoclave dinámico simulando condiciones de pozo con crudo pesado a temperaturas de 180, 200 y 220 °C y tiempos de 6, 12 y 24 horas, por medio de la técnica de gravimetría.
- Analizar la morfología obtenida después de realizadas las pruebas por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman.
- Determinar la influencia del tiempo y la temperatura en el comportamiento corrosivo de los aceros AISI 316 y AISI/SAE 1020 expuestos a diferentes condiciones que simulen condiciones de fondo de pozo.

2. ESTADO DEL ARTE

Robert Zawierucha, en 1985 y 1988 presentó los resultados de la compatibilidad de materiales y sus consideraciones principales en ambientes de recobro de hidrocarburos con Combustión In-situ, en cada uno de estos documentos se evidencia el hecho de que los fenómenos de corrosión se incrementan en la aplicación de esta metodología. [36-37]

R. D. Kane, M. S. Cayard, en 2002 realizaron un exhaustivo estudio sobre la corrosión por ácido nafténico teniendo en cuenta la influencia de éste sobre las películas de sulfuros. Comprobaron que en ciertas cantidades limitadas de compuestos de azufre, pueden proporcionar un grado limitado de protección contra la corrosión por ácido nafténico, gracias a la formación de películas de sulfuros de pseudo-pasividad sobre las superficies metálicas. Sin embargo, al aumento de cualquiera de las especies reactivas o de ácidos nafténicos a niveles más allá de sus límites para distintas aleaciones pueden acelerar la corrosión. [41]

Yépez Omar, en 2004 resalta la importancia de estudiar la influencia de los compuestos a base de azufre (con diferentes reactividades) que pueden estar presentes en el crudo, ya que un aumento o disminución en la cantidad de hierro disuelto por ácido nafténico, dependerá del efecto inhibitor o catalítico que tal compuesto a base de azufre puede tener sobre el ataque del ácido nafténico. [46]

Gheorghe M. Bota, en 2010 reportó que la corrosión por ácidos nafténicos se incrementa el triple por el aumento de 55°C en la temperatura. Además, el efecto de los ácidos nafténicos en la corrosión de los aceros, se presenta a temperaturas de 220 y 350°C. [38]

Gerson I. Barrera S., María L. Salas C., en 2010 evaluaron la corrosividad de varios recubrimientos de níquel-alúmina-molibdeno expuestos a un crudo jazmín con acidez alrededor 7mg KOH/g en un rango de temperatura entre 200 y 300 °C a una velocidad de agitación de 600 rpm y 48 horas de inmersión. Obtuvieron

como resultado, que los aceros recubiertos por rociado térmico con Níquel-Alúmina-Molibdeno son una opción viable para la protección de líneas y equipos sometidos a condiciones agresivas por la acción de ácidos nafténicos respecto al acero ASI SAE 1020 que era el empleado para este tipo de equipos, mejorando la resistencia a la corrosión en porcentajes superiores al 80%, lo que incrementa significativamente la vida útil de los equipos afectados por la corrosión nafténica. [43]

Yoon-Seok Choi, Srdjan Netic, Shiun Ling. A mediados del 2010, determinaron el efecto del bajo nivel de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en dióxido de carbono (CO_2) en la corrosión del acero al carbono en soluciones ácidas, e investigaron el mecanismo de la formación de incrustaciones de sulfuro de hierro en entornos de CO_2/H_2S . Demostraron que al adicionar H_2S (100 ppm) en un medio de CO_2 reduce la velocidad de corrosión del acero al carbono a pH de 3 y 4.

El efecto de inhibición del H_2S en la corrosión de CO_2 es atribuido a la formación de una delgada capa de óxido de hierro sobre la superficie del acero la cual suprime la reacción de disolución del ánodo. [45]

Paulo P. Alvisi, Vanessa F.C. Lins, en 2011 demostraron que en una refinería, una fracción de hidrocarburos siempre contiene en algún nivel compuestos de azufre con diferentes afinidades químicas al Fe. La película de sulfuro de hierro protege el acero de la corrosión por ácidos nafténicos. El mismo mecanismo se produce con mercaptanos ($R-SH$). Sin embargo, la película no se formará por la interacción de compuestos como el tiofeno (C_4H_4S). [39]

Li Wen-fei, ZhouYan-jun, Xue Yan. A mediados del 2012, realizaron estudios sobre corrosión en tubos de acero 11 OS expuestos a entornos con alto contenido de H_2S Y CO_2 , simulando mediante un autoclave condiciones de alta presión y alta temperatura con el fin de observar los cambios generados en las muestras y las velocidades de corrosión. Demostraron que las velocidades de corrosión promedio del acero 11OS son altas e incluso severas comparadas con el estándar de las tasas de corrosión promedio; esto igualmente quiere decir que a presiones

parciales de H_2S entre 3 y 9 MPA se favorece la formación de la capa protectora con la cual se pasiva el efecto de corrosión, pero a mayores presiones esta capa es removida y se acelera el proceso de corrosión. [42]

B.S. Huang, W.F. Yin, D.H. Sang, Z.Y.Jiang, en 2012 evaluaron la corrosión en las unidades de destilación de crudo basándose en dos tipos de aceros: acero al C - Mn Q235 y el acero inoxidable 316 cuando se ven afectados por ácido nafténico y sulfuro a temperatura de 280 °C. Al inicio la velocidad de corrosión para ambos aceros incrementó y después decreció con el aumento en la cantidad de S, debido a la película formada por el producto de la corrosión sobre la superficie de la muestra. También, la velocidad de corrosión aumento con el incremento del índice de acidez. [44]

Pineda, en 2012 explicó muchas clases de sulfuros de hierro. Una forma amorfa de sulfuro de hierro y ocho formas cristalinas diferentes: mackinawita, pirrotita, pirita, marcasita, triolita, greigita, smitita y FeS cúbico. De estas formas cristalinas, solamente la pirita, marcasita y triolita existen en relación estequiométrica. El producto de corrosión que se obtiene en los sistemas con H_2S es el sulfuro de hierro, éste durante su formación tiende a ubicarse preferencialmente en las regiones perlíticas y la corrosión o máximo deterioro se presenta en la zona ferrítica. [40]

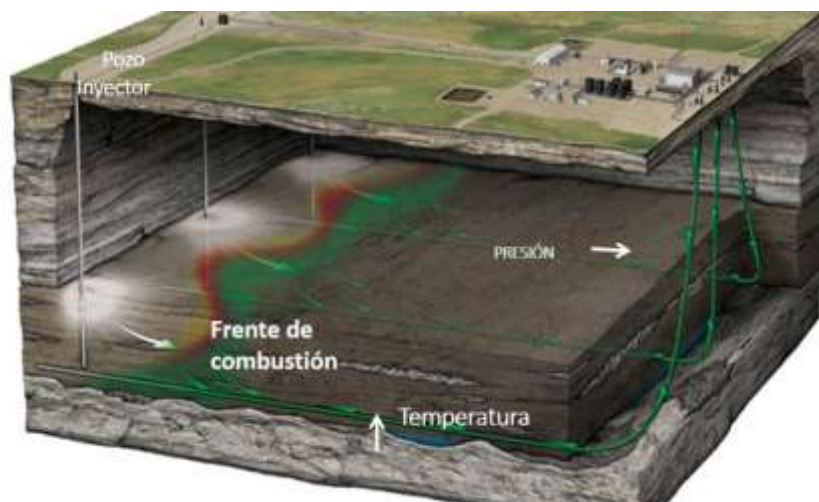
3. MARCO TEÓRICO

3.1. COMBUSTIÓN IN SITU

La combustión in situ es una técnica de recobro mejorado que no solo se identifica como un proceso térmico, sino que encierra varios procesos como desplazamiento con vapor, flujo de CO₂, flujo por hidrocarburos miscibles, desplazamiento con gas inmiscible (N₂) y desplazamiento por agua (caliente y fría), que permite recuperar gran parte del crudo pesado presente en un yacimiento una vez culminada la producción primaria y/o secundaria.

Como se puede ver en la figura 1, este proceso consiste en la inyección de aire para la generación de calor, el cual se produce debido a una combustión generada por la atmósfera carburante y un aumento de la cantidad de oxígeno ocasionando un frente de combustión, el cual logra desplazar el crudo hacia los pozos cercanos por causa de la reducción de su viscosidad, y así aumentando el factor de recobro por la temperatura y la presión generadas. [4, 5, 6]

Figura 1. Proceso de Combustión In Situ



Fuente. Combustión In Situ. 2011. Diego Alberto Bello, Diana Guerrero Ardila y Jhon Jairo Pedraza Velandia. Tomada y modificada.

Esta técnica de recobro no es un método reciente, el primer método de combustión térmica fue los calentadores de fondo. Su función era mejorar y acelerar la extracción de petróleo en los yacimientos de crudo pesado. Su propósito primario es reducir la viscosidad y con esto, incrementar la tasa de producción de crudo pesado. Probablemente ocurrió durante la ejecución de proyectos de inyección de aire usados a principios de siglo para mejorar la extracción del crudo. Estos fueron patentados en 1923. La primera publicación sobre una operación de campo del proceso de combustión subterránea a gran escala corresponde a las llevadas a cabo en la antigua Rusia. Este método se desarrolló rápidamente en Estados Unidos. A partir de las investigaciones realizadas en el laboratorio de Kuhn y Koch. [7]

A pesar de que esta técnica no es reciente y dado el creciente interés por el aumento en las reservas de crudo pesado en muchos países, entre ellos Colombia, ha surgido nuevamente como un método alternativo para extraer petróleo pesado donde otras técnicas no son las más apropiadas debido a las condiciones del yacimiento. [8]

3.2. CRUDO

El crudo es una mezcla de hidrocarburos los cuales contienen en su estructura molecular carbono e hidrógeno principalmente. El número de átomos de carbono y la forma en que están situados dentro de las moléculas de los diferentes compuestos proporciona al petróleo diversas propiedades físicas y químicas. Por lo tanto, los hidrocarburos compuestos de uno a cuatro átomos de carbono son gaseosos, los que contienen de 5 a 20 son líquidos, y los de más de 20 son sólidos a temperatura ambiente.

El crudo varía en su composición, lo cual depende del tipo de yacimiento de donde provenga, pero en promedio podemos considerar que contiene entre 83 y 86% de carbono y entre 11 y 13% de hidrógeno.

Mientras mayor sea el contenido de carbono en relación al del hidrógeno, mayor es la cantidad de productos pesados que tiene el crudo. Esto depende de la antigüedad y de algunas características de los yacimientos. No obstante, se ha comprobado que entre más viejos son, tienen más hidrocarburos gaseosos y sólidos y menos líquidos entran en su composición. [34]

En la composición del petróleo crudo también figuran los derivados de azufre y naftenos. Además, los crudos tienen pequeñas cantidades, del orden de partes por millón, de compuestos con átomos de nitrógeno, o de metales como el hierro, níquel, cromo, vanadio, y cobalto. [9]

También, el crudo pesado se define como un petróleo con 22.3 ° API o menor densidad. Los petróleos de 10°API o menor densidad se conocen como extra pesados, ultra pesados o superpesados porque son más densos que el agua. Si bien la densidad del petróleo es importante para evaluar el valor del recurso y estimar el rendimiento y los costos de refinación, la propiedad del fluido que más afecta la productibilidad y la recuperación es la viscosidad del petróleo. Cuanto más viscoso es el petróleo, más difícil resulta producirlo. No existe ninguna relación entre densidad y viscosidad, pero los términos “pesado” y “viscoso” tienden a usarse indistintamente para describir los petróleos pesados, porque los petróleos pesados tienden a ser más viscosos que los petróleos convencionales. La viscosidad de los petróleos convencionales puede oscilar entre 1 centipoise (cP) [0.001Pa.s], la viscosidad del agua y aproximadamente 10 cP [0.01 Pa.s]. La viscosidad de los petróleos pesados y extrapesados puede fluctuar entre menos de 20 cP (0.02 Pa.s) y más de 1000 000 cP (1,000 Pa.s). [10]

Por su alta viscosidad, este petróleo necesita de estimulación térmica y química para ser extraído de los pozos. Sin embargo, a pesar de los avances en diferentes técnicas de inyección de vapor o tecnología in situ para la producción del crudo pesado, en la mayoría de los casos, el factor de recobro no es mayor al 20%.

Con un bajo porcentaje de aprovechamiento como este, se debe trabajar para encontrar soluciones que garanticen una mayor extracción del recurso y permitan una adecuada administración del mismo, debido a su degradación natural por oxidación, este crudo tiene un importante contenido de sal y sustancias venenosas como el azufre, y en ocasiones sulfuro de hidrógeno. [11]

Teniendo en cuenta los antecedentes de la producción actual de petróleo en Colombia, se estima que el 45% corresponde a crudos pesados y todo apunta a que en el 2018, cuando el país sobrepase la barrera del millón de barriles por día, los aceites de alta densidad representen el 60% del total, gracias al desarrollo de los pozos actuales y a los descubrimientos que se auguran para el futuro. Sin embargo, para llegar a ese punto, el sector y las empresas tienen que enfrentar diferentes brechas para garantizar el mayor aprovechamiento de estos recursos, pues la extracción de este petróleo aún presenta varios retos.

Uno de los crudos pesados a extraer en Colombia es el crudo Teca, proveniente del campo Teca ubicado en el Magdalena Medio en inmediaciones de los municipios Puerto Nare, Puerto Triunfo y Puerto Boyacá. Este campo comenzó su producción en el año de 1981 en los pozos Golondrina y Famingo 1, pero fue hasta el 9 de octubre de 1986 cuando se inició la explotación comercial de la última área del campo.

[12]

3.3. PRINCIPALES FACTORES CRÍTICOS QUE IMPLICAN MECANISMOS DE DAÑO POR CORROSIÓN

El estudio de los tipos de corrosión que se presentan al trabajar en procesos que involucren sustancias como crudo, el cual a su vez contiene otro tipo de elementos; es muy importante ya que se generan diferentes mecanismos de corrosión que provocan el deterioro prematuro del material empleado en los equipos de tales procesos. Los niveles de impurezas presentes en el crudo, la temperatura, y la presión generan diferentes mecanismos de daños los cuales pueden ocurrir simultáneamente por diferentes razones, y a su vez dependerán del tipo de aleación que se utilice, el pH y la concentración del crudo, y demás factores que definirán la criticidad del daño. [13]

Debido a los compuestos de azufre presentes en el crudo se genera la corrosión a altas temperaturas, generalmente a temperaturas superiores a 200°C. Además de compuestos de azufre, también se encuentran los ácidos nafténicos, la acción conjunta de estos dos compuestos se evidencia en diferentes estudios de laboratorio, en los cuales se observa que en las superficies de metal se cubren con una película “pseudo-pasiva” que está compuesta principalmente de sulfuros, y que a ciertas condiciones provoca una acción protectora en la superficie del metal del ataque por ácido nafténico. [14, 15] Por lo tanto, los principales factores que implican mecanismos de daño son:

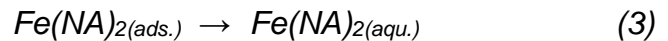
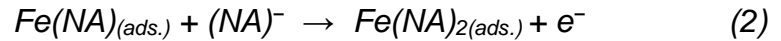
- **La corrosión por ácido nafténico.** Este tipo de corrosión se da a altas temperaturas y sus principales factores corrosivos son: la acidez del crudo, el tipo de ácido nafténico, tipo de sulfuro, temperatura, la turbulencia y velocidad del flujo [16]. Estos factores dan como resultado las variables de la corrosión por ácido nafténico las cuales son: químicas y de proceso.

Las variables químicas que afectan la corrosión por el ácido nafténico son: el valor de TAN (número de acidez total del crudo, según la norma ASTM D664-11a. “*Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*” [33]), el cual por encima de 0,5 mg KOH/gr de hidrocarburo en el crudo hay presencia de corrosión por ácido nafténico. Otra de las variables es la presión parcial de H₂S ya que este puede ser un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico, debido a que promueve la formación de la capa de sulfuros en el metal. Esto se da si no se presentan bajas presiones donde el metal quede expuesto, si hay un valor de TAN tal que el ácido sulfhídrico no afecte la corrosión, que haya un porcentaje de azufre entre el 2 y el 3% para que ocurra la formación de la capa protectora y que esta capa no sea removida.

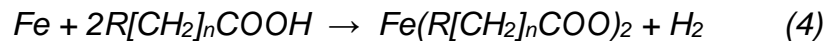
Entre las variables de proceso se encuentran: La temperatura, la cual según investigaciones entre 200 a 400°C se da la corrosión por ácido nafténico aunque la máxima velocidad de corrosión se da a temperatura de 340°C. No obstante se ha observado corrosión a bajas temperaturas como 180°C, esto ocurre posiblemente por la acumulación de los ácidos orgánicos en la corriente de crudo reducido (fondo destilación atmosférica). [17] La presión es otra de las variables que afectan este tipo de corrosión aunque no es un factor muy representativo. La otra variable de proceso es la velocidad y régimen de flujo, ya que esta es la que causante del desprendimiento de la capa formada en el metal; por lo tanto, la corrosión por ácido nafténico se da cuando la velocidad lineal es demasiado alta, o cuando la turbulencia y el choque de la corriente del proceso es muy marcado. [18, 19]

El mecanismo de corrosión por ácido nafténico no se encuentra aún bien descrito. Pero el deterioro de un acero por efecto del ácido

nafténico, presenta una serie de reacciones de absorción de iones nafténicos (NA) en sitios activos de una determinada superficie, seguida por una desorción de la superficie, es decir, una desorción de las especies solubles formadas por las siguientes reacciones [20]:



En términos de la formula química de los ácidos nafténicos, las anteriores reacciones se describen de forma global como:



Donde R representa al radical nafténico (uno o más anillos saturados de ciclopentano y ciclohexano) unido con grupos carboxilos y CH₂, los cuales forman productos de corrosión solubles en el crudo.

- **Sulfidación.** Es un tipo de corrosión que se da por los compuestos de sulfuros que se forman a altas temperaturas, los cuales reaccionan con la aleación. Sus principales factores corrosivos son: la temperatura, la composición de la aleación y la concentración de compuestos de sulfuros. Este tipo de corrosión se da en aleaciones que sean menos susceptibles a formar capa pasiva que las protejan. Por lo tanto, esto se ve influenciado en la cantidad de cromo que posea y la temperatura, ya que por un lado el cromo aumenta la resistencia a la sulfidación y en rangos de temperatura entre 250 a 500°C aumenta la velocidad de corrosión. Y en aceros al carbono la sulfidación inicia cuando la temperatura se encuentra a 220°C. [21]

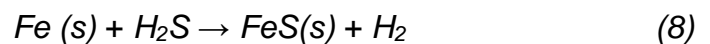
La sulfidación presenta el mayor daño cuando las películas formadas en el metal poseen demasiados defectos, hay mayor desprendimiento de la capa, se forman compuestos que tienen menor punto de fusión y hay presencia de una alta velocidad de corrosión. [22]

Existen dos mecanismos generales en la corrosión por sulfidación. El primero es la reacción directa de las especies de azufre activo, como mercaptanos, con superficies metálicas para formar sulfuro de hierro. El segundo es la descomposición térmica de compuestos de azufre activos para formar H₂S. De acuerdo con la funcionalidad del compuesto de azufre, este puede pasivar, ayudar, o no afectar la corrosión por ácidos nafténicos. [23, 24] La influencia del H₂S en las reacciones catódicas incluyendo la reducción de protones, son las siguientes:



El mecanismo de corrosión por H₂S en aceros al carbón, está determinado por la formación de productos de corrosión obtenidos de las reacciones entre los iones de hierro y el H₂S produciendo películas de sulfuro de hierro.

La reacción global de la corrosión por H₂S es:

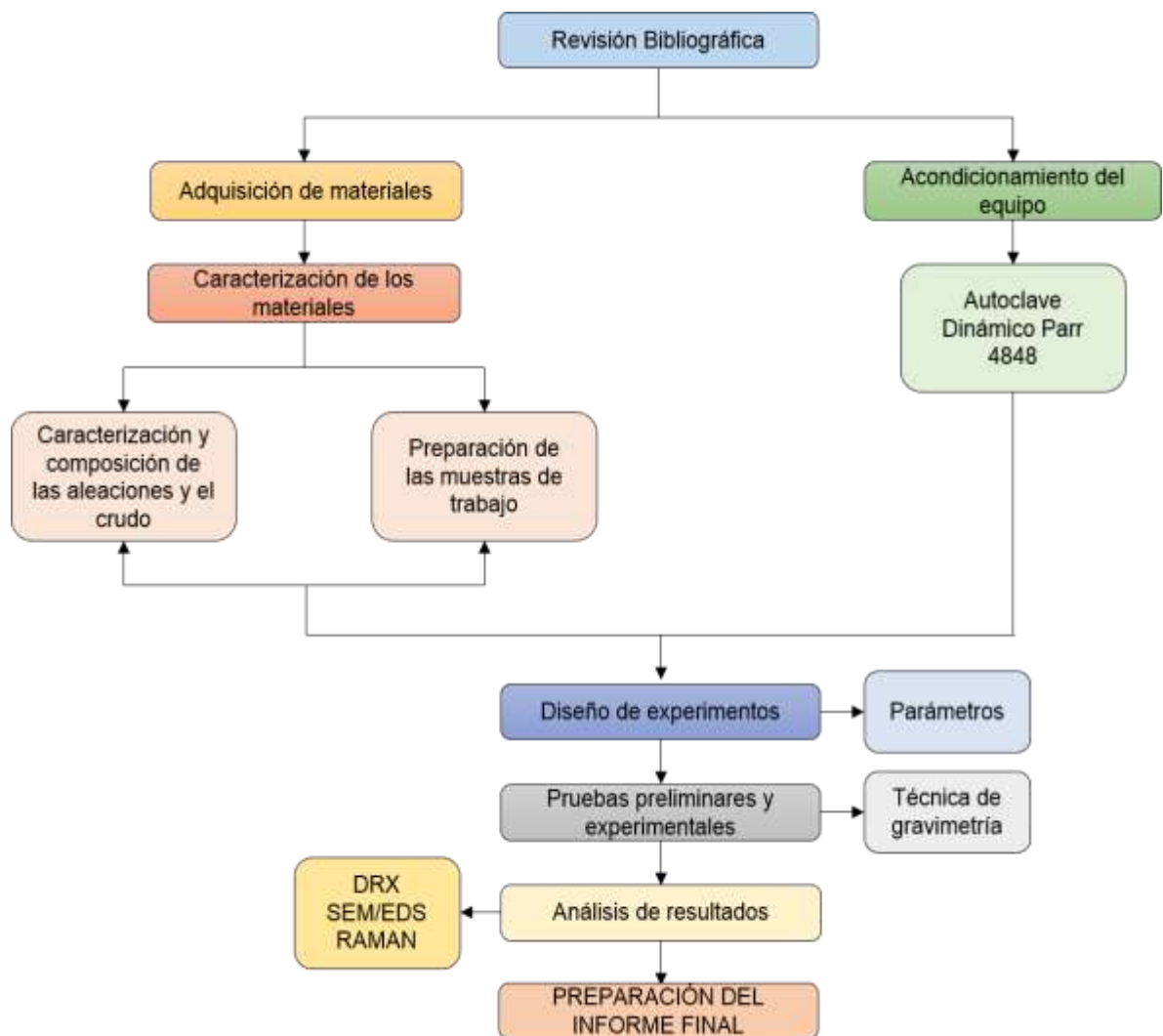


Esta reacción de corrosión da como resultado la formación de sulfuro de hierro sobre la superficie del material y bajo determinadas condiciones, el sulfuro de hierro sirve como material protector disminuyendo la velocidad de corrosión del acero. [47-49]

4. METODOLOGÍA

Para realizar este proyecto de investigación se diseñó una serie de etapas donde se llevaron a cabo actividades que permitieron cumplir los objetivos planteados y así evaluar el deterioro de dos tipos de aceros: AISI-SAE 1020 y AISI 316 en crudo pesado, a temperaturas de 180, 200 y 220 °C, a tiempos de exposición de 6, 12 y 24 horas, manteniendo la presión (1000 PSI) y las revoluciones por minuto (500 RPM) constantes. El procedimiento desarrollado se muestra en la figura 2.

Figura 2. Esquema de la metodología



4.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Durante esta actividad se recopiló la mayor información disponible relacionada con el tema de interés, en este caso los principales mecanismos de corrosión ocasionada por crudos pesados, lo que conlleva a su vez a la corrosión por ácidos nafténicos presentes en esta clase de hidrocarburos. Además se investigó sobre el fenómeno de corrosión en materiales teniendo en cuenta la variación de condiciones de operación por los diferentes métodos de recobro en producción de hidrocarburos, haciendo énfasis en la técnica de combustión In-Situ hacia delante; ya que esta va directamente relacionada con el proyecto en curso.

Según la información y documentación recolectada en esta primera etapa y a partir de los ensayos preliminares, las variables más influyentes sobre la velocidad de corrosión son la temperatura, el contenido de azufre, TAN y tiempo de exposición.

4.2. ADQUISICIÓN DE MATERIALES

Se adquirieron los elementos necesarios para llevar a cabo el proyecto con la colaboración del Instituto Colombiano de Petróleos (ICP) y el Grupo de Investigación de Corrosión (GIC).

Los materiales utilizados para la investigación fueron cupones fabricados en dos tipos de acero, AISI-SAE 1020 Y AISI 316. En la figura 3 se presenta el tipo de cupón trabajado para la realización de las pruebas usando la técnica de gravimetría en el autoclave.

Figura 3. Cupón de trabajo



La solución empleada para el desarrollo de la investigación fue crudo pesado, y del pozo productor.

Figura 4. Autoclave con sistema de agitación.



Otros equipos utilizados para el análisis morfológico de la capa formada en los cupones trabajados fueron:

- Equipo de espectroscopia de emisión óptica.
- Microscopio Óptico.
- Microscopio Electrónico de Barrido SEM-EDS.
- Equipo de difracción de Rayos X, DRX.
- Equipo de espectroscopia Raman.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

4.3.1. Análisis composicional de las aleaciones

Se determinó mediante espectroscopia de emisión óptica la composición de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 316 con el fin de verificar la composición de los cupones empleados. Además, para evaluar las capas formadas en estos aceros se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM – EDS), y se determinó su composición mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman.

4.3.2. Caracterización metalográfica de las aleaciones

Teniendo en cuenta la norma ASTM E3 – 11. "Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens" [25], se realizó un análisis metalográfico a cada una de las aleaciones trabajadas para conocer las condiciones microestructurales en las que se encontraban.

4.3.3. Caracterización del crudo

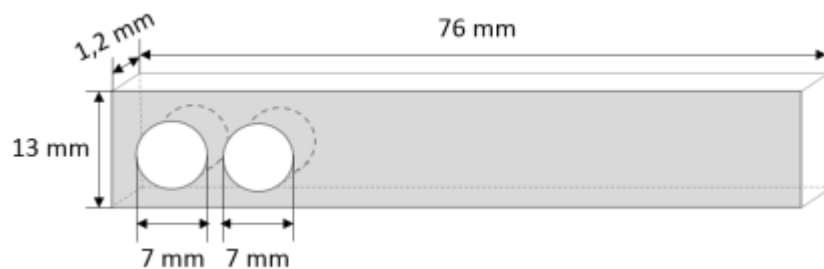
Para la caracterización del crudo de trabajo se envió al instituto Colombiano De Petróleo (ICP) para realizarle un análisis composicional con el objetivo de establecer las especies presentes y además determinar cuáles influyen de mayor forma en la corrosión.

4.3.4. Preparación de las muestras de trabajo

Los cupones tanto de acero inoxidable AISI 316 como de acero al carbono AISI-SAE 1020 para este proyecto fueron suministrados por el Instituto Colombiano De Petróleo (ICP), cuyas dimensiones aproximadas son 76 x 13 x 1.2 mm (ver figura 5). Además estas muestras fueron perforadas en la parte superior para ser incrustadas dentro del porta cupón del autoclave dinámico.

A cada probeta se le realizó un proceso de desbaste fino con un papel abrasivo desde el número 120 hasta 600. Seguido de un pulido con paño de brillar y alúmina de 0,3 micras [μm] hasta obtener una superficie lisa y especular libre de impurezas; de igual manera las muestras fueron expuestas en acetona junto con en un baño ultrasónico durante 5 minutos aproximadamente para realizar una limpieza que le permita a la superficie estar libre de cualquier sustancia extraña que modifique el tipo y la velocidad de corrosión. Luego se procedió a secarlos e introducirlos en un desecador para mantenerlos aislados de cualquier tipo de corrosión atmosférica.

Figura 5. Dimensiones del cupón de trabajo



Después de finalizada la prueba a cada una de las probetas se les realizó un decapado para eliminar impurezas mediante soluciones establecidas: Para el acero AIS- SAE 1020 según la norma “*ASTM G1 Anexo A1 Tabla A 1.1 Designación de la solución C.3.5*” se preparó 500 mL de ácido clorhídrico (HCl), 3,5g de Hexametileno Tetramina ((CH_2) $_6\text{N}_4$) y 500 mL de agua (H_2O), esta solución se mantuvo a 25°C de temperatura y el tiempo de decapado se realizó cada dos minutos de inmersión. Para el acero AISI 316 se realizó una mezcla con 25% de HNO_3 y 3% de HF para así obtener una solución de 500 mL y por lo tanto, se adicionó 125 mL HNO_3 y 15 mL de HF, para llevar a cabo el

decapado con esta solución se mantuvo a 70°C y a tiempo de cada 5 minutos. [27]

4.3.5. Acondicionamiento del autoclave dinámico

Al autoclave se le adaptó un porta electrodos para facilitar el montaje de los cupones, los cuales se fabricaron a la medida de este y basados en las condiciones de la norma ASTM G31 – 72. “*Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*” [26]. Además se instaló el sistema de inyección de nitrógeno para alcanzar las presiones requeridas.

4.4. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para lograr los objetivos propuestos se estableció un diseño de experimentos con los siguientes parámetros:

Tabla 1. Parámetros

PARÁMETRO	CONDICIÓN
Presión [PSI]	Constante
Velocidad de flujo [rpm]	Constante
Tiempo [horas]	Variable
Temperatura [°C]	Variable
Material	Variable

Por medio de un programa estadístico se estableció un factor multiplicador de $n \cdot p \cdot m$ (ver figura 6), donde: n es el número de variables, p es el número de ensayos por cada variable y m son los tipos de material a emplear. Por lo tanto el modelo que se llevó a cabo es de $3 \cdot 3 \cdot 2$ dando como resultado 18 ensayos. Además, se realizaron dos pruebas preliminares para adecuar condiciones de temperatura y presión.

Figura 6. Modelo estadístico del diseño de experimentos

Multilevel Factorial Design Attributes

Design class: Multilevel Factorial

File name: <Untitled>

Base Design

Number of experimental factors: 3

Number of blocks: 1

Number of responses: 1

Number of runs: 18

Error degrees of freedom: 9

Randomized: Yes

<i>Factors</i>	<i>Low</i>	<i>High</i>	<i>Levels</i>	<i>Units</i>
Temperatura	-1,0	1,0	3	[°C]
Tiempo	-1,0	1,0	3	[Horas]
Material	-1,0	1,0	2	

<i>Responses</i>	<i>Units</i>
Velocidad de corrosión	

En el análisis estadístico se determinó como: “-1.0” el valor mínimo y “1.0” el valor máximo en cada variable. Para la temperatura se trabajará con valores de 180, 200 y 220 °C, con variaciones de tiempo de 6, 12 y 24 horas y además con dos tipos de materiales, acero inoxidable AISI 316 y acero al carbono AISI-SAE 1020.

Las pruebas experimentales se proponen que sea en el siguiente orden:

Tabla 2. Pruebas del diseño de experimentos

	BLOCK	Temperatura [°C]	Tiempo [Horas]	Material
1	1	0,0	0,0	-1,0
2	1	0,0	1,0	1,0
3	1	1,0	-1,0	1,0
4	1	0,0	-1,0	1,0
5	1	0,0	-1,0	-1,0
6	1	1,0	0,0	1,0
7	1	-1,0	1,0	-1,0
8	1	0,0	1,0	-1,0
9	1	1,0	0,0	-1,0
10	1	1,0	1,0	1,0
11	1	-1,0	-1,0	-1,0
12	1	-1,0	0,0	1,0
13	1	-1,0	0,0	-1,0
14	1	1,0	1,0	-1,0
15	1	-1,0	1,0	1,0
16	1	1,0	-1,0	-1,0
17	1	-1,0	-1,0	1,0
18	1	0,0	0,0	1,0

4.5. REALIZACIÓN DE PRUEBAS PRELIMINARES Y EXPERIMENTALES

Al emplear crudo pesado y simulando las condiciones de pozo requeridas, se optó por una velocidad en el autoclave de 500 rpm.

Además se definieron cuales parámetros eran representativos durante la evaluación de la velocidad de corrosión de los dos materiales en estudio.

Tanto en las pruebas preliminares como en las pruebas experimentales se realizaron tres repeticiones por cada material, y así obtener un dato más confiable y certero de la velocidad de corrosión.

4.6. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con los resultados obtenidos se evaluó la velocidad de corrosión de los materiales que fueron expuestos al medio corrosivo durante las pruebas

y se analizó por medio de SEM-EDS, DRX y RAMAN las capas obtenidas, su homogeneidad y su composición, además se estableció la influencia de la temperatura y el tiempo en los fenómenos de afectación propios del sistema.

4.7. PREPARACIÓN DEL INFORME FINAL

Esta etapa final se desarrolló mediante la sustentación de los resultados ante la comunidad universitaria, informe final y socialización de los resultados obtenidos con el fin de concluir en cuanto al comportamiento de los materiales durante las pruebas, a partir de los objetivos que se plantearon al inicio del proyecto.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos tiene como finalidad, conocer cualitativa como está constituido.

Existe para ello distintas técnicas de caracterización según cada material. Una vez conocidas las características del material se pueden establecer sus propiedades, así como sus posibles aplicaciones.

5.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES

Las aleaciones que se emplearon para las pruebas fueron los aceros de tipo AISI-SAE 1020 y AISI 316, a los cuales se le realizó un análisis de composición química como se muestra en la tabla 3, estos valores son comparados con los valores necesarios para clasificar dentro de la norma de fabricación a cada uno de ellos. Además, se llevó a cabo análisis de dureza Brinell mediante un durómetro marca Wilson – Rockwell con un indentador de bola de 1/16” según la norma ASTM E10 “*Práctica estándar para la toma de dureza Brinell para materiales metálicos*” [31]; se obtuvo: para el acero AISI 316 una dureza de 49,5 HRA que equivale a 80 HRB y para el acero AISI-SAE 1020 una dureza de 56,83 HRA que equivale a 92 HRB.

Tabla 3. Análisis de la composición química de los aceros AISI-SAE 1020 Y AISI 316

COMPONENTES	ACERO AISI-SAE 1020	COMP. ESTANDAR	ACERO AISI 316	COMP. ESTANDAR
C%	0.201	0.2	0.017	≤ 0.07
P%	0.014	0.04	0.032	≤ 0.045
S%	< 0.150	0.05	< 0.150	≤ 0.015
Mn%	0.665	0.45	0.175	≤ 2.00

Si%	0.192	0.25	0.571	≤ 1.00
Cr%	0.032		18.13	16.50 – 18.50
Ni%	< 0.0050		10.212	10.00 – 13.00
Mo%			1.725	2.00 – 2.50

Además, a cada uno de los aceros se les realizó un análisis metalográfico mediante la norma ASTM E3-11 “*Guía estándar para la preparación metalográfica*”; se prepararon las probetas mediante un lijado y pulido mecánico para obtener una superficie totalmente lisa. Seguido de un ataque químico según la Norma ASTM E407 “*Práctica estándar para el ataque químico de metales y aleaciones*” [30] para revelar cada una de las microestructuras de los aceros.

El ataque químico para el acero AISI-SAE 1020 se efectuó con una solución de nital el cual se encuentra compuesto de Ácido nítrico blanco: 1-5 mL, alcohol metílico o etílico (98% o absoluto) y también alcohol amílico: 100 mL, se expuso el acero durante 20 segundos de inmersión y se prosiguió a observación en el microscopio óptico.

Para el acero AISI 316 se llevó a cabo un ataque electrolítico con ácido oxálico; principalmente los ataques electrolíticos son empleados comúnmente para grabar fases específicas o bordes de grano; son sencillos de usar, son generalmente seguros y comúnmente producen mejores resultados que los ataques por inmersión debido a su superior repetibilidad. Este proceso de ataque puede ser controlado por la variación del voltaje y tiempo. Otra característica importante es, a diferencia de los ataques por inmersión, la posibilidad de observar una muestra y aumentar el grabado si es necesario sin tener que pulir. En un ataque electrolítico, el potencial eléctrico es aplicado a la muestra usando un circuito externo. La muestra es introducida a una disolución electrolítica que contiene un reactivo en disolución acuosa. Un extremo

se pone en contacto con la muestra y el otro extremo se sumerge. El ánodo es la muestra y el cátodo será el otro extremo. [28]

Para revelar la microestructura del acero AISI 316 se realizó el ataque electrolítico de la siguiente manera:

- La preparación de la disolución acuosa:

Se utilizó 10 g de ácido oxálico y 100 ml de agua. Se mezclaron y agitaron hasta obtener una solución homogénea color transparente.

- Montaje electrolítico (figura 7) :

Se utilizó:

1) Ánodo: Acero inoxidable 316 (muestra que se quiere atacar).

Cátodo: Acero inoxidable 316.

2) un fuente con:

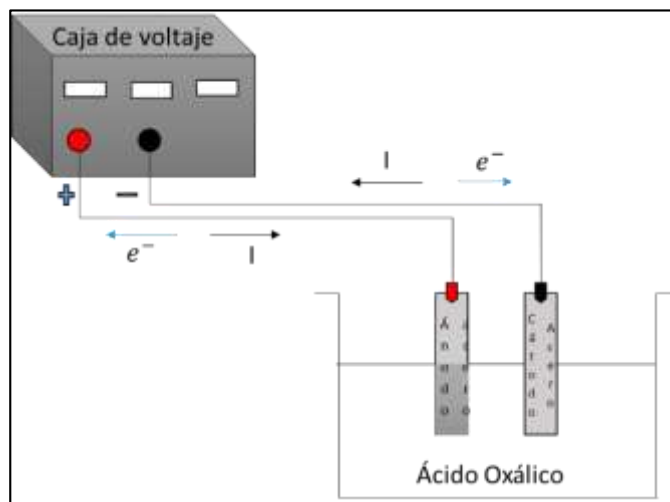
Voltaje: 2.2 V

Corriente: 40 mA

Distancia entre electrodos: 1.5 cm

Tiempo de exposición para completar el ataque: 3 minutos.

Figura 7. Montaje electrolítico para el acero AISI 316



Durante el ataque electrolítico parte de los iones metálicos positivos (Fe^{2+}) de la muestra se desprenden de la superficie y se disuelven dentro del ácido oxálico y un número equivalente de iones se depositan sobre la muestra. Este ataque finalizó sin una generación de película. Es importante resaltar, que en este tipo de ataques el potencial eléctrico es el que actúa como agente oxidante en la reacción electroquímica que ocurre, así como el ácido oxálico es el agente corrosivo.

Las micrografías obtenidas para el acero AISI-SAE 1020 se muestran en la figura 8, donde se observa que el acero posee dos fases: perlita y ferrita, donde la matriz es ferrítica la cual es de tonalidad blanca y se encuentra en mayor proporción comparada con las colonias de perlita de tonalidad oscura. Para un acero 316 las micrografías de la figura 9, muestra una estructura equiaxial austenítica. Además, se aprecian inclusiones de sulfuro alineadas en dirección del laminado. [29] En la micrografía B) se puede apreciar de forma más clara los granos de austenita equiaxial, con sus límites de grano bien definidos e igualmente se observa una cantidad apreciable de sulfuros.

Figura 8. Micrografía del acero AISI-SAE 1020

A) Micrografía tomada a 100X. B) Micrografía tomada a 500X.

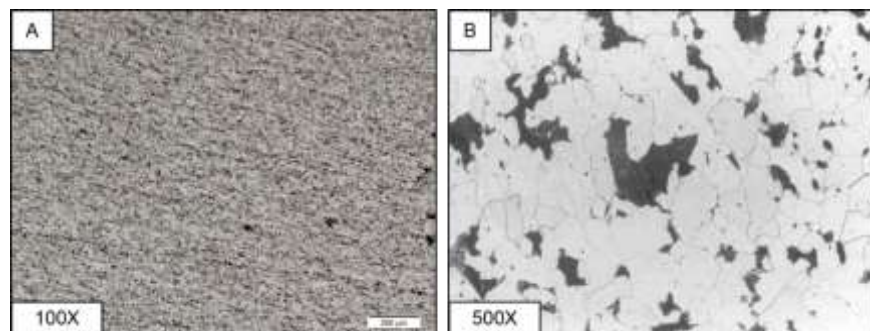
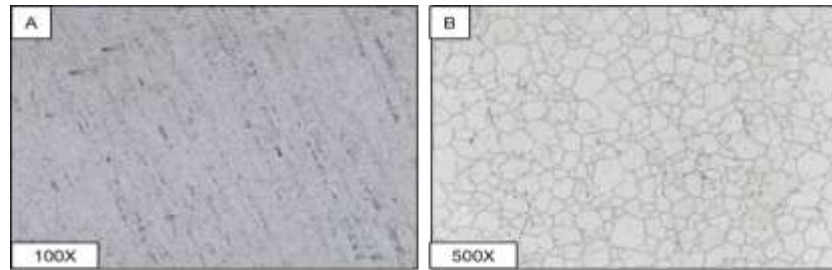


Figura 9. Micrografía del acero AISI 316

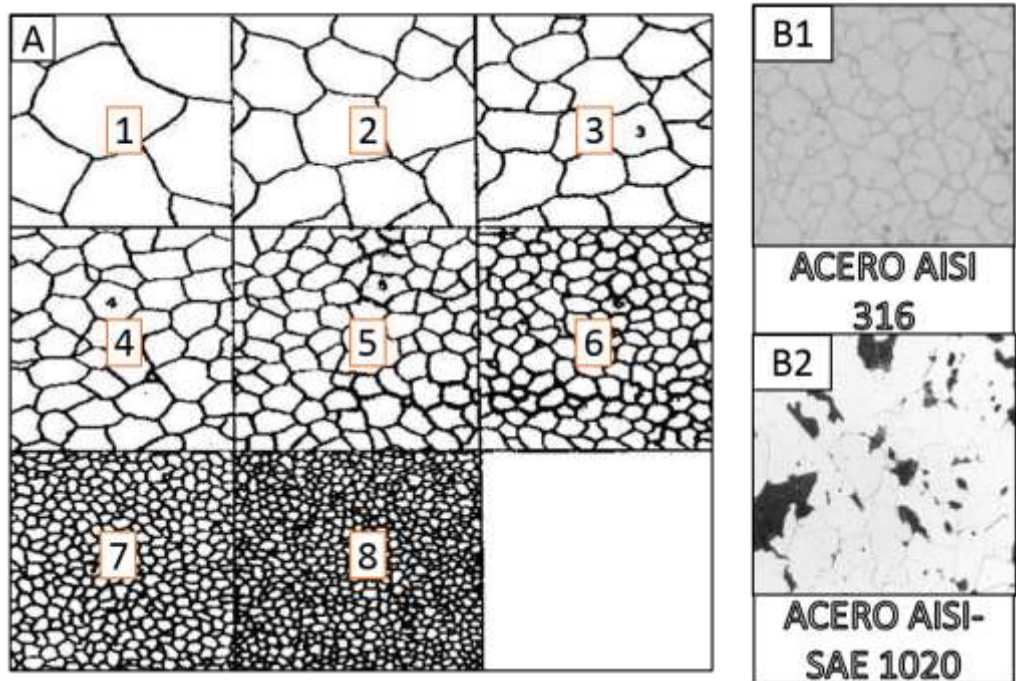
A) Micrografía tomada a 100X. B) Micrografía tomada a 500X.



El tamaño de grano para cada uno de los aceros se determinó según la norma ASTM E112 “Método para determina el tamaño de grano promedio” [32]. Teniendo en cuenta La figura 10. A, por medio de comparación se puede ver el acero AISI-SAE 1020 posee un tamaño de grano mixto, ya que como se puede observar en la micrografía de la figura 10. B1 tiene tamaños de tipo 3,4 y 5; y el acero AISI 316 también posee tamaño de grano mixto (figura 10. B2) de tipo 5, 6 y 7.

Figura 10. Tamaño de grano

A) Tipos de tamaño de grano estándar. B1) micrografía del acero AISI 316. B2) micrografía del acero AISI-SAE 1020



5.1.2. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO

En la Tabla 4, se presentan los valores de caracterización relevantes para el estudio del crudo pesado colombiano característico del yacimiento Teca, con el cual se realizaron las pruebas de exposición de los materiales en autoclave.

Tabla 4. Características representativas del crudo a estudio, Teca

Propiedades	Valor	Unidad	Propiedades	Valor	Unidad
API	12.4	°API	VANADIO	9.296	mg/kg
AZUFRE	1.53	% en peso	SODIO	0.995	mg/kg
TAN	6.65	mg KOH/g	MAGNESIO	0.223	mg/kg
RESIDUO CARBÓN MICRO	5.06	% en peso	NIQUEL	4.087	mg/kg
			CALCIO	3.822	mg/kg

Fuente. Instituto Colombiano de Petróleo. ECOPETROL.

5.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO

Con el fin de estimar las condiciones reales de trabajo se desarrolló una serie de pruebas preliminares las cuales indicaron el comportamiento de la temperatura a través del tiempo. Como se puede ver en la figura 11, la temperatura al inicio de la prueba presenta un ascenso hasta un límite máximo, desde este punto desciende y a partir de ese momento presenta pequeñas fluctuaciones las cuales se mantienen en un rango que se encuentra alrededor de la temperatura de trabajo, ya que se esperaba que durante 24 horas se mantuviera una temperatura de 180°C.

Para llevar a cabo tanto las pruebas preliminares como experimentales, se realizó un proceso de desbaste de los cupones, y además de un pulido hasta llegar a una superficie lisa libre de impurezas.

Posteriormente, se llevó a cabo un baño ultrasónico sumergiendo las probetas en un recipiente con acetona para realizar una limpieza química, y así eludir residuos que alteren el peso inicial del material.

Finalmente, se prosiguió al montaje del autoclave dinámico Parr 4848 el cual se llenó con 1 litro de crudo, se ajustó el controlador en 500 rpm y se llevó a una presión de 1000 Psi.

En la tabla 5 se establece el número de pruebas corridas para cada material con su respectivo tiempo y temperatura.

Figura 11. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo.

Prueba preliminar de 24 horas a 180°C.

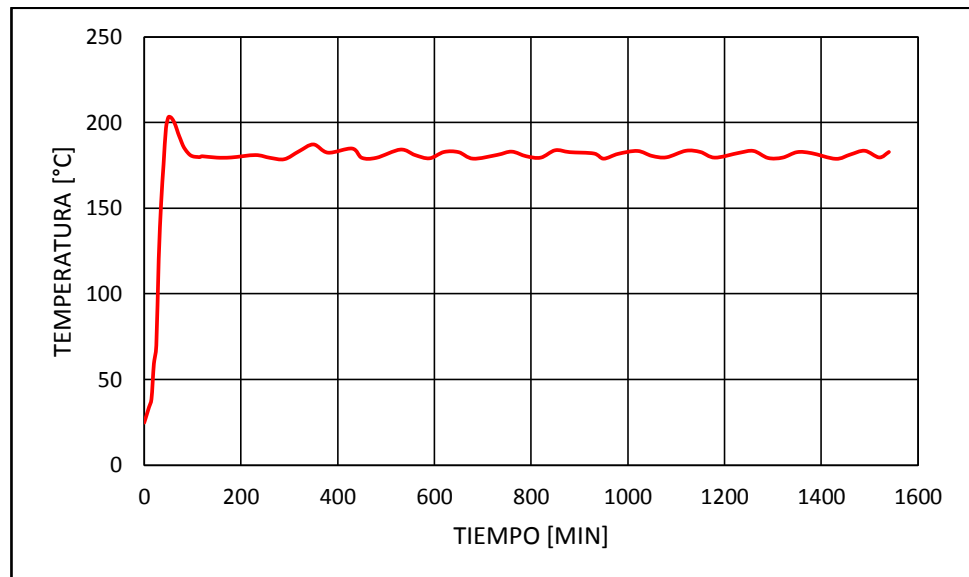


Tabla 5. Pruebas experimentales realizadas para cada material estableciendo el tiempo y la temperatura

VARIABLES			TIEMPO DE EXPOSICIÓN [Horas]	PRUEBA
Material	Presión [PSI]	temperatura [°C]		
ACERO AISI-SAE 1020	1000	180	6	A1
			12	B1
			24	C1
		200	6	A2
			12	B2
			24	C2
		220	6	A3
			12	B3
			24	C3
ACERO AISI 316	1000	180	6	D1
			12	E1
			24	F1
		200	6	D2
			12	E2
			24	F2
		220	6	D3
			12	E3
			24	F3

5.3. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

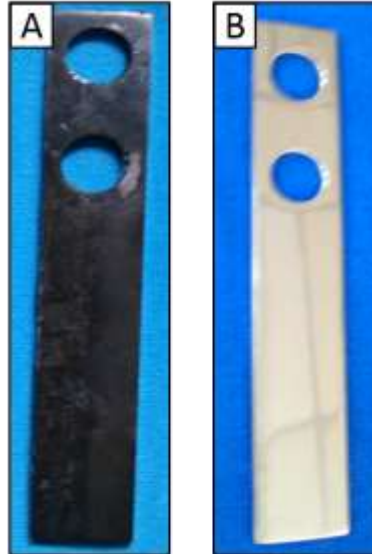
En esta prueba se utiliza la técnica de pérdida de peso y por tal fin fue necesario elaborar cupones gravimétricos, los cuales fueron expuestos en crudo Teca; es decir hidrocarburo pesado. Los cupones gravimétricos se extraen del desecador para ser pesados en una balanza analítica con un error aproximado de 0.0001, los resultados pueden ser observados en los anexos A y B. Para la realización del ensayo se pone a punto el sistema y se modifican los parámetros

variables que influirán durante éste (tiempo y temperatura), seis cupones son inmersos en el crudo en cada prueba, tres repeticiones de cada material, acero Inoxidable AISI 316 y acero convencional AISI-SAE 1020; se enciende el autoclave y se registra una presión de aproximadamente 1000 Psi, 500 revoluciones por minuto (rpm) y se exponen los cupones por periodos de tiempo de 6, 12 y 24 horas y a su vez se varia la temperatura en 180, 200 y 220 °C.

Después de extraer los cupones se puede observar en la figura 12, los cupones que fueron expuestos en el crudo, es claro notar que el cupón del acero convencional AISI-SAE 1020 (figura 12. A) presenta una corrosión generalizada, además toda el área del cupón que estuvo expuesta sufrió una degradación por efecto de disolución, a diferencia de los cupones de acero Inoxidable AISI 316 como se puede observar en la figura 12. B, los cuales permanecieron casi intactos durante las pruebas; también es posible comparar estos cupones con el cupón de la figura 3, el cual es un notorio ejemplo del estado en que se encontraban los cupones antes de realizadas las pruebas. Además, las tasas de acero AISI 316 corrosión fueron bajas comparadas con las obtenidas para el acero convencional AISI-SAE 1020.

Figura 12. Cupones expuestos a crudo pesado

A) Acero AISI-SAE 1020. B) Acero AISI 316



Posteriormente se realizó un proceso de decapado. Este proceso consistió en la inmersión de los cupones en sus respectivas soluciones y con sus respectivos tiempos, ya que para cada material era diferente. A continuación se realizó el pesaje en la balanza analítica de cada cupón con el fin de obtener el valor de la pérdida de peso (ver anexos C y D) a lo largo de esta técnica; cuando este valor se convertía en constante se realizaban aproximadamente tres inmersiones más, de manera que se pudiera confirmar este valor repetitivo y así determinar la velocidad de corrosión.

El cálculo de la velocidad de corrosión en la prueba gravimétrica se realizó con ayuda de la norma ASTM G31-72 “*Standard Practice For Laboratory Immersion Corrosion Testing Of Metals*” [35], en la cual contempla la siguiente ecuación para el cálculo de la tasa de corrosión:

$$\text{Velocidad de corrosión} = (K \times W)/(A \times T \times D) \quad (9)$$

Donde:

K = una constante (Tabla 10).

T = el tiempo de exposición en horas, lo más cerca de 0,01 h.

A = área en cm² lo más cercano a 0.01 cm².

W = pérdida de masa, en g, con una precisión de 1 mg (corregido por cualquier pérdida durante la limpieza, y

D = densidad en g/cm³.

Tabla 6. Valores de la constante (K)

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

Fuente. Norma ASTM G – 31. Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. 1999.

Los anexos E y F muestran los resultados obtenidos de velocidad de corrosión para los cupones inmersos en crudo Teca, variando tanto tiempo como temperatura. Debido que para el cálculo de la velocidad de corrosión es necesario tener en cuenta la densidad de cada uno de los materiales utilizados, mediante la norma ASTM G1-90 “*Standard Practice for Preparing, Clening, and Evaluating Corrosion Test Specimens. Apendix X1. Densities for a variety of metals and alloys*” se encontró que el acero AISI-SAE 1020 posee una densidad de 7.86

g/cm³ y para el acero AISI 316 una densidad de 7.98 g/cm³. También, se determinó que para hallar la velocidad de corrosión en mpy la constante (K) según la tabla 10 es del valor de 3.45 x 10⁶. Y Además, el área expuesta de cada uno de los cupones es la siguiente:

$$A4 = 2\pi \left(\frac{\text{Díametro}}{2}\right)^2 = 2\pi \left(\frac{10}{2}\right)^2 = 157,0796 \text{ mm}^2$$

$$A1 = 2 (12,60 * 76,24) - A4 = 1604,088735 \text{ mm}^2$$

$$A2 = 2 (76,24 * 1,6-9) = 243,968 \text{ mm}^2$$

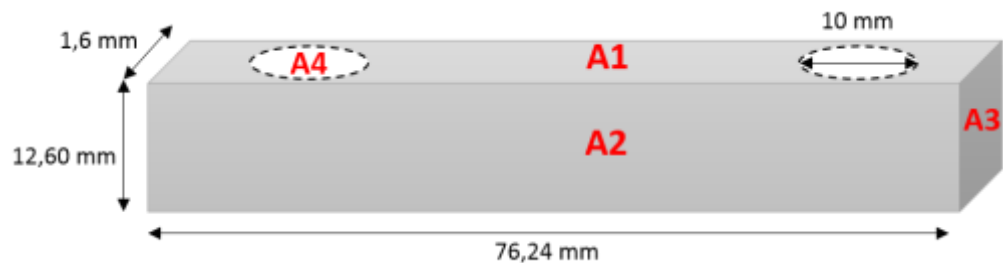
$$A3 = 2 (12,60 * 1,6) = 4^0,32 \text{ mm}^2$$

Por lo tanto, el área total del cupón es:

$$A_{\text{TOTAL}} = A1 + A2 + A3 = 1888,376735 \text{ mm}^2 \text{ que equivalen a } 18,88376735 \text{ cm}^2.$$

En la figura 13 se indican las medidas del cupón de trabajo, el cual se encuentra dividido en subáreas con las cuales se halla el área total.

Figura 13. Medidas exactas de cada uno de los lados del cupón de trabajo y áreas representativas



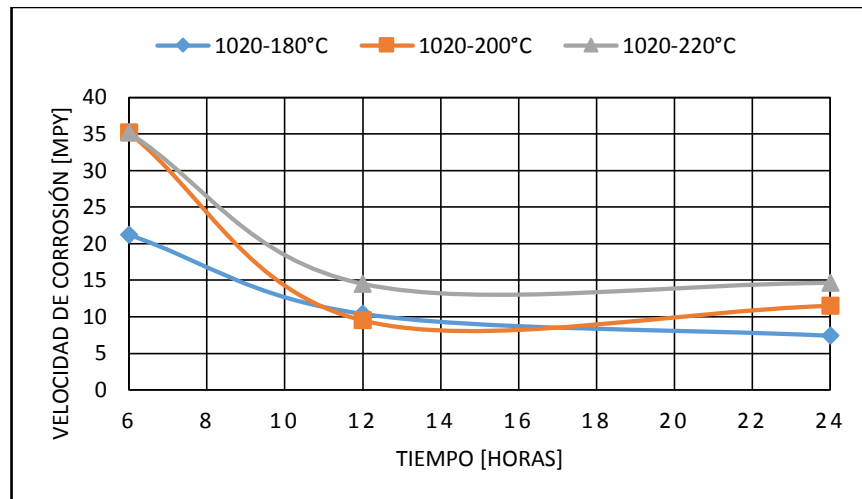
Para finalmente determinar la velocidad de corrosión se reemplazan cada uno de los valores en la ecuación (9). Un ejemplo práctico para la prueba A1, la cual se realizó para un cupón de acero AISI-SAE 1020 a 180 °C durante 6 horas designado con el número N11 es el siguiente:

$$\text{Vel. Corrosión} = \frac{(3,45 \times 10^6)(0,0046917)}{(18,88376)(6)(7,86)} = 18,1753 \text{ mpy}$$

Por medio de esta técnica de gravimetría se deduce que la velocidad de corrosión varía según el material. En la figura 14 se observa el comportamiento de la velocidad de corrosión a través del tiempo, la cual indica que el acero AISI- SAE 1020 presenta un comportamiento decreciente, para las tres temperaturas de trabajo durante la prueba. Donde su máxima velocidad de corrosión es a un tiempo de 6 horas, debido a que este acero se encuentra expuesto a compuestos de azufre, y a ácido nafténico proveniente de la acidez del crudo; este tiempo no es suficiente para que estos compuestos interactúen y formen la capa protectora, sino por el contrario actúan como agentes fuertemente corrosivos acelerando la disolución del material. Por el contrario, la velocidad de corrosión disminuye para tiempos de 12 y 24 horas, esto debe a que se promueve la formación de una película compuesta de sulfuros, la cual a medida que el tiempo de exposición transcurre aumenta su estabilidad. Las capas son protectoras cuando el volumen del sulfuro producido es mayor que el volumen del metal consumido como proponen [Pilling y Bedwort], si el crecimiento de la capa ocurre por una difusión al interior de la capa de aniones. Sin embargo, las capas formadas por mecanismos alternativos, también pueden ser protectoras. Esto puede afirmarse cuando se alcanza una cierta relación de volumen sulfuro/metal protector con potencial favorable, existe dentro de un sistema de reacción dado, ya que existen mayores esfuerzos que son producidos dentro del sistema por dicha relación de volumen, en donde la capa protectora se rompe mecánicamente, se genera porosidad y por lo tanto conduce a un aumento en la velocidad de reacción.

Figura 14. Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero AISI- SAE 1020.

Con temperaturas constantes de 180, 200 y 220°C



En la figura 15 se afirma la relación existente entre la pérdida de masa y la velocidad de corrosión; es decir, para una temperatura de 220°C se tiene una mayor pérdida de peso debido a la alta tasa de corrosión, ya que al aumentar la temperatura se acelera la velocidad de corrosión.

Figura 15. Comportamiento de la pérdida de masa del acero AISI-SAE 1020.

Con temperaturas constantes de 180, 200 y 220°C

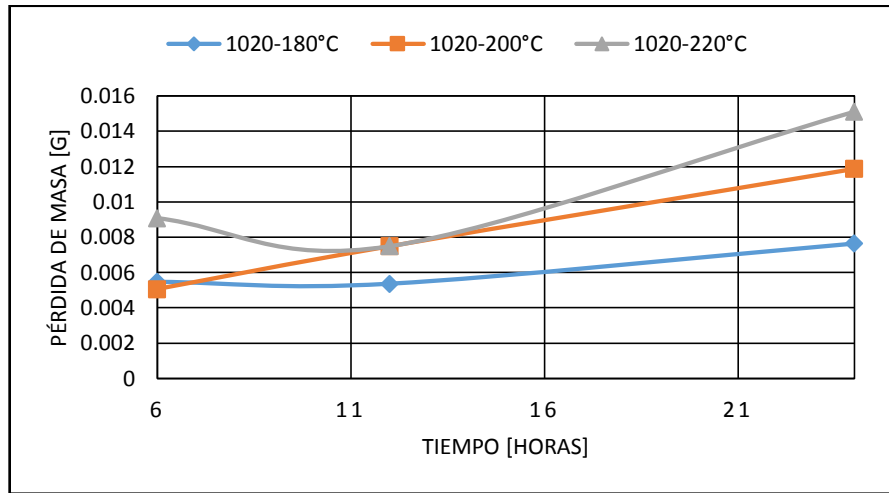
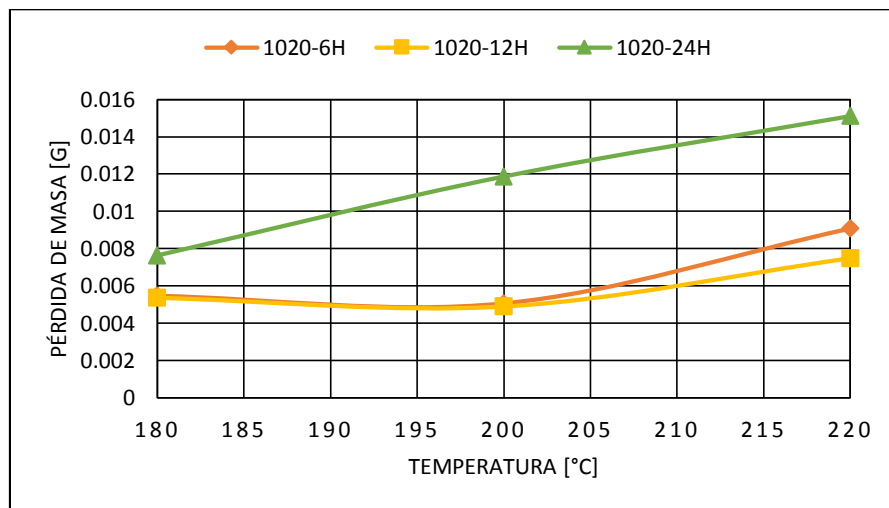


Figura 16. Comportamiento de la pérdida de masa del acero AISI-SAE 1020.

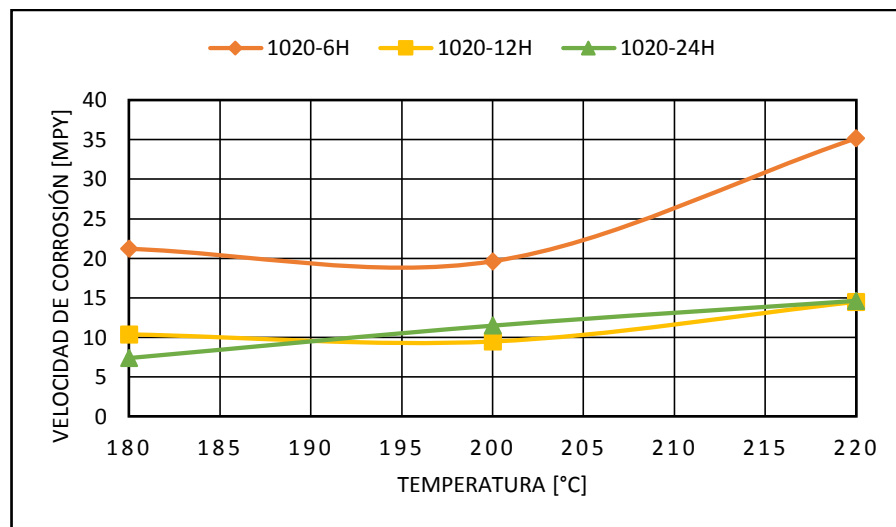
Con tiempos constantes de 6, 12 y 24 horas



Teniendo en cuenta el parámetro de temperatura, en la figura 16 se tiene que para un tiempo de inmersión de 24 horas la pérdida de masa es mayor ya que durante este tiempo existe una formación de capa considerable; por lo tanto, durante el proceso de decapado en las probetas se remueve dicha capa lo que causa una mayor pérdida de masa a diferencia de un tiempo de 6 horas donde no hay formación de capa y como consecuencia, baja pérdida de masa y alta velocidad de corrosión.

Figura 17. Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020.

Con tiempos constantes de 6, 12 y 24 horas



Finalmente, la velocidad de corrosión es mayor para un tiempo de 6 horas como se puede observar en la figura 17; lo que corrobora que a 6 horas de exposición no es un tiempo suficiente para formar capa y por lo tanto, un mayor ataque nocivo al material. A tiempos de exposición de 12 y 24 horas se evidencia un comportamiento similar en la velocidad de corrosión y esta disminuye significativamente, ya que se promueve la formación de la capa la cual presenta un comportamiento protector a la superficie del acero. Es decir, teniendo en cuenta la gráfica anterior, al generarse una mayor pérdida de masa cuando existe un mayor tiempo de exposición disminuye la

tasa de corrosión. Y a una temperatura de 220°C hay un aumento tanto de la pérdida de masa como de la velocidad de corrosión para cada uno de los tiempos.

Figura 18. Comportamiento de la pérdida de masa del acero AISI 316.
Con temperaturas constantes de 180, 200 y 220°C

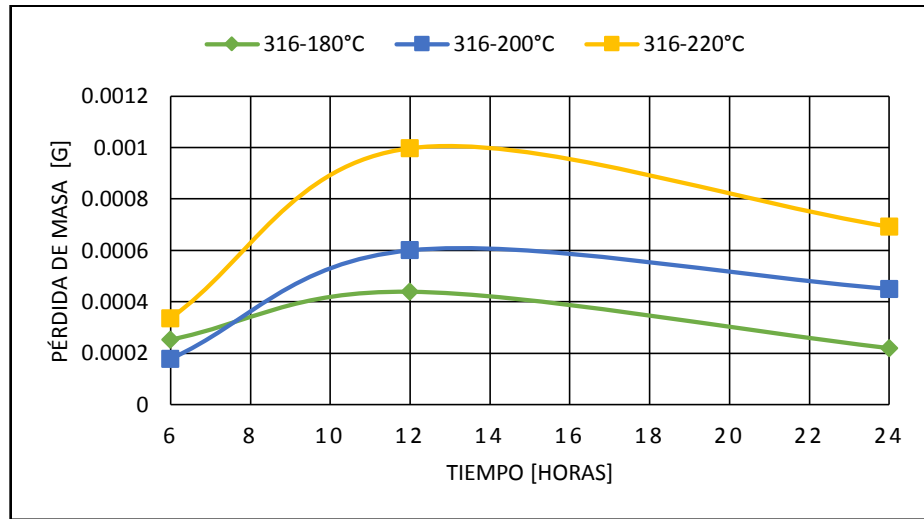
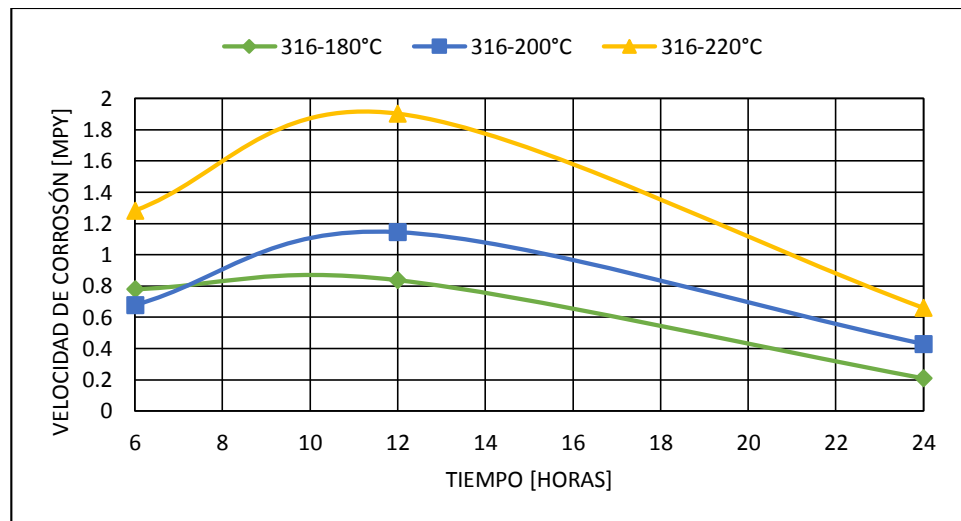


Figura 19. Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero AISI 316.

Con temperaturas constantes de 180, 200 y 220°C



En cuanto al comportamiento del acero AISI 316 se observan cambios en la velocidad constantemente debido a los cambios en el mecanismo de corrosión. Al variar el material existe una competencia entre las especies absorbidas pasivantes y agresivas, para este caso en la figura 18 se tiene que este material a una temperatura de 220 °C experimenta una alta susceptibilidad ya que hay un aumento de la acidez y de compuestos de azufre los cuales se generan a partir de 200 °C y afectan nocivamente el acero; es decir, presenta mayor velocidad de corrosión como se observa en la figura 19.

En las dos gráficas mencionadas anteriormente se observa que el acero AISI 316 posee un comportamiento parabólico, este fenómeno se da en los aceros inoxidable debido a que presentan una capa de óxido de cromo (Cr_2O_3) la cual permite una mayor resistencia en presencia de ambientes corrosivos, por lo tanto a 6 horas de prueba el material es levemente afectado; pero dicha capa puede llegar a ser interrumpida y en este lugar se inicia el aumento de la velocidad de corrosión como se comprueba a 12 horas de inmersión, ya que se presenta un aumento en la acidez del crudo en el que se encuentra expuesto el material como consecuencia de la posible formación de HCl, producto de la disolución de las sales a elevadas temperaturas como lo expresa Helle en su investigación sobre “Corrosion control in crude units” [52]; y por lo tanto, un aumento en la acción corrosiva del ácido nafténico el cual actúa como agente agresivo. Pero a diferencia del acero AISI- SAE 1020 estos aceros tienen la capacidad de repasivarse, es decir, se restaura la capa y en este momento el material queda nuevamente protegido lo que conlleva a la disminución de la velocidad de corrosión como ocurre después de 12 horas de exposición.

Figura 20. Comportamiento de la pérdida de masa del acero AISI 316.
Con tiempos constantes de 6, 12 y 24 horas

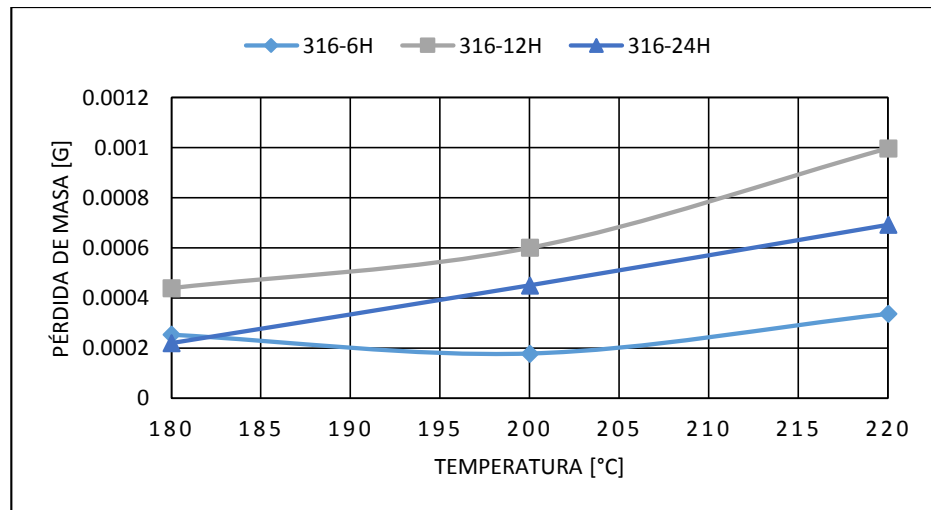
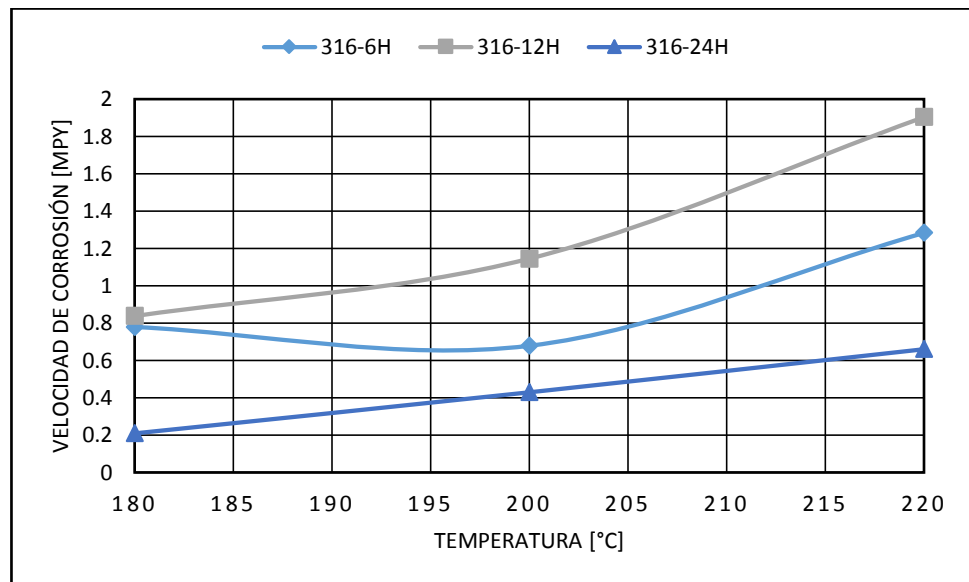


Figura 21. Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero AISI
316.

Con tiempos constantes de 6, 12 y 24 horas



El comportamiento de pérdida de masa y velocidad de corrosión con respecto a la temperatura es semejante como se observa en las figuras 20 y 21; se comprueba que a 12 horas de exposición existe la mayor pérdida de masa y aumento de la velocidad de corrosión, también se evidencia el aumento de la velocidad de corrosión a temperaturas de 180 y 200°C debido al aumento en la cinética de reacción por incremento en la energía del sistema.

Además, en la figura 21 se observa que a 24 horas la velocidad de corrosión es menor que a 6 y 12 horas de prueba, por consecuencia de la repasivación que genero una sobreprotección al acero.

5.4. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA

- ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En el diagrama de Pareto (Ver figura 22) se observa que las variables tomadas para el desarrollo de este proyecto (temperatura y tiempo) es significativo, así como lo es la combinación de las dos variables.

De acuerdo a la simulación realizada en el análisis estadístico, se obtiene: que tanto para el acero AISI-SAE 1020 como para el acero AISI 316 el efecto del tiempo es negativo y el de la temperatura es positivo, es decir; que a mayor tiempo y menor temperatura la velocidad de corrosión es menor. Aunque teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas, el acero AISI 316 a un tiempo de 12 horas posee la mayor velocidad de corrosión.

Figura 22. Diagrama de Pareto para las variables del diseño experimental.

A) Para el acero AISI-SAE 1020. B) Para el acero AISI 316

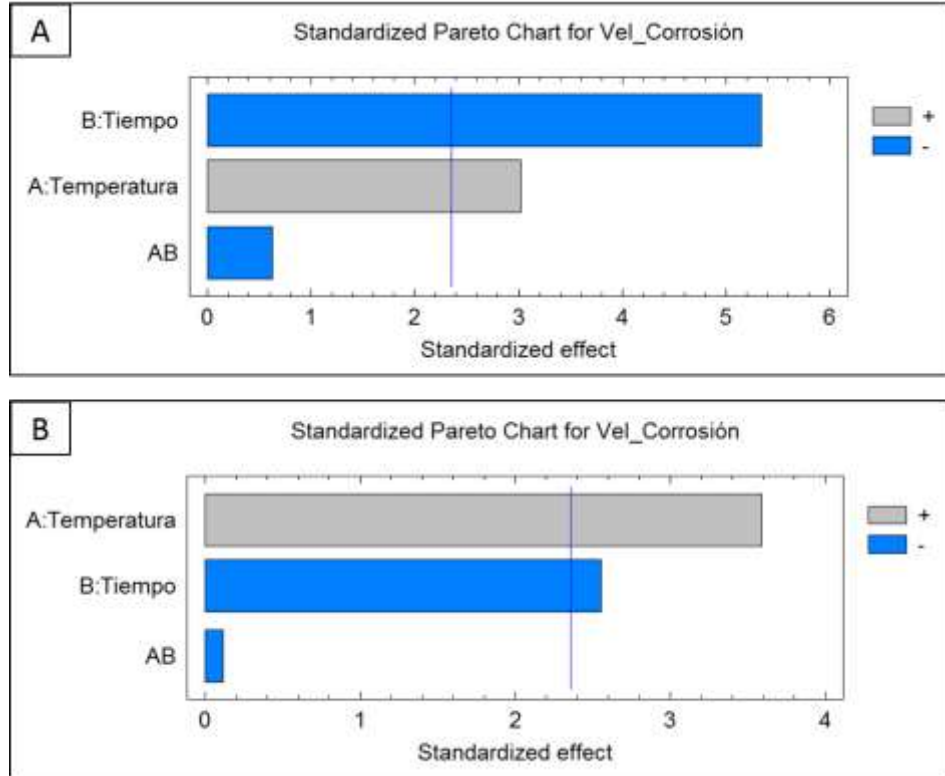


Tabla 7. Análisis de varianza para velocidad de corrosión para el acero AISI-SAE 1020 (ANOVA)

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	F-Relación	P-Valor
A:Temperatura	82.9458	1	82.9458	9.13	0.0567
B:Tiempo	259.715	1	259.715	28.57	0.0128
AB	3.49271	1	3.49271	0.38	0.5792
Total error	27.2669	3	9.08898		
Total (corr.)	472.773	8			

R-cuadrado = 94.2326%

R-cuadrado (ajustado para d.f.) = 84.6202%

Error estándar de la Estancia. = 3.01479.

La media absoluta de error= 1.50222.

Tabla 8. Análisis de varianza para velocidad de corrosión para el acero AISI 316 (ANOVA)

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	F-Relación	P-Valor
A:Temperatura	0.679496	1	0.679496	12.90	0.0370
B:Tiempo	0.342723	1	0.342723	6.50	0.0839
AB	0.00070214	1	0.00070214	0.01	0.9154
Total error	0.158076	3	0.0526919		
Total (corr.)	2.03491	8			

R-cuadrado = 92.2318 %

R-cuadrado (ajustado para d.f.) = 79.2848 %

Error estándar de la Estancia. = 0.229547.

La media absoluta de error= 0.115522.

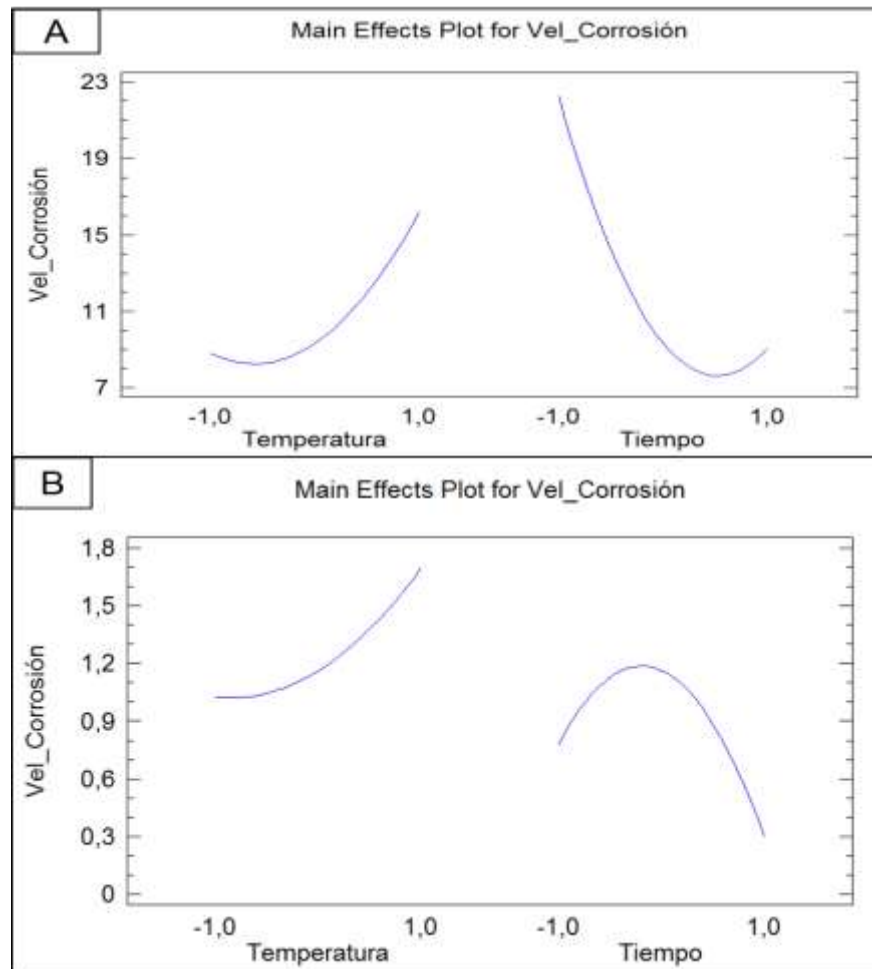
Las tablas ANOVA (Tablas 7 y 8) dan la variabilidad de la velocidad de corrosión teniendo en cuenta cada uno de los factores analizados. En este caso, los tres factores tienen valores menor de 1 para el acero AISI-SAE 1020 y valores de p menores de 0.05 para el acero AISI 316, lo que indica que son significativamente diferentes de cero en el nivel de confianza del 90%, comprobando así lo que se observa en el diagrama de Pareto (ver figura 22).

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo que se ha propuesto, simula 94.2326% (Acero AISI-SAE 1020) y 92.2318% (Acero AISI 316)

de la variabilidad de la velocidad de la corrosión de los datos obtenidos experimentalmente. El estadístico R cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes es 84.6202% (Acero AISI-SAE 1020) y 79.2848% (Acero AISI 316). El error estándar de la estimación muestra la desviación estándar de los residuos que es 3.01479 (Acero AISI-SAE 1020) y 0.229547 (Acero AISI 316). El error absoluto medio (MAE) de 1.50222 (Acero AISI-SAE 1020) y 0.115522 (Acero AISI 316) es el valor promedio de los residuales.

Figura 23. Diagrama de los Efectos Principales.

A) Para el acero AISI-SAE 1020. B) Para acero AISI 316



En el diagrama de efectos principales (Ver figura 23) se puede observar que para el acero AISI- SAE 1020 la velocidad de corrosión aumenta, al aumentar la temperatura del sistema; pero por el contrario, al incrementar el tiempo de exposición de las probetas en el crudo, presenta las menores velocidades de corrosión. Por lo tanto, a 180°C de temperatura y durante 24 horas de exposición se obtiene la más baja velocidad de corrosión.

En el caso del acero AISI 316 la velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura; pero el comportamiento con el tiempo es diferente, ya que en el intervalo de 6 a 12 horas de exposición de las probetas en el crudo se presenta un aumento de la velocidad de corrosión, aunque de 12 a 24 horas ocurre un descenso de ésta. Por consiguiente, a 220°C durante 12 horas existe una mayor velocidad de corrosión.

En las tablas 9 y 10, se muestran los coeficientes usados en la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos para cada uno de los aceros (Ecu. 10 y 11). La ecuación del modelo ajustado es:

- Para el acero AISI-SAE 1020

$$\text{Vel. Corrosión} = 9.34287 + 3.7181*\text{Temp} - 6.5792*\text{Tiemp} + 3.17647*\text{Temp}^2 - 0.934439*\text{Temp}*\text{Tiemp} + 6.29179*\text{Tiemp} \quad (10)$$

- Para el acero AISI 316

$$\text{Vel. Corrosión} = 1.16366 + 0.336525*\text{Temp} - 0.238999*\text{Tiemp} + 0.196819*\text{Temp}^2 - 0.013249*\text{Temp}*\text{Tiemp} - 0.623071*\text{Tiemp}^2 \quad (11)$$

Donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales.

Tabla 9. Coeficientes de regresión para la velocidad de corrosión.

Acero AISI/SAE 1020

Coeficiente	Estimación
constante t	9.34287
A:Temperatura	3.7181
B:Tiempo	-6.5792
AB	-0.934439

Tabla 10. Coeficientes de regresión para la velocidad de

corrosión. Acero AISI 316

Coeficiente	Estimación
constante t	1.16366
A:Temperatura	0.336525
B:Tiempo	-0.238999
AB	-0.013249

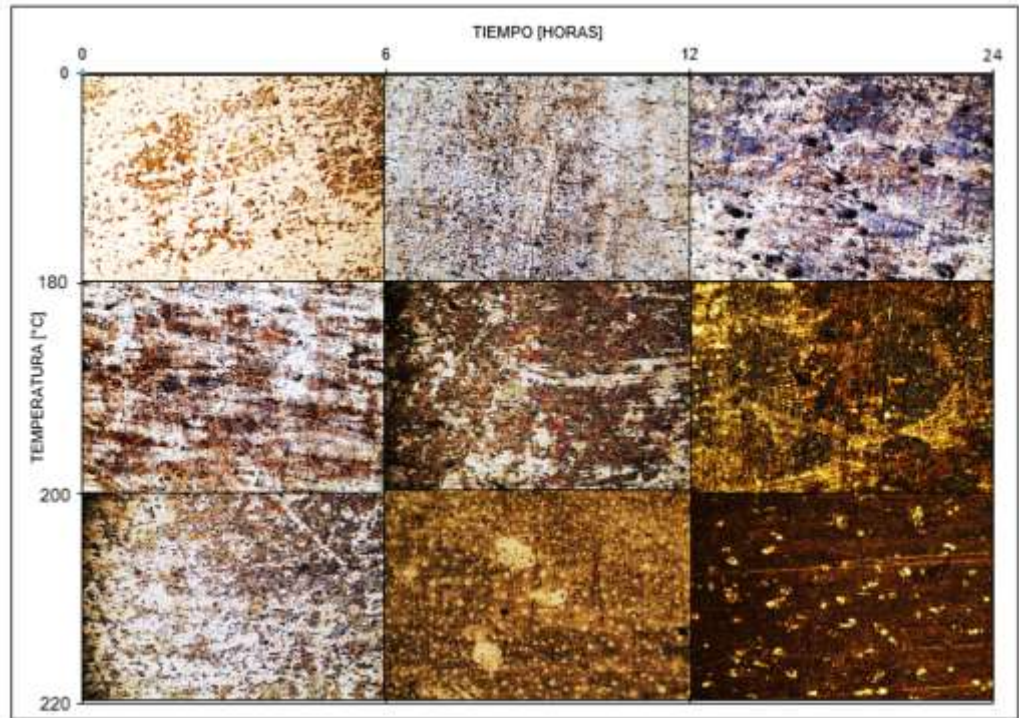
- **ANÁLISIS MEDIANTE MICROGRAFÍAS**

Se realizó un análisis utilizando el microscopio óptico Olympus TH4-100 se realizó un análisis con micrográficas tomadas a 100 aumentos de las probetas de acero AISI-SAE 1020 y acero AISI 316 después de realizar cada una de las pruebas y antes del decapado, con el fin de observar el efecto que causa el crudo sobre estas a través del tiempo y al aumentar la temperatura.

En la figura 24 se observa que a medida que el tiempo de exposición y la temperatura aumentan hay una mayor deposición de capa sobre la superficie del acero AISI-SAE 1020. Esto se presenta debido a que por una parte, la temperatura acelera las reacciones que se generan en el crudo, ya que al ser mayor de 200°C se activa la formación de compuestos de azufre los cuales ayudan a crear la capa protectora. Y por otro lado, al aumentar el tiempo de exposición aquella capa se forma con mayor estabilidad. Por lo que este acero a 24 horas y 220°C posee una capa más homogénea y consistente sobre la superficie, a diferencia de 6 horas y 220°C donde existe la presencia de óxidos sobre la superficie debido a productos de corrosión por efecto de la reacción del material con el H₂S.

Como lo menciona Yépez en su artículo del 2004 “Influence of Different Sulfur compounds on Corrosion due to Naphthenic acid”, una forma de crecimiento y formación de la capa de sulfuro en el acero AISI-SAE 1020 en condiciones de altas presión y el cual se encuentra libre de poros, comienza por la formación de poros en la interfase metal/capa, particularmente en los límites de grano de la película de sulfuro; seguido de una película interna porosa en donde los elementos de aleación forman sulfuros de mayor estabilidad que el FeS. Luego, ocurre el desprendimiento de la película externa de la capa con la formación de poros relativamente largos y cavidades entre la película interna y externa, y finalmente surge la formación de una nueva película de FeS en la parte superior de la película interna porosa dentro de la cavidad.

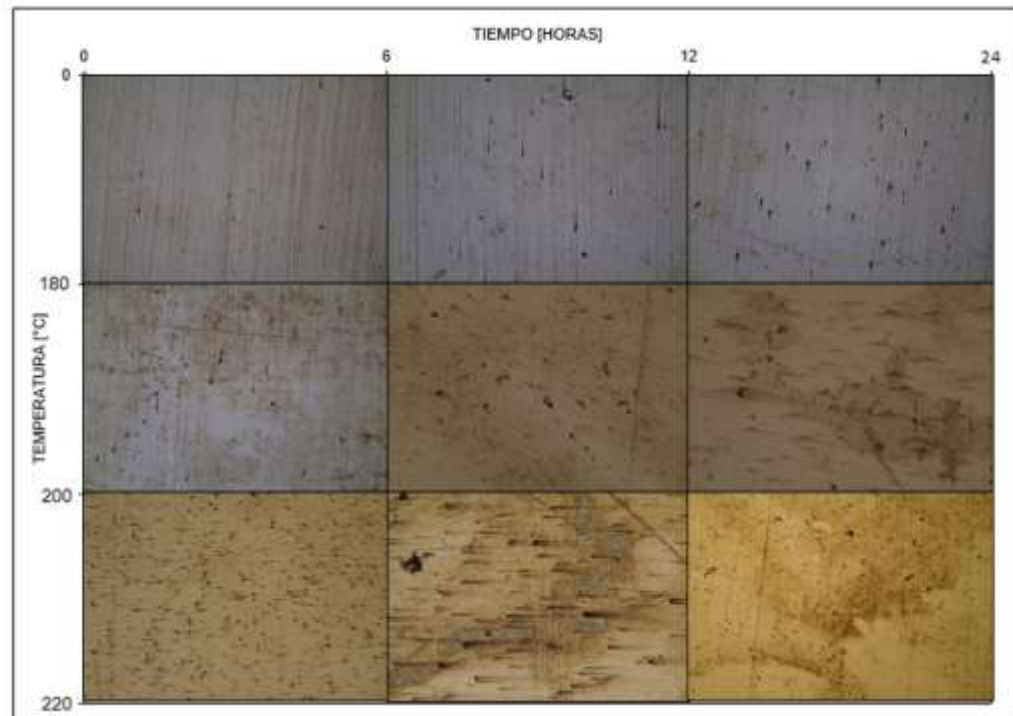
Figura 24. Análisis de la influencia de la temperatura y el tiempo mediante micrografías a 100X del acero AISI-SAE 1020



En las micrografías tomadas para el acero AISI 316 las cuales se observan en la figura 25, revelan que este acero no fue afectado significativamente por efecto de sustancias provenientes del crudo que reaccionen con el material; aunque ocurre adherencia de algunos compuestos cuando aumenta la temperatura y el tiempo, como se puede notar a 220°C durante 24, como se ha resaltado anteriormente, a estas condiciones se considera la formación suficiente de compuestos de azufre. Pese a que estos compuestos se encuentran presentes, ellos no reaccionan con el material para que este sea protegido de los ataques nocivos por ácido nafténico, ya que el acero posee una capa protectora la cual es generada por efecto de la interacción del cromo

con el oxígeno produciendo así óxido de cromo (Cr_2O_3) el cual es un compuesto altamente resistente a la corrosión.

Figura 25. Análisis de la influencia de la temperatura y el tiempo mediante micrografías a 100X del acero AISI 316



En general, en cada uno de los aceros se presenta una corrosión uniforme sobre la superficie, siendo mayor la velocidad de corrosión para el acero AISI-SAE 1020 que para el acero AISI 316 pero gracias al aumento de la temperatura y el tiempo este se protege y disminuye su tasa de corrosión.

5.5. CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA FORMADA

Las capas formadas en la superficie de los dos materiales fueron caracterizadas principalmente por la técnica de estudio de Microscopía electrónica de barrido y análisis composicional (SEM/EDS) para el caso del acero AISI 316. Adicionalmente se emplearon dos técnicas: Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopia Raman para confirmar la formación de la capa de compuestos de azufre en el acero AISI- SAE 1020, el cual presentaba una alta probabilidad de la formación de dicha película debido a su composición química.

✓ **Microscopía Electrónica De Barrido y Análisis Composicional (SEM/EDS)**

Las capas obtenidas fueron caracterizadas mediante microscopio Electrónico de Barrido (MEB), dicho estudio se realizó con el microscopio electrónico Leo 1450VP, equipado con sistema de rayos X por energía dispersa OXFORD INCA, operado en el modo alto vacío.

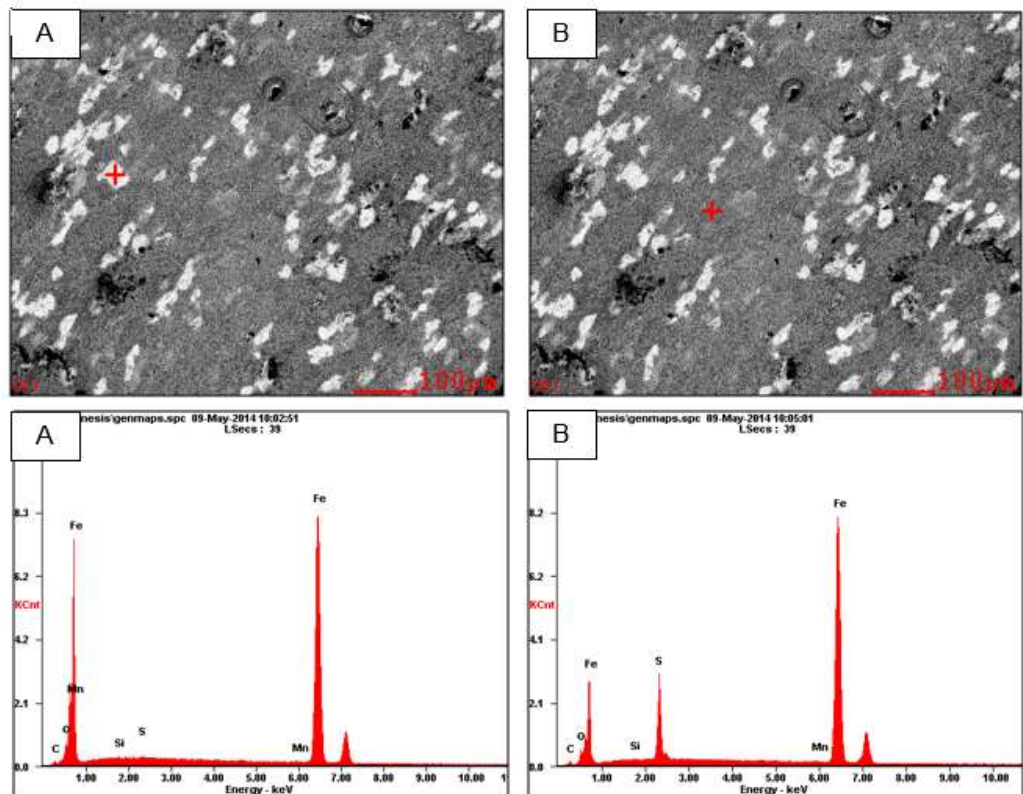
Para los cupones de trabajo se optó por tomar una imagen a bajos aumentos con el objetivo de mostrar la morfología general, además se incluyen imágenes más detalladas, ampliando el aumento para las zonas de interés junto con el análisis de composición elemental. En la parte inferior de las micrografías, se adjunta la identificación de la muestra y algunos parámetros de operación del microscopio, además la línea de escala con la cual puede estimarse el tamaño de la zona de interés.

Para el análisis de la capa obtenida en el acero AISI-SAE 1020 se tuvo en cuenta los resultados obtenidos en la prueba C3, la cual se realizó a temperatura de 220°C a un tiempo de exposición de 24 horas ya que

bajo estos parámetros se produce una formación de capa más estable. En la figura 26 se observa que la película formada no es continua sobre la superficie del material, es decir, se presentan algunas zonas claras que representan el acero, esto se comprueba con el análisis composicional donde se halla alto porcentaje de hierro y carbono; adicionalmente en las zonas oscuras se detecta una capa compuesta principalmente por hierro y azufre.

Figura 26. Caracterización de la capa obtenida para el acero AISI-SAE 1020 mediante SEM/EDS.

A) Micrografía y análisis composicional de zonas claras sobre la superficie (acero expuesto). B) Micrografía y análisis composicional de zonas oscuras sobre la superficie (capa formada sobre la superficie)

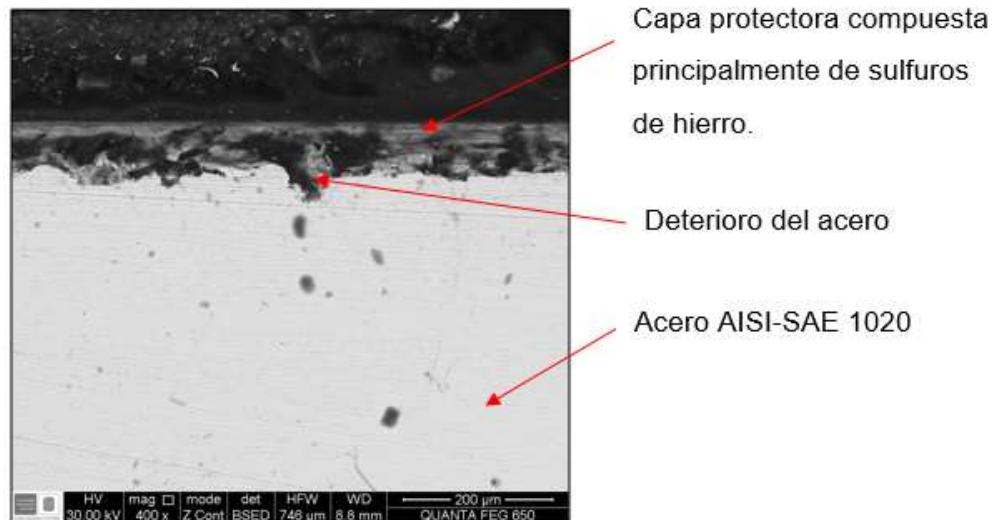


Fuente. Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido, Universidad Industrial de Santander, Guatigará.

Además, se comprueba el comportamiento corrosivo del acero AISI-SAE 1020. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión, al tomar la prueba C3 realizada a 24 horas, se evidencia en la figura 27 que durante las primeras horas de la prueba el acero presenta un deterioro causando irregularidades en la superficie. Pero al aumentar las horas de exposición se comprueba la formación de la capa y como consecuencia disminuye la tasa de corrosión.

Figura 27. Micrografía tomada a 400X.

Se comprueba el comportamiento corrosivo del acero AISI-SAE 1020

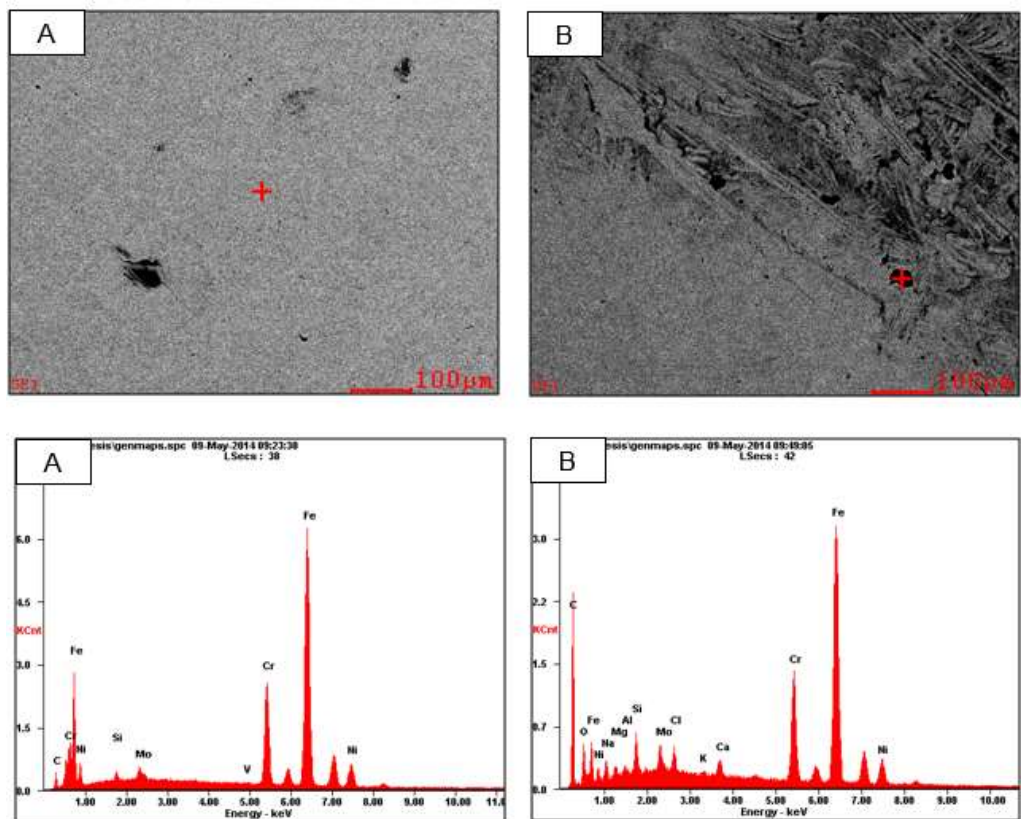


Para el estudio de la capa obtenida del acero AISI 316 se extraen los resultados de la prueba F3, la cual se realizó a una temperatura de 220°C durante 24 horas. En la figura 28, se observa que este acero no es afectado notoriamente por el crudo en estas condiciones, además teniendo en cuenta el análisis composicional sobre la superficie del material se comprueba que el acero se encuentra protegido como resultado de su pasividad derivada de los compuestos de cromo. También se analizaron algunas zonas donde se observan manchas

oscuras compuestas principalmente por calcio, sodio y cloro que provienen del crudo utilizado.

Figura 28. Caracterización de la capa obtenida para el acero AISI 316 mediante SEM/EDS.

- A) Micrografía y análisis composicional de zonas la superficie del acero.
- B) Micrografía y análisis composicional de las manchas oscuras sobre la superficie.



Fuente. Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido, Universidad Industrial de Santander, Guatiguará.

✓ **Difracción de Rayos X (DRX)**

El difractograma obtenido para el acero AISI-SAE 1020 de la prueba C3, en condiciones de temperatura de 220°C, durante 24 horas, se realizó mediante la medición de un difractómetro de rayos X marca BRUKER modelo D8 Discover con geometría Da Vinci, con un ángulo de incidencia de 3°, voltaje 40kV, corriente 30mA y filtro de Níquel; además, el análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), con la finalidad de evaluar únicamente la capa obtenida como producto después de este ensayo.

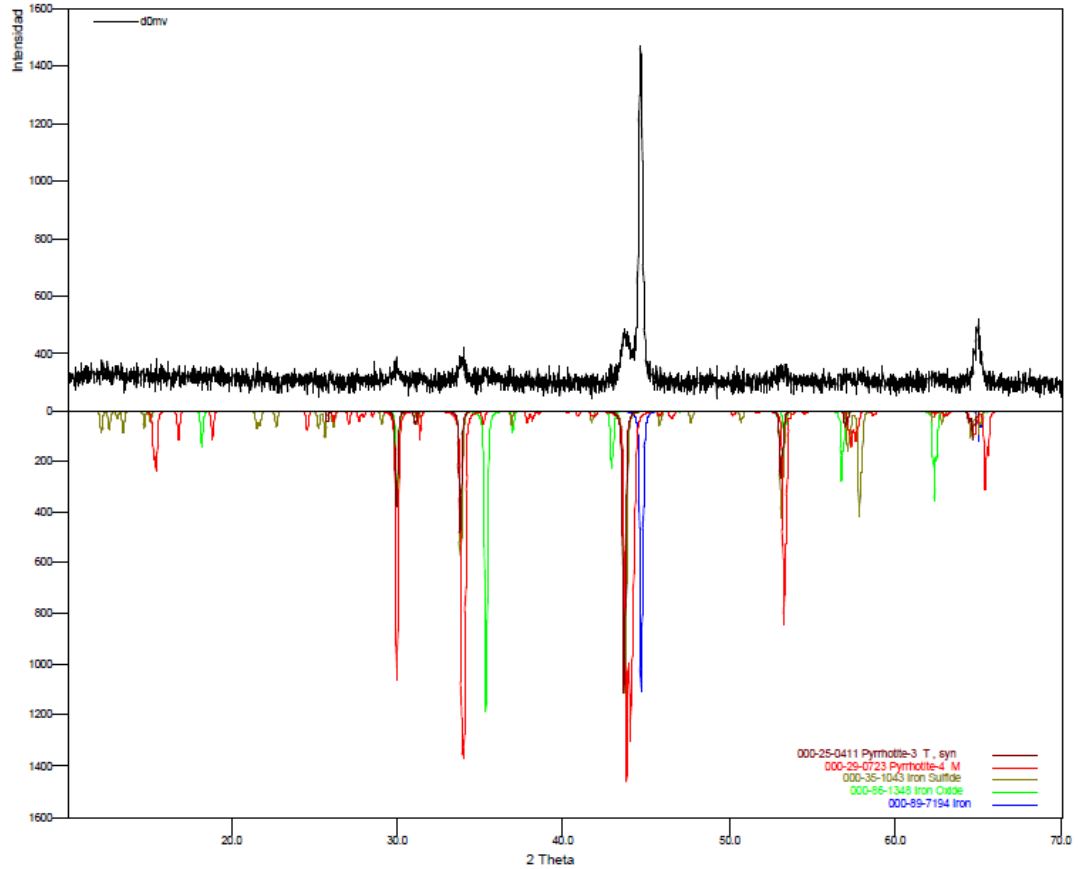
En los resultados obtenidos de la figura 29, se encontraron reflexiones de alta intensidad de Hierro, el cual corresponde al material base; además de reflexiones de mediana y baja intensidad de óxido de hierro, pirrotita 3T, pirrotita 4M y sulfuro de hierro, compuestos que pertenecen a la capa formada (ver tabla 11). Estas reflexiones del espectro indican además el grado de concentración que tiene dichos compuestos formados sobre la superficie del material, en este caso la de mayor presencia es la pirrotita 4M y 3T como se observa en la figura son los espectros de color rojo y marrón.

Tabla 11. Fases presentes en las probetas analizadas cualitativamente mediante Difracción de rayos x (DRX).

	FASE	NOMBRE
Cristalinos	Fe	Hierro
	$\text{Fe}_{2.957}\text{O}_4$	Óxido de Hierro
	Fe_9S_{10}	Sulfuro de Hierro
	Fe_7S_8	Pirrotita -4M
	Fe_7S_8	Pirrotita -3T

Fuente. Laboratorio de Rayos X, Universidad Industrial de Santander, Guatiguará.

Figura 29. Difractograma del acero AISI-SAE 1020 en condiciones de temperatura de 220 °C y tiempo de exposición de 24 horas.



Fuente. Laboratorio de Rayos X, Universidad Industrial de Santander, Guatiguará.

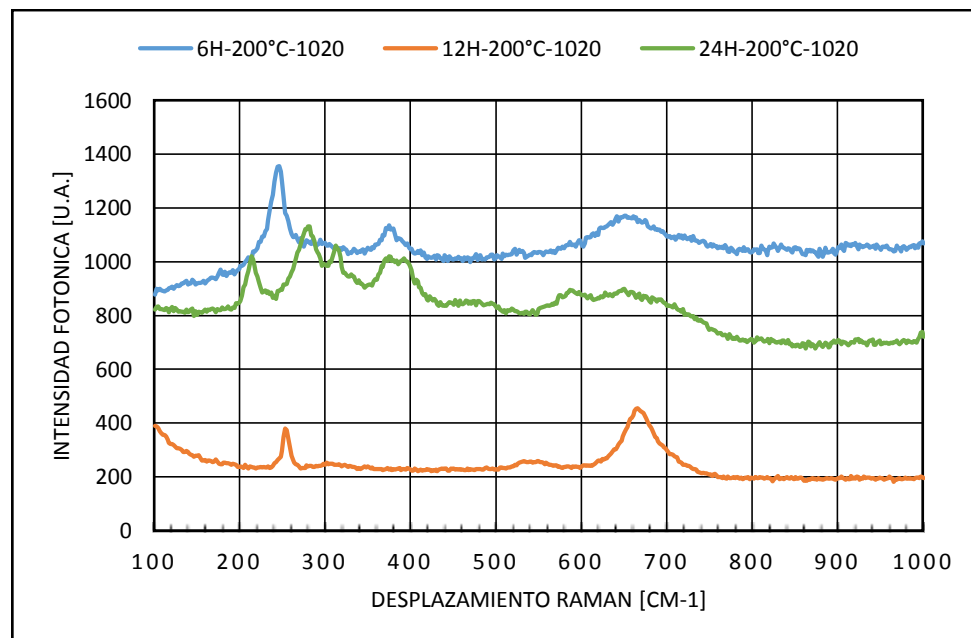
✓ Espectroscopia Raman

Con el fin de analizar la evolución de los compuestos formados, se realizó espectroscopia Raman mediante el equipo Labram Hr Evolution marca: Horiba Scientific a tres probetas de acero AISI-SAE 1020, las cuales se emplearon en pruebas expuestas a una temperatura de 200 °C durante 6, 12 y 24 horas. Teniendo en cuenta los espectros Raman que obtuvieron en las investigaciones realizadas por Jingwen Qian, Zhijian Peng, Dianzhong

Wu, Xiuli Fu sobre “FeWO₄/FeS core/Shell nanorods fabricated by thermal evaporation” [50] y Andrei Buzatu, Nicolae Buzgar, Gheorghe Damian, Viorica Vasilache, Andrei Ionut, Apopei, acerca de “The determination of the Fe content in natural sphalerites by means of Raman spectroscopy” [51] en el año 2013 mediante comparación con los resultados obtenidos en la figura 30 se encontró que al aumentar el tiempo de exposición para el caso de este proyecto en particular con la condiciones mencionadas anteriormente las probetas en el crudo se genera la formación de sulfuro de hierro, como se puede ver en el espectro Raman a 24 horas, ya que se obtuvieron fotones activos situados a 214 y 301 cm⁻¹ los cuales representan sulfuros de hierro.

Por lo tanto, con base en el análisis de DRX se comprueba la deposición de una película de sulfuro de hierro sobre la superficie del materias; además, a 24 horas dicha capa es más apreciable que a tiempo de 6 y 12 horas.

Figura 30. Espectros Raman obtenidos para tres probetas a una temperatura de 200°C durante tiempos de exposición de 6, 12 y 24 horas.

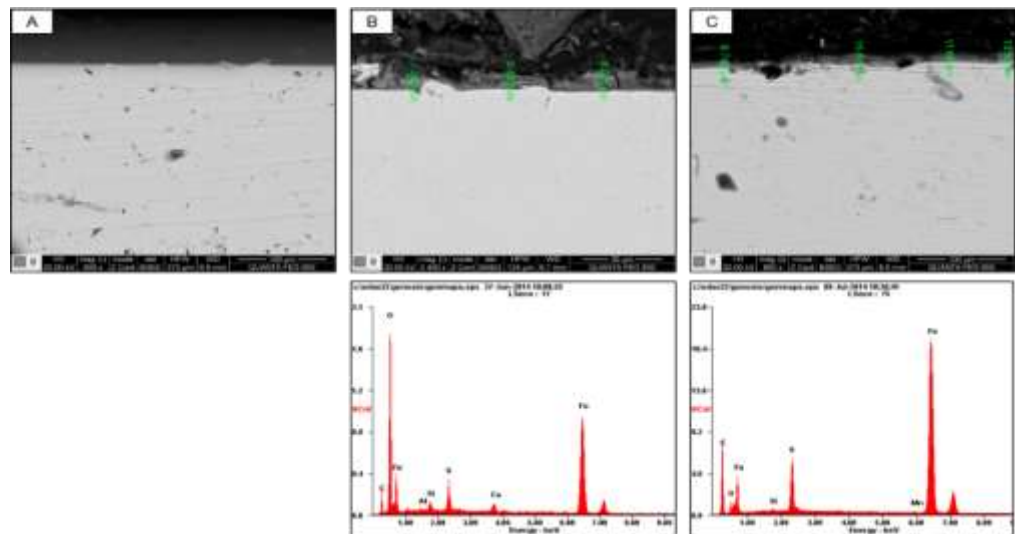


Fuente. Laboratorio de Espectroscopia, Universidad Industrial de Santander, Guatiguará.

5.6. ANÁLISIS DEL ESPESOR DE LA CAPA

Se observa en las micrografías A, B y C de la figura 31, las superficies del material AISI/SAE 1020 a un tiempo de exposición de 6, 12 y 24 horas a una temperatura de 200 °C. Se comprueba la evolución de esta capa; para 6 horas se observa que no existe la formación de una capa protectora que aisle el material del medio corrosivo. Para un tiempo de exposición de 12 horas se evidencia que se inicia la formación de dicha capa con un espesor aproximado de 7,366 micras. La morfología de esta capa es irregular, discontinua y presenta agrietamiento, lo cual ocasiona que quede débilmente adherida a la superficie. Finalmente para 24 horas se presenta una capa homogénea y por tanto compacta con un espesor aproximado de 13,61 micras.

Figura 31. Micrografías de la medida de los espesores de la capa formada en el acero AISI-SAE 1020 a una temperatura de 200°C. A tiempos de exposición de A) 6 horas. B) 12 horas y C) 24 horas.



Fuente. Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido, Universidad Industrial de Santander, Guatiguará.

6. CONCLUSIONES

La máxima velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 se generó a 6 horas de inmersión y 220°C ya que con poco tiempo no es suficiente para que estos compuestos producidos interactúen y formen la capa protectora, sino por el contrario actúan como agentes fuertemente corrosivos acelerando la disolución del material, aunque con el aumento del tiempo ocurre la formación de una capa pasiva la cual actúa como agente protector del acero evitando su disolución y disminuyendo la tasa de corrosión.

La capa protectora del acero ASI-SAE 1020 está compuesta principalmente por sulfuro de hierro, pirrotita y óxidos de hierro, la morfología de esta capa es más estable y homogénea sobre la superficie a 24 horas de inmersión.

El espesor de la capa protectora del acero AISI-SAE 1020 aumentaba a medida que incrementaba el tiempo de exposición en el crudo, observándose que a 24 horas la capa se encontraba más compacta, menos porosa, y más adherida a la superficie.

En el acero ASI 316 la velocidad de corrosión calculada resulto menor a la del acero AISI-SAE 1020 debido a la película inhibidora que posee por causa de su pasividad, esta capa se forma por la influencia de los elementos aleantes en el material puesto que sus altos contenidos de como favorecen a la formación de óxido de cromo (Cr_2O_3).

En el acero ASI 316 la velocidad de corrosión calculada resultó 35 veces menor a la del acero AISI-SAE 1020 debido a la película inhibidora que le proporciona la capacidad de protegerse de medios fuertemente corrosivos, esta capa es compuesta de óxido de cromo (Cr_2O_3) principalmente.

La influencia de las variables tiempo y temperatura se evidencia que para el caso del acero AISI/SAE 1020 a mayor tiempo de exposición y mayor temperatura menor velocidad de corrosión, esto se debe a que en condiciones de alta

temperatura y largo tiempo de exposición produce la formación de la capa protectora, mientras que a menor tiempo de exposición y menor temperatura incrementa la velocidad de corrosión de modo que se evidencia que el material ha quedado expuesto al medio corrosivo.

Comparando el comportamiento de los dos materiales en dichas condiciones la velocidad de corrosión del acero AISI 316 es inferior con respecto al AISI/SAE 1020 comprobando que este material presenta un mejor comportamiento frente a la resistencia a la corrosión.

7. RECOMENDACIONES

- Emplear materiales los cuales posean mayor resistencia mecánicas para evaluar el efecto de las propiedades mecánicas en la corrosión del material.
- Desarrollar pruebas mediante la técnica de gravimetría en intervalos mayores a 24 horas para analizar el efecto corrosivo por ataque de ácido nafténico.
- Realizar estudios mediante técnicas electroquímicas para obtener resultados más concisos en la velocidad de corrosión y así profundizar en los mecanismos de corrosión por crudos pesados.
- Evaluar a fondo el análisis de las capas protectoras compuestas de sulfuros de Hierro mediante técnicas electroquímicas que se puedan desarrollar.
- Manejar pruebas a temperaturas superiores a los 250°C y tiempos superiores a los trabajados durante este proyecto con el fin de comprobar la estabilidad de la capa del acero AISI/SAE 1020 y además observar si la estabilidad del acero AISI 316 se mantiene a estas condiciones.
- Llevar a cabo investigaciones donde se evalué el comportamiento de la velocidad de corrosión basándose en la sinergia del ácido nafténico y los compuestos de azufre.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BARRIOS MARTÍNEZ, Rodrigo. Los crudos pesados en Colombia: una gran oportunidad para el mercado de combustibles marinos. 2005. Disponible en: <http://intellectum.unisabana.edu.co:8080/jspui/bitstream/10818/7653/1/123789.pdf>

[2] PALMA BUSTAMANTE, Jorge Mario. Procedimiento para el ajuste de variables involucradas en procesos de combustión in situ, Tesis de maestría, UIS, 2011.

[3] SCHLUMBERGER. Combustión in situ – petróleo pesado. 2014. Disponible en: http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/i/in-situ_combustion.aspx

[4] OLIVEROS GÓMEZ, Luis Roberto. Determinación de parámetros de diseño y evaluación técnica de procesos de combustión in situ a partir de pruebas de tubo de combustión, Tesis de pregrado, UIS, 2011.

[5] PALACIO OLIVARES, Carlos Andrés, Evaluación de yacimientos prospectos para la implementación de procesos de combustión in situ mediante analogías. Tesis de grado, presentada como requisito de grado para optar el título de ingeniero de petróleos, UIS 2010.

[6] PARTHA S. Sarathi. In-Situ combustion Handbook – Principles and practices. Pág. 1-36, 1999. Disponible en: http://www.netl.doe.gov/kmd/cds/disk27/DOE-PC-91008-0374-OSTI_ID-3175-.pdf.

[7] UNEFA GRUPO 4. COMBUSTIÓN IN SITU. 2010. Disponible en: <http://unefap85grupo4.blogspot.com/>

[8] YATTE GARZON, Fabián Camilo; MUÑOZ NAVARRO Samuel Fernando. Una nueva mirada a la combustión in-situ: tratando de romper un viejo paradigma. 2011. Disponible en: <http://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/2420>

[9] EL ORIGEN Y COMPOSICION DEL PETROLEO. Disponible en: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_8.html

[10] LA IMPORTANCIA DEL PETROLEO PESADO. 2006. Disponible en: http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish06/aut06/heavy_oil.pdf

[11] COLOMBIA ENERGÍA. Crudos pesados, la gran apuesta del sector. 2013. Disponible en: <http://colombiaenergia.com/node/75>.

[12] TORRES QUINTERO D. F., GARNICA GÓMEZ C. E., Campo Teca y Cocorna. Universidad Industrial de Santander. 2012.

[13] SERNA, J. A, LAVERDE, D. "Aceros ferríticos" ICP, Piedecuesta, agosto de 1999.

[14] PENUETA, Leomar. Stainless steels versus naphthenic acid corrosion in petroleum refining. Venezuela.1999; pág. 549-554.

[15] ALBUQUERQUE, F; CINTRA; SILVA, M. Estudio de Metodologías para Petróleos Nacionales. 3° Congreso Brasileiro de P&D. Petróleo y Gas Determinación de Ácidos Nafténicos de 2005.

[16] CRAIG, H.L “Naphthenic Acid Corrosion in The Refinery”, CORROSION/95, Paper #333, NACE, 1995.

[17] PABÓN MENDOZA, Carlos Andrés. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, bajo condiciones de fluido dinámico. Bucaramanga, 2008, 63 p. Tesis (Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas.

[18] RAMÍREZ, José. “Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo”, volumen I, ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

[19] HAYNES, Dennis. Naphthenic Acid Bearing Refinery Feedstocks and Corrosion Abatement. (s.f.). Recuperado el 24 de abril del 2010 de <http://www.aische-chicago.org/symposium06/haynes.pdf>.

[20] NODWELL, J, MOORE, R.G., URSENBACH, M.G., LAURESHEN, C.J. y MEHTA, S.A. Economic Considerations for the design of In Situ Combustion Projects. Petroleum Society of CIM. Paper 97 – 165. 1997

[21] JOHN, R.C “New Understanding on Corrosion of Alloy in High Temperature Sulfidizing Gases“. Shell Global Solutions (us) Houston, Texas A.L. Yung HumberSide Solutions Ltd. Toronto, Ontario Canadá.

[22] D.R. Qu, Y.G. Zheng, H.M. Jing, Z.M. Yao, W. Ke. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. China; 22 August 2005.

[23] RUSSELL, D. KANE. High Temperature Crude Oil Corrosivity: Where Sulfur and Naphthenic Acid Chemistry and Metallurgy Meet, paper 4A, corrosion solutions proceedings page 138, NACE International, Houston TX 77067 conference 2011

[24] VIJAYA. KANUKUNTLA, Dingrong Qu, Srdjan Nesic. Experimental Study of Concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation Corrosion, Paper 2764. 2009.

[25] Norma ASTM E3, 2011, "Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens", ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, www.astm.org.

[26] NORMA ASTM G1, 1990, "Standard Guide Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

[27] NARVÁEZ, L, MIRANDA, J. M. Y RONQUILLO, A. Decapado de un acero inoxidable austenítico mediante mezclas ecológicas basadas en $H_2O_2 - H_2SO_4$ iones de F^- . Revista Metalúrgica, 2013.

[28] MUTILVA MARTÍNEZ DE MORENTIN, Iosu; FERNÁNDEZ CARRASQUILLA, Javier. Análisis de imágenes sobre aceros austeníticos carburizados. Escuela

técnica superior de ingenieros industriales y de telecomunicación. PAMPLONA. 2011.

[29] ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS. Capítulo IV. Acero AISI 316. DISPONIBLE EN:
http://www.biblioteca.udep.edu.pe/BibVirUDEP/tesis/pdf/1_49_187_14_374.pdf

[30] Norma ASTM E407, 2007, “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys”, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, www.astm.org.

[31] Norma ASTM E10, 2012, “Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials”, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

[32] Norma ASTM E112 “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size”, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

[33] ASTM D664, 2011, “Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration”, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

[34] TANGARIFE Diego, Historia del petróleo. 2011. Disponible en:
<http://producciondepetroleo.blogspot.com/2011/04/v-behaviorurldefaultvmlo.html>.

[35] ASTM G31, 1972, “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

[36] ZAWIERUCHA Robert, Henningson C.J. Materials Performance in Thermal Enhanced Oil Recovery Environments. *The Journal of Canadian Petroleum, Montreal, Mayo 1985.*

[37] ZAWIERUCHA Robert, Drnevich R.F. Material Compatibility an Systems considerations in Thermal EOR Environments Containing High-Pressure Oxygen. *Journal of Petroleum, Noviembre, 1988.*

[38] GHEORGHE M. BOTA, DINGRONG QU, SRDJAN NESIC, Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature. EN: NACE paper No. 10353, p 1-9, 2010.

[39] P. ALVISI Paulo, F.C Vanessa. LINS. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. *Engineering Failure Analysis*. Received 17 November 2010, received in revised form 19 March 2011, accepted 28 March 2011, available online 1 April 2011. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/engfailanal. pp. 1404.

[40] PINEDA. An Overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum plant. *Engineering Failure Analysis* 18 (2012) 1403-1406.

[41] KANE and M. S. CAYARD. A comprehensive study on naphthenic acid corrosion. NACE, Houston Texas, USA. R. D. 2002.

[42] LI Wen-fei, ZHOU Yan-jun, XUE Yan. Corrosion behavior of 11 OS tube steel in environments of high H₂S and CO₂ content. *Journal of iron and steel research, international*. 2012, 19(12). 59-65. Available online at www.sciencedirect.com.

- [43] BARRERA G., SALAS M. Evaluación de la corrosión por ácidos nafténicos para recubrimientos de Níquel-Alúmina-Molibdeno expuestos a elevadas temperaturas mediante técnica gravimétrica. TESIS. Universidad Industrial de Santander. 2010.
- [44] HUANG, W.F. YIN, D.H. SANG, Z.Y.Jiang. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. B.S. ELSEVIER. 2012.
- [45] YOON-SEOK Choi, SRDJAN Nestic, SHIUN Ling. Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions. Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Ohio University, USA. EL SEVIER. 2010.
- [46] YÉPEZ, Omar. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. University of Newfoundland. Canadá. ELSEVIER. 2004.
- [47] WEI SUN, SRDJAN NESIC, A mechanistic model of H₂S corrosion of mild Steel. EN: NACE paper No. 07655, p 1-13, 2007.
- [48] WEI SUN, ANDRES I. MARQUEZ, GERARDINE G. BOTTE. Theoretical Investigation of H₂S Corrosion of Mild Steel, 2000. Disponible en la red global: <http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/0249.pdf>.
- [49] MYTHILI Koteeswaran. CO₂ and H₂S corrosion in oil pipelines, Faculty of Mathematics and Natural Science, University of Stavanger 2010.
- [50] JINGWEN Qian, ZHIJIAN Peng, DIANZHONG Wu, XIULI Fu. FeWO₄/FeS core/Shell nanorods fabricated by thermal evaporation. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing. EL SEVIER. 2013.

[51] Andrei BUZATU, Nicolae BUZGAR, Gheorghe DAMIAN, Viorica VASILACHE, Andrei IONUT, APOPEI. The determination of the Fe content in natural sphalerites by means of Raman spectroscopy. University of Ias, Department of Geology, 20A Carol I Boulevard, Rumania. EL SEVIER. 2013.

[52] HELLE. H.P.E. "Corrosion control in crude units". Netherlands. May. 2005.

BIBLIOGRAFÍA

SERNA, J. A, LAVERDE, D. “Aceros ferríticos” ICP, Piedecuesta, agosto de 1999.

CRAIG, H.L “Naphthenic Acid Corrosion in The Refinery”, CORROSION/95, Paper #333, NACE, 1995.

D.R. Qu, Y.G. Zheng, H.M. Jing, Z.M. Yao, W. Ke. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. China; 22 August 2005.

VIJAYA. KANUKUNTLA, Dingrong Qu, Srdjan Nescic. Experimental Study of Concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation Corrosion, Paper 2764. 2009.

KANE and M. S. CAYARD. A comprehensive study on naphthenic acid corrosion. NACE, Houston Texas, USA. R. D. 2002.

ZAWIERUCHA Robert, Henningson C.J. Materials Performance in Thermal Enhanced Oil Recovery Environments. *The Journal of Canadian Petroleum, Montreal, Mayo 1985.*

ZAWIERUCHA Robert, Drnevich R.F. Material Compatibility an Systems considerations in Thermal EOR Environments Containing High-Pressure Oxygen. *Journal of Petroleum, Noviembre, 1988.*

LI Wen-fei, ZHOU Yan-jun, XUE Yan. Corrosion behavior of 11 OS tube steel in environments of high H₂S and CO₂ content. Journal of iron and steel research, international. 2012, 19(12). 59-65. Available online at www.sciencedirect.com.

HUANG, W.F. YIN, D.H. SANG, Z.Y.Jiang. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. B.S. ELSEVIER. 2012.

YOON-SEOK Choi, SRDJAN Nestic, SHIUN Ling. Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions. Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Ohio University, USA. EL SEVIER. 2010.

YÉPEZ, Omar. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. University of Newfoundland. Canadá. ELSEVIER. 2004.

HELLE. H.P.E. "Corrosion control in crude units". Netherlands. May. 2005.

JINGWEN Qian, ZHIJIAN Peng, DIANZHONG Wu, XIULI Fu. FeWO₄/FeS core/Shell nanorods fabricated by thermal evaporation. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing. EL SEVIER. 2013.

Andrei BUZATU, Nicolae BUZGAR, Gheorghe DAMIAN, Viorica VASILACHE, Andrei IONUT, APOPEI. The determination of the Fe content in natural sphalerites by means of Raman spectroscopy. University of Iasi, Department of Geology, 20A Carol I Boulevard, Rumania. EL SEVIER. 2013.

WEI SUN, SRDJAN NESIC, A mechanistic model of H₂S corrosion of mild Steel. EN: NACE paper No. 07655, p 1-13, 2007.

PINEDA. An Overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum plant. *Engineering Failure Analysis* 18 (2012) 1403-1406.

GHEORGHE M. BOTA, DINGRONG QU, SRDJAN NESIC, Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature. EN: NACE paper No. 10353, p 1-9, 2010.

P. ALVISI Paulo, F.C Vanessa. LINS. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. *Engineering Failure Analysis*. Received 17 November 2010, received in revised form 19 March 2011, accepted 28 March 2011, available online 1 April 2011. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/engfailanal. pp. 1404.

BARRERA G., SALAS M. Evaluación de la corrosión por ácidos nafténicos para recubrimientos de Níquel-Alúmina-Molibdeno expuestos a elevadas temperaturas mediante técnica gravimétrica. TESIS. Universidad Industrial de Santander. 2010.

ANEXOS

Anexo A. Pesos iniciales promedio de los cupones de acero AISI-SAE 1020 para cada una de las pruebas

PRUEBA	NÚMERO DE MUESTRA	PESOS INICIALES [g]				W.PROMEDIO
		W1	W2	W3	W4	
A1	N11	10.261	10.2609	10.2609	10.2609	10.2609
	N31	10.5063	10.5064	10.5064	10.5064	10.5063
	N33	10.6882	10.6883	10.6882	10.6883	10.6882
A2	N32	10.4922	10.4922	10.4921	10.4921	10.4921
	N29	9.4164	9.4165	9.4165	9.4164	9.4164
	N30	10.246	10.2462	10.2461	10.246	10.2460
A3	N28	10.317	10.317	10.317	10.3171	10.3170
	N20	10.9591	10.9591	10.9591	10.9591	10.9591
	N32	10.6317	10.6316	10.6317	10.6317	10.6316
B1	N18	10.0984	10.0985	10.0985	10.0984	10.0984
	N11	9.9179	9.9179	9.918	9.918	9.9179
	N25	10.3569	10.3568	10.3568	10.3568	10.3568
B2	N33	10.2351	10.2352	10.2351	10.2352	10.2351
	N27	9.4631	9.4631	9.4632	9.4632	9.4631
	N31	9.9449	9.9449	9.9450	9.9450	9.9449
B3	N18	10.1838	10.1837	10.1837	10.1837	10.1837
	N25	10.4601	10.4602	10.4601	10.4602	10.4601
	N11	9.9813	9.9813	9.9814	9.9814	9.9813
C1	N18	10.2231	10.2231	10.2232	10.2232	10.2231
	N25	10.5048	10.5047	10.5047	10.5048	10.5047
	N11	10.0355	10.0356	10.0355	10.0356	10.0355
C2	N22	10.002	10.002	10.0021	10.0021	10.0020
	N30	10.2888	10.2889	10.2889	10.2888	10.2888
	N10	10.7227	10.7227	10.7226	10.7226	10.7226
C3	N18	10.6029	10.6029	10.6029	10.603	10.6029
	N17	10.6591	10.6592	10.6592	10.6592	10.6591
	N25	10.696	10.6961	10.696	10.6961	10.6960

Anexo B. Pesos iniciales promedio de los cupones de acero AISI 316 para cada una de las pruebas

PRUEBA	NÚMERO DE MUESTRA	PESOS INICIALES [g]				P.PROMEDIO
		W1	W2	W3	W4	
<i>D1</i>	10	9.411	9.4111	9.411	9.411	9.4110
	11	9.01	9.0101	9.01	9.0101	9.0100
	12	9.2723	9.2722	9.2722	9.2723	9.2722
<i>D2</i>	36	9.1824	9.1825	9.1823	9.1824	9.1824
	22	8.6215	8.6216	8.6218	8.6215	8.6216
	14	8.5439	8.544	8.5441	8.544	8.5445
<i>D3</i>	13	9.0429	9.0429	9.0428	9.0428	9.0428
	23	8.6253	8.6252	8.6252	8.6253	8.6252
	25	9.2871	9.2871	9.287	9.2871	9.2870
<i>E1</i>	23	8.5559	8.5558	8.5558	8.5559	8.5558
	12	9.1498	9.1498	9.1499	9.1499	9.1498
	11	8.8914	8.8913	8.8914	8.8913	8.8913
<i>E2</i>	15	9.4511	9.4511	9.4511	9.4511	9.4511
	1	9.4989	9.4992	9.4991	9.4989	9.4990
	10	9.3715	9.3715	9.3714	9.3715	9.3714
<i>E3</i>	36	8.2687	8.2687	8.2688	8.2687	8.2687
	14	8.6026	8.6027	8.6027	8.6027	8.6026
	22	8.6932	8.6934	8.6931	8.6932	8.6932
<i>F1</i>	14	8.6991	8.6992	8.6992	8.6991	8.6991
	22	8.7759	8.7758	8.7758	8.7759	8.7758
	36	9.3477	9.3477	9.3477	9.3477	9.3477
<i>F2</i>	40	9.4526	9.4526	9.4527	9.4527	9.4526
	38	9.1865	9.1865	9.1865	9.1865	9.1865
	39	9.5189	9.5190	9.519	9.5189	9.5189
<i>F3</i>	15	9.547	9.5470	9.5471	9.5470	9.5470
	33	9.7028	9.7028	9.7028	9.7028	9.7028
	1	9.5367	9.5367	9.5367	9.5368	9.5367

Anexo C. Peso del decapado promedio de los cupones para cada una de las pruebas, de los materiales AISI- SAE 1020

<i>PRUEBA</i>	NÚMERO DE MUESTRA	PESOS DEL DECAPADO [g]			W.PROMEDIO
		W1	W2	W3	
<i>A1</i>	N11	10.2563	10.2562	10.2562	10.2562
	N31	10.5001	10.5001	10.5	10.5001
	N33	10.6828	10.6828	10.6829	10.6828
<i>A2</i>	N32	10.4862	10.4862	10.4862	10.4862
	N29	9.4127	9.4127	9.4127	9.4127
	N30	10.2410	10.24102	10.2410	10.2410
<i>A3</i>	N28	10.3084	10.3084	10.3083	10.3084
	N20	10.9500	10.9499	10.9499	10.9499
	N32	10.6222	10.6223	10.6223	10.6223
<i>B1</i>	N18	10.0926	10.0926	10.0925	10.0926
	N11	9.9133	9.9133	9.9132	9.9132
	N25	10.3513	10.3513	10.3513	10.3513
<i>B2</i>	N33	10.2301	10.2303	10.2303	10.2302
	N27	9.4587	9.4587	9.4588	9.4587
	N31	9.9395	9.9396	9.9396	9.9395
<i>B3</i>	N18	10.1762	10.1763	10.1763	10.1763
	N25	10.452	10.452	10.452	10.4520
	N11	9.9745	9.9745	9.9745	9.9745
<i>C1</i>	N18	10.2151	10.2151	10.215	10.2151
	N25	10.4971	10.4971	10.4972	10.4971
	N11	10.0283	10.0283	10.0284	10.0283
<i>C2</i>	N22	9.9901	9.9901	9.9901	9.9901
	N30	10.2771	10.2771	10.277	10.2771
	N10	10.7011	10.7011	10.7011	10.7010
<i>C3</i>	N18	10.5871	10.5872	10.5872	10.5872
	N17	10.6443	10.6439	10.6439	10.6440
	N25	10.6815	10.6816	10.6817	10.6816

Anexo D. Peso del decapado promedio de los cupones para cada una de las pruebas, de los materiales AISI 316

<i>PRUEBA</i>	NÚMERO DE MUESTRA	PESOS DEL DECAPADO [g]			W.PROMEDIO
		W1	W2	W3	
<i>D1</i>	10	9.4108	9.4108	9.4107	9.4107
	11	9.0097	9.0097	9.0097	9.0097
	12	9.2721	9.2721	9.2721	9.2721
<i>D2</i>	36	9.1823	9.1822	9.1822	9.1822
	22	8.6213	8.6212	8.6213	8.6212
	14	8.5440	8.5440	8.5439	8.5439
<i>D3</i>	13	9.0425	9.0425	9.0426	9.0425
	23	8.6249	8.625	8.6249	8.6249
	25	9.2867	9.2867	9.2867	9.2867
<i>E1</i>	23	8.5556	8.5556	8.5556	8.5556
	12	9.1494	9.1494	9.1493	9.1493
	11	8.891	8.8909	8.891	8.8909
<i>E2</i>	15	9.4504	9.4505	9.4505	9.4504
	1	9.4985	9.4985	9.4984	9.4984
	10	9.3709	9.3708	9.3709	9.3708
<i>E3</i>	36	8.2677	8.2678	8.2677	8.2677
	14	8.6024	8.6024	8.6025	8.6024
	22	8.6915	8.6914	8.6915	8.6914
<i>F1</i>	14	8.6991	8.699	8.699	8.6990
	22	8.7756	8.7756	8.7757	8.7756
	36	9.3474	9.3474	9.3475	9.3474
<i>F2</i>	40	9.4518	9.4517	9.4518	9.4517
	38	9.1859	9.1859	9.1863	9.1860
	39	9.5189	9.5189	9.519	9.5189
<i>F3</i>	15	9.5461	9.5461	9.5462	9.5461
	33	9.7022	9.7021	9.7022	9.7021
	1	9.5363	9.5362	9.5362	9.5362

Anexo E. Velocidad de corrosión evaluada mediante la técnica de pérdida de masa para los cupones de acero AISI-SAE 1020

PRUEBA	NÚM. MUEST.	PESO INICIAL [g]	PESO FINAL [g]	PÉRDIDA DE MASA [g]	TIEMP. [Horas]	VEL. CORR. [mpy]
A1	N11	10.2609	10.2562	0.0047	6	18.1753
	N31	10.5063	10.5001	0.0063	6	24.4383
	N33	10.6882	10.6828	0.0054	6	20.9840
A2	N32	10.4921	10.4862	0.0059	6	23.0501
	N29	9.4164	9.4122	0.0042	6	16.2061
	N30	10.2460	10.2410	0.0051	6	19.6278
A3	N28	10.3170	10.3083	0.0086	6	33.5421
	N20	10.9591	10.9499	0.0091	6	35.5114
	N32	10.6316	10.6222	0.0094	6	36.4476
B1	N18	10.0984	10.0925	0.0058	12	11.3959
	N11	9.9179	9.9132	0.0046	12	9.0715
	N25	10.3568	10.3513	0.0055	12	10.7018
B2	N33	10.2351	10.2302	0.0049	12	9.4912
	N27	9.4631	9.4587	0.0044	12	8.5550
	N31	9.9449	9.9395	0.0053	12	10.4274
B3	N18	10.1837	10.1762	0.0074	12	14.4466
	N25	10.4601	10.4521	0.0081	12	15.7864
	N11	9.9813	9.9745	0.0068	12	13.2683
C1	N18	10.2231	10.2151	0.0080	24	7.8286
	N25	10.5047	10.4971	0.0076	24	7.3766
	N11	10.0355	10.0283	0.0072	24	6.9892
C2	N22	10.0020	9.9901	0.0119	24	11.5735
	N30	10.2888	10.2771	0.0117	24	11.4120
	N10	10.7226	10.7108	0.0118	24	11.5217
C3	N18	10.6029	10.5872	0.0157	24	15.2618
	N17	10.6591	10.6440	0.0151	24	14.6523
	N25	10.6960	10.6816	0.0145	24	13.9947

Anexo F. Velocidad de corrosión evaluada mediante la técnica de pérdida de masa para los cupones de acero AISI 316

PRUEBA	NÚM. MUEST	PESO INICIAL [g]	PESO FINAL [g]	PÉRDIDA DE MASA [g]	TIEMP. [Horas]	VEL. CORR. [mpy]
D1	10	9.4110	9.4107	0.0003	6	0.9857
	11	9.0100	9.0097	0.0003	6	1.3355
	12	9.2722	9.2721	0.0002	6	0.5723
D2	36	9.1824	9.1822	0.0002	6	0.6359
	22	8.6216	8.6212	0.0003	6	1.2719
	14	8.5440	8.5439	3.33E-05	6	0.1272
D3	13	9.0428	9.0425	0.0003	6	1.2083
	23	8.6252	8.6249	0.0003	6	1.2083
	25	9.2871	9.2867	0.0004	6	1.4309
E1	23	8.5558	8.5555	0.0003	12	0.6041
	12	9.1498	9.1493	0.0006	12	1.0493
	11	8.8913	8.8909	0.0005	12	0.8585
E2	15	9.4511	9.4504	0.0006	12	1.2083
	1	9.4990	9.4984	0.0006	12	1.0652
	10	9.3714	9.3708	0.0006	12	1.1606
E3	36	8.2687	8.2677	0.0010	12	1.8919
	14	8.6026	8.6024	0.0002	12	0.4610
	22	8.6932	8.6914	0.0017	12	3.3546
F1	14	8.6991	8.6990	0.0001	24	0.1112
	22	8.7758	8.7756	0.0002	24	0.2067
	36	9.3477	9.3473	0.0003	24	0.3100
F2	40	9.4526	9.4517	0.0009	24	0.8426
	38	9.1865	9.1860	4.49E-04	24	0.4197
	39	9.5189	9.5189	1.67E-05	24	0.0158
F3	15	9.5470	9.5461	0.0008	24	0.8505
	33	9.7028	9.7021	6.92E-04	24	0.6601
	1	9.5367	9.5362	0.0005	24	0.4690