

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS DE
RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL- ALÚMINA- MOLIBDENO EXPUESTOS A
ALTAS TEMPERATURAS MEDIANTE TÉCNICA GRAVIMÉTRICA**

**GERSON ISIDRO BARRERA SUÁREZ
MARIA LUCIA SALAS CABEZAS**

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

2010

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS DE
RECUBRIMIENTOS NÍQUEL- ALÚMINA- MOLIBDENO EXPUESTOS A ALTAS
TEMPERATURAS MEDIANTE TÉCNICA GRAVIMÉTRICA**

**GERSON ISIDRO BARRERA SUÁREZ
MARIA LUCIA SALAS CABEZAS**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico.**

**Director: Ph.D. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
Codirectora: Ph.D. GLORIA ISABEL DUARTE**

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

2010

DEDICATORIA

A Dios y a la virgen María que siempre cuidan de mi e iluminan 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 mi hermana por su ayuda y buenos consejos; porque siempre me ha brindado parte de su tiempo para enseñarme cosas valiosas.

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

A mis amigos Deiber, Briyidth, Nancy, Haroldo por ser artífices de una amistad sincera y por compartir sus concejos en esta etapa.

G.I.B.S

Infinitas gracias a Dios por permitirme alcanzar este sueño

A mi madre del cielo por su amor infinito,

A mis eternos compañeros de camino, papá y mamá,

Mil gracias por su amor y su apoyo incondicional.

M.L.S.C

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación fue posible, gracias a la colaboración y apoyo de muchas personas, 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, gestión y constante guía a lo largo del proyecto.

En especial a la Ph.D Gloria Isabel Duarte Poveda del Instituto Colombiano del Petróleo. Por su apoyo, 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 toda y 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 nuestros amigos por apoyarnos en todo momento con una frase, sincera, su comprensión, ayuda y cariño.

Y a todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron para que este proyecto se hiciera realidad, muchas gracias.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	22
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	24
1. OBJETIVOS.....	27
1.1 OBJETIVO GENERAL	27
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
2. MARCO TEÓRICO	28
2.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS	28
2.1.1 Clasificación del crudo	28
2.1.2 Crudos pesados colombianos.....	29
2.2 ÁCIDOS NAFTÉNICOS	30
2.3 CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS	31
2.4 ROCIADO TÉRMICO.....	39
3. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	44
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	44
3.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES Y DISEÑO EXPERIMENTAL	45
3.3 OBTENCIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS.....	48
3.3.1 Acero AISI-SAE 1020.....	48
3.3.2 Crudo jazmín.....	49
3.4 OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTOS Ni-Al ₂ O ₃ -Mo	49
3.5 PRUEBAS DE INMERSION.....	51

4.	EQUIPOS Y TÉCNICAS	52
4.1	EQUIPOS UTILIZADOS	52
4.1.1	Autoclave dinámico	52
4.1.2	Balanza analítica.....	52
4.1.3	Equipo ultrasónico	52
4.1.4	Microscopio olympus BX51	53
4.2	TÉCNICAS UTILIZADAS	53
4.2.1	Ensayo de microdureza vickers – mhv	53
4.2.2	Análisis químico por MEB – EDX (laboratorio de microscopia electrónica):	53
4.2.3	Espectrometría de emisión óptica – EEO.	54
4.2.4	Análisis químico a los recubrimientos por difracción de rayos x (DRX):	54
5.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	55
5.1	ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA – EEO	55
5.2	MICRODUREZA VICKERS – MHV.....	56
5.3	ANÁLISIS QUÍMICO A LOS RECUBRIMIENTOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	57
5.4	EVALUACION DE LA MORFOLOGIA DE LOS RECUBRIMIENTOS	57
5.5	ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	60
5.5.1	Evaluación de recubrimientos B (Ni45%, Al ₂ O ₃ 50%, Mo5%).....	61
5.5.2	Evaluación de recubrimientos C (Al ₂ O ₃ 20% Ni 75%,Mo 5%).....	65
5.5.3	Evaluación de recubrimientos A (Ni 15% Al ₂ O ₃ 80%, Mo 5%).....	69
5.6	EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS DEL DE LOS RECUBRIMIENTOS Ni-Al ₂ O ₃ -Mo	72
5.6.1	Cálculo de la velocidad de corrosión	72
5.6.2	Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 por ácidos nafténicos	74

5.6.3 Evaluación de la corrosión de los recubrimientos por ácidos nafténicos	77
5.7. EVALUACIÓN DE LA MORFOLOGÍA Y COMPUESTOS.....	84
5.7.1 Microscopía electrónica de los recubrimientos a 200°C	86
5.7.2 Microscopía electrónica de los recubrimientos a 250°C	94
5.7.3 Microscopía electrónica de los recubrimientos a 300°C	102
5.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE LOS RECUBRIMIENTOS EXPUESTOS A LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES	110
6. CONCLUSIONES	113
7. RECOMENDACIONES.....	115
BIBLIOGRAFIA.....	116

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Densidad y gravedad API de crudos pesados	29
Figura 2. a) Gravedad API de algunos crudos pesados colombianos. b) TAN de crudos pesados colombianos.....	30
Figura 3. Estructura típica de un ácido nafténico.....	31
Figura 4. Pesos moleculares de algunos crudos colombianos.	33
Figura 5. Peso molecular y punto de ebullición de los ácidos nafténicos.	34
Figura 6. Comportamiento de los materiales con la variación de la temperatura. .	35
Figura 7. Velocidad de corrosión a diferentes niveles de acidez y temperatura. ...	35
Figura 8. Áreas afectadas en refinería.....	37
Figura 9. Eficiencia del cromo en el rango de corrosión.	38
Figura 10. Eficiencia del Molibdeno en el rango de corrosión.....	38
Figura 11. Diagrama esquemático de la técnica de proyección térmica.	40
Figura 12. Metodología	44
Figura 13. Dimensiones de los cupones para ensayos de corrosión.....	49
Figura 14. Cupón de acero AISI-SAE 1020	56
Figura 15. Cupón recubierto A.....	58
Figura 16. Recubrimiento A.	58
Figura 17. Cupón recubierto B.....	59
Figura 18. Recubrimiento B.	59
Figura 19. Cupón recubierto C.....	60
Figura 20. Recubrimiento C.	60

Figura 21. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento B.....	61
Figura 22. Identificación de zonas en el recubrimiento B.....	62
Figura 23. Mapeo de la zona sustrato – Inicio de recubrimiento grupo B	63
Figura 24. Mapeo del recubrimiento grupo B.....	64
Figura 25. Aspecto general del recubrimiento C.....	65
Figura 26. Identificación de zonas en el recubrimiento C	67
Figura 27. Mapeo de la zona sustrato – Inicio del recubrimiento C.	67
Figura 28. Mapeo del recubrimiento C.....	68
Figura 29. Aspecto general del recubrimiento A.	69
Figura 30. Identificación de zonas en el recubrimiento A.....	70
Figura 31. Mapeo sustrato-inicio del recubrimiento A.....	70
Figura 32. Mapeo del recubrimiento A.....	71
Figura 33. Cupón de acero expuesto 48 horas en crudo jazmín.....	75
Figura 34. Velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 [mpy].....	76
Figura 35. Velocidad de corrosión acero AISI-SAE 1020 g/m ² h	76
Figura 36. Velocidad de corrosión de los recubrimientos grupo A.....	79
Figura 37. Velocidad de Corrosión de los recubrimientos grupo B	79
Figura 38. Velocidad de Corrosión de los recubrimientos grupo C	80
Figura 39. Velocidad de corrosión para los recubrimientos en [g/m ² h].....	80
Figura 40. Velocidad de corrosión aproximada [mpy].....	81
Figura 41. Velocidad de corrosión de los recubrimientos y del acero 1020 [g/m ² h]	81
Figura 42. Recubrimiento A	85
Figura 43. Recubrimiento B	85

Figura 44. Recubrimiento C	85
Figura 45. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento A1	87
Figura 46. Identificación por zonas del recubrimiento A1	87
Figura 47. Mapeo del recubrimiento A1 expuesto en crudo jazmín.	88
Figura 48. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento B1.	89
Figura 49. Identificación por zonas del recubrimiento B1.	90
Figura 50. Mapeo del recubrimiento B1.	90
Figura 51. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento C1.	91
Figura 52. Identificación por zonas del recubrimiento C1.	92
Figura 53. Mapeo del recubrimiento C1.	93
Figura 54. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento A2.	94
Figura 55. Identificación de zonas en el recubrimiento A2.	94
Figura 56. Mapeo del recubrimiento A2.	96
Figura 57. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento B2.	97
Figura 58. Identificación por zonas del recubrimiento B2.	98
Figura 59. Mapeo del recubrimiento B2.	99
Figura 60. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento C2.	100
Figura 61. Identificación por zonas del recubrimiento C2.	101
Figura 62. Mapeo del recubrimiento C2.	101
Figura 63. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento A3.	102
Figura 64. Identificación por zonas del recubrimiento A3.	103
Figura 65. Mapeo del recubrimiento A3.	104
Figura 66. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento B3.	105
Figura 67. Identificación por zonas del recubrimiento B3.	106

Figura 68. Mapeo del recubrimiento B3.	106
Figura 69. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento C3.....	107
Figura 70. Identificación por zonas del recubrimiento C3.	108
Figura 71. Mapeo del recubrimiento C3.....	108

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Nomenclatura de los grupos de composición para los recubrimientos	46
Tabla 2. Matriz experimental.....	47
Tabla 3. Ensayos programados	47
Tabla 4. Parametros de aplicación de los recubrimientos.....	50
Tabla 5. Composición química del acero AISI-SAE 1020	55
Tabla 6. Microdureza vickers – MHV para los recubrimientos.	56
Tabla 7. Unidades y constantes para calcular la velocidad de corrosión.....	73
Tabla 8. Masa inicial de los cupones AISI-SAE 1020	74
Tabla 9. Condiciones de prueba para acero AISI-SAE 1020	74
Tabla 10. Masa final y pérdida de peso para acero AISI-SAE 1020	75
Tabla 11. Velocidad de corrosión acero AISI-SAE 1020.....	75
Tabla 12. Densidades aproximadas de los recubrimientos, para el cálculo de velocidad de corrosión [mpy].	77
Tabla 13. Masa Inicial de los cupones recubiertos para cada ensayo	77
Tabla 14. Masa final y pérdida de peso de cupones recubiertos expuestos	78
Tabla 15. Velocidad de corrosión de cupones recubiertos expuestos	78
Tabla 16. Criterios de Velocidad de corrosión	83
Tabla 17. DRX recubrimiento A3 expuesto en crudo jazmín.	110
Tabla 18. DRX recubrimiento B3 expuesto en crudo jazmín.	111
Tabla 19. DRX recubrimiento C3 expuesto en crudo jazmín.	112

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1 Resumen Assay crudo jazmín.	121
Anexo 2. Autoclave dinámico.....	122
Anexo 3. DRX Recubrimiento A.....	125
Anexo 4. DRX Recubrimiento B.....	126
Anexo 5. DRX Recubrimiento C.....	127
Anexo 6. DRX recubrimiento A3 expuesto a 300°C en crudo jazmín.	128
Anexo 7. DRX recubrimiento B3 expuesto a 300°C en crudo jazmín.	129
Anexo 8. DRX recubrimiento C3 expuesto a 300°C en crudo jazmín	130

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS DE RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL- ALÚMINA- MOLIBDENO EXPUESTOS A ALTAS TEMPERATURAS MEDIANTE TÉCNICA GRAVIMÉTRICA*.

AUTORES: Gerson Isidro Barrera Suárez, María Lucia Salas Cabezas**

PALABRA CLAVES: Corrosión, recubrimientos, rociado térmico, acero AISI-SAE 1020, ácidos nafténicos, pérdida de peso.

Los crudos pesados en Colombia se caracterizan por su alta acidez; por lo que se aumenta la corrosión de algunas partes de los equipos en el proceso de refinación. Este estudio evaluó la corrosividad de varios recubrimientos de níquel-alúmina-molibdeno expuestos a un crudo jazmín con una acidez de alrededor de 7 mg KOH/g en un rango de temperatura entre 200 y 300°C, a una velocidad de agitación de 600 rpm y 48 horas de tiempo de inmersión.

Para la realización de los ensayos de corrosión se utilizó un autoclave dinámico para controlar la temperatura y la agitación. Las condiciones experimentales permitieron evidenciar la pérdida de peso de los recubrimientos a medida que aumentaba la temperatura, hecho que se confirmó al hacer un análisis en la sección transversal del recubrimiento y observar los cambios presentados en la morfología mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (MEB).

Con los datos obtenidos de velocidad de corrosión se determinó que los recubrimientos en comparación con el material base (acero AISI-SAE 1020) mejoraron el comportamiento frente a la corrosión por ácidos nafténicos. Partiendo de ésto, se afirma que los recubrimientos de Níquel-Alúmina-Molibdeno constituyen una opción efectiva para la protección de líneas y equipos expuestos a condiciones agresivas por la acción de los ácidos nafténicos.

* Trabajo de grado

** Facultad de fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Director. Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros. , Codirectora. Ph.D Gloria Isabel Duarte Poveda

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE NAPHTHENIC ACID CORROSION OF NICKEL-ALUMINA-MOLYBDENUM COATINGS BY EXPOSED TO HIGH TEMPERATURES GRAVIMETRIC TECHNIQUE. *

AUTHORS: Gerson Isidro Barrera Suárez, María Lucia Salas Cabezas. **

KEYWORDS: Corrosion, coatings, thermal spray, steel AIS-SAE 1020, naphthenic acids, weight loss.

The heavy oil in Colombia is characterized by high acidity, hence it increases the corrosion of some parts of the equipment in the refining process. This study evaluated the corrosiveness of various coatings of nickel-molybdenum-alumina exposed to a jasmine oil with an acidity of about 7 mg KOH /g in a temperature range from 200 to 300 ° C at a stirring speed of 600 rpm and 48 hours of dive time.

To achieve the corrosion tests a dynamic autoclave was used to control the temperature and agitation. The experimental conditions allowed showing the weight loss of the coatings with increasing temperature, a fact confirmed by making a cross-sectional analysis of the coating and observe changes in the morphology presented by using the scanning electron microscope (SEM).

With the data obtained from corrosion rate was determined that the coatings in comparison with the base material (steel AISI-SAE 1020) improved the corrosion behavior of naphthenic acids. From this, it is stated that the coatings of nickel-molybdenum-alumina is an effective option to protect lines and equipment exposed to aggressive conditions by the action of naphthenic acids.

* Research Work.

** Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of Metallurgical Engineering.
Directress. Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros.
Codirectress. Ph.D Gloria Isabel Duarte Poveda.

INTRODUCCIÓN

La proyección térmica o rociado térmico es considerada una técnica potencial en la aplicación de recubrimientos metálicos, poliméricos y cerámicos, por los múltiples beneficios que ofrece; extendiendo la vida útil de los sistemas y equipos.

Los recubrimientos pueden ser de distintos materiales y con diferentes características de acuerdo a las necesidades particulares, mitigación de problemas de corrosión, mejoramiento de la resistencia mecánica, desgaste, entre otras; de éstas, la primera es de relevante importancia por las múltiples dificultades que ocasiona principalmente en los materiales metálicos y particularmente en la industria del petróleo.

Los recubrimientos de níquel han sido reconocidos por su excelente desempeño cuando se trata de disminuir problemas de corrosión y desgaste. Al adicionar elementos y compuestos a este tipo de recubrimientos mejora sus características particulares, mitigando fallas que generalmente se presentan cuando dicho metal se encuentra solo en el recubrimiento como por ejemplo, su fragilidad.

El objetivo de la investigación es determinar el comportamiento de los recubrimientos de níquel depositados con otros materiales, en este caso, un material cerámico, Alúmina (Al_2O_3), y un material metálico, Molibdeno (Mo), conocidos también por su buen comportamiento en ambientes corrosivos, y particularmente en el medio corrosivo de crudos pesados.

La metodología a desarrollar básicamente consiste en dos etapas principales, obtención y caracterización de los recubrimientos y evaluación de la corrosión de los mismos cuando son expuestos a la presencia de ácidos nafténicos, componentes de un crudo pesado (crudo Jazmín). Se determinan diferentes

composiciones, con distintas proporciones de dichos elementos y compuestos para los recubrimientos, para así obtener la composición con el mejor desempeño.

Este proyecto pretende contribuir en diversos aspectos al análisis de los recubrimientos resistentes a la corrosión, aportando soluciones prácticas y concretas que ofrezcan a la industria petrolera alternativas económicas, eficaces que busquen alternativas al problema que representa la corrosión, de este tipo particular de agentes agresivos.

Por otra parte, es importante mencionar que esta investigación no solo ha sido un trabajo académico, sino que junto con el grupo de Semillero de Crudos pesados, se ha transformado en un proyecto que contribuye al mejoramiento del sector petrolero del país; es por ello, necesario retribuir los mayores agradecimientos a este, por ser el jalonador del continuo conocimiento, entrega y entereza por engrandecer cada estudio con sus aportes.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los materiales, cualquiera que sea su naturaleza, están expuestos a múltiples tipos de degradación; según la atmósfera que los rodea y el uso para el cual fueron diseñados. El deterioro de los materiales trae consigo consecuencias económicas negativas así como riesgos en la vida de los seres humanos que manipulan estos materiales. Es por ello; que trabajar en el desarrollo de materiales más resistentes o de soluciones que mitiguen de alguna manera tal deterioro es de marcada importancia en nuestros días.

El campo Jazmín fue explotado lentamente durante muchos años; debido al complicado tratamiento que necesita el crudo allí producido, por encontrarse dentro del grupo denominado pesados. En la década de 1980, en la que fue descubierto el campo Jazmín, la refinería de Ecopetrol Barrancabermeja no contaba con todo el equipo necesario para tratar este tipo de crudos y por ello el consumo del mismo era escaso. Omimex, en 1999 comenzó en forma la explotación del pozo Jazmín implementando nueva tecnología. Solo el campo Jazmín constituye con 16.500 barriles diarios, un 65% de la producción de los campos en los que opera Omimex [1].

En la actualidad, la explotación de crudos pesados en nuestro país ha venido creciendo; debido al agotamiento de crudos livianos, lo cual ha llevado al deterioro de las plantas y ductos utilizados en el procesamiento de los mismos, dificultando su almacenamiento, transporte y refinación. Este deterioro es consecuencia principalmente de la presencia de altos contenidos de ácidos nafténicos, los cuales por sus efectos corrosivos generan fallas en los equipos de la industria petrolera.

Para superar este problema, se puede realizar un cambio en las condiciones de los procesos, situación que en la mayoría de las veces resulta complicada, así

como en las propiedades de los materiales usados. La infraestructura actual no está totalmente adecuada a los procesos que se llevan a cabo en las refinerías, esto, para el tratamiento de crudos pesados, y por ello, han surgido nuevas alternativas que le han dado un giro a la problemática de la corrosión nafténica, creando un mayor interés en el estudio de este tipo de crudos. Por otra parte, la corrosión generada a altas temperaturas ha sido de gran interés; ya que, al igual que otros tipos de corrosión, afecta directamente la vida útil de los equipos y la productividad de las industrias, generando riesgo tanto para los operarios, como para la comunidad vulnerable de las poblaciones cercanas.

En nuestro país se ha venido estudiando la corrosión por ácidos nafténicos y las posibles soluciones a este fenómeno de corrosión, realizando I&D en recubrimientos resistentes a altas temperaturas, y en el mejoramiento de los materiales empleados.

La solución que ofrecen los recubrimientos de cualquier tipo, comúnmente se constituye como la mejor alternativa que disminuya los daños causados por problemas de corrosión debido a su relativo bajo costo en relación con su desempeño, permiten ser aplicados a piezas y superficies con innumerables formas y tamaños, ofrecen gran versatilidad en el tipo de material usado lo que les permite adaptarse a múltiples necesidades además de existir un gran número de técnicas posibles para su aplicación.

Una de las tecnologías de punta en la aplicación y obtención de recubrimientos es la conocida como rociado térmico, (del inglés - *thermal spray*). A través de esta técnica, es posible producir recubrimientos de tipo metálico, cerámico, y cermet (cerámico-metal) con buena adherencia y excelentes propiedades mecánicas y químicas. Aún cuando esta técnica es más costosa comparada con técnicas convencionales, el ahorro generado por el aumento de la vida útil de los equipos puede justificar su uso.

Es importante señalar que el convenio 006 de 2006 del ICP con la Universidad Industrial de Santander, donde se trabajo esta tesis, puede constituirse como un primer paso para la búsqueda de alternativas eficaces en estos procesos, a nivel industrial.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la corrosión de un recubrimiento de Níquel - Alúmina – Molibdeno, obtenido por rociado térmico sobre un acero AISI-SAE 1020, expuesto a temperatura alta en presencia de ácidos nafténicos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión del recubrimiento níquel - alúmina – molibdeno con la variación de la temperatura por medio de gravimetría.
- Determinar la morfología de la superficie del recubrimiento expuesta al ácido Nafténico por medio de microscopía óptica y de barrido.
- Evaluar la influencia del contenido de Alúmina en el recubrimiento.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS

El crudo es una mezcla compleja de compuestos químicos, orgánicos llamados hidrocarburos, estos contienen ciertas impurezas, tanto solubles como insolubles, entre las solubles se encuentran los metales pesados, azufre y sus compuestos, nitrógeno, oxígeno y ácidos orgánicos; entre otros, en cuanto a las insolubles, se encuentran sales inorgánicas, agua y sedimentos. La diversidad de las mezclas de hidrocarburos y la variación en la combinación, determinan la apariencia, consistencia y tipo de crudo. El tipo de mezcla está principalmente determinada por la naturaleza geológica de la formación, la cual determina: el origen de la materia orgánica y las condiciones de presión, temperatura y tiempo de formación [2,3].

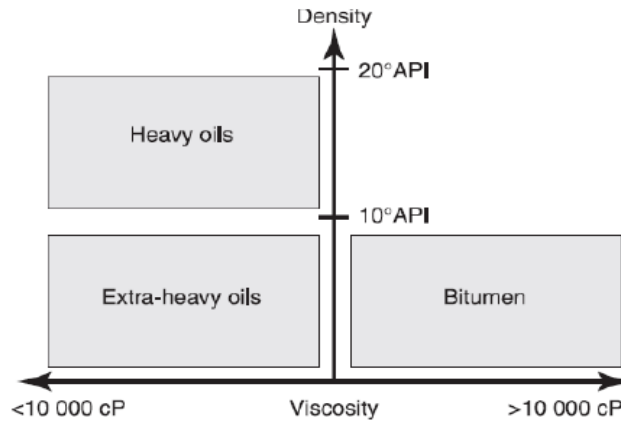
2.1.1 Clasificación del crudo

Partiendo de las propiedades físicas y químicas se determina las diversas formas para la clasificación del crudo; según American Petroleum Institute clasificó los crudos de acuerdo a su gravedad API, que se evalúa mediante la norma ASTM D-287 [4], expresada de la siguiente manera:

$$API = \frac{141,5}{\frac{sg^{15^{\circ}C}}{15^{\circ}C}} - 131,5 \quad (1)$$

Teniendo en cuenta la gravedad API, el crudo se clasifica en tres grupos; en donde los crudos pesados están en un rango de gravedad específico de 10-20. De acuerdo a lo anterior, en la figura 1 se presenta la clasificación de los crudos de acuerdo a la gravedad API.

Figura 1. Densidad y gravedad API de crudos pesados

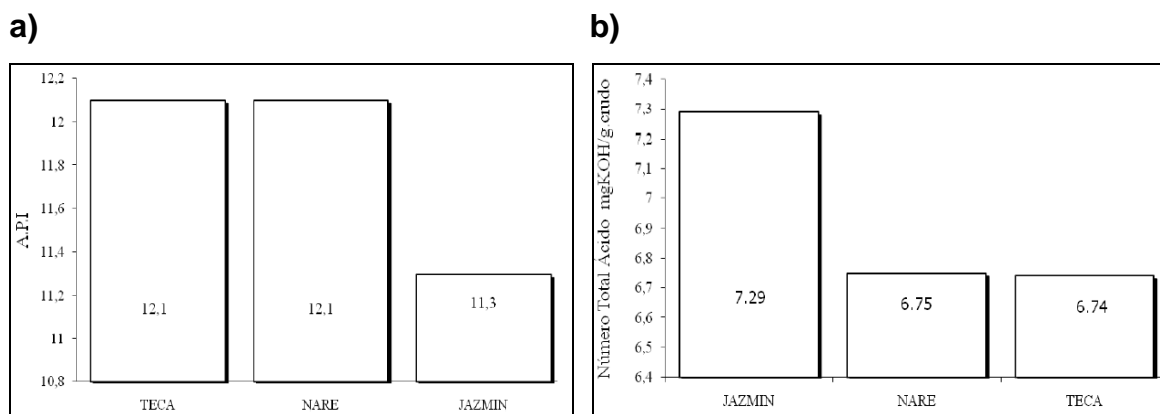


Fuente. Evaluación de resinas comerciales de intercambio iónico para la remoción de ácidos nafténicos [5].

En esta figura se observa, que las altas viscosidades presentes en los crudos pesados y extrapesados dificultan su transporte y la refinación.

2.1.2 Crudos pesados colombianos. Los crudos pesados en Colombia se encuentran en las cuencas de los Llanos Orientales, Cordillera Oriental y Valle Medio del Magdalena; entre estos se encuentran el campo castilla el mayor productor de crudo pesado en Colombia [6] y los campos Teca, Nare y Jazmín; siendo los últimos, un problema en el proceso de refinación debido a sus altos niveles de acidez, viscosidad y demás impurezas que los constituyen. Es importante mencionar que los altos niveles de acidez en el mercado internacional, trae como consecuencia una depreciación del precio del barril de 0,50 U\$ por unidad de TAN [7]. Por esta razón es necesario encontrar soluciones o mecanismos que disminuyan la acidez de los crudos y a su vez reduzca el deterioro de los equipo por la acción corrosiva de los ácidos en el proceso de refinación; la siguientes figuras presentan la acidez (TAN) y la gravedad específica de algunos crudos.

Figura 2. a) Gravedad API de algunos crudos pesados colombianos. b) TAN de crudos pesados colombianos.



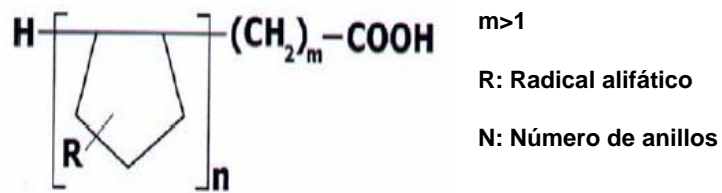
Fuente. Deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesado Colombianos [1]

Los crudos pesados han tenido una participación promedio en la producción total de petróleo de alrededor 39%. Es importante señalar que la participación de este tipo de crudos ha venido aumentando año tras año, pasando del 36% en 2006 a 43.5% en lo corrido de 2009. Por otra parte, la extracción de crudos pesados ha venido aumentando de igual manera; la tasa de crecimiento promedio anual para el periodo ha sido del 15.1%. La producción del primer semestre del 2009 es un 51% más que la producción total de 2006 [8].

2.2 ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Los ácidos nafténicos son ácidos orgánicos de tipo carboxílico con anillos cíclicos saturados, que se encuentran presentes en los crudos; tienen fórmula molecular $CH_{2n+z}O_2$, donde n indica el número de carbón 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 de anillos en el compuesto [9].

Figura 3. Estructura típica de un ácido nafténico.



Fuente. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica [10].

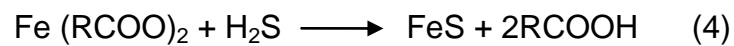
2.3 CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

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 vuelve aun más severa; 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 [10], es decir en este rango de temperatura, los materiales son más susceptibles al daño. Es importante resaltar que cuando los ácidos se encuentran en fase vapor, la corrosión del metal es insignificante, por el contrario no son un riesgo para la infraestructura; pero si estos vapores en algún instante tienden a condensar, pueden afectar la integridad estructural de los equipos; ya que el mecanismo de vaporización-condensación, conjugados con los efectos de la velocidad y turbulencia del flujo, actúan como aceleradores causando problemas de corrosión [11].

La corrosión por ácidos nafténicos se presenta por la reacción entre el hierro y el ácido, esta reacción produce un naftenato de hierro e hidrógeno. Aunque el mecanismo de la reacción química es desconocido, se afirma que el naftenato es de la forma $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$, siendo hierro el metal que reacciona con el ácido [12].



Los naftenatos que se producen en este proceso son considerablemente solubles en el petróleo, por lo tanto pasan a ser parte del fluido, lo que lleva a que el metal se pierda cada vez más, generando pérdida de espesor y deterioro del material, en el caso de los crudos que presentan algún contenido de azufre, por ejemplo los crudos agrios, puede existir una competencia entre la corrosión por ácidos nafténicos y la sulfidación, la cual es expresada de acuerdo con las siguientes reacciones:



La ecuación 3 corresponde a la corrosión por H_2S y en la ecuación 4 el H_2S reacciona con los naftenatos para producir un precipitado de sulfuro de hierro y ácido nafténico. Esta interacción entre los dos fenómenos, permite clasificar la corrosión por ácidos nafténicos en tres tipos:

Tipo I: Corrosión pura por ácidos nafténicos. Los compuestos de azufre tienen un ligero o ningún efecto si están presentes. Los sulfuros forman una película muy débil que es fácilmente removida por los ácidos nafténicos. En ausencia de azufre puede formarse una capa de óxido, si existe suficiente agua o compuestos de oxígeno alrededor.

Tipo II: Sulfidación, acelerada por la corrosión por ácidos nafténicos. La reacción de sulfidación produce una capa protectora y la corrosión es acelerada moderadamente por los ácidos nafténicos. Este tipo de corrosión es el menos severo y generalmente se presenta cuando se procesan crudos agrios.

Tipo III: Corrosión por ácidos nafténicos, inhibida por el H_2S . La capa protectora se quiebra en áreas localizadas, ocasionando picado y otras formas de corrosión [12].

Otras factores que actúan en la corrosión por ácidos nafténicos son la composición de ácido, la temperatura, el TAN y la metalurgia entre otros; 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 corrosivos. El peso molecular de los ácidos nafténicos varía entre 200 a 700 gramos [10], ubicándose la mayoría dentro del rango de 300 a 400 gramos.

La figura 4 muestra los pesos moleculares de algunos crudos pesados colombianos.

Figura 4. Pesos moleculares de algunos crudos colombianos.



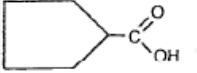
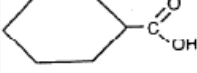
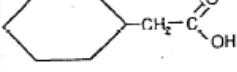
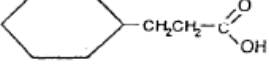
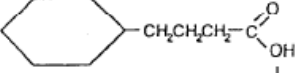
Fuente. Deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesado Colombianos [1].

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 [13],

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 [14]; estudios realizados por E Slavcheva determinaron que los ácidos nafténicos pueden presentar diferentes pesos moleculares y puntos de ebullición[15], la figura 5 muestra la clasificación de algunos ácidos.

Figura 5. Peso molecular y punto de ebullición de los ácidos nafténicos.

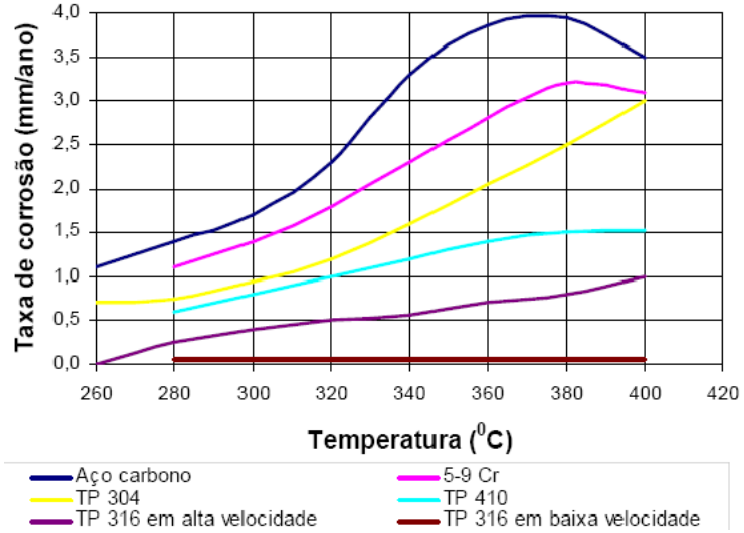
NAPHTHENIC ACIDS STUDIED

Designation	Structural formula	Boiling Point (°C)	Molar mass	Carbon number	Abbreviation
Cyclopentane carboxylic acid		216	114	6	CPCA
Cyclohexane carboxylic acid		232	128	7	CHCA
Cyclohexane acetic acid		242	142	8	CHAA
Cyclohexane propionic acid		276	156	9	CHPA
Cyclohexane butyric acid		—	170	10	CHBA
Commercial mixture of naphthenic acids		270-324	244	10-18	NAs

Fuente. Factors controlling naphthenic acid corrosion [15]

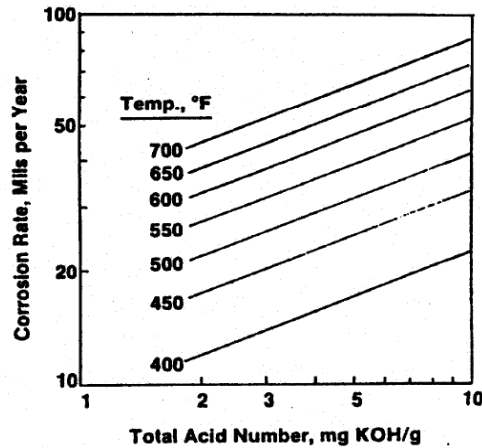
La acidez y la temperatura son las variables más influyentes en la corrosión por ácidos nafténicos, la figura 6, muestra el comportamiento de los materiales frente al cambio de temperatura y en la figura 7, se observa la velocidad de corrosión a diferentes niveles de acidez y temperatura.

Figura 6. Comportamiento de los materiales con la variación de la temperatura.



Fuente. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inonel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica [10].

Figura 7. Velocidad de corrosión a diferentes niveles de acidez y temperatura.



Fuente. Critical review of naphthenic acid corrosion [16]

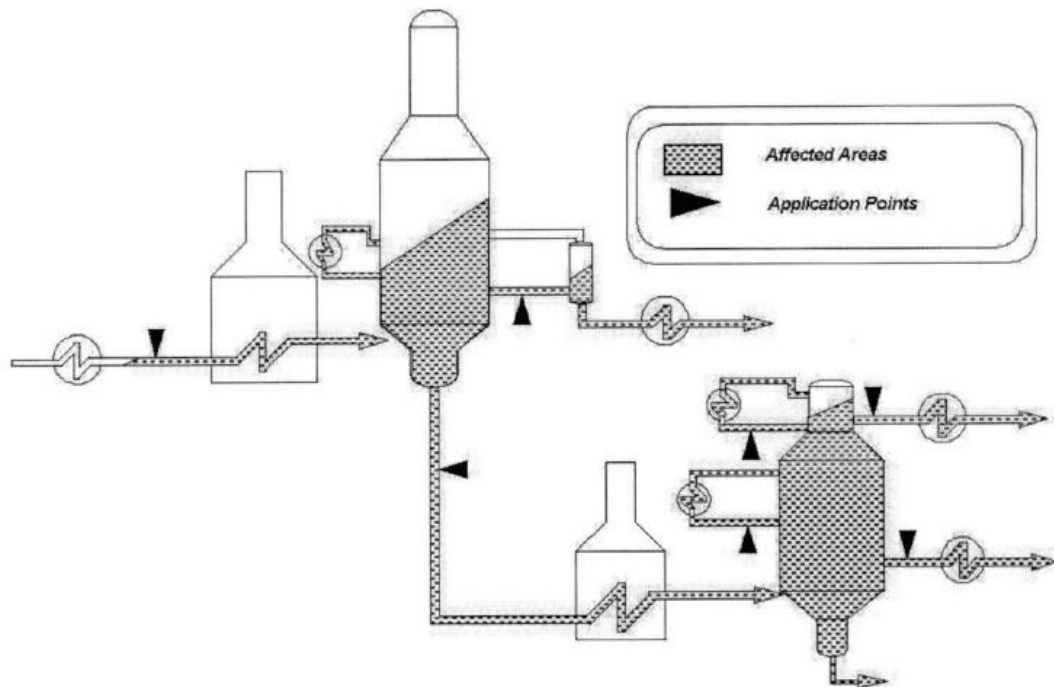
Para determinar la acidez se ha establecido una medida denominada TAN (total acid number) que se determina por la titulación de una muestra del hidrocarburo

con KOH, se expresa como los miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de crudo. Estas mediciones están establecidas por las normas técnicas ASTM D-664; que es un procedimiento potenciométrico. El número de acidez total se determina por el punto de inflexión en la curva de neutralización y ASTM D-974 que es un procedimiento colorimétrico que determina el punto neutralización por titulación con KOH hasta el cambio de color de un indicador.

El método potenciométrico usualmente es el más utilizado; sin embargo, la medida representa no solo la acidez orgánica, sino que también incluye la acidez de los gases como el H_2S , el CO_2 y las sales hidrolizables como el $MgCl_2$ y $CaCl_2$ [5]. Con el TAN se puede identificar que tan ácido es el crudo y a su vez que tan corrosivo puede ser, un crudo con un TAN mayor a 0,5 se considera potencialmente corrosivo [14,15].

La turbulencia y la velocidad del fluido son otra característica que influye en el deterioro de los equipos, si estas 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, estas se encuentran en mayor concentración en los crudos pesados, estos cuentan con 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, las líneas de transferencia, torres de destilación atmosférica y vacío [14,16,17]; entre otras, en la figura 8 se aprecia las zonas afectadas en refinería.

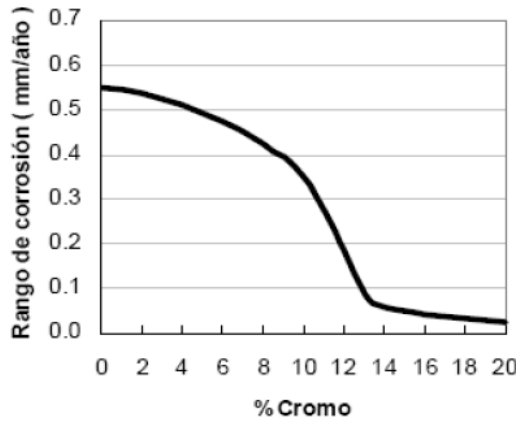
Figura 8. Áreas afectadas en refinería



Fuente. The Safe Processing of High Naphthenic Acid Content Crude Oils - Refinery Experience and Mitigation Studies [18].

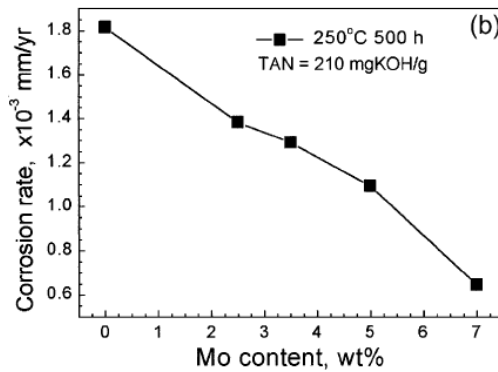
La metalurgia juega un papel importante en la mitigación de la velocidad de corrosión; ya que existen materiales que puede ser resistentes a los ácidos nafténicos, uno de los elementos que ha mostrado un excelente comportamiento basados en experiencia de campo y experimentos de laboratorio frente a este tipo de corrosión es el molibdeno, aunque su contenido debe ser superior al 2.5% [18, 19] y a su vez, el acero con contenidos superiores al 12% de cromo sería una opción viable para disminuir este tipo de corrosión [14]. Ver figura 9 y 10.

Figura 9. Eficiencia del cromo en el rango de corrosión.



Fuente. Procesamiento de crudos de alto TAN. Integridad – Herramienta para control de corrosion [14]

Figura 10. Eficiencia del Molibdeno en el rango de corrosión.



Fuente. Resistance of Mo stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion[20]

Para mitigar los efectos de la corrosión sobre las superficies metálicas, se han empleado múltiples técnicas entre las cuales se encuentra el uso de inhibidores, mejoramiento de la aleación o los recubrimientos; de cualquier manera, el objetivo es crear una capa aislante que mantenga casi nula la reacción entre la superficie metálica y los reactantes del ambiente agresivo.

Particularmente, los recubrimientos han venido desarrollándose con especial interés pues pueden mejorar simultáneamente requerimientos físicos, químicos, mecánicos y estéticos. Su objetivo primordial es evitar que la sustancia que actúa como agente corrosivo se difunda a través de él hasta llegar al metal base. Es importante considerar que la superficie metálica y el recubrimiento se constituyen como un solo sistema con muy buena compatibilidad térmica y química.

2.4 ROCIADO TÉRMICO

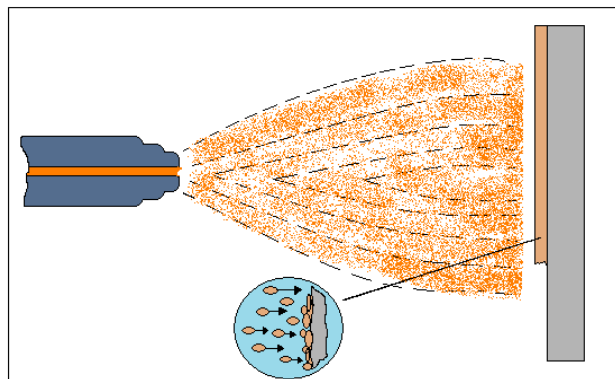
El atractivo de los recubrimientos obtenidos mediante la técnica de rociado térmico ha crecido notablemente a lo largo de los últimos años; debido a sus notables beneficios para mitigar los problemas de corrosión y desgaste de algunas estructuras, mejorando significativamente la vida útil de las líneas y equipos de alto desempeño. De acuerdo con los estudios realizados por el ingeniero Hernando Reyes Pacheco [21], la protección que ofrecen los recubrimientos obtenidos con rociado térmico (Thermal Spray) minimiza los efectos de la corrosión y el desgaste sobre los equipos metálicos entre un 40 y un 80 % más que otros métodos. Además dicha técnica ofrece mayor facilidad y versatilidad de aplicación en equipos ya que puede recubrirse cualquier tipo de geometría.

Los recubrimientos obtenidos por termorociado son considerados como recubrimientos de capas gruesas; ya que generalmente, poseen espesores que varían en las distintas aplicaciones entre 75 y 125 μm [22]. El rociado térmico, es una técnica que consiste en aplicar una o varias capas de materiales metálicos, cerámicos, poliméricos, aleaciones, carburos o compuestos sobre un substrato, dicho material se elige de acuerdo con la agresividad del ambiente al que estará expuesta la superficie.

Las capas obtenidas tras la proyección térmica en la atmósfera ambiental tienen una compacidad y adherencia muy altas y resultan muy poco afectadas tras una oxidación cíclica al aire bajo temperaturas máximas de 1000°C [23].

El recubrimiento se forma por la deposición de innumerables gotas de material líquido que solidifica al entrar en contacto con la superficie a recubrir, esto ocurre a una velocidad significativamente elevada, obteniendo una superficie que exhibe la unión cohesiva entre láminas de material depositado, porosidad y algunas inclusiones. Ver figura 11.

Figura 11. Diagrama esquemático de la técnica de proyección térmica.



Fuente. Autores

Los resultados obtenidos para los recubrimientos obtenidos por termal spray muestran que a pesar la porosidad de la superficie, dichos recubrimientos tienen la capacidad de aislar y proteger al sustrato de sustancias líquidas corrosivas, debido a que la porosidad de los depósitos es aislada y por lo tanto dificulta la difusión de dichas sustancias a través del recubrimiento [24].

Existen dos tipos de proceso de acuerdo con el tipo de adherencia que se presente, fusión o metalizado. En el primer caso se presenta una adherencia metalúrgica entre el material del recubrimiento y la superficie a recubrir, mientras

en el segundo caso la adherencia es mecánica, no se presenta la difusión de los átomos de ambos materiales.

Previo al inicio del proceso de rociado térmico, es completamente necesario preparar la superficie a recubrir para obtener una adherencia adecuada, dicha preparación depende del espesor final del recubrimiento, de la forma de la pieza y el tipo de material de aporte. Es necesario verificar que la superficie se encuentre completamente libre de contaminantes; es recomendable que el tiempo transcurrido entre la preparación superficial y la aplicación del recubrimiento sea corto.

El equipo básico para llevar a cabo el proceso consiste en una fuente de energía, gas o energía eléctrica; material a depositar y una unidad de proyección, generalmente una pistola caliente en su interior el material que puede ser particulado, puede estar en forma de polvo, barra, cordón o alambre [25], hasta llegar a estado líquido, el material se expone a temperaturas altas por efecto de la combustión de gas oxigenado. Cuando ello ha sucedido, un gas comprimido expulsa dicho líquido a gran velocidad sobre la superficie obteniéndose un recubrimiento homogéneo.

Esta técnica está caracterizada por la gran velocidad que adquieren las gotas de material proyectado, lo que causa que se anclen mecánicamente a las distorsiones que pudiese presentar el sustrato, dando como resultado una macroestructura cohesiva conocida como lenticular o laminar. A mayor velocidad también es mayor la adherencia de las capas rociadas [26].

Es muy importante para definir la calidad de un recubrimiento determinar las reacciones químicas entre partículas, el tamaño de las mismas, (lo que va a influir en la transferencia de calor al sustrato), la forma de la pieza, velocidad relativa de

la pistola con relación a la pieza, el ángulo de incidencia de las partículas sobre la pieza, y la distancia de proyección, entre otros aspectos.

Existen varios tipos de rociado térmico y su elección se realiza de acuerdo al material a aplicar en el recubrimiento, tamaño de la superficie o de la pieza y ubicación de la misma, a las características finales deseadas, a las exigencias de desempeño y a factores económicos. Las técnicas comúnmente conocidas y aplicadas pueden dividirse de la siguiente manera, técnicas de rociado térmico por electricidad, donde se encuentran sistemas de arco eléctrico y plasma, técnicas de rociado térmico por combustión, donde están incluidas, el Oxidante de Alta Velocidad o High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) y llama.

La técnica conocida como High Velocity Oxy-Fuel, se caracteriza porque las partículas pueden alcanzar velocidades superiores a la velocidad del sonido, entre 600 y 800 m/s lo que garantiza una excelente calidad del recubrimiento. Una llama oxidante generalmente de gas natural, keroseno, hidrógeno, propano, propileno y oxígeno o aire, funde el material de aporte y el gas que se utilice proyecta las partículas líquidas sobre la superficie a recubrir. Los recubrimientos obtenidos se caracterizan por su resistencia, alta densidad y poca porosidad, resultado de la alta energía cinética y la temperatura moderada [21].

Existen innumerables ventajas que ofrece esta técnica, entre las más sobresalientes se encuentran la alta calidad del recubrimiento con baja porosidad y buena adherencia, posibilidad de obtener mayores espesores y un ahorro notable de oxígeno. Se debe tener en cuenta que este proceso necesita un cuidadoso seguimiento del proceso; ya que la variación de cualquiera de sus parámetros influirá en el resultado final.

La proyección térmica con plasma tiene como característica principal, el empleo de un arco eléctrico para ionizar el gas que en la mayoría de los casos es inerte.

Dos tipos de gases son utilizados, el ionizable y el de propulsión. El material de aporte entra a formar parte del chorro con el gas, allí se calienta para finalmente depositarse sobre la superficie de interés a velocidades cercanas a los 700 m/s [21]. Una de las grandes ventajas que ofrece esta técnica son las elevadas temperaturas que se consiguen, lo que permite fundir el material completamente, además de ser posible trabajar con materiales de puntos de fusión elevados. Sin duda alguna, la gran dificultad que puede presentarse es la presencia de porosidad, que podría disminuir si se propicia una atmósfera inerte.

3. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

La investigación se dividió en las siguientes etapas, cada una con sus respectivas actividades:

Figura 12. Metodología



Fuente. Autores

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A lo largo de la investigación se realizó constantemente la búsqueda de información relacionada con los temas de interés en diferentes fuentes como Libros, proyectos de grado, artículos, revistas, páginas web, normas técnicas, manuales, entre otros.

Entre los temas de interés estuvieron: Corrosión a temperatura alta, técnicas de aplicación de recubrimientos, corrosión por ácidos nafténicos, características de

los recubrimientos de níquel, alúmina y molibdeno, métodos para determinación de la densidad en diferentes materiales, equipos utilizados en ensayos gravimétricos.

3.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES Y DISEÑO EXPERIMENTAL

La determinación de las variables a utilizar se realizó tratando de simular en la medida de las posibilidades, condiciones reales de los procesos que se llevan a cabo en una refinería, particularmente aquellos que a lo largo del tiempo han causado dificultades por presentar problemas de corrosión por ácidos nafténicos, afectando de esta manera la integridad estructural de los activos como torres de destilación de las unidades de topping, entradas y salidas de hornos, bombas y líneas de transporte de crudo.

Otro aspecto que influye notablemente en la determinación de las variables experimentales, fueron las características particulares y la actividad de los ácidos nafténicos, es decir el conjunto de condiciones bajo las cuales este tipo de ácidos resultan perjudiciales para las líneas y equipos. Los principales factores a tener en cuenta dentro de este proceso son la temperatura, concentración de ácidos presentes, la velocidad del flujo y la metalurgia de la superficie. Este tipo particular de corrosión generalmente solo se presenta en fase líquida, comúnmente entre 200 y 400°C [10]. Sin embargo, se conoce de casos en los cuales se ha presentado a temperaturas bajas, por debajo de 180°C [14]. Este tipo de ataque, en la mayoría de los casos, se presenta en el vacío, sin descartar por supuesto, la posibilidad de que los materiales sean susceptibles ante otro tipo de ambientes como la atmósfera.

Finalmente, las condiciones elegidas para llevar a cabo los ensayos en un autoclave dinámico fueron los siguientes:

Del sistema de experimentación.

- Temperaturas: 200, 250 y 300 °C (Variable)
- Agitación: 600 rpm (Constante)

Del material.

- Composición del recubrimiento: (Variable)

En adelante los recubrimientos se identificarán de la siguiente manera:

Tabla 1. Nomenclatura de los grupos de composición para los recubrimientos

NOMENCLATURA DEL GRUPO	COMPOSICIÓN
A	Ni 15%, Al ₂ O ₃ 80%, Mo 5%
B	Ni 45%, Al ₂ O ₃ 50%, Mo 5%
C	Ni 75%, Al ₂ O ₃ 20%, Mo 5%

Fuente: Autores

Tiempo de inmersión: 48 h (constante), Determinado a partir del “Método a nivel de Laboratorio para la determinación de la corrosividad de crudos a temperaturas altas” del Instituto Colombiano del Petróleo.

Electrolito: Crudo Jazmín (TAN.7.7)

El diseño experimental es 3², por lo tanto se desarrollaron 9 experimentos y 2 repeticiones aleatorias; total de ensayos 11. Ver tabla 2.

La experimentación se llevó a cabo en un autoclave dinámico ubicado en UIS sede Guatiguará y las condiciones experimentales consideradas fueron la temperatura de ensayo (la temperatura del autoclave se logra a través de un

sistema de calentamiento de resistencia eléctrica) a una velocidad de agitación de 600 rpm.

Tabla 2. Matriz experimental

MATERIAL	TEMPERATURA °C	FLUIDO	TIEMPO [h]	VELOCIDAD [rpm]
A1	200 °C	Crudo Jazmín	48	600
B1		Crudo Jazmín	48	600
C1		Crudo Jazmín	48	600
A2	250°C	Crudo Jazmín	48	600
B2		Crudo Jazmín	48	600
C2		Crudo Jazmín	48	600
A3	300°C	Crudo Jazmín	48	600
B3		Crudo Jazmín	48	600
C3		Crudo Jazmín	48	600

Fuente. Autores

Tabla 3. Ensayos programados

ENSAYO	COMPOSICIÓN	TEMPERATURA(°C)
1	A	300
2	A	250
3	A	200
4	B	300
5	B	250
6	B	200
7	C	300
8	C	250
9	C	200
10	A	200
11	B	200

Fuente. Autores

Teniendo establecido la cantidad de ensayos para determinar la velocidad de corrosión de los recubrimientos, se procedió en primer lugar a evaluar la corrosión del acero sin recubrir AISI-SAE 1020 tomado como blanco, ante las mismas condiciones experimentales de las probetas con recubrimiento y así establecer

una comparación entre el sustrato y el recubrimiento. La evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 se estableció de acuerdo con la norma ASTM G1 [27] y G31 [28]. Para la determinación de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020; se llevo a cabo el siguiente procedimiento:

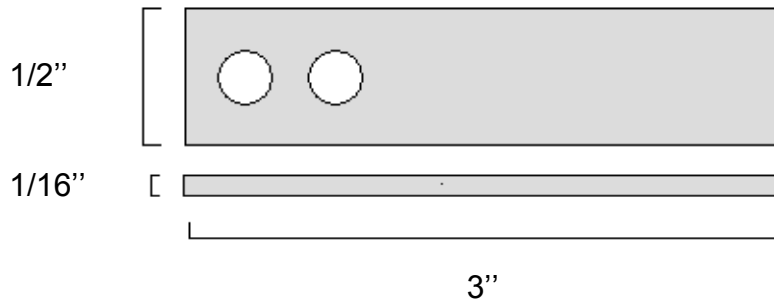
1. Preparación de las probetas de acero AISI-SAE 1020, medición de las áreas expuestas.
2. Limpieza inicial ultrasónica con acetona para eliminar cualquier contaminante que pueda alterar los ensayos.
3. Registro del peso inicial de cada uno de los cupones.
4. Exposición de cada cupón durante 48 horas en Crudo Jazmín en un autoclave dinámico, a las siguientes condiciones: Temperaturas: 200, 250 y 300°C, con una agitación de 600 rpm.
5. Finalizado el ensayo, se realizó la primera limpieza, para ello se utilizó un desengrasante (varsol) para remover los residuos de crudo de los cupones, posteriormente se procede a la limpieza química en la que se empleó ácido inhibido (500 ml de ácido clorhídrico, 3.5 g de hexametileno tetramina y agua para hacer 1000 ml) [27], 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.

3.3 OBTENCIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS

3.3.1 Acero AISI-SAE 1020 Una de las características primordiales de este acero, es el uso recurrente en la industria del petróleo; ya que sus propiedades se adecuan para diversos usos. Se dispuso de probetas rectangulares de acero AISI-SAE 1020 como sustrato, éstas se maquinaron aproximadamente, 3" de largo,

1/2" de ancho, 1/16" de espesor y 5/16" el diámetro de los orificios. El fabricante de los cupones fue la corporación para la investigación de la corrosión (GIC). Ver figura 13.

Figura 13. Dimensiones de los cupones para ensayos de corrosión.



Fuente. Autores

3.3.2 Crudo jazmín Para la evaluación de la corrosión de los recubrimientos, se utilizó el crudo jazmín como agente corrosivo; debido a su alto nivel de acidez que se encuentra alrededor de 7.7 mg KOH/g, Ver Anexo 1, Resumen Assay crudo Jazmín.

3.4 OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTOS Ni-Al₂O₃-Mo

Los recubrimientos aplicados por la técnica de Rociado Térmico, fueron realizados en la ciudad de Bogotá por la empresa PROYMET LTDA. Las tres composiciones fueron designadas aleatoriamente, con rangos grandes de diferencia en el porcentaje de cada elemento para cada grupo de recubrimientos con el fin de observar diferencias más notables en el comportamiento de cada uno de ellos.

La preparación de superficie del material a recubrir debe asegurar la ausencia de óxidos, grasas o partículas sobre ésta, además de proveer la rugosidad necesaria para la adherencia adecuada del recubrimiento. La preparación superficial del

sustrato para aplicación de recubrimientos cerámicos y cermet incluye los siguientes pasos:

1. Limpieza en solución de jabón comercial en polvo y agua.
2. Lavado de los cupones en solución de percloroetileno.
3. Secado de los cupones con aire frío; secado en mufla a 150°C luego se almacenan.
4. Blasting en cámara utilizando como abrasivo corindón grado 25 a 30 para eliminar trazas de contaminantes (grasa, óxidos, entre otros), y preparar la superficie para el blasting con corindón grado 10 a 12, para eliminar cualquier traza de contaminante del blasting fino, y generar el perfil de anclaje necesario para la adherencia requerida del recubrimiento al sustrato metálico. El blasting fue aplicado a una presión aproximada de 110 psi, un ángulo de 90°, y una distancia de aplicación entre 80 a 100 mm.

Tabla 4. Parametros de aplicación de los recubrimientos

Parámetro de aplicación		Unidad	Valor
Corriente de plasma		A	450
Voltaje de plasma		V	90
Gas principal	Nitrógeno (presión)	psi	50
	Nitrógeno (flujo)	ft ³ /h	50
Gas secundario	Hidrógeno (presión)	psi	50
	Hidrógeno (flujo)	ft ³ /h	40.5
Gas de arrastre material particulado	Nitrógeno	ft ³ /h	47
	Argón (opcional)	ft ³ /h	47
Diámetro de inyección		mm	6
Distancia de aplicación		in	3-4
Ángulo de aplicación		grados	90
Tasa de aplicación		lb/h	3.0
Equipo de aplicación		Plasma Sulzer Metco 3MB II	
Tipo de boquilla		Cobre	
Tipo de electrodo		Tungsteno	

Fuente [PROYMET LTDA.]

3.5 PRUEBAS DE INMERSION

Para la realización del proyecto se dispuso de cupones recubiertos de níquel-alúmina-molibdeno, los cuales fueron expuestos en crudo jazmín por un tiempo de inmersión de 48 horas a 600 rpm y variando la temperatura en un rango de 200 a 300°C utilizando un reactor, autoclave dinámico. Se evaluó la corrosión por ácidos nafténicos y se analizó el efecto del agente corrosivo y la temperatura en los recubrimientos.

4. EQUIPOS Y TÉCNICAS

4.1 EQUIPOS UTILIZADOS

4.1.1 Autoclave dinámico Para la realización de las pruebas de inmersión y determinación de la velocidad de corrosión, fue necesario un autoclave marca PARR, con capacidad para 1800 mililitros, fabricado en hastelloy C271. El autoclave cuenta con una termocupla, un sensor de presión, agitador mecánico y un sistema de refrigeración para el cabezal; para el registro y monitoreo de las variables temperatura, presión, velocidad de agitación, entre otras, se trabajó en serie con un controlador marca WATLOW de la serie 982. Este equipo cuenta con un controlador automático en el cual se programa la temperatura y número de revoluciones de acuerdo con el ensayo, así mismo, el controlador permite observar la presión a la cual se encuentra el sistema. Ver Anexo 2.

Inicialmente se realizó un ensayo preliminar del equipo para verificar el estado del mismo, la capacidad reguladora, la velocidad aproximada de calentamiento y enfriamiento, el óptimo funcionamiento de todas las partes que aseguren una correcta posición de las probetas de ensayo, la ausencia de fugas y en general un comportamiento adecuado de todo el sistema.

4.1.2 Balanza analítica Se utiliza para el pesaje de los cupones metálicos y de los recubrimientos. La referencia de la balanza analítica es METTLER AE 240, con exactitud de ± 0.0001 g.

4.1.3 Equipo ultrasónico El equipo de baño ultrasónico empleado es de marca ELMA, modelo LC 30 H, cuenta con temporizador y calentador; se emplea para la limpieza inicial y final de las probetas de acero.

4.1.4 Microscopio olympus BX51 Este microscopio esta acoplado con una cámara digital olympus e-330, el BX51 es un microscopio fácil de operar, entre sus característica y beneficios se encuentra su alta intensidad de luz y su botón de preselección de la intensidad, permite un buen trabajo fotográfico; la superficie de la platina permite ajustar la dirección en X y Y a gusto del observador.

Los equipos se encuentran en el laboratorio GIC de la UIS sede guatiguará.

4.2 TÉCNICAS UTILIZADAS

4.2.1 Ensayo de microdureza vickers – mhv Se realizó bajo condiciones estándar del ensayo (200 g, 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 384–09 “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials”.

4.2.2 Análisis químico por MEB – EDX (laboratorio de microscopia electrónica) El objetivo de este análisis es identificar cualitativamente y cuantitativamente los elementos por energía dispersa de rayos X (EDX), para obtener un espectro de los elementos químicos de los cuales está formada la muestra.

Este estudio se realizó con el microscopio electrónico Leo 1450VP, equipado con sistema de rayos X por energía dispersa OXFORD INCA. Se trabajo sobre la muestra en probeta metalográfica sin recubrimiento. Las imágenes observadas se obtuvieron usando detector de electrones secundarios (SE) y detector de electrones retrodispersos (BSE), los contrastes de intensidad que se observan en el modo SE dependen principalmente de la morfología de la muestra, su interpretación es similar a la del objeto visto por encima con iluminación lateral. En el modo BSE los contrastes dependen principalmente del número atómico

promedio, zonas más claras en BSE corresponden a número atómico promedio elevado, en tanto que las oscuras pertenecen a números atómicos bajos.

4.2.3 Espectrometría de emisión óptica – EEO. Se realizó el análisis del Acero AISI-SAE 1020, para corroborar su composición química, en el espectrómetro de emisión óptica, SHIMADZU PDA-7000 en el Laboratorio de Materiales del ICP.

Esta técnica permite determinar los elementos presentes y a su vez el porcentaje de estos cuando hacen parte de una muestra. Este método consiste en detectar las longitudes de onda, característica de cada elemento cuando sus electrones son excitados; a través de una chispa. La norma para el análisis de materiales metálicos es la ASTM-E415 Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel.

4.2.4 Análisis químico a los recubrimientos por difracción de rayos x (DRX)
Esta técnica tiene como objetivo identificar los posibles compuestos cristalinos que pueden hacer parte de alguna muestra.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

El análisis de resultados fue enfocado en establecer una comparación entre la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 y el acero recubierto por rociado térmico con Ni - Al₂O₃ – Mo.

5.1 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA – EEO

Se realizó el análisis del acero AISI-SAE 1020, para corroborar su composición química, en el espectrómetro de emisión óptica, SHIMADZU PDA-7000 en el Laboratorio de Materiales del ICP. Los resultados obtenidos corresponden con la composición química del acero 1020; ya que los elementos del acero se encuentran en el nivel establecido. Ver tabla 6.

Tabla 5. Composición química del acero AISI-SAE 1020

ELEMENTO	PORCENTAJE
C	0,20107
Si	0,19291
Mn	0,4774
P	0,01063
S	0,00779
Ni	0,08371
Cr	0,06375
Al	0,0221
N	0,04934
Cu	0,19693
Fe	98,69437

Fuente. Laboratorio de materiales ICP.

Figura 14. Cupón de acero AISI-SAE 1020



Fuente. Autores

5.2 MICRODUREZA VICKERS – MHV

La tabla 6 muestra los resultados de microdureza Vickers – MHV obtenidos para los recubrimientos antes de ser expuestos a las condiciones de ensayo:

Tabla 6. Microdureza vickers – MHV para los recubrimientos.

Punto	Al ₂ O ₃ 80 Ni 15Mo5 (%)	Al ₂ O ₃ 50 Ni45 Mo5 (%)	Al ₂ O ₃ 20 Ni75 Mo5 (%)
1	216	365	253
2	264	386	247
3	252	373	289
4	294	390	368
5	225	400	294
6	310	361	301
7	304	405	294
8	307	390	225
9	356	358	252
10	281	300	349
Promedio	280,9	372,8	287,2

Fuente. Laboratorio de materiales. ICP.

Los resultados de microdureza obtenidos para los recubrimientos, muestran cambios que no siguen un patrón de comportamiento definido, La dispersión en los datos, se explica a partir de estudios realizados que aseguran que cuando se

trata de materiales compuestos, se presenta una dispersión grande en las medidas de microdureza, incluso mayores al 20% [29], la cual puede explicarse con los modelos teóricos de endurecimiento de los materiales compuestos, a saber: modelos de endurecimiento de la matriz, modelos de transferencia de carga al refuerzo o modelos que combinan los dos anteriores.[29]

5.3 ANÁLISIS QUÍMICO A LOS RECUBRIMIENTOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Los resultados del estudio DRX para los recubrimientos permitieron asegurar la composición de los mismos, es decir, la presencia de los elementos y compuestos esperados, se realizó un análisis cualitativo de las fases cristalinas presentes para tener la certeza de que no hubiese presencia de fases no deseadas producto de transformaciones durante el proceso de recubrimiento; los resultados obtenidos arrojan la presencia de níquel, molibdeno, Alúmina gamma para las tres composiciones y adicional, corindón para el caso de la composición que contiene 80% Al_2O_3 . Se observa también la presencia de óxido de níquel, producto del contacto de los recubrimientos con el ambiente y por lo tanto con oxígeno. Los resultados gráficos de dichos ensayos se muestran en los anexos 3, 4 y 5 para las composiciones A, B y C respectivamente.

5.4 EVALUACION DE LA MORFOLOGIA DE LOS RECUBRIMIENTOS

El primer paso para la caracterización de los recubrimientos es la inspección visual, mediante la cual se establece lo siguiente: para todas las muestras (todas las composiciones) se observa una superficie continua, rugosa y con una cantidad de poros muy significativa, lo que hace propensos dichos recubrimientos a la presencia de corrosión localizada.

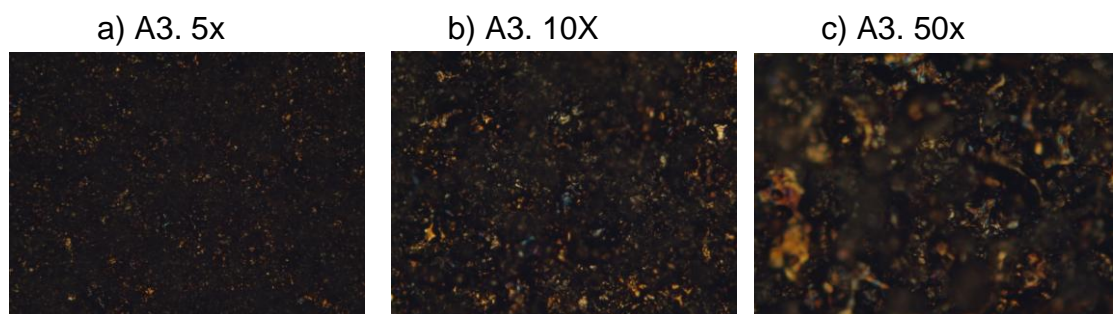
La observación de los recubrimientos del grupo A, (Ni 15%, Al₂O₃ 80%, Mo 5%), por inspección visual permite distinguir una coloración gris característica del alto contenido de alúmina y diferente coloración en distintas áreas, son notables los puntos amarillos brillantes, que se hallan distribuidos aleatoriamente sobre toda la superficie. A mayores aumentos se detallan mejor las variadas características de las partículas depositadas, en general tienen bordes irregulares y muy pocas conservan algunos bordes esféricos, estas corresponden en su mayor parte a partículas de níquel y óxidos de níquel. Ver figura 15 y 16.

Figura 15. Cupón recubierto A.



Fuente. Autores

Figura 16. Recubrimiento A.



Fuente. Autores

Para los recubrimientos del grupo B (Ni 45%, Al₂O₃ 50%, Mo 5%) se realizó la inspección visual y se observó en el microscopio a diferentes aumentos: El incremento de los puntos con coloración amarillo brillante es notoriamente mayor

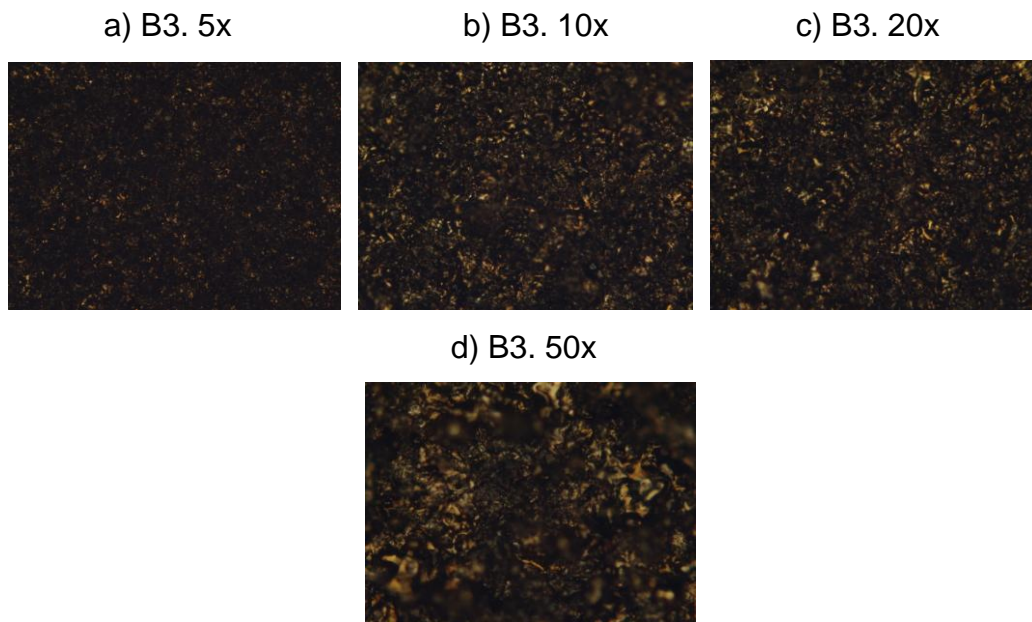
que en el grupo anterior, se debe al aumento en la proporción de níquel. Se observa la distribución casi homogénea de las partículas en el recubrimiento y la rugosidad sigue siendo muy significativa. Ver figura 17 y 18.

Figura 17. Cupón recubierto B.



Fuente. Autores

Figura 18. Recubrimiento B.



Fuente. Autores

Al observar los recubrimientos correspondientes al grupo C (Ni 75%, Al_2O_3 20%, Mo 5%), en la figura 19, se continúa observando un patrón de apariencia muy

similar a las dos composiciones anteriores, pero como se esperaba, el níquel se puede observar en mayor cantidad en todas las imágenes, es importante resaltar que este tipo de recubrimiento a inspección visual es el que muestra tonalidades mas doradas.

Figura 19. Cupón recubierto C.



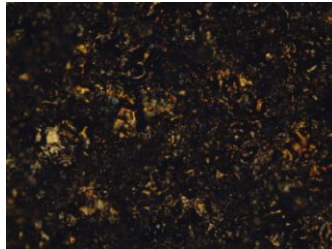
Fuente. Autores

Figura 20. Recubrimiento C.

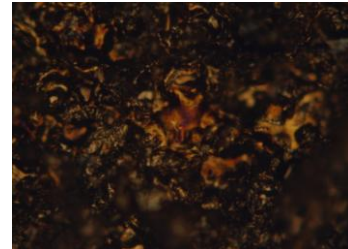
a) C3 10x



b). 20x



c) 50x



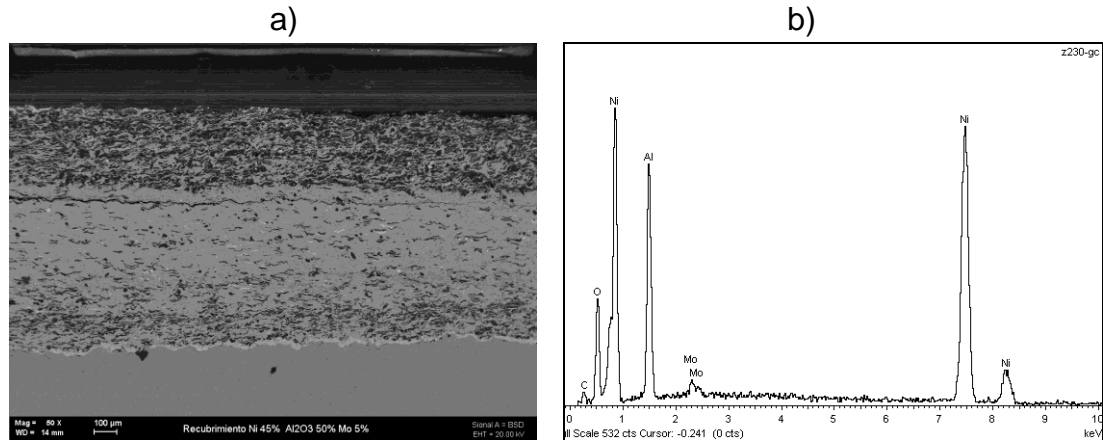
Fuente. Autores

5.5 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Los recubrimientos fueron sometidos a un análisis de MEB y EDX en los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo ICP, mediante un microscopio electrónico descrito en secciones anteriores, esto con el fin de observar el estado inicial de los recubrimientos antes de ser expuestos a las condiciones experimentales y detectar posibles cambios tras la exposición, para ellos se realizo un corte transversal a los cupones recubiertos.

5.5.1 Evaluación del recubrimiento B (Al_2O_3 50%, Ni 45%, Mo 5%).

Figura 21. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento B

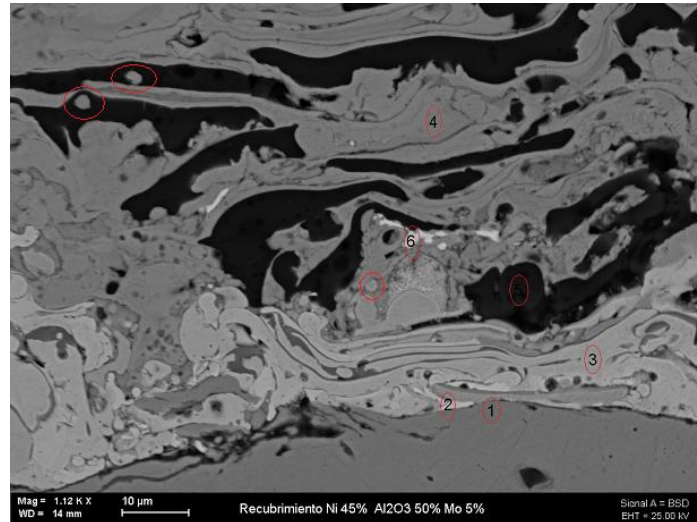


Fuente. Autores

En la figura 21, se observa las interfaces presentes, metal base, recubrimiento. En orden descendente, la primera sección que corresponde al recubrimiento, muestra tonalidades oscuras, presencia de alúmina predominando la imagen; las tonalidades grises corresponden a níquel y los puntos blancos fueron identificados como molibdeno, distribuido uniformemente en toda el área. La superficie exhibe un notable relieve, evidencia de la rugosidad y de la irregularidad del recubrimiento.

El espectro anterior, figura 21 b), asegura una vez más la composición de este recubrimiento, los elementos detectados son níquel, aluminio, molibdeno, oxígeno; debido al contacto del recubrimiento con el ambiente y trazas de carbono productos de la contaminación por la baquelita.

Figura 22. Identificación de zonas en el recubrimiento B.



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica. ICP

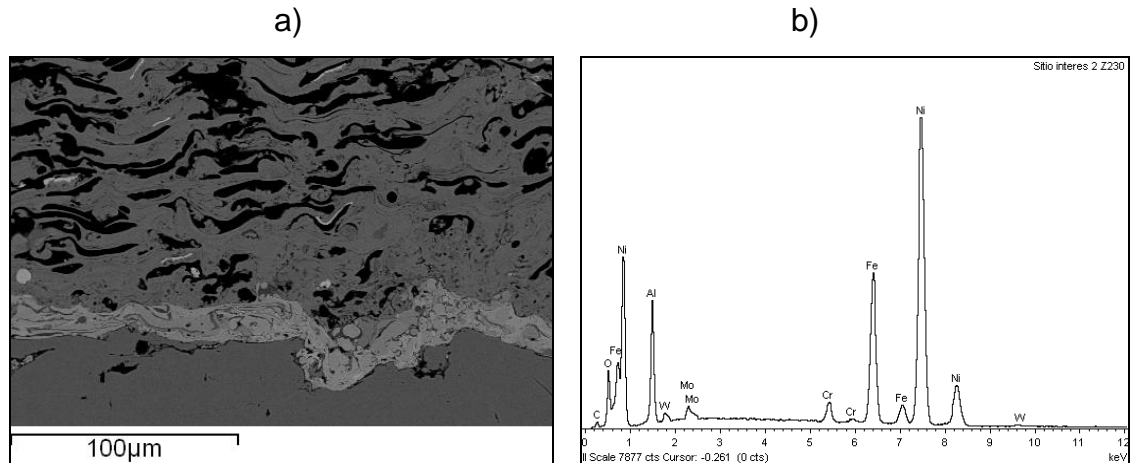
Las zonas que se observan en la figura 22 identificadas con EDX, muestra en la zona 1 el metal base, acero AISI-SAE 1020; además, se observa una capa de anclaje constituida principalmente por cromo y tungsteno, identificada en las zonas 2 y 3 entre el metal base y el recubrimiento, caracterizadas por tonalidades claras. La zona 4 corresponde a níquel, en tonalidades grises, la zona 5 es alúmina, distinguida por un color oscuro y finalmente la zona 6 es molibdeno que se observa con apariencia blanca.

La forma redondeada particular de los polvos aplicados, se ha perdido en gran parte, esta forma circular es característica de los granos que no lograron sinterizarse o fundirse, en este caso se identificaron con ayuda del EDX, en la imagen predominan puntos grises claros redondeados señalando al molibdeno como se muestra la figura 23, como el elemento que no alcanzó a fundirse completamente en la formación del recubrimiento.

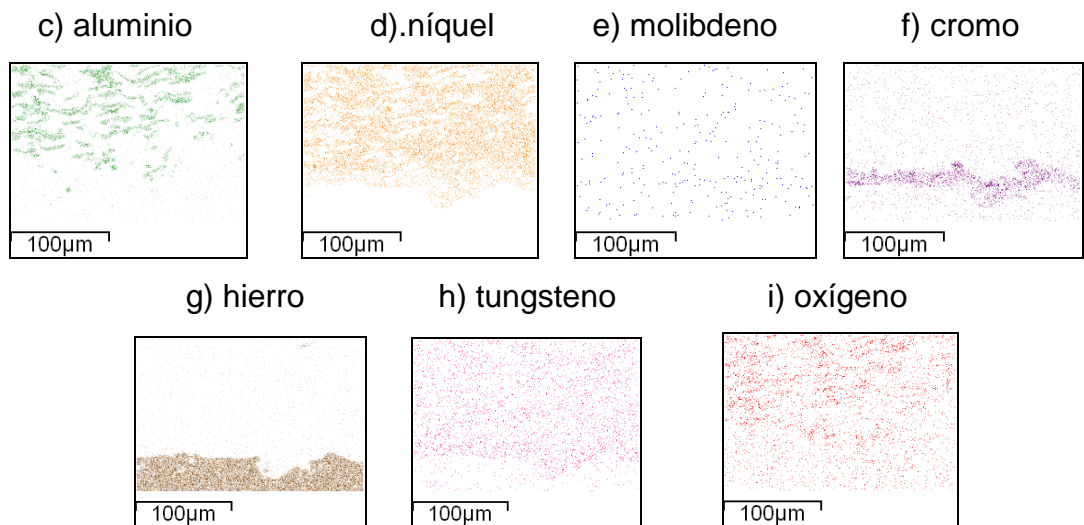
En general, para analizar los elementos presentes en los tres recubrimientos antes de la exposición a las condiciones experimentales y su distribución en estos, se

realizaron dos mapeos, el primero en la zona sustrato – inicio del recubrimiento figura 23, en el que se identificó la presencia de la capa de anclaje (cromo y tungsteno) y el segundo para la zona de interés, sólo recubrimiento figura 24, que correspondió a los elementos que lo conforman.

Figura 23. Mapeo de la zona sustrato – Inicio de recubrimiento grupo B



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica. ICP



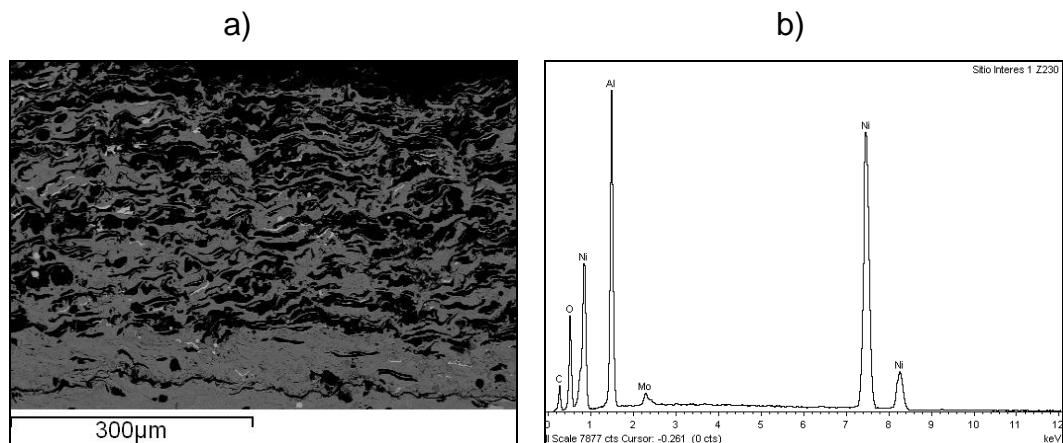
Fuente. Laboratorio de microscopia ICP

El mapeo de la figura 23 permite observar la distribución de cada uno de los elementos en el recubrimiento, en este caso en la zona sustrato-recubrimiento, en

primer lugar el metal base está formado completamente por hierro, aunque se observa algunos puntos de contaminación con otros elementos, como W y Cr en mayor proporción y oxígeno, carbono en menor proporción. La mayor presencia de W y Cr se distinguen en la zona intermedia entre el recubrimiento y el metal base como era de esperarse por ser estos elementos parte de la capa de anclaje del recubrimiento. Los demás elementos identificados como Ni, Al y Mo, principales componentes del recubrimiento se encuentran distribuidos homogéneamente, con excepción del Al que muestra cierta tendencia a la agrupación por zonas.

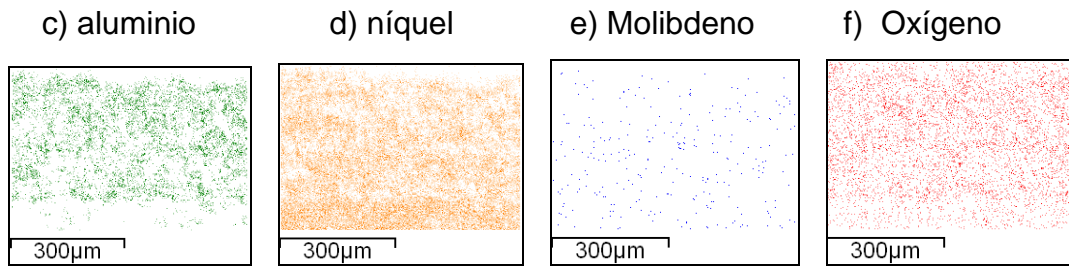
El mapeo realizado a los recubrimientos del grupo B efectivamente cumple con los elementos esperados, aluminio, níquel, molibdeno y oxígeno como elementos principales en el recubrimiento; además existe una contaminación por parte del tungsteno. Ver figura 23 h).

Figura 24. Mapeo del recubrimiento grupo B.



Fuente. Laboratorio de microscopia ICP.

El aspecto del recubrimiento exhibe una superficie de apariencia homogénea en distribución de los elementos presentes establecidos por los espectros mostrados en el EDX; estos elementos son aluminio, níquel, oxígeno y molibdeno.



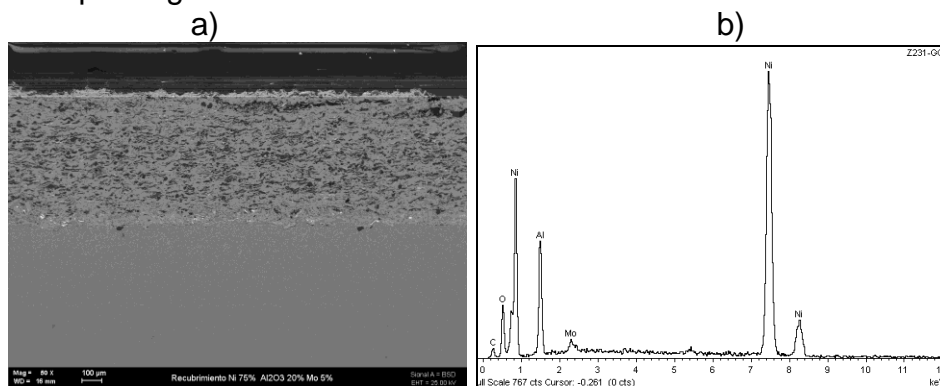
Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP.

Las figuras 24 c), d) y e) muestran el mapeo enfocado en la zona de recubrimiento, cercana a la superficie. Permite observar en general la distribución homogénea de Al, Ni y Mo.

Se observa en la distribución del níquel que este actúa en el recubrimiento en las dos capas, el mapeo muestra que el níquel en la capa de anclaje es más compacta, más homogénea, a diferencia de la capa exterior, donde se observa una distribución más aleatoria y dispersa; por otra parte, la distribución del aluminio como se había mencionado anteriormente, tiende a concentrarse en determinados espacios a diferencia de los demás elementos presentes en el recubrimiento.

5.5.2 Evaluación del recubrimiento C (Al_2O_3 20% Ni 75% Mo 5%).

Figura 25. Aspecto general del recubrimiento C.



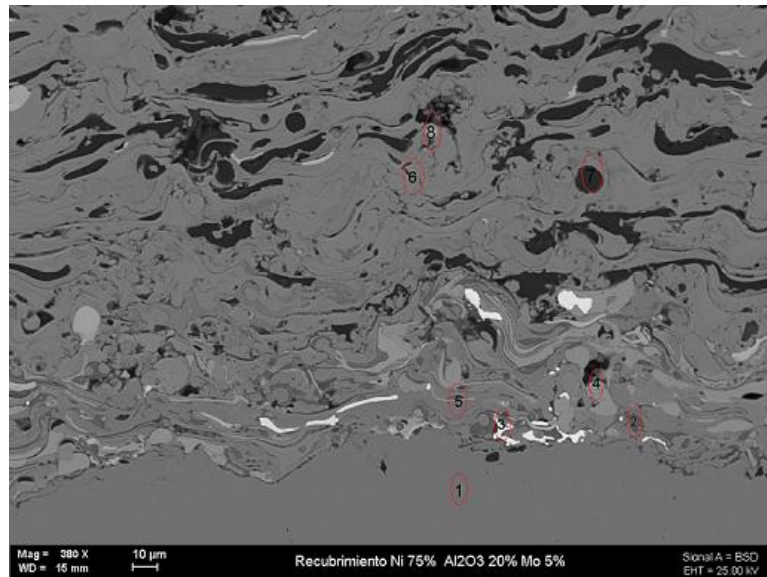
Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP.

La figura 25 a), muestra el aspecto y la composición general del recubrimiento. Se observa que los elementos que constituyen la capa de recubrimiento se encuentran distribuidos uniformemente; en toda la sección no se evidencian grandes concentraciones de algún elemento particular. La imagen está dominada por una tonalidad clara que corresponde a níquel, situación esperada por el porcentaje de tal elemento. La coloración oscura corresponde a alúmina y los puntos blancos al molibdeno.

La evaluación macroscópica de los recubrimientos permitió deducir que estos tienen una superficie irregular, la imagen de la figura 25 a), permite observar la superficie del recubrimiento y confirmar dicha irregularidad.

En la figura 26, las zonas corresponden a los siguientes elementos, zona 1 constituye el metal base, las zonas 2, 3, 4 y 5 forman parte de la zona de anclaje, constituidas principalmente por cromo y tungsteno, cabe resaltar que elementos como níquel y molibdeno hacen parte de esta capa. En la zona 6 se observa el níquel, la zona 7 la alúmina y la 8 el molibdeno.

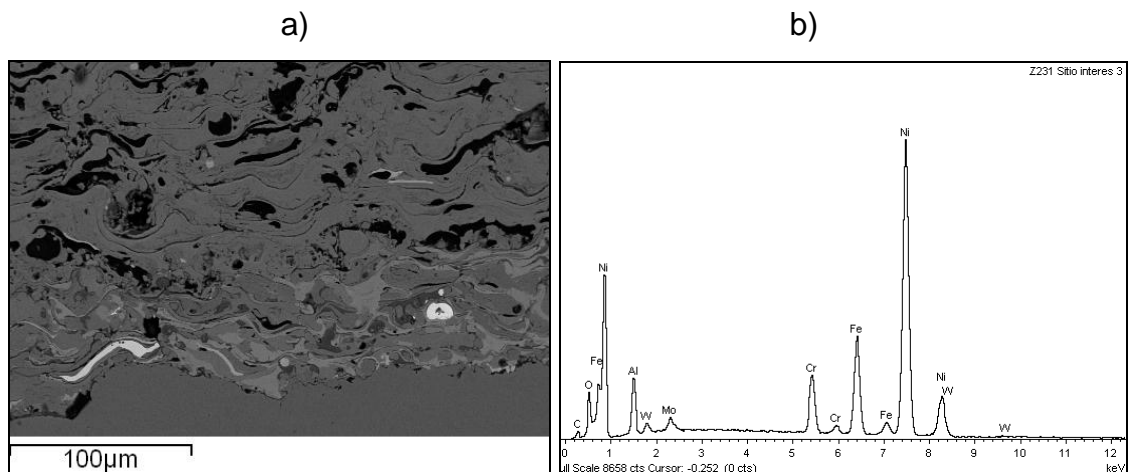
Figura 26. Identificación de zonas en el recubrimiento C



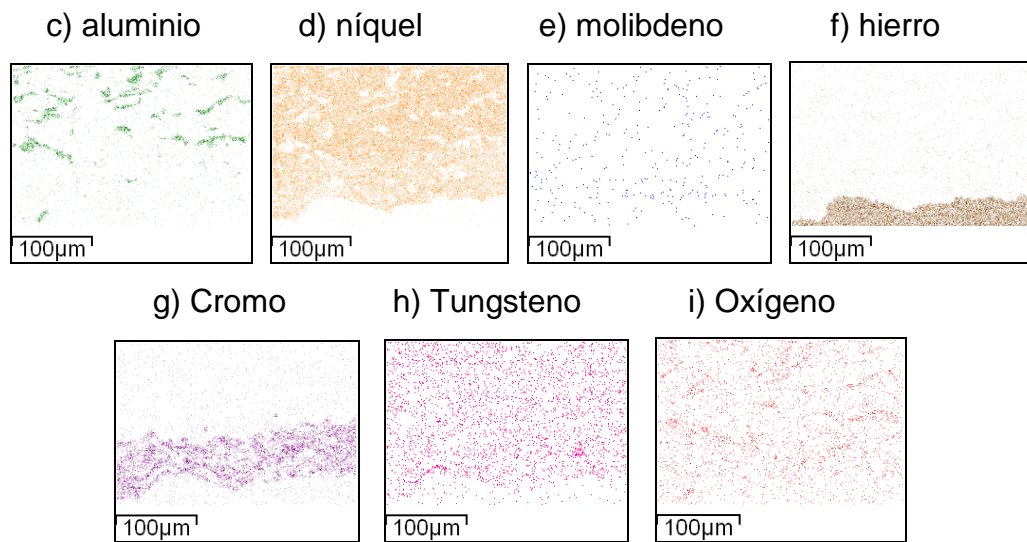
Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP.

En la figura 27 de la c) a la i), se observa el mapeo para la distribución de los elementos presentes en la zona Sustrato-Inicio de recubrimiento, en el tipo Al_2O_3 20% Ni 75% Mo 5%, el metal base está constituido casi en su totalidad por Hierro,. La capa de anclaje está formada por W y Cr en su mayor porcentaje aunque presenta algunos puntos correspondientes a molibdeno y oxígeno.

Figura 27. Mapeo de la zona sustrato – Inicio del recubrimiento C.

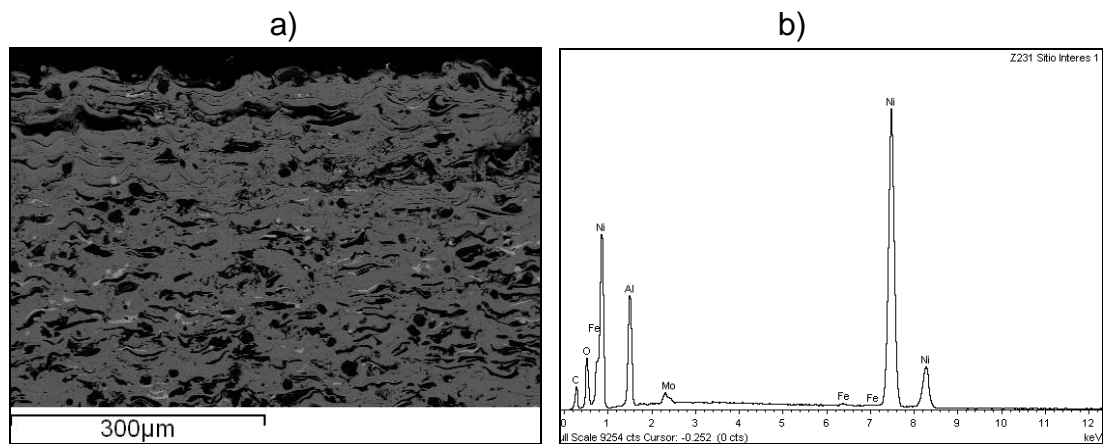


Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP.

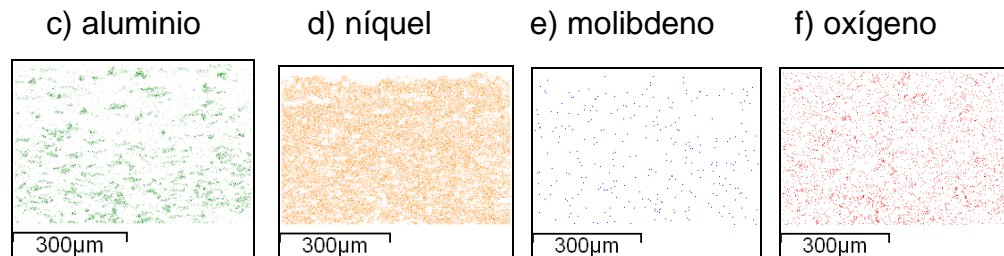


Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP.

Figura 28. Mapeo del recubrimiento C.



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP.



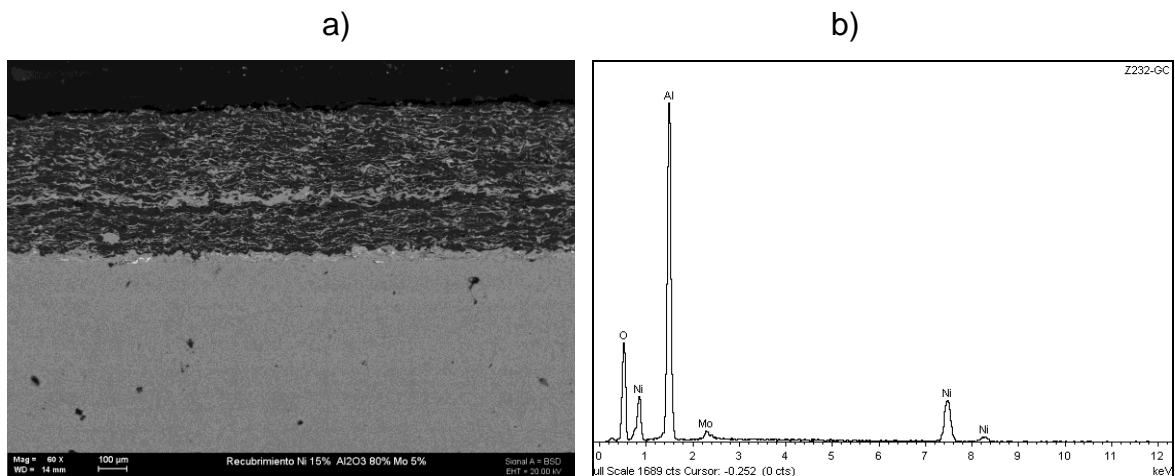
Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP.

El mapeo para el recubrimiento C. Ver figura 28 de la c) a la f), muestra los elementos presentes en él, se detectó la presencia de Aluminio de cierta forma localizado por pequeñas zonas sobre toda la superficie, el níquel está distribuido uniformemente en toda el área y en la mayor proporción, el molibdeno ocupa diferentes puntos homogéneamente alrededor de la imagen. Además se evidencia la presencia de oxígeno en todo el recubrimiento.

5.5.3 Evaluación del recubrimiento A (Ni 15% Al₂O₃ 80% - Mo 5%).

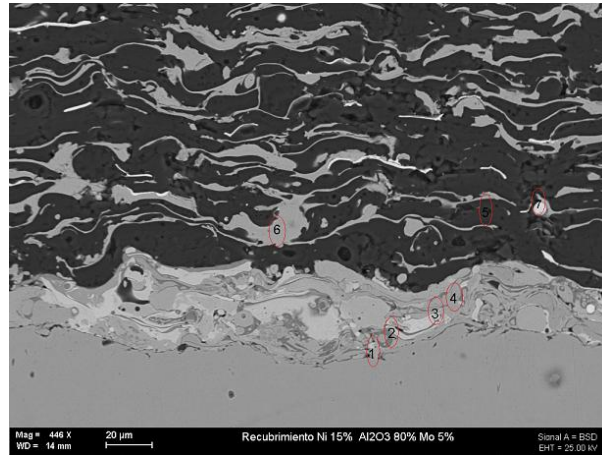
En la figura 29, se muestra el aspecto y la composición general del recubrimiento. Se observa que los elementos que constituyen la capa de recubrimiento se encuentran distribuidos uniformemente; al igual que los recubrimientos anteriores, no hay presencia de concentraciones significativas de algún elemento particular. El dominio de la imagen tiene una tonalidad oscura correspondiente a Alúmina. La coloración clara corresponde a níquel y los puntos blancos a molibdeno.

Figura 29. Aspecto general del recubrimiento A.



Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP.

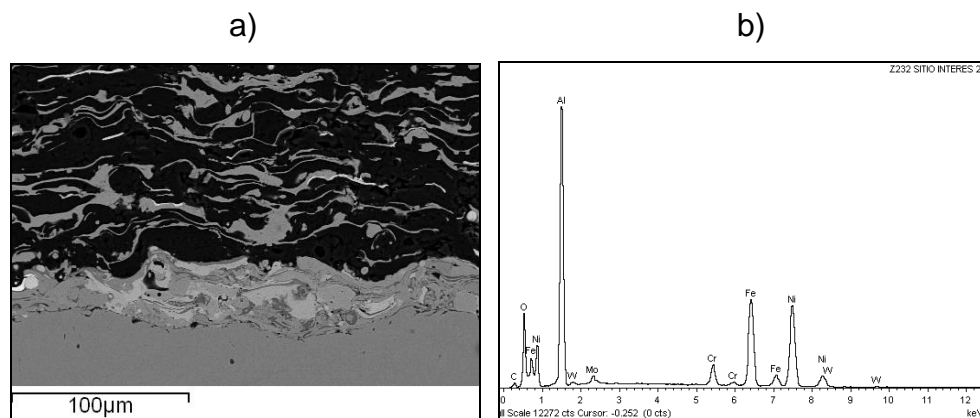
Figura 30. Identificación de zonas en el recubrimiento A.



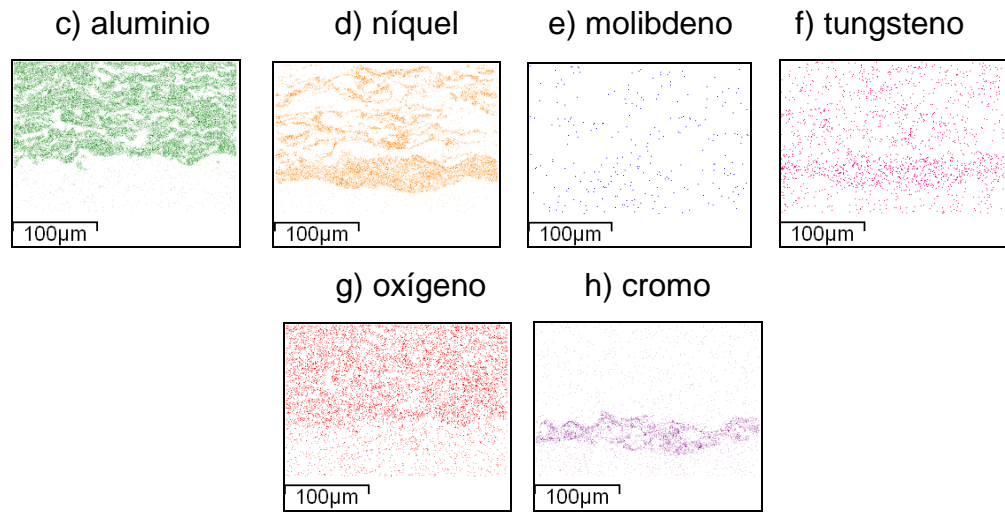
Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP.

En la figura 30, se muestra la distribución de los elementos por zonas, se identifica por su coloración. La zona 1 corresponde al metal base conformado por hierro, las zonas 2,3 y 4 forman parte de la zona de anclaje; en donde los elementos constitutivos son el cromo, el tungsteno y trazas de níquel y molibdeno. La zona 5 está formada por aluminio, la zona 6, caracterizada por su tonalidad clara corresponde a níquel y la zona 7 de apariencia casi blanca es molibdeno y evidenciando nuevamente su forma redondeada característica de granos sin fundir.

Figura 31. Mapeo sustrato-inicio del recubrimiento A.



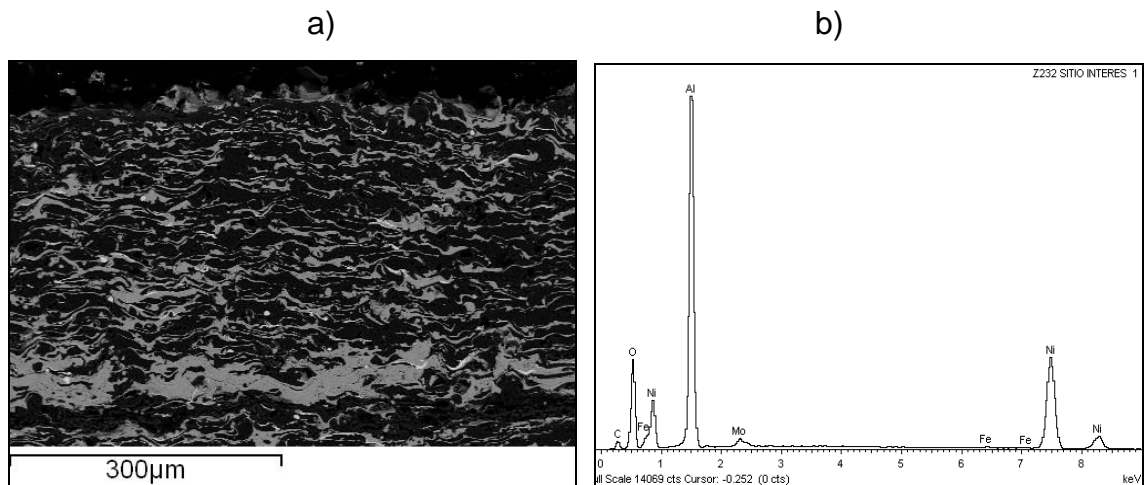
Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP.



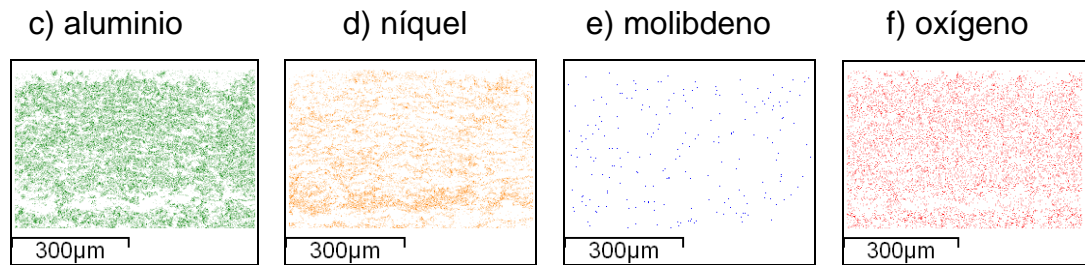
Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP.

El mapeo realizado al recubrimiento A. Ver figura de la 31 c) a la 31 h), muestra un distribución que no es completamente homogénea, la zona superior determina la tendencia de la alúmina a formar cúmulos y por la proporción de la misma en el recubrimiento, este comportamiento es notable. El níquel se encuentra en mayor proporción en zonas cercanas a la interface metal base-recubrimiento.

Figura 32. Mapeo del recubrimiento A.



Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP.



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP.

La distribución de los elementos por mapeo para el recubrimiento Al_2O_3 80% Ni 15% Mo 5% vista en la figura 32 c) a la 32 f), muestra la uniformidad en la distribución del aluminio, el níquel y el molibdeno principales componentes del recubrimiento, la presencia de aluminio ocupa la mayor proporción del área como era de esperarse.

5.6 EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS DE LOS RECUBRIMIENTOS Ni- Al_2O_3 -Mo

5.6.1 Cálculo de la velocidad de corrosión Para determinar la velocidad de corrosión por método gravimétrico, se aplicaron procedimientos nombrados en las normas ASTM G1 (Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens) [27], ASTM G31-72 Reapproved 2004 (Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals) [28], NACE TM 0499 -2009 (Immersion Corrosion Testing of Ceramic Materials)[30], en estas se halla la fórmula (5) para calcular velocidad de corrosión.

$$\text{CR} = (\text{K} * \text{W}) / (\text{A} * \text{t} * \rho) \quad (5)$$

Donde,

K = Constante

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

A = Superficie de la probeta [cm^2]

t = Tiempo de exposición en horas [h]

ρ = Densidad en [g/cm^3]

La velocidad de corrosión se expresa en unidades de milí pulgadas por año (mpy); para ello es necesario conocer la densidad del material a evaluar. Para el caso particular de los recubrimientos que están siendo objeto de estudio, este dato es desconocido por tratarse de recubrimientos no comerciales, con estructura amorfa y con porosidad entre 1 y 3%; por lo tanto, se convierte en una limitante para dicho cálculo. Siendo así, se procedió a realizar un cálculo aproximado de la densidad con base en la densidad de cada elemento y las proporciones de estos en cada grupo de recubrimiento, es importante mencionar que dicho cálculo no tiene fundamento metalúrgico, sino corresponde a una aproximación con el fin de expresar los resultados en una escala práctica para fines industriales.

Por otra parte, de acuerdo con la norma NACE TM 0499 de 2009, la corrosión de los materiales cerámicos puede ser expresada en unidades de g/mm^2 Año, para ello se debe ajustar el valor de la constante (K), para convertir la unidad de tiempo. [30]. Con base en la norma ASTM G31 [28], se establece el valor de la constante K, de esa manera la densidad no es necesaria para calcular la velocidad de corrosión en estas unidades. La densidad en la constante K anula la densidad en la ecuación (5). De esta manera los resultados pueden expresarse independientemente de la densidad, lo que constituye un dato fundamental para el análisis, la tabla 7 muestra las unidades y constantes utilizadas.

Tabla 7. Unidades y constantes para calcular la velocidad de corrosión.

Unidades de velocidad de corrosión utilizadas	Constante (K)
Milipulgadas por año (mpy)	3.45×10^6
Gramos por metro cuadrado por hora ($\text{g/m}^2\cdot\text{h}$)	$1 \times 10^4 * D$

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

La evaluación de la corrosión de los cupones recubiertos se realiza de acuerdo con la norma NACE TM 0499 de 2009; para ello fue necesario calcular la pérdida de peso, el siguiente procedimiento fue el que se llevo a cabo.

Primera limpieza: Desengrasar las probetas con varsol, para eliminar los residuos de crudo; pasar por agua destilada, secar con aire tibio y pesar.

Segunda Limpieza: limpieza química con tolueno para cada una de las probetas para desengrasar completamente y eliminar cualquier traza de crudo existente en poros y superficie, adicionalmente enjuagar con etanol, secar con aire tibio y pesar.

Tercera Limpieza: limpieza química con ácido inhibido para eliminar los productos de corrosión de cada probeta, se cepilla la probeta con jabón para eliminar cualquier residuo del ácido, posteriormente, se retira el jabón enjuagando con agua destilada y etanol, secar con aire tibio y pesar.

5.6.2 Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 por ácidos nafténicos. A continuación se detalla el cálculo de las velocidades de corrosión y el estado final de los cupones expuestos al crudo.

Tabla 8. Masa inicial de los cupones AISI-SAE 1020

ENSAYO	MASA INICIAL (g) W1	MASA FINAL (g) W2
1	10,6531	21,205
2	10,6931	21,2266
3	10,6964	21,2204

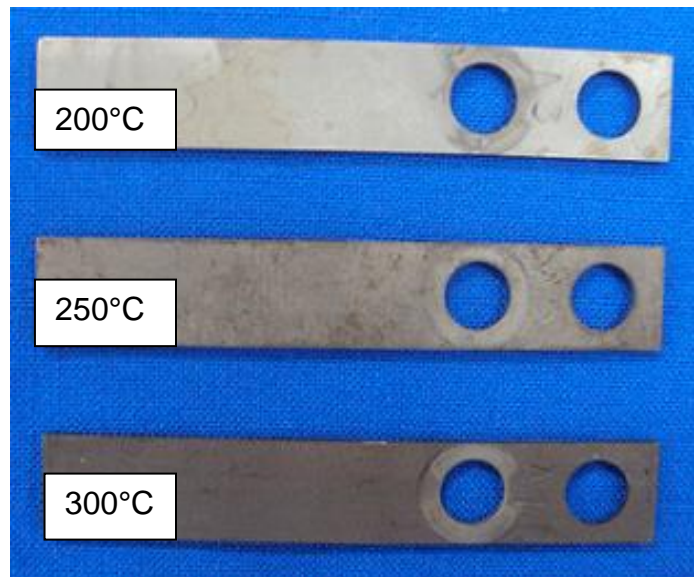
Fuente. Autores

Tabla 9. Condiciones de prueba para acero AISI-SAE 1020

ENSAYO	SOLUCIÓN	TEMPERATURA (°C)	VELOCIDAD (rpm)
1	CRUDO JAZMÍN	300	600
2	CRUDO JAZMÍN	250	600
3	CRUDO JAZMÍN	200	600

Fuente. Autores

Figura 33. Cupón de acero expuesto 48 horas en crudo jazmín.



Fuente. Autores

Tabla 10. Masa final y pérdida de peso para acero AISI-SAE 1020

ENSAYO	MASA FINAL (g)	PERDIDA DE PESO (g)
1	10,5588	0,0943
2	10,6378	0,0553
3	10,6613	0,0351

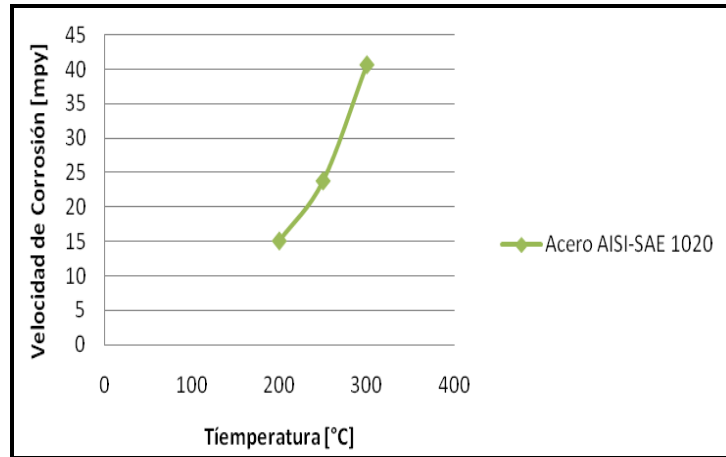
Fuente. Autores

Tabla 11. Velocidad de corrosión acero AISI-SAE 1020

ENSAYO	TEMPERATURA °C	CUPÓN	VELOCIDAD DE CORROSIÓN [g/m ² ·h]	VELOCIDAD DE CORROSIÓN [mpy]
1	300	A1	0,9265	40,66
2	250	A2	0,5428	23,82
3	200	A3	0,3446	15,12

Fuente. Autores

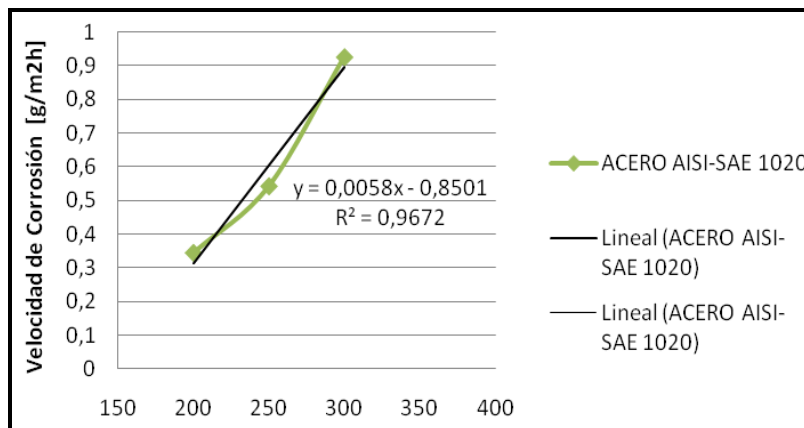
Figura 34. Velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 [mpy]



Fuente. Autores

Al analizar la superficie de los cupones de acero expuestos en crudo jazmín, es posible que presente corrosión localizada las probetas expuestas a 200 y 250°C, por el contrario la probeta que se expuso a 300°C, mostró corrosión generalizada y registró una velocidad de corrosión mayor, como se ilustra en la tabla 11, confirmando el comportamiento de la corrosión por ácidos nafténicos, que ocurre por encima de 200°C y a medida que aumenta la temperatura es aun mayor la corrosión del acero [10,16,17] esta tendencia se observa en la figura 34 en mpy y en la figura 35 en g/m²h.

Figura 35. Velocidad de corrosión acero AISI-SAE 1020 g/m²h



Fuente. Autores

5.6.3 Evaluación de la corrosión de los recubrimientos por ácidos nafténicos

Tabla 12. Densidades aproximadas de los recubrimientos, para el cálculo de velocidad de corrosión [mpy].

CUPON	MATERIAL	CALCULO	DENSIDAD [g/cm ³]
A	15%Ni-80%Al ₂ O ₃ -5%Mo	(0,15)(8,9)+(0,80)(3,9)+(0,05)(10,2)	4,965
B	45%Ni-50%Al ₂ O ₃ -5%Mo	(0,45)(8,9)+(0,50)(3,9)+(0,05)(10,2)	6,465
C	75%Ni-20%Al ₂ O ₃ -5%Mo	(0,75)(8,9)+(0,20)(3,9)+(0,05)(10,2)	7,965

Fuente. Autores

Tabla 13. Masa Inicial de los cupones recubiertos para cada ensayo

ENSAYO	CUPON	MASA INICIAL (g) W1	AREA INICIAL (cm ²)
1	A1	13,8132	22,0089
2	B1	11,3843	20,7911
3	C1	15,2755	21,6332
4	A2	11,5807	21,5718
5	B2	15,0910	22,4513
6	C2	17,2127	22,8099
7	A3	13,5061	21,4863
8	B3	11,7296	20,6511
9	C3	17,0399	22,4659
10	A4	13,6291	23,0413
11	C4	15,7153	22,2730

Fuente. Autores

Se considera como peso final la masa medida, después de la limpieza química de los cupones con ácido inhibido, para remover productos de corrosión.

Tabla 14. Masa final y pérdida de peso de cupones recubiertos expuestos

ENSAYO	CUPON	MASA FINAL [g] W2	PERDIDA DE PESO [g]
1	A1	13,8069	0,0063
2	B1	11,3840	0,0003
3	C1	15,2749	0,0006
4	A2	11,5723	0,0084
5	B2	15,0897	0,0013
6	C2	17,2103	0,0024
7	A3	13,4963	0,0098
8	B3	11,7215	0,0083
9	C3	17,0354	0,0045
10	A4	13,6184	0,0107
11	C4	15,7121	0,0032

Fuente. Autores

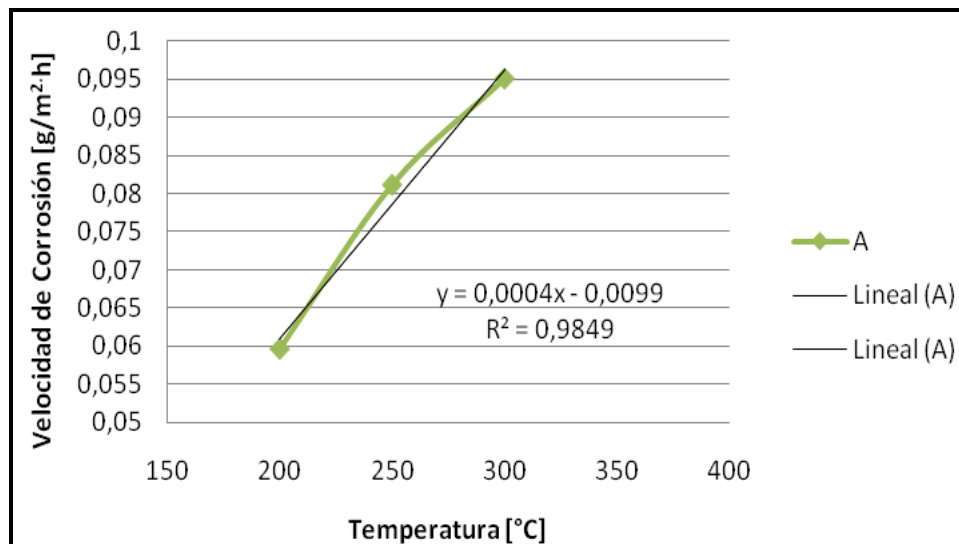
A continuación se detalla las velocidades de corrosión de los recubrimientos y su morfología a través de inspección visual y MEB.

Tabla 15. Velocidad de corrosión de cupones recubiertos expuestos

ENSAYO	CUPÓN	VELOCIDAD DE CORROSIÓN [g/m ² ·h]	VELOCIDAD DE CORROSIÓN [mpy]
1	A1	0,0596	4,14
2	B1	0,003	0,16
3	C1	0,0058	0,25
4	A2	0,0811	5,63
5	B2	0,0121	0,64
6	C2	0,0219	0,95
7	A3	0,0950	6,6
8	B3	0,0837	4,47
9	C3	0,0417	1,81
10	A4	0,0967	6,72
11	C4	0,0299	1,29

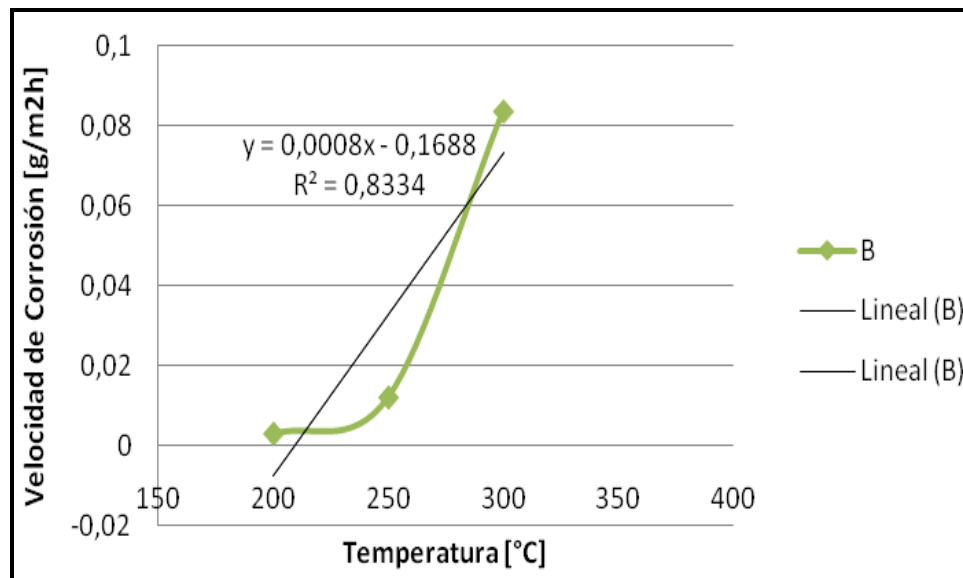
Fuente. Autores

Figura 36. Velocidad de corrosión de los recubrimientos grupo A



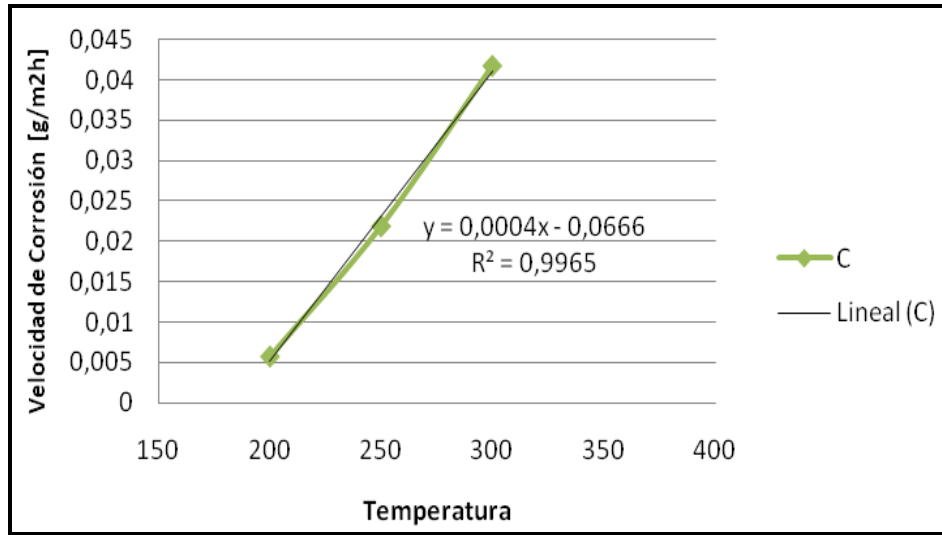
Fuente. Autores

Figura 37. Velocidad de Corrosión de los recubrimientos grupo B



Fuentes. Autores

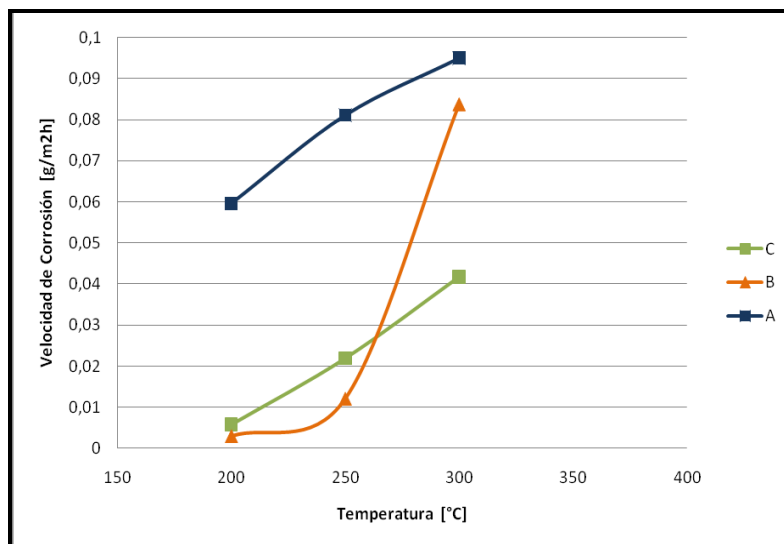
Figura 38. Velocidad de Corrosión de los recubrimientos grupo C



Fuente. Autores

La velocidad de corrosión del recubrimiento tipo C muestra un comportamiento casi lineal al ser evaluado en crudo jazmin y en un rango de temperatura entre 200 y 300°C, mientras que el recubrimiento tipo B solo presenta la misma tendencia después de los 250°C.

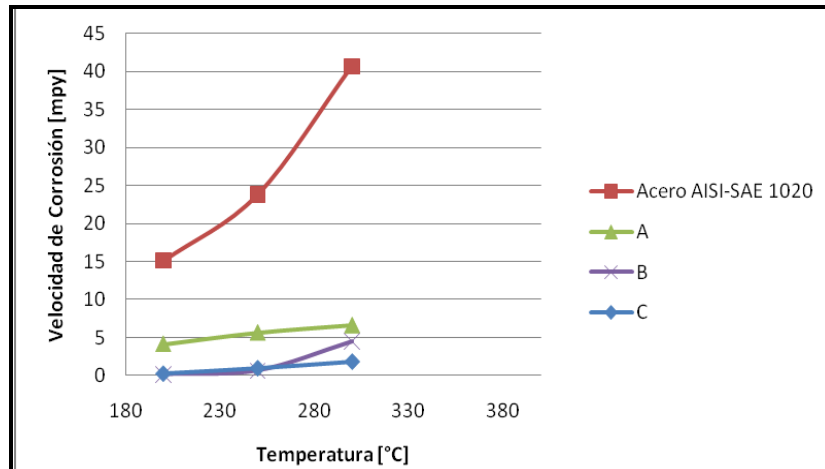
Figura 39. Velocidad de corrosión para los recubrimientos en [g/m²h]



Fuente. Autores

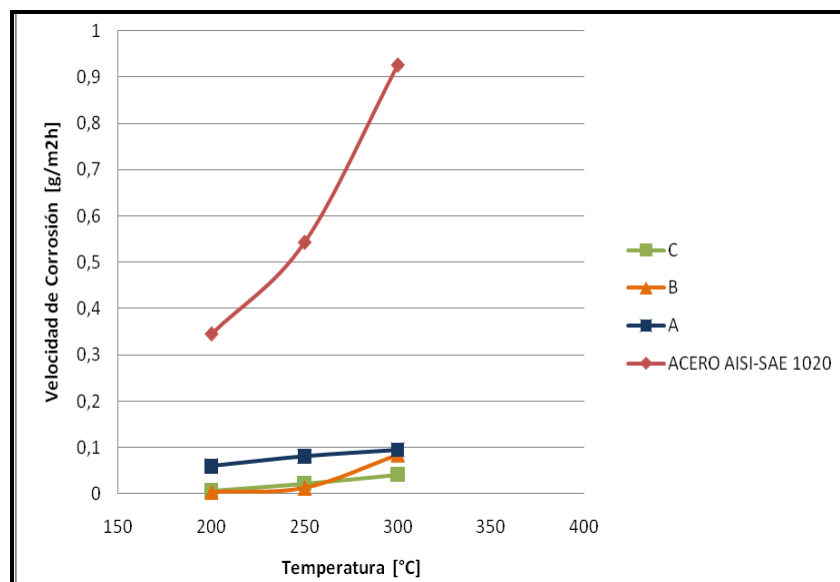
El mejor comportamiento con respecto a la disminución en la velocidad de corrosión por debajo de 270 °C lo tuvo el recubrimiento B (Ni 45%, Al₂O₃ 50%, Mo 5%) encima de dicha temperatura los valores más bajos de velocidad de corrosión son los correspondientes al recubrimiento C (Ni 75%, Al₂O₃ 20%, Mo 5%).

Figura 40. Velocidad de corrosión aproximada [mpy]



Fuente. Autores

Figura 41. Velocidad de corrosión de los recubrimientos y del acero 1020 [g/m²h]



Fuente. Autores

A partir de los datos de velocidad de corrosión para el acero se puede confirmar, que dentro del rango de temperatura trabajado (200-300°C), el material es muy susceptible a sufrir daño por corrosión nafténica, como para considerarse de relevante importancia en la vida útil de los equipos. Se observa que dicha velocidad de corrosión presenta una tendencia casi lineal.

La relación de la velocidad de corrosión con la temperatura para los tres tipos de recubrimiento expresada en cualquiera de las unidades, exhibe al igual que el acero, un comportamiento con tendencia lineal, exceptuando el comportamiento a 300°C para la composición del grupo B, que muestra un notable incremento en la corrosión cuando la temperatura supera los 270 °C, punto en el cual se altera la continuidad de la linealidad por un salto hasta 300°C. En general con el aumento de temperatura, aumenta la velocidad de corrosión, pero el incremento en el caso de los recubrimientos no resulta de gran impacto como el acero AISI-SAE 1020.

Para la temperatura de 200°C, las velocidades de corrosión reportadas fueron 0.0596, 0.0030 y 0.0058 [g/m²·h] para los grupos A, B y C respectivamente, de lo cual se deduce que en comparación con la velocidad reportada para el acero sin recubrimiento de 0,3446 [g/m²·h], el mejoramiento fue muy significativo. Para el recubrimiento tipo A, la disminución fue aproximadamente de 82,7%, para el grupo B de 99.13% y para el recubrimiento tipo C de 98.32%.

Para la temperatura de 250 °C, las velocidades de corrosión registradas para recubrimientos tipo A, B y C fueron de 0.0811, 0.0121 y 0.0219 [g/m²·h] respectivamente. Igualmente, como en el caso anterior, mejora los resultados en comparación con el acero AISI-SAE 1020 que registró 0,5428 [g/m²·h]. En este caso los recubrimientos mejoran el comportamiento de la velocidad de corrosión para cada grupo A, B, C en 85.06, 97.77 y 95.96% respectivamente.

Finalmente, para los tres tipos de recubrimientos a 300°C, se registraron velocidades de corrosión de 0.0950, 0,0837 y 0.0417 [g/m²·h] respectivamente, valores muy por debajo del valor calculado por el acero AISI-SAE 1020 de 0,9265 [g/m²·h] Los porcentajes de mejoramiento de la corrosión para este caso son de 89.75, 90.97 y 95.50% para los tipos A, B y C respectivamente.

De acuerdo con los datos de velocidad de corrosión, aunque los tres tipos de recubrimiento mostraron una notable disminución en la corrosión para las condiciones experimentales, el mejor comportamiento para temperaturas hasta de 270°C aproximadamente fue el que presentó el recubrimiento tipo B (Ni 45%, Al₂O₃ 50%, Mo 5%) por el cual, la disminución en la velocidad de corrosión fue mayor, superando en 90% el desempeño del comportamiento del material base; por encima de dicha temperatura sufre un aumento en la velocidad de corrosión y su mejoramiento es superado por el recubrimiento tipo C. Seguidamente se encuentra el recubrimiento tipo C, que presenta alta resistencia a la corrosión incluso para temperaturas cercanas a 300°C, con un mejoramiento por encima del 90% para cualquier caso. Finalmente el recubrimiento tipo A, muestra un mejoramiento cercano al 80% para todos los casos. Según NACE RP775 [31], los criterios de velocidad de corrosión pueden clasificarse según la tabla 16.

Tabla 16. Criterios de Velocidad de corrosión

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

Fuente. NACE RP 775 [31].

De acuerdo con lo anterior, el proceso de corrosión para el acero AISI-SAE 1020, para condiciones de crudo pesado (Jazmín) y temperatura entre 200 y 300 °C, se clasifica como severo; ya que supera los 10 mpy; estos recubrimientos permiten

mejorar dicha situación clasificando ahora el proceso en una categoría de riesgo menor de la siguiente manera:

Para recubrimientos tipo A: Leve (200°C); moderada (250°C); moderada (300°C)

Para recubrimientos tipo B: Baja (200°C); Baja (250 °C); Leve (300°C)

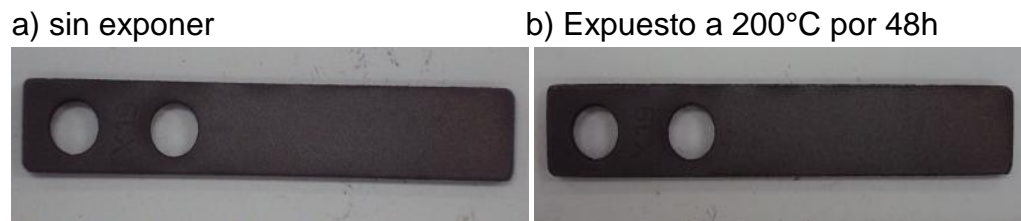
Para recubrimientos tipo C: Baja (200°C); Baja (250 °C); Leve (300°C)

5.7. EVALUACIÓN DE LA MORFOLOGÍA Y COMPUESTOS

Para desarrollar el análisis de la superficie de los recubrimientos por inspección visual, fue necesario realizar el procedimiento adecuado de limpieza, para la obtención de una probeta libre de contaminantes y productos de corrosión, para ello, fue necesario utilizar desengrasantes y ácido inhibido. Posteriormente, se emplea otras herramientas como microscopía electrónica (MEB) y difracción de rayos X (DRX), que permitan evaluar la morfología y composición de los recubrimientos.

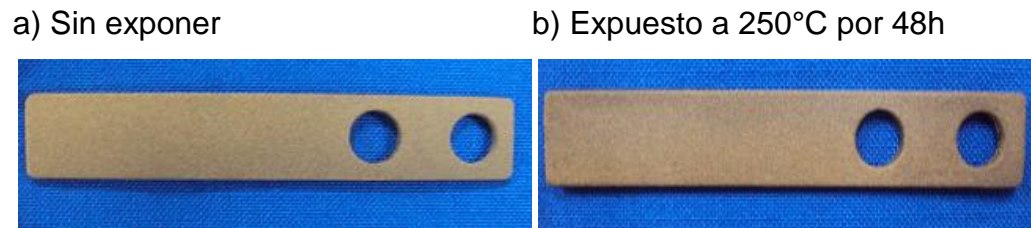
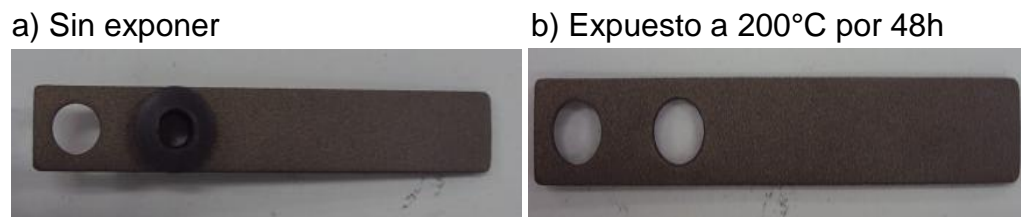
La apariencia de los recubrimientos antes y después de la exposición en el agente corrosivo, no evidencia cambios notables en su morfología ver figura 42 a la 44; debido a la rugosidad del recubrimiento es complicado reconocer el tipo de corrosión que está ocurriendo, la razón más acertada para clasificar el daño presente en los recubrimientos, teniendo en cuenta la pérdida de masa, se identificó como corrosión generalizada prácticamente para toda la superficie. La porosidad presente en los cupones recubiertos, aceleran probablemente la corrosión localizada, debido a la concentración del agente corrosivo en los poros.

Figura 42. Recubrimiento A



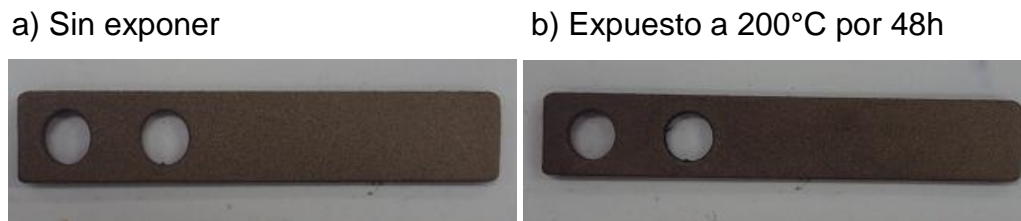
Fuente. Autor

Figura 43 Recubrimiento B



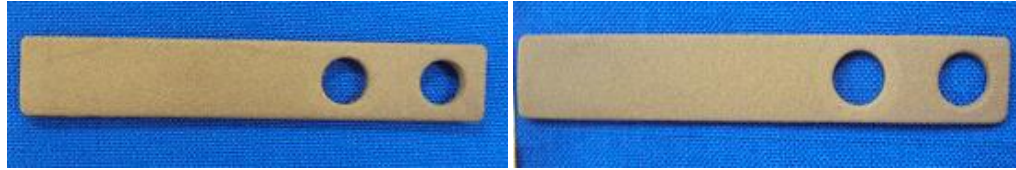
Fuente. Autor

Figura 44. Recubrimiento C



a) Sin exponer

b) Expuesto a 250°C por 48h

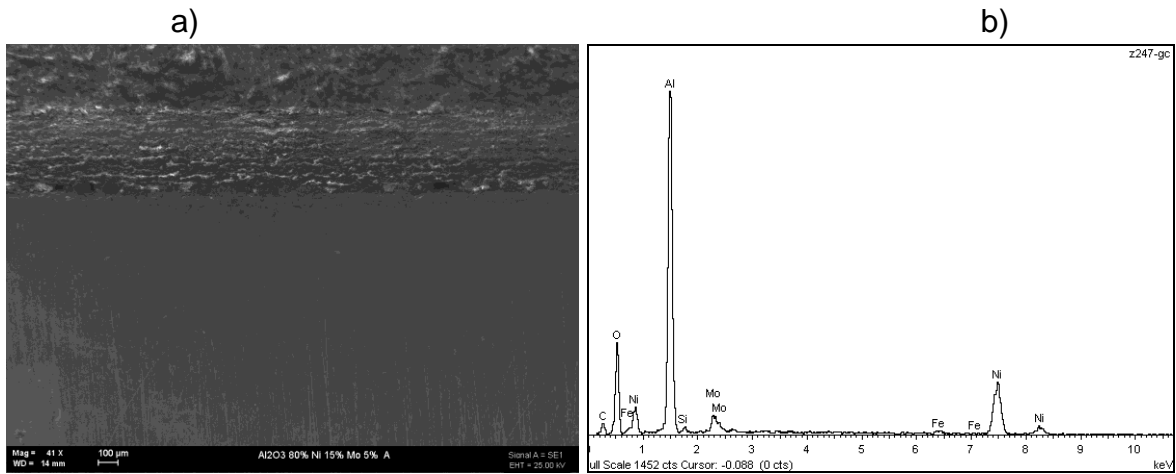


Fuente. Autor

Para el análisis con microscopía electrónica MEB de los recubrimientos después de expuestos a las condiciones experimentales de temperatura, agitación y agente corrosivo, fue necesario hacer una preparación metalográfica para poder llevar a cabo el ensayo, inicialmente los cupones fueron cortados con una cortadora de precisión equipada con disco de diamante marca BUEHLER ISOMET, para tener partes pequeñas y facilitar el montaje en baquelita para realizar el análisis MEB.

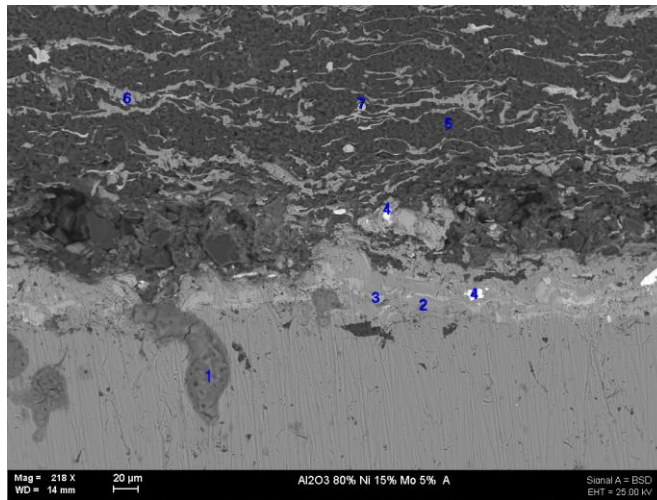
5.7.1 Microscopía electrónica de los recubrimientos a 200°C expuestos en crudo jazmín. En el recubrimiento A1 se observa fundamentalmente alúmina, presentando una tonalidad oscura que sobresale frente a los otros elementos, de igual manera las tonalidades claras que se evidencian en la figura corresponde al níquel y molibdeno ver figura 45 a), esto lo confirma el EDX 45 b), donde estos elementos conforman el recubrimiento. La superficie y la zona de interfase metal base- recubrimiento no evidencian algún desprendimiento de recubrimiento que pudiese desproteger el acero y aumentar el riesgo de deterioro, lo que resulta ventajoso para el propósito de esta investigación; debido a que no permitiría el ingreso de elementos provenientes de electrolitos.

Figura 45. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento A1



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP.

Figura 46. Identificación por zonas del recubrimiento A1

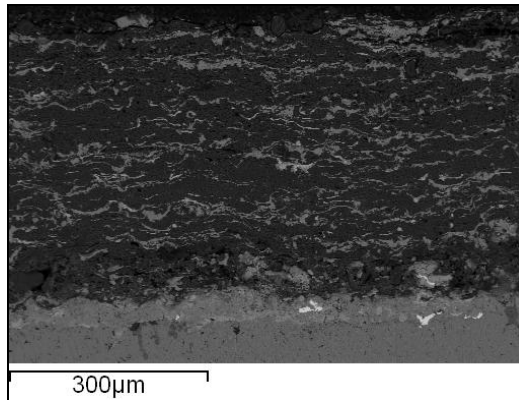


Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

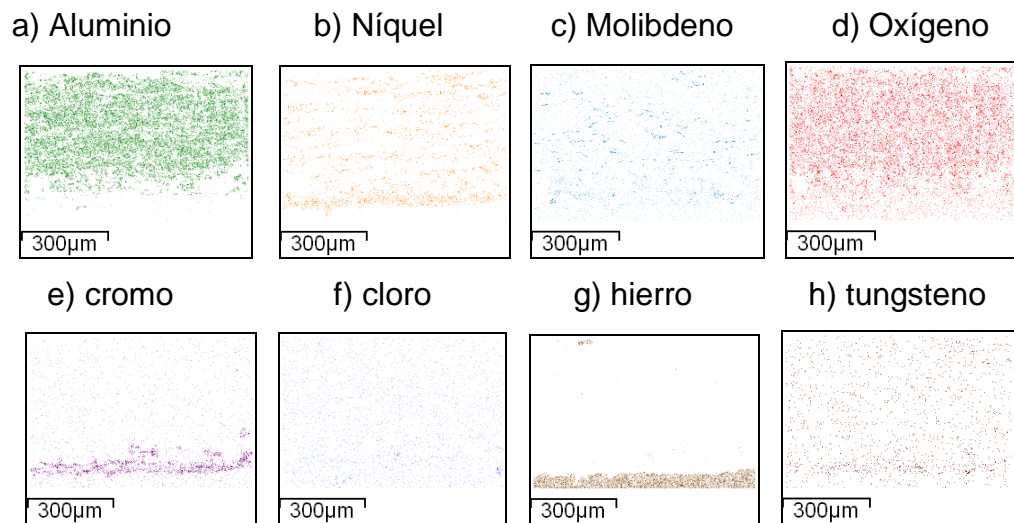
En la figura 46, se evidencia diversas zonas de concentración. En la zona 1, se encuentra posiblemente la oxidación del acero y presencia de cloro, en la zona 2 muestra elementos como el níquel y cromo, en la 3 se identifican elementos como el níquel, cromo, molibdeno y tungsteno, en la zona 4 se determina la existencia de tungsteno y en las zonas 2,3 y 4 se identifican variaciones en la capa de anclaje que se encuentra constituida por cromo y tungsteno principalmente, otros

de los elementos que contribuyen a este, son el níquel ubicados en la zona 6, el molibdeno presente en la zona 7 y la alúmina en la zona 5.

Figura 47. Mapeo del recubrimiento A1 expuesto en crudo jazmín.



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

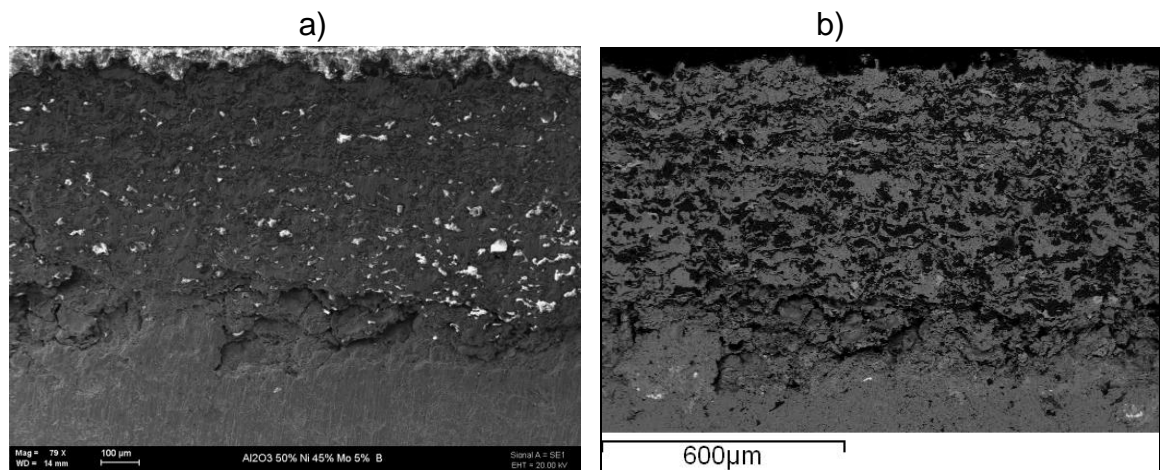


Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

De acuerdo al mapeo realizado en la figura 47 a) a 47 h), se observan los elementos presentes en los recubrimientos, igualmente se identifican las distribuciones de estos y se evidencia que la cantidad de aluminio se encuentra en mayor proporción en el recubrimiento, lo que confirma que el 80% del mismo es alúmina.

Por otra parte, en el mapeo se hace evidente la distribución del cromo, que se encuentra repartido en la capa de anclaje, confirmando las zonas analizadas por el mapeo en la figura 47 e). Asimismo, es importante mencionar el registro que reporta el mapeo del cloro (ver figura 47 f)) en forma homogénea en el recubrimiento, esto puede ser debido a una mala limpieza; después de ser expuesto en ácido inhibido que está formado por HCl principalmente, por ello este agente puede ser el contribuyente de la contaminación y constituirse en un elemento extraño que no hace parte del recubrimiento.

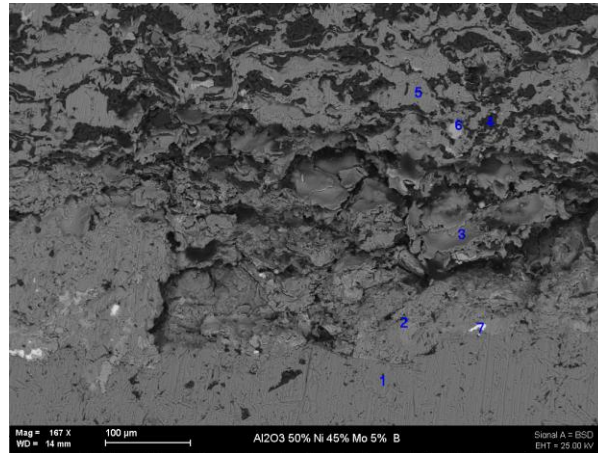
Figura 48. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento B1.



Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP

En la figura 48 a), se observa desprendimiento del recubrimiento en la sección que constituye la capa de anclaje, es posible que la zona entre el sustrato e inicio del recubrimiento sea susceptible al aumento de la temperatura; aunque la pérdida de material puede ser producto del corte realizado en el proceso de preparación de las probetas para su respectivo análisis. Además, en la figura se aprecia una distribución homogénea de los elementos presentes en el recubrimiento, confirmando la composición de fabricación del mismo.

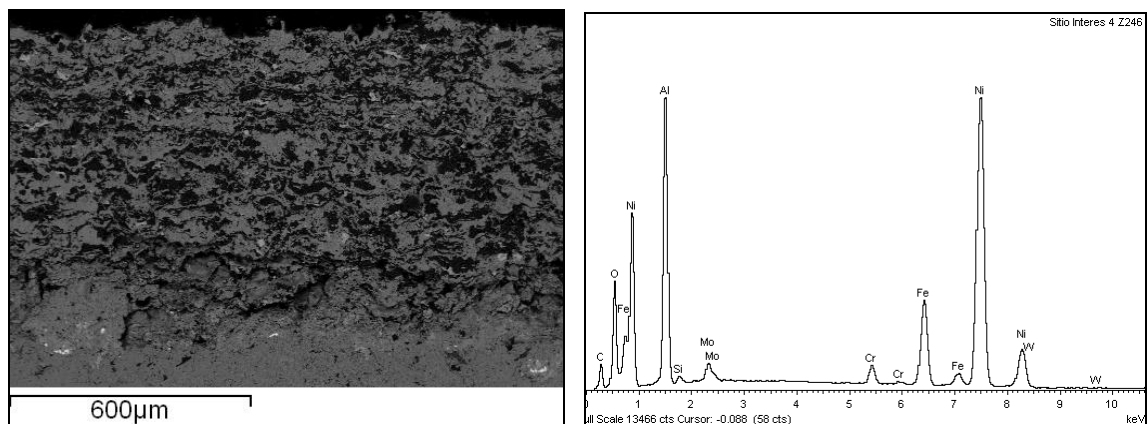
Figura 49. Identificación por zonas del recubrimiento B1.



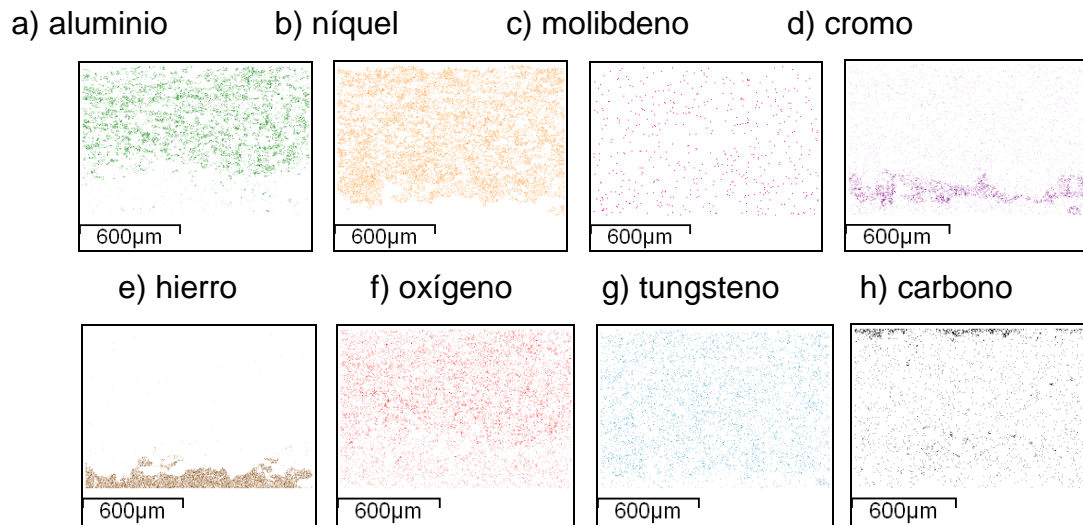
Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP

En la figura 49 se detallan diversas zonas. La zona 1 está constituida principalmente por hierro, lo que corresponde al acero, en las zonas 2,3 y 7 muestran la presencia de elementos como el níquel, cromo, tungsteno y molibdeno que conforman la capa de anclaje, predominada por el cromo y tungsteno en mayor proporción, en la región 4, se determina la existencia de alúmina identificada por su tonalidad oscura y rodeada de níquel haciendo presencia en la zona 5. Finalmente, en la 6, el elemento predominante es el molibdeno, caracterizado por su coloración blanca.

Figura 50. Mapeo del recubrimiento B1.



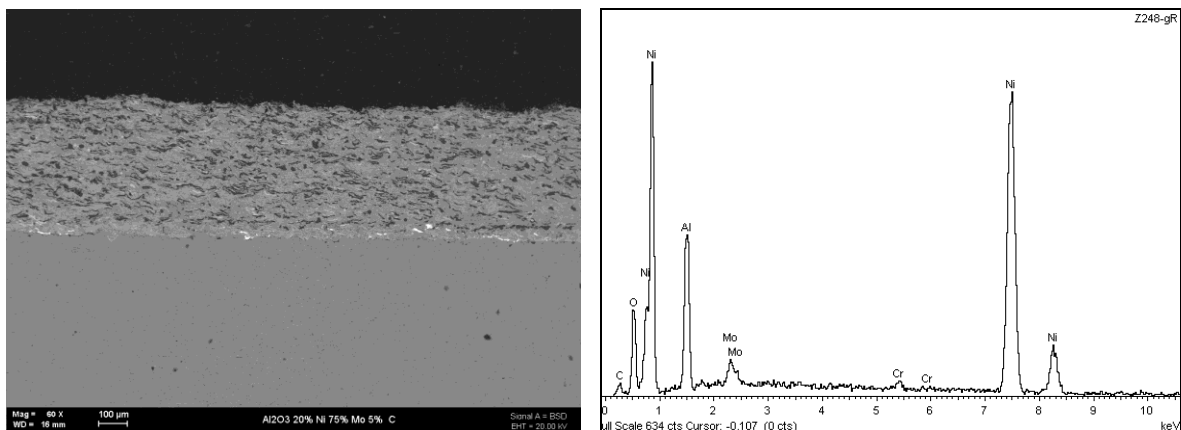
Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP



Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP

En el mapeo de la figura 50 se confirmó la presencia de los elementos que conforman el recubrimiento (níquel, aluminio, cromo, oxígeno y molibdeno), encontrándose contaminantes como el carbono; ya que este elemento no debería ser parte de este material, es posible que el carbono presente sea producto del montaje en la baquelita.

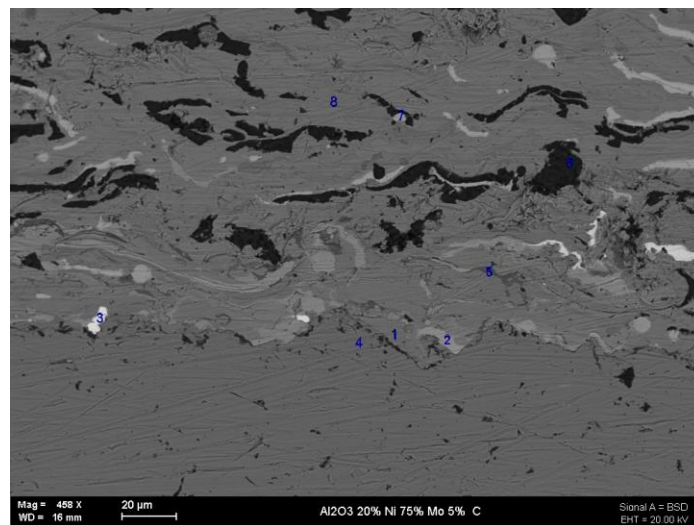
Figura 51. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento C1.



Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP

En la figura 51, la tonalidad clara es la fase predominante, conformada principalmente por níquel, corroborando que este recubrimiento es el que presenta los valores más altos de este elemento. A su vez, la morfología de los cupones recubiertos del grupo C, expuestos a 200°C en crudo jazmín, no evidencian cambios notables con respecto a la probeta inicial. Lo que indica que el recubrimiento no es susceptible al daño ocasionado por los ácidos nafténicos y la temperatura.

Figura 52. Identificación por zonas del recubrimiento C1.

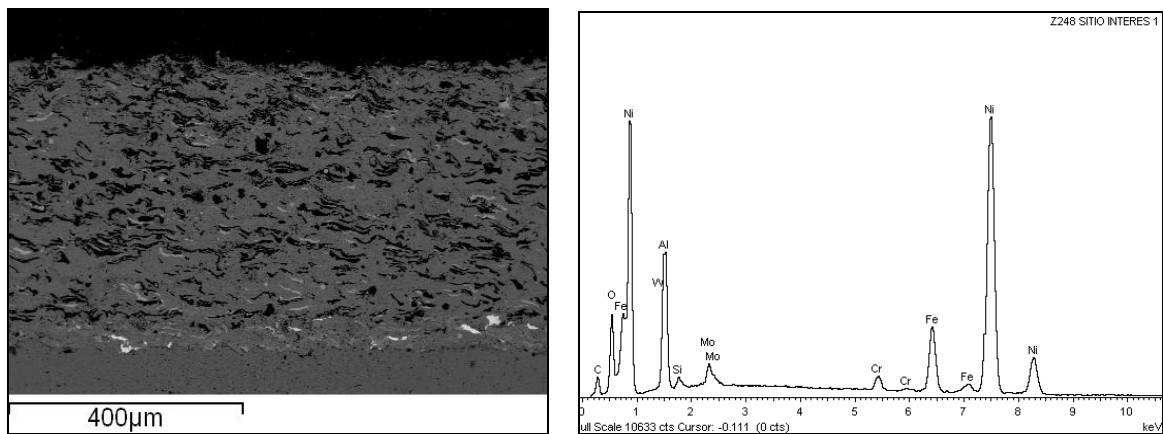


Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP.

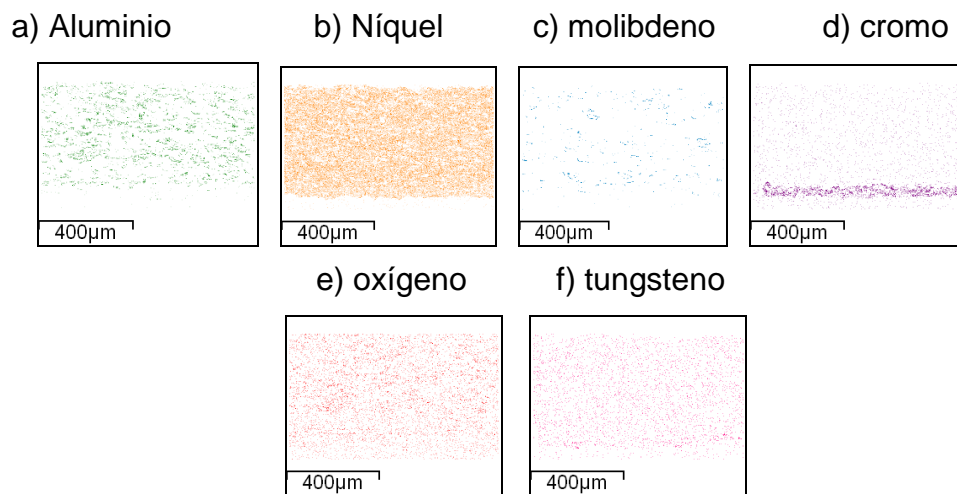
En la figura 52 la composición de la zona 1 está conformada por cromo, níquel, en la zona 2 se evidencian elementos como níquel, cromo, molibdeno, tungsteno. Un elemento predominante en la zona 3, es el tungsteno que se caracteriza por una tonalidad blanca muy marcada en comparación con la coloración blanca que representa el molibdeno, como se observa en la zona 7, en las zonas 1, 2, 3 y 5 hace referencia a la zona de anclaje en la que se presenta elementos como cromo, níquel, molibdeno y tungsteno. La coloración oscura presente en esta imagen corresponde a la alúmina identificada en la zona 6, en la zona 4 el sustrato conformado por el acero y por último la zona 8 constituida por níquel.

Partiendo del mapeo realizado al recubrimiento C1 expuesto a 200°C como muestra la figura 53 a) a la 53 f), se analiza que no existen elementos diferentes a los que conforman el recubrimiento de estudio, lo que indica la no presencia de agentes extraños que contaminen el mismo. Esta herramienta permite corroborar lo dicho anteriormente respecto a que este grupo de materiales presenta los niveles más altos de níquel.

Figura 53. Mapeo del recubrimiento C1.



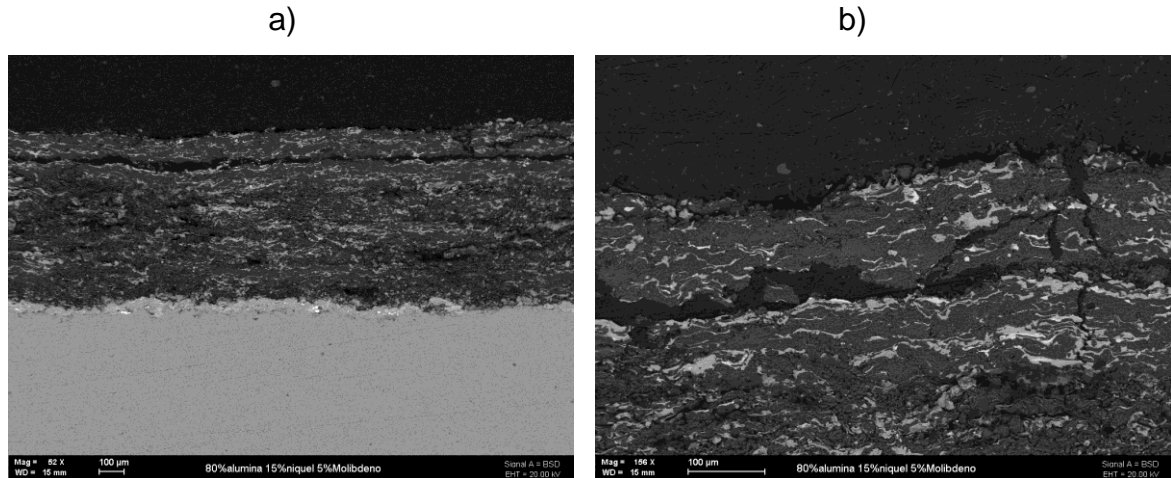
Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP



Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP

5.7.2 Microscopía electrónica de los recubrimientos a 250°C

Figura 54. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento A2.



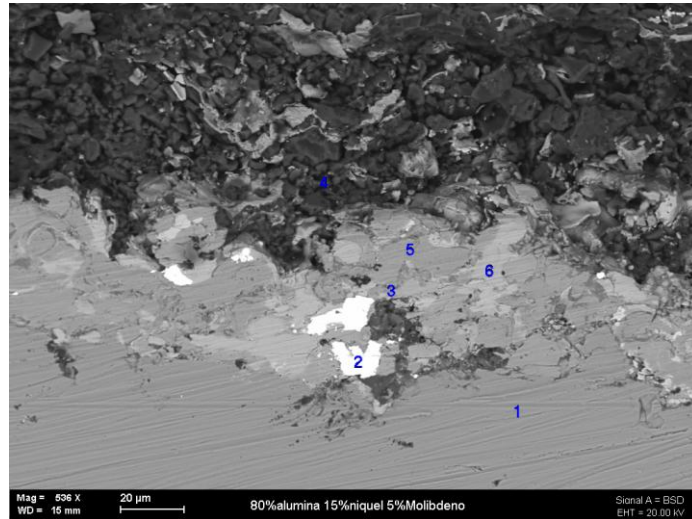
Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP.

En esta figura se aprecia una tonalidad oscura predominante correspondiente a la alúmina, confirmando que los recubrimientos del grupo A, se encuentran en niveles altos de alúmina; además se observa irregularidades en el recubrimiento lo que indica que las condiciones de ensayo han ocasionado deterioro, reflejado por la conformación de las grietas presentes en este tipo de material compuesto.

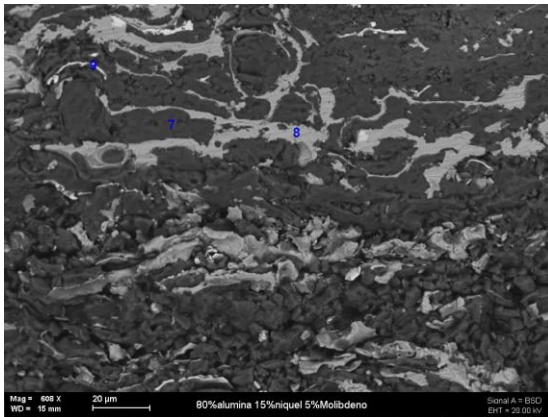
En la figura 55 se observa la capa de anclaje, conformada por la presencia de elementos como cromo, níquel, molibdeno y tungsteno encontrados en las zonas 2, 3, 5 y 6 en las que claramente se aprecia una tonalidad blanca constituida por el tungsteno presente en la zona 2. En la zona 1 el elemento identificado fue el hierro indicando el metal base, en la 7 se apreció la alúmina, en la zona 8 se reconoció el níquel. Finalmente, la zona 9 se encuentra conformada por molibdeno.

Figura 55. Identificación de zonas en el recubrimiento A2.

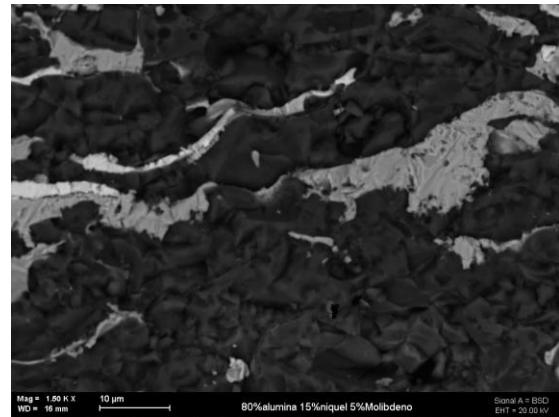
a)



b)



c)

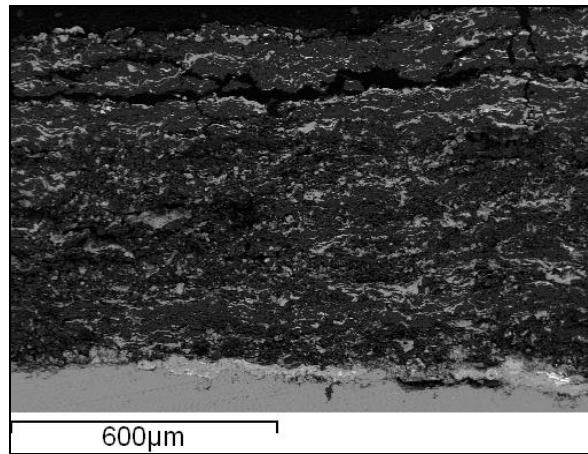


Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP.

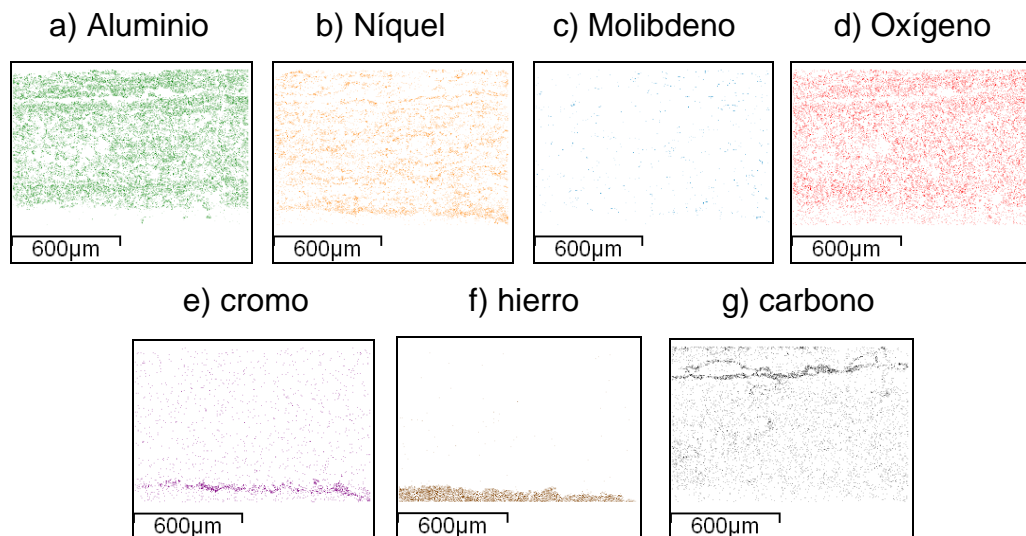
En la figura 55 a) a la 55 c), es evidente la irregularidad que presenta la alúmina, lo que demuestra que el recubrimiento A, que contiene los valores más altos de alúmina, muestran el nivel más alto de porosidad, debido a la forma de los granos y de la estructura que presenta, caso contrario muestra el recubrimiento tipo C, que a lo largo de su espesor muestra una distribución compacta, la morfología que está presentando el recubrimiento A2 a medida que aumenta la temperatura

tiende a perder compacticidad, mostrando secciones fracturadas y la posibilidad alta que ingresen agentes corrosivos.

Figura 56. Mapeo del recubrimiento A2.



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

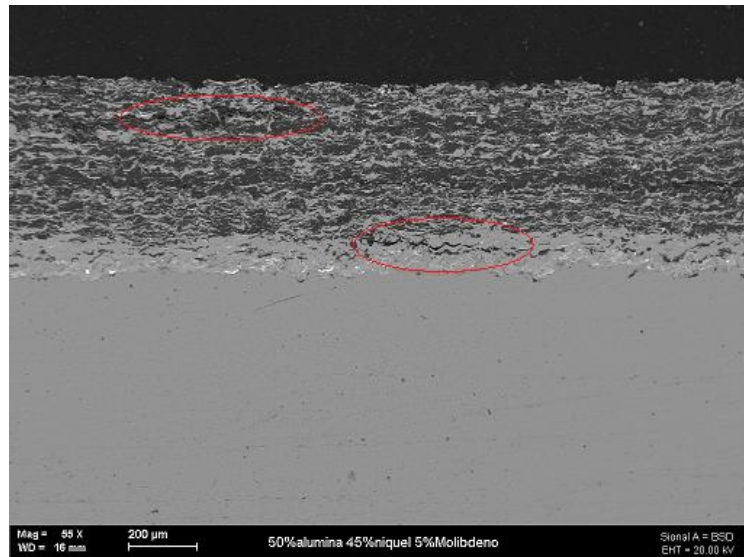


Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

En el mapeo de la figura 56 a) a la 56 g), se observa la presencia de los elementos que constituyen el recubrimiento A2; como cromo, níquel, molibdeno, tungsteno, aluminio, carbono y oxígeno. Se demuestra la presencia de un agente contaminante como el carbono que puede ser producto del montaje en la

baquelita; ya que la distribución del carbono en el mapeo muestra una acumulación en la grieta presente en el recubrimiento, lo que atribuye al hecho, que el factor responsable sea la baquelita.

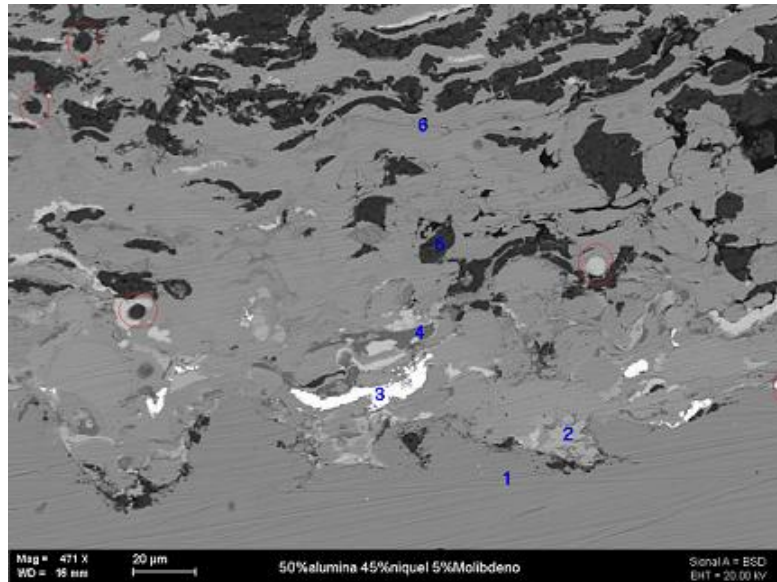
Figura 57. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento B2.



Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP

En la figura 57 se observa la formación de grietas en la región sustrato-inicio del recubrimiento, como en la parte externa del recubrimiento (regiones marcadas en rojo), este comportamiento es atribuible a la acción de la temperatura cuando es expuesto en crudo jazmín, de ahí el hecho de reportar que a partir de los 270°C la velocidad de corrosión del recubrimiento B tiende a incrementar por encima del recubrimiento C, este incremento en la velocidad de corrosión puede explicarse por la destrucción del recubrimiento cuando se expone a temperaturas por encima de 250°C en condiciones de agitación, simulando un ambiente con turbulencia.

Figura 58. Identificación por zonas del recubrimiento B2.

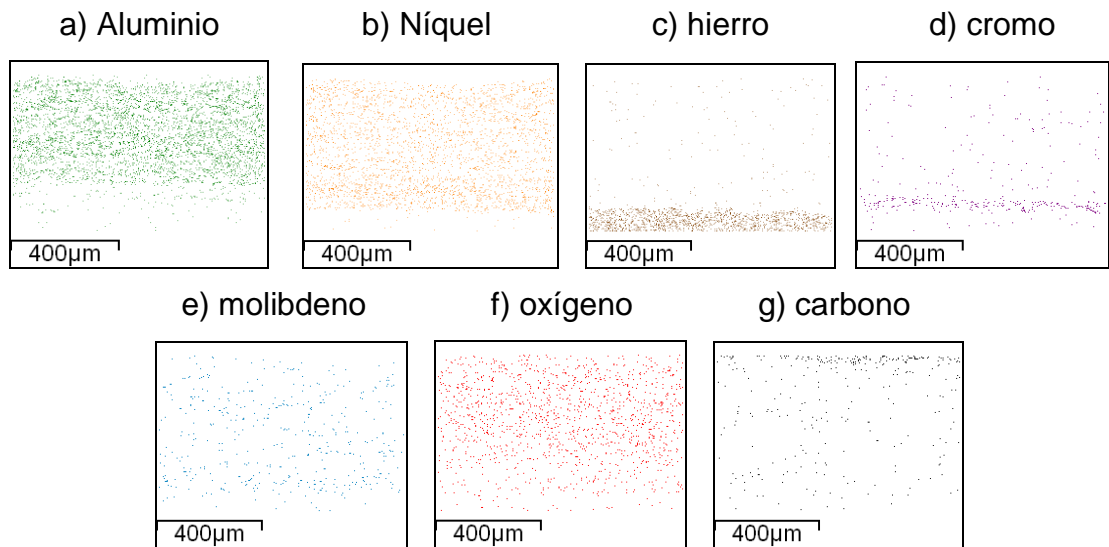
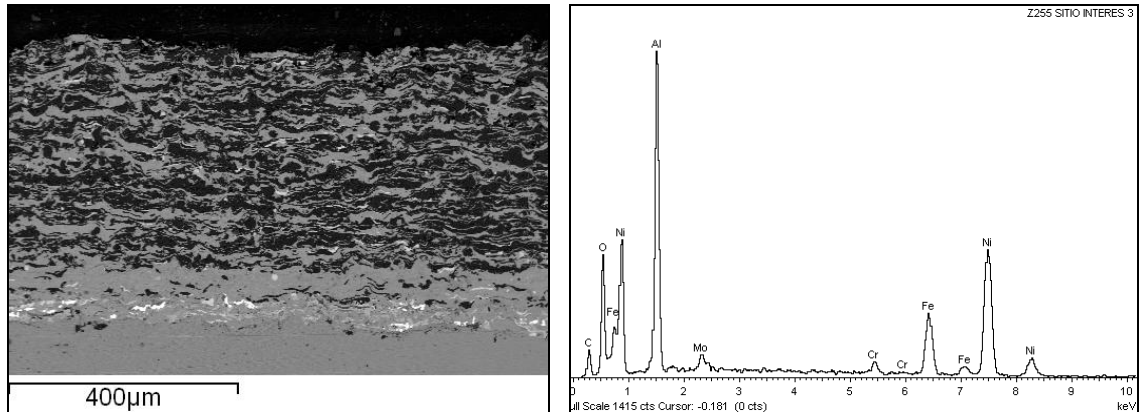


Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP

En la figura 58, se observa la presencia de los elementos que conforman el recubrimiento B2; como cromo, níquel, molibdeno, tungsteno, aluminio, carbono y oxígeno. El tungsteno identificado en la zona tres se observa claramente por su tonalidad blanca extremadamente marcada, es claro el aumento del níquel en la estructura de este recubrimiento, lo que permite observar una morfología más compacta y con menos irregularidades.

Se observa claramente algunas formas redondeadas de los polvos, lo que atribuye el hecho que la alúmina y el molibdeno no sinterizaron por completo, como se observa en la sección marcada en rojo en la figura 58.

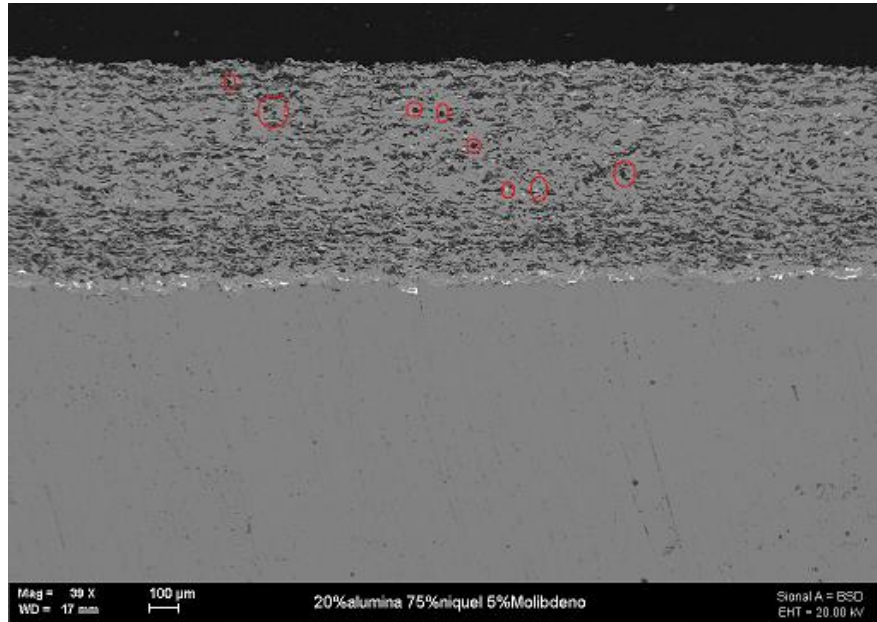
Figura 59. Mapeo del recubrimiento B2.



Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP

El mapeo realizado al recubrimiento B2 expuesto en crudo jazmín a 250°C se observa en la figura 59 a) a la 59 g), lo que permite distinguir los elementos que conforman el recubrimiento, entre los que se encontró el níquel, el molibdeno, el aluminio, el cromo, el hierro y el oxígeno; aunque se demuestra la presencia de un agente contaminante como el carbono como se había mencionado anteriormente que pudo ser producto del montaje en la baquelita; ya que la distribución del carbono en el mapeo muestra una acumulación en la grieta presente en el recubrimiento, lo que atribuye al hecho, que el factor responsable sea la baquelita.

Figura 60. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento C2.

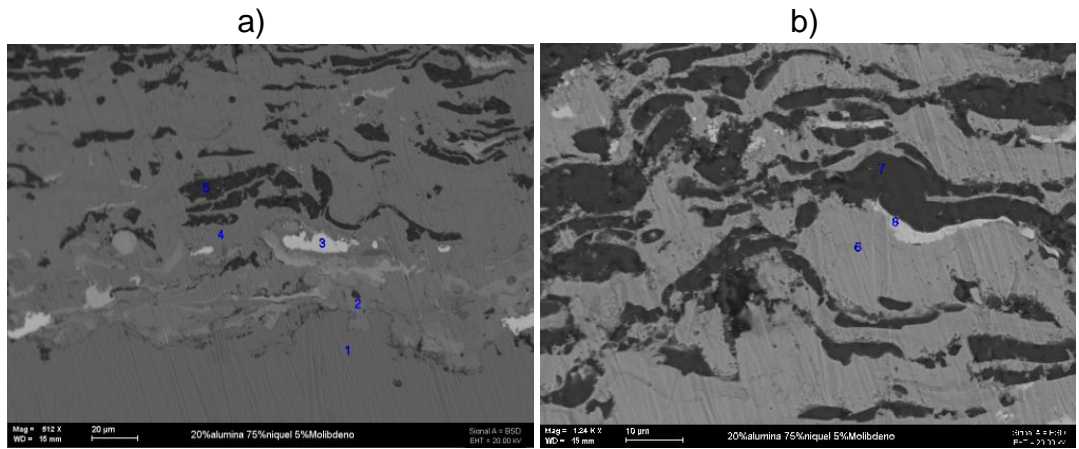


Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

En la Figura 60 marcado en rojo, se observa claramente algunas formas redondeadas de los polvos aplicados que aún se conservan, esto principalmente para la alúmina ya que se observa que el molibdeno se encuentra casi sinterizado por completo. Los recubrimientos tipo C muestran mejor distribución de los elementos y una matriz más uniforme incluso después de que ha sido expuesta a 300°C, ver figura 70.

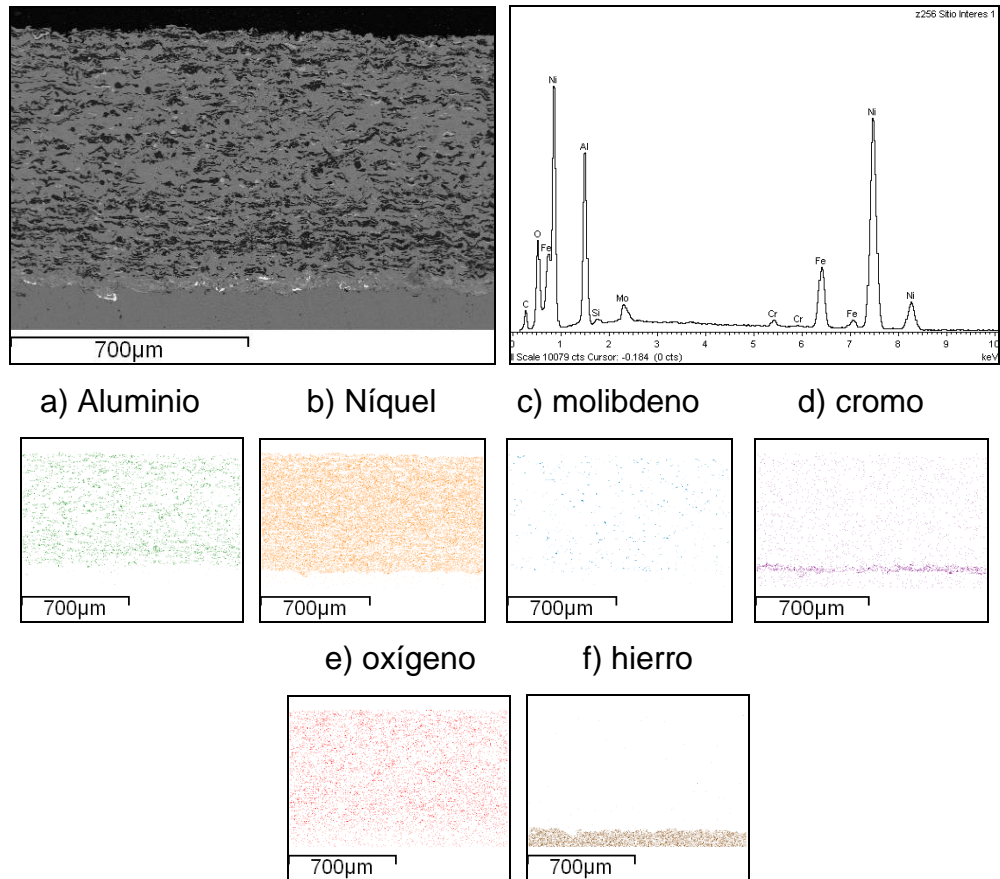
Las zonas que se observan en la figura 61 a), muestra en la zona 1 el hierro identificando el sustrato como el acero AISI-SAE 1020; además, se observa una capa de anclaje constituida principalmente por cromo y tungsteno, identificada en las zonas 2 y 3 entre el metal base y el recubrimiento. La zona 4 corresponde a níquel, en tonalidades grises, la zona 5 es alúmina, distinguida por un color oscuro y finalmente la zona 8 es molibdeno que se observa en la figura 61 b) con apariencia blanca.

Figura 61. Identificación por zonas del recubrimiento C2.



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

Figura 62. Mapeo del recubrimiento C2.



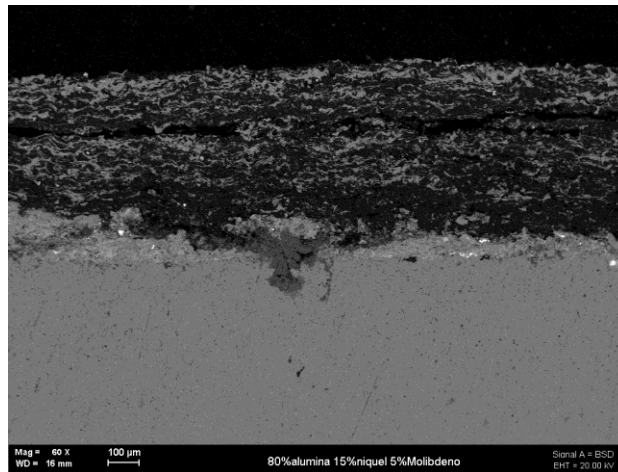
Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

La figura 62 de la a) a la f) muestra el mapeo del recubrimiento C2 expuesto en crudo jazmín a 250°C, este permite observar en general la distribución homogénea de Al, Ni, Mo, Fe, Cr y O. Se observa la distribución homogénea del níquel que este actúa sobre todo el recubrimiento y a su vez se identifica que es el elemento en mayor proporción.

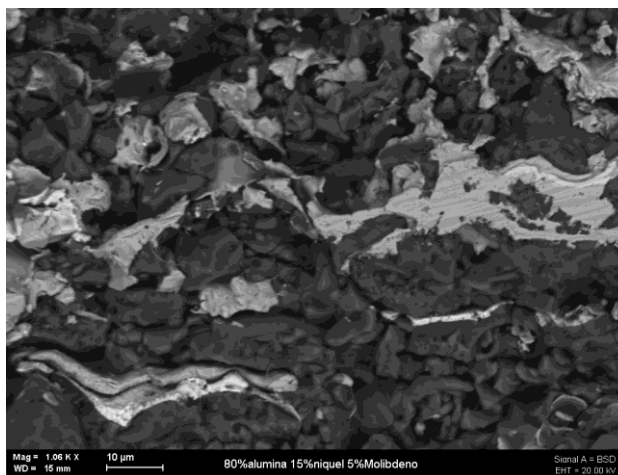
5.7.3 Microscopía electrónica de los recubrimientos a 300°C.

Figura 63. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento A3.

a)



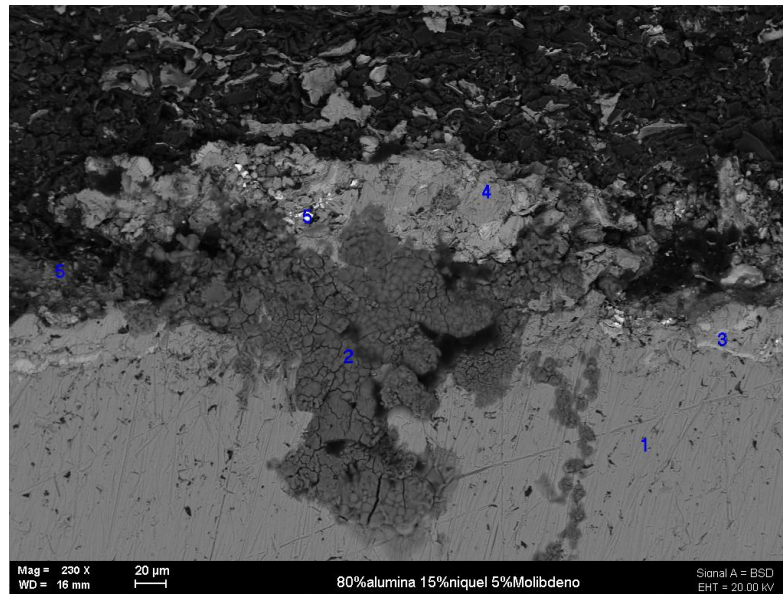
b)



Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP.

El recubrimiento A3 muestra nuevamente en su morfología una estructura irregular que permite el ingreso de electrolitos agresivos que perjudican el rendimiento del metal, es evidente las formas como se encuentra la alúmina. Ver figura 63 b); aunque es un material que resiste a altas temperatura se ve influenciada por la acción de la turbulencia cuando se expone en crudo jazmín expuesta a 300°C, hecho que permite ocasionar fractura en el recubrimiento y a su vez provocar desprendimiento de material, una vez más este hecho se refleja en las altas velocidades de corrosión comparado con los otros recubrimientos.

Figura 64. Identificación por zonas del recubrimiento A3.

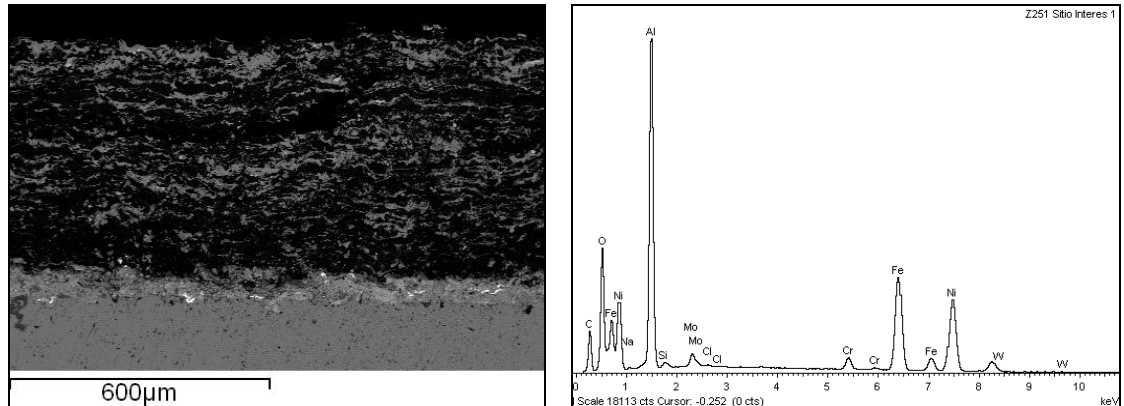


Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP.

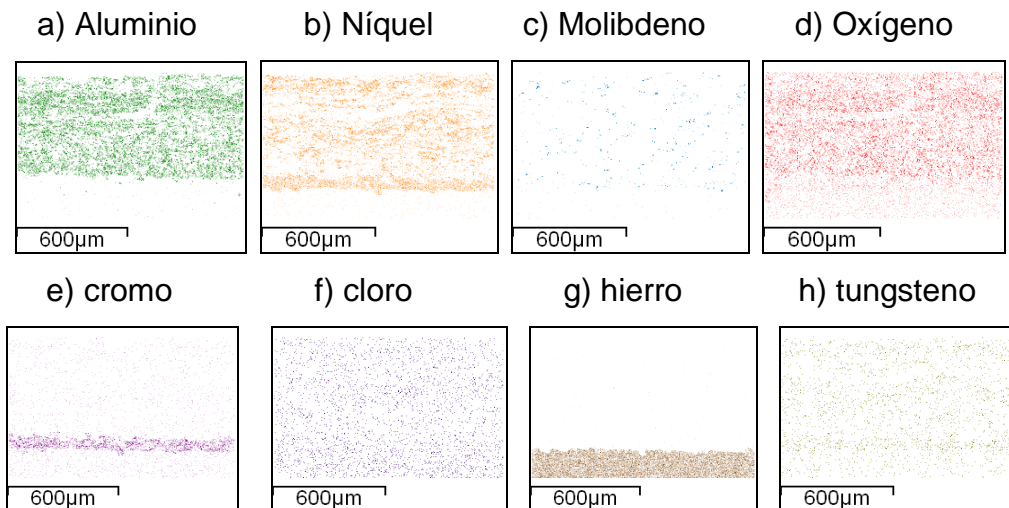
En la figura 64 se observan la zona 3,4 y 5 las cuales están identificadas como el cromo, el níquel y el tungsteno. La zona dos corresponde a oxígeno y cloro que se encuentra en el sustrato, este hecho nuevamente lo confirma la figura 65 f) que corresponde a un mapeo que demuestra la distribución homogénea del cloro en el recubrimiento, hecho que atribuye el ingreso de un electrolito agresivo hasta el metal produciendo el deterioro, este comportamiento puede deberse al ácido utilizado para la remoción de los productos de corrosión, en cuanto al oxígeno

presente, se debe a la exposición con el ambiente, produciendo la oxidación del metal base, después del proceso de corte.

Figura 65. Mapeo del recubrimiento A3.



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP



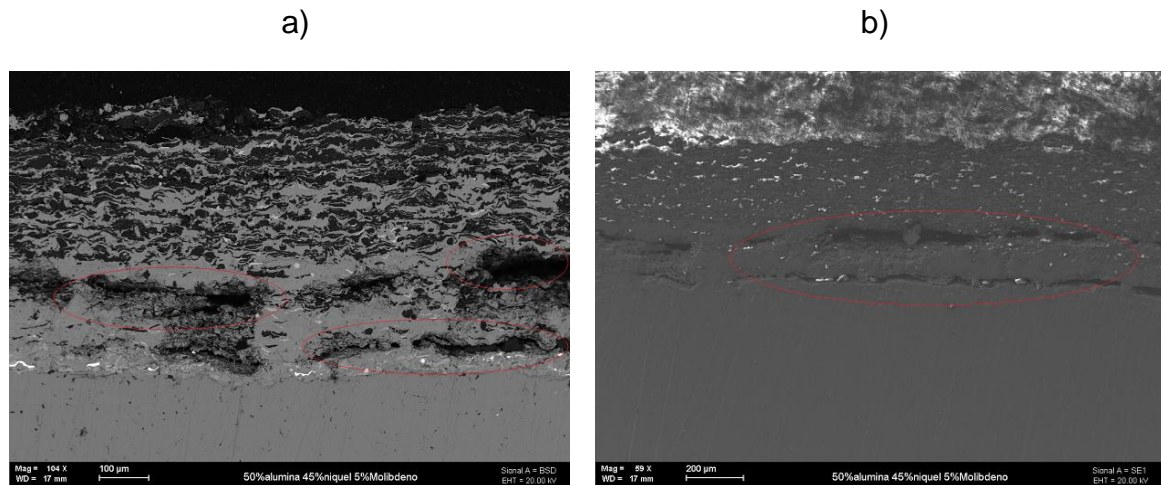
Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

Al observar el mapeo de la 65 a) a la 65 h), es evidente encontrar cloro que se encuentra distribuido homogéneamente en la sección transversal del recubrimiento, lo que permite afirmar que la porosidad del recubrimiento A3 es alta, ya que permite el ingreso del electrolito lo que acelera la corrosión, de esta forma se puede afirmar que el recubrimiento A es el que posee la mayor

porosidad; ya que cuando fue expuesto en crudo jazmín a 200 y 300°C, este evidencio el ingreso de cloro sobre el recubrimiento, hecho que permite concluir que no es un material que permita resistir la velocidad de corrosión por el hecho de no cumplir su trabajo como recubrimiento, impedir que los agentes corrosivos difundan sobre él.

El comportamiento mostrado por el recubrimiento con mayor porcentaje de alúmina, 80%, era esperado debido a la inherente fragilidad que esta presenta por ser un material cerámico. Figuras 54 b) y 63 b). Este compuesto presenta una rotura repentina sin deformación plástica previa tras alcanzar la tensión de fractura. Este comportamiento se debe a la ausencia de deslizamiento de fronteras de grano y al crecimiento de grano dinámico, que genera cavidades y posteriormente fisuras en el material [32].

Figura 66. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento B3.

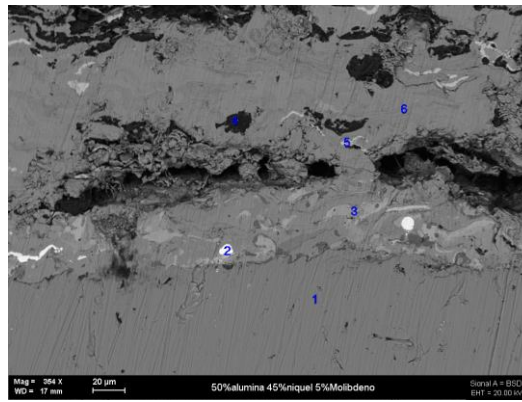


Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP

El recubrimiento B3 expuesto a 300°C en crudo jazmín, muestra un gran número de grietas como se observa en la figura 66 a) y 66 b), lo que atribuye el hecho de por qué este recubrimiento presento velocidades de corrosión mayores que el recubrimiento C por encima de los 270°C, por esta razón este tipo de

recubrimiento no sería una opción viable para emplear en unidades que operen por encima de los 250°C ya que su morfología se ve influenciada con el aumento de la temperatura, debido a la formación de grietas que se ubican entre el sustrato e inicio del recubrimiento como en el recubrimiento como tal, hecho que provocaría que se desprendiera el recubrimiento dejando el metal desnudo causando en este un aumento en la corrosión.

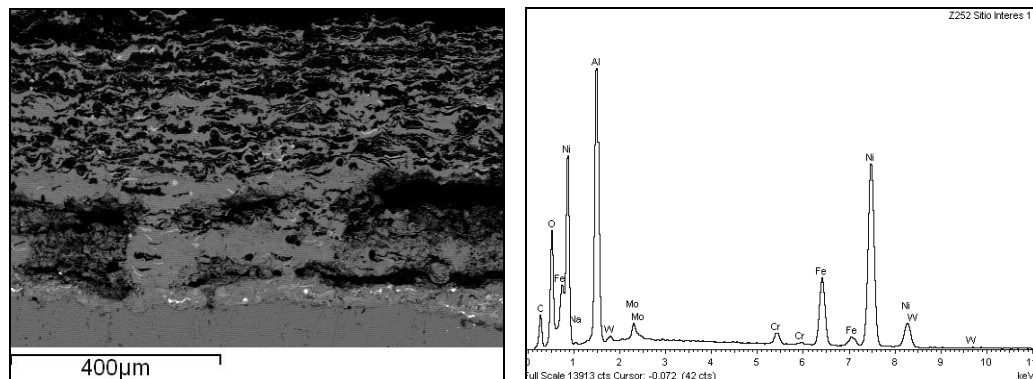
Figura 67. Identificación por zonas del recubrimiento B3.



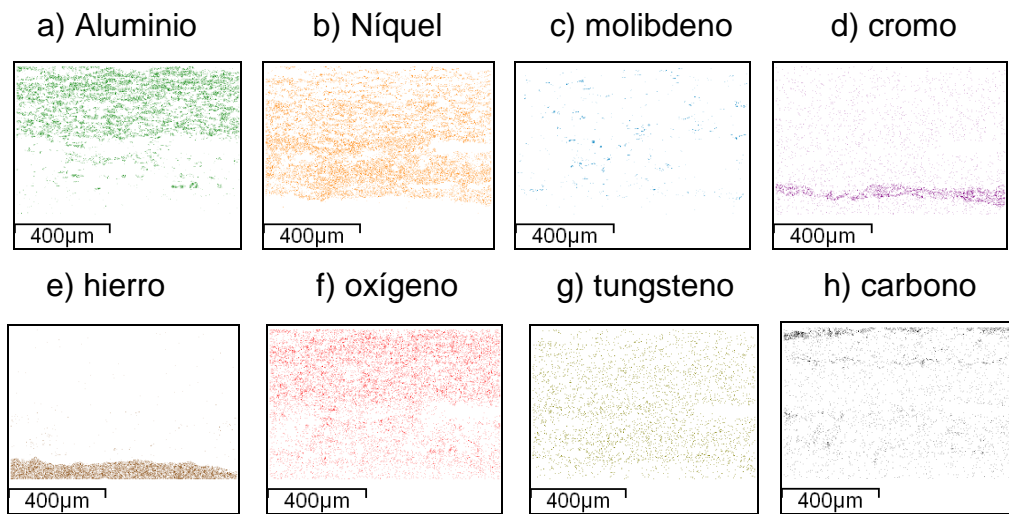
Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP

Una vez más los elementos presentes en el recubrimiento corresponden al níquel, a la alúmina y al molibdeno, y su respectiva capa de anclaje conformada principalmente por cromo y tungsteno como lo confirma el mapeo de la figura 68.

Figura 68. Mapeo del recubrimiento B3.

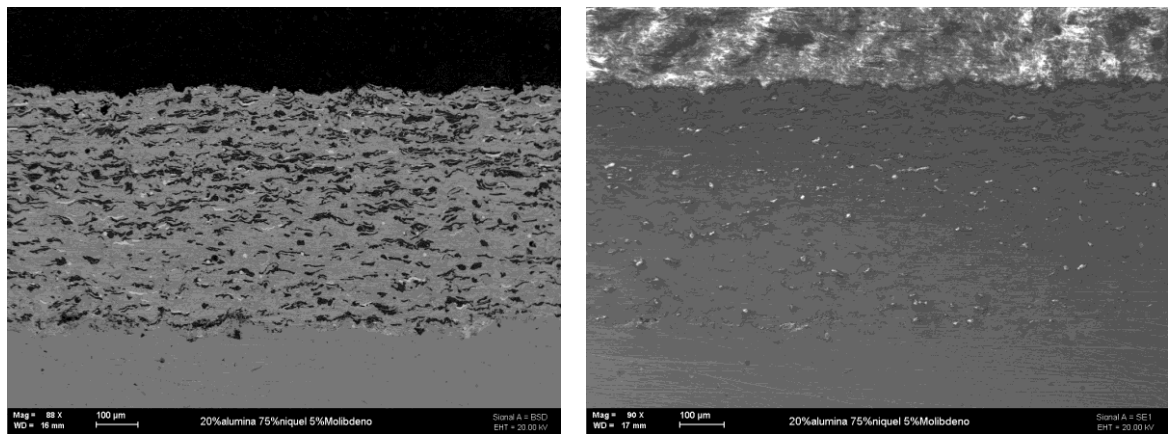


Fuente. Laboratorio de microscopía electrónica ICP



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

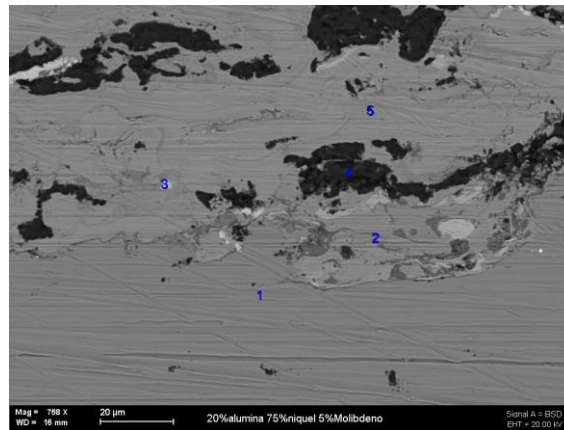
Figura 69. Aspecto general SEM-EDX del recubrimiento C3.



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

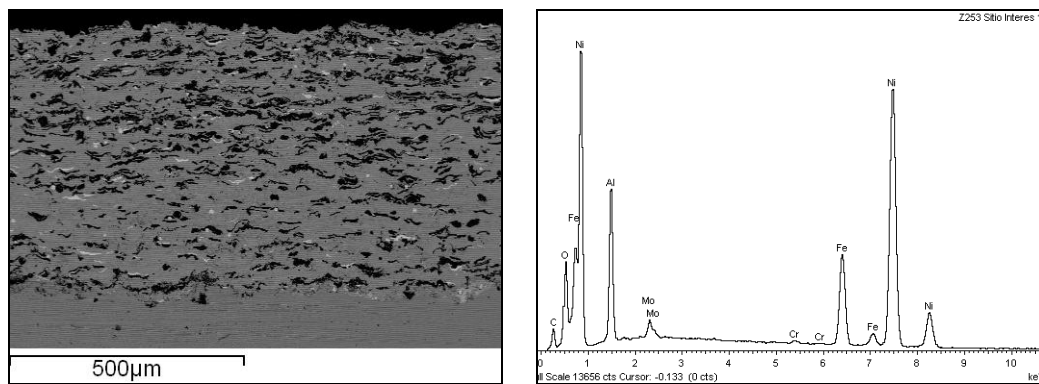
Es importante resaltar que la morfología que presenta el recubrimiento C3 en la figura 69, evidencia una distribución homogénea y la estructura más compacta en comparación con los otros recubrimientos, hecho que permite reconocer porque este recubrimiento presenta las menores velocidades de corrosión en el rango de 200 a 300°C, por esta razón este recubrimiento puede contribuir a la disminución de la corrosión por ácidos nafténicos.

Figura 70. Identificación por zonas del recubrimiento C3.

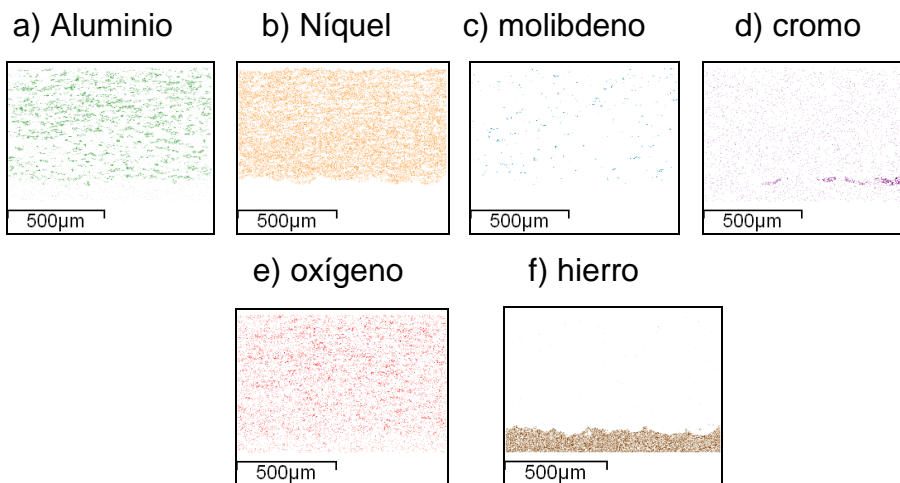


Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

Figura 71. Mapeo del recubrimiento C3.



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP



Fuente. Laboratorio de microscopia electrónica ICP

El mapeo que se observa en la figura 71 a) a la 71 f), muestra los elementos que deben conformar el recubrimiento y confirmar que no hay presencia de elementos contaminantes. No hay porosidad o es muy escasa comparada con el caso que presentó cloro.

En todos los recubrimientos, aunque la mayor evidencia la presentan los recubrimientos del grupo A; se revela una de las dificultades esperadas en las uniones metal-cerámico, la dificultad se presenta en los sitios que se hallan entre los componentes de los recubrimientos (límites) ya que allí se espera que se presente mayor concentración de esfuerzos residuales que en el resto del área, debido a que el coeficiente de expansión térmica de los materiales es distinto, lo que a su vez ocasiona que el cambio de temperatura a partir de la temperatura de trabajo y hasta la temperatura ambiente provoque la aparición de grietas [33].

En general, la diferencia entre las propiedades mecánicas y elásticas de los materiales que conforman los recubrimientos, provoca mayor posibilidad de pérdida en la resistencia mecánica del mismo, lo que significa menor resistencia a la deformación, contribuyendo de esa forma a la formación de grietas.

Las figuras 54 b), 63, y 67 a) evidencian la presencia de grietas y microgrietas producto de las propiedades mecánicas y térmicas disímiles entre los componentes del recubrimiento; la temperatura eleva el riesgo de que dicha situación se presente, en el caso particular de este estudio, los recubrimientos que fueron expuestos a temperatura más baja (200°C) no evidencian presencia destacable de grietas en su área, mientras que con el aumento de temperatura hasta 250 y 300°C, también se eleva la presencia de estas microrupturas. Aquí cabe la aclaración de que esta situación es particularmente característica para los recubrimientos tipo A y moderadamente para los recubrimientos tipo B, mientras los recubrimientos tipo C se observan más compactos y sin presencia de grietas, ver figuras 60 y 70.

Para disminuir la posibilidad de fallas generalizadas del material o desprendimiento del recubrimiento se debería entonces controlarse detenidamente la microestructura de los materiales que los componen, una microestructura que asegure una unión suficientemente resistente entre los granos que forman los límites de material a material. Siendo así se debe entonces ahondar en el diseño microestructural que por cierto ha adquirido en los últimos tiempos relevada importancia para el desarrollo de materiales compuestos por cerámicos y que se diseñan con el propósito de aplicaciones a temperatura alta y además expuestos a ambientes agresivos.

5.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE LOS RECUBRIMIENTOS EXPUESTOS A LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

El análisis DRX para los recubrimientos expuestos a las condiciones experimentales se realizó después de la limpieza para eliminar rastros de crudo y productos de corrosión. Este análisis arroja la composición de la superficie. Los elementos y compuestos determinados se describen en la tabla 17.

Tabla 17. DRX recubrimiento A3 expuesto en crudo jazmín.

80%ALUMINA-15%NIQUEL-5%MOLIBDENO			
SS-VVV-PPPP	Nombre del compuesto	Formula	Forma
00-004-0850 (*)	Nickel, syn	Ni	
00-042-1120 (*)	Molybdenum	Mo	
01-075-0921 (I)	Aluminum Oxide	(Al ₂ O ₃)1.333	Gamma
00-042-1468 (D)	Corundum, syn	Al ₂ O ₃	Alpha
01-089-7390 (I)	Nickel Oxide	NiO	
03-065-1273 (D)	Molybdenum Oxide	MoO ₂	
00-029-0063 (N)	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	Eta

Fuente. Laboratorio de difracción de rayos x (DRX) ICP

En el Anexo 6, los elementos están identificados de la siguiente manera: níquel, picos con coloración roja; molibdeno, marrón; alúmina gamma, verde; alúmina alpha, celeste; óxido de níquel, amarillo; óxido de molibdeno, azul.

Los resultados anteriores, evidencian la presencia de los elementos de constitución del recubrimiento, níquel, alúmina y molibdeno, además se registra la presencia de óxidos de níquel y óxidos de molibdeno, productos de la oxidación de dichos elementos por posible introducción de oxígeno en la atmósfera de trabajo. Además, se reveló la posible presencia de sulfuro de níquel, NiS₂; debido a la presencia de azufre en el crudo y su aumento en la reactividad, por el incremento de la temperatura.

Los resultados de los estudios DRX para los recubrimientos de composición 50%alúmina-45%níquel-5%molibdeno determinaron la presencia de níquel, identificado en el difractograma ver Anexo 7, por los picos color rojo; molibdeno, coloración marrón; alúmina gamma, verde; beta, rosado; y alpha, celeste; óxido de níquel, exhibiendo en sus picos coloración amarillenta y sulfuro de níquel, los dos últimos son productos de reacción del níquel con el oxígeno y con el azufre respectivamente, presentes en el entorno de ensayo, dichos resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 18. DRX recubrimiento B3 expuesto en crudo jazmín.

50%ALUMINA-45%NIQUEL-5%MOLIBDENO			
SS-VVV-PPPP	Nombre del compuesto	Formula	Forma
00-004-0850 (*)	Nickel, syn	Ni	
00-042-1120 (*)	Molybdenum	Mo	
01-075-0921 (I)	Aluminum Oxide	(Al ₂ O ₃)1.333	Gamma
00-042-1468 (D)	Corundum, syn	Al ₂ O ₃	Alpha
01-089-7390 (I)	Nickel Oxide	NiO	
00-029-0063 (N)	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	Eta
01-080-0376 (A)	Nickel Sulfide	NiS ₂	

Fuente. Laboratorio de difracción de rayos x (DRX) ICP

El estudio DRX para el recubrimiento 20%alúmina-75%níquel-5%molibdeno expuesto a las condiciones experimentales a 300°C se observa en el Anexo 8, determinó la presencia de los elementos constitutivos del recubrimiento, níquel, molibdeno, alúmina gamma y óxido de níquel como producto de corrosión, los picos identificados con coloración roja identifican el níquel, marrón corresponde a molibdeno, verde a la alúmina y amarillo al óxido de níquel; estos resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 19. DRX recubrimiento C3 expuesto en crudo jazmín.

20%ALUMINA-75%NIQUEL-5%MOLIBDENO			
SS-VVV-PPPP	Nombre del compuesto	Formula	Forma
00-004-0850 (*)	Nickel, syn	Ni	
00-042-1120 (*)	Molybdenum	Mo	
01-075-0921 (I)	Aluminum Oxide	(Al ₂ O ₃)1.333	Gamma
01-089-7390 (I)	Nickel Oxide	NiO	

Fuente. Laboratorio de difracción de rayos x (DRX) ICP

6. CONCLUSIONES

- Los recubrimientos de Níquel-Alúmina-Molibdeno se constituyen como una opción viable para la protección de líneas y equipos sometidos a condiciones agresivas por la acción de ácidos nafténicos.
- La velocidad de corrosión, mostró una tendencia casi lineal, cuando la temperatura se encuentra en un rango entre 200 y 300 °C, evidenciando el aumento de la corrosión con el aumento de la temperatura, por ácidos nafténicos de los recubrimientos de níquel-alúmina-molibdeno.
- Los recubrimientos de níquel-alúmina-molibdeno en cualquier composición, reducen notablemente la velocidad de corrosión con respecto al acero AISI-SAE 1020, mejorando la resistencia a la corrosión en porcentajes superiores al 80%, lo que incrementa significativamente la vida útil de los materiales afectados por la corrosión nafténica.
- En general, el aumento de alúmina en los recubrimientos, evidenció una disminución en el desempeño de los mismos, para mitigar la corrosión por ácidos nafténicos. En el rango de temperatura de 200 a 300°C los valores más altos de velocidad de corrosión, se obtuvieron para el recubrimiento A, con contenido de alúmina de 80%. Sin embargo, no se puede decir que el porcentaje de alúmina en el recubrimiento es totalmente desfavorable; ya que este tipo de recubrimiento mejoró hasta en 80% el desempeño del material base.
- La microscopía electrónica aplicada a los recubrimientos exhibieron una morfología similar para todas las composiciones. La superficie presentó rugosidad alta, distribución uniforme de los elementos del recubrimiento y una tendencia de la alúmina a formar cúmulos.

El análisis de DRX confirmó la presencia de los elementos de aleación para las composiciones de los recubrimientos, antes de la exposición a las condiciones experimentales. No se evidenció presencia de elementos o compuestos indeseables; por otra parte, el DRX mostro presencia de óxidos y sulfuros productos de las reacciones con el oxígeno y azufre presentes en el ambiente experimental (crudo jazmín), específicamente óxido de níquel y sulfuro de níquel.

7. RECOMENDACIONES

- Realizar ensayos con este tipo de recubrimiento variando la velocidad de flujo; ya que el incremento de este parámetro, acelera el proceso de NAC en los equipos afectados y aumenta el riesgo de desprendimiento de la capa de recubrimiento.
- Efectuar ensayos similares a los realizados en este estudio, comparando las diferentes técnicas de aplicación en los recubrimientos por rociado térmico (HVOF, plasma, entre otras), para determinar la influencia de la técnica en la resistencia a la corrosión.
- Analizar pruebas de campo para los recubrimientos objeto de este proyecto y comparar los resultados obtenidos en laboratorio, para establecer diferencias y similitudes con el fin de afianzar investigaciones en aspectos disímiles entre los dos estudios.
- Para la aplicación de recubrimientos por rociado térmico en refinería es necesario realizar una evaluación detallada de la geometría y condiciones de servicio de los equipos candidatos a dicha aplicación, ya que el proceso de recubrimiento es complejo y solamente puede ser realizado en paradas de planta.
- De los equipos afectados por la corrosión nafténica, aquellos que pueden mitigar este efecto, por la aplicación de recubrimientos por thermal spray son las torres atmosféricas o de vacío; ya que su tamaño lo permite; los intercambiadores de calor, lado casco, podrían ser candidatos favorables por su geometría, pero al introducir el tren de tubos, dicho recubrimiento corre el riesgo de ser removido debido al aumento del espesor y rugosidad de la superficie.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ECOPETROL S.A. Carta Petrolera, Edición 109 Julio-Agosto [en línea].
<<http://www.ecopetrol.com.co>> [Julio de 2003]
- [2] MEJÍA, 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.
- [3] GONZALES, Alfredo. 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, Bucaramanga, 2007.
- [4] ASTM D287 - 92(2006) Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)
- [5] NAVAS, Libardo. Evaluación de resinas comerciales de intercambio iónico para la remoción de ácidos nafténicos. Trabajo de Grado-Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2009.
- [6] ECOPETROL, S.A. En línea.
<<http://www.ecopetrol.com.co>>
- [7] PEREIRA SILVA, Juliana; FERREIRA DE SENNA, Lilian; BAPTISTA DO LAGO, Dalva Cristina; FERREIRA DA SILVA, Jr; GONCALVES DIAS, Elton; GAYA DE FIGUEIREDO, Marco Antonio; XIMENES CHIARO, Sandra Shirley. Characterization of Commercial Ceramic Adsorbents and its Application on Naphthenic Acids Removal of Petroleum Distillates. Rio de Janeiro-Brazil, 2007.

[8] Cámara Colombiana de Servicios Petroleros – CAMPETROL. La Producción de los distintos tipos de crudo en Colombia. [Septiembre 23 de 2009]

<http://www.campetrol.org>

[9] Oxana V. Biryukova, Phillip M. Fedorak and Sylvie A. Quideau. Biodegradation of naphthenic acids by rhizosphere microorganisms. University of Alberta, Canadá, 2006.

[10] Bernardez R. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inonel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica, Tesis, Ph.D. Rio de Janeiro (Brazil): Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

[11] 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.

[12] Instituto Colombiano del Petróleo, ICP. Fenómenos de corrosión en unidades de crudo. Tecnología de Materiales, Volumen III, IV. (mes, año).

[13] PABÓN MENDOZA, Carlos Andrés. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM a-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría; Trabajo de Grado – Ingeniería Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Bucaramanga, 2008.

[14] GONZÁLEZ. R. A. Procesamiento de crudos de alto TAN. ESSO P.A.S.R.L. Integridad – Herramienta para control de corrosión. 2002.

- [15] SLAVCHEVA, E. Factors controlling naphthenic acid corrosion. Corrosión, Vol. 54, Número 11, NACE International, Paper 579; Junio de 1998.
- [16] SAADEDINE, Tebbal. SET Laboratories Inc. Critical review of naphthenic acid corrosion. NACE International, Paper 99380. San Antonio –Texas, 1999.
- [17] BABALIAN. Elizabeth; NUGENT, Michael J. Naphthenic acid corrosion literature survey. Nalco/Exxon Energy Chemicals. Corrosion 99. Paper No 0378. 1999
- [18] JOHNSON, David; McATEER, Greg. The Safe Processing of High Naphthenic Acid Content Crude Oils - Refinery Experience and Mitigation Studies. NACE International, Paper 03645, 2003.
- [19] DE BRUYN, Hendrik . Naphthenic acid corrosion in synthetic fuels production, Paper 576, 1998.
- [20] X. Q. Wu, H. M. Jing , Y. G. Zheng , Z. M. Yao and W. Ke. Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion. Corrosion Science, Vol.46, Abril de 2003; Pág. 1013-1032.
- [21] MARÍN VILLAR, Camilo. Thermal Spray, Protección de Alto Impacto. Metal Actual, Vol 8. www.metalactual.com
- [22]. B.J.Gill y R.C.Tucker, Plasma spray coating processes, Mat. Scie. and Tech., Vol. 2; 1986, 207-213

- [23] BELZUNCE, F. J; HIGUERA, V; POVEDA, S. Oxidación a alta temperatura de recubrimientos de CoNiCrAlY. Universidad de Oviedo, Campus de Gijón.
- [24] MONTOYA, Juan E. VARGAS, Fabio; CALDERÓN, Jorge A. Evaluación de la Capacidad Protectora de Recubrimientos Ni-sic y Ni-Co-W depositados por proyección térmica. Revista Dyna fac.nac.minas vol.76 no.160 Universidad de Antioquia, 2009.
- [25] MUÑOZ, Jorge E; CORONADO, John J. ANÁLISIS MECÁNICO Y TRIBOLÓGICO DE Los RECUBRIMIENTOS Fe-Cr-Ni-C Y Ni-Al-Mo. Universidad del Valle, 2007.
- [26] MARULANDA, Jose L.; MENESES, Alberto; ISAZA, Enrique. Protección Contra la Corrosión por medio de Rociado Térmico. Scientia et technica, Vol XIII, Número 034. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Pereira, mayo de 2007; Pág. 237-242.
- [27] American Society of Testing Materials ASTM International. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. (ASTM G1)
- [28] American Society of Testing Materials ASTM International . Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. (ASTM G31-72-2004)
- [29] ROSENBERGER M.R, E. FORLERER, Schvezov, E. Carlos. Modelado de la microdureza de materiales compuestos. CONICET -, Universidad Nacional de Misiones, Centro Atómico Constituyentes, CNEA; FCEQyN, Universidad Nacional de Misiones. Argentina, 2005.
- [30] The National Association of Corrosion Engineers, NACE International. Immersion Corrosion Testing of Ceramic Materials. (NACE TM0499-2009).

[31] The National Association of Corrosion Engineers, NACE International. International Preparation and installation of corrosion coupons. (NACE RP 775)

[32] YOSHIZAWA, Y; SAKUMA T.; High – temperature deformation and cavitation in fine –grained alumina, Mater. Sc. Eng., A176, 447 – 453, 1994.

[33] GARCÍA, Custodio; SANTOYO-ARREGUIN, Ma. T.; ZARATE-MEDINA, J. LEMUS-RUIZ, José. Caracterización interfacial de uniones disimiles Alúmina/acero inoxidable AISI 304 usando cobre como elemento de unión. Instituto Tecnológico de Morelia, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH.

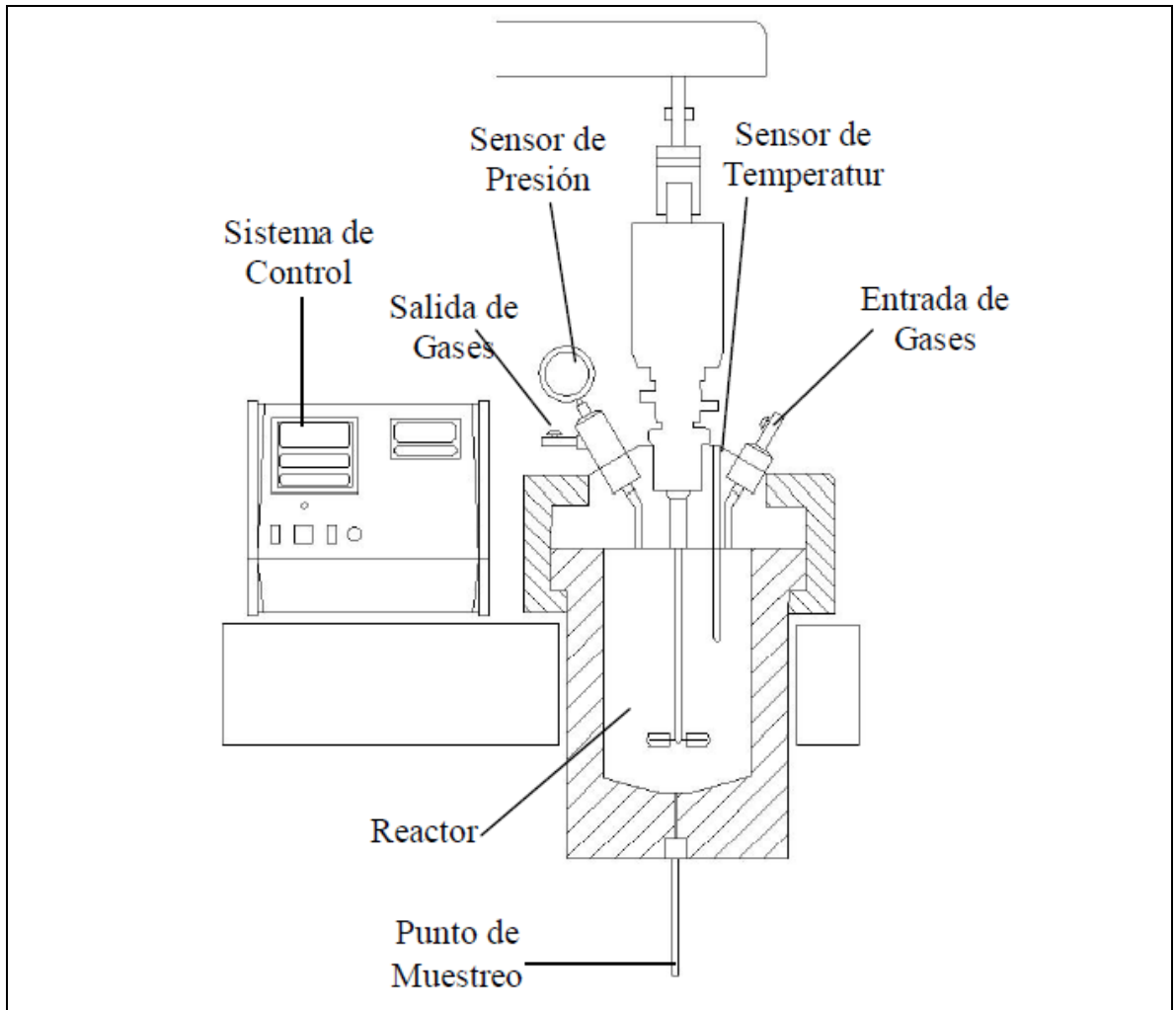
LISTA DE ANEXOS

Anexo 1 Resumen Assay crudo jazmín.

NORMA	NOMBRE		JAZMIN 04
	FECHA MUESTREO		Julio 9/04
	PUNTO MUESTREO		Salida Módulo Jazmín. Descarga de Bombeo.
ASTM D 5002	API	°API	11,3
	SPG CRUDE	g/ml	0,9909
ASTM D 4294	Azufre	% w	1,5520
ASTM D 664	NUMERO NEUTRALIZ.	mg KOH/g	7,770
ASTM D 97	Punto de Fluidez		18
ASTM D 323	RVP	psi	0,41
	T1	°C	80
ASTM D 445	Viscosidad a T1	cSt	308,02
	T2	°C	100
	Viscosidad a T2	cSt	98,66
Araba ASTM D 512	CONTENIDO DE SAL	lb/1000Bls	3,04
ASTM D 5307	DESTILACIÓN SIMULADA		% v
	IBP - 60.0 NAFTA 1		0,0
	60.0 - 107.0 NAFTA 2		0,1
	107.0 - 152.0 NAFTA 3		0,1
	NOMBRE		JAZMIN 04
	152.0 - 199.0 NAFTA 4		0,1
	199.0 - 249.0 KERO		2,7
	249.0 - 315.0 ACPM LIVIANO		8,3
	315.0 - 371.0 ACPM PESADO		10,5
	371.0 + CRUDO REDUCIDO		42,0
	371.0 - 427.0 DEST LIVIANO		12,5
	427.0 - 482.0 DEST MEDIO		13,4
	482.0 - 565.0 DEST PESADO		16,1
	% RECUPERADO(Volumen)		64,1

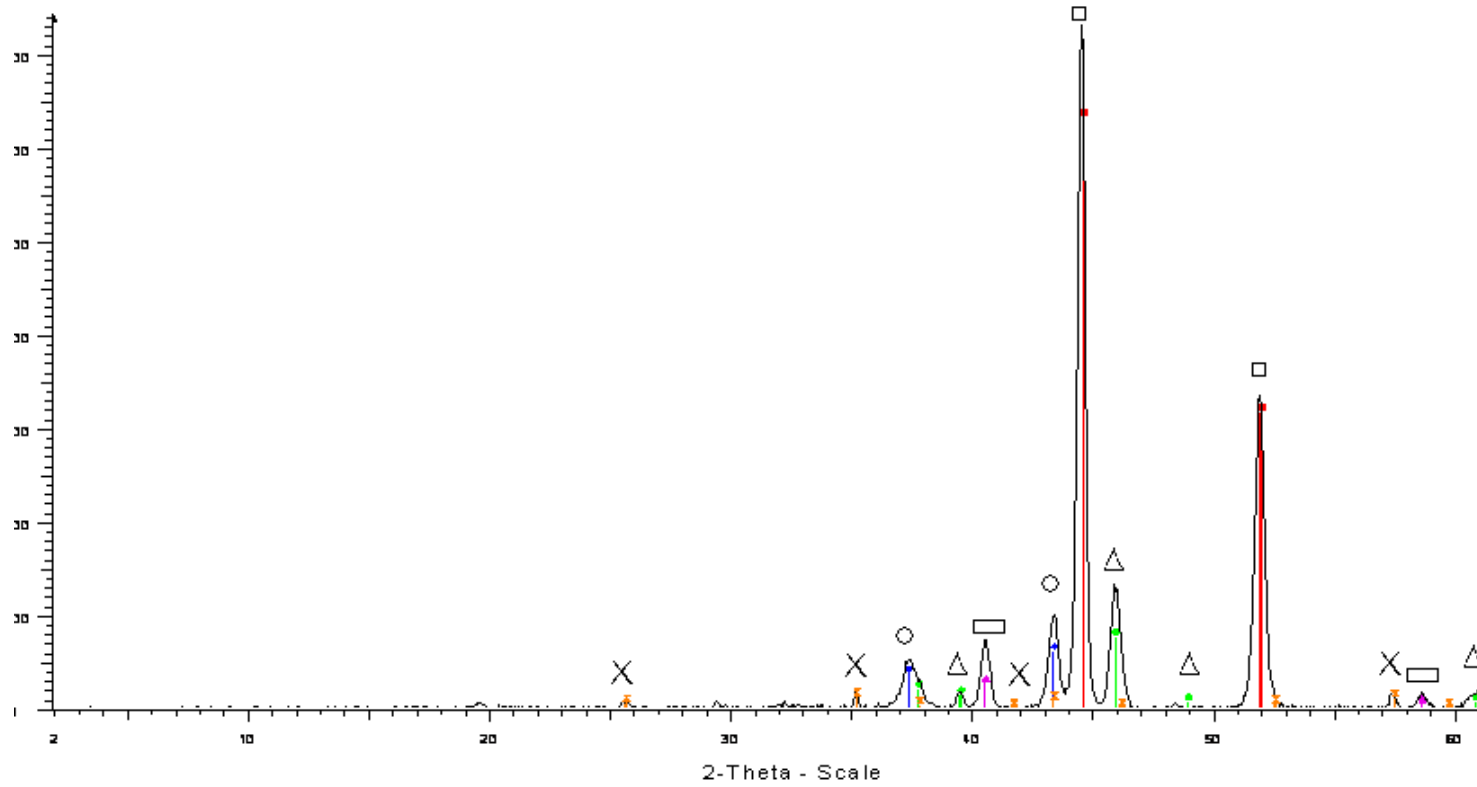
Fuente. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5cr-1/2mo, aisi 316ti y monel 400 [3].

Anexo 2. Autoclave dinámico.



Fuente. 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 [2].

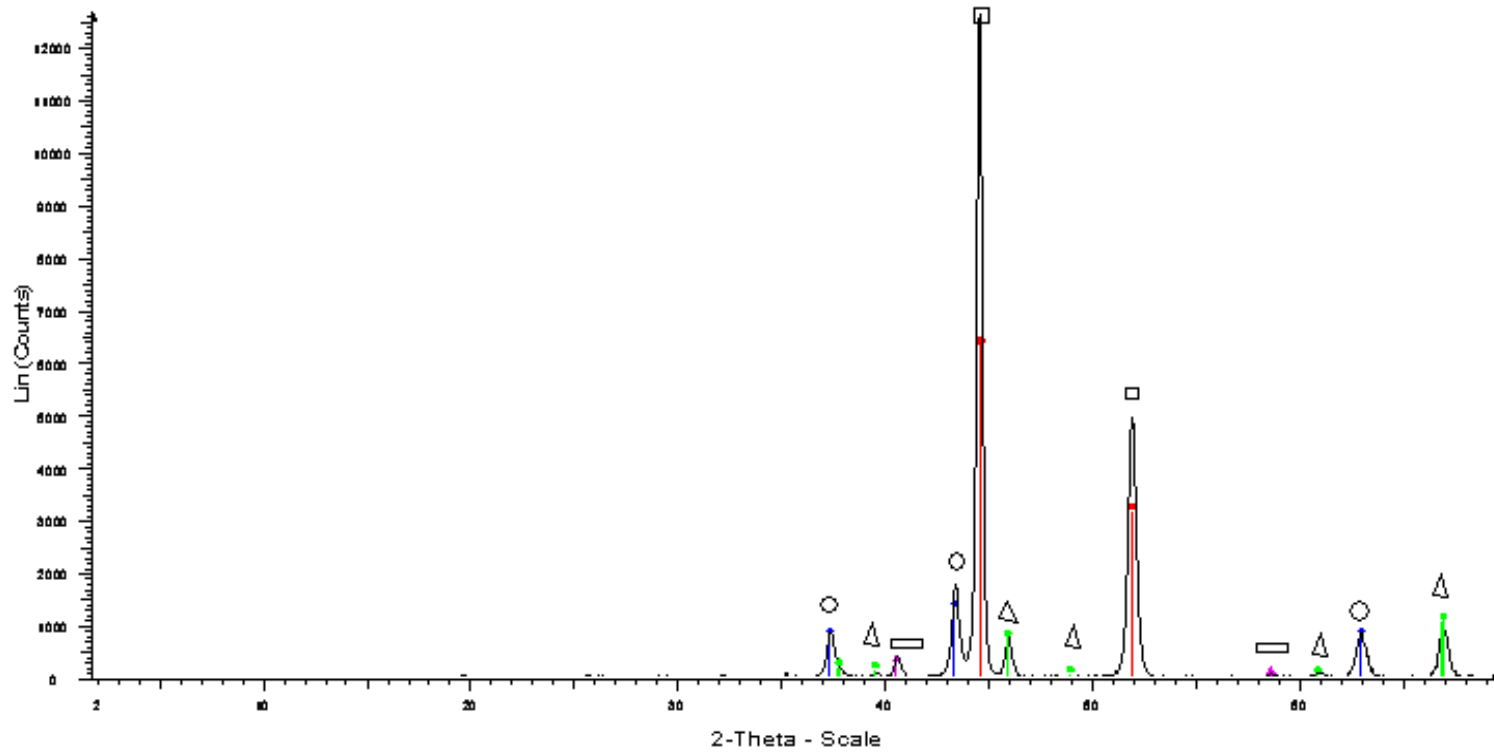
Anexo 3. DRX Recubrimiento A



Fuente. Laboratorio de difracción de rayos x (DRX) ICP.

- NiO
- △ Alúmina Gamma
- Níquel
- ▭ Molibdeno
- × Corindón

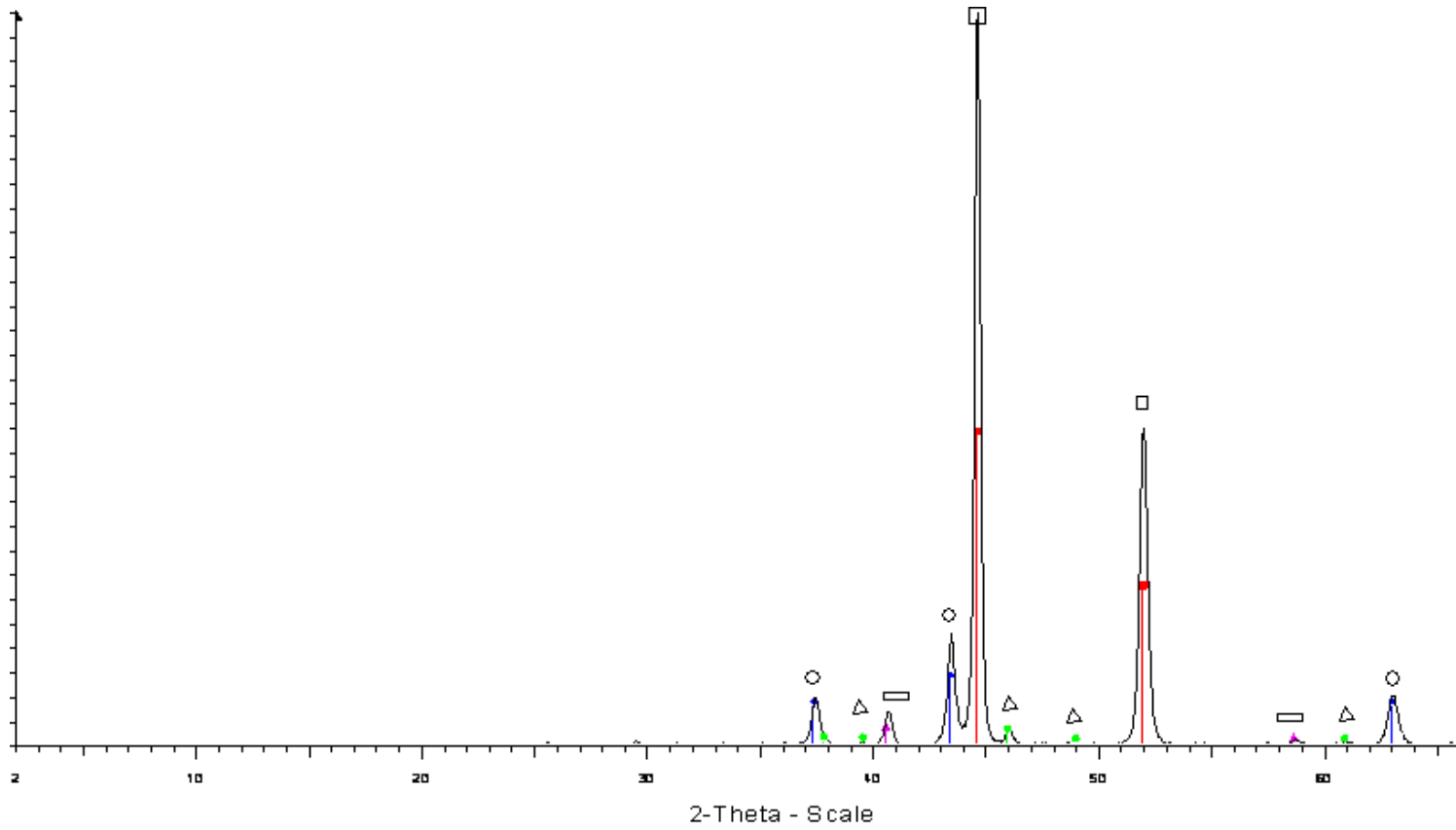
Anexo 4. DRX Recubrimiento B.



Fuente. Laboratorio de difracción de rayos x (DRX) ICP.

- NiO
- △ Alúmina Gamma
- Níquel
- ▭ Molibdeno

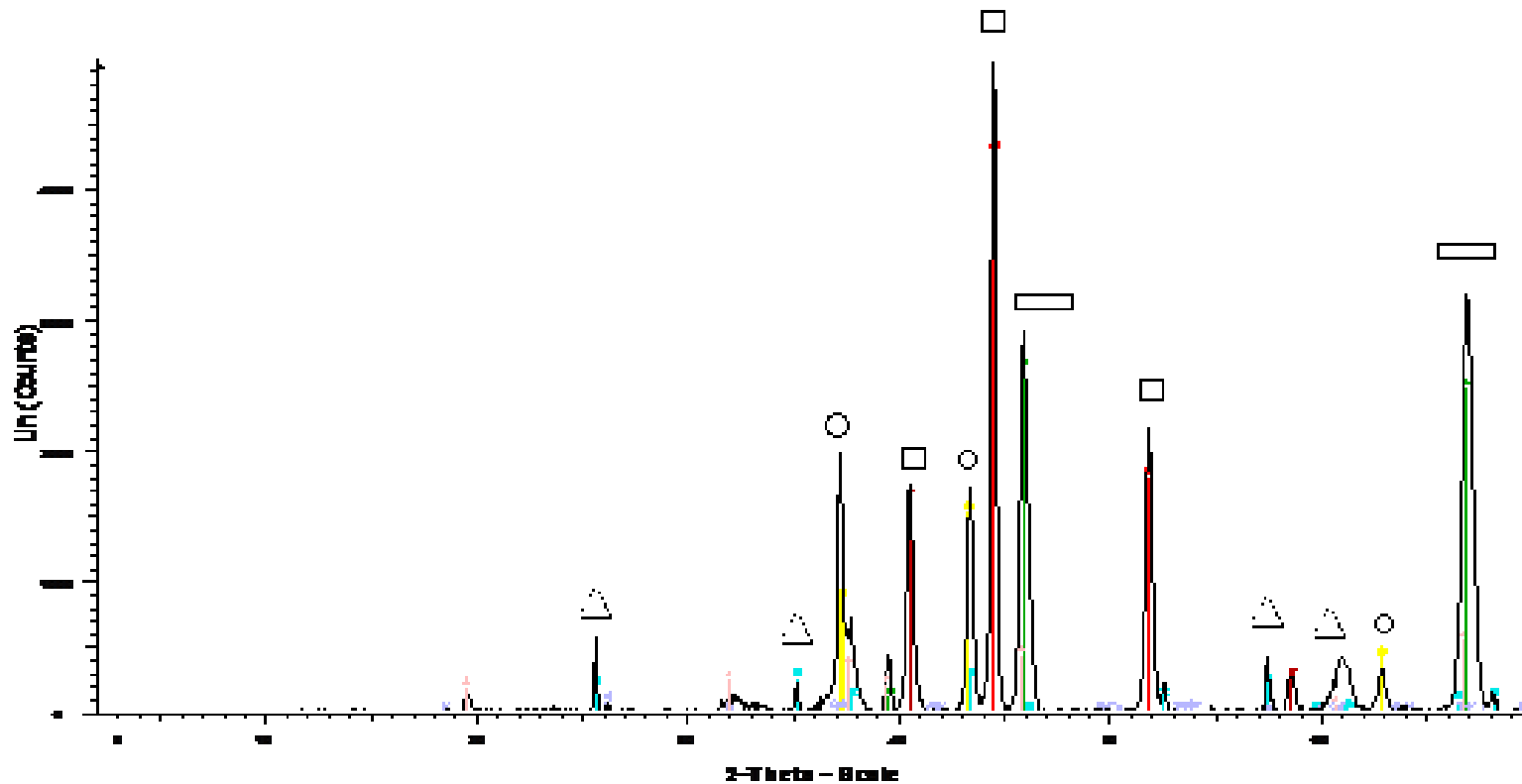
Anexo 5. DRX Recubrimiento C.



Fuente. Laboratorio de difracción de rayos x (DRX) ICP.

- NiO
- △ Alúmina Gamma
- Níquel
- Molibdeno

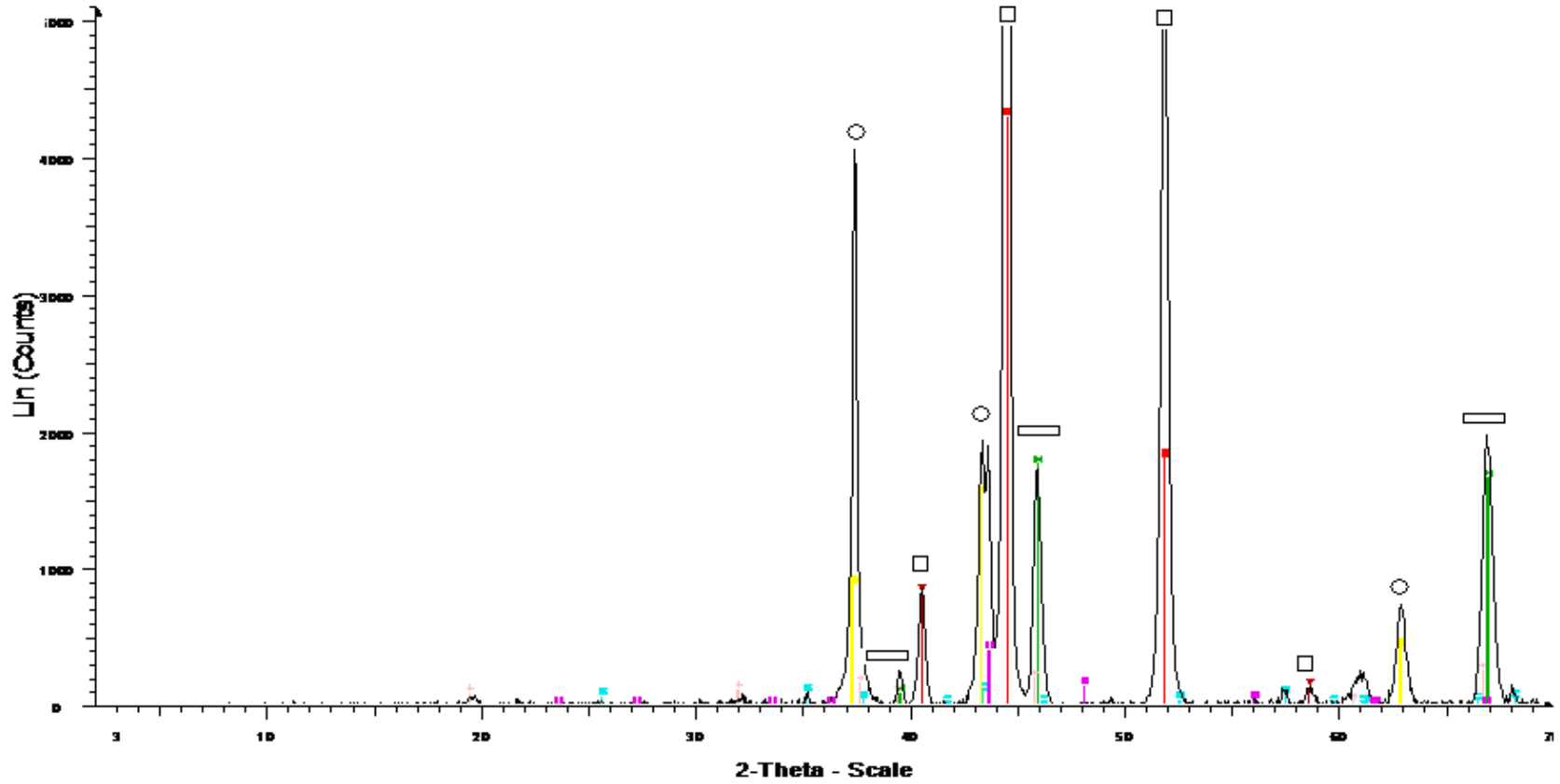
Anexo 6. DRX recubrimiento A3 expuesto a 300°C en crudo jazmín.



Fuente. Laboratorio de difracción de rayos x (DRX) ICP.

- Alúmina
- △ Molibdeno
- Niquel
- ▭ NiO

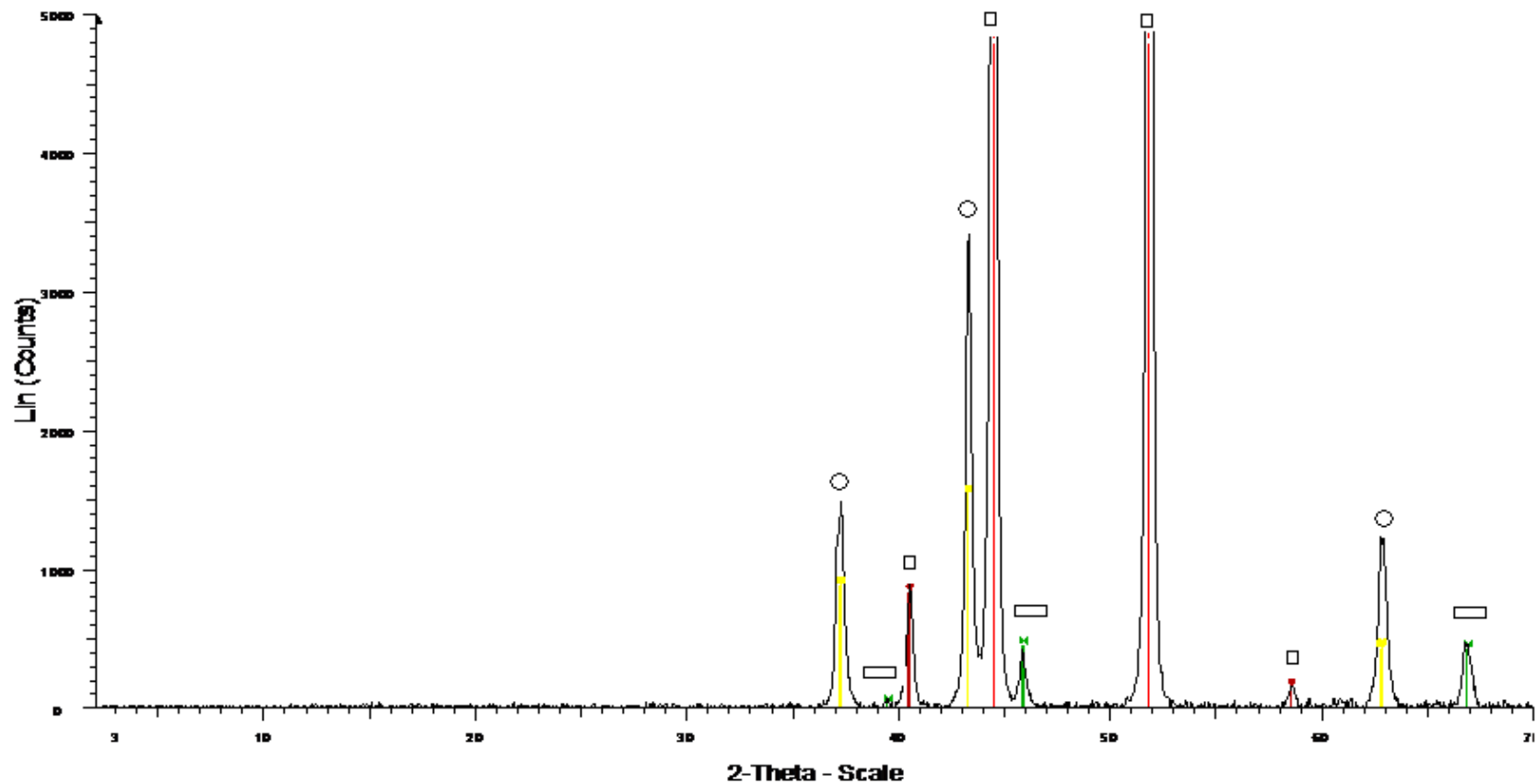
Anexo 7. DRX recubrimiento B3 expuesto a 300°C en crudo jazmín.



Fuente. Laboratorio de difracción de rayos x (DRX) ICP.

- Alúmina
- △ Molibdeno
- Níquel
- ▭ NiO

Anexo 8. DRX recubrimiento C3 expuesto a 300°C en crudo jazmín



Fuente. Laboratorio de difracción de rayos x (DRX) ICP.

- Alúmina
- △ Molibdeno
- Niquel
- ▭ NiO