

DIFUSIÓN DE ALUMINIO SOBRE UN ACERO AISI-SAE 1020 MEDIANTE LA
TÉCNICA DE CEMENTACIÓN EMPACADA PARA DETERMINAR SU
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

DIANA MILENA BENAVIDES MEJÍA
VICTOR ALFONSO JIMÉNEZ ARDILA

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

2011

DIFUSIÓN DE ALUMINIO SOBRE UN ACERO AISI-SAE 1020 MEDIANTE LA
TÉCNICA DE CEMENTACIÓN EMPACADA PARA DETERMINAR SU
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

DIANA MILENA BENAVIDES MEJÍA
VICTOR ALFONSO JIMÉNEZ ARDILA

Trabajo de Grado para optar al título de
INGENIERO METALÚRGICO

DIRECTOR
DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
Ingeniero Metalúrgico, ph.D

CODIRECTOR
JOSÉ MARTÍN LIZCANO
Ingeniero Metalúrgico, M.Sc

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

2011

DEDICATORIA

A Dios que siempre cuida de mí e ilumina mi camino.

A mis padres por su apoyo incondicional, por todo el sacrificio, los consejos y las fuerzas que siempre me han dado para alcanzar mis metas, se que sin ellos nunca lo hubiera logrado.

A Diana porque siempre estuvo presente, en los buenos y malos momentos, por su ánimo, fuerzas y apoyo; además por ser mi gran consejera en la culminación de este logro.

A mis amigos Ariel, Julio, Edinson, Julie, vivían por ser artífices de una amistad sincera y por compartir sus consejos en esta etapa.

Víctor Alfonso Jiménez Ardila

DEDICATORIA

A Dios por darme la fortaleza de poder seguir adelante.

A mis padres por todo el sacrificio que han hecho para que no me falte nada, a mi tía y nona por darme su apoyo incondicional y a toda mi familia por hacer parte de este proceso.

A Víctor por luchar conmigo para alcanzar este logro.

A los amigos Johanna, Julie, Vivian, Ariel, Julio que siempre me dieron animo cuando más lo necesitaba.

Diana Milena Benavides Mejia

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de grado fue posible, gracias a la colaboración y apoyo de muchas personas que aportaron su ayuda y conocimiento. Queremos expresar nuestros agradecimientos a:

Al Instituto Colombiano del petróleo ICP - ECOPETROL S.A, por el apoyo financiero y la prestación de servicios con calidad humana.

El Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros. Director del proyecto. Por la iniciativa de trabajar en esta investigación, por su asesoría, apoyo y constante guía a lo largo del proyecto.

En especial al M.Sc José Martín Lizcano Contreras del Instituto Colombiano del Petróleo, por su gestión, paciencia y concejo a lo largo de cada una de las etapas del proyecto.

El M.Sc. Custodio Vázquez Quintero. Director del Grupo de Investigaciones en Corrosión, por sus aportes a la investigación y concejos oportunos.

A la doctora Haydeé Quiroga, la Ph.D Gloria Isabel Duarte y el Ph.D Carlos Blanco del Instituto Colombiano del Petróleo. Por su apoyo y concejo durante el desarrollo del proyecto

A cada una de las personas de los laboratorios de materiales, microscopía electrónica y difracción de rayos X, por su inmensa colaboración, comprensión, apoyo incondicional e interés por brindarnos una mano cuando más lo necesitábamos.

A Nuestros compañeros del Semillero de Investigación en Corrosión por Crudos Pesados y al Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, por escuchar y darnos sus sugerencias.

A nuestras familias y amigos por apoyarnos en todo momento, por su comprensión, ayuda y cariño.

RESUMEN

TITULO: DIFUSIÓN DE ALUMINIO SOBRE UN ACERO AISI-SAE 1020 MEDIANTE LA TÉCNICA DE CEMENTACIÓN EMPACADA PARA DETERMINAR SU RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS.*

AUTORES: Diana Milena Benavides Mejía, Víctor Alfonso Jiménez Ardila.**

PALABRAS CLAVES: Cementación empacada, Barreras térmicas de difusión, acero AISI-SAE 1020, corrosión a alta temperatura, ácidos nafténicos.

CONTENIDO

La deposición de aluminio (Al) en un acero AISI-SAE 1020 fue realizada por medio de la técnica de cementación empacada, utilizando polvos de Al de alta pureza, cloruro de aluminio ($AlCl_3$) como activador del proceso y alúmina (Al_2O_3) como material inerte de relleno de granulometría fina. Una serie de experimentos fueron llevados a cabo variando la temperatura, el tiempo de exposición y la composición de la mezcla, con el fin de obtener una barrera térmica homogénea, compacta y con un espesor de barrera admisible según la norma ASTM B-875.

Las barreras térmicas de difusión son resistentes a los fenómenos de corrosión a alta temperatura, debido a la formación de películas estables de óxidos, que en este caso fue óxido de aluminio (Al_2O_3). El efecto de la barrera térmica sobre la resistencia a la corrosión por ácidos nafténico del acero AISI-SAE 1020 se estudió mediante pruebas de inmersión en autoclave dinámico utilizando la técnica de gravimetría, donde se observó que el acero cementado en comparación con el material base (acero AISI-SAE 1020) mejoró el comportamiento frente a la corrosión por ácidos nafténicos.

De acuerdo a lo anterior, se afirma que la difusión de aluminio constituye una opción efectiva para la protección de líneas y equipos expuestos a condiciones agresivas por la acción de los ácidos nafténicos.

* Trabajo de grado.

** Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Director. Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector. Ms.C José Martín Lizcano Contreras.

ABSTRACT

TITLE: ALUMINUM DIFFUSION ON A STEEL AISI-SAE 1020 BY PACKED CEMENTATION TECHNIQUE TO DETERMINE THE NAPHTHENIC ACID CORROSION RESISTANCE.*

AUTHORS: Diana Milena Benavides Mejía, Víctor Alfonso Jiménez Ardila**

KEYWORDS: Packed Cementation, Thermal diffusion barriers, Steel AISI-SAE 1020, High Temperature Corrosion, and Naphthenic Acid.

The Al deposition in a steel AISI-SAE 1020 was carried out by the packed cementation technique using powders of high purity Al, AlCl_3 as an activator of the process and Al_2O_3 as inert filler material. A series of experiments were carried out by varying the temperature, exposure time and composition of the mixture to obtain a homogeneous, compact thermal barrier, and with an acceptable barrier thickness according to ASTM B-875 standard.

Thermal diffusion barriers are resistant at high temperature corrosion phenomena, due to the formation of a stable oxide layer as Al_2O_3 . The thermal barrier effect on the naphthenic acid corrosion resistance of steel was studied by immersion tests in a dynamic autoclave. The corrosion rate was determined by the weight loss method. The results obtained showed that the steel protected by thermal barrier in comparison with the base material (AISI-SAE 1020) improved the corrosion behavior in naphthenic acids.

According to the above, it is stated that the diffusion of aluminum is an effective option to protect lines and equipment exposed to aggressive conditions by the action of naphthenic acids.

* Research Work.

** Universidad Industrial de Santander Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of Metallurgical Engineering. Directress. Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirectress. M.Sc José Martín Lizcano Contreras

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	22
1. OBJETIVOS	24
1.1 OBJETIVO GENERAL	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
2. MARCO TEÓRICO	25
2.1 ÁCIDOS NAFTÉNICOS	25
2.2 CORROSIÓN NAFTÉNICA	25
2.3 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES.	29
2.3.1 Tratamientos de difusión.	29
2.3.1.1 Cementación empacada	32
2.4 COMPUESTOS INTERMETÁLICOS.	38
2.4.1 Aluminuros de hierro	38
2.5 ÓXIDOS PROTECTORES.	40
2.5.1 Óxido de Aluminio, Al ₂ O ₃	41
3. METODOLOGÍA	43
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	43
3.2 ADQUISICIÓN DE MATERIAL.	44
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	45
3.4 EQUIPOS UTILIZADOS	46
3.5 ENSAYOS DE CEMENTACIÓN EMPACADA	48
3.5.1 Ensayos preliminares	48
3.5.2 Diseño experimental	49
3.5.3 Pruebas finales.	50
3.6 ENSAYOS DE CORROSIÓN	51
3.6.1 Caracterización del agente corrosivo.	51
3.6.2 Determinación de la velocidad de corrosión	52

3.7 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y MEDICIÓN.	53
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
4.1 ENSAYOS DE CEMENTACIÓN EMPACADA.	57
4.1.2 Pruebas preliminares.	57
4.1.2.1 Mezcla: 12% Al - 2%AlCl ₃ - 86%Al ₂ O ₃ , temperatura: 700°C, tiempo: 16 horas.	57
4.1.2.2 Mezcla: 12% Al – 4%AlCl ₃ – 84%Al ₂ O ₃ , temperatura: 700°C, tiempo: 16 horas.	59
4.1.2.3 Mezcla: 12% Al – 2%AlCl ₃ – 86%Al ₂ O ₃ , temperatura: 700°C, tiempo: 8 horas.	60
4.1.2.4 Mezcla: 12%Al – 4%AlCl ₃ – 84%Al ₂ O ₃ , temperatura: 900°C, tiempo: 8 horas.	61
4.1.2.5 Mezcla: 12%Al - 3%activador - 85%Al ₂ O ₃ . activadores (NH ₄ Cl, NaCl, (1.5%AlCl ₃ +1.5%NaCl), AlCl ₃), temperatura: 900°C, tiempo: 6 horas.	62
4.1.2.6 Mezcla: 3%Al - 3%AlCl ₃ - 94%Al ₂ O ₃ y 6%Al - 3%AlCl ₃ - 91%Al ₂ O ₃ temperatura: 900°C, tiempo: 6 horas.	63
4.1.2.7 Mezcla: 12%Al - 3%AlCl ₃ - 85%Al ₂ O ₃ y 6%Al - 3%AlCl ₃ - 91%Al ₂ O ₃ , temperatura: 800°C, tiempo: 6 horas.	64
4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	65
4.2.1 Temperatura: 900°C, tiempo: 4 horas.	65
4.2.2 Temperatura: 900°C, tiempo: 6 horas.	68
4.2.3 Temperatura: 900°C, tiempo: 8 horas.	69
4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	72
4.4 PRUEBAS FINALES	74
4.4.1 Temperatura: 900°C, tiempo: 12 horas.	74
4.4.1.1 Microscopía electrónica de barrido Sem-Edx.	77
4.4.1.2 Difracción De Rayos X (Drx).	79
4.4.1.3 Microdureza Vickers – Mhv (Microindentation Hardness Vickers).	82
4.5 SELECCIÓN DE LA MEZCLA	83
4.6 CEMENTACIÓN EMPACADA EN CUPONES	83

4.6.1 Microscopía electrónica de barrido del cupón cementado Sem-Edx.	85
4.6.2 difracción de rayos X (DRX) del cupón cementado.	87
4.6.3 Microdureza Vickers–Mhv del cupón cementado	88
4.7 ENSAYOS DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS	90
4.7.1 Titulación Potenciométrica.	90
4.7.2 Cálculo de la velocidad de corrosión	90
4.7.3 Aspecto superficial, microestructural y morfológico de la barrera térmica de difusión	94
4.7.3.1 Microscopía electrónica de barrido del cupón cementado después del ensayo de corrosión Sem-Edx.	96
4.7.3.2 Difracción de rayos X (Drx) en el cupón cementado después del ensayo de corrosión	99
4.7.3.3 Microdureza Vickers–Mhv en el cupón cementado después del ensayo de corrosión.	99
4. CONCLUSIONES	102
5. RECOMENDACIONES	104
BIBLIOGRAFIA	105

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura molecular general de un ácido nafténico.	25
Figura 2. Dependencia de la velocidad de corrosión con la concentración de ácidos en algunas aleaciones.	27
Figura 3. Áreas afectadas en unidades de destilación de crudo.	28
Figura 4. Diagrama esquemático de los procesos que ocurren durante la deposición por CVD.	30
Figura 5. Pasos que limitan las reacciones en un proceso de CVD: a) cinética de la reacción superficial y b) control por difusión .	31
Figura 6. Representación esquemática del proceso de cementación empacada	32
Figura 7. Difusión de átomos del componente A (substrato) y de B y formación de la barrera en la interfase por reacción química entre átomos, AB.	34
Figura 8. Comparación de las presiones parciales de las especies de vapor de AlCl o AlF en mezclas activadas por sales de cloruro y fluoruro.	36
Figura 9. Presión parcial de las especies de vapor en equilibrio del AlX (X: Cl, F) vs temperatura.	37
Figura 10. Diagrama de fases Fe-Al.	39
Figura 11. Dimensiones de las probetas para el ensayo de cementación empacada.	44
Figura 12. Dimensiones de los cupones para los ensayos de cementación empacada y corrosión.	45
Figura 13. Horno Horizontal marca Thermolyne 79500, ubicado en el Instituto Colombiano del petróleo - ICP.	46
Figura 14. Autoclave ANTON PARR, ubicado en el Instituto Colombiano del petróleo - ICP.	47
Figura 15. Diagrama de los ensayos preliminares.	49

Figura 16. Montaje de cupones para la prueba de inmersión total.	51
Figura 17. Microfotografía del acero AISI-SAE 1020. Ataque químico Nital 2%. 500X.	57
Figura 18. (a). Sección transversal de un acero 1020 cementado con una Mezcla: 12% Al - 2%AlCl ₃ - 86%Al ₂ O ₃ , a 700°C y 16 horas. 100X. (b) Esferoidización de la perlita. 500X. (c) Zona de difusión. 500X. Ataque químico Nital 2%.	58
Figura 19. (a). Sección transversal de un acero 1020 cementado con una Mezcla: 12% Al – 4%AlCl ₃ – 84%Al ₂ O ₃ , a 700°C y 16 horas. 100X. (b) Esferoidización de la perlita. 500X. (c) Zona de difusión. 500X. Ataque químico Nital 2%.	59
Figura 20. Sección transversal de un acero 1020 cementado con una Mezcla: 12% Al – 2%AlCl ₃ – 86%Al ₂ O ₃ , a 700°C y 8 horas. (a) Zona de difusión 500X. (b) Esferoidización de la perlita 500X. Ataque químico Nital 2%.	60
Figura 21. Sección transversal de un acero 1020 cementado con una Mezcla: 12% Al – 4%AlCl ₃ – 84%Al ₂ O ₃ , a 900°C y 8 horas. (a) Microestructura perlita laminar. 500X. (b) Barrera térmica con presencia de una capa frágil adherente 100X. Ataque químico Nital 2%.	61
Figura 22. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 6 horas y con una Mezcla: 12%Al - 3%Activador - 85%Al ₂ O ₃ . Activadores: (a) NH ₄ Cl, (b) NaCl, (c) (1.5%AlCl ₃ +1.5%NaCl) y (d) AlCl ₃ . 200X. Ataque químico Nital 2%.	62
Figura 23. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 6 horas y con una Mezcla: (a) 3%Al - 3%AlCl ₃ - 94%Al ₂ O ₃ , (b) 6%Al - 3%AlCl ₃ - 91%Al ₂ O ₃ . 100X. Ataque químico Nital 2%.	63
Figura 24. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 800°C, 6 horas y con una Mezcla: (a) 6%Al - 3%AlCl ₃ - 91%Al ₂ O ₃ , (b) 12%Al - 3%AlCl ₃ - 85%Al ₂ O ₃ . 100X. Ataque químico Nital 2%.	64

- Figura 25. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 4 horas y con una Mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃, (c) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y (d) 4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃, 200X. Ataque químico Nital 2%. 66
- Figura 26. Bordes de las barreras térmicas formadas en un acero 1020 cementado a 900°C, 4 horas y con una Mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃, (c) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y (d) 4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃, 50X. Ataque químico Nital 2%. 67
- Figura 27. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 6 horas y con una Mezcla: 3%Al - 4%AlCl₃ - 93%Al₂O₃. (a) Barrera térmica 100X, (b) Borde de la barrera térmica 50x. Ataque químico Nital 2%. 68
- Figura 28. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 8 horas y con una Mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃, (c) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y (d) 4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃, 100X. Ataque químico Nital 2% 70
- Figura 29. Bordes de las barreras térmicas formadas en un acero 1020 cementado a 900°C, 8 horas y con una mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃, (c) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y (d) 4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃, 50X. Ataque químico Nital 2%. 71
- Figura 30. Análisis estadístico (Diagrama de Pareto) de las variables evaluadas y su efecto sobre el espesor de la barrera. 72
- Figura 31. Gráfica de los efectos principales (tiempo de exposición, %aluminio, %activador) sobre el espesor de barrera. 73
- Figura 32. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 12 horas y con una Mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ (c) 3%Al - 2%AlCl₃ - 95%Al₂O₃, y (d) 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃, 100X. Ataque químico Nital 2%. 75
- Figura 33. Bordes de las barreras térmicas formadas en un acero 1020 cementado a 900°C, 12 horas y con una Mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ -

- 96%Al₂O₃, (b) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ (c) 3%Al - 2%AlCl₃ - 95%Al₂O₃, y (d) 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃, 50X. Ataque químico Nital 2%. 76
- Figura 34. Aspecto general y su correspondiente espectro de la barrera formada de un acero AISI-SAE 1020 aluminizado a 900°C, 12 horas con un mezcla de: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 3%Al - 2%AlCl₃ - 95%Al₂O₃, (c) 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y (d) espectros de la zona oscura y zona clara respectivamente. 78
- Figura 35. Perfiles de concentración de Al en la barrera térmica de las probetas de acero 1020 aluminizado con las mezcla: 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, 3%Al - 2%AlCl₃ - 95%Al₂O₃ y 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ a 900°C y 12 horas. 79
- FIGURA 36. DRX de un acero AISI-SAE 1020 aluminizado con las mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 3%Al - 2%AlCl₃ - 95%Al₂O₃ y (c) 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ a 900°C y 12 horas. 81
- Figura 37. Microdureza vickers de un acero AISI-SAE 1020 aluminizado con las mezclas: 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, 3%Al - 2%AlCl₃ - 95%Al₂O₃ y 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ a 900°C y 12 horas. 82
- Figura 38. Sección transversal de un cupón AISI-SAE 1020 cementado con una Mezcla: 2% Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, a 900°C y 12 horas. (a) Matriz ferrítica-perlita laminar. 200X. (b) Barrera térmica. 100X. (c) Borde-barrera térmica. 50X. Ataque químico Nital 2%. 84
- Figura 39. Aspecto superficial de un cupón AISI-SAE 1020 cementado a 900°C, 12 horas y con una Mezcla: 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃. 85
- Figura 40. Aspecto general de la barrera formada sobre un cupón de acero AISI-SAE 1020 aluminizado a 900°C, 12 horas con un mezcla de: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃ y (b) espectros de la zona gris y fase oscura respectivamente. 86
- Figura 41. Perfiles de concentración de Al y Fe en la barrera térmica del cupón de acero 1020 aluminizado con la mezcla: 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, a 900°C y 12 horas. 87

FIGURA 42. DRX de un cupón de acero AISI-SAE 1020 aluminizado con la mezcla: 2%Al - 2%AlCl ₃ - 96%Al ₂ O ₃ a 900°C y 12 horas.	88
Figura 43. (a) Microdureza Vickers de un acero AISI-SAE 1020 aluminizado con la mezcla: 2%Al - 2%AlCl ₃ - 96%Al ₂ O ₃ , a 900°C y 12 horas. (b) Perfil de indentaciones 50X (c) Identación que presenta mayor microdureza. 500X	89
Figura 44. Acero AISI-SAE 1020 aluminizado.	94
Figura 45. Acero AISI-SAE 1020.	95
Figura 46. Sección transversal de un cupón AISI-SAE 1020 cementado después del ensayo de corrosión (a) Matriz ferrítica-perlita laminar. 200X. (b) Barrera térmica. 100X. (c) Borde-barrera térmica 50X. Ataque químico Nital 2%.	96
Figura 47. (a) Aspecto general de la barrera formada sobre un cupón de acero AISI-SAE 1020 aluminizado después ensayo de corrosión y (b) espectros de la zona gris y fase oscura respectivamente.	97
Figura 48. Perfiles de concentración de Al y Fe en la barrera térmica del cupón de acero 1020 aluminizado después del ensayo de corrosión.	98
Figura 49. Mapeo barrera-sustrato después del ensayo de corrosión.	98
Figura 50. DRX después del ensayo de corrosión de un cupón de acero AISI-SAE 1020 aluminizado.	99
Figura 51. (a) Microdureza Vickers de un acero AISI-SAE 1020 aluminizado con las mezclas: 2%Al - 2%AlCl ₃ - 96%Al ₂ O ₃ , a 900°C y 12 horas, después del ensayo de corrosión. (b) Perfil de indentaciones. 50X (c) Identación que presenta mayor microdureza. 500X	100

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Diseño experimental	50
Tabla 2. Composición elemental del acero AISI-SAE 1020. [ECOPETROL-ICP, Laboratorio de Materiales].	56
Tabla 3. Número de ácido del medio corrosivo (TAN).	90
Tabla 4. Densidad del blanco y del acero cementado	91
Tabla 5. Unidades y constantes para calcular la velocidad de corrosión.	91
Tabla 6. Resultados obtenidos por la técnica de gravimetría discontinua.	92
Tabla 7. Velocidad de corrosión de los cupones ensayados.	92
Tabla 8. Velocidad promedio de corrosión de los cupones ensayados.	92
Tabla 9. Eficiencia de protección de la barrera térmica frente a la corrosión por ácidos nafténicos.	93
Tabla 10. Criterios de la velocidad de corrosión.	93

INTRODUCCIÓN

En las refinerías de petróleo, la corrosividad del crudo a temperaturas elevadas causada por ácidos nafténicos y compuestos de azufre, es una de las principales preocupaciones de la industria petrolera. En los últimos años las investigaciones se ha centrado en el estudio de la corrosión nafténica debido a un incremento global en la explotación y refinación de crudo pesado, lo cual ha llevado a que los componentes potenciales de falla debido a este mecanismo de daño sea un tema crítico de seguridad y confiabilidad, especialmente en los lugares donde la velocidad del fluido o la concentración de ácido nafténico es relativamente alta. Por lo general los lugares o componentes sensibles son las unidades de destilación atmosférica en los platos superiores, líneas de transferencia, hornos tubulares, válvulas, bombas y deflectores.

Por lo tanto el desarrollo o el mejoramiento de materiales resistentes a la corrosión por ácidos nafténicos, es un tema de investigación realmente necesario y urgente. Una propuesta para proteger los materiales metálicos contra este tipo de corrosión a alta temperatura es a través de la aplicación de tratamientos superficiales que permiten aumentar y conservar las propiedades mecánicas de los componentes metálicos. Estos nuevos mejoramientos permiten que los equipos operen en ambientes más agresivos, aumentando su eficiencia térmica y tiempo de vida útil. En la investigación llevada a cabo bajo los convenios 001 y 006 UIS-ICP (Universidad Industrial de Santander – Instituto Colombiano del Petróleo), se realizó un proceso de cementación empacada con el objeto de difundir aluminio sobre la superficie de una aleación ferrítica AISI-SAE 1020 y posteriormente se evaluó la efectividad de la barrera en la disminución de la velocidad de corrosión, ya que esta actúa como un inhibidor contra la corrosión por ácidos nafténicos, debido a la formación de una película estable de óxido de aluminio. El efecto de la barrera térmica sobre la resistencia a la corrosión de la aleación ferrítica se

estudió mediante pruebas de inmersión en autoclave bajo condición dinámica para una temperatura y un tiempo de inmersión crítico.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la resistencia a la corrosión de un acero AISI-SAE 1020 aluminizado en ácidos nafténicos a un tiempo y temperatura crítica.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar el proceso de cementación empacada de aluminio (Al) sobre un acero AISI-SAE 1020, en un rango de temperatura de 700-900°C y un tiempo de exposición entre 4 - 16 horas.

Caracterizar la barrera térmica de difusión obtenida por el proceso de cementación empacada mediante las técnicas de metalografía óptica, microscopio electrónico de barrido SEM-EDX (Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray) y DRX (Difracción de Rayos X)

Determinar la resistencia a la corrosión del acero aluminizado en ácidos nafténicos, con un TAN (Total Acid Number) de 10 mgKOH/g por medio de la técnica de gravimetría, en un autoclave bajo condición dinámica, a un tiempo de inmersión de 48 horas, a una temperatura de 280°C y una presión de 200 psi.

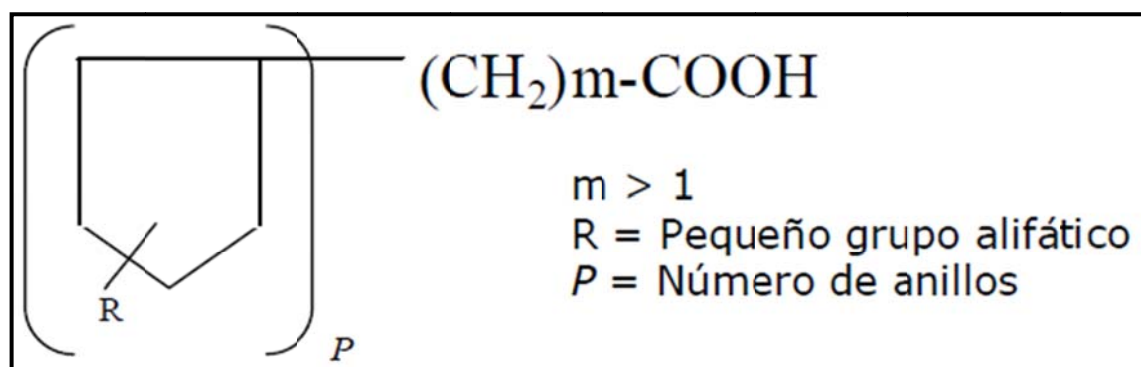
Caracterizar morfológica y microestructuralmente la barrera térmica de difusión y los posibles daños presentes en el misma durante el proceso de corrosión por ácidos nafténicos mediante SEM-EDX y DRX.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Son conocidos por ácidos nafténicos una compleja mezcla de ácidos carboxílicos alquil-sustituidos y cicloalifáticos con fórmula molecular $C_nH_{2n+z}O_2$, donde n indica el número de carbono y z es cero o un entero negativo que representa la deficiencia de hidrógeno por la formación de los anillos. Dividiendo el valor de z en 2 se obtiene el número anillos en el compuesto. En la figura 1 se presenta la estructura clásica general de los ácidos nafténicos [1].

Figura 1. Estructura molecular general de un ácido nafténico. [1]



2.2 CORROSIÓN NAFTÉNICA

La corrosión por ácidos nafténicos podría ser un tipo de corrosión a alta temperatura; ya que a medida que la temperatura aumenta la acción corrosiva se incrementa; este tipo de corrosión es un fenómeno que ocurre en su mayor parte en fase líquida y a temperaturas entre 200°C y 400°C, es decir en este rango de temperatura, los materiales son más susceptibles al daño [2]. En este caso la corrosión nafténica ocurre debido a la vaporización de los ácidos nafténicos y posterior condensación sobre las superficies metálicas. Este mecanismo de

vaporización condensación, conjugados con los efectos de la velocidad y turbulencia del fluido, actúan como aceleradores del proceso de corrosión [3].

En la corrosión por ácidos nafténicos se produce una reacción química entre el ácido y el metal, el producto de esta reacción es un naftenato metálico e hidrógeno, los mecanismos de esta reacción no están definidos claramente, lo que dificulta el estudio de la corrosión por ácidos nafténicos, sin embargo si se conoce con certeza que el naftenato es de la forma $Me (RCOO)_2$, siendo Me el metal que reacciona con el ácido [4].

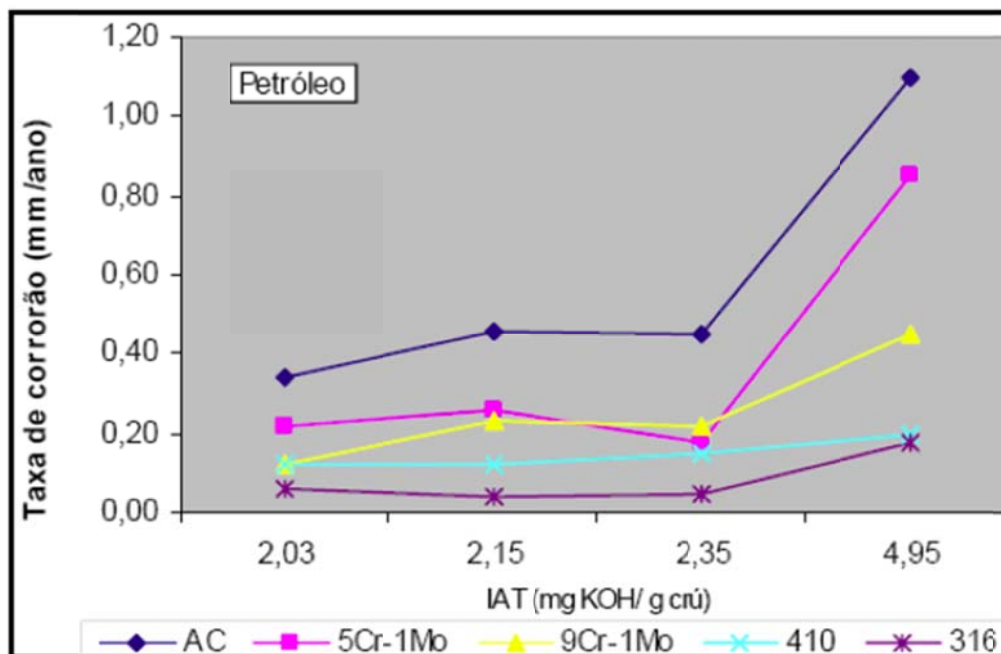


Una de la particularidades de la corrosión por ácidos nafténicos en la industria del petróleo, es la solubilidad de los naftenátos que se producen en este proceso, los cuales se disuelven y pasan a ser parte del fluido, perdiéndose así cada vez mas metal, sin la formación de alguna capa de productos de corrosión. Este factor hace que la corrosión por ácidos nafténicos sea muy peligrosa y que su velocidad de corrosión sea elevada, ya que si no se forman capas protectoras sobre la superficie del metal, éste queda totalmente desprotegido ante el efecto corrosivo de los distintos componentes del crudo [4].

La concentración de ácidos nafténicos en el crudo, es un factor que influye directa y proporcionalmente en la velocidad de corrosión, es decir a mayor concentración de ácidos nafténicos se aumenta la corrosión (ver figura 2). En la industria del petróleo se ha usado el TAN, como factor para determinar la corrosividad de un crudo. Comúnmente se dice que a mayor TAN mayor corrosividad, y que a un TAN menor de 0.5 mg KOH/g no se presenta corrosión nafténica, pero esto no se cumple a cabalidad ya que existen diversos factores que alteran esta condición [4]. En estudios realizados en los últimos años se han encontrado velocidades de

corrosión nafténica significativas usando mezclas con un TAN inferior a 0.5 mg KOH/g, incluso en mezclas con un TAN de 0.1 mg KOH/g [4].

Figura 2. Dependencia de la velocidad de corrosión con la concentración de ácidos en algunas aleaciones. [4]



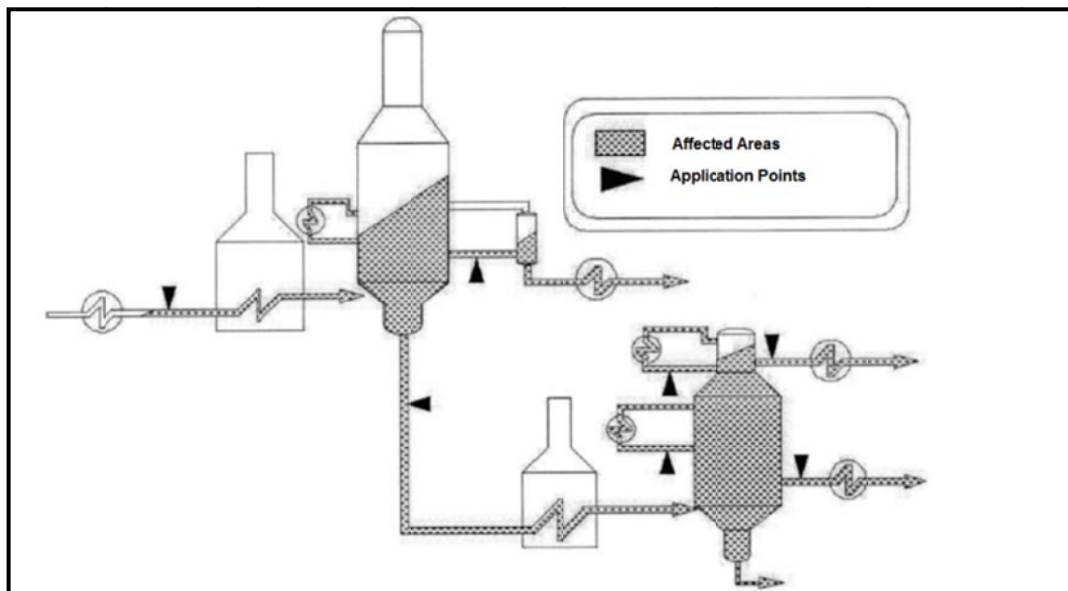
Por otra parte, una característica que influye en el deterioro de plantas y equipos utilizados en la refinación del crudo, es el peso molecular; ácidos con bajos pesos moleculares son más agresivos causando serios problemas de corrosión. El peso molecular de los ácidos nafténicos varía entre 200 a 700 g, ubicándose la mayoría dentro del rango de 300 a 400 g [2].

El punto de ebullición de los ácidos nafténicos es otro parámetro que se debe analizar para evaluar el efecto corrosivo sobre los materiales, esta característica puede variar o afectar la velocidad de corrosión; por esta razón es importante determinar el rango de evaporación de los ácidos; ya que entre más bajo sea el punto de ebullición, el material será más susceptible al deterioro y si el punto de ebullición es más bajo, será más baja la temperatura a la cual se inicia la corrosión

y a su vez existirán más puntos críticos aumentando la corrosividad del ácido. Se ha determinado en algunos casos que en plantas de refinación se reportan velocidades de corrosión nafténica a temperaturas incluso inferiores a los 180 °C [2].

La turbulencia y la velocidad del fluido son otras características que influyen en el deterioro de los equipos, si éstas aumentan mayor será la corrosión; por lo tanto la velocidad del fluido sumado con la temperatura alta en la que operan los equipos serían los lugares más susceptibles a fallar, algunos problemas de corrosión, se deben a las impurezas presentadas en el transporte y refinación de los crudos, que se encuentran en mayor concentración en los crudos pesados que contienen altos contenidos de azufre y ácidos nafténicos, lo que contribuye al deterioro de equipos y tuberías en las refinerías, entre los equipos que presentan este tipo de daño, se encuentran los hornos, la líneas de transferencia, torres de destilación atmosférica y vacío; entre otras, en la figura 3 se observa las zonas afectadas en unidades de destilación de crudo [2].

Figura 3. Áreas afectadas en unidades de destilación de crudo. [2]



2.3 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES.

Cada día, las exigencias de los procesos industriales requieren que los diversos materiales utilizados para la fabricación de equipos, deben poseer adecuadas propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión a alta temperatura, además de una buena resistencia térmica, pero en muchos casos estos materiales no están disponibles fácilmente y los costos de los mismos son prohibitivos para la economía del proceso. Los tratamientos de superficie surgen como alternativa de solución a estos inconvenientes, y pueden ser clasificados en cinco grandes grupos: tratamientos mecánicos, tratamientos térmicos, tratamientos de difusión, tratamientos químicos y la implantación iónica [5].

2.3.1 Tratamientos de difusión. Los procesos de deposición en fase vapor se pueden dividir en dos grupos [6]:

a) Deposición física en fase de vapor (PVD).

Los procesos de PVD son procesos de deposición de naturaleza atomística que generalmente implican la evaporación del material que va a ser depositado (por evaporación, “sputtering”, o láser) y su condensación sobre el sustrato para formar el recubrimiento [6].

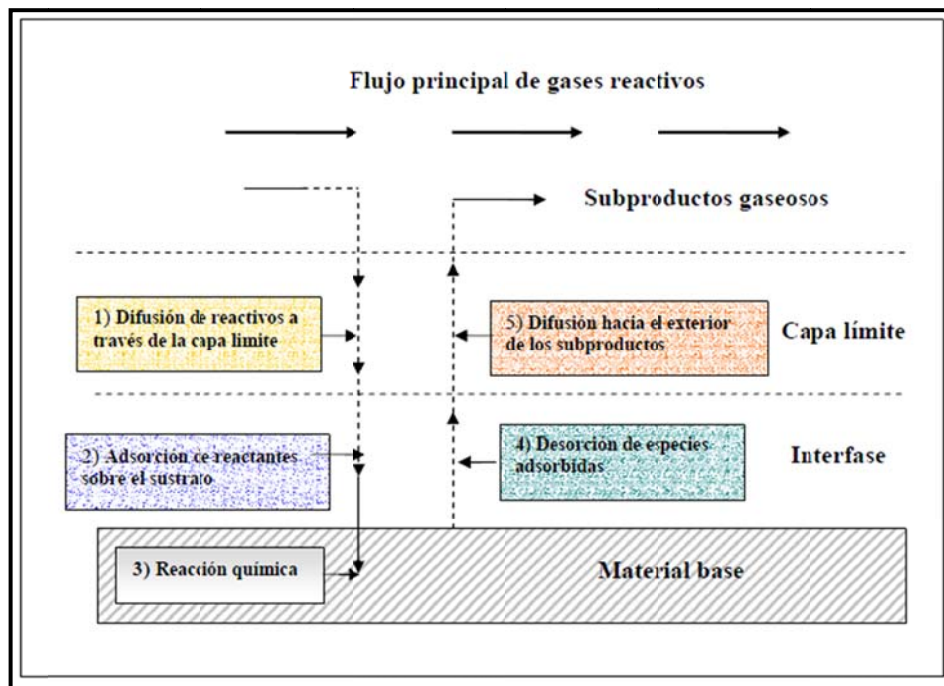
b) Deposición química en fase de vapor (CVD).

El CVD se podría definir como un proceso mediante el cual se deposita un sólido, como producto de las reacciones químicas entre los reactivos en estado gaseoso sobre una superficie que se encuentra a una elevada temperatura. Las reacciones que tienen lugar pueden ser de carácter homogéneo, en fase gaseosa, y/o heterogéneo, si se producen cerca de la superficie caliente, conduciendo la formación de polvos o películas respectivamente [6].

En los procesos de CVD tienen lugar una secuencia de eventos que se pueden resumir de la siguiente forma y que se muestran en la figura 4, [6]:

- Los reactivos gaseosos son introducidos dentro del reactor mediante un flujo forzado.
- Los gases difunden a través de la capa límite.
- Los gases entran en contacto con la superficie del sustrato.
- Las reacciones de deposición tienen lugar sobre la superficie del sustrato.
- Los subproductos de la reacción difunden desde la superficie, hacia el exterior a través de la capa límite.

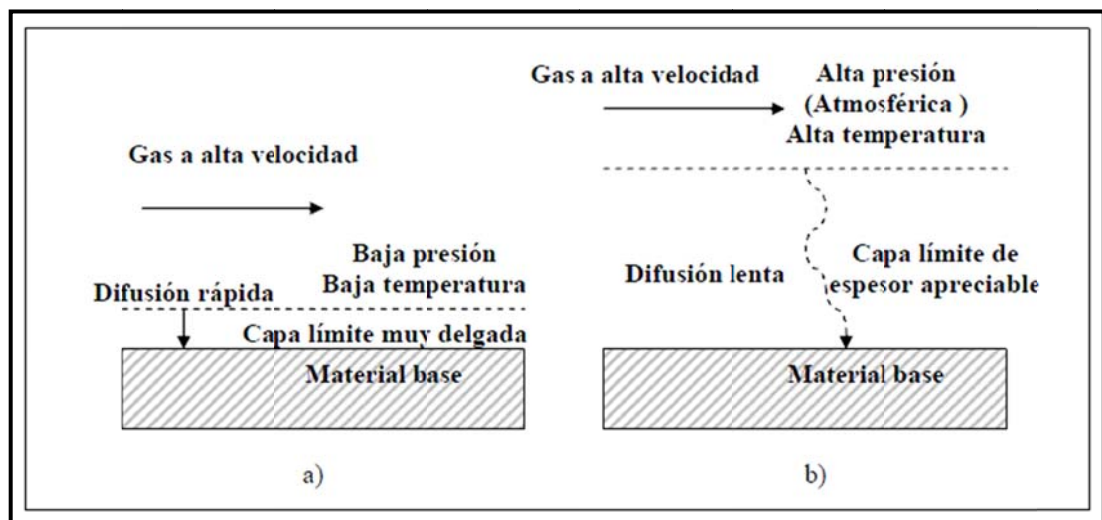
Figura 4. Diagrama esquemático de los procesos que ocurren durante la deposición por CVD. [6]



Estas etapas pueden ocurrir según se observa en la figura 4 y la etapa más lenta será la que determine la velocidad de deposición. Los pasos que podrían determinar la cinética de crecimiento en los procesos de CVD están generalmente

determinados por la cinética de las reacciones superficiales o por el transporte de masa. Es decir, en el caso de que el proceso sea controlado por la cinética de las reacciones superficiales, la velocidad es dependiente de la cantidad de reactivos gaseosos disponibles. Un ejemplo del caso anterior podría ser en un sistema de CVD cuando la temperatura y la presión son bajas. Esto significaría que la reacción ocurriría lentamente como consecuencia de las bajas temperaturas y al exceso de reactivos sobre la superficie debido a las bajas presiones, por lo tanto, la capa límite sería muy delgada y los coeficientes de difusión grandes. Esto permitiría a los gases reactivos alcanzar la superficie de deposición con mucha facilidad como se muestra en la figura 5a) [6].

Figura 5. Pasos que limitan las reacciones en un proceso de CVD: a) cinética de la reacción superficial y b) control por difusión [6].

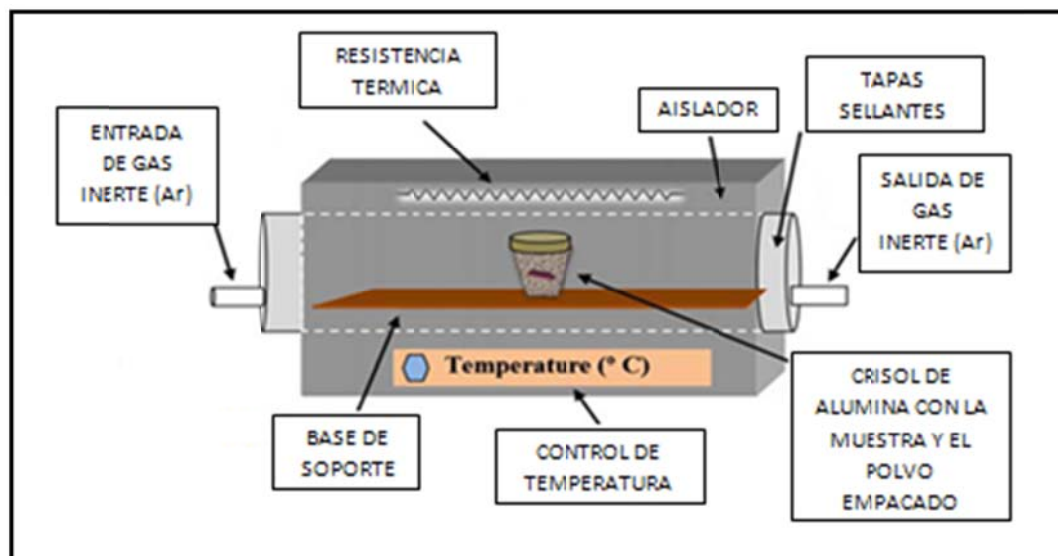


El otro caso que se podría producir sería cuando el proceso de deposición es controlado por los fenómenos de transporte de masa, los factores que controlarían el proceso serían la velocidad de difusión de los reactivos a través de la capa límite y la difusión de los subproductos gaseosos a través de dicha capa límite. Este caso, generalmente, ocurre cuando la temperatura y la presión son altas. Como resultado de esto, la velocidad del gas sería baja, y la capa límite tendría un

espesor mayor, lo que haría mucho más difícil que los gases reactivos llegaran a la superficie de deposición. Además, bajo estas condiciones las reacciones de descomposición ocurren más rápidamente a altas temperaturas y algunas de las moléculas que llegan hasta la superficie reaccionan inmediatamente. Por lo tanto, la velocidad de difusión a través de la capa límite comienza a ser el paso limitante del proceso de deposición. Esta situación se puede observar en el esquema de la figura 5b) [6].

2.3.1.1 Cementación empacada. La cementación empacada es un método de CVD, el cual consiste en sumergir el material a recubrir en una mezcla (pack) de tres compuestos básicos: un material inerte de relleno (alúmina - sílice), una aleación que contiene los elementos de interés a depositar en la superficie y un activador o catalizador de la reacción (sales como el NaCl, NaF entre otras), ver figura 6 [5].

Figura 6. Representación esquemática del proceso de cementación empacada [7]



Existen dos clases de cementación empacada, de baja y alta actividad. El proceso de alta actividad contiene una alta fracción del elemento a depositar, se realiza a

menor temperatura (650 – 815°C) y requiere un tratamiento térmico posterior a mayor temperatura en una atmósfera inerte para completar la difusión y obtener la concentración deseada. El proceso con baja actividad contiene una menor fracción del elemento a depositar y se realiza a mayor temperatura (815– 1150 °C) sin posterior tratamiento térmico [5].

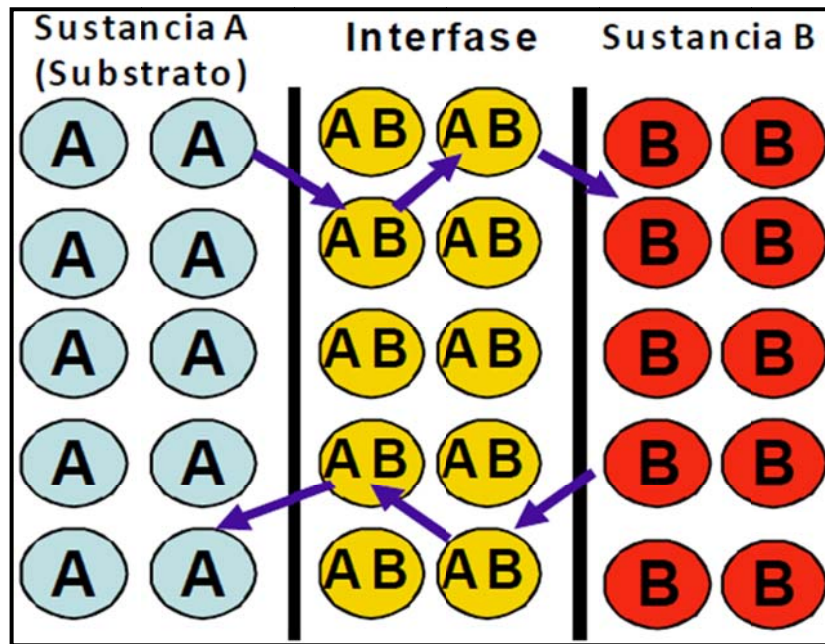
Cuando el elemento es depositado sobre la superficie, ocurre difusión en estado sólido hacia el sustrato metálico. Los elementos más comunes a depositar son aluminio (aluminizado), cromo (cromizado) y silicio (siliconizado). Además, puede depositarse una combinación de estos elementos para mejorar las propiedades de la barrera [5].

El proceso de formación de la barrera térmica por cementación empacada se debe a la consecución de los siguientes pasos [8]:

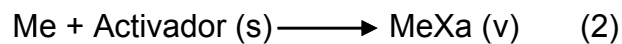
- Generación de gases precursores en presencia del material que formará la barrera.
- Absorción de los gases precursores por el sustrato.
- Descomposición de los gases precursores.
- Difusión del elemento a depositar (Al) dentro del sustrato con la formación de la barrera, constituida de diferentes fases intermetálicas.
- Difusión de los productos de reacción desde el sustrato hacia el reactor.

Para aclarar el concepto de formación de la barrera por cementación empacada, se presenta el modelo simplificado de dos componentes involucrados en el proceso, un sustrato y un material a difundir, tal y como se muestra en la figura 7 [8].

Figura 7. Difusión de átomos del componente A (substrato) y de B y formación de la barrera en la interfase por reacción química entre átomos, AB. [8]

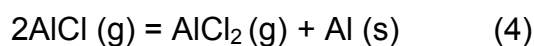
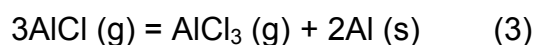


Durante el proceso de cementación empacada los elementos reactivos a depositar reaccionan con el activador o activadores utilizados de acuerdo con la reacción principal [5]:



Para este caso Me corresponde a Al, utilizando como activador del proceso sal de AlCl_3 .

Sobre la superficie del material se pueden presentar dos tipos de reacciones. Una reacción de descomposición, en la cual existe un desprendimiento del elemento a difundir como se muestra a continuación [6]:



Una reacción de desplazamiento donde existe pérdida general de Fe(s) desde el sustrato hacia el medio gaseoso de acuerdo con la siguiente reacción [6]:



La presión parcial del haluro metálico formado será en función de dos variables, de la actividad del componente en la aleación y de la presión de vapor del haluro como se ilustra en las siguientes ecuaciones [5]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left[\frac{P_{MeXa}}{a_{Me} * P_{X2}^{a/2}} \right] \quad (6)$$

$$P_{MeXa} = e^{-\Delta G^\circ / RT} \left[\frac{1}{a_{Me} * P_{X2}^{a/2}} \right] \quad (7)$$

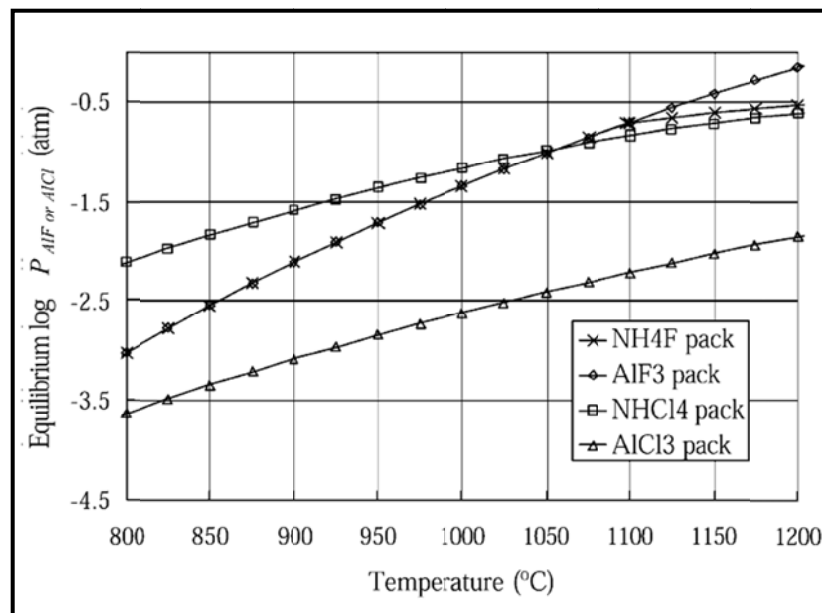
Para los cálculos termodinámicos se considera que el material de relleno, polvos de Al_2O_3 , son extremadamente estables y que no reaccionan significativamente con los componentes del proceso de cementación [5].

Según la temperatura del proceso de cementación empacada, el aluminio reacciona con la sal de haluro y forma una serie de vapores de haluros de aluminio. La difusión de aluminio sobre el sustrato está determinada por el nivel de las presiones parciales de las especies de vapor, las cuales son afectadas por el tipo de activador usado [9].

En la cementación empacada activada por sales de cloruro o por sales de fluoruro, las principales especies formadas son AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 y AlF , AlF_2 , AlF_3 , respectivamente. Las especies de vapor AlCl y AlF son principalmente las responsables tanto en el transporte como en la difusión del aluminio hacia la superficie del sustrato [9].

En la figura 8 se muestran las presiones parciales generadas a temperaturas altas de cuatro tipos de sales de haluros (NH_4F , NH_4Cl , AlF_3 Y AlCl_3), en una mezcla que contiene de 1 a 15 wt% de Al, de 1 a 5wt% de activador y el balance es Al_2O_3 como material de relleno. Esto sugiere que a temperaturas menores de 1050 °C, la fuerza de activación de los diferentes activadores medida en el nivel de presión parcial, están en el orden de $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NH}_4\text{F} \approx \text{AlF}_3 > \text{AlCl}_3$ [9].

Figura 8. Comparación de las presiones parciales de las especies de vapor de AlCl o AlF en mezclas activadas por sales de cloruro y fluoruro. [9]



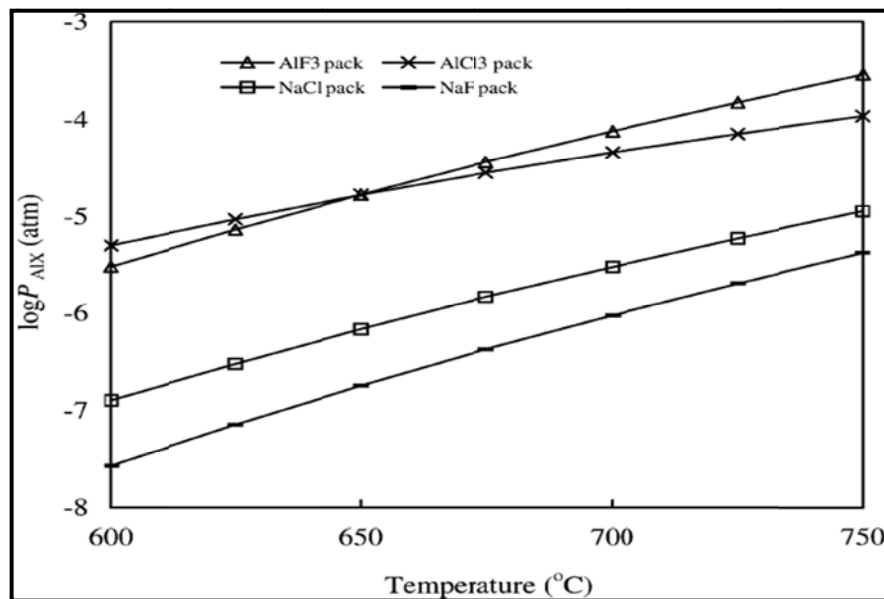
Sin embargo hay que señalar que las sales de haluro como NH_4F y NH_4Cl son muy inestables y se descomponen rápidamente a altas temperaturas, generando elevadas presiones parciales dentro del crisol, así mismo forman microgrietas a través de la barrera térmica [9].

Las sales de AlF_3 y AlCl_3 son relativamente estables y pueden formar una fase líquida en equilibrio con su fase vapor a altas temperaturas, sin embargo a pesar que el AlF_3 es un activador más efectivo que el AlCl_3 en el rango de temperaturas

de 900-1100°C, las sales de cloruro son consideradas más amigables con el ambiente que las sales de fluoruro [9], por ello AlCl_3 es una buena opción.

Adicionalmente el AlCl_3 presenta altas presiones parciales a temperaturas inferiores de los 800°C en el proceso de cementación empacada, como se puede observar en la figura 9.

Figura 9. Presión parcial de las especies de vapor en equilibrio del AIX (X: Cl, F) vs temperatura. [30]



- **VENTAJAS DE LA CEMENTACIÓN EMPACADA.**

Los procesos de difusión mediante cementación empacada, tiene diversas ventajas comparadas con otras técnicas para producir barreras térmicas resistentes a alta temperatura, algunos de ellos se destacan a continuación [9, 10]:

- Equipos sencillos.
- Aplicabilidad sobre diferentes tipos de aleaciones base Hierro, Níquel, Cobalto.

- Permite difundir piezas de gran tamaño y de diferentes formas.
- Buen control de la composición y la microestructura de la barrera térmica.
- Permite realizar deposición simultánea de elementos tales como el Al, Cr y Si.
- Bajo impacto ambiental.
- Baja inversión capital y costo operativo.

- **DESVENTAJAS DE LA CEMENTACIÓN EMPACADA.**

Algunas limitaciones inherentes al proceso de cementación empacada son:

- Pobre transferencia de calor entre la mezcla de componentes y el sustrato.
- Transporte irregular de masa del catalizador a través de la mezcla [5].

2.4 COMPUESTOS INTERMETÁLICOS.

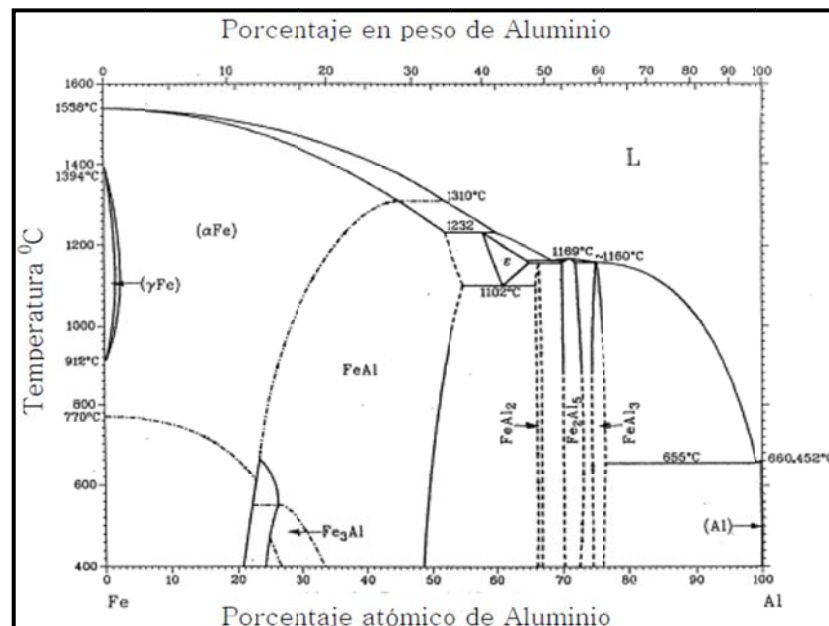
Los intermetálicos Fe-Al y en especial FeAl y Fe₃Al son utilizados frecuentemente en las aplicaciones donde se requiere que los dispositivos operen a temperaturas elevadas. Este tipo de aluminuros son de fácil fabricación, tienen bajo costo y una buena resistencia a la oxidación y a la corrosión. A continuación, se va a profundizar un poco más en los diferentes tipos de compuestos intermetálicos que se pueden formar de acuerdo al diagrama de fases Fe-Al [6].

2.4.1 Aluminuros de hierro. En el diagrama de fases Fe-Al mostrado en la figura 10, se observa que en este sistema se pueden formar 5 tipos de compuestos intermetálicos Fe₃Al, FeAl, FeAl₂, Fe₂Al₅ y FeAl₃. Estos compuestos intermetálicos, son muy atractivos para ser usados en ambientes altamente agresivos, debido a que muchos de ellos forman capas de óxidos protectores cuando son expuestos a ambientes oxidantes, sulfidación y carburación. Por otro lado, la alta dureza y la alta resistencia que exhiben estas aleaciones, significa que podrían tener un buen

comportamiento frente al desgaste. En las aleaciones de Fe-Al, el efecto que tiene el contenido de Al en la aleación en el comportamiento frente al desgaste, es más importante que el efecto producido por los tratamientos térmicos. Un incremento en el contenido de Al disminuye la velocidad de desgaste de este tipo de aleaciones, debido a que con el incremento en el contenido de Al en la aleación se produce un aumento de su dureza [6].

Los compuestos intermetálicos Fe-Al pueden ser clasificados de acuerdo con el contenido de Fe y Al en dos categorías: **a)** Los compuestos intermetálicos con altos contenidos de Al, FeAl_2 , Fe_2Al_5 y FeAl_3 , que se caracterizan por ser muy duros; **b)** Los compuestos ricos en Fe, (Fe_3Al y FeAl), los cuales, han sido más estudiados y se caracterizan por tener una elevada tenacidad y una alta resistencia frente a la oxidación y a la corrosión [6].

Figura 10. Diagrama de fases Fe-Al. [6]



En las últimas décadas, los compuestos intermetálicos Fe-Al han tenido un desempeño importante en el campo de los materiales y de manera especial en el

desarrollo de recubrimientos con el fin de proteger las superficies de los sustratos metálicos y fundamentalmente de los aceros y de esta manera mejorar su comportamiento en servicio, especialmente frente a la oxidación y a la corrosión. Por lo tanto, el crecimiento de compuestos intermetálicos de Fe-Al y en especial, de los compuestos ricos en Fe (Fe_3Al y FeAl) sobre los sustratos de acero se ha visto que puede mejorar sustancialmente la resistencia a la oxidación a altas temperaturas de manera significativa [6].

Las principales ventajas que ofrecen este tipo de compuestos intermetálicos incluyen: **a)** la facilidad de producir barreras uniformes en piezas de formas complejas, **b)** la fuerza de enlace entre la barrera y el sustrato es mucho más alta, **c)** su costo no es elevado; además estas barreras han sido utilizadas con el fin de prevenir la erosión y el desgaste a elevadas temperaturas [6].

2.5 ÓXIDOS PROTECTORES.

Los elementos como el aluminio, el cromo y el silicio promueven la formación de óxidos estables termodinámicamente y mecánicamente a bajas presiones parciales de oxígeno, los cuales suministran una fuerte barrera al ataque a alta temperatura por especies gaseosas, líquidas o sólidas presentes en el ambiente. Estos óxidos presentan una cinética de crecimiento muy lenta y así protegen el material por largos períodos de tiempo sin una gran pérdida de material [5].

Para formar un óxido estable se requieren contenidos del 5% de aluminio, 18 al 25% de cromo y 3% de silicio. El óxido formado por el aluminio es muy estable sobre un amplio rango de temperaturas y presiones de oxígeno, mientras que el cromo a temperaturas superiores a 950°C forma un óxido volátil de CrO_3 que puede causar una severa pérdida de material. El silicio puede formar un óxido volátil de SiO a bajas presiones parciales de oxígeno [5].

2.5.1 Óxido de Aluminio, Al_2O_3 . La alúmina es el único óxido termodinámicamente estable en el sistema Al-O, la cual tiene un punto de fusión de 2072°C . Es posible encontrar varias formas alotrópicas de este óxido, pero sólo la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con estructura corindón es importante en los procesos de corrosión a altas temperaturas. Por otro lado, de las siete fases cristalográficas distintas de alúmina que se pueden encontrar, las más comunes son básicamente cuatro: $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. [6]

La fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se caracteriza por ser un óxido con buenas propiedades protectoras, debido a su estabilidad termodinámica y a su lenta velocidad de crecimiento. La protección dada por estas capas de óxido a altas temperaturas es producto de la baja concentración y movilidad de los defectos iónicos y electrónicos. Las fases metaestables formadas en los primeros instantes del proceso de oxidación tienden a transformarse a ésta, lo cual va acompañado de cambios en la cinética de oxidación y morfología de la capa. La presencia de impurezas, tanto en la matriz como segregadas en los límites de grano en la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es inevitable, lo que afecta de forma significativa a las propiedades de este óxido. [6]

Por otro lado, el proceso de crecimiento de la capa de Al_2O_3 está controlado por la difusión de adentro hacia afuera de los cationes metálicos a través de los límites de grano. El proceso de difusión de los átomos de Al es menor que el de los átomos de Si y Cr a temperaturas inferiores a los 1400°C , por lo que la película de Al_2O_3 crecerá de forma más lenta que las películas de SiO_2 y Cr_2O_3 . Además, los procesos de transporte en la capa de Al_2O_3 son significativamente más lentos que en las capas de Cr_2O_3 . Por esta razón, muchos de los componentes que operan en ambientes gaseosos con alta actividad de oxígeno son diseñados de tal forma que permitan la formación de una capa protectora de Al_2O_3 . [6]

La mayor desventaja de las capas de Al_2O_3 es que pueden tener agrietamientos y desprendimientos, especialmente cuando se encuentran expuestas a ciclos térmicos. Sin embargo, la adición de elementos reactivos a las aleaciones puede tener un efecto benéfico en el comportamiento de las capas de Al_2O_3 y Cr_2O_3 , debido a que mejoran la adherencia de las capas y las hacen mucho menos susceptibles al agrietamiento y al desprendimiento. [6]

3. METODOLOGÍA

Para el desarrollo de la investigación “Difusión de aluminio sobre un acero AISI-SAE 1020 mediante la técnica de cementación empacada para determinar su resistencia a la corrosión por ácidos nafténicos”, se realizó un continuo proceso de revisión bibliográfica con el objeto de definir el desarrollo experimental que permitiera cumplir con los objetivos de esta investigación.

Esta investigación estuvo constituida por 3 etapas básicas:

1. Revisión bibliográfica
2. Realización del proceso de cementación empacada para obtener una barrera térmica con las características requeridas, según la norma **ASTM B 875 – 96 (Reapproved 2008)**. [11]
3. Realización de los ensayos de corrosión por ácidos nafténicos.

Posteriormente se realizó el análisis de las probetas con y sin barrera térmica de difusión por medio de las técnicas de Microscopía óptica y SEM-EDX. A continuación se describe detalladamente cada una de las diferentes etapas utilizadas durante el desarrollo de la investigación.

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La recopilación bibliográfica de información técnica pertinente al tema, se llevó a cabo durante la investigación mediante el uso de las siguientes fuentes de información:

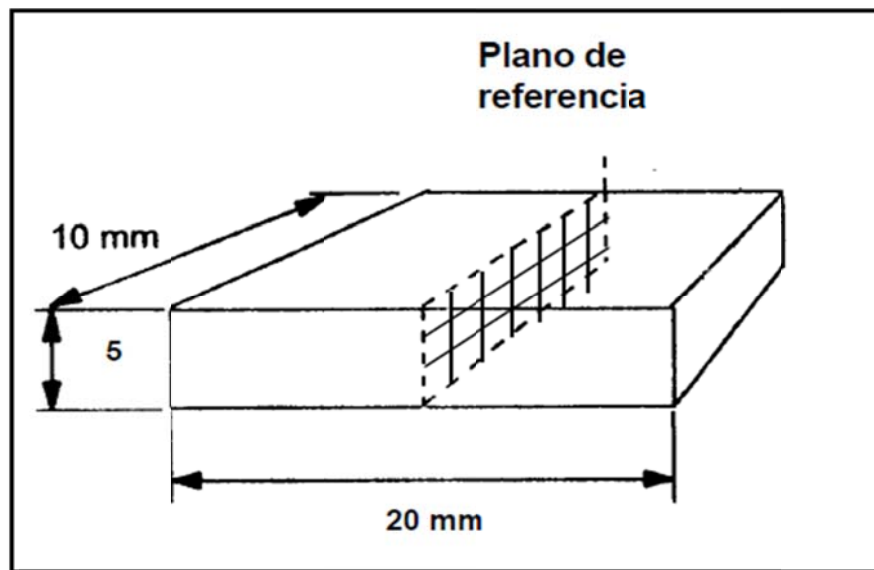
- Libros de conocimiento básico y aplicaciones especiales.

- Bases de Datos: revistas Elsevier (Science@Direct), Science on Line y Springer.
- Normas Técnicas.
- Internet.
- Tesis de Maestrías relacionadas con el tema.

3.2 ADQUISICIÓN DE MATERIAL.

Para el desarrollo de las pruebas preliminares y del diseño experimental se utilizó un material nuevo (sin tiempo de operación servicio) de un acero AISI-SAE 1020, del cual se fabricaron probetas de 20x10x5 mm, como se muestra en la figura 11.

Figura 11. Dimensiones de las probetas para el ensayo de cementación empacada.

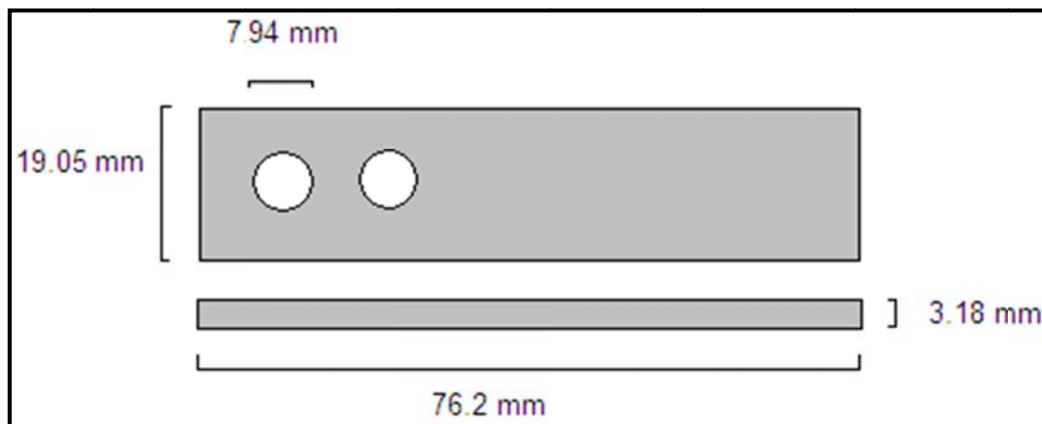


Fuente. Autores

Las probetas fueron preparadas con un acabado superficial hasta lija 600 y posteriormente fueron limpiadas con agua y detergente, y por último se les realizó una limpieza en un baño ultrasónico utilizando etanol.

Una vez fijada la composición de la mezcla, la temperatura y el tiempo de exposición de la cementación empacada, se utilizaron cupones de acero AISI-SAE 1020 para realizar el proceso de cementación y posteriormente las pruebas de inmersión en autoclave (figura 12). Todo el proceso de preparación de los cupones para el ensayo de corrosión se realizó siguiendo la norma ASTM G1. [12].

Figura 12. Dimensiones de los cupones para los ensayos de cementación empacada y corrosión.



Fuente. Autores

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

Antes de realizar las pruebas preliminares y finales de la investigación se realizó la caracterización completa del material utilizado para fabricación de las probetas, con el propósito de evitar conclusiones erradas por composición o elementos fuera de especificaciones.

Los ensayos realizados para caracterizar el material fueron:

- Análisis químico.
- Análisis metalográfico.
- Dureza.

3.4 EQUIPOS UTILIZADOS

En los ensayos de cementación empacada para obtener las barreras térmicas por difusión de Al se usó un horno con atmósferas controladas de gases. En la figura 13 se muestra el horno utilizado.

Figura 13. Horno Horizontal marca Thermolyne 79500, ubicado en el Instituto Colombiano del petróleo - ICP.



Fuente. Autores

Los ensayos se realizaron en un horno horizontal, el cual se encuentra ubicado en las instalaciones del laboratorio de ingeniería de materiales en el área de Corrosión a alta temperatura del ICP. El horno utilizado consta de un reactor interno, entrada y salida de gases, manómetro, controlador de temperatura y presión, flujómetros respectivamente calibrados y dispositivos para el precalentamiento de gases reactivos.

Las pruebas de inmersión total para determinar la velocidad de corrosión se llevaron a cabo en un autoclave marca ANTON PARR modelo 4000 (figura 14),

con capacidad para 3.5 litros, fabricado en Hastelloy C-276, y equipado con una termocupla, un sensor de presión, un agitador mecánico y un sistema de refrigeración para el cabezal del agitador. El autoclave se trabajó en serie con un controlador marca PARR de la serie 4843, el cual permite registrar y monitorear variables como temperatura, presión, velocidad de agitación, velocidad de calentamiento entre otras.

Figura 14. Autoclave ANTON PARR, ubicado en el Instituto Colombiano del petróleo - ICP.



Fuente. Autores

Otros equipos que se utilizaron durante el desarrollo de la investigación se enuncian a continuación:

- Equipo básico para el montaje y preparación de probetas para análisis metalográfico.
- Microscopio óptico.
- Microscopio electrónico de barrido Leo 1450VP (ICP).

- Molino de rodillos paralelos.

3.5 ENSAYOS DE CEMENTACIÓN EMPACADA

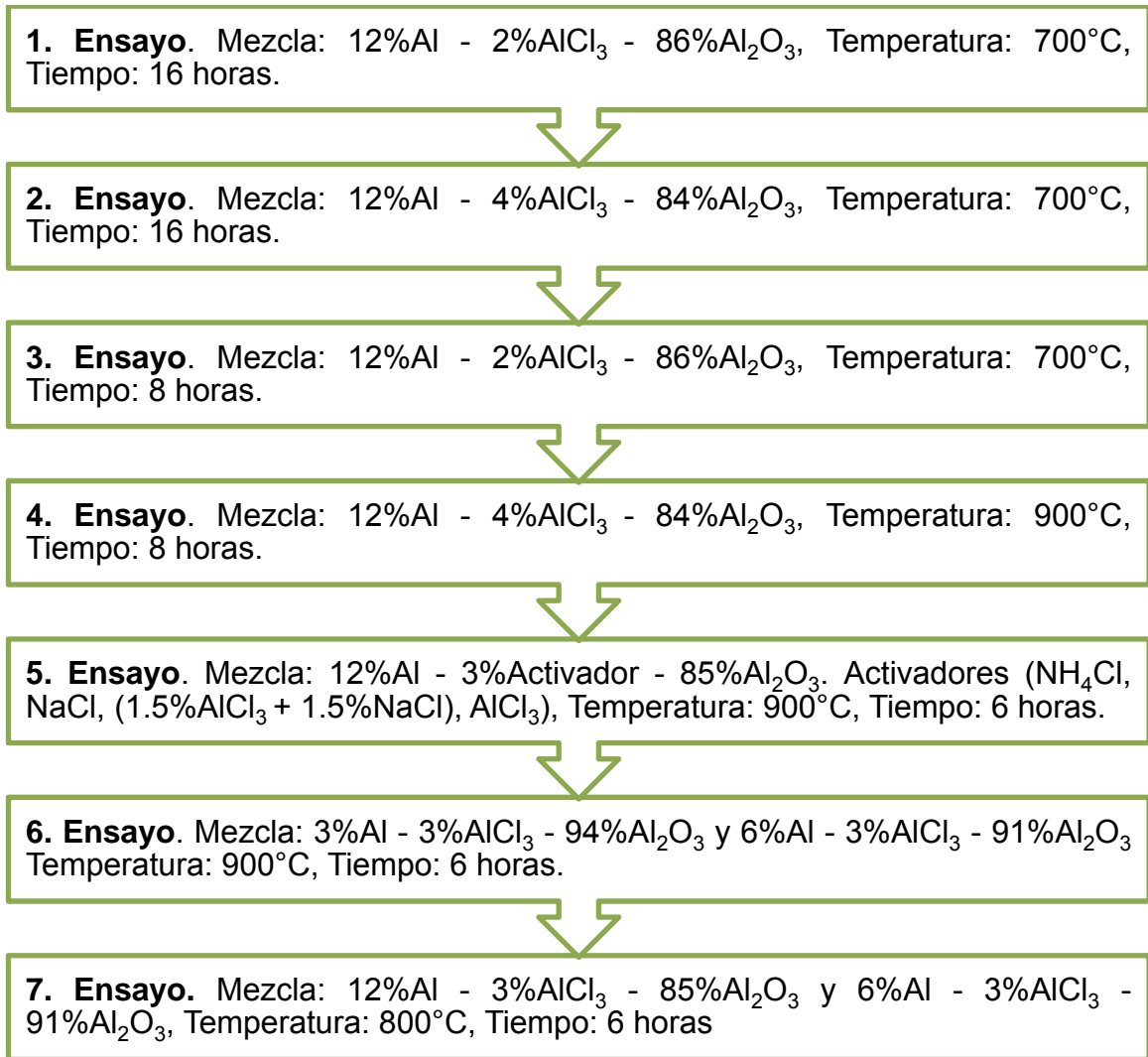
Las barreras térmicas de difusión de aluminio se realizaron por medio del proceso de cementación empacada utilizando los siguientes componentes:

- Óxido de aluminio – Al_2O_3 como material inerte.
- Polvos finos de alta pureza (98%) de Aluminio (Al) como elemento a difundir.
- Sal de cloruro de aluminio (AlCl_3) como activador del proceso.

Basados en el estado del arte sobre el proceso de cementación empacada de aluminio en diferentes tipos de aceros de bajo carbono, se determinaron las variables más apropiadas para la difusión de aluminio sobre el acero AISI-SAE 1020 con el fin de obtener propiedades físicas y químicas según las requeridas en la norma **ASTM B 875 – 96 (Reaprobada 2008)** [11] y que a su vez minimicen los costos del proceso. Las variables utilizadas fueron: Elemento a depositar (Al), cantidad de activador AlCl_3 , tiempo de exposición y temperatura del proceso.

3.5.1 Ensayos preliminares. Con el fin de realizar un adecuado diseño experimental que contenga las variables más importantes que influyen en el proceso de cementación empacada, como los son: temperatura, tiempo y composición de la mezcla, se desarrolló una experimentación preliminar con base en la bibliografía consultada, [7, 9, 25, 30, 31 y 32], en el siguiente orden, ver figura 15.

Figura 15. Diagrama de los ensayos preliminares.



Fuente. Autores

Con esto se estableció que las variables a evaluar fueran: composición de la mezcla (Al: 2-4%, AlCl₃: 2-5%, Al₂O₃: balance), tiempo de exposición: 4-8 horas y la temperatura de 900°C fuera constante.

3.5.2 Diseño experimental. Después de concluir con los ensayos preliminares, se realizó un diseño experimental para los ensayos de cementación empacada, el cual se presenta en la tabla 1. Como variables independientes se tomaron, el

tiempo, cantidad de aluminio y de activador en la mezcla; como variables dependientes el espesor de la barrera. La temperatura (900°C) se dejó constante, debido a que a dicha temperatura se presentó difusión de aluminio sin afectar la microestructura del material base (AISI-SAE 1020).

Tabla 1. Diseño experimental

TIEMPO (horas)	Al (% en peso)	AlCl ₃ (% en peso)	NUMERO DE MUESTRAS	ENSAYOS A REALIZAR
4	2	2	2	1.Metalografía óptica
	4	2	2	2.Caracterización
	2	5	2	microestructural SEM-EDX
	4	5	2	
6	3	4	2	1.Metalografía óptica 2.Caracterización microestructural SEM-EDX
8	2	2	2	
	4	2	2	1.Metalografía óptica
	2	5	2	2.Caracterización
	4	5	2	microestructural SEM-EDX

Fuente. Autores

3.5.3 Pruebas finales. Una vez finalizado los ensayos del diseño experimental y de acuerdo al análisis estadístico se seleccionaron las mezclas (2%Al - 2%AlCl₃ – 96% Al₂O₃) y (4%Al - 2%AlCl₃ – 94% Al₂O₃); adicionalmente se prepararon dos mezclas con la siguiente composición (3%Al - 2%AlCl₃ – 95% Al₂O₃) y (3%Al - 3%AlCl₃ – 94% Al₂O₃) y se realizó una nueva corrida a un tiempo de exposición de 12 horas y a una temperatura de 900°C, para incrementar el espesor de la barrera.

La mezcla que se definió después de los anteriores ensayos fue la siguiente:

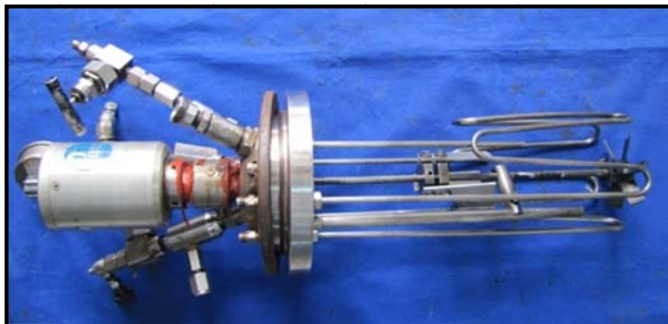
- 2%Al - 2%AlCl₃ – 96% Al₂O₃

Una vez preparada la mezcla esta fue homogenizada en un molino de bolas cerámicas durante 6 horas, posteriormente la mezcla fue precalentada por un periodo de 2 horas a una temperatura de 110°C para retirar la humedad, luego se realizó el empaquetamiento de la mezcla y los cupones a cementar en un crisol cerámico y posterior sellado del mismo. Después se llevó el crisol dentro del horno a una temperatura de 900 °C, con un tiempo de exposición de 12 horas, bajo una atmosfera de gas inerte (Ar).

3.6 ENSAYOS DE CORROSIÓN

Con el propósito de analizar la resistencia a la corrosión por ácidos nafténicos de los aceros AISI-SAE 1020 con y sin barrera térmica de difusión, se llevó a cabo un ensayo en un medio corrosivo de aceite mineral y ácido nafténico comercial ALDRICH con un TAN de 10mgKOH/g en un autoclave bajo condiciones dinámicas, a una temperatura critica de 280°C, en un tiempo de inmersión de 48 horas y una presión de 200psi [4]. Se realizó el montaje de las probetas como se muestra en la figura 16.

Figura 16. Montaje de cupones para la prueba de inmersión total.



Fuente. Autores

3.6.1 Caracterización del agente corrosivo. La cantidad de ácido nafténico que se adicionó al aceite mineral para alcanzar la concentración deseada (10 mgKOH/g) se determinó usando la siguiente ecuación [4]:

$$V_{\text{ácido}} = \frac{[V_{\text{Total}} (TAN_{\text{Ensayo}} - TAN_{\text{Crudo}})]}{(TAN_{\text{ácido}} - TAN_{\text{Crudo}})} \quad (8)$$

Donde:

$V_{\text{ácido}}$: Volumen del ácido a adicionar.

V_{Total} : Volumen de la mezcla.

TAN_{Ensayo} : Acidez deseada.

TAN_{Crudo} : Acidez de la mezcla antes de adicionar el ácido nafténico comercial.

$TAN_{\text{ácido}}$: Acidez del ácido nafténico comercial. (230 mg KOH/g).

Cómo se usó aceite mineral, cuyo TAN es de 0 mg KOH/g, la ecuación queda de la siguiente forma:

$$V_{\text{ácido}} = \frac{[V_{\text{Total}} (TAN_{\text{Ensayo}})]}{(TAN_{\text{ácido}})} \quad (9)$$

En la prueba se usaron 3826 ml de aceite mineral y con la ecuación anterior se determinó que la cantidad de ácido a adicionar fue de 174 ml, para así obtener un TAN de 10 mgKOH/g.

Después de que se preparó la mezcla, se tomó una muestra para realizar la determinación del TAN real mediante titulación potenciométrica.

3.6.2 Determinación de la velocidad de corrosión. Para la determinación de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 tanto del blanco como del acero aluminizado; se llevó a cabo el siguiente procedimiento de acuerdo con la norma ASTM G1 [12] y G31 [13]:

1. Preparación de los cupones de acero AISI-SAE 1020 aluminizados mediante la técnica de cementación empacada.

2. Limpieza inicial ultrasónica con etanol del cupón cementado y del blanco para eliminar cualquier contaminante que pueda alterar los ensayos.
3. Registro del peso inicial de cada uno de los cupones y medición de las áreas expuestas.
4. Exposición de cada cupón en el autoclave dinámico bajo las condiciones de operación mencionadas anteriormente.
5. Al finalizar el ensayo de corrosión se realizó la primera limpieza; para los cupones cementados se les realizó limpieza con agua-jabón, posteriormente se limpió con baño ultrasónico con etanol y se procedió con el paso 6. Para los blancos además de realizar la limpieza anterior se procedió con la limpieza química en la cual se empleó ácido inhibido (500 ml de ácido clorhídrico, 3.5 g de hexametileno tretramina y agua para completar un volumen de 1000 ml) [9], para remover los productos de corrosión de cada uno de los cupones.
6. Medición del peso de cada probeta después de la exposición y cálculo de la pérdida de peso.
7. Determinación de la velocidad de corrosión de los cupones de acero AISI-SAE 1020 mediante el método gravimétrico.

3.7 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y MEDICIÓN.

- Para corroborar la composición del acero AISI-SAE1020 se realizó un análisis de Espectrometría de emisión óptica – EEO, con un espectrómetro de emisión óptica, SHIMADZU PDA-7000 en el Laboratorio de Materiales del ICP.

- La medición de microdureza de la barrera térmica se realizó bajo condiciones estándar del ensayo (200 g-fuerza, 15 s, incertidumbre de la medición: ± 12.52), de acuerdo con el procedimiento técnico de ensayo ICP-PTE-123044 “Ensayo de Microdureza” y las especificaciones de la norma E 384 “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials”. [14]
- La barrera térmica obtenida por difusión de Al se caracterizó por la técnica de metalografía óptica, evaluando el espesor de la capa, la homogeneidad de la misma, la morfología de las fases, la interfase capa sustrato y posibles cambios microestructurales inducidos por el proceso de cementación empacada. Esto se realizó por medio del microscopio óptico REICHERD JUNG el cual se encuentra acoplado con una cámara digital.
- Las probetas utilizadas para el análisis metalográfico fueron preparadas de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-3 [15] y posteriormente fueron atacadas químicamente con Nital (2%) de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-407 [16].
- La caracterización química de las barreras se realizó de manera semicuantitativa por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM – EDX, realizando análisis puntuales cada 40 μm para determinar los perfiles de composición de los diferentes elementos, en especial Al, con el propósito de evaluar la variación de la concentración de aluminio en la barrera Vs profundidad. Este estudio se realizó con el microscopio electrónico Leo 1450VP, equipado con sistema de rayos X por energía dispersa OXFORD INCA.
- Las fases cristalinas presentes en la barrera térmica fueron identificadas mediante el análisis de difracción de rayos-X (DRX). Los difractogramas fueron obtenidos en un Difractómetro de Rayos-X marca Siemens modelo D500 del ICP, equipado con lámpara de Cu y monocromador de grafito.
- El valor del TAN real del medio corrosivo se realizó mediante la técnica de titulación potenciométrica, siguiendo el procedimiento según la norma: ASTM D664- 2009a. “Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration” [17].

- Para obtener la densidad del cupón cementado la cual es necesaria para el cálculo de la velocidad de corrosión, se utilizó el método del picnómetro [18], ya que para los cupones cementados, este dato es desconocido por tratarse de recubrimientos no comerciales. Este método también fue realizado para los cupones de acero AISI-SAE 1020 sin cementar, con el objetivo de comparar esta densidad con el valor que da la norma ASTM G1 [12].
- El efecto de las barreras térmicas de difusión sobre la resistencia a la corrosión por ácidos nafténicos de un acero AISI-SAE 1020 contemplado en este estudio se realizó mediante la técnica de gravimétrica discontinua obteniendo lecturas de pérdida de peso. Este análisis se realizó bajo las siguientes normas:
 - ASTM G1- 2003. "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens"[12]
 - ASTM G31- 1972 (Reapproved 2004). "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. "[13]

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La primera etapa del desarrollo experimental fue la caracterización del acero AISI –SAE 1020 en donde la composición química de este acero fue determinada por medio de la técnica de espectrometría de emisión óptica – EEO. Los resultados promedios obtenidos y los rangos establecidos por la norma ASTM A29 [19], se reportan en la Tabla 2.

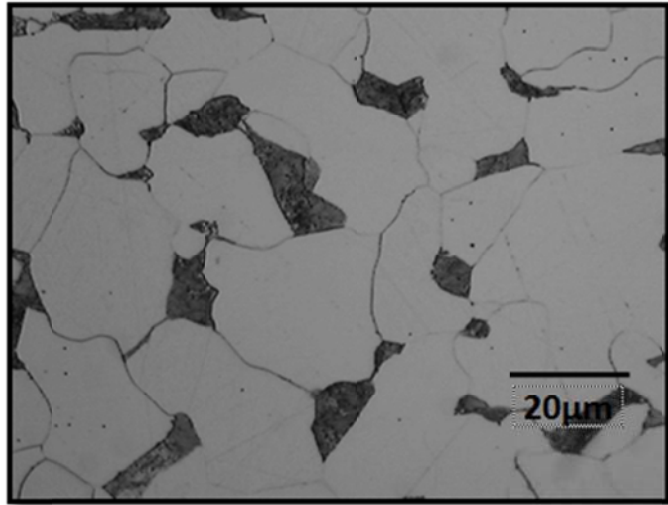
Tabla 2. Composición elemental del acero AISI-SAE 1020. [ECOPETROL-ICP, Laboratorio de Materiales].

Elemento	AISI-SAE 1020	ASTM A-29 1020
C	0.1805 ± 0.00892	0.18-0.23
Mn	0.4578 ± 0.00279	0.30-0.60
P	0.01354 ± 0.00068	0.040 max
S	0.0091 ± 0.00030	0.050 max
Si	0.19098 ± 0.01407	---
Ni	0.02332 ± 0.00053	---
Cr	0.03118 ± 0.00026	---
Mo	0.00672 ± 0.00037	---
Cu	0.02677 ± 0.00135	---
Co	---	---
Al	0.05303 ± 0.00817	---
Fe	Balance	Balance

Fuente. Instituto Colombiano del Petróleo

La figura 17 muestra la microestructura del acero AISI-SAE 1020 en su estado inicial, la cual está constituida por granos equiaxiales de ferrita y perlita laminar, con un tamaño de grano N° 7 (ASTM E112) [20] y con una dureza promedio de 148.40 ± 2.07 Brinell (ASTM E10) [21].

Figura 17. Microfotografía del acero AISI-SAE 1020. Ataque químico Nital 2%. 500X.



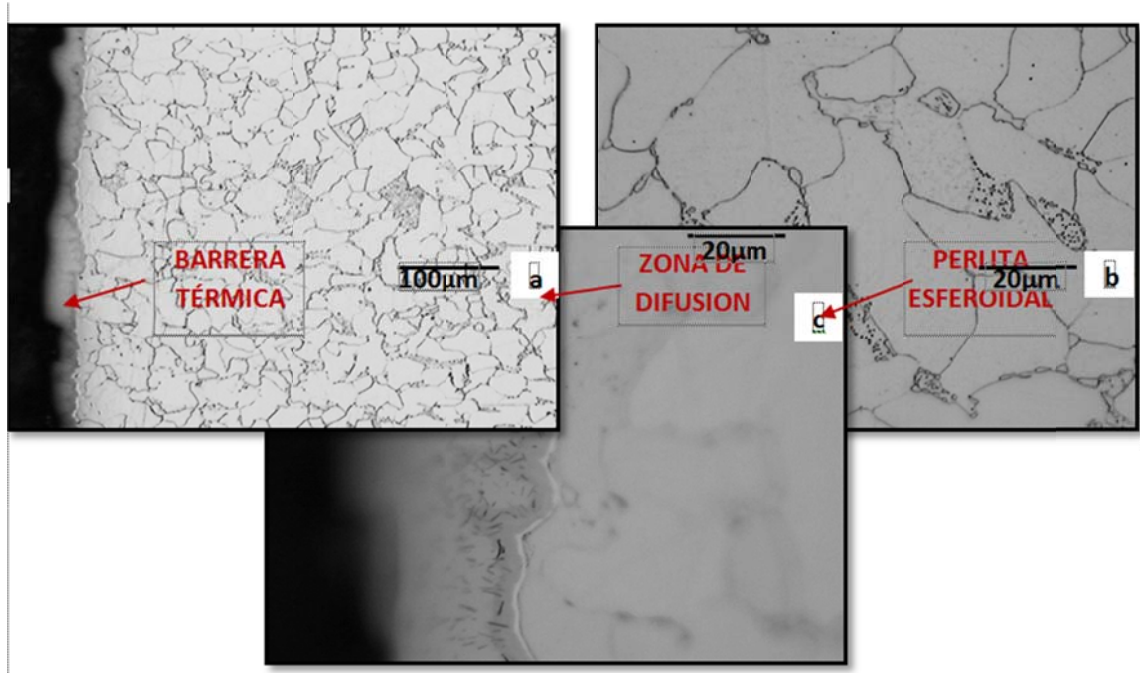
Fuente. Autores.

4.1 ENSAYOS DE CEMENTACIÓN EMPACADA.

4.1.2 Pruebas preliminares.

4.1.2.1 Mezcla: 12% Al - 2%AlCl₃ - 86%Al₂O₃, temperatura: 700°C, tiempo: 16 horas. La figura 18a muestra el estado de la probeta de acero AISI-SAE 1020 con barrera térmica después del ensayo de cementación empacada. Se observa la presencia de una barrera irregular, con un espesor de aproximadamente 40µm, adicionalmente se presentó esferoidización de la perlita (b) y la formación de una zona de difusión entre la capa y el metal base (c).

Figura 18. (a). Sección transversal de un acero 1020 cementado con una Mezcla: 12% Al - 2%AlCl₃ - 86%Al₂O₃, a 700°C y 16 horas. 100X. (b) Esferoidización de la perlita. 500X. (c) Zona de difusión. 500X. Ataque químico Nital 2%.

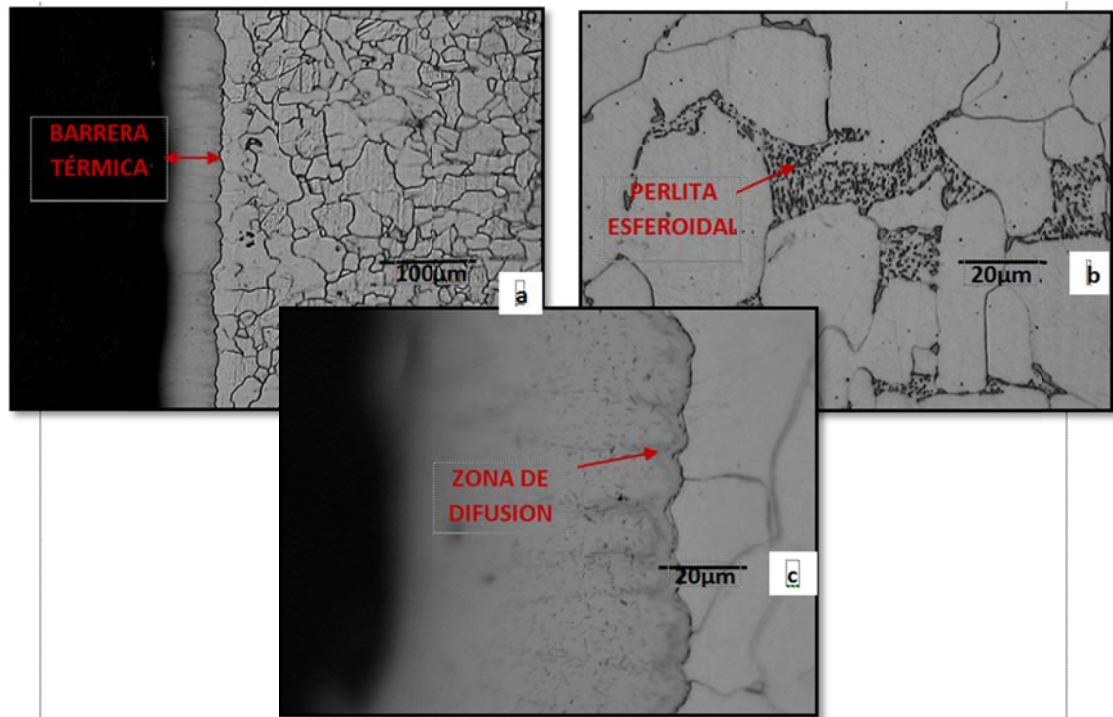


Fuente: Autores

De acuerdo a lo anterior la difusión de aluminio sobre este tipo de acero, bajo estas condiciones, no fue suficiente para formar la barrera térmica requerida según la norma ASTM B-875 [11], posiblemente, la concentración del activador (AlCl₃) fue baja en relación con la cantidad de aluminio, lo que implica que la formación de los precursores gaseosos, en este caso los haluros de aluminio, fue muy poca, y por ende también la difusión de aluminio [6]. Adicionalmente el tiempo de exposición y la temperatura del proceso alteraron la microestructura del sustrato, transformando la perlita laminar a esferoidal (ver figura 18b) lo que disminuye las propiedades mecánicas del material ya que los carburos en forma esferoidal le infiere menor resistencia al acero [22]. Por otra parte en la zona de interfase barrera-metal base se presentó una fase de tonalidad oscura (zona de difusión), (figura 18c) probablemente producto de la formación de algún compuesto intermetálico de hierro-aluminio [3 y 25].

4.1.2.2 Mezcla: 12% Al – 4%AlCl₃ – 84%Al₂O₃, temperatura: 700°C, tiempo: 16 horas. Como se observa en la figura 19 (a) el acero cementado presenta una barrera compacta regular con un espesor de aproximadamente 80 μm. Nuevamente hubo cambio de la perlita laminar a esferoidal (b) y la formación de una zona difusión entre el metal base y la barrera. (c)

Figura 19. (a). Sección transversal de un acero 1020 cementado con una Mezcla: 12% Al – 4%AlCl₃ – 84%Al₂O₃, a 700°C y 16 horas. 100X. (b) Esferoidización de la perlita. 500X. (c) Zona de difusión. 500X. Ataque químico Nital 2%.



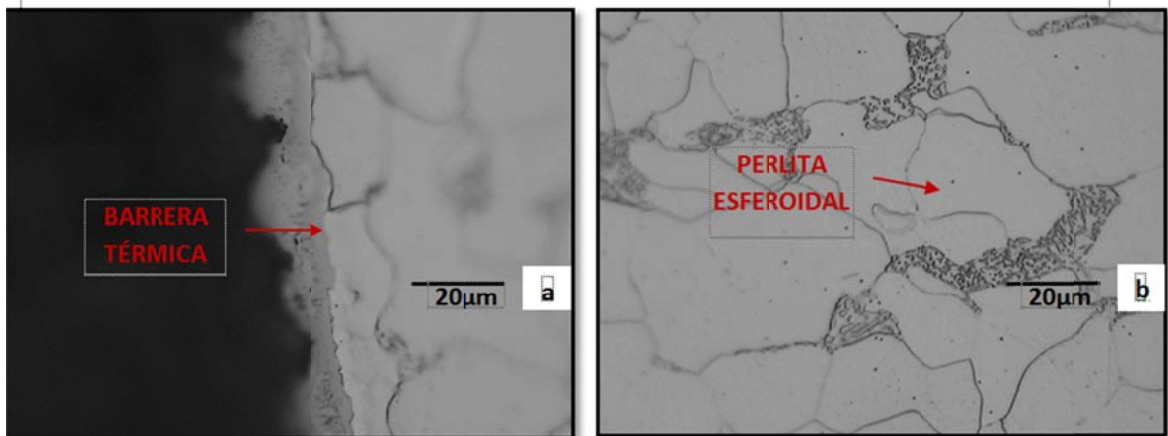
Fuente. Autores.

Con base en los resultados, se puede decir que al aumentar la concentración del activador (AlCl₃) se obtuvo una barrera homogénea de mayor espesor, probablemente debido a que hubo una gran cantidad de haluros de aluminio presentes en la superficie del material, lográndose así una mayor difusión de aluminio dentro del sustrato. [6] Sin embargo, para este tipo de acero las condiciones operacionales del proceso de cementación empacada no favorece

sus propiedades mecánicas ya que nuevamente la perlita se esferoidizó. Así mismo la zona de difusión se presentó de nuevo como en el caso anterior, sin embargo esta vez en menor proporción.

4.1.2.3 Mezcla: 12% Al – 2%AlCl₃ – 86%Al₂O₃, temperatura: 700°C, tiempo: 8 horas. Las probetas expuestas bajo estas condiciones presentaron una barrera irregular con muy poco espesor, sin embargo se puede ver la presencia de la zona de difusión a mayores aumentos, como lo muestra la figura 20 (a). De nuevo se observó la esferoidización de la perlita. (b).

Figura 20. Sección transversal de un acero 1020 cementado con una Mezcla: 12% Al – 2%AlCl₃ – 86%Al₂O₃, a 700°C y 8 horas. (a) Zona de difusión 500X. (b) Esferoidización de la perlita 500X. Ataque químico Nital 2%.

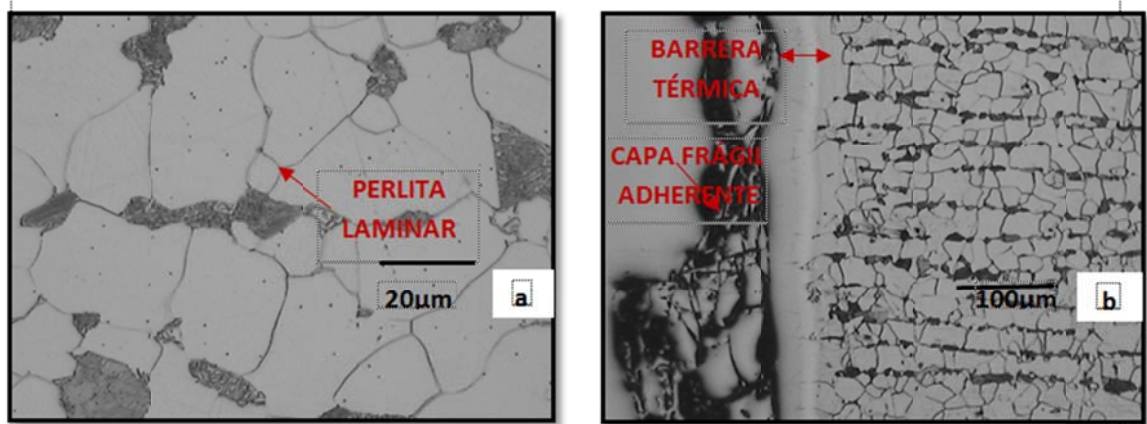


Fuente. Autores

La barrera que se obtuvo no fue homogénea con muy poco espesor, seguramente producto de la baja cantidad de activador (AlCl₃) como se había mencionado anteriormente, esto hace pensar que la formación de la barrera no solo depende del tiempo y la temperatura del proceso sino también de la composición de la mezcla. Adicionalmente la reducción del tiempo a 8 horas no evitó la transformación de la perlita, por lo tanto la principal variable responsable de dicho fenómeno fue la temperatura del proceso.

4.1.2.4 Mezcla: 12%Al – 4%AlCl₃ – 84%Al₂O₃, temperatura: 900°C, tiempo: 8 horas. La figura 21 (a) muestra como la perlita mantiene su estado laminar con una matriz ferrítica y tamaño de grano 7 siendo muy similar a la probeta original. Adicionalmente la barrera formada fue irregular con un espesor aproximado de 40µm, granos columnares y la presencia de una capa frágil adherida sobre la superficie.

Figura 21. Sección transversal de un acero 1020 cementado con una Mezcla: 12% Al – 4%AlCl₃ – 84%Al₂O₃, a 900°C y 8 horas. (a) Microestructura perlita laminar. 500X. (b) Barrera térmica con presencia de una capa frágil adherente 100X. Ataque químico Nital 2%.



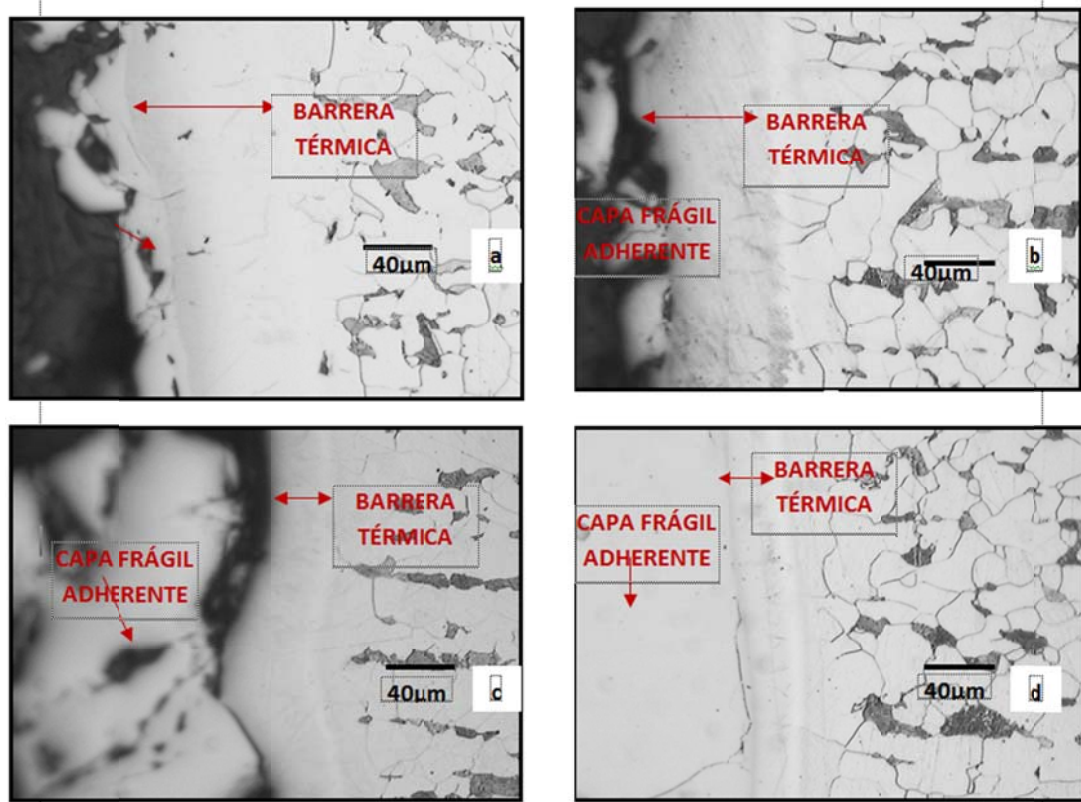
Fuente. Autores

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta prueba la perlita laminar no cambio su forma, debido a que se utilizó una temperatura de 900°C durante 8 horas, lo que garantizó que todo el material se encontrara en su estado de austenización, así mismo el enfriamiento de la probeta se llevó a cabo en el horno hasta alcanzar la temperatura ambiente, evitando así algún tipo de alteración de la matriz ferrita-perlita laminar. Por otra parte la formación de una capa frágil adherido a la superficie de la barrera pudo haber sido como consecuencia del incremento de la temperatura y por ende de la presión. Este aumento posiblemente aceleró la formación de los precursores gaseosos (haluros de

aluminio) creándose una capa límite, la cual dificulta la movilidad de esto mismos hacia la superficie de deposición. [6]

4.1.2.5 Mezcla: 12%Al - 3%activador - 85%Al₂O₃. activadores (NH₄Cl, NaCl, (1.5%AlCl₃+1.5%NaCl), AlCl₃), temperatura: 900°C, tiempo: 6 horas. En la figura 22 se puede ver que todas las probetas mantuvieron su microestructura original, asimismo las barreras térmicas formadas por los diferentes activadores sobre el acero 1020 fueron irregulares con espesores de barrera entre (45-55µm). Cabe notar que todas las probetas presentaron una capa frágil adherida a la superficial de la barrera.

Figura 22. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 6 horas y con una Mezcla: 12%Al - 3%Activador - 85%Al₂O₃. Activadores: (a) NH₄Cl, (b) NaCl, (c) (1.5%AlCl₃+1.5%NaCl) y (d) AlCl₃. 200X. Ataque químico Nital 2%.

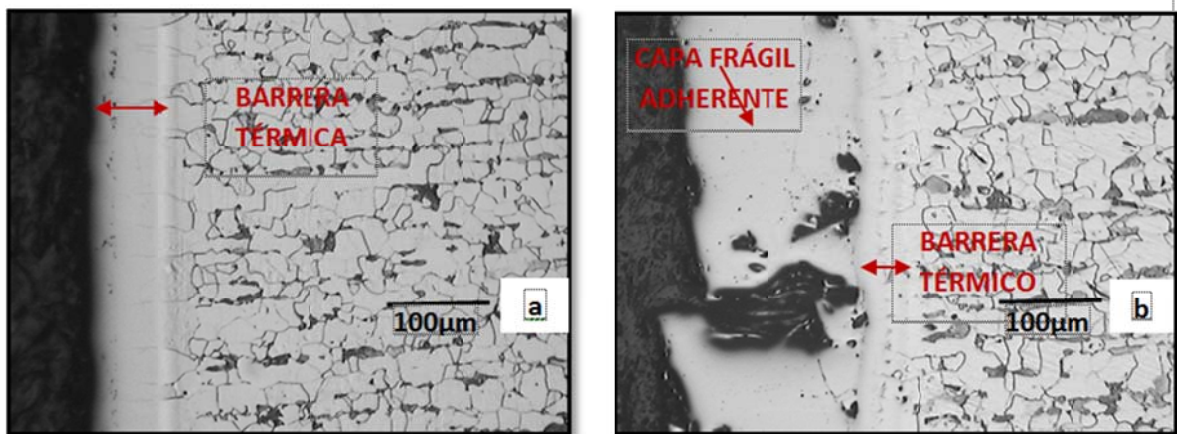


Fuente. Autores

La temperatura y el tiempo del proceso que, en este caso, fue de 6 horas garantizaron la austenización completa del material, además el enfriamiento se realizó en el horno obteniéndose así ferrita-perlita laminar, sin embargo en esta prueba se descartó si el tipo de activador intervenía directamente en la formación de la capa frágil, ya que en las cuatro probetas se presentó la formación de dicha capa adherente.

4.1.2.6 Mezcla: 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y 6%Al - 3%AlCl₃ - 91%Al₂O₃ temperatura: 900°C, tiempo: 6 horas. La barrera térmica formada sobre el acero 1020 con la mezcla que contiene 3%Al (figura 23 (a)) fue homogénea con un espesor aproximado de 80µm, mientras la barrera formada con la mezcla que contiene 6%Al fue irregular con un espesor aproximadamente entre (30-70µm), en donde además, se puede apreciar la capa frágil que se forma en la superficie de la barrera (b).

Figura 23. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 6 horas y con una Mezcla: (a) 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃, (b) 6%Al - 3%AlCl₃ - 91%Al₂O₃. 100X. Ataque químico Nital 2%.



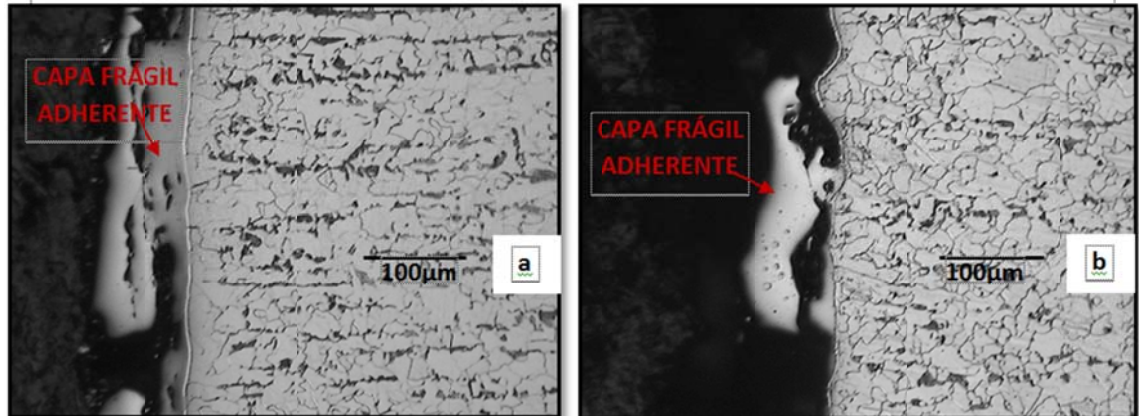
Fuente. Autores

Con base en los resultados de esta prueba, se puede decir que la cantidad de aluminio influyó notablemente en la formación del recubrimiento frágil,

probablemente a que a mayor concentración de Al habrá mayor concentración de los precursores gaseosos (haluros de aluminio) creándose así una capa límite de mayor espesor, la cual dificulta la deposición final del aluminio. [6]

4.1.2.7 Mezcla: 12%Al - 3%AlCl₃ - 85%Al₂O₃ y 6%Al - 3%AlCl₃ - 91%Al₂O₃, temperatura: 800°C, tiempo: 6 horas. El acero 1020 cementado con la mezcla que contiene 6%Al (figura 24(a)) presentó una barrera térmica irregular, con un espesor de barrera de aproximadamente 6µm, además con una mayor cantidad de capa frágil adherida a la superficie de la barrera, por otra parte la probeta cementada con la mezcla que contiene 12%Al se obtuvo un espesor de barrera muy bajo y con presencia de capa frágil adherida a la superficie. (b).

Figura 24. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 800°C, 6 horas y con una Mezcla: (a) 6%Al - 3%AlCl₃ - 91%Al₂O₃, (b) 12%Al - 3%AlCl₃ - 85%Al₂O₃. 100X. Ataque químico Nital 2%.



Fuente. Autores

De acuerdo a lo anterior a una temperatura de 800°C y altas concentraciones de aluminio favorecen la formación de la capa frágil sobre la barrera, como se ha citado previamente, esto hace pensar que al trabajar con temperaturas elevadas la concentración del activador (AlCl₃) y del Al deberían ser bajas, para así obtener un

espesor de capa límite pequeño que garantice una mayor movilidad de los precursores gaseosos, y por lo tanto, obtener una mayor difusión de aluminio.

4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

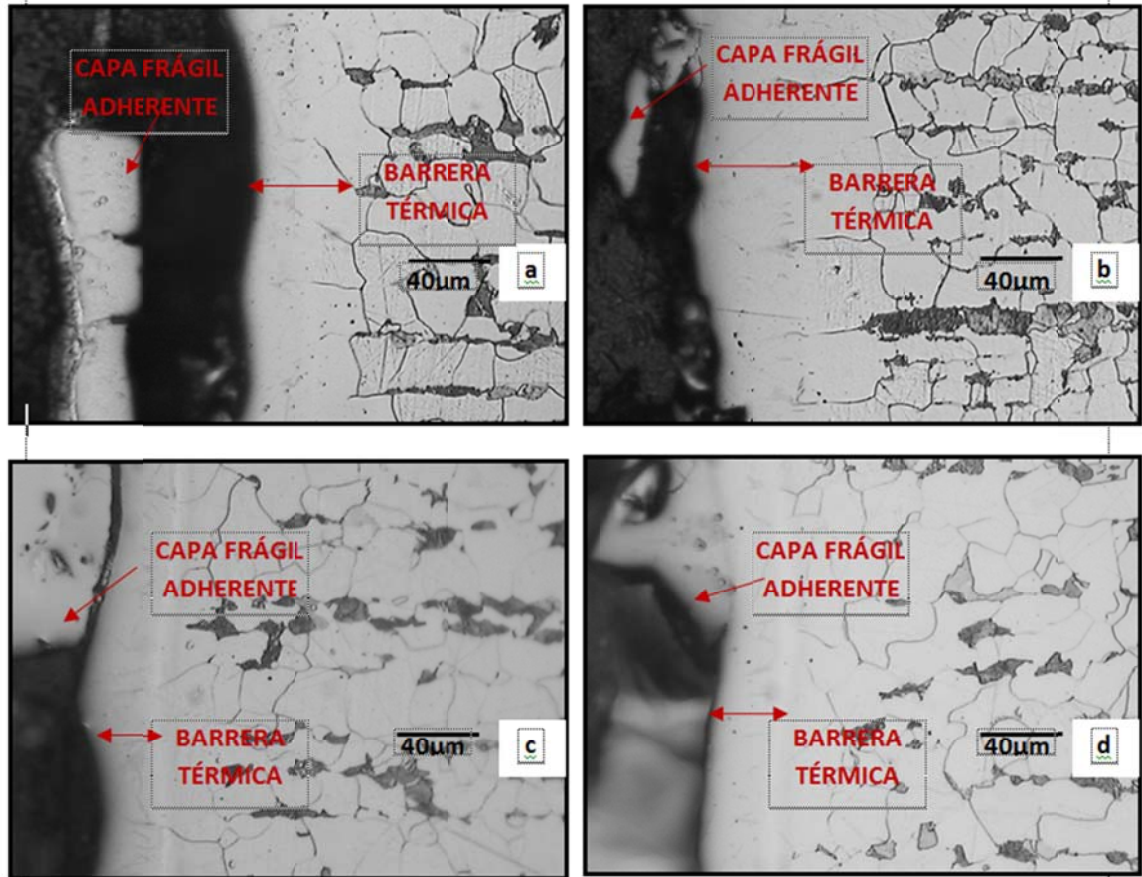
4.2.1 Temperatura: 900°C, tiempo: 4 horas.

Mezclas

- **2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃**
- **2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃**
- **4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃**
- **4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃**

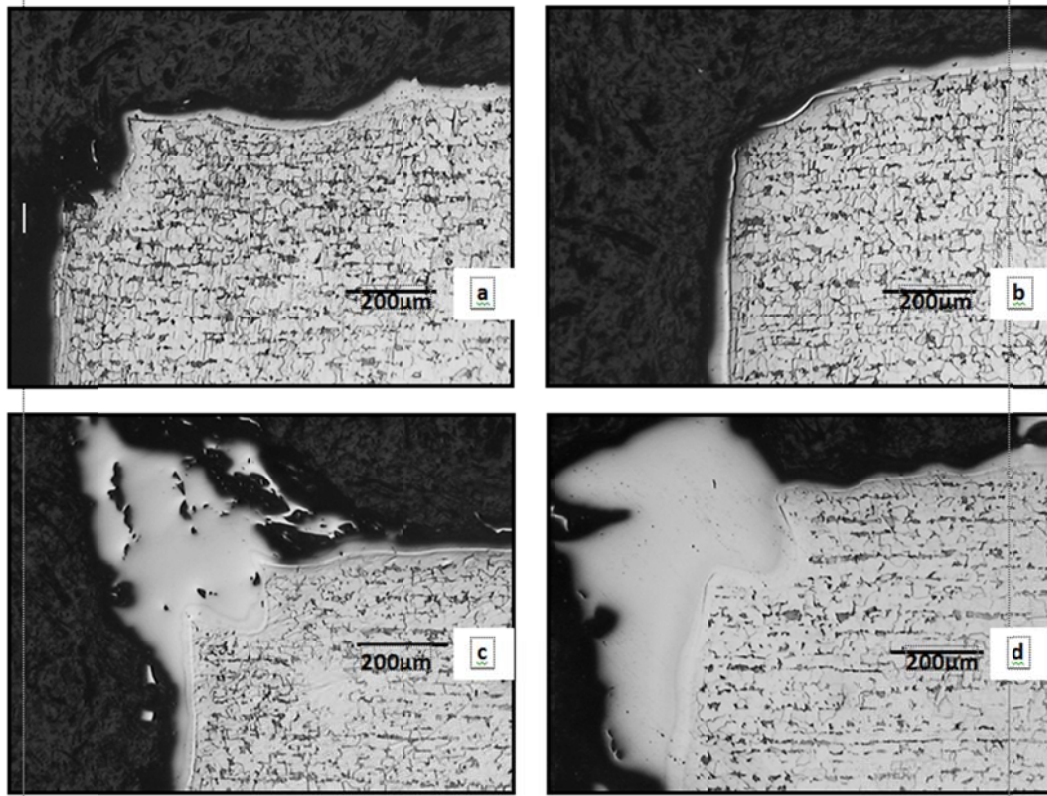
Las probetas de acero 1020 cementadas a 900°C durante 4 horas presentaron una matriz ferrítica con perlita laminar y no hubo crecimiento del grano (figura 25). Las barreras térmicas que se obtuvieron con las diferentes mezclas fueron heterogéneas, con bordes irregulares y con espesores entre 40 – 60 μm aproximadamente (figura 26). Todas las probetas ensayadas bajo estas condiciones manifiestan la formación de una capa frágil adherida a la superficie del acero cementado.

Figura 25. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 4 horas y con una Mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃, (c) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y (d) 4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃, 200X. Ataque químico Nital 2%.



Fuente. Autores

Figura 26. Bordes de las barreras térmicas formadas en un acero 1020 cementado a 900°C, 4 horas y con una Mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃, (c) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y (d) 4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃, 50X. Ataque químico Nital 2%.



Fuente. Autores

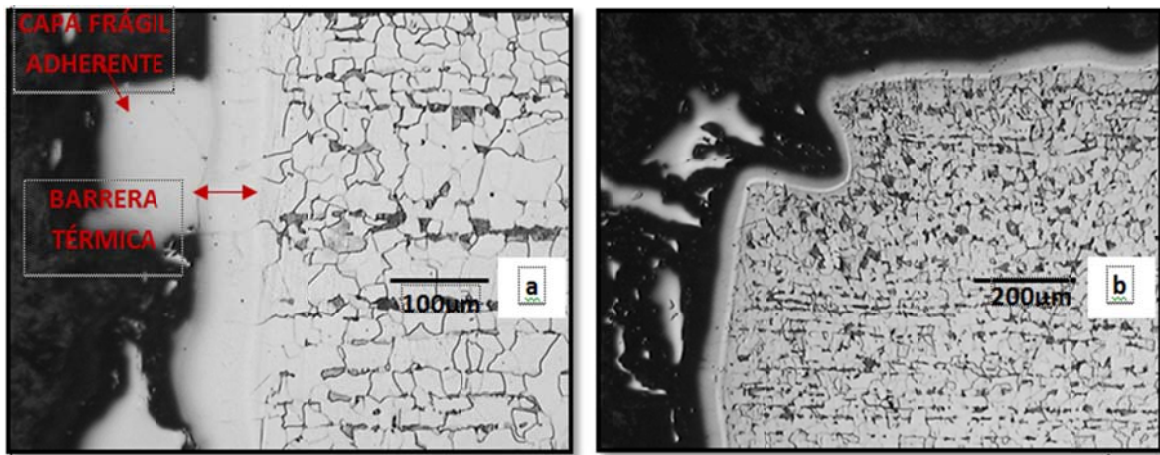
Después de observar las figuras 25 y 26 se puede decir que ninguna de las cuatro mezclas utilizadas bajo las condiciones anteriores es adecuada para formar una barrera homogénea con bordes uniformes, sin capa frágil adherente, y con el espesor requerido según la norma ASTM **B 875** [11]. Esto se debe a que como se mencionó anteriormente una temperatura alta disminuye la movilidad de las especies gaseosas, adicionalmente, el tiempo de exposición fue muy corto, ya que no da lugar a que el aluminio se difunda completamente sobre el acero, causando así, una deposición de capa frágil adherente sobre la barrera térmica.

4.2.2 Temperatura: 900°C, tiempo: 6 horas.

Mezcla: 3%Al - 4%AlCl₃ - 93%Al₂O₃

En la figura 27 se muestra el acero 1020 cementado a 900°C y 6 horas, el cual presentó una matriz ferrítica con perlita laminar y no hubo crecimiento del grano. La barrera térmica formada no fue homogénea con un espesor aproximado de 60µm (a) y con bordes irregulares (b). También se presentó la formación de una capa frágil sobre la barrera.

Figura 27. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 6 horas y con una Mezcla: 3%Al - 4%AlCl₃ - 93%Al₂O₃. (a) Barrera térmica 100X, (b) Borde de la barrera térmica 50x. Ataque químico Nital 2%.



Fuente. Autores

La mezcla utilizada bajo estas condiciones no proporcionó la barrera térmica requerida con bordes regulares, a pesar que el tiempo de exposición fue mayor que el utilizado en la prueba anterior, pero no fue el suficiente, debido a que también se identificó la capa frágil, impidiendo así la difusión completa del aluminio.

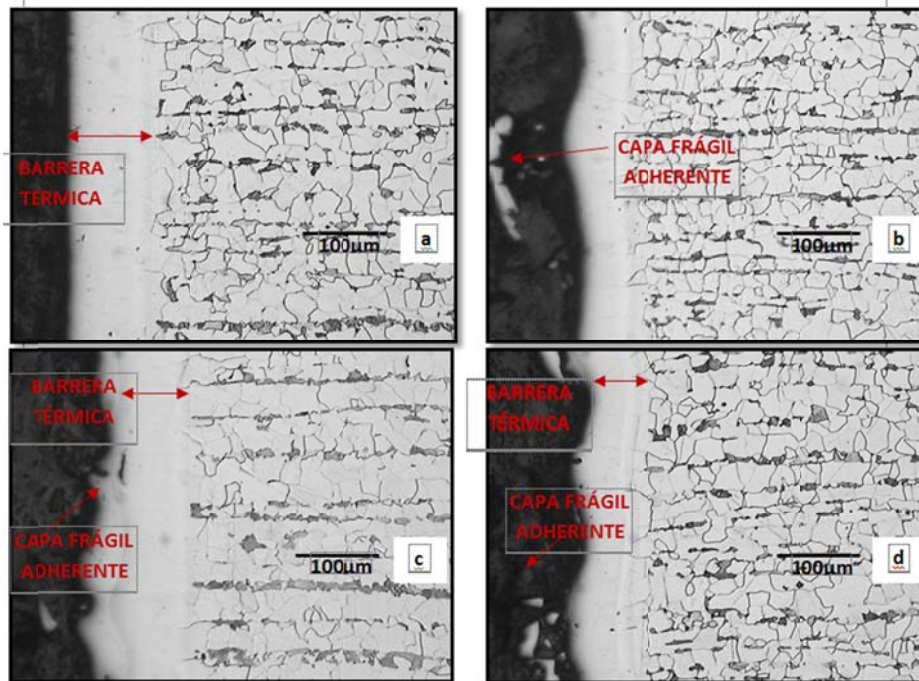
4.2.3 Temperatura: 900°C, tiempo: 8 horas.

Mezclas

- 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃
- 2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃
- 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃
- 4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃

Las probetas de acero 1020 cementadas a 900°C durante 8 horas presentaron una matriz ferrítica con perlita laminar y no hubo crecimiento del tamaño de grano. En la figura 28 (a) se observa que la barrera formada por la mezcla, 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃ fue homogénea con un espesor aproximado de 100µm, mientras en las micrografías (b), (c) y (d) se puede ver que las barreras formadas por las mezclas 2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃, 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y 4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃ fueron completamente irregulares con espesores aproximadamente entre 50-80µm y con capa adherente.

Figura 28. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 8 horas y con una Mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃, (c) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y (d) 4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃, 100X. Ataque químico Nital 2%



Fuente. Autores

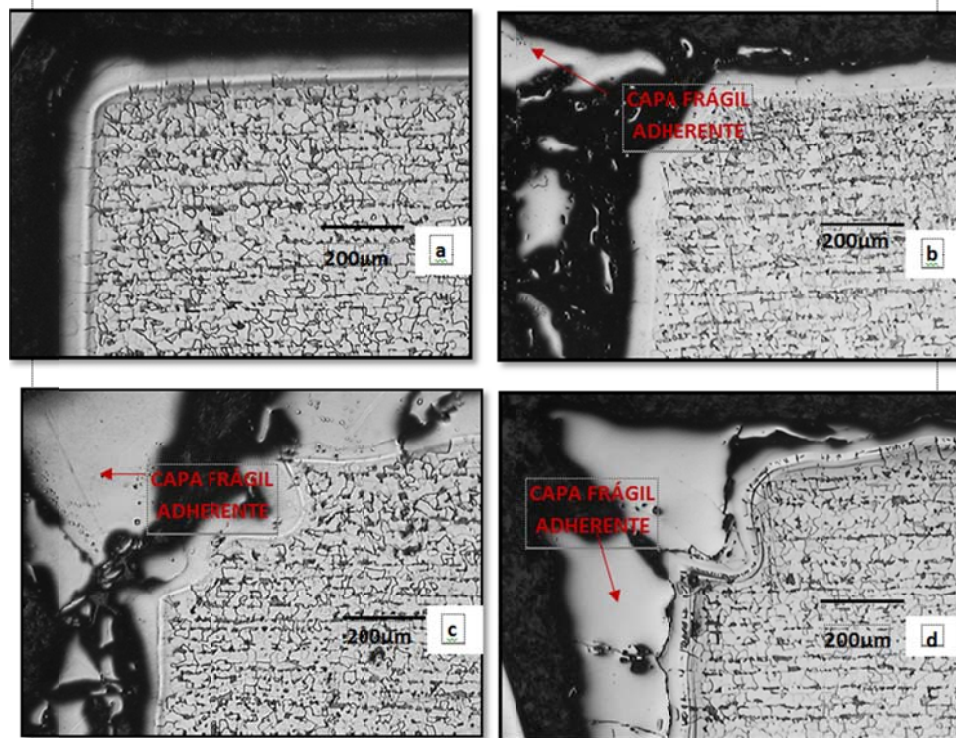
Después de analizar las barreras térmicas formadas por las diferentes mezclas bajo estas condiciones se puede decir que, como en las pruebas anteriores, tanto la concentración de aluminio como del activador (AlCl₃) en la mezcla influyen en la uniformidad de las barreras térmicas y en la capa frágil, debido a que la mezcla que contenían menores concentraciones de activador y aluminio presentó una barrera térmica homogénea, con bordes regulares, mayor espesor y sin presencia de la capa frágil adherente en comparación con las barreras formadas por las mezclas que contenían mayores concentraciones.

También es importante analizar como el tiempo interviene en la homogeneidad de las barreras ya que la misma mezcla que formó una barrera uniforme a un tiempo

de 8 horas de exposición, no lo hizo a un tiempo de 4 horas de exposición, posiblemente porque tiempos más largos dan más oportunidad para que todos los haluros de aluminio se depositen sobre el sustrato, y así ocurra la interdifusión en estado sólido entre el aluminio depositado y el metal base.

En la figura 29 se puede observar que la mezcla 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃ presentó una barrera homogénea con borde regular y definido, caso contrario con las mezclas 2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃, 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y 4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃ en donde las barreras no fueron uniformes y presentaron bordes irregulares.

Figura 29. Bordes de las barreras térmicas formadas en un acero 1020 cementado a 900°C, 8 horas y con una mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 2%Al - 5%AlCl₃ - 93%Al₂O₃, (c) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ y (d) 4%Al - 5%AlCl₃ - 91%Al₂O₃, 50X. Ataque químico Nital 2%.



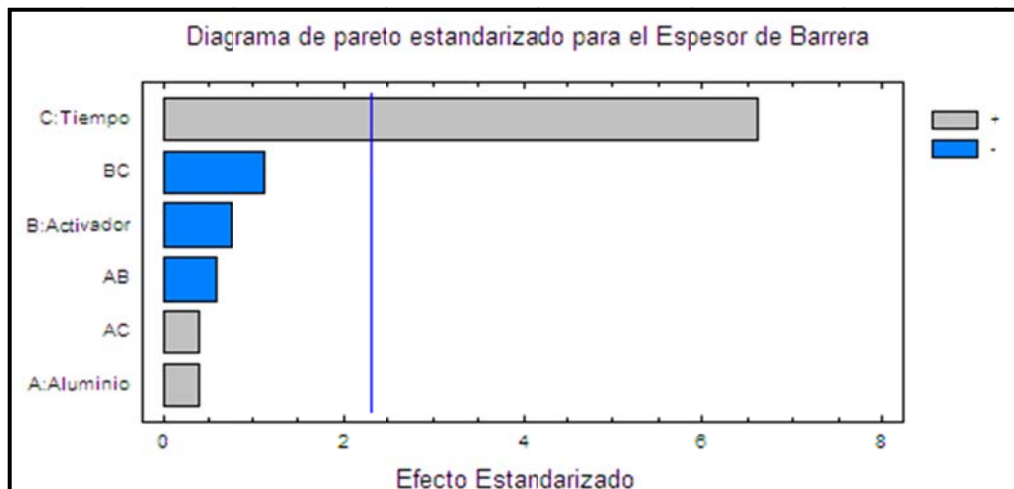
Fuente. Autores

4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Después de realizar las pruebas del diseño experimental se realizó un análisis estadístico, mediante el programa STATGRAFICS, con la finalidad de conocer la interacción de las variables (tiempo, % aluminio y % activador) sobre el espesor de la barrera.

En la figura 30 se muestra el diagrama de pareto, en donde se puede observar como el tiempo de exposición, la cantidad de Al y de activador en la mezcla influyen sobre el espesor de la barrera térmica de difusión formada en el proceso de cementación empacada, así mismo se puede ver que la variable que más influyó de forma positiva fue el tiempo, lo cual era de esperarse ya que como se presentó en los resultados a medida que se incrementaba el tiempo, el espesor de la barrera aumentaba. Por otra parte se observó como la cantidad de activador en la mezcla tuvo un efecto negativo sobre el espesor de la barrera, mientras que la cantidad de aluminio presenta un efecto positivo, sin embargo, con muy poca interacción.

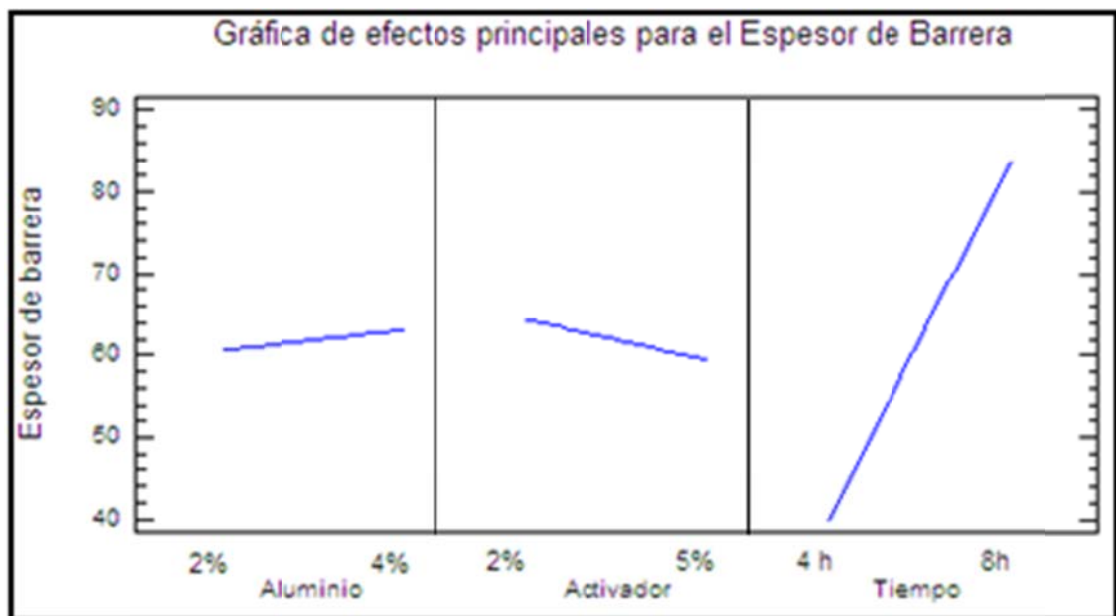
Figura 30. Análisis estadístico (Diagrama de pareto) de las variables evaluadas y su efecto sobre el espesor de la barrera.



Fuente. Autores

En la figura 31 se muestra el efecto principal de las variables mencionadas anteriormente sobre el espesor de la barrera, en donde se comprobó cómo el tiempo y la cantidad de aluminio tienen un efecto positivo, de acuerdo a su pendiente positiva, mientras que la cantidad de activador con pendiente negativa, tuvo un efecto adverso sobre el espesor de la barrera.

Figura 31. Gráfica de los efectos principales (tiempo de exposición, %aluminio, %activador) sobre el espesor de barrera.



Fuente. Autores

De acuerdo a lo anterior el tiempo y la cantidad de aluminio influyen de forma positiva sobre el espesor de la barrera, por lo tanto las pruebas finales se realizaron con un tiempo de 12 horas, manteniendo bajo el porcentaje de aluminio en la mezcla, ya que este último no presentó un gran efecto sobre el espesor de la barrera.

4.4 PRUEBAS FINALES

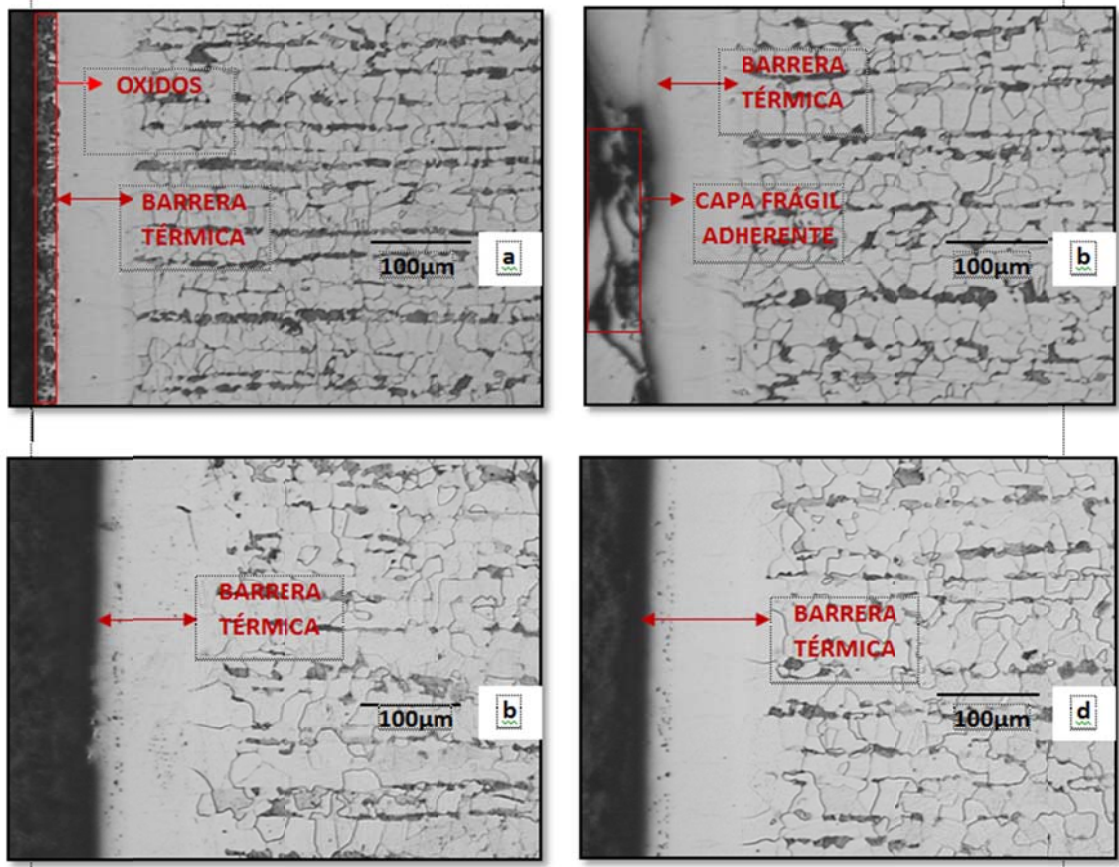
4.4.1 Temperatura: 900°C, tiempo: 12 horas.

Mezclas

- 2% Al-2% AlCl₃-96% Al₂O₃
- 4% Al-2% AlCl₃-94% Al₂O₃
- 3% Al-2% AlCl₃-95% Al₂O₃
- 3% Al-3% AlCl₃-94% Al₂O₃

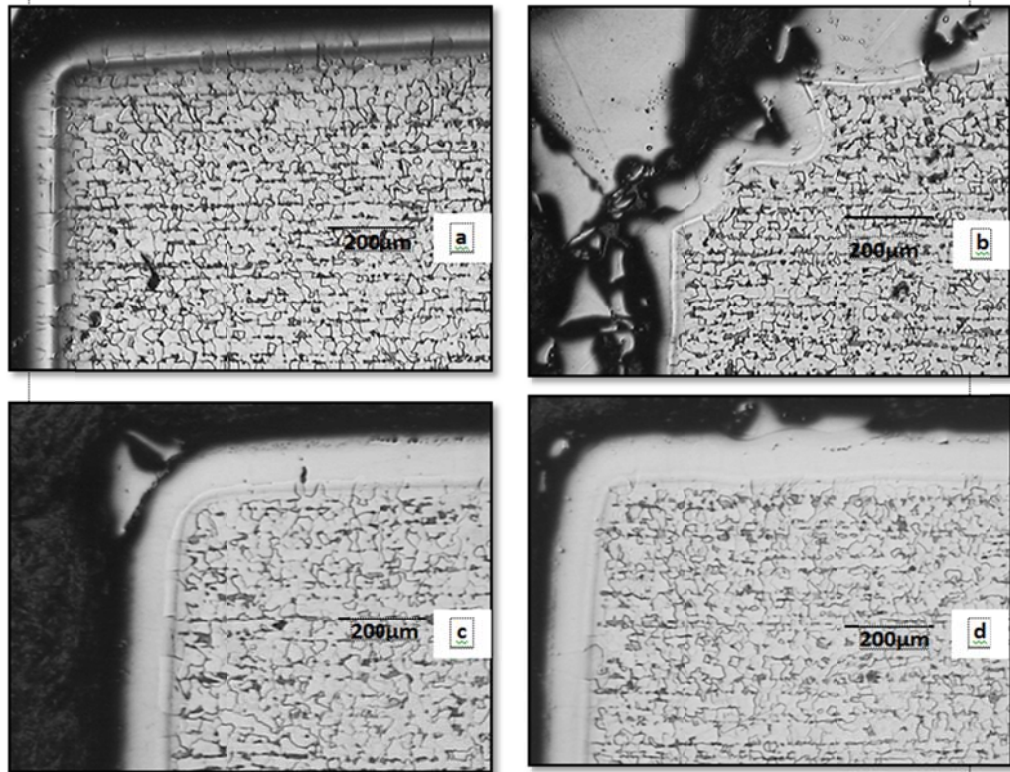
Las probetas ensayadas bajo estas condiciones mantuvieron su microestructura original con un tamaño de grano N° 7 (figura 32). Todas las mezclas formaron barreras uniformes de 120-130µm aproximadamente, con bordes regulares y definidos, además presentaron muy poca capa frágil adherida a la superficie de la barrera conservando así su geometría, a excepción de la mezcla 4% Al-2% AlCl₃-94% Al₂O₃, la cual presentó una barrera no homogénea, con bordes irregulares y capa adherente (figura 32 y 33). Adicionalmente en la barrera formada por la mezcla de 2% Al-2% AlCl₃-96% Al₂O₃ se presentó la formación de óxidos en la zona externa de la barrera como se muestra en la figura 32 (a).

Figura 32. Sección transversal de un acero 1020 cementado a 900°C, 12 horas y con una Mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ (c) 3%Al - 2%AlCl₃ - 95%Al₂O₃, y (d) 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃, 100X. Ataque químico Nital 2%.



Fuente. Autores

Figura 33. Bordes de las barreras térmicas formadas en un acero 1020 cementado a 900°C, 12 horas y con una Mezcla: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, (b) 4%Al - 2%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ (c) 3%Al - 2%AlCl₃ - 95%Al₂O₃, y (d) 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃, 50X. Ataque químico Nital 2%.



Fuente. Autores

Al observar las barreras formadas por las cuatro mezclas, es posible decir que las tres mezclas que contenían concentraciones bajas de aluminio y activador entre 2 y 3 %, bajo las condiciones ensayadas, formaron barreras homogéneas con buen espesor, además hubo poca capa adherida en comparación con la mezcla que contenía mayor concentración de Al (4%) y baja concentración de activador, indicando nuevamente la influencia de la concentración de reactivos sobre el aspecto de la barrera explicada anteriormente, en donde es importante que se mantenga una relación entre la concentración aluminio-activador entre 1-1.5. También se observó que al aumentar el tiempo de exposición aumenta el espesor de la barrera térmica en mezclas con bajos %Al y activador %AlCl₃, ya que la

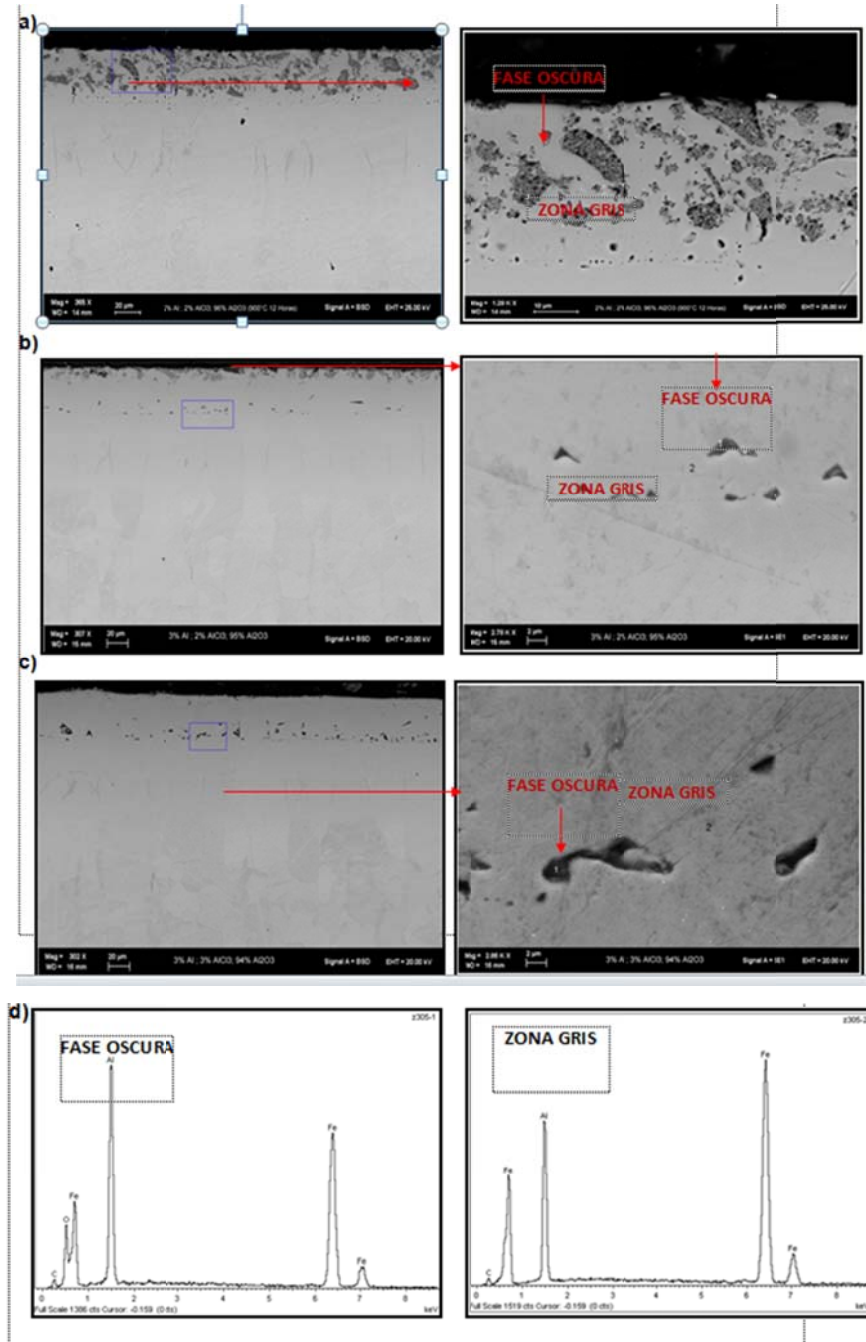
misma mezcla (2% Al-2% AlCl₃-96% Al₂O₃) que se utilizó en la prueba anterior a 8 horas formó una barrera con un espesor cerca de 100µm, en cambio a 12 horas formó una barrera con un espesor de aproximadamente 120-130µm.

Una diferencia que se presenta entre las barreras térmicas son los óxidos en la zona externa de la barrera formada por la mezcla 2%Al -2%AlCl₃ -96%Al₂O₃ lo cual pudo ocurrir por la presencia de una pequeña cantidad de oxígeno en el sistema y por las bajas concentraciones de los reactivos utilizados en esta mezcla, que favorecen la formación de estos óxidos en las condiciones trabajadas, en comparación con las demás mezclas.

4.4.1.1 Microscopía electrónica de barrido Sem-Edx. Las probetas cementadas con las mezclas: 2%Al – 2%AlCl₃ – 96%Al₂O₃, 3%Al – 2%AlCl₃ – 95%Al₂O₃ y 3%Al – 3%AlCl₃ – 94%Al₂O₃, a 900°C y 12 horas, fueron sometidas a un análisis de SEM-EDX en el ICP, con la finalidad de observar la morfología que presenta la barrera y la variación de concentración de aluminio desde el borde de la barrera hasta la interfase barrera – metal base. Para ello se realizó un corte transversal a las probetas aluminizadas.

En la figura 34 se puede observar el estado general de las barreras, las cuales fueron compactas, homogéneas y sin evidencia de daños; con un espesor de 120-130 µm aproximadamente. La fase oscura que se observa en las barreras son óxidos, ya que se identificó la presencia de Al, Fe y O sobre dicha zona, exhibiendo una mayor cantidad la barrera térmica cementada con la mezcla 2%Al – 2%AlCl₃ – 96%Al₂O₃, mientras que en la zona gris el espectro muestra solo Al y Fe (ver figura 34d). Más adelante se comprueba por medio del DRX que estos óxidos son del tipo Al₂O₃.

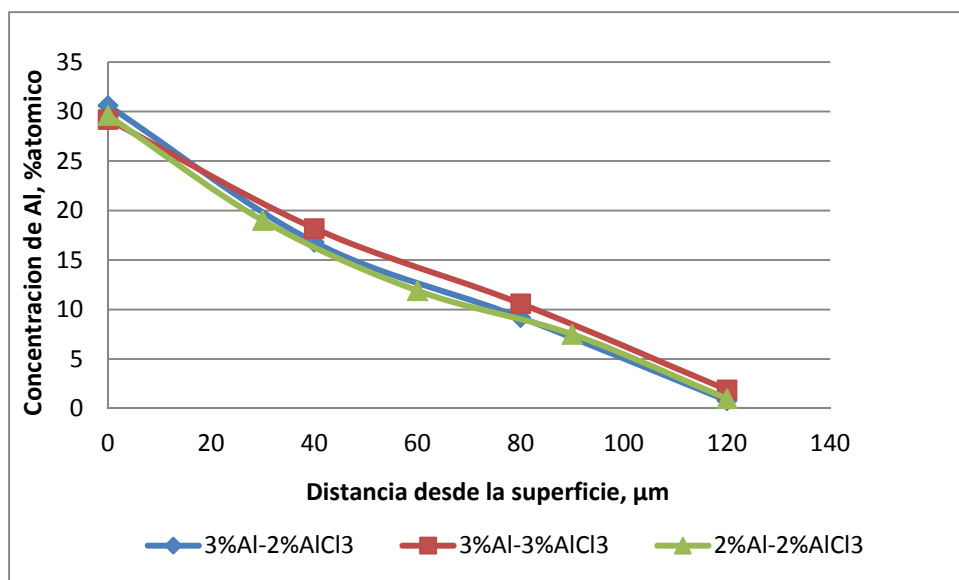
Figura 34. Aspecto general y su correspondiente espectro de la barrera formada de un acero AISI-SAE 1020 aluminizado a 900°C, 12 horas con un mezcla de: (a) 2%Al – 2%AlCl₃ – 96%Al₂O₃, (b) 3%Al – 2%AlCl₃ – 95%Al₂O₃, (c) 3%Al – 3%AlCl₃ – 94%Al₂O₃ y (d) espectros de la zona oscura y zona clara respectivamente.



Fuente: Autores

En la probeta cementada con la mezcla 2%Al – 2%AlCl₃ – 96%Al₂O₃ se obtuvo en el borde de la barrera una concentración de aluminio del orden del 29.6%, mientras que en las probetas cementadas con las mezclas 3%Al – 2%AlCl₃ – 95%Al₂O₃ y 3%Al – 3%AlCl₃ – 94%Al₂O₃ se obtuvieron concentraciones del orden de 30.6% y 29.2% respectivamente. La figura 35 muestra de manera gráfica los perfiles de concentración de Al obtenidos en las barreras térmicas, en donde se observó un comportamiento similar a pesar que las composiciones de las mezclas fueran diferentes, en el cual la concentración de Al disminuyó desde el borde de la barrera hasta la interfase barrera-metal base. Adicionalmente bajo las condiciones a las cuales se realizó el proceso de cementación empacada y del porcentaje atómico de aluminio en la barrera, es posible la formación de fases cristalinas tales como FeAl y Fe₃Al según el diagrama hierro-aluminio (ver figura 10).

Figura 35. Perfiles de concentración de Al en la barrera térmica de las probetas de acero 1020 aluminizado con las mezcla: 2%Al – 2%AlCl₃ – 96%Al₂O₃, 3%Al – 2%AlCl₃ – 95%Al₂O₃ y 3%Al – 3%AlCl₃ – 94%Al₂O₃ a 900°C y 12 horas.

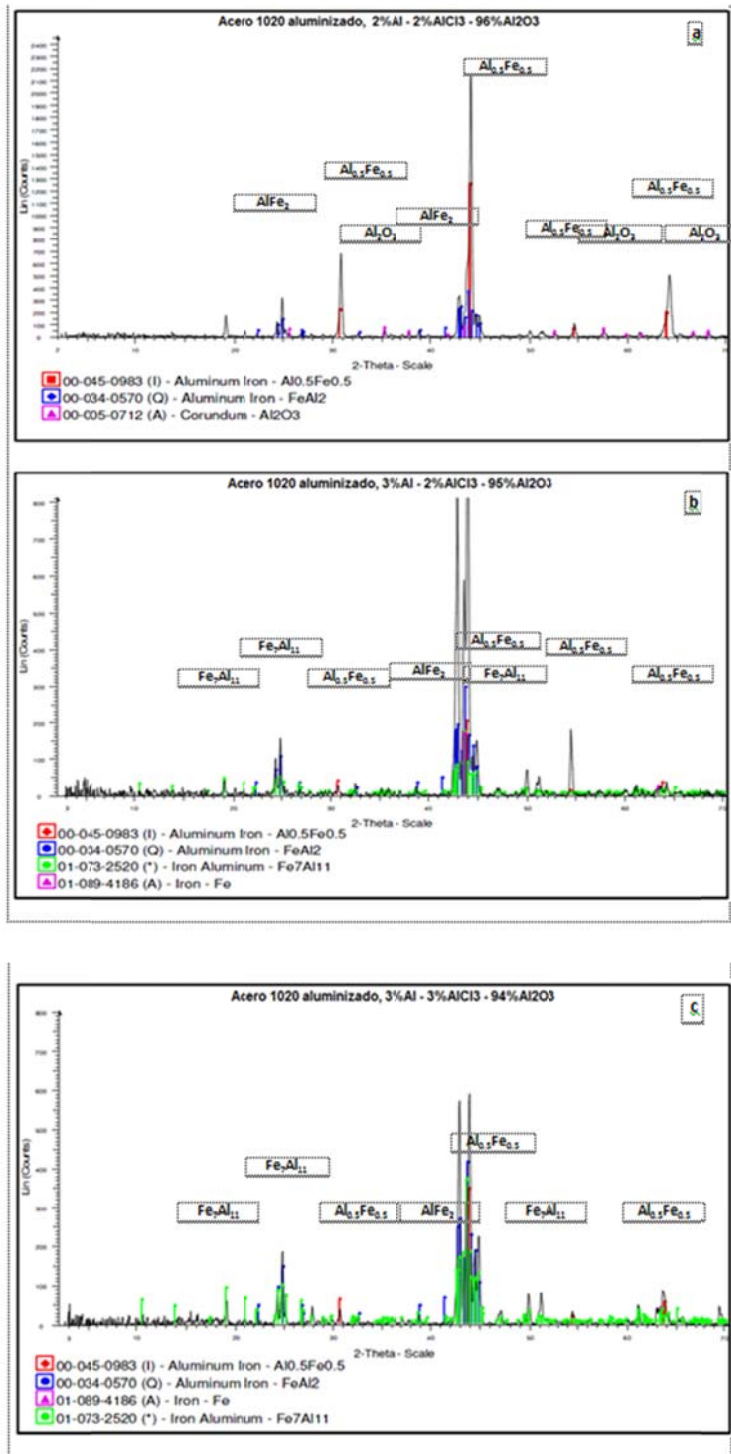


4.4.1.2 Difracción De Rayos X (Drx). Con el propósito de identificar las fases cristalinas presentes en la barrera térmica de las probetas cementadas con las

mezclas: 2%Al – 2%AlCl₃ – 96%Al₂O₃, 3%Al – 2%AlCl₃ – 95%Al₂O₃ y 3%Al – 3%AlCl₃ – 94%Al₂O₃ a 900°C y 12 horas, se realizó un análisis de difracción de rayos X (DRX).

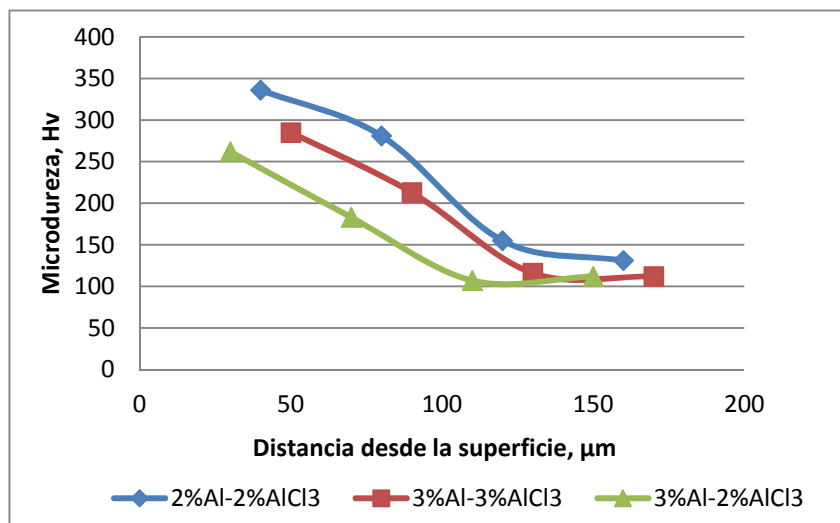
En la figura 36 se puede observar que las probetas aluminizadas con las tres mezclas presentaron estructuras cristalinas en común similares a la fase Aluminio-Hierro tipo Al_{0.5}Fe_{0.5}, FeAl₂ y Fe. Además de estas fases, en las probetas cementadas con las mezclas 3%Al – 2%AlCl₃ – 95%Al₂O₃ y 3%Al – 3%AlCl₃ – 94%Al₂O₃ se determinó la presencia de una fase Fe₇Al₁₁, lo cual puede ser posible debido a que estas mezclas contenían una mayor concentración de aluminio. Adicionalmente en la probeta cementada con la mezcla 2%Al – 2%AlCl₃ – 96%Al₂O₃ se identificó la presencia de óxido de aluminio tipo Corindón, Al₂O₃ el cual presenta reflexiones de baja intensidad, esto también se puede corroborar con el análisis SEM (figura 34a), indicando así que probablemente tanto a bajas concentraciones de aluminio como de activador favorecen más rápido la formación de este tipo de óxido bajo las condiciones trabajadas, (ver la figura 36a).

FIGURA 36. DRX de un acero AISI-SAE 1020 aluminizado con las mezcla: (a) 2%Al – 2%AlCl₃ – 96%Al₂O₃, (b) 3%Al – 2%AlCl₃ – 95%Al₂O₃ y (c) 3%Al – 3%AlCl₃ – 94%Al₂O₃ a 900°C y 12 horas.



4.4.1.3 Microdureza Vickers – Mhv (Microindentation Hardness Vickers). En la gráfica 37 se puede observar el perfil de microdureza de la barrera térmica desde el borde hasta la interfase barrera – metal base, para un acero AISI-SAE 1020 cementado con las mezclas: 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, 3%Al - 2%AlCl₃ - 95%Al₂O₃ y 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ a 900°C y 12 horas respectivamente.

Figura 37. Microdureza vickers de un acero AISI-SAE 1020 aluminizado con las mezclas: 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, 3%Al - 2%AlCl₃ - 95%Al₂O₃ y 3%Al - 3%AlCl₃ - 94%Al₂O₃ a 900°C y 12 horas.



La barrera formada por la mezcla 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃ reportó los valores más altos de microdureza en comparación con las demás mezclas, en donde el valor más alto (336 Hv) se determinó en el borde, el cual disminuye a medida que se acerca a la interfase barrera- metal base, hasta un valor aproximado de 120 Hv, el cual es muy similar a los datos obtenidos de microdureza con las otras mezclas en la misma zona de la barrera.

Es importante resaltar que el valor de 336 Hv en el borde de la barrera formada por la mezcla 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃ se debe a que en esta zona se presentó

la mayor cantidad de óxidos de aluminio, los cuales no fueron tan evidentes en las otras barreras, como se observó en el SEM (figura 34) y DRX (figura 36).

4.5 SELECCIÓN DE LA MEZCLA

Con base en los resultados de SEM-EDX, DRX y microdureza, la barrera térmica formada con la mezcla 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃ a 900°C, 12 horas fue la escogida para realizar los ensayos de corrosión debido a:

- Espesor ($\approx 130 \mu\text{m}$) y porcentaje de Al ($\approx 30\%$) en la barrera requerido por la norma ASTM B-875.[11]
- Barrera homogénea, compacta con poca adherencia de capa frágil en la superficie de la barrera.
- Mayor cantidad de óxidos de aluminio tipo corindón en el borde de la barrera, el cual se caracteriza por ser resistente en los procesos de corrosión a alta temperatura.[6]
- Formación de estructuras cristalinas de hierro-aluminio de tipo Fe_{0.5}Al_{0.5}, las cuales se caracterizan por tener una elevada tenacidad, además no se encontró la fase Fe₇Al₁₁ como se observó en las barreras utilizando las otras mezclas, ya que este compuesto intermetálico rico en aluminio presenta una mayor fragilidad.[6]
- Valores altos de microdureza en la barrera (336Hv).
- Menor cantidad de reactivos (2%Al y 2%AlCl₃), mayor economía del proceso.

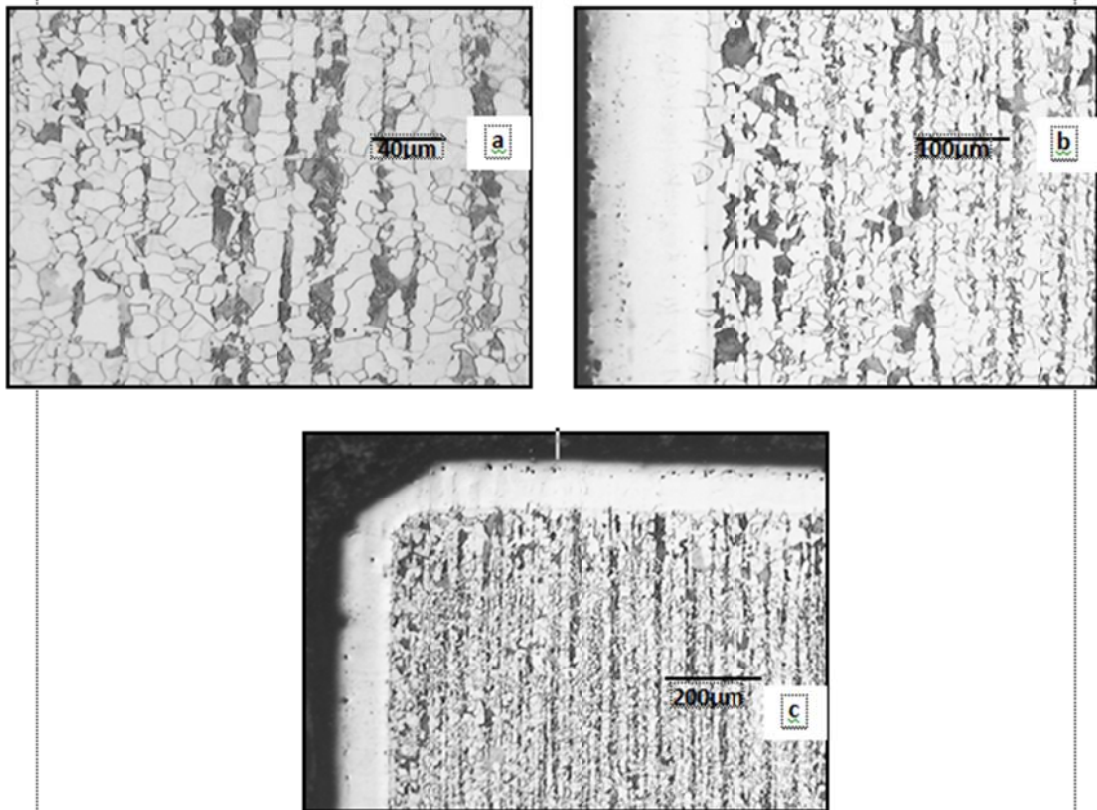
4.6 CEMENTACIÓN EMPACADA EN CUPONES

Todos los cupones cementados con la mezcla escogida 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃ a 900°C, 12 horas, presentaron una microestructura de matriz ferrita-perlita laminar con granos equiaxiales y sin variación del tamaño de grano. Las

barreras térmicas obtenidas fueron uniformes y compactas con formación de óxidos en la zona externa de la barrera, así mismo con bordes regulares y con un espesor entre 120-130 μm aproximadamente. Para este análisis metalográfico se tomó un cupón de forma al azar y se realizó un corte transversal, ver figura 38.

El aspecto superficial de los cupones fue homogéneo de color plateado y sin poros; se conservaron las dimensiones originales del material y la formación de la capa frágil fue mínima, ver figura 39.

Figura 38. Sección transversal de un cupón AISI-SAE 1020 cementado con una Mezcla: 2% Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, a 900°C y 12 horas. (a) Matriz ferrítica-perlita laminar. 200X. (b) Barrera térmica. 100X. (c) Borde-barrera térmica. 50X. Ataque químico Nital 2%.



Fuente. Autores

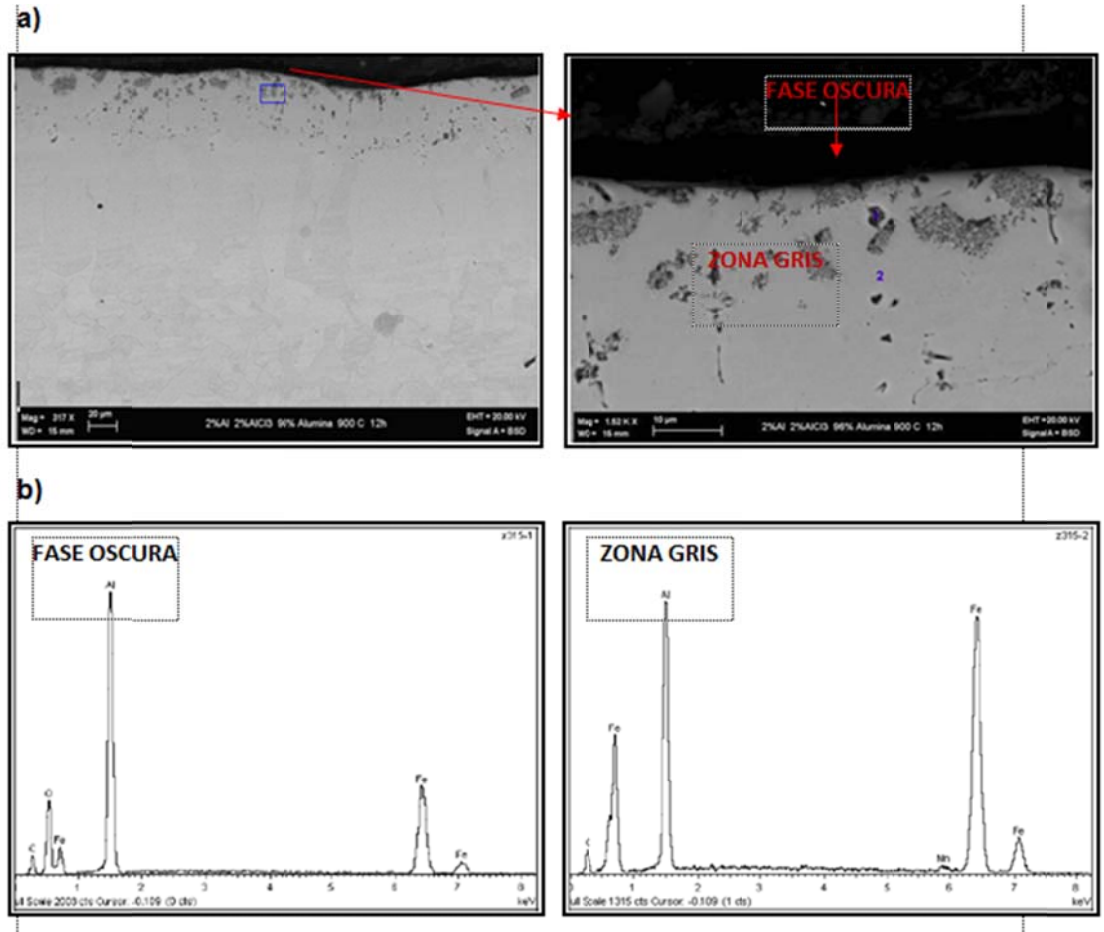
Figura 39. Aspecto superficial de un cupón AISI-SAE 1020 cementado a 900°C, 12 horas y con una Mezcla: 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃.



Fuente. Autores

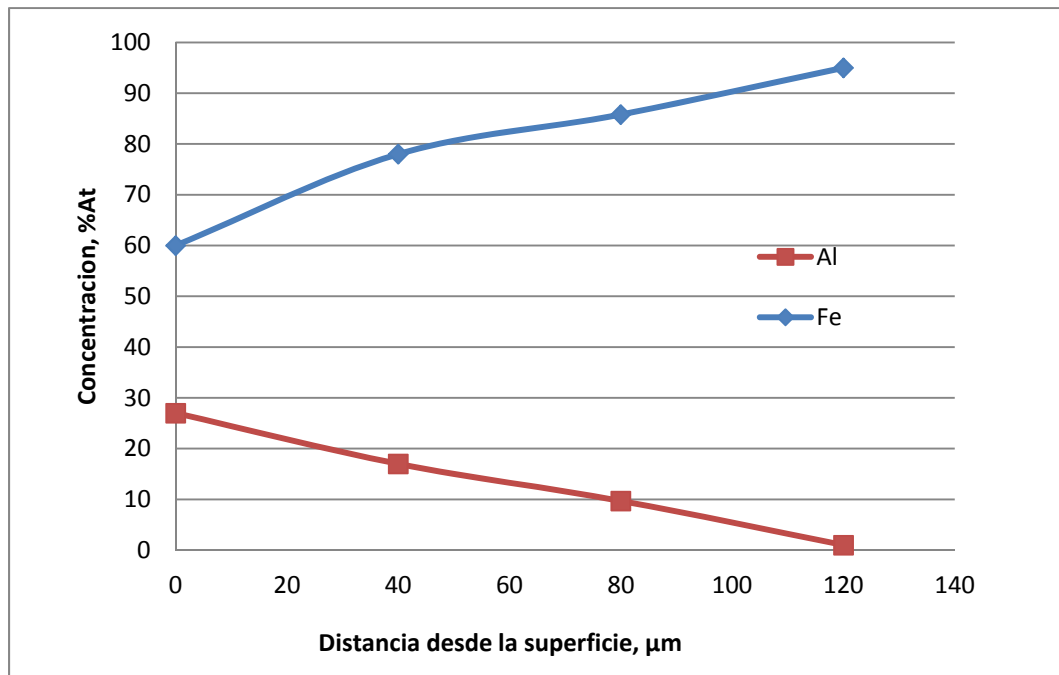
4.6.1 Microscopía electrónica de barrido del cupón cementado Sem-Edx. En la figura 40 se puede observar el estado general de la barrera, la cual fue homogénea, compacta con un espesor de capa de 130 μm aproximadamente. La fase oscura que se observa en el borde de la barrera son óxidos, con un contenido de oxígeno de 6% de acuerdo al espectro tomado sobre dicha zona, mientras en la zona gris se identificó solo la presencia de Al y Fe, ver figura 40b. Por otra parte se obtuvo en el borde de la barrera una concentración de aluminio cercano al orden de 30%, la cual decrece a medida que se acerca a la zona de interfase barrera- metal base, caso contrario ocurre con el hierro, en donde comienza con una concentración de 60% en el borde de la barrera y aumenta hasta la zona de interfase, ver figura 41.

Figura 40. Aspecto general de la barrera formada sobre un cupón de acero AISI-SAE 1020 aluminizado a 900°C, 12 horas con un mezcla de: (a) 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃ y (b) espectros de la zona gris y fase oscura respectivamente.



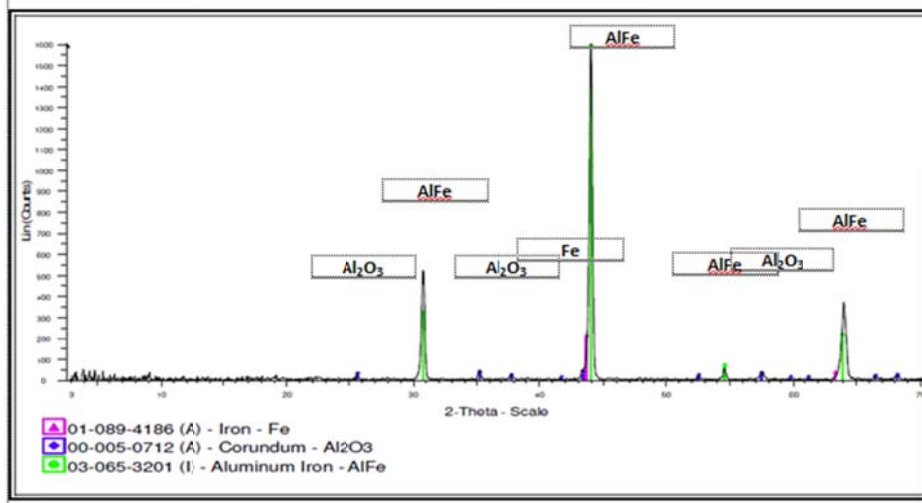
Fuente: Autores

Figura 41. Perfiles de concentración de Al y Fe en la barrera térmica del cupón de acero 1020 aluminizado con la mezcla: 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, a 900°C y 12 horas.



4.6.2 difracción de rayos X (DRX) del cupón cementado. Las fases que se identificaron en el cupón cementado fueron estructuras cristalinas similares a la fase hierro aluminio de tipo FeAl. Así mismo se identificó la presencia de óxido de aluminio tipo Corindón, Al₂O₃, el cual presenta reflexiones de baja intensidad, ver en la figura 42.

FIGURA 42. DRX de un cupón de acero AISI-SAE 1020 aluminizado con la mezcla: 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃ a 900°C y 12 horas.

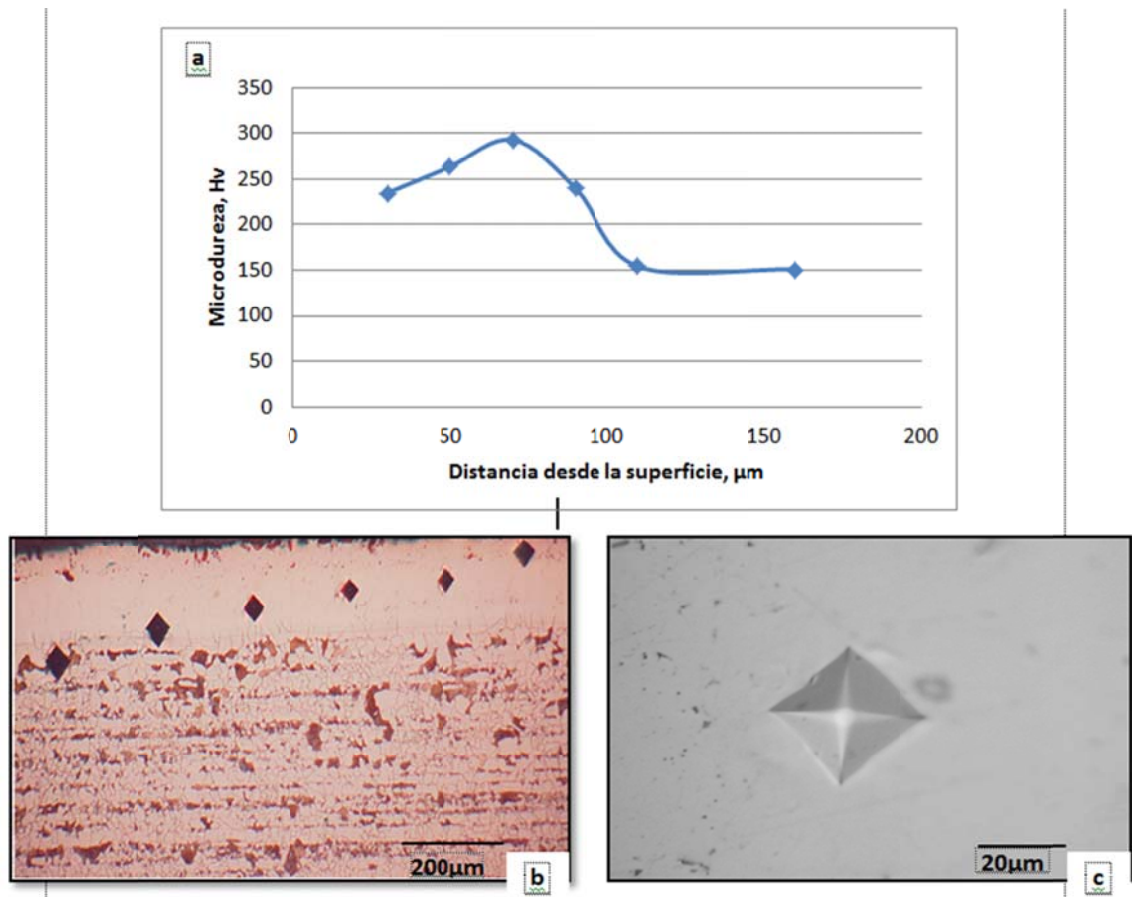


Después de analizar las fases presentadas en el cupón cementado, es importante decir que son las fases requeridas para los propósitos de este proyecto, ya que el compuesto intermetálico FeAl se caracteriza por tener una elevada tenacidad y una alta resistencia a la oxidación y a la corrosión; además el óxido de aluminio es de tipo corindón el cual se define como un óxido con buenas propiedades protectoras, debido a su estabilidad termodinámica y a su lenta velocidad de crecimiento [6]. Cabe notar que no se presentó el compuesto intermetálico FeAl₂ como se había determinado en los anteriores DRX, esto favorece la durabilidad del material, debido a que dicha fase se caracteriza por ser frágil.

4.6.3 Microdureza Vickers–Mhv del cupón cementado. En la gráfica 43 (a), se puede observar el perfil de microdureza de la barrera térmica desde el borde hasta la interfase barrera – metal base, para el cupón de acero AISI-SAE1020 cementado. La microdureza comienza a aumentar desde el borde, con valores alrededor de 250 Hv, hasta alcanzar un valor máximo de 293 Hv aproximadamente a 70µm desde borde; probablemente, debido a la presencia de óxidos de aluminio en esta zona, ya que el proceso de crecimiento de la capa del

Al_2O_3 está controlado por la difusión de los cationes metálicos desde dentro hacia afuera a través de los límites de grano. [6]. Posteriormente la microdureza disminuye a medida que se acerca a la interfase barrera-metal base hasta llegar a valores cercanos de 150Hv. Esto también se puede observar en la figura 43 (b), en donde las indentaciones con mayor dureza, es decir las más pequeñas se encuentran cerca de la mitad de la barrera. Adicionalmente en la figura 43 (c), se muestra la indentación que presentó mayor dureza, en donde no se observa ningún tipo de fractura o grieta cerca de la huella.

Figura 43. (a) Microdureza Vickers de un acero AISI-SAE 1020 aluminizado con la mezcla: 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, a 900°C y 12 horas. (b) Perfil de indentaciones 50X (c) Identación que presenta mayor microdureza. 500X



Fuente. Autores.

4.7 ENSAYOS DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

4.7.1 Titulación Potenciométrica. Este procedimiento se realizó con el fin de determinar el número ácido del medio corrosivo utilizado y fue desarrollado por en el Instituto Colombiano del Petróleo bajo la norma ASTM D 664 [17], ver tabla 3.

Tabla 3. Número de ácido del medio corrosivo (TAN).

Componente	Unidades	Resultado
Mezcla (Ácidos nafténicos y aceite mineral)	mg KOH/g	10,286

Fuente. Instituto Colombiano del Petróleo-ICP

4.7.2 Cálculo de la velocidad de corrosión. La velocidad de corrosión se determinó aplicando los procedimientos de las normas ASTM G1 (Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens) [12], ASTM G31-72 Reapproved 2004 (Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals) [13], las cuales proporcionan la fórmula para calcular la velocidad de corrosión:

$$V_{\text{corr}} = (K * W) / (A * t * \rho) \quad (10)$$

Donde,

K: Constante

W: Pérdida de masa de la probeta en gramos [g]

A: Superficie de la probeta [cm²]

T: Tiempo de exposición en horas [h]

P: Densidad en [g/cm³]

Como se mencionó en la metodología la densidad de los cupones se determinó mediante el método del picnómetro según la norma ASTM D854 [18] teniendo en cuenta que la barrera formada es compacta y no porosa. A continuación en la

tabla 4 se muestra los valores de densidad para un acero con y sin barrera térmica, así mismo se puede observar como la densidad del acero sin barrera térmica es similar a la registrada por la norma ASTM G1 [12], lo que indica que el método del picnómetro puede ser adecuado para determinar la densidad aproximada de los cupones cementados.

Es importante destacar que la densidad del acero cementado fue menor que la densidad del acero sin cementar, ya que durante el proceso de difusión parte del hierro que se encuentra en el sustrato migra hacia la interfase para formar los compuestos intermetálicos; como se muestra en la figura 7.

Tabla 4. Densidad del blanco y del acero cementado

DENSIDAD (g/cm ³)		
BLANCO		ACERO CEMENTADO
Método del Picnómetro norma ASTM D854 [25]	Según la norma ASTM G1 [9]	Método del Picnómetro norma ASTM D854 [25]
7.84	7.86	7.58

Fuente. Autores.

La velocidad de corrosión que se reportó fueron en unidades de milipulgadas por año (mpy), milímetros por año (mm/y) y gramos por metro cuadrado por hora (g/m².h). Con base en la norma ASTM G31 [13] se establece el valor de la constante K, que constituye un dato fundamental para el análisis. La tabla 5 muestra las unidades y las constantes utilizadas.

Tabla 5. Unidades y constantes para calcular la velocidad de corrosión.

Unidades de velocidad de corrosión utilizadas	Constantes (K)
Milipulgadas por año (mpy)	3,45 x 10 ⁶
Milímetros por año (mm/y)	8,76 x 10 ⁴
Gramos por metro cuadrado por hora (g/m ² .h)	1 x 10 ⁴ *D

Fuente: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. (ASTM G1). [12]

Se realizaron dos ensayos de corrosión por ácidos nafténicos en un autoclave dinámico bajo las siguientes condiciones: 280°C, 48 horas, 200 psi y 600 rpm. Cada ensayo consistió en la inmersión de un blanco (acero sin cementar) y dos cupones cementados.

A continuación se detalla los datos para el cálculo de las velocidades de corrosión, tabla 6 y 7.

Tabla 6. Resultados obtenidos por la técnica de gravimetría discontinua.

Ensayo	Cupón	Masa inicial	Masa final	Pérdida de masa (g)	Área (cm ²)
1	Blanco	33,6829	33,2905	0,3924	29,8462
	1	34,0814	34,0753	0,0061	30,8065
	2	34,0608	34,0519	0,0089	30,7918
2	Blanco	33,4592	33,0105	0,4487	30,0703
	1	34,0131	34,0053	0,0078	30,5925
	2	34,1901	34,1818	0,0083	31,1535

Fuente. Autores

Tabla 7. Velocidad de corrosión de los cupones ensayados.

Ensayo	Cupón	Velocidad de corrosión (mpy)	Velocidad de corrosión (mm/y)	Velocidad de corrosión [g/m ² .h]
1	Blanco	120,2251	3,0527	2,7390
	1	1,8773	0,0477	0,0413
	2	2,7403	0,0696	0,0602
2	Blanco	136,4500	3,4646	3,1087
	1	2,4173	0,0614	0,0531
	2	2,5259	0,0641	0,0555

Fuente. Autores.

Tabla 8. Velocidad promedio de corrosión de los cupones ensayados.

VELOCIDAD PROMEDIO DE CORROSIÓN			
Cupón	mpy	mm/y	g/m ² .h
Blancos	128,3376 ±8.1124	3,2587 ±0.2060	2,9239 ±0.1848
Cementados	2,3902 ±0.3181	0,0607 ±0.0081	0,0525 ±0.0070

Fuente. Autores

De acuerdo a los resultados de la velocidad promedio de corrosión en la tabla 8, se determinó la eficiencia de protección de la barrera térmica para las diferentes unidades de velocidad de corrosión, ver tabla 9, utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{Eficiencia} = (V_{\text{corr Blanco}} - V_{\text{corr Cementado}}) * 100 / V_{\text{corr Blanco}} \quad (11)$$

Tabla 9. Eficiencia de protección de la barrera térmica frente a la corrosión por ácidos nafténicos.

%EFICIENCIA		
mpy	mm/y	g/m ² .h
98,14	98,14	98,20

Fuente. Autores

De acuerdo con los datos obtenidos de la velocidad de corrosión el acero cementado presentó una notable disminución en la corrosión para las condiciones experimentales en comparación con el blanco. También en la tabla 9 se puede ver que la eficiencia de protección de la barrera térmica frente a la corrosión por ácidos nafténicos fue muy alta y por lo tanto, hace que este tipo de tratamiento superficial sobre el acero AISI-SAE 1020 sea una posible opción para mitigar la corrosión por ácidos nafténicos bajo las condiciones ensayadas. Así mismo según los criterios de velocidad de corrosión, ver tabla 10, el acero cementado reportó una velocidad de corrosión leve, mientras el acero sin cementar (blanco) tuvo una velocidad de corrosión severa.

Tabla 10. Criterios de la velocidad de corrosión. [23]

	Baja	0 – 1 mpy
	Leve	1 – 4.9 mpy
	Moderada	5 – 10 mpy
	Severa	10 < mpy

Fuente. NACE RP 775

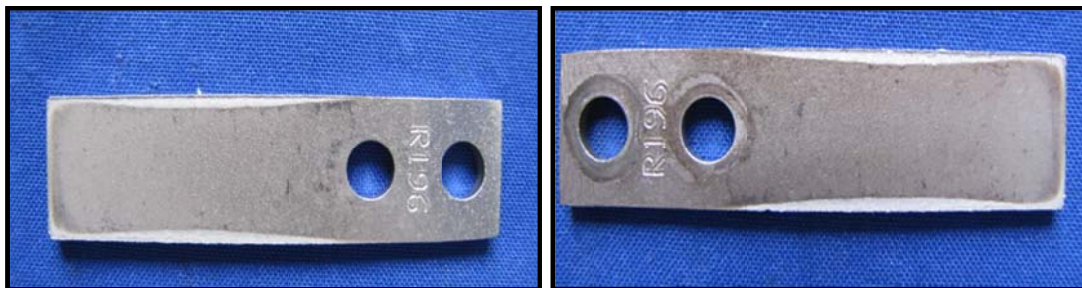
4.7.3 Aspecto superficial, microestructural y morfológico de la barrera térmica de difusión. Para desarrollar el análisis de la superficie de los cupones por inspección visual, una vez finalizado el ensayo de corrosión, fue necesario realizar el procedimiento adecuado de limpieza mencionado en la metodología, para la obtención de una probeta libre de contaminantes y productos de corrosión. Posteriormente, se emplearon otras herramientas como microscopio óptico, SEM-EDX y DRX, que permitieron evaluar la microestructura, morfología y composición de los cupones cementados respectivamente.

La apariencia de los cupones con y sin barrera térmica antes y después de la exposición del agente corrosivo, no evidenció cambios notables en la morfología de la superficie metálica, solamente un cambio leve en la coloración y una variación uniforme en las dimensiones de las probetas. Por lo tanto el posible daño presente en los cupones después del ensayo de corrosión teniendo en cuenta la pérdida de masa, fue corrosión generalizada para toda la superficie. La apariencia superficial con y sin barrera térmica se puede observar en las figuras 44 y 45 respectivamente.

Figura 44. Acero AISI-SAE 1020 aluminizado.

A) Sin exponer

B) Expuesto



Fuente. Autores

Figura 45. Acero AISI-SAE 1020.

A) Sin exponer



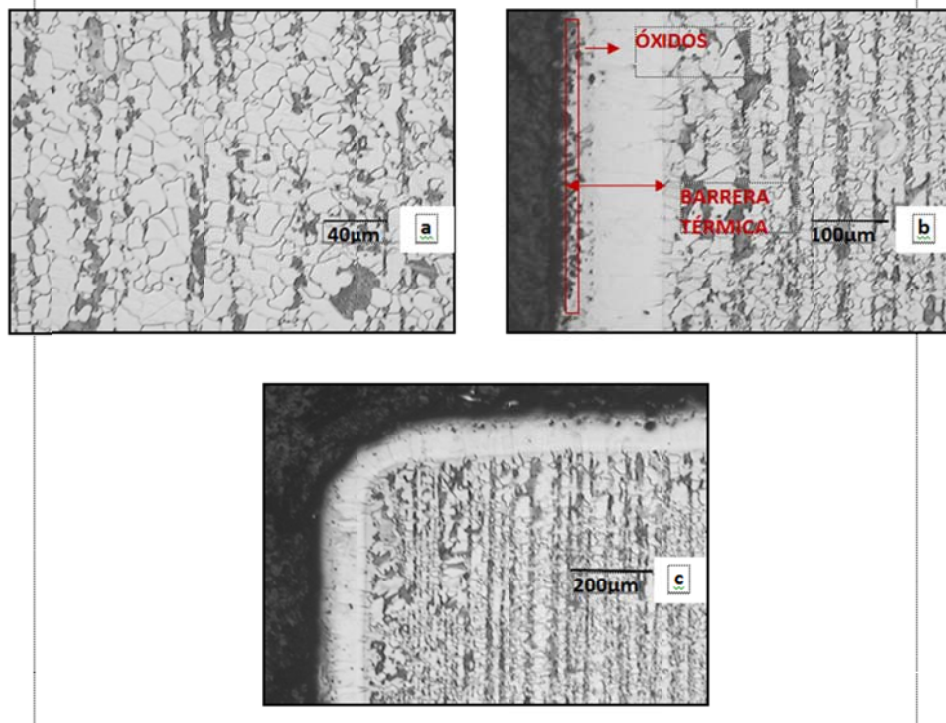
B) Expuesto



Fuente. Autores

La microestructura del acero cementado después del ensayo de corrosión no cambió y consistió de una matriz ferrita-perlita laminar con granos equiaxiales y sin variación del tamaño del grano. La barrera térmica fue similar a la obtenida del acero cementado antes del ensayo de corrosión, donde también presentó un espesor de 130 μm aproximadamente y los óxidos de aluminio formados en la zona externa de la barrera se conservaron. Adicionalmente se puede observar que no hubo ningún tipo de daño localizado tal como picado, lo cual confirma que la corrosión fue general, ver figura 46.

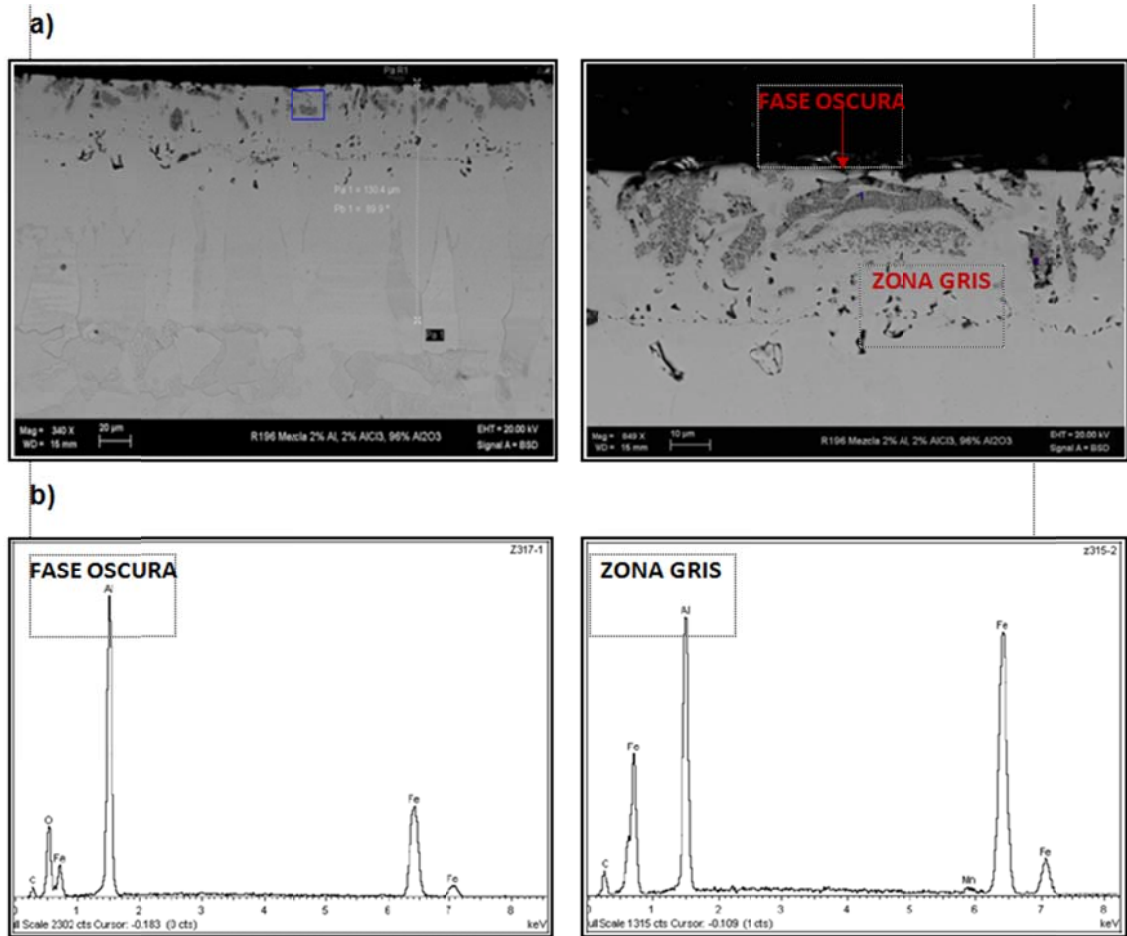
Figura 46. Sección transversal de un cupón AISI-SAE 1020 cementado después del ensayo de corrosión (a) Matriz ferrítica-perlita laminar. 200X. (b) Barrera térmica. 100X. (c) Borde-barrera térmica 50X. Ataque químico Nital 2%.



Fuente. Autores

4.7.3.1 Microscopía electrónica de barrido del cupón cementado después del ensayo de corrosión Sem-Edx. En la figura 47 se puede observar el estado general de la barrera después del ensayo de corrosión, en donde se confirma que la morfología de la barrera se conservó, manteniendo su homogeneidad, compactación y espesor de capa.

Figura 47. (a) Aspecto general de la barrera formada sobre un cupón de acero AISI-SAE 1020 aluminizado después ensayo de corrosión y (b) espectros de la zona gris y fase oscura respectivamente.



Fuente: Autores

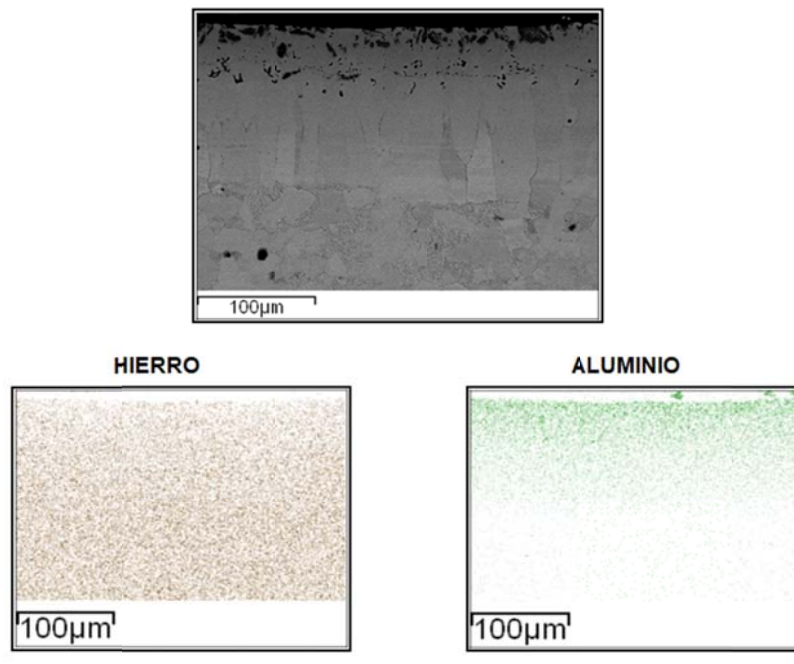
La fase oscura que se observa en el borde de la barrera son óxidos con un contenido de oxígeno de 11% de acuerdo al espectro tomados sobre dicha zona, mientras en la zona gris solo se identificó Al y Fe. Por otra parte se obtuvo en el borde de la barrera una concentración de aluminio cercano al orden de 30%, la cual decrece a medida que se acerca a la zona de interfase barrera- metal base, caso contrario ocurre con el hierro, en donde comienza con una concentración de 52% en el borde de la barrera y aumenta hasta la zona de interfase, ver figura 48.

Figura 48. Perfiles de concentración de Al y Fe en la barrera térmica del cupón de acero 1020 aluminizado después del ensayo de corrosión.



De acuerdo al mapeo realizado en la figura 49, se puede observar que la distribución del hierro a través de la barrera y del sustrato es uniforme, mientras el aluminio se concentra con mayor intensidad en la barrera y decrece a medida que se acerca a la interfase barrera-metal base.

Figura 49. Mapeo barrera-sustrato después del ensayo de corrosión.

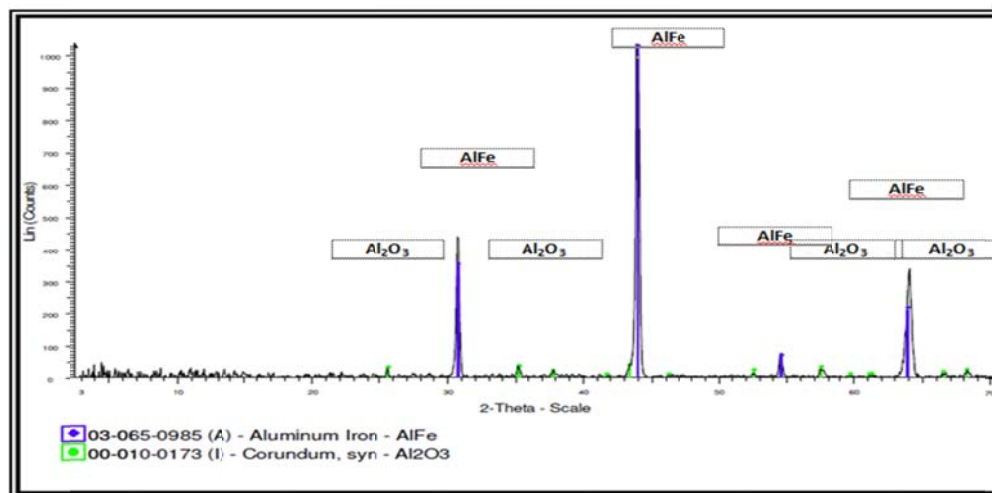


Fuente: Autores

4.7.3.2 Difracción de rayos X (Drx) en el cupón cementado después del ensayo de corrosión. Después del ensayo de corrosión en la superficie del cupón cementado se identificó una fase con estructura similar a la fase Aluminio-Hierro tipo AlFe y también la presencia de óxido de aluminio tipo Corindón Al_2O_3 el cual presentó reflexiones de baja intensidad, ver figura 50.

A partir de lo anterior, se puede decir que las fases presentes en la barrera térmica se conservaron antes y después del ensayo de corrosión, lo que implica que no hubo la formación de otros compuestos intermetálico frágiles, los cuales pudieran afectar las propiedades de la barrera. Por lo tanto el Al_2O_3 como el compuesto intermetálico AlFe juegan un papel importante en la corrosión por ácidos nafténicos, ya que impiden el contacto directo entre el metal base y el medio corrosivo.

Figura 50. DRX después del ensayo de corrosión de un cupón de acero AISI-SAE 1020 aluminizado.

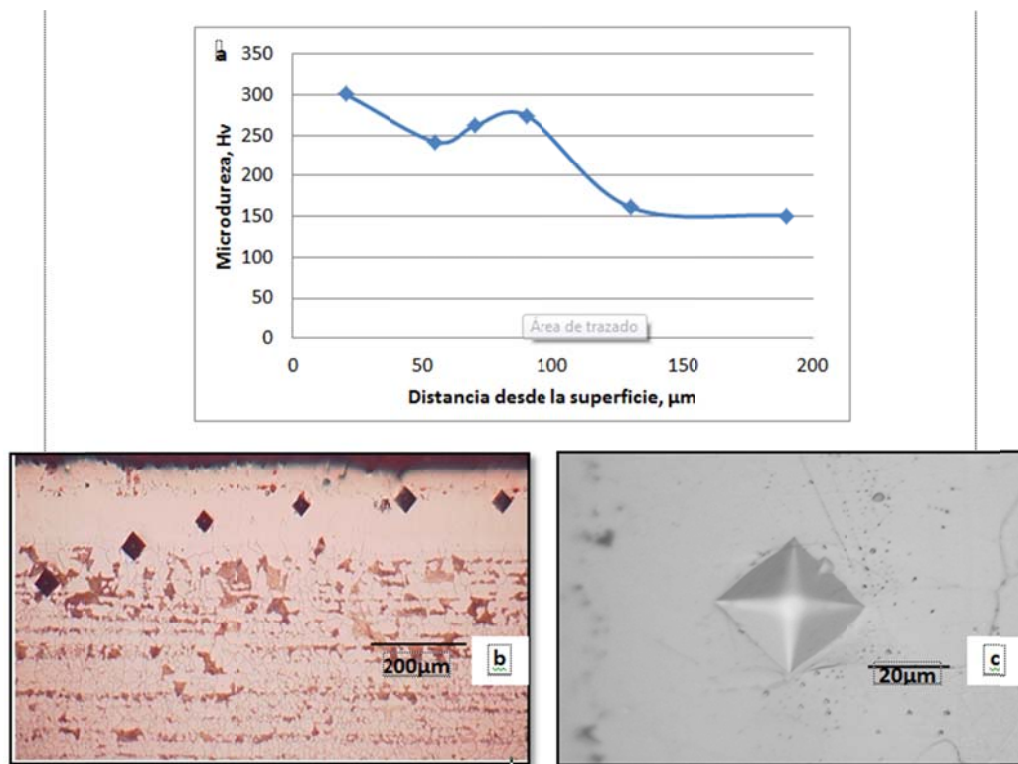


Fuente: Autores

4.7.3.3 Microdureza Vickers–Mhv en el cupón cementado después del ensayo de corrosión. En la gráfica 51 (a), se puede observar el perfil de microdureza de la barrera térmica desde el borde hasta la interfase barrera–metal base, para el

cupón de acero 1020 cementado después del ensayo de corrosión, donde el mayor valor de microdureza se encuentran en el borde con 300Hv; después hay un descenso cerca a los 55µm, para luego aumentar su valor a 274 Hv cercano a las 90µm desde el borde. Nuevamente la microdureza disminuye a medida que se acerca a la interfase barrera - metal base hasta llegar a valores cercanos de 150Hv. Esto también se puede observar en la figura 51 (b), en donde las indentaciones con mayor dureza, es decir las mas pequeñas, se encuentran cerca de la mitad de la barrera. Adicionalmente en la figura 51 (c), se muestra la indentación que presentó mayor dureza, en donde no se observó ningún tipo de fractura o grieta cerca de la huella.

Figura 51. (a) Microdureza Vickers de un acero AISI-SAE 1020 aluminizado con las mezclas: 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃, a 900°C y 12 horas, después del ensayo de corrosión. (b) Perfil de indentaciones. 50X (c) Identación que presenta mayor microdureza. 500X



Fuente. Autores

Cabe notar que los perfiles de microdureza antes y después del ensayo de corrosión, fueron similares con la única diferencia que en el borde de la barrera después del ensayo de corrosión presentó, un mayor valor de microdureza, seguramente por la cantidad de óxidos de aluminio en dicha zona.

4. CONCLUSIONES

La difusión de aluminio sobre el acero AISI-SAE 1020, mediante el proceso de cementación empacada es posible a bajas temperaturas (700°C), sin embargo no es recomendable ya que la microestructura del material se altera como consecuencia de la esferoidización de la perlita, y por ello sería necesario realizar un tratamiento térmico posterior que permita obtener nuevamente la microestructura original del metal base.

En el proceso de cementación empacada de aluminio sobre el acero AISI-SAE 1020 a altas temperaturas (900°C), es necesario utilizar bajas concentraciones de aluminio en la mezcla (menores de 4%), ya que con altas concentraciones se forma una capa adherente frágil sobre el sustrato impidiendo así la formación de una barrera térmica homogénea.

Un método viable para la obtención de barreras térmicas en aceros AISI-SAE 1020 es el proceso de cementación empacada, debido a que con la difusión de aluminio sobre dicho acero a 900°C, 12 horas, se obtuvieron barreras homogéneas, compactas con un espesor de 130 μm , utilizando polvos de Al de alta pureza de granulometría fina, cloruro de aluminio como activador del proceso y óxido de aluminio como material inerte. Así mismo, la temperatura del proceso, el tiempo de exposición y la composición de la mezcla tienen un importante efecto sobre la formación de la barrera térmica.

La microscopía electrónica aplicada a los cupones cementados reveló que la concentración de aluminio en la barrera térmica fue independiente cuando se utilizaron mezclas con bajos porcentajes de reactivos, ya que la distribución del Al desde el borde de la barrera hasta el metal base, no varió sustancialmente para las barreras formadas por mezclas que contenían concentraciones de Al y AlCl_3 entre (2 y 3%) a 900°C y 12 horas.

El análisis DRX confirmó la presencia de compuestos intermetálicos Fe-Al y óxidos de aluminio tipo corindón, mostrando así que la barrera térmica formada por la mezcla de menores concentraciones a 900°C y 12 horas es la que proporciona las mejores fases como el Al_2O_3 y FeAl, confiriéndole a la barrera buenas propiedades mecánicas y resistentes a la corrosión.

Los aceros cementados con una mezcla de 2%Al - 2%AlCl₃ - 96%Al₂O₃ a 900°C y 12 horas reducen notablemente la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos con respecto al acero AISI-SAE 1020 en un medio corrosivo con un TAN de 10 mg KOH/g, mostrando así una eficiencia de protección contra la corrosión nafténica de aproximadamente 98.14%, lo cual se podría reflejar como una solución viable para la protección de líneas y equipos expuestos a condiciones agresivas por la acción de los ácidos nafténicos.

5. RECOMENDACIONES

Desarrollar un estudio termodinámico en el proceso de cementación empacada, usando programas de simulación, como el *Thermocalc* el cual es una herramienta útil que permite conocer de manera anticipada los parámetros de operación del proceso tales como la temperatura de exposición, la composición y cantidad de los reactivos a depositar, adicionalmente se puede obtener información del número y composición de las fases solidas presentes en la barrera, lo que le permite al investigador simplificar y mejorar el desarrollo experimental del proceso.

Evaluar el comportamiento del acero AISI-SAE 1020 cementado utilizando crudo como medio corrosivo, con el fin de conocer cómo influyen los compuestos de azufre sobre el comportamiento de la barrera térmica.

Realizar los ensayos de corrosión sobre el acero aluminizado variando la velocidad del flujo, ya que en las partes donde es relativamente alta, la corrosión por ácidos nafténicos se incrementa, un dispositivo útil sería utilizar un loop.

BIBLIOGRAFIA

1. MEJIA, Carlos. Deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de a/MgO (a: K o Cs), para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos; Trabajo de Grado - Maestría. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Bucaramanga, 2009.
2. BARRERA, Gerson; SALAS, María. Evaluación de la corrosión por ácidos nafténicos de recubrimientos de níquel-alúmina-molibdeno expuestos a altas temperaturas mediante técnica gravimétrica; Trabajo de Grado - ingeniería metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Bucaramanga, 2010.
3. CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina; CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. Revista Facultad de Ingeniería, U.T.A. (CHILE), VOL. 12 N°1, 2004, PP. 40-45.
4. PABON, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría; Trabajo de Grado - ingeniería metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Bucaramanga, 2008.
5. LIZCANO, Martín. Efecto de las barreras térmicas producidas por difusión de Cr - Al sobre la resistencia a la oxidación de aceros $2 \frac{1}{4} \text{Cr} - 1\text{Mo}$ y $9\text{Cr} - 1\text{Mo}$ modificado; Trabajo de Grado - Maestría, Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Bucaramanga, 2004.

6. BOLIVAR, Francisco. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y de Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD FBR sobre aceros ferrítico - martensíticos (9-12 %Cr); Trabajo de Grado - tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Físicas. Madrid, 2007.
7. D. CHALIAMPALIAS, M. Papazoglou, S. Tsipas, E. Pavlidou, S. Skolianos, G. Stergioudis, G. Vourlias. The effect of Al and Cr additions on pack cementation zinc coatings. Elsevier. Applied Surface Science 256 (2010) 3618–3623.
8. CAMACHO, Antonio. Recubrimientos de boro depositados por “pack cementation” sobre sustratos de aleación de Ti pulvimetalúrgicos y laminados; Trabajo de Grado. Universidad Carlos III de Madrid, Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. Madrid, 2009.
9. Z.D. Xiang, S. Rose, P.K. Datta. Pack deposition of coherent aluminide coatings on γ -TiAl for enhancing its high temperature oxidation resistance. Elsevier. Surface and Coatings Technology 161 (2002) 286–292.
10. GARCIA, Andrés; SANABRIA, Javier. Aluminización de un acero T91 para desempeño en condiciones de alta temperatura en celda combustible de óxido sólido; Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Bucaramanga, 2010.
11. ASTM B875 – 96(2008). Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process.
12. ASTM G1 - 2003. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.

13. ASTM G31 - 1972(2004). Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.
14. ASTM E384 - 2007. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials.
15. ASTM E3 - 01(2007). Standard Method of Preparation of Metallographic Specimens.
16. ASTM E407 - 2007. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.
17. ASTM D664 - 2009A. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.
18. ASTM D854 - 2010. Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer.
19. ASTM A29 - 2005. Standard Specification for Steel Bars, Carbon and Alloy, Hot-Wrought, General Requirements For.
20. ASTM E112 - 96(2004). Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
21. ASTM E10 - 2007. Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials.
22. GONZÁLEZ, Edmundo, RAFFO, Pablo, PASCUALI, Ezequiel, SBUTTONI, Héctor. Control de la degradación microestructural por medio de la técnica no destructiva de réplicas metalográficas. 16th IAS Rolling Conference, 2006, San Nicolas, Argentina.

23. The National Association of Corrosion Engineers, NACE International. Immersion Corrosion Testing of Ceramic Materials. (NACE TM0499-2009).
24. GONZALES, Raúl. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400, utilizados en unidades de destilación; Trabajo de Grado- maestría, Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Bucaramanga, 2007.
25. Z.D. XIANG, P.K. Datta. Relationship between pack chemistry and aluminide coating formation for low-temperature aluminisation of alloy steels. Elsevier. Acta Materialia 54 (2006) 4453–4463.
26. X. Q. WU, H. M. Jing, Y. G. Zheng, Z. M. Yao, W. Ke. Study on high-temperature naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion of aluminized carbon steel. Journal of Materials Science, 39 (2004) 975– 985.
27. VILUPANUR A. RAVI, Thuan K. Nguyen, Yungdy Chandra Tjin and Ikke F. Dolana. High temperature protective coating process of interest to the chemical process industry - modeling and implications. NACE International. 2009. Paper No. 09165.
28. PABON, carlos; PEÑA, Darío; MEJÍA, Carlos; QUIROGA, Haydee. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM a-106 grado B, bajo condiciones de fluido dinámico. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; S1 (2): 677-681.
29. ROBERT BIANCO, Mark A. Harper, y Robert A. Rapp. Codepositing elements by halide-activated pack cementation. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. Vol. 43, No. 11, November, 1991, p. 20-25.

30. Z.D. XIANG, P.K. Datta. Pack aluminisation of low alloy steels at temperatures below 700⁰c. Elsevier. Surface and Coatings Technology 184 (2004) 108–115.
31. Z. Zhan, Z. Liu, J. Liu, L. Li, Z. Li, P. Liao. Microstructure and High-temperature Corrosion Behaviors of Aluminide Coatings by Low-temperature Pack-Aluminizing Process, Applied Surface Science (2008), p. 1096.
32. CHAUR-JENG Wang, Ching-Chi Li. Corrosion behaviors of AISI 1025 steels with electroless nickel/ aluminized coatings in NaCl-induced hot corrosion. Elsevier. Surface and Coatings Technology 177 –178 (2004) 37–43.