

**DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN QUE PRESENTA
UN NANO-RECUBRIMIENTO APLICADO AL ACERO API 5L GRADO B EN
TUBERÍAS DE TRANSPORTE DE HIDROCARBUROS.**

**BRAYAN YESID MUÑOZ MARCIALES
PEDRO FELIPE REYES CASTELLANOS**

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

2019

**DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN QUE PRESENTA
UN NANO-RECUBRIMIENTO APLICADO AL ACERO API 5L GRADO B EN
TUBERÍAS DE TRANSPORTE DE HIDROCARBUROS.**

**BRAYAN YESID MUÑOZ MARCIALES
PEDRO FELIPE REYES CASTELLANOS**

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE
INGENIERO DE PETRÓLEOS**

**DIRECTOR:
OSCAR REY CASTELLANOS
MSc. Ingeniería de materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2019

DEDICATORIA

A Dios y la virgen santísima por la vida y la salud.

A mi padre Agustín Muñoz Torres mi ejemplo a seguir, mi héroe.

A mi madre Martha Marciales Porras por su amor, bondad, paciencia y apoyo.

*A mis hermanos Javier, Julie y Mayra por su ayuda, motivación, porque siempre
he contado con ellos.*

*A mis sobrinitos Juan, Sara, Alejo y en especial a mi mona linda Juana Loretta
Muñoz, lo más lindo que me ha dado la vida.*

Brayan Yesid Muñoz Marciales

DEDICATORIA

Darle gracias a Dios y la virgen de la Inmaculada Concepción que me permitieron gozar y aprender de esta maravillosa experiencia.

A mi madre, Blanca M. Castellanos por ser siempre mi ejemplo a seguir, el motivo de mi lucha y esfuerzo día a día, gracias por esos consejos, cantaletas y apoyo incondicional que fueron fundamentales en el desarrollo de este proceso.

A mi padre, Gilberto Reyes por brindarme las bases y fundamentos necesarios para desenvolverme de la mejor manera en cada una de mis actividades, por ser mi maestro en una y mil artes, por enseñarme que si es difícil vale la pena.

A mis hermanas, Natalia Reyes Castellanos y Paola Marcela Reyes Castellanos por apoyarme y cubrirme en cada una de mis locuras, porque cada uno de esos regaños y consejos fueron motivo de lucha.

A mi sobrino, Nicolás Meza Reyes porque con su llegada aprendí que cada cosa que se hace debe tener un propósito.

A mi abuelita Aurelia Gómez de Reyes por ser mi segunda madre, mi mejor amiga y gran consejera, hoy desde el cielo siempre serás mi compañía, apoyo y guía.

A mi abuelita María Andrea Pinto por ser un gran ejemplo de vida para toda la familia, sus oraciones plegarias y buenos deseos hoy hacen de esta familia algo único.

A mis familiares, Tíos por cada uno de sus consejos y enseñanzas que fueron un gran aporte durante este proceso.

A mis primos, Vikingos, porque siempre demostramos que se puede crecer y madurar sin dejar a un lado el alma de niños. Gracias por ser mis compañeros y guerreros de lucha.

A mis amigos y compañeros de la U, Fabián, Donovan, Brayan, Camilo, Acosta, Nico, Edna, Alejo, Pineda, Yessenia, Motta, Mello y demás por todas las experiencias vividas en esta etapa de mi vida.

A Leonardo Buitrago, doña Amparo, don Ludwing y demás amigos que me dieron la oportunidad de trabajar junto a ellos y dar lo mejor de mí.

A Christian Rodríguez, Cesar Pérez y Adolfo Manrique el churco por ser esos parceros que nunca abandonan, por ser unos grandes amigos y compañeros de lucha, de trabajo y desorden.

A todos los que fueron partícipes y pilares de apoyo en este proceso gracias, este logro es por todos ustedes y para ustedes. MIL GRACIAS.

A la Universidad Industrial de Santander, empleados y docentes por brindarme la oportunidad de formarme como profesional y como persona. Orgullosamente UIS.

Pedro Felipe Reyes Castellanos

AGRADECIMIENTOS

A nuestro director Oscar Rey Castellanos por su apoyo y tutoría.

Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros por su guía, tiempo y dedicación para desarrollar este proyecto.

Al grupo de investigación en corrosión (GIC) por las instalaciones, a la ingeniera y futura doctora Nerly Deyanira Montañez Supelano por su colaboración y conocimiento, al auxiliar de laboratorio Andrey Caballero por su asistencia en el desarrollo de la prueba de resistencia a la polarización.

Al técnico de laboratorio Domingo por su amable colaboración en la fabricación de las probetas de acero API 5L grado B.

Al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatiguará y a Carlos Alberto Villareal, por su tiempo y disposición para realizar la microscopía electrónica de barrido SEM y EDS.

A todos los profesores y compañeros que estuvieron presentes en el transcurso de nuestra vida universitaria y que sirvieron de guía para alcanzar este logro.

Y a la Universidad Industrial de Santander por ser el hogar que nos acogió y brindó conocimientos durante nuestra carrera universitaria.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
2. OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GENERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. MARCO REFERENCIAL	20
3.1 INFORMACIÓN CONSULTADA	22
3.2 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN	22
3.3 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA	23
3.4 CORROSIÓN POR PICADURA	23
3.5 RECUBRIMIENTOS	24
3.6 NANOTECNOLOGÍA	25
3.7 NANOTECNOLOGÍA EN LOS RECUBRIMIENTOS	26
3.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	27
3.8.1 Microscopio electrónico de barrido convencional	28
3.8.2 Formación de imágenes	28
3.9 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp)	28
3.9.1 Derivación de la resistencia a la polarización	29
4. METODOLOGÍA	33
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	33
4.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES	33
4.3 PREPARACIÓN DE PROBETAS	33
4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM Y EDS	35
4.5 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO API 5L GRADO B	36
4.5.1 Análisis composición química	37

4.5.2 Análisis morfológico	37
4.5.3 Análisis composición química	38
4.5.4 Análisis morfológico	38
5. EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS PARA LA EXPERIMENTACIÓN	38
5.1 PROCEDIMIENTO PARA EL DESARROLLO DE LA PRUEBA ELECTROQUIMICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.	40
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS	42
6.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO	45
6.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	47
6.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN	51
6.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS EVALUADAS	52
6.4.1 Caracterización probeta sin recubrimiento	52
6.4.2 Caracterización probeta recubierta	53
6.5 ANÁLISIS DE VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL RECUBRIMIENTO NANOTECNOLÓGICO	57
7. CONCLUSIONES	59
8. RECOMENDACIONES	60
BIBLIOGRAFÍA	61
ANEXOS	63

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Gráfica hipotética de resistencia a la polarización	30
Figura 2 Probetas de acero API 5L grado B.	34
Figura 3 Equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) Universidad	35
Figura 4 Disposición de las probetas en el porta muestras.	36
Figura 5 Montaje de las probetas en el equipo.	36
Figura 6 Equipo Potenciostato galvanostato GAMRY 750 Universidad Industrial de Santander	39
Figura 7 NaCl usado como electrolito en la prueba	39
Figura 8 Probetas de acero API 5L grado B	40
Figura 9 Espectro de composición del acero API 5L grado	42
Figura 10 Morfología de la probeta de acero API 5L grado B limpia	43
Figura 11 Espectro de composición del recubrimiento.	44
Figura 12 Morfología de la probeta recubierta sin ataque químico.	44
Figura 13 Potencial de circuito abierto OCP vs tiempo.	46
Figura 14 Resistencia a la polarización de la probeta sin recubrimiento	47
Figura 15 Resistencia a la polarización de la probeta con recubrimiento	48
Figura 16 Resistencia a la polarización de las probetas limpia y recubierta.	48
Figura 17 Comparación de resultados obtenidos de Rp.	49
Figura 18 Antes y después probeta evaluada sin recubrimiento.	50
Figura 19 Antes y después probeta evaluada con recubrimiento.	50
Figura 20 Probeta sin recubrimiento expuesta a NaCl.	52
Figura 21 Espectro de composición de la muestra de acero evaluada sin recubrimiento	53
Figura 22 Probeta con recubrimiento expuesta a NaCl.	54

Figura 23 Espectro de composición de la muestra de acero evaluada con recubrimiento	55
Figura 24 Comparación del porcentaje de Hierro (Fe) en la probeta original y en las dos probetas evaluadas	56
Figura 25 Comparación del porcentaje de Sodio (Na) y Cloro (Cl) en la probeta original y en las dos probetas evaluadas	56

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Condiciones de trabajo del Galvanostato Potenciostato GAMRY 750	41
Tabla 2 Composición química del acero API 5L grado B.	42
Tabla 3 Resultado del análisis de composición química del recubrimiento	43
Tabla 4 Potencial de circuito abierto a través del tiempo de la probeta sin recubrimiento (Limpia)	45
Tabla 5 Potencial de circuito abierto a través del tiempo de la probeta con recubrimiento.	45
Tabla 6 R_p , B y i_{corr} de las probetas recubierta y limpia.	51
Tabla 7 Velocidad de corrosión probetas recubierta y limpia.	52
Tabla 8 Composición química de la muestra de acero evaluada sin recubrimiento.	53
Tabla 9 Composición química de la muestra de acero evaluada con recubrimiento.	54
Tabla 10 Análisis de ventajas y desventajas del recubrimiento nanotecnológico como propuesta para la protección de tuberías de transporte de hidrocarburos.	57

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Cálculo del peso equivalente del acero API 5L grado B	63
Anexo B. Montaje para el desarrollo de la prueba electroquímica de resistencia a la polarización lineal.	64

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN QUE PRESENTA UN NANO-RECUBRIMIENTO APLICADO AL ACERO API 5L GRADO B EN TUBERÍAS DE TRANSPORTE DE HIDROCARBUROS.

AUTORES: MUÑOZ MARCIALES, Brayan Yesid.
REYES CASTELLANOS, Pedro Felipe**.

PALABRAS CLAVES: CORROSIÓN, NANOTECNOLOGÍA, RECUBRIMIENTO, ACERO.

DESCRIPCIÓN:

La industria de los hidrocarburos a diario se enfrenta a un sin número de amenazas, dentro de las cuales podemos destacar una que requiere de gran cuidado, hablamos de la corrosión ya que es un fenómeno causante de aproximadamente el 60 % de las fallas presentadas en el transporte de hidrocarburos, esto debido a que los equipos, herramientas, tuberías, entre otros se encuentran expuestos constantemente a ambientes corrosivos como lo puede ser el agua, aire, lodos, gas, aceite, detergentes y químicos. Entre estos uno de los agentes corrosivos más agresivos son el ion cloruro (Cl^-) y el ion sodio (Na^+) los cuales fueron los elegidos para evaluar la resistencia a la corrosión de un recubrimiento nanotecnológico.

En razón al impacto negativo que se presenta en la industria del petróleo a raíz de problemas relacionados con la corrosión se estudió un recubrimiento nanotecnológico con características particulares para contrarrestar este tipo de problemas en el acero API 5L Grado B de una forma efectiva, en este trabajo de investigación se determinó la resistencia que presenta este nano-recubrimiento frente a la corrosión sumergido en una solución de NaCl al 3%, mediante la prueba de Resistencia a la polarización (R_p) se comprobó una reducción de la corrosión del 81%. Desde otro punto de vista, se corroboró la información obtenida mediante la prueba de Microscopia electrónica de barrido SEM y EDS donde se evidenció la disminución de la presencia de Sodio (Na) en un 88.8 % y Cloro (Cl) en 92.71% debido a la actuación del nano recubrimiento y su propiedad anticorrosiva.

* Trabajo de Grado

** Facultad de ingenierías Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: MSc. Oscar Rey Castellanos.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF CORROSION RESISTANCE PRESENTED BY A NANO-COATING APPLIED TO STEEL API 5L GRADE B IN HYDROCARBON TRANSPORTATION PIPES.

AUTHORS: MUÑOZ MARCIALES, Brayan Yesid.
REYES CASTELLANOS, Pedro Felipe**.

KEY WORDS: CORROSION, NANOTECHNOLOGY, COATING, STEEL.

DESCRIPTION:

The hydrocarbons industry faces a number of threats every day, among which we can highlight one that requires great care, we talk about corrosion since it is a phenomenon that causes approximately 60% of the failures affected in the transportation of hydrocarbons, because equipment, tools, pipes, among others are frequently found in corrosive environments such as water, air, sludge, gas, oil, detergents and chemicals. Among these, some of the most aggressive corrosive agents are the chloride ion (Cl^-) and the sodium ion (Na^+) which were chosen to evaluate the corrosion resistance of a nanotechnological coating.

Due to the negative impact that occurs in the oil industry due to corrosion-related problems, a nanotechnological coating with particular characteristics was studied to counteract this type of problems in API 5L Grade B steel in an effective way, in this work was determined the resistance of the nano-coating against corrosion submerged in a 3% NaCl solution by the polarization resistance test (R_p), a corrosion reduction of 81% was checked, by the scanning electron microscopy test SEM and EDS the information obtained was corroborated, where the decrease in the presence of sodium (Na) in 88.8% and Chlorine (Cl) in 92.71% is evidenced due to the performance of the nano coating and its anticorrosive property.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physical-Chemical engineering. School of Petroleum Engineering. Director: MSc. Oscar Rey Castellanos.

INTRODUCCIÓN

Desde el inicio del uso de metales en la historia de la humanidad se ha presentado el problema de la corrosión, es por esto que los métodos para combatirla se empezaron a implementar desde hace ya varios siglos, algunos casos documentados son el uso de revestimientos de sulfuro de cobre para inhibir la corrosión de las espadas de bronce por parte de los fabricantes de espadas chinas alrededor del año 500 a.C, tiempo después en el siglo I los romanos utilizaron bitumen y pinturas a base de plomo como una medida para atacar la corrosión.

La constante lucha por atacar la corrosión se ve influenciada en que esta no solo implica daños a nivel económico en todo tipo de industrias, sino que además causa riesgos al medio ambiente y a la vida humana. Como es en el caso de la industria petrolera donde esta es la principal causa de fallas en tuberías alrededor del mundo, lo cual conlleva a que cada vez se mejoren los métodos para combatir la corrosión.

En la industria del petróleo y gas se presentan distintas clases de corrosión, las más comunes son la exposición al dióxido de carbono [CO_2 , corrosión dulce], al ácido sulfhídrico [H_2S , corrosión ácida] y al oxígeno [O_2], y la corrosión causada por las sales presentes en el medio ambiente, conocida como corrosión atmosférica. En esta tesis el tema de estudio será el uso de un recubrimiento nanotecnológico para combatir la corrosión causada por los iones Na^+ y Cl^- en un acero API 5L grado B.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La corrosión es uno de los problemas más grandes que afronta la industria de los hidrocarburos debido a que afecta de forma directa los equipos e infraestructura provocando una reducción en su tiempo de vida útil, por tal razón se hace necesario la búsqueda de alternativas de solución para mitigar este fenómeno.

El acero API 5L grado B es un material bastante expuesto a la corrosión debido a su uso en la industria del transporte de hidrocarburos y la presencia de niveles de corrosión en este material es un problema que disminuye su tiempo de vida útil, este proceso se puede dar como resultado de agentes corrosivos presentes en el medio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la resistencia a la corrosión que presenta un nano-recubrimiento aplicado al acero API 5L grado B en tuberías de transporte de hidrocarburos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar la caracterización del recubrimiento nanotecnológico mediante la prueba de microscopía electrónica de barrido SEM y EDS.
- Determinar la resistencia a la corrosión que presenta el recubrimiento en las paredes exteriores del acero API 5L grado B mediante la prueba de resistencia a la polarización.
- Analizar e identificar las ventajas y desventajas de este recubrimiento como propuesta para la protección de tuberías de transporte de hidrocarburos.

3. MARCO REFERENCIAL

La aplicación de un recubrimiento tiene un alto costo, pero se considera que es más factible a largo plazo y en aplicaciones a gran escala, ya que proporciona enormes ahorros en términos de costos de mantenimiento, recursos naturales, seguridad, riesgo de fallas en los equipos, la vida útil de los equipos, etc. Es por esto que la selección y aplicación de revestimiento es de gran importancia.^[1]

En el 2011 los investigadores Rabizadeh, T.; Allahkaram, S.R.,^[2] evaluaron la resistencia a la corrosión de los revestimientos sin electrodos de Niquel-Fosforo mediante la incorporación de partículas de nano-SiO₂, los autores emplearon la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica y las pruebas de polarización de las cuales concluyeron que la adición de partículas de nano-SiO₂ demostró una mejora significativa de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de Niquel-Fosforo en atmósfera salada.

Después en el año de 2014 los científicos Changlu Zhou; Xin Lu; Zhong Xin; Juan Liu; Yanfeng Zhang^[3], desarrollaron una serie de recubrimientos de nanocompuestos (PBS) que consisten en polibenzoxazina silano funcional (PB-TMOS) y nanopartículas de SiO₂ para la protección contra la corrosión del acero dulce. La influencia del contenido de sílice en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de PBS se investigó mediante mediciones electroquímicas y se determinó que aumento la resistencia a la corrosión del recubrimiento utilizando nanopartículas de SiO₂.

1 SAMIMIÄ, A.; ZARINABADI, S. An Analysis of Polyethylene Coating Corrosion in Oil and Gas Pipelines. J. Am. Sci. 2011.

2 RABIZADEH, T.; ALLAHKARAM, S.R. Corrosion resistance enhancement of Ni-P electroless coatings by incorporation of nano-SiO₂ particles. Mater. Des. 2011, p 133–138.

3 CHANGLU Zhou, *et al.* Polybenzoxazine/SiO₂ nanocomposite coatings for corrosion protection of mild steel. Corrosion Science, 80, 2014. p 269–275.

En el 2015 los autores Chen, L.; Song, R.G.; Li, X.W.; Guo, Y.Q.; Wang, C.; Jiang, Y.^[4], investigaron mediante las técnicas de polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) la mejora de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de fluoropolímero por partículas de nanocompuesto de SiO₂ / poli (acrilato de estireno-co-butilo) y los resultados electroquímicos mostraron claramente la mejora de las propiedades protectoras de los recubrimientos de nanocompuestos cuando se agregó 4% en peso de SiO₂ / P (St-BA).

Posteriormente en el 2018 los investigadores Ammar, A.U.; Shahid, M.; Ahmed, M.K.; Khan, M.; Khalid, A.; Khan, Z.A.^[5] realizaron un estudio sobre un recubrimiento a base de polímeros y cerámicos reforzados con nano materiales, mediante el uso de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y pruebas electroquímicas de corrosión por corriente continua evaluaron la tubería de hierro fundido con recubrimiento y sin recubrimiento, los datos del EIS indicaron una mejor capacitancia y valores de impedancia más altos para las muestras recubiertas en comparación con el metal desnudo, lo que representa una mayor resistencia a la corrosión contra el agua de mar.

En el presente trabajo se estudia la resistencia a la corrosión que presenta un nano-recubrimiento a base de SiO₂ aplicado al acero API 5L grado B, mediante diferentes técnicas electroquímicas (Resistencia de polarización Rp, potencial de circuito abierto OCP) en una salmuera al 3% de NaCl. Para determinar el mecanismo de corrosión se utilizaron la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) y EDS.

4 CHEN, L, *et al.* The improvement of corrosion resistance of fluoropolymer coatings by SiO₂/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposite particles. Appl. Surf. Sci. 2015. p 254–262.

5 AMMAR, A. *et al.* (2018). Electrochemical Study of Polymer and Ceramic-Based Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection of Cast Iron Pipeline. Materials (1996-1944). p 332.

3.1 INFORMACIÓN CONSULTADA

En vista de las innumerables y costosas pérdidas económicas que se presentan en la industria de los hidrocarburos a raíz de problemas relacionados con la corrosión se busca aplicar un tratamiento con características particulares que permita contrarrestar este tipo de problemas en el acero API 5L Grado B de una forma técnicamente viable, ya que como objetivo principal lo que se busca es obtener la mayor eficiencia posible en cada uno de los procesos a realizar, logrando de esta forma que las afectaciones económicas, sociales y ambientales sean mínimas.

3.2 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN

Un tema crítico dentro de la gran mayoría de procesos de la industria petrolera es el avance de la corrosión externa en los equipos allí utilizados, lo cual puede llegar a ser catastrófico y producir pérdidas económicas bastante considerables para la industria.

El termino corrosión considerado como un simple proceso de oxidación se puede puntualizar más como un proceso electroquímico, químico o de erosión en el cual se genera una desintegración y destrucción gradual de los materiales debido a su interacción con el medio en el que se encuentran expuestos.

Los materiales metálicos sufren un proceso electroquímico en el cual lo que se genera es una transferencia de electrones de un material a otro, puesto que es una característica de estos la pérdida o ganancia de electrones debido a un proceso llamado oxidación.

3.3 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

La corrosión atmosférica es un proceso de tipo electroquímico producto de la exposición del metal a la atmósfera. Este fenómeno se presenta justo en el momento que la superficie del metal se encuentra humedecida a causa de diferentes factores, entre ellos los climáticos como la lluvia, niebla, rocío, etc.

El tiempo que dura humedecida la superficie del metal es un factor determinante de la velocidad de corrosión atmosférica ya que es en este dónde se producen la totalidad de procesos de oxidación. Por otro lado, la humedad relativa (HR) hace referencia al espesor de capa o película de electrolito presente sobre la superficie del material y la cual juega un papel decisivo en el proceso de corrosión atmosférica ya que en proporciones menores al 60-80% la corrosión es insignificante.

La corrosión atmosférica es el resultado de la suma de todos los procesos corrosivos que se presentan de forma individual cada vez que hay presencia de humedad relativa superior al 60-80% sobre la superficie del metal.

3.4 CORROSIÓN POR PICADURA

La corrosión por picadura es un tipo de corrosión localizada la cual consiste en la disolución del material dando paso a la formación de cavidades en el metal, suele presentarse en aceros de alta resistencia a la corrosión como lo son las aleaciones. El picado inicia en las zonas del material donde es más difícil conseguir una pasividad estable y es causado por diferentes aniones como lo son iones fluoruro (F^-), clorato (ClO_3^-), yoduro (I^-), cloruro (Cl^-) y bromuro (Br^-), entre estos el más agresivo es el ion cloruro (Cl^-), también es el más común en el ambiente pues se encuentra presente en aguas naturales.

Al darse en áreas localizadas de los aceros en casos extremos puede provocar la perforación del material, adicional es difícil predecir y detectar, características que la hacen uno de los tipos de corrosión más destructivo y peligroso para la industria del transporte de hidrocarburos.

El avance de las picaduras implica la disolución del metal y a su vez se presenta un alto de grado de acidez dentro de la misma debido a la hidrólisis de los iones metálicos disueltos.

3.5 RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos son materiales de revestimiento que se aplican sobre la superficie de un objeto, usualmente llamado sustrato que puede ser de tipo sólido, líquido o gaseoso, su función es optimizar las propiedades del objeto a recubrir.

En la Industria petrolera el uso de recubrimientos se hace necesario para evitar o disminuir la presencia de diferentes fallos en las tuberías utilizadas para el transporte de crudo y gas, el objetivo de estos recubrimientos es aumentar la durabilidad de una pieza al aumentar su resistencia a la corrosión o al desgaste.

Existen diversas tecnologías que se han implementado para la creación de recubrimientos estas dependen de factores como la propiedad que se va a optimizar, el material que se va a utilizar para revestir, el tipo de material a revestir y la adherencia del recubrimiento al material.

Una de las tecnologías que se ha venido implementando para la creación de recubrimientos cada vez más sofisticados es la nanotecnología.

3.6 NANOTECNOLOGÍA

Un nanómetro equivale a una mil millonésima parte de un metro (10^{-9} [m]), que es cerca de 1/80.000 el diámetro de un cabello humano, o 10 veces el diámetro de un átomo de hidrógeno.

La nanociencia es un campo interdisciplinario que abarca física, biología, ingeniería, química y ciencias de la computación entre otras y mientras esta se encarga del estudio de sistemas de un tamaño entre (10-100) nanómetros, la nanotecnología se enfoca en la fabricación de materiales y dispositivos de estos sistemas con precisión atómica o molecular. La nanotecnología molecular está definida como el control posicional en tres dimensiones de estructuras moleculares para crear materiales y dispositivos con precisión molecular. Dispositivos con tamaños mínimos de 100 nanómetros (nm) son considerados productos de la nanotecnología.

Científicos e ingenieros de todo el mundo creen que la fabricación de nano-máquinas, nanoelectrónicos y otros nano-dispositivos ayudaran a resolver numerosos problemas enfrentados por la humanidad relacionados a energía, salud, y desarrollo de materiales.

La precisión y control de la materia a dimensiones de (1 a 100) nanómetros ha revolucionado muchas industrias incluyendo la industria del gas y petróleo. Su amplio impacto en más de una disciplina la está haciendo cada vez interesante para las partes interesadas, sus aplicaciones pueden ser útiles en diferentes disciplinas del petróleo como lo son la exploración, yacimiento, perforación, completamiento, producción procesamiento y refinamiento.

En la industria de petróleo y gas las aplicaciones de la nanotecnología pueden ser usadas para incrementar las oportunidades para desarrollar recursos geotérmicos

mejorando la conductividad térmica, y contribuyendo en la creación de materiales anticorrosivos.

Además, a través de la comprensión de procesos a nivel molecular se podría aplicar la nanotecnología para lograr una mejor separación del fondo de pozo lo que conllevaría a un aumento en la producción de petróleo y gas.

Un ejemplo de aplicación de la nanotecnología en la industria petrolera es el desarrollo de nanosensores para mejorar la resolución subsuperficial conduciendo al avance de las técnicas de caracterización del campo. La nanotecnología también contribuye en la etapa de producción para aumentar el recobro mejorado vía modificación molecular y la manipulación de características interfaciales. Además de una manera similar provee enfoques novedosos para mejorar procesos post producción.

3.7 NANOTECNOLOGÍA EN LOS RECUBRIMIENTOS

La lista de productos que necesitan ser cubiertos por lacas y pinturas es prácticamente interminable. En 2012 cerca de 2.6 millones de toneladas de lacas, pinturas y tintas para impresora fueron producidas en Alemania. Esto muestra que tan importante son estos productos en nuestra vida diaria. Las superficies son recubiertas con lacas o pinturas para protegerlas contra los impactos mecánicos, químicos y relacionados con el clima o también para mejorar su apariencia estética. Para conocer la siempre creciente demanda en revestimientos, la industria de la pintura se esfuerza por mejorar sus productos. Por lo tanto, en los últimos años la nanotecnología se ha vuelto más y más importante en el desarrollo de recubrimientos para su aplicación en las diferentes industrias.

En los últimos años, se han desarrollado técnicas modernas para visualizar y describir científicamente materiales y estructuras a nano-escala esto hace posible la fabricación y el uso de nanomateriales y nanoestructuras en la industria del

recubrimiento a las necesidades específicas de las diversas aplicaciones. Los nuevos nano-recubrimientos se utilizan ampliamente en la actualidad.

Entre las diferentes industrias que se pueden ver beneficiadas por la creación de estos nano-recubrimientos esta la industria petrolera quien ya está utilizando las aplicaciones nanotecnológicas en sus diferentes disciplinas.

3.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para poder sobrepasar el límite de resolución de un microscopio óptico convencional se hace necesario diseñar instrumentos que tengan un principio de funcionamiento diferente y utilicen otras radiaciones diferentes a la luz visible para formar una imagen. Mediante estudios realizados tiempo atrás se comprobó que un haz de electrones acelerados en el vacío, además de recorrer trayectorias rectas, se comportaba también como una onda similar a la luz visible caracterizada por una longitud de onda 100.000 veces más pequeña.

Más aún, se encontró que el comportamiento de los electrones frente a campos eléctricos y magnéticos era similar al de la luz visible en espejos y lentes. Precisamente, un haz de electrones acelerados por un alto potencial eléctrico (25000 voltios) constituye la fuente de radiación de un microscopio electrónico de barrido (SEM por Scanning Electron Microscope).

Cuando las distancias se acortan, las cifras decimales después de la coma aumentan y por eso los microscopistas utilizan el micróon (μm) y el nanómetro (nm) como medidas de longitud. Un micróon es la milésima parte de un milímetro (10^{-6} metros) y un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro (10^{-9} metros).

Un haz de electrones acelerados a 100.000 V, posee una longitud de onda de $\lambda=0.0037$ nm.

3.8.1 Microscopio electrónico de barrido convencional. Las imágenes proporcionadas por un microscopio electrónico se obtienen gracias a la detección del material, procesamiento y visualización de las señales emitidas por las interacciones entre la materia y un haz de electrones de alta energía. Este tipo de interacciones nos pueden brindar información sobre estructura cristalográfica, topografía y composición.

3.8.2 Formación de imágenes. En un microscopio electrónico de barrido la imagen se obtiene a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una posición de su superficie. Este barrido (scanning) se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de forma rectangular (raster). Esta zona es la que se visualiza ampliada en la imagen final. A medida que el haz explora la muestra de esta manera la intensidad de la señal generada varía según el punto particular analizado en cada instante. La señal detectada puede ser entonces analizada y ampliada, tanto en su forma analógica como digital, y finalmente procesada convenientemente.

La imagen se visualiza en un tubo de rayos catódicos donde las bobinas de deflexión del haz están sincronizadas con el barrido del haz de electrones en el microscopio. Modulando la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos se obtiene finalmente un registro punto a punto en la pantalla que es precisamente la imagen electrónica proporcionada por el microscopio. Actualmente la visualización se realiza en la pantalla de una computadora.

3.9 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp)

La Resistencia a la polarización (Rp) es una técnica de corriente directa. La Rp se obtiene de aplicar una perturbación eléctrica al material en estudio y medir las variaciones de potencial o intensidad que se producen. Estas perturbaciones no deben superar un valor de 20m.

El potencióstato-galvanostato es el equipo o instrumento empleado para medir la resistencia a la polarización (R_p), la cual está relacionada con la i_{corr} mediante la fórmula de Stern y Geary, ecuación (q):

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (1)$$

Donde la Resistencia a la polarización (R_p) se da en Ωcm^2 y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se da en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, B es una constante Tafel.

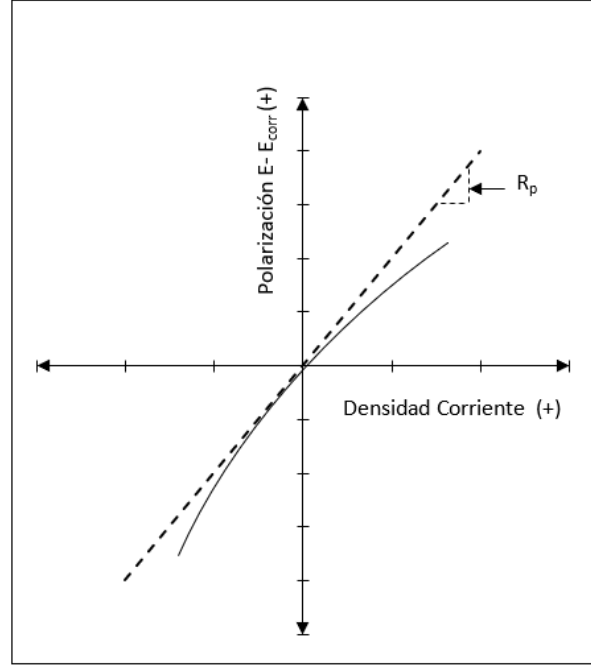
Esta prueba presenta un gran beneficio ya que las polarizaciones aplicadas son tan pequeñas que la alteración en el electrodo es mínima, esto por otro lado permite el uso de la probeta para la toma de innumerables medidas y llevar un control de la evolución con el tiempo. Una ventaja de esta técnica es que permite determinar la velocidad de corrosión instantánea del material.

3.9.1 Derivación de la resistencia a la polarización. Partiendo de la teoría de potencial mixto se puede derivar el método de la resistencia a la polarización y las curvas experimentales de polarización pueden obtenerse mediante la siguiente ecuación:

$$i_{app.c} = i_c - i_a \quad (2)$$

Donde i_c representa la densidad de corriente para la reacción de reducción catódica, i_a representa la densidad para la reacción de oxidación anódica y $i_{app,c}$ es la densidad de corriente catódica aplicada, en este caso todas aplicadas con el mismo potencial E . Al graficar una curva de polarización se puede observar una variación de voltaje cerca del origen. (Fig.1)

Figura 1 Gráfica hipotética de resistencia a la polarización



Si se polariza el potencial de corrosión, E_{corr} con las densidades de corriente anódica y catódica aplicada $i_c - i_a$.

$$\varepsilon_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_{corr}} \quad (3)$$

y

$$\varepsilon_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{corr}} \quad (4)$$

Siendo ε_c y ε_a los sobrepotenciales, β_c y β_a las constantes de Tafel catódica y anódica respectivamente, i_{corr} es la densidad de corrosión. En este caso ε_c y ε_a son denominadas sobrepotenciales porque representan cambios estables del potencial de corrosión E_{corr} .

La pendiente $(d\varepsilon / di_{app})_{\varepsilon \rightarrow 0}$ en el origen de la curva de polarización que se define como la resistencia a la polarización (R_p) es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

B = Constante Stern-Geary.

La constante B permite pasar de la proporción a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel.

Ba = pendiente de la reacción anódica de Tafel, cuando se traza en papel logarítmico de base 10. (V/década).

Bc = pendiente de la reacción catódica de Tafel cuando se traza en papel logarítmico de base 10 (V/década).

La velocidad de corrosión es representada de la siguiente forma:

$$V_{corr} = 0,1288 \times \frac{PE}{D} \times i_{corr} \quad (6)$$

En la cual:

V_{corr} = velocidad de corrosión (mpy)

PE = peso equivalente

D= Densidad (g/cm³)

i_{corr} = Densidad de corrosión (A/cm²)

El peso equivalente de una aleación se calcula con la siguiente ecuación.

$$PE = \frac{1}{\sum \frac{f_i n_i}{W_i}} \quad (7)$$

Siendo:

f_i = Fracción de másica (g)

n_i = Valencia de cada elemento en la aleación

W_i = Peso atómico (g)

Se puede decir que los valores obtenidos de las pendientes de Tafel generalmente oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década, de donde se opta por hacer una aproximación suponiendo que las dos pendientes tienen el segundo valor. Partiendo de esto se obtiene un valor para $B = 26 \text{ mV}$ que podemos utilizar en caso de ser necesario. Por otro lado, si usamos el valor de constante determinado como $B = 26 \text{ mV}$ en un estudio, los valores que se obtengan para velocidad de corrosión serán comparables y al menos del mismo orden de magnitud de los obtenidos si se usaran las pendientes de Tafel reales.

4. METODOLOGÍA

Con el fin de alcanzar los objetivos planteados en este proyecto se llevará a cabo una metodología que consta de la definición de procedimientos teóricos y prácticos donde se aborden los parámetros a seguir bajo condiciones y planteamientos previamente establecidos. El objetivo de este proyecto fue determinar la resistencia a la corrosión que presenta un nano-recubrimiento aplicado al acero API 5L grado B en tuberías de transporte de hidrocarburos.

Para la realización de este proyecto se desarrolló la siguiente metodología:

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

Para el desarrollo de esta actividad se hizo necesario realizar la recolección de información mediante la ayuda de fuentes bibliográficas como artículos publicados recientemente, tesis de grado, libros, revistas y bases de datos con contenido referente al tema de interés, por otro lado, es importante resaltar la colaboración recibida por parte profesionales especializados en el tema.

4.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES

Se adquirió el acero API 5L grado B utilizado para la fabricación de las probetas requeridas en cada una de las pruebas realizadas. Además, se pudo conseguir una muestra del recubrimiento y dar su debido uso con fines académicos mediante la ayuda del distribuidor autorizado por la empresa fabricante en Colombia.

4.3 PREPARACIÓN DE PROBETAS

Para el desarrollo de este proyecto fueron fabricadas 8 probetas de acero API 5L grado B, material con características especiales que se pueden aprovechar en la fabricación de tuberías de transporte en la industria de los hidrocarburos ya que

presenta alta resistencia a la corrosión en diferentes condiciones ambientales y baja aleación. El montaje realizado para el desarrollo de la prueba de microscopia electrónica de barrido (SEM) se puede ver en la figura 5.

1. Preparación de las probetas de acero API 5L grado B

Siguiendo la norma ASTM G1-03(2017) “Práctica estándar para preparar, limpiar y evaluar muestras de pruebas de corrosión”.

- Pulido de probetas acero API 5L grado B con papel carburo de silicio hasta número 600.
- Desengrasado en disolvente orgánico.
- Secado con aire caliente

Figura 2 Probetas de acero API 5L grado B.



Las dimensiones de las probetas son las siguientes:

1 cm de largo.

1 cm de ancho.

7 mm de altura.

1 cm² de área de exposición.

Terminada la preparación de las probetas se les fue aplicado el recubrimiento y se mantuvieron en un empaque de sello hermético.

4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM Y EDS

Los electrodos utilizados para la realización de esta prueba fueron previamente tratados y almacenados bajo condiciones especiales de modo que no fueran alteradas sus características, para posteriormente realizar las pruebas de microscopía electrónica de barrido (SEM Y EDS), estas pruebas se realizaron en universidad Industrial de Santander sede Guatiguara. Las figuras 3 y 4 muestran el equipo y la disposición de las probetas a analizar.

Figura 3 Equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) Universidad Industrial de Santander.



Figura 4 Disposición de las probetas en el porta muestras.

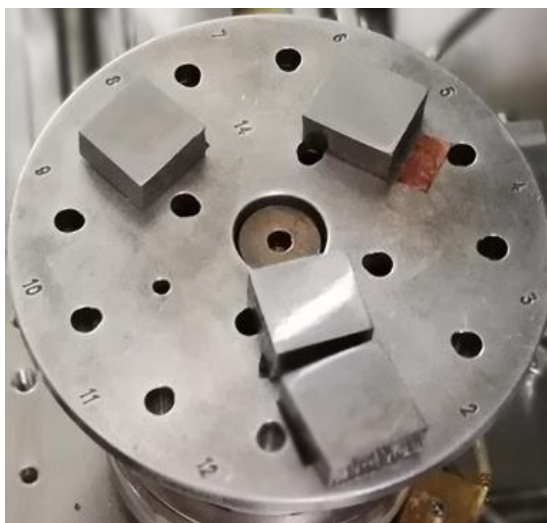
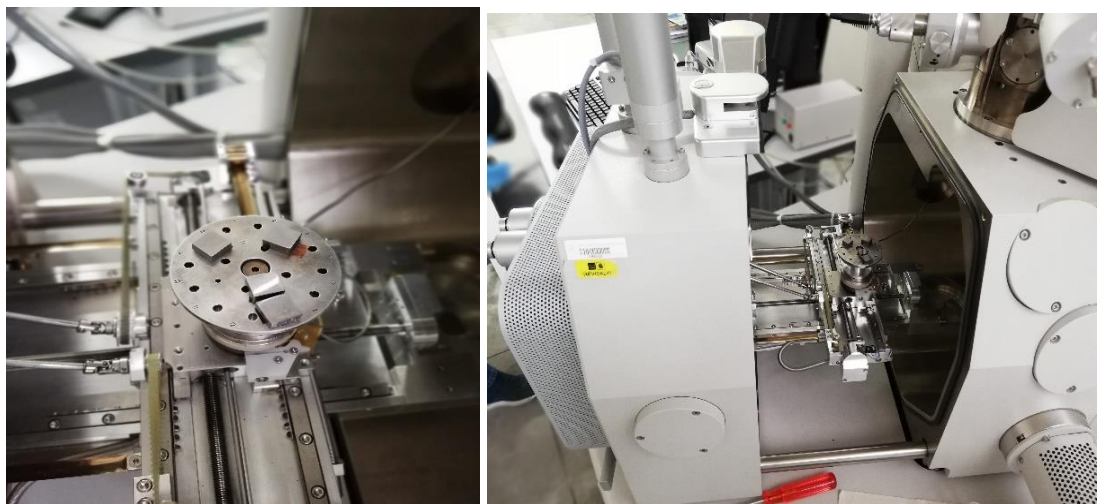


Figura 5 Montaje de las probetas en el equipo.



4.5 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO API 5L GRADO B

En esta fase se prepararon un determinado número de probetas de acero API 5L Grado B para su respectiva evaluación mediante la prueba de microscopia electrónica de barrido SEM y EDS.

4.5.1 Análisis composición química. Se determinó la composición química de la muestra por medio de la técnica de Microscopia electrónica de barrido (SEM) y EDS siguiendo cada uno de los lineamientos establecidos en el laboratorio como la preparación y montaje de probetas para el análisis de composición química. En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos del ensayo y la figura 9 nos representa el espectro de composición.

Para la realización de esta prueba se trabajó bajo las siguientes condiciones:

- Voltaje de aceleración 30 Kv
- Detector EDAX APOLO X resolución de 126.1 eV (en. Mn K α) para realizar análisis EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy).
- Software EDX Génesis.
- Información semi-cuantitativa de los elementos químicos.

4.5.2 Análisis morfológico. Para el análisis morfológico se tomaron muestras totalmente limpias y libres de cualquier ataque químico con el fin de evitar alteraciones en la toma de las imágenes, para la toma de estas imágenes se trabajó con el equipo bajo las siguientes condiciones:

- Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) **QUANTA FEG 650**
- Las imágenes fueron tomadas con las siguientes características:
- Alto vacío
- Voltaje de aceleración 30 kV.
- Detector para imágenes:
- Electrones secundarios (**SE**): Everhart Thornley detector ETD (para observar morfología)
- Electrones retro-dispersados (**BSE**): Back scattered electrón detector (BSED) tipo SSD (para observar variaciones de composición).

4.5.3 Análisis composición química. Se determinó la composición química del recubrimiento por medio de la técnica de Microscopia electrónica de barrido (SEM) siguiendo cada uno de los lineamientos establecidos en el laboratorio como la preparación y montaje de probetas recubiertas para el análisis de composición química. En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos del ensayo, en la figura 11 se representa el espectro de composición.

Para la realización de esta prueba se trabajó bajo las siguientes condiciones.

- Voltaje de aceleración 30 Kv
- Detector EDAX APOLO X resolución de 126.1 eV (en. Mn K α) para realizar análisis EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy).
- Software EDX Génesis.
- Información semicuantitativa de los elementos químicos.

4.5.4 Análisis morfológico. Para el análisis morfológico se tomaron muestras totalmente limpias y libres de cualquier contaminación o ataque químico a las cuales posteriormente se les aplicó el recubrimiento a ser evaluado.

Para la toma de estas imágenes se trabajó con el equipo bajo las siguientes condiciones:

- Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) **QUANTA FEG 650**
- Las imágenes fueron tomadas con las siguientes características:
- Alto vacío
- Voltaje de aceleración 30 kV.
- Detector para imágenes:
- Electrones secundarios (**SE**): Everhart Thornley detector ETD (para observar morfología)
- Electrones retro-dispersados (**BSE**): Back scattered electron detector (BSED) tipo SSD (para observar variaciones de composición).

5. EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS PARA LA EXPERIMENTACIÓN

Para la realización de la prueba electroquímica de resistencia a la polarización lineal fue necesario utilizar los siguientes materiales y equipos:

- Potenciostato Galvanostato GAMRY 750
- Reactivos (NaCl)
- Probetas de acero API 5L grado B

Las muestras analizadas fueron las siguientes:

- a. Probeta sin recubrimiento (Limpia)
- b. Probeta con recubrimiento (Recubierta)

Figura 6 Equipo Potenciostato galvanostato GAMRY 750 Universidad Industrial de Santander

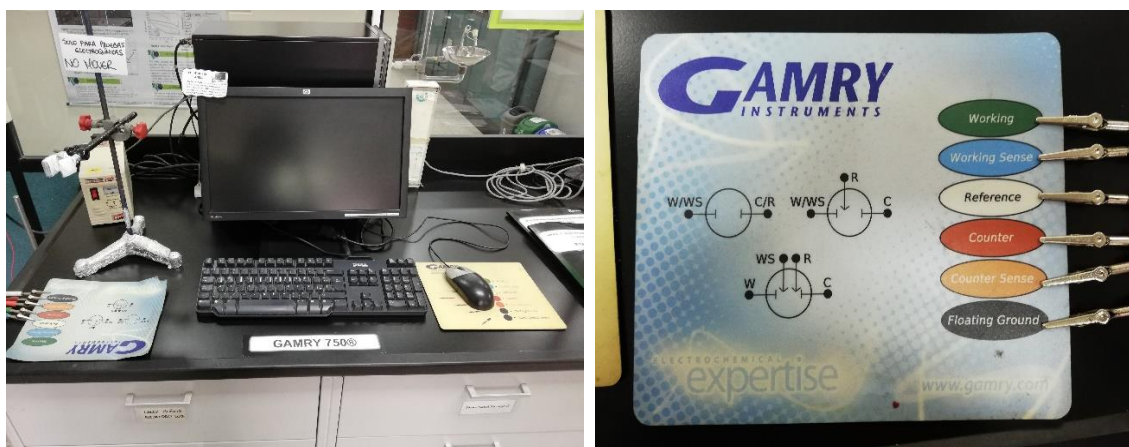


Figura 7 NaCl usado como electrolito en la prueba

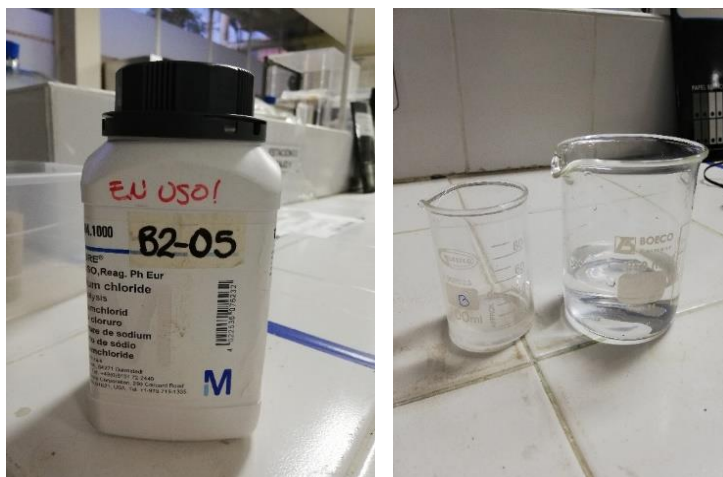


Figura 8 Probetas de acero API 5L grado B



5.1 PROCEDIMIENTO PARA EL DESARROLLO DE LA PRUEBA ELECTROQUIMICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

Siguiendo la norma ASTM G59-97(2014) se tomaron los parámetros establecidos para el correcto desarrollo de la prueba. El cálculo del peso equivalente de la muestra de acero API 5L grado B se realizó con los datos obtenidos en la caracterización mediante la prueba de SEM y EDS Tabla 1 y basándonos en la norma G102-89 (2015), en el Anexo A encuentra el procedimiento realizado.

El proceso de acuerdo con la norma es el siguiente:

1. Usar un puente salino que acerque el electrodo de referencia a 2 o 3 (mm) de la superficie del electrodo de trabajo.
2. Registrar el potencial de circuito abierto (OCP) después de 15 min de inmersión, teniendo en cuenta un rango de más o menos 5 (mV).
3. Aplicar un potencial de más o menos 50 (mV) en comparación con el potencial de circuito abierto (OCP) registrado, con una velocidad de barrido de 0,6 V / h, registrando continuamente el potencial aplicado y la corriente obtenida.

4. Graficar la curva de resistencia a la polarización (RP) como un gráfico lineal de potencial-densidad de corriente, en donde se permite determinar la resistencia de polarización, R_p , como la tangente de la curva en $i = 0$.

Tabla 1 Condiciones de trabajo del Galvanostato Potenciostato GAMRY 750

Resistencia a la polarización lineal (RPL)	
Velocidad de barrido	0,6 (V/h)
Intervalo de potencial	-50 mV – 50 mV
Longitud de prueba	15 min
Área de contacto	1 cm ²
Densidad del acero	7,87 g/cm ³
Peso equivalente del acero	28,29 g/equiv
Electrolito	NaCl 3%
Presión	atmosférica
Temperatura	ambiente

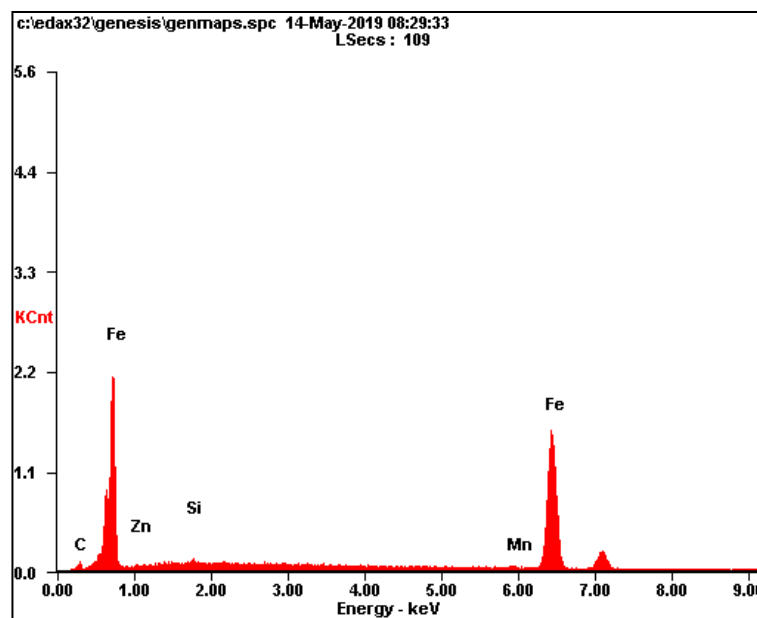
En el Anexo B se encuentra el registro fotográfico del montaje realizado para el desarrollo de la prueba electroquímica de resistencia a la polarización lineal.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS

Tabla 2 Composición química del acero API 5L grado B.

Elemento	Porcentaje en peso %	Porcentaje atómico %
Carbono (C)	1,75	7,61
Zinc (Zn)	0,55	0,44
Silicio (Si)	0,52	0,98
Manganeso (Mn)	1,37	1,31
Hierro (Fe)	95,80	89,66
Matrix	Corrección	ZAF

Figura 9 Espectro de composición del acero API 5L grado



En la figura 10 se muestra el aspecto de la probeta sin ningún tipo de ataque químico.

Tabla 3 Resultado del análisis de composición química del recubrimiento

<i>Elemento</i>	<i>Porcentaje en peso %</i>	<i>Porcentaje atómico %</i>
Carbono (C)	79,5	87,98
Oxigeno(O)	9,45	7,85
Silicio (Si)	3,27	1,55
Azufre(S)	1,74	0,72
Potasio(K)	0,68	0,23
Calcio (Ca)	4,21	1,40
Hierro(Fe)	1,15	0,27
Matrix	Corrección	ZAF

Figura 10 Morfología de la probeta de acero API 5L grado B limpia

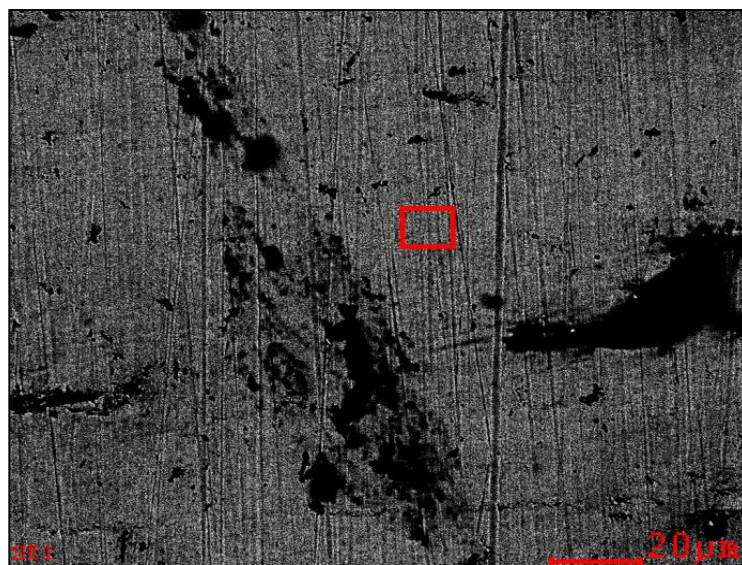


Figura 11 Espectro de composición del recubrimiento.

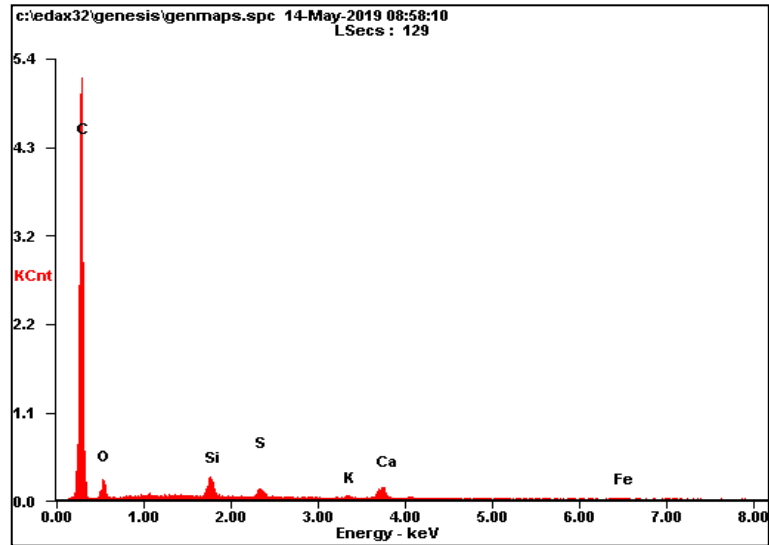
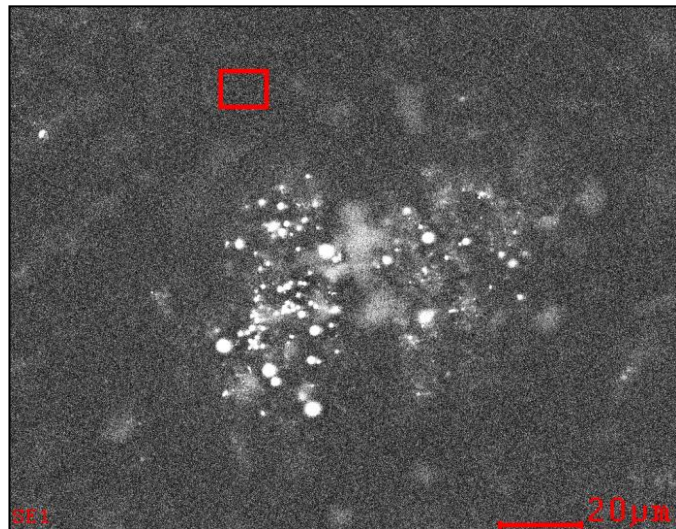


Figura 12 Morfología de la probeta recubierta sin ataque químico.



En esta figura se puede observar que la imagen se encuentra un poco distorsionada ya que el recubrimiento presenta una consistencia oleaginosa y por esta razón no tiene una morfología definida. Por lo tanto, es imposible lograr una resolución mayor mediante el uso del equipo.

6.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO

Previo a la realización de la prueba de resistencia a la polarización lineal se llevó a cabo según norma la prueba de potencial de circuito abierto por un tiempo total de 900 segundos. Para cada muestra analizada se registraron diferentes potenciales de circuito abierto (OCP). Los cuales se muestran a continuación.

Tabla 4 Potencial de circuito abierto a través del tiempo de la probeta sin recubrimiento (Limpia)

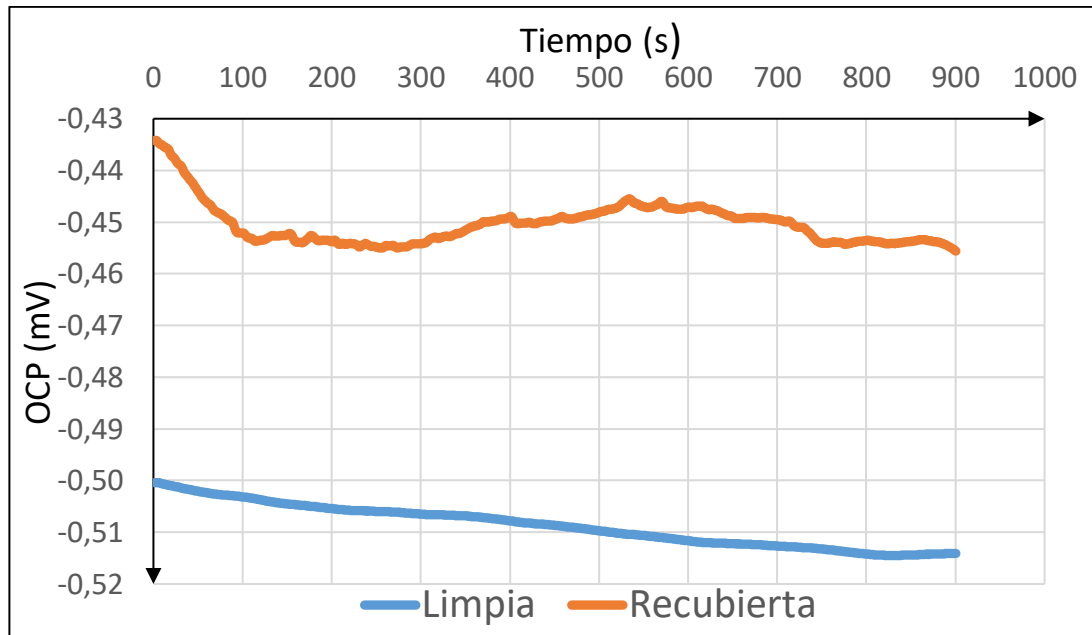
Probeta sin recubrimiento (Limpia)	
Tiempo (s)	OCP (mV)
1,008	-0,500
180,5	-0,505
360	-0,507
540,5	-0,510
720,9	-0,513
900	-0,514

Tabla 5 Potencial de circuito abierto a través del tiempo de la probeta con recubrimiento.

Probeta con recubrimiento (Recubierta)	
Tiempo (s)	OCP (mV)
1,008	-0,434
180,5	-0,453
360	-0,451
540,5	-0,446
720,9	-0,451
900	-0,456

A continuación, en la figura 11 se presenta la variación del potencial de circuito abierto versus el tiempo de cada una de las probetas ensayadas.

Figura 13 Potencial de circuito abierto OCP vs tiempo.



De la figura 11 se observa que a medida que aumenta el tiempo, el potencial de circuito abierto disminuye para la probeta sin recubrir llegando a un valor final de -0,5141 mV en comparación con la probeta recubierta cuya disminución es menor estabilizándose en un valor final de -0,4556 mV.

Desde el punto de vista termodinámico, cuando un material muestra un potencial más positivo, indica que tiene menos tendencia a corroerse debido a que el material es más noble, por lo cual de acuerdo con la figura 11, se puede inferir que el recubrimiento disminuye la corrosión en la probeta de acero.

6.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Figura 14 Resistencia a la polarización de la probeta sin recubrimiento

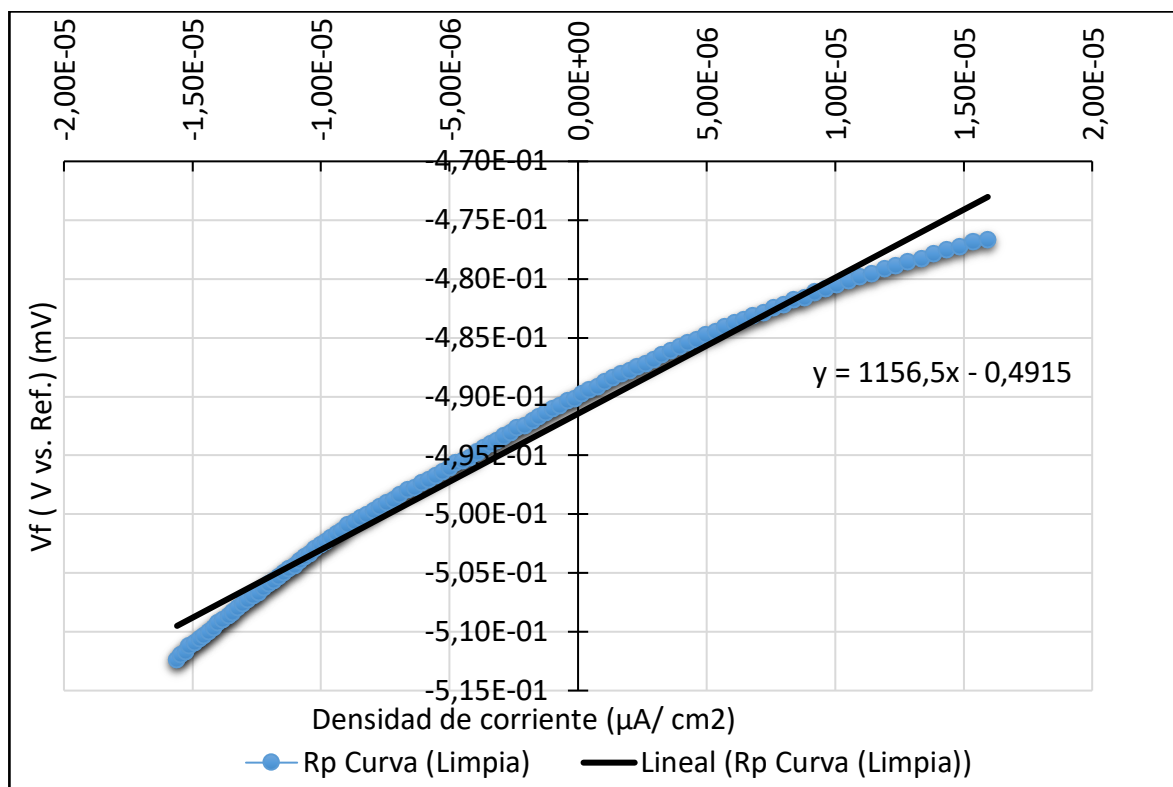


Figura 15 Resistencia a la polarización de la probeta con recubrimiento

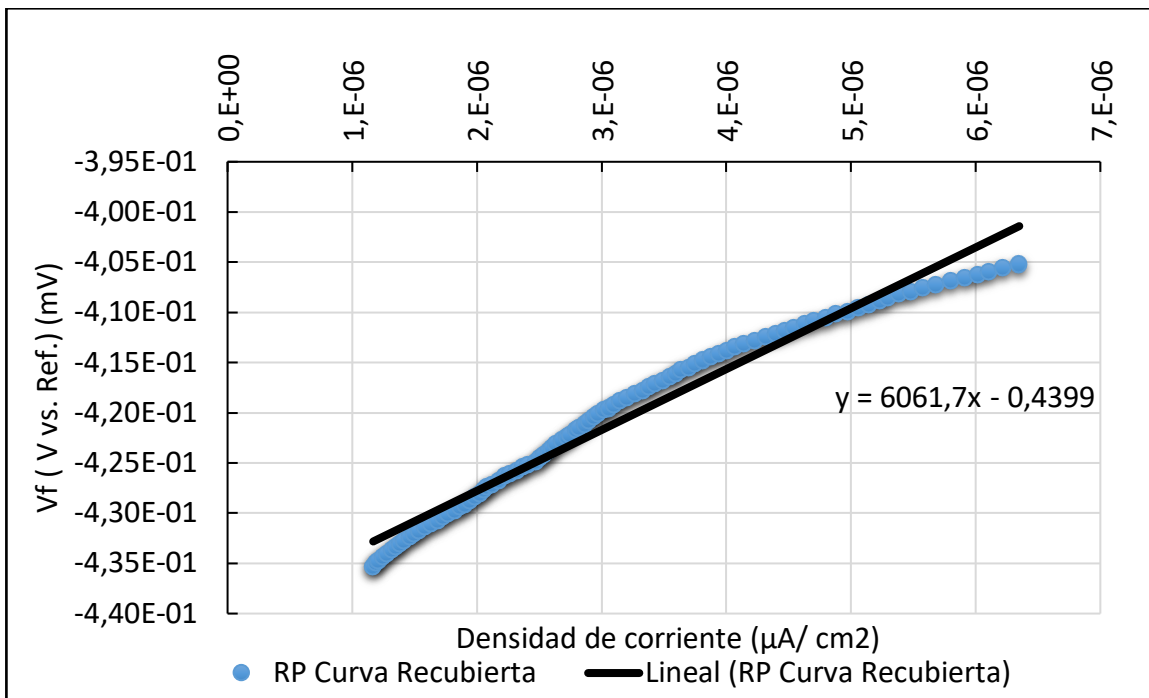


Figura 16 Resistencia a la polarización de las probetas limpia y recubierta.

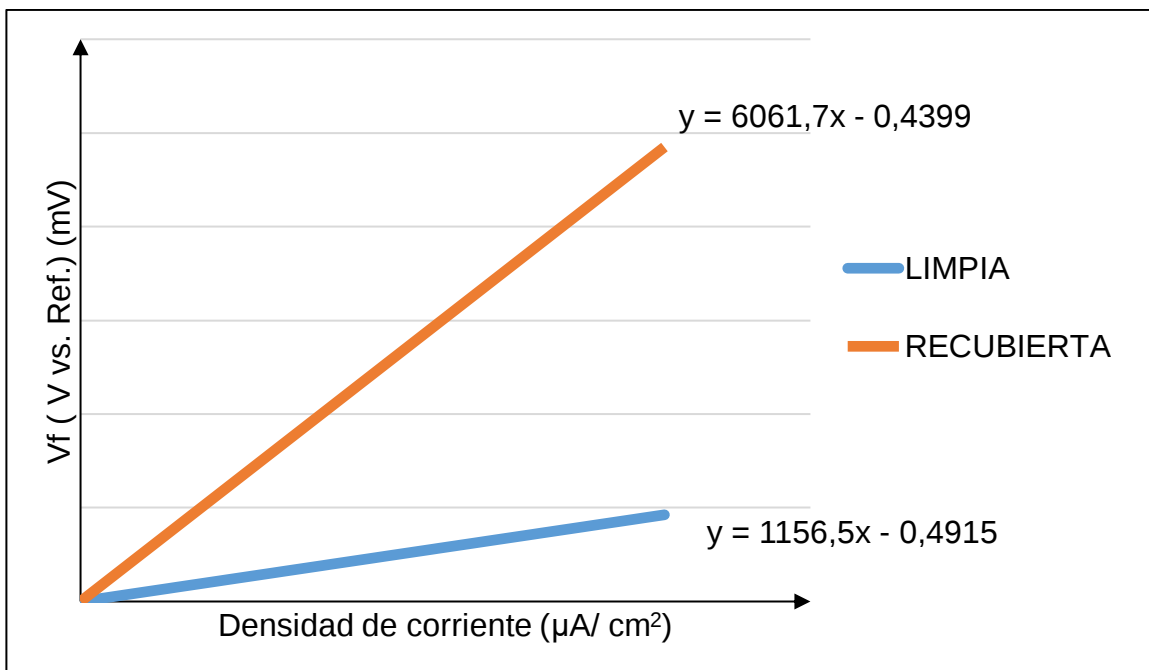
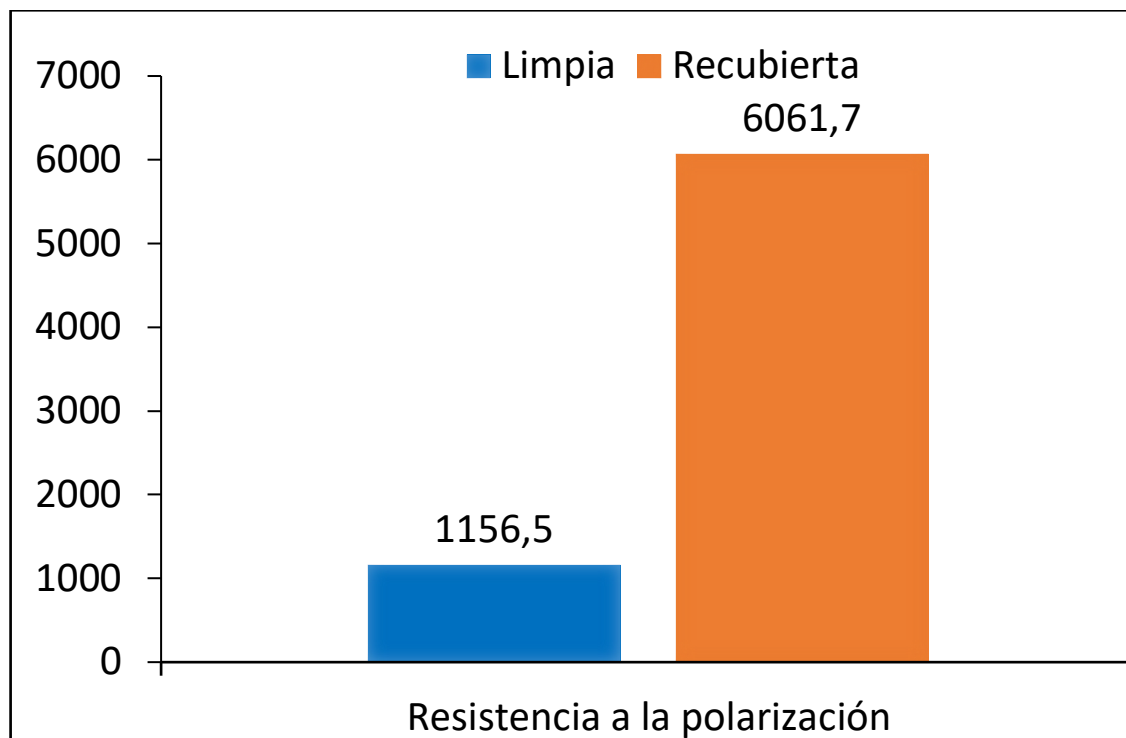


Figura 17 Comparación de resultados obtenidos de Rp.



De los resultados obtenidos en la prueba de resistencia a la polarización se determinó el respectivo porcentaje de mejora en la resistencia a la corrosión, el cual es de 81 % ya que la resistencia a la polarización del acero API 5L grado B sin recubrimiento es de 1156,5 Ωcm² y con la aplicación del nano recubrimiento aumento a 6061,7 Ωcm².

$$\% = \frac{C_{iR} - C_i}{C_{iR}} * 100 = \frac{6061,7 - 1156,5}{6061,7} * 100 = 80.92 \approx 81 \%$$

Figura 18 Antes y después probeta evaluada sin recubrimiento.

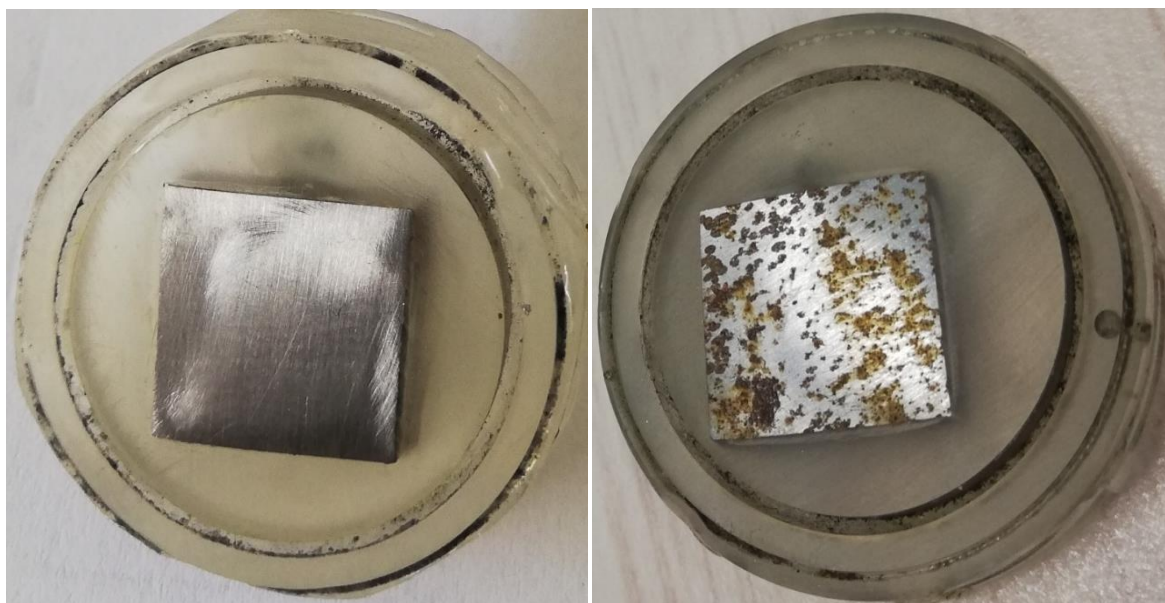
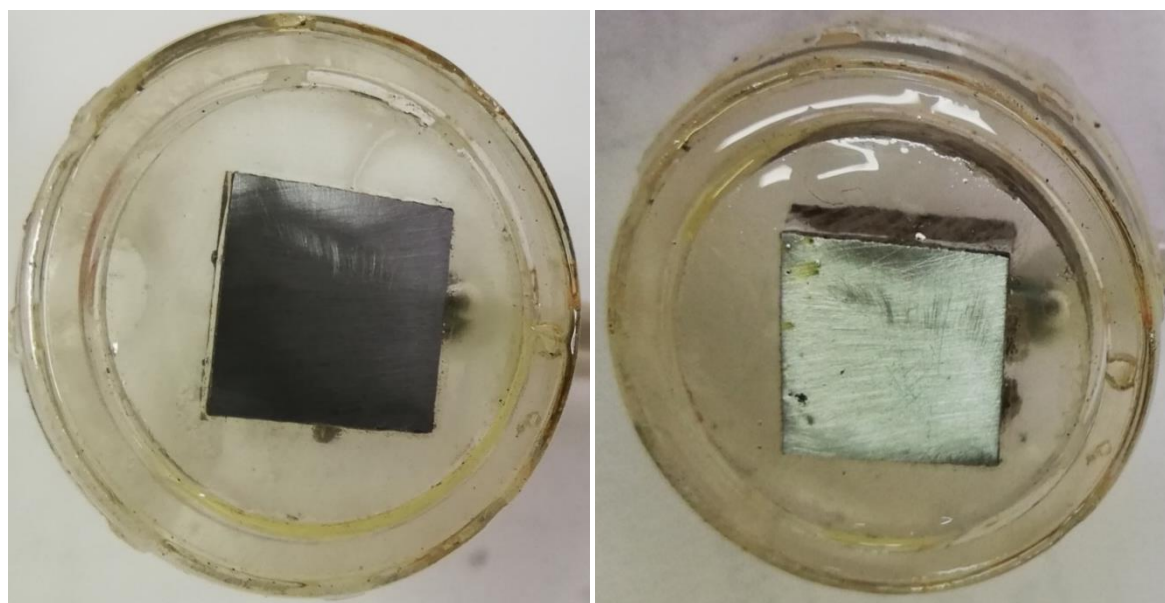


Figura 19 Antes y después probeta evaluada con recubrimiento.



De la figura 16 se observa que la probeta recubierta presenta una pendiente mayor en comparación con la probeta limpia; la pendiente en las gráficas se define como la resistencia a la polarización (R_p); es decir, la resistencia que tiene una superficie a oxidarse en un medio acuoso, de tal forma que si tiene un valor alto el material es más resistente a la corrosión. Por lo tanto, del análisis de la gráfica se puede deducir que la probeta de acero con recubrimiento es más resistente a la corrosión que la probeta limpia. Además, dado que según la ecuación (1) la R_p es inversamente proporcional a la corriente de corrosión (i_{corr}), se puede deducir que la velocidad de corrosión en la probeta limpia será mayor que en la recubierta.

6.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN

A partir de la información consultada se sabe que la constante Stern-Geary (B) de la ecuación (5) se puede asumir como $B = 26$ (mV) para calcular una velocidad de corrosión aproximada que puede ser utilizada para hacer una comparación entre la velocidad de corrosión en cada probeta.

En la tabla 6 se encuentran los datos necesarios para el cálculo de la velocidad de corrosión estos son, la resistencia a la polarización (R_p), constante de Stern-Geary (B) y densidad de corriente (i_{corr}) para cada probeta de estudio. La densidad y peso equivalente del acero se encuentran en la tabla 3.

Tabla 6 R_p , B y i_{corr} de las probetas recubierta y limpia.

Probeta	R_p (Ωcm^2)	B (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Recubierta	6061,7	26	4,289
Limpia	1156,5	26	22,482

Por tanto, siguiendo la norma ASTM G102-89 (2015) y haciendo uso de la ecuación (6) se calculó la velocidad de corrosión.

Tabla 7 Velocidad de corrosión probetas recubierta y limpia.

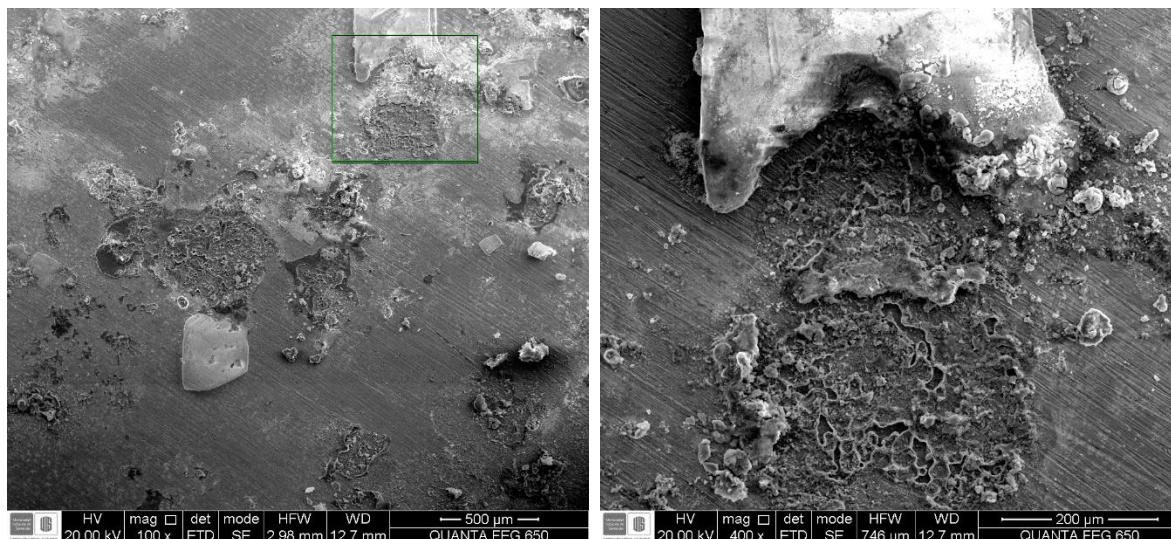
Probeta	Velocidad de corrosión (mpy)
Recubierta	1,986
Limpia	10,409

Según la tabla 7, se observa claramente que el recubrimiento disminuye drásticamente la corrosión desde un valor catalogado como alto a uno bajo, lo cual indica que el material está protegido del medio ambiente por el producto utilizado.

6.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS EVALUADAS

Por medio del microscopio electrónico de barrido SEM y EDS se realizó la caracterización a las muestras evaluadas en la prueba de resistencia a la polarización.

Figura 20 Probeta sin recubrimiento expuesta a NaCl.



6.4.1 Caracterización probeta sin recubrimiento. En la figura 19 se observan los resultados para la muestra de acero sin recubrimiento, en esta podemos ver la formación del picado debido al ataque de los iones Na^+ y Cl^- presentes en la solución con la cual fue realizada la prueba de resistencia a la polarización.

Composición química

Mediante el análisis por EDS se determinó la presencia de sodio (Na), cloro (Cl), oxígeno (O) en el sitio de la picadura, elementos que no se encontraban presentes en el acero y que demuestran la acción corrosiva de estos agentes en la muestra.

6.4.2 Caracterización probeta recubierta.

Tabla 8 Composición química de la muestra de acero evaluada sin recubrimiento.

<i>Elemento</i>	<i>Porcentaje en peso %</i>	<i>Porcentaje atómico %</i>
Carbono (C)	17,38	31,58
Oxígeno (O)	29,40	40,09
Sodio (Na)	8,84	8,39
Aluminio (Al)	0,09	0,07
Cloro (Cl)	11,39	7,01
Hierro (Fe)	32,91	12,86
Matrix	Corrección	ZAF

Figura 21 Espectro de composición de la muestra de acero evaluada sin recubrimiento

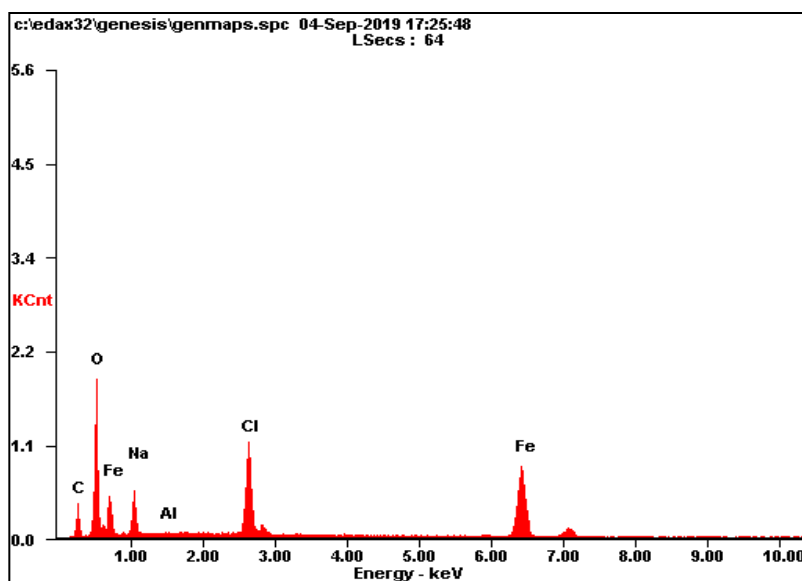
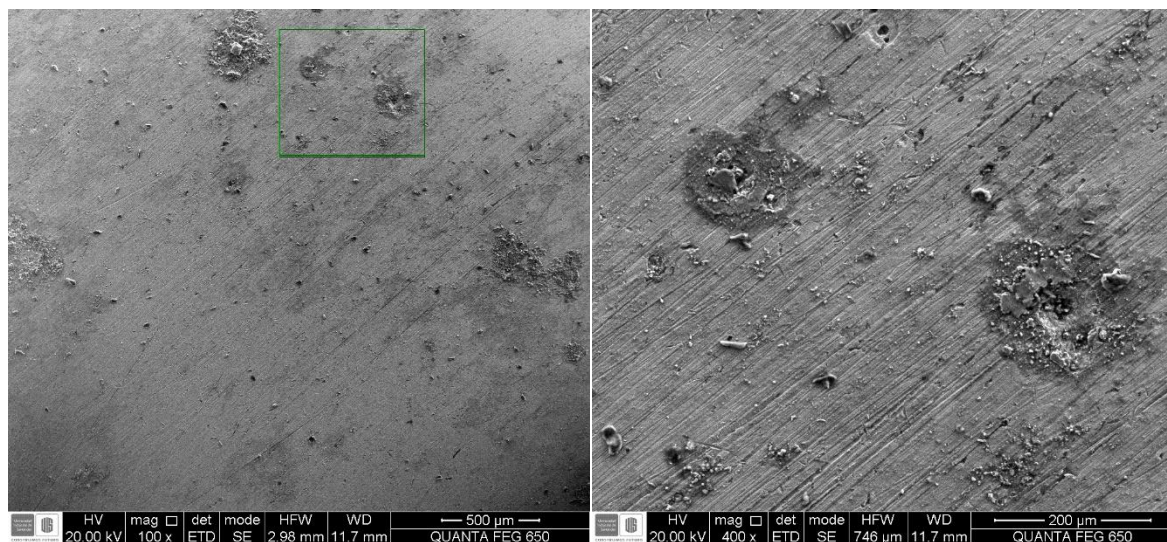


Figura 22 Probeta con recubrimiento expuesta a NaCl.



En la figura 21 se logra observar que la probeta con recubrimiento presento una disminución considerable en el daño causado por los iones $[Na^+]$ y $[Cl^-]$ en comparación con la probeta sin recubrimiento, la cual como vemos en la figura 19 presenta más corrosión.

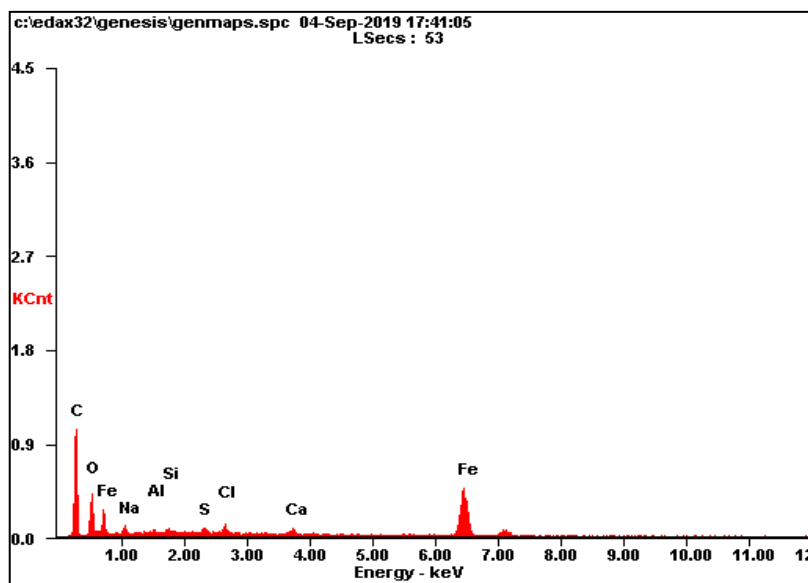
Composición química

Tabla 9 Composición química de la muestra de acero evaluada con recubrimiento.

<i>Elemento</i>	<i>Porcentaje en peso %</i>	<i>Porcentaje atómico %</i>
Carbono (C)	42,90	68,20
Oxígeno (O)	11,98	14,29
Sodio (Na)	0,99	0,82
Aluminio (Al)	2,87	2,03
Silicio (Si)	0,40	0,28
Azufre (S)	0,69	0,41
Cloro (Cl)	0,83	0,44
Calcio (Ca)	0,46	0,22
Manganeso (Mn)	0,62	0,22

Hierro (Fe)	38,26	13,08
Matrix	Corrección	ZAF

Figura 23 Espectro de composición de la muestra de acero evaluada con recubrimiento



Mediante el análisis por EDS se determinó la presencia de los elementos sodio (Na), cloro (Cl) y oxígeno (O) comprobando que en esta probeta evaluada se presentó corrosión, también se comprobó la existencia de carbono (C), aluminio (Al), Silicio (Si), Azufre(S), Calcio (Ca) elementos que son parte de la composición del recubrimiento nanotecnológico.

Figura 24 Comparación del porcentaje de Hierro (Fe) en la probeta original y en las dos probetas evaluadas

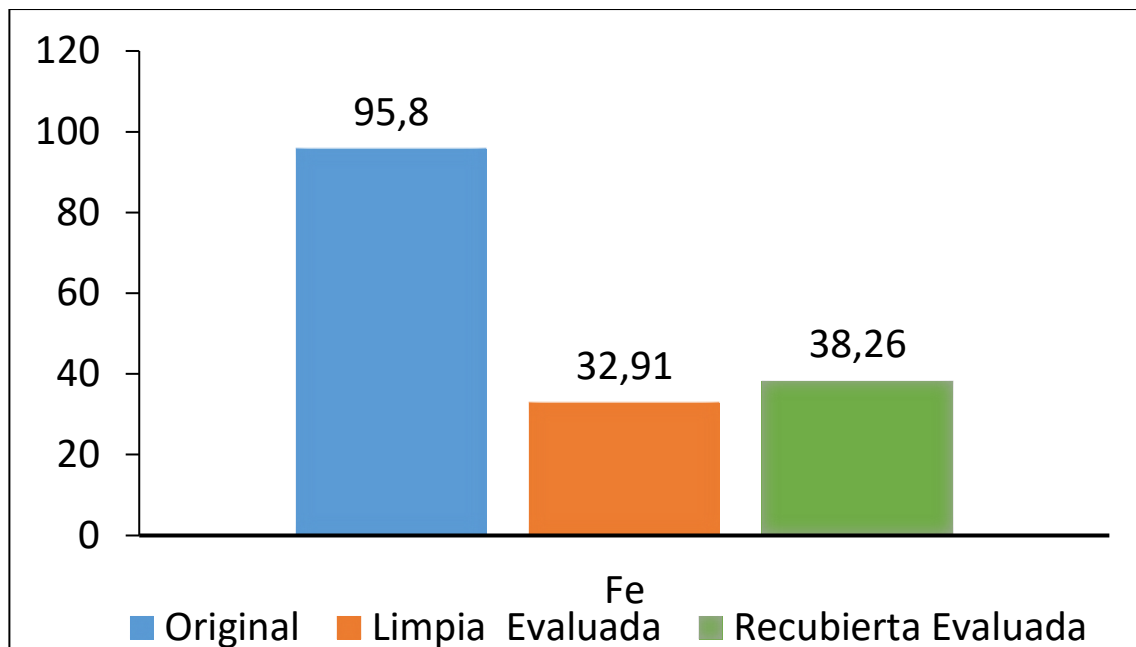
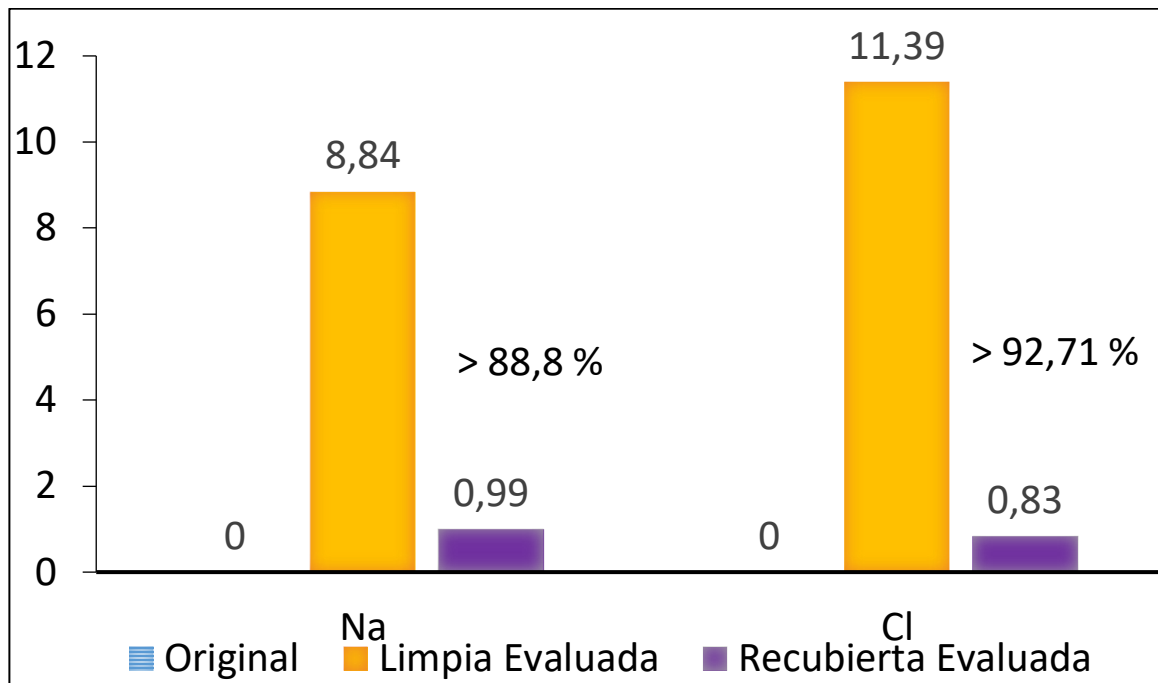


Figura 25 Comparación del porcentaje de Sodio (Na) y Cloro (Cl) en la probeta original y en las dos probetas evaluadas



6.5 ANÁLISIS DE VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL RECUBRIMIENTO NANOTECNOLÓGICO

Tabla 10 *Análisis de ventajas y desventajas del recubrimiento nanotecnológico como propuesta para la protección de tuberías de transporte de hidrocarburos.*

VENTAJAS	DESVENTAJAS
➤ Debido a su escala molecular las partículas residen más cerca unas de otras, permitiendo de esta manera que se adhieran a los materiales de forma más uniforme y brinden a los mismos mayor protección.	➤ La inversión económica necesaria para adquirir e implementar este recubrimiento en la industria.
➤ Es un material que no genera riesgos para la salud, por tanto, no requiere de un manejo y control especial.	➤ Se cuenta con información muy limitada sobre el comportamiento de este recubrimiento en ambientes que cuenten con temperaturas extremas.
➤ Presenta una propiedad de autolimpieza ya que los compuestos de SiO_2 repelen muy bien al agua y al polvo, son hidrófobos. Por tal razón el material tratado con este recubrimiento presentara mayor limpieza y protección que uno sin tratar.	➤ No se cuenta con información que permita demostrar la resistencia a la corrosión que presenta este recubrimiento ante el ataque de otros agentes corrosivos.

➤ En caso de que la superficie sea porosa, las nanopartículas se incorporan en las cavidades rellenándolas.	
➤ Cuenta con un campo de acción bastante amplio ya que no presenta ningún tipo de restricciones para su aplicación, por esta razón, puede ser utilizado en cualquier tipo de material y en cualquier área de la industria.	
➤ Presenta un comportamiento favorable como agente reductor de la corrosión.	
➤ Es un material cuya fabricación es a base de Dióxido de silicio, que es arena de mar, es decir, que por su composición no se ve afectado por los rayos ultravioleta. ➤ Debido a su composición es un producto inofensivo para el medio ambiente.	

7. CONCLUSIONES

El acero API 5L grado B en contacto con iones $[\text{Na}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$ es susceptible a la corrosión, donde los iones $[\text{Cl}^-]$ hacen que este proceso se acelere y el ataque sea más localizado; este mecanismo de corrosión se corrobora con los resultados obtenidos por la prueba de resistencia a la polarización (RP).

Mediante la prueba de resistencia a la polarización (RP) se determinó que el recubrimiento presenta un comportamiento favorable como agente reductor de la corrosión ya que para las probetas de acero recubiertas reportó valores de RP considerablemente altos en comparación con las probetas de acero sin recubrir.

Desde el punto de vista termodinámico, cuando un material muestra un potencial más positivo, indica que tiene menos tendencia a corroerse debido a que el material es más noble, por lo tanto, se puede inferir que el recubrimiento disminuye la corrosión en la probeta de acero.

Es un material cuya composición es a base dióxido de silicio (SiO_2), que es arena de mar, por esta razón no se ve afectado bajo la acción de los rayos ultravioleta y es inofensivo para el medio ambiente.

8. RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones se recomienda determinar la resistencia a la corrosión que presenta este recubrimiento en otras soluciones que simulen diferentes ambientes presentes en la industria. Además, se puede realizar estos estudios utilizando temperaturas de uso común en la industria de los hidrocarburos.

Realizar un estudio de viabilidad técnica para el uso de este recubrimiento como posible agente reductor de la corrosión en la industria de los hidrocarburos.

BIBLIOGRAFÍA

ABDELRAHMAN, Ibrahim. "Applications of nanotechnology in the oil and gas industry: latest trends worldwide & future challenges in Egypt". SP. 2013.

ABDULLAH, Mikrajuddin; OKUYAMA, Kikuo; KHAIRURRIJAL, Khairurrijal; Nanotechnology Applications in Energy and Environment. Switzerland: Trans Tech Publications. 2013. ISBN 9783037856222.

AVALLONE, Eugene A; BAUMEISTER, Theodore; SADEGH, Ali M. Marks. Chapter Introduction to nanotechnology. Standard Handbook for Mechanical Engineers. McGraw-Hill Professional. Eleventh Edition. 2007. ISBN 9780071428675

CERQUERA ROJAS, Carlos Alberto; CONDE LEÓN, Rubén Darío; VILLAMIZAR DELGADO, Sergio Iván. Propuesta para la mejora de las facilidades de producción del campo a. Revista Fuentes: El Reventón Energético. Vol. 14 N.º 1 de 2016.

DUBBERT, Wolfgang; SCHWIRN, Kathrin; VÖLKER, Doris. Use of nanomaterials in coatings. Federal Environment Agency. Dessau-Roblau. 2014. Disponible en: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/use_of_nanomaterials_in_coatings_0.pdf

FAJARDO PANIZO, Santiago. Comportamiento frente a la corrosión de un nuevo acero inoxidable con bajo contenido en níquel en soluciones alcalinas basadas en hidróxido de calcio. Tesis de grado de doctorado en Ciencias Químicas: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias químicas, 2013, 27p.

FRANCO, Camilo; ZABALA, Richard; Cortés Farid. Nanotechnology applied to the enhancement of oil and gas productivity and recovery of Colombian fields. En: Journal of Petroleum Science and Engineering 157, Julio 2017, p 39–55.

LIRA-OLIVARES, Joaquín González; GONZÁLEZ RODULFO, Sara; DE ABREU, Jessica. “RECUBRIMIENTOS METÁLICOS Y CERÁMICOS SOLUCIONAN EL PROBLEMA ECONÓMICO Y AMBIENTAL DE PAÍSES DESARROLLADOS Y EN DESARROLLO”. Universidad Simón Bolívar. 2011.

RODRÍGUEZ VANEGAS, Nelson; RENÉ ANTELÍZ, Cesar. Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picado del acero API 5L X42, expuesto a un ambiente con cloruros y CO₂ mediante la técnica de ruido electroquímico. Tesis de grado ingeniería metalúrgica: Universidad Industrial De Santander, Bucaramanga, 2010, 12p.

ANEXOS.

Anexo A. Cálculo del peso equivalente del acero API 5L grado B

El cálculo del peso equivalente del acero API 5L grado B se hizo siguiendo el procedimiento plasmado en la norma ASTM 102-89 (2015), para esto se utilizaron los datos del análisis de composición química registrado en la Tabla 1 y la ecuación (7).

Elemento	f_i	W_i	n_i	$\frac{n_i f_i}{W_i}$
C	0,0175	12,01	0	0
Zn	0,0055	65,38	2	0,000168
Si	0,0052	28,085	2	0,00037
Mn	0,0137	54,938	2	0,000499
Fe	0,958	55,845	2	0,034309

Fuente: Los autores

Por tanto, valiéndonos de la ecuación (7) el peso equivalente de la muestra de acero API 5L grado B sería:

$$PE = \frac{1}{\sum \frac{f_i n_i}{W_i}} = 28,29131$$

Anexo B. Montaje para el desarrollo de la prueba electroquímica de resistencia a la polarización lineal.

