

**INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS EN LA
SUSCEPTIBILIDAD AL DAÑO POR PICADO A TEMPERATURAS ELEVADAS
DE UN ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO ESTABILIZADO CON
MANGANESO**

CATALINA ROJAS SARMIENTO

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

2018

**INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS EN LA
SUSCEPTIBILIDAD AL DAÑO POR PICADO A TEMPERATURAS ELEVADAS
DE UN ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO ESTABILIZADO CON
MANGANESO**

**“TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OBTAR AL
TÍTULO DE INGENIERO METALÚRGICO”**

CATALINA ROJAS SARMIENTO

DIRECTOR

Dr. DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO

INGENIERO METALÚRGICO

CODIRECTOR

Dr. HELMUTH SARMIENTO KLAPPER

INGENIERO QUÍMICO

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

2018

DEDICATORIA

A mi mamá por siempre estar a mi lado apoyándome y aconsejándome durante cada etapa de mi vida. Por todos sus esfuerzos y sacrificios, por brindarme todo su amor, por tenerme paciencia, cuidarme, por creer en mí. Gracias mami te amo.

A mi papá por estar ahí para aconsejarme y apoyarme durante esta etapa más de mi vida. Por confiar en mí y permitirme continuar formándome como profesional y como persona.

A mi hermana, por ser mi mejor amiga más cercana, por estar a mi lado en todo momento, por acompañarme y apoyarme cada vez que lo necesitaba. Gracias por compartir conmigo esta etapa más en nuestras vidas. Te amo.

A mi abuelita por su amor incondicional y por todo su apoyo. En general a toda mi familia, la cual siempre ha estado a mi lado animándome y ayudándome a cumplir mis sueños.

A los mejores amigos que encontré antes y durante esta etapa de mi vida, Angie, Karen, Daniel, Andrés y Camila, por siempre estar ahí apoyándome y aconsejándome, por tenerme paciencia y brindarme todo su amor. gracias por su amistad, por confiar en mí y ayudarme a crecer como persona. Gracias por todos los momentos lindos que vivimos.

AGRADECIMIENTOS

A mi director Dr. Dionisio Antonio Laverde y a mi codirector Dr. Helmuth Sarmiento Klapper por darme la oportunidad de desarrollar el proyecto. Por confiar en mí y brindarme su apoyo y conocimientos al desarrollar este proyecto.

A los docentes y técnicos de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de los materiales, por haber hecho parte de mi formación profesional y personal y por haberme brindado toda la ayuda para realizar el proyecto de grado.

A el grupo de investigación en Corrosión (GIC) y al grupo de investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) por permitirme y brindarme los medios necesarios para llevar a cabo el proyecto de investigación.

Al grupo de investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) por colaborar con el análisis de las muestras para realizar la caracterización del picado formado sobre el material, contribuyendo con la realización del proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	15
1. ESTADO DEL ARTE.....	18
2. OBJETIVOS.....	21
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	22
3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	22
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	23
3.3 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN Y DEL MONTAJE EXPERIMENTAL	23
3.4 APLICACIÓN DE METODOS ELECTROQUÍMICOS.....	25
3.5 VALIDAR LAS ECUACIONES HIDRODINÁMICAS PARA OBTENER EL ESFUERZO DE CORTE EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO.....	27
3.6 CARACTERIZACIÓN DEL PICADO FORMADO SOBRE EL ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO	29
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.2 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DEL MATERIAL:	31
4.3 DETERMINACIÓN DEL ESFUERZO DE CORTE:	39
4.4 CARACTERIZACIÓN DEL PICADO FORMADO SOBRE LA SUPERFICIE DEL ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO:	41
5. CONCLUSIONES	44
6. RECOMENDACIONES	45
BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXOS	49

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química del acero inoxidable austenítico estudiado, %p/p.....	17
Tabla 2. Condiciones experimentales, para simular el ambiente en el que se encuentran las sartas de perforación.....	19
Tabla 3. Electrodo de trabajo y área de la probeta en contacto con el electrolito.	19
Tabla 4. Condiciones de trabajo para la medida del potencial de circuito abierto...	20
Tabla 5. Condiciones de trabajo para las medidas de polarización cíclica.....	21
Tabla 6. Fotografías del acero X2CrMnNiMo antes y después de remover los productos de corrosión a 26°C y diferentes velocidades de rotación.....	25
Tabla 7. Fotografías del acero X2CrMnNiMo antes y después de remover los productos de corrosión a 50°C y diferentes velocidades de rotación.....	26
Tabla 8. Fotografías del acero X2CrMnNiMo antes y después de remover los productos de corrosión a 75°C y diferentes velocidades de rotación.....	26
Tabla 9. Valores promedio y de desviación estándar de los parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas electroquímicas.....	31
Tabla 10. Valor del número de Reynolds, velocidad lineal y la tensión de corte de pared, para cada temperatura de trabajo a 500 y 1000 RPM.....	33
Tabla 11. Datos de profundidad y longitud del picado formado sobre la superficie del acero inoxidable obtenidos mediante el microscopio digital.....	36
Tabla 12. Evaluación de la picadura formada sobre la superficie del acero inoxidable aplicando la norma ASTM G46-94.....	37
Tabla 13. Datos extraídos de las pruebas electroquímicas a temperatura ambiente y a diferentes velocidades de rotación 0, 500 y 1000 RPM.....	45

Tabla 14. Datos extraídos de las pruebas electroquímicas a temperatura de 50°C y a diferentes velocidades de rotación 0, 500 y 1000 RPM.....	45
Tabla 15. Datos extraídos de las pruebas electroquímicas a temperatura de 75°C y a diferentes velocidades de rotación 0, 500 y 1000 RPM.....	46
Tabla 16. Valores de densidad y viscosidad de la solución a temperatura ambiente y a diferentes salinidades.....	48
Tabla 17. Valores de densidad y viscosidad de la solución a una temperatura de 50°C y a diferentes salinidades.....	48
Tabla 18. Valores de densidad y viscosidad de la solución a una temperatura de 75°C y a diferentes salinidades.....	48
Tabla 19. Datos de corriente y velocidad angular de rotación, para comprobar si el proceso de corrosión está limitado por el transporte de masa.....	49

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Montaje experimental incluyendo el electrodo de cilindro rotatorio, a) para temperaturas elevadas, b) a temperatura ambiente.....	22
Figura 2. Celda electroquímica convencional de tres electrodos.....	24
Figura 3- Micrografía tomada mediante microscopía óptica. Con ataque. Sección transversal a diferentes aumentos.....	28
Figura 4. Curvas de potencial de circuito abierto del acero X2CrMnNiMo a temperaturas de a) 26, b) 50, c) 75 [°C] a diferentes velocidades de rotación.....	32
Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámica cíclica del acero X2CrMnNiMo a una temperatura de 26 °C a diferentes velocidades de rotación.....	33
Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámica cíclica del acero X2CrMnNiMo a una temperatura de 50 °C a diferentes velocidades de rotación.....	34
Figura 7. Curvas de polarización potenciodinámica cíclica del acero X2CrMnNiMo a una temperatura de 75 °C a diferentes velocidades de rotación.....	34
Figura 8. Correlación del potencial de picado del acero inoxidable X2CrMnNiMo, con la velocidad de rotación y la temperatura de la solución.....	36
Figura 9. Correlación de la densidad de corriente de corrosión y el potencial de circuito abierto del acero inoxidable X2CrMnNiMo con la velocidad de rotación y la temperatura de la solución.....	36
Figura 10. Correlación entre el esfuerzo de corte sobre la superficie de las probetas de acero inoxidable X2CrMnNiMo con la velocidad y la temperatura de la solución.....	37

Figura 11. Correlación entre la profundidad del picado formado sobre la superficie de las probetas de acero inoxidable X2CrMnNiMo con la velocidad y la temperatura de la solución.....	41
Figura 12. Micrografía tomada mediante microscopia óptica del acero X2CrMnNiMo a 100x. Sin ataque. Sección longitudinal.....	47
Figura 13. Correlación entre la densidad y la salinidad del agua de mar.....	50
Figura 14. Correlación entre la viscosidad y la salinidad del agua de mar.....	50
Figura 15. Curva logarítmica, para comprobar si el proceso de corrosión está limitado por el transporte de masa.....	52
Figura 16. Imagen del picado sobre las probetas en una solución a 26°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM.....	53
Figura 17. Imagen del picado sobre las probetas en una solución a 50°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM.....	54
Figura 18. Imagen del picado sobre las probetas en una solución a 75°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM.....	55
Figura 19. Síntesis de imágenes 3D del picado en las probetas en una solución a 26°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM.....	56
Figura 20. Síntesis de imágenes 3D del picado en las probetas en una solución a 50°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM.....	57
Figura 21. Síntesis de imágenes 3D del picado en las probetas en una solución a 75°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM.....	58

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A: Micrografías tomadas a una probeta del acero inoxidable austenítico.....	47
Anexo B: Parámetros electroquímicos extraídos de las pruebas de medición de circuito abierto y de medición de las curvas de polarización potenciodinámica cíclica.....	48
Anexo C: Proceso de extrapolación, para determinar la viscosidad y densidad de la solución de trabajo a diferentes temperaturas.....	49
Anexo D. Datos para determinar la dependencia del proceso de corrosión desarrollado en la celda electroquímica.....	52
Anexo E: Picado formado sobre la superficie de las probetas de acero inoxidable austenítico.....	53
Anexo F: Determinación de la profundidad del picado formado sobre la superficie de las probetas de acero inoxidable austenítico.....	56

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS EN LA SUSCEPTIBILIDAD AL DAÑO POR PICADO A TEMPERATURAS ELEVADAS DE UNA ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO ESTABILIZADO CON MANGANESO*

AUTORES: Rojas Sarmiento, Catalina**

PALABRAS CLAVES: Corrosión por picadura, Equipos de perforación, Acero inoxidable austenítico, Condiciones hidrodinámicas, Electrodo de cilindro rotatorio.

DESCRIPCIÓN: Los equipos de perforación de pozos en la industria del gas y del petróleo requieren de tecnologías avanzadas como las sartas de perforación que están compuestas por herramientas para la caracterización de la formación y la localización de la trayectoria, estos últimos utilizan el campo magnético de la tierra para permitir el posicionamiento de la sarta, por lo cual, están fabricadas de aceros inoxidables austeníticos. Dichos materiales se encuentran expuestos a ambientes agresivos, debido a la presencia de iones cloruro en los lodos de perforación y por la temperatura del fondo del pozo. También están bajo la acción de esfuerzos de corte hidrodinámicos, generados por la velocidad de flujo de los lodos de perforación. En la presente investigación se estudió la influencia de las condiciones hidrodinámicas sobre la susceptibilidad a la corrosión por picado que presenta el acero inoxidable austenítico X2CrMnNiMo15-15-2-2. Para ello se empleó el electrodo de cilindro rotatorio y se utilizaron dos métodos electroquímicos, la medida del potencial de circuito abierto y la medida de polarización potenciodinámica cíclica, en una solución salina con una concentración 2.25 M de iones cloruros y con un pH de 8.6. Las condiciones experimentales evaluadas fueron la velocidad de rotación [0, 500 y 1000 RPM] y la temperatura del electrolito [26, 50 y 75 °C]. Los resultados mostraron que la influencia de la velocidad de rotación depende del efecto de la temperatura sobre la susceptibilidad al picado del material estudiado. A temperatura ambiente, mientras el acero inoxidable es resistente a la corrosión por picado, el potencial de picado aumentó con la velocidad de rotación. Por otra parte, a 50 °C y 75 °C la velocidad de rotación no mostró una influencia considerable sobre el potencial de picado, mientras que la temperatura sí influyó negativamente sobre la susceptibilidad al picado del acero inoxidable investigado.

*Proyecto de Grado. Modalidad: Proyecto de investigación

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de Materiales.

Director: Dr. Dionisio Antonio Laverde Cataño. Codirector: Dr. Helmuth Sarmiento Klapper.

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF THE HYDRODYNAMIC CONDITIONS ON THE SUSCEPTIBILITY OF Mn STABILIZED AUSTENITIC STAINLESS STEEL TO PITTING CORROSION AT ELEVATED TEMPERATURES*

AUTHORS: Rojas Sarmiento, Catalina**

KEYWORDS: Pitting corrosion, Drilling technology, Austenitic stainless steel, Hydrodynamic conditions, Rotating cylinder electrode.

DESCRIPCIÓN: In the oil and gas industry drilling technology, involves advanced technologies. The bottom hole assembly (BHA), includes logging while drilling / measuring while drilling as well as rotary steering tools. Some of those use the magnetic field of the earth to allow the positioning of the drill string, therefore, these tools are made of non-magnetic austenitic stainless steels. These materials are exposed to aggressive environments, because the drilling fluid might contain a large amount of chlorides and the formation temperature can be higher 80°C. Furthermore, they are under the action of mechanical stresses, and under the shear stress. In this investigation was assessed the influence of the flow velocity on the susceptibility to the pitting corrosion of an austenitic stainless steel X2CrMnNiMo 15-15-2-2. The hydrodynamic simulations were carried out using the rotating cylinder electrode and two electrochemical methods including open circuit potential measurement and cyclic potentiodynamic polarization and were used to characterize the pitting susceptibility of the material. The measurements were conducted in 2.25 M Cl-containing solutions with pH of 8.6. The experimental conditions were the rotation rate [0, 500, 1000 RPM] and the temperature of the electrolyte [26,50 y 75 °C]. The results show that the influence of the rotation rate depended upon the effect of the temperature on the susceptibility to pitting of the studied material. At ambient temperature (26 °C) while the stainless steel is resistant to pitting corrosion, the pitting potential increased with the rotation rate. At 50 °C and 75 °C, on the other hand, the rotating rate didn't show a considerable influence under the pitting potential, whereas the temperature influenced negatively the susceptibility to pitting corrosion of the evaluated stainless steel.

*Proyecto de Grado. Modalidad: Proyecto de investigación

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de Materiales.

Director: Dr. Dionisio Antonio Laverde Cataño. Codirector: Dr. Helmuth Sarmiento Klapper.

INTRODUCCIÓN

La perforación de pozos es de gran relevancia para la industria del petróleo y gas, pues permite la exploración y producción de yacimientos ubicados en el subsuelo terrestre. Existen diferentes formas de perforación dependiendo de la geología de los yacimientos, debido a esto, en ciertas situaciones se requiere el uso de equipos desarrollados con tecnologías avanzadas, donde además de las tuberías perforación, las sartas de perforación (engl. Bottom Hole Assembly-BHA) que se emplean están compuestas por un conjunto de herramientas para la caracterización de la formación (engl. Logging-While Drilling - LWD) y localización de la trayectoria (engl. Measuring-While Drilling - MWD), además se componen de tubos de transición para garantizar la integridad de dichas herramientas, de una broca de perforación y algunas veces de un motor. ¹

Estos componentes se unen utilizando conexiones roscadas y principalmente los equipos de posicionamiento y caracterización están fabricados de acero inoxidable austenítico estabilizado con manganeso, ya que deben ser estrictamente antimagnéticos. Esto se debe a que algunas de las herramientas de perforación, en especial las de posicionamiento utilizan el campo magnético de la tierra como referencia, por lo tanto, la presencia de interferencias puede afectar la calidad de las medidas. ²

Los aceros inoxidables austeníticos empleados en dichas aplicaciones poseen además una alta resistencia mecánica, alta resistencia a la abrasión y tenacidad. Dichas propiedades son indispensables durante la operación de perforación

¹ Klapper. H.S.; J. Stevens. Innovative material testing to improve the reliability of drilling equipment in challenging applications. 2014. Proceedings of the 4th symposium on Structural Durability, Darmstadt, Germany.

² Klapper. H.S.; Kopecki. D. Nonmagnetic austenitic stainless steels and their challenges regarding corrosion resistance in the exploration of subterranean energy sources. Latincorr, Medellín Colombia 2014.

dado que estos sistemas están sujetos a esfuerzos mecánicos estáticos y cíclicos, además de estar simultáneamente expuestos a un ambiente corrosivo que se genera por la combinación de las propiedades químicas de los lodos de perforación (concentración de cloruros, pH, aditivos, presencia de gases corrosivos como oxígeno, CO₂ y H₂S) y las altas temperaturas presentes en la formación, las cuales aumentan con la profundidad del pozo.³

Los lodos de perforación circulan a través de la sarta de perforación y aquellos que son de base acuosa pueden, bajo ciertas circunstancias, llegar a tener una alta concentración de iones cloruros. Por este motivo se han realizado estudios con diferentes tipos de aceros inoxidable austeníticos estabilizados con manganeso, para establecer la resistencia a la corrosión por picado que presentan dichos materiales y que factores tanto metalúrgicos, así como del ambiente influyen en su susceptibilidad al picado.⁴ Sin embargo, hasta el momento, no se ha tenido en cuenta el efecto de los esfuerzos de corte hidrodinámicos producidos por el flujo turbulento como consecuencia de la velocidad de los lodos sobre la superficie del material de las sarta de perforación.⁵

Las fluctuaciones que se producen debido al flujo turbulento transportan especies corrosivas a la superficie del material y a su vez remueven los productos de corrosión.⁶ En consecuencia, la interacción entre la superficie del

³ Klapper. H.S.; J. Stevens. Influence of alloying elements on the pitting corrosion resistance of CrMn-Stainless steels in simulated drilling environments. Corrosion Conf. 2015, Paper no. 5527. NACE, Houston, USA.

⁴ Klapper. H.S.; J. Stevens; Wiese G. Pitting corrosion resistance of CrMn Austenitic stainless steel in simulated drilling conditions-role of pH, temperature, and chloride concentration. 2013. Corrosion, vol. 69, no. 11, p. 1095

⁵ G. Fernández; J. I. Verdeja; J. A. Perosanz. Corrosión por picaduras de una tubería de acero al carbono. Dpto. C. de los Materiales e I. Metalúrgica. Escuela de Minas. Universidad de Oviedo. Escuela de Minas. Universidad Politécnica de Madrid. Disponible en: <http://www.unioviado.es/sid-met-mat/MATMET/RDM0001.PDF>. [citado el 18 noviembre de 2016].

⁶ K. D. Efirid. Flow accelerated corrosion testing basics. 2006. Corrosion NACEExpo, paper No. 06689.

material contra la violenta y rápida naturaleza del flujo turbulento es la principal razón por la cual la transferencia de masa y el esfuerzo de corte hidrodinámico son factores fundamentales que definen el efecto del flujo en el proceso de corrosión.⁷ Por lo cual en este trabajo se empleará un electrodo de cilindro rotatorio para simular dichos esfuerzos cortantes y su relación con la corrosión por picado de un acero austenítico comúnmente utilizado en herramientas de perforación.⁸

⁷ Rudolf H. Hausler; Guenter Schmitt. Hydrodynamic and flow effects on corrosion inhibition. 2004. Corrosion paper No.04402.

⁸ PINE research. Study of Mass Transport Limited Corrosion with Rotating Cylinder Electrodes An overview of Theory and Practice. Document DRA 10077. REV003 October 2016.

1. ESTADO DEL ARTE

En la industria de servicios petroleros se generan grandes pérdidas económicas por el deterioro o falla de los componentes de los equipos de perforación, dentro de las causas más comunes se encuentra la corrosión por picado. Por este motivo es importante realizar ensayos experimentales simulando condiciones de operación que permitan estudiar el comportamiento de los materiales metálicos empleados en dichos equipos cuando están expuestos a ambientes agresivos de trabajo como soluciones salinas a alta temperatura. El grupo de investigación de materiales de Baker Hughes, a GE Company (BHGE) ha efectuado en los últimos años una serie de estudios de corrosión en aceros inoxidable austeníticos empleados en herramientas de perforación, no obstante, bajo condiciones estáticas.⁹

En el 2013 Klapper estudió la resistencia a la corrosión por picado de un acero inoxidable austenítico estabilizado con manganeso, tomando medidas de potencial de circuito abierto y medidas de polarización potenciodinámica, a diferentes temperaturas 88 y 150 °C, con concentración de cloruros entre 0,5 y 4 M y valores de pH entre 8 y 12. Se determinó que tanto la temperatura como la concentración de iones cloruro influyen en la resistencia a la corrosión por picadura, por lo cual se produjo un incremento en la susceptibilidad del material a la corrosión.¹⁰

En 2014 Klapper comparó la resistencia a la corrosión por picado de un acero inoxidable austenítico estabilizado con manganeso y la de una aleación de níquel mediante los métodos electroquímicos de potencial a circuito abierto y polarización potenciodinámica cíclica. Se utilizaron muestras con una superficie

⁹ Schlumberger. Oilfield Review. Volumen 22 no1

¹⁰ Klapper. H.S.; J. Stevens; Wiese G. op.cit

expuesta de 845 mm², a temperaturas de 80 y 150 °C. El montaje electroquímico consistió en un electrodo de referencia Ag / AgCl saturado con KCl y un contra-electrodo de Ti recubierto con TiO. Para las mediciones a 150 °C se empleó una autoclave con un electrodo de referencia Ag / AgCl especial para altas temperaturas. El electrolito con el que se realizaron los ensayos electroquímicos tenía una concentración de 80.000 ppm de iones cloruros (NaCl) y fue purgado con nitrógeno antes de cada ensayo. Mediante estas pruebas se determinó que para ambos materiales la temperatura reducía drásticamente la resistencia a la corrosión por picadura en la solución salina. No obstante, la aleación de níquel mostró una mejor resistencia a la corrosión por picado frente al acero inoxidable.

11

Klapper y Stevens en el 2015 emplearon métodos electroquímicos para evaluar la susceptibilidad a la corrosión por picado en varios aceros inoxidables austeníticos del tipo CrMn a diferentes temperaturas entre 22 y 150 °C y con un pH casi neutral. El montaje de la celda electroquímica fue muy similar al utilizado en las anteriores pruebas. Los resultados experimentales mostraron que los elementos aleantes del acero inoxidable como el cromo, manganeso, níquel y molibdeno desempeñan un papel decisivo en la resistencia a la corrosión por picado del material. Sin embargo, no pudo ser cuantificada la relación que existe entre la cantidad de dichos elementos con la resistencia a la corrosión por picado.¹²

En el 2011 M.T. Montañes y J. García-Antón evaluó el efecto de las variaciones de flujo hidrodinámico sobre la corrosión galvánica del par acero inoxidable AISI 304/ Cobre mediante un circuito hidráulico, en una solución concentrada de bromuro de litio. Se aplicó un caudal sobre el sistema durante 60 minutos y posteriormente se dejó bajo condiciones estáticas, durante otros 60 minutos. El proceso se llevó a cabo durante ocho horas. El número de Reynolds se trabajó

¹¹ Klapper. H.S; Kopecki. D. Op.cit

¹² Klapper. H.S; J. Stevens. Op.cit

con un rango entre 633 a 5066. Los resultados mostraron que al aplicar el flujo la velocidad de corrosión aumenta, ya que la densidad de corriente galvánica se incrementa y el potencial galvánico se hace más negativo.¹³

¹³ M.T. Montañes y J. Garcá-Antón. Effects of Flow Variations on the Galvanic Corrosion of the Copper/ AISI 304 Stainless Steel Pair in Lithium Bromide Using a Zero-Resistance Ammeter. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 747 – 759.

2. OBJETIVOS

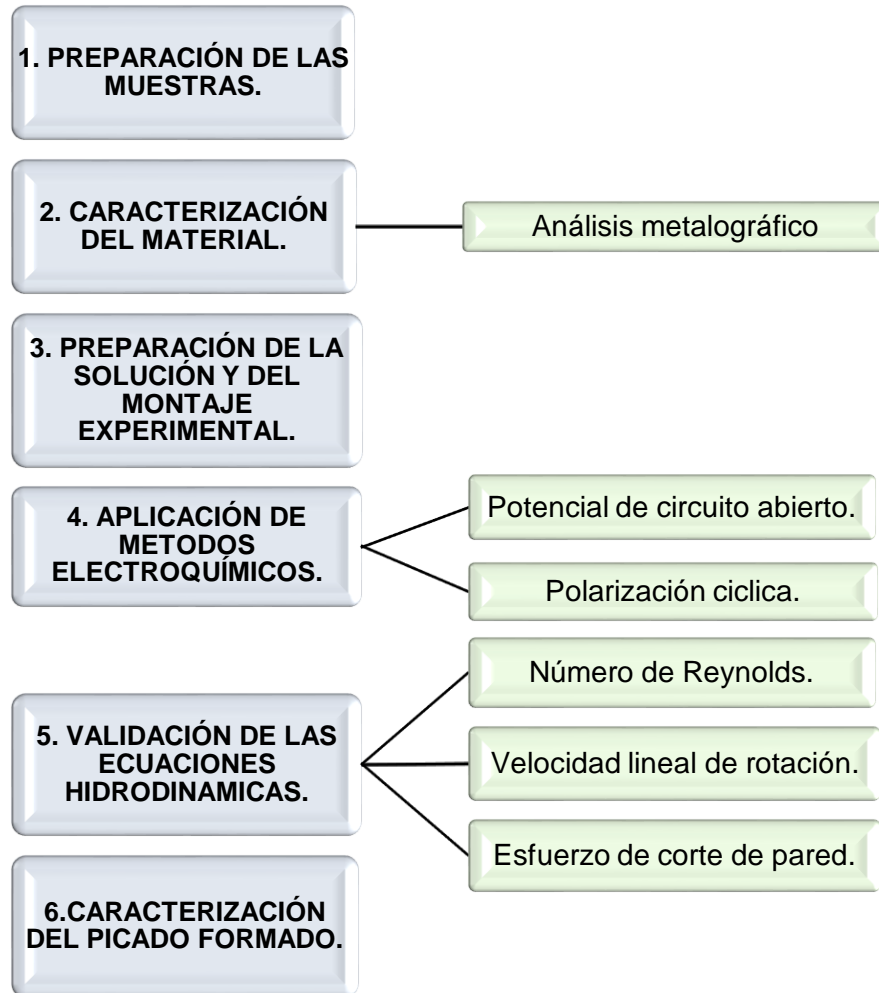
2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el comportamiento frente a la corrosión por picado que presenta el acero inoxidable austenítico X2CrMnNiMo15-15-2-2 al estar expuesto a soluciones salinas, esfuerzos de corte hidrodinámicos y temperaturas elevadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar mediante el uso del electrodo de cilindro rotatorio el efecto de las condiciones hidrodinámicas sobre la corrosión por picado del acero austenítico inoxidable X2CrMnNiMo15-15-2-2 en soluciones salinas a temperaturas elevadas.
- Validar las ecuaciones para determinar el esfuerzo de corte en el electrodo de cilindro rotatorio a temperaturas elevadas empleando métodos electroquímicos.
- Determinar el efecto de diferentes velocidades de rotación (esfuerzo de corte) en el daño por picado del acero austenítico inoxidable X2CrMnNiMo15-15-2-2 en soluciones salinas a temperaturas elevadas.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL



3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras estudiadas se fabricaron de un acero inoxidable austenítico estabilizado con manganeso y deformado en frío, su composición se muestra en la tabla 1 y su designación es X2CrMnNiMo15-15-3-2. Una sección cilíndrica del material fue extraída mediante electroerosión por hilo de una barra del material. Posteriormente se maquinaron las probetas de acuerdo con la geometría cilíndrica del eje del electrodo de cilindro rotatorio, con un diámetro externo de

12,10 mm, un diámetro interno de 6 mm, una altura de 8,05 mm y una rosca interna estándar de ¼ -28”.

Tabla 1. Composición química del acero inoxidable austenítico estudiado, %p/p.

Cr	Mn	Ni	Mo	Fe
15	15	2	2	Balance

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

Una de las probetas del material se preparó metalográficamente para analizar su microestructura acorde a la norma ASTM E45. La probeta se montó en resina termo-endurecible y fue sometida por un proceso de desbaste, utilizando diferentes papeles de lija (80 a 1500). Se pulió y se atacó químicamente con un ácido oxálico mediante un proceso electrolítico a 3 V y 60 A durante 12 min, con el propósito de revelar la microestructura del material. Posteriormente se observó la micrografía del acero empleando microscopía óptica.

3.3 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN Y DEL MONTAJE EXPERIMENTAL

Se preparó una solución salina como electrolito para las pruebas electroquímicas en el electrodo de cilindro rotatorio. Para esto se empleó 2.25 M de cloruro de sodio (NaCl), 0.0005 M de hidróxido de sodio (NaOH) y con el fin de garantizar un pH constante de 8,6 al aumentar la temperatura durante las pruebas, se añadió 0.0125 M de tetraborato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Los valores experimentales de pH, concentración del ion cloruro y de temperatura utilizados en este estudio, se determinaron de acuerdo a los resultados obtenidos en investigaciones a aceros inoxidables austeníticos similares, donde se evaluó la influencia de cada uno de estos factores sobre la resistencia a la corrosión por picado en condiciones estáticas.¹⁴

¹⁴ Klapper. H.S; J. Stevens; Wiese G. Op. cit

El equipo empleado para simular las condiciones hidrodinámicas a las que están sometidas las sartas de perforación fue un electrodo de cilindro rotatorio de 12 mm, el cual además fue usado como el electrodo de trabajo en la celda electroquímica. El equipo permite el monitoreo electroquímico del comportamiento del acero frente a la corrosión, empleando una conexión eléctrica entre el eje de rotación y el potencióstato, por medio de un contacto de cepillo. La temperatura de la solución salina se modificó mediante el uso de una plancha de calentamiento y se controló por medio de un termómetro ubicado dentro de la celda electroquímica. La probeta cilíndrica fue instalada en el eje del electrodo de cilindro rotatorio, luego de haber sido limpiada en etanol mediante un equipo de ultrasonido durante 5 min. Posteriormente se conectó el potencióstato con el electrodo rotatorio y se ubicó el eje giratorio dentro de la celda electroquímica. El montaje experimental que se empleó se muestra en la figura 1 y las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo las pruebas electroquímicas se resumen en la tabla 2.

Figura 1. Montaje experimental incluyendo el electrodo de cilindro rotatorio, a) para temperaturas elevadas, b) a temperatura ambiente.

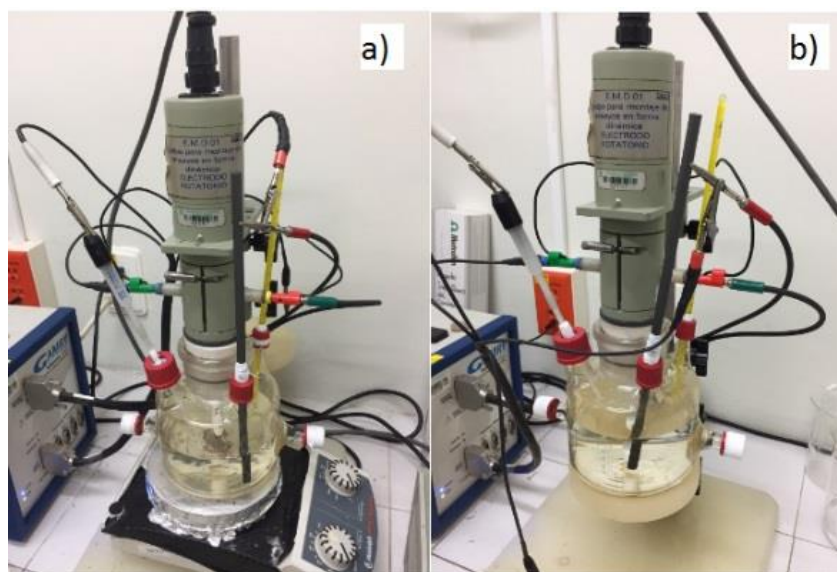


Tabla 2. Condiciones experimentales, para simular el ambiente en el que se encuentran las sartas de perforación.

Electrolito	0.0005M NaOH + 2.25M NaCl + 0.0125M Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		
pH	8,6		
Volumen del electrolito	650 [ml]		
Temperatura [°C]	26	50	75
Velocidad de rotación [RPM]	0	500	1000

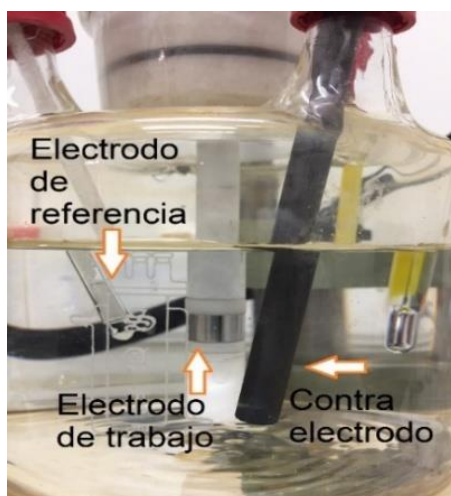
3.4 APLICACIÓN DE METODOS ELECTROQUÍMICOS

Para estudiar la susceptibilidad a la corrosión por picado del acero inoxidable austenítico X2CrMnNiMo 15-15-2-2 al estar expuesto a soluciones salinas, esfuerzos de corte hidrodinámicos y a temperaturas elevadas entre 26 y 75 [°C], se aplicaron dos métodos electroquímicos, la medida del potencial a circuito abierto y la medida de curva de polarización potenciodinámica cíclica. Se trabajó con nueve variaciones de las condiciones experimentales, y se realizaron tres repeticiones de las pruebas electroquímicas para cada una, bajo el mismo valor de pH y concentración de iones cloruro (Cl⁻). Las pruebas se realizaron con un pontenciostato/galvanostato **GAMRY Interface 3000**. Se empleó una celda electroquímica con una configuración convencional de tres electrodos como se muestra en la figura 2 y se compuso por los elementos descritos en la tabla 3.

Tabla 3. Electrodos de trabajo y área de la probeta en contacto con el electrolito.

Electrodo de referencia	Ag/AgCl KCl [sat]
Electrodo de trabajo	X2CrMnNiMo 15-15-2-2
Área [cm²]	3,06
Contra electrodo	Barra de grafito

Figura 2. Celda electroquímica convencional de tres electrodos.



La medida de circuito abierto se realizó durante 60 min para los experimentos a temperatura ambiente y para las pruebas a temperaturas elevadas se midió el potencial del sistema durante 90 min. Las condiciones de trabajo bajo las que se aplicaron los métodos electroquímicos se definieron según la recomendación de la Baker Hughes, a GE Company basados en sus propios estándares.¹⁵ En la tabla 4 se aprecian las condiciones para el primer método, posteriormente se realizó la medida de polarización potenciodinámica cíclica. Las condiciones empleadas por este último método se encuentran descritas en la tabla 5. Los potenciales medidos en ambas pruebas se tomaron con respecto al potencial de Ag/AgCl.

Tabla 4. Condiciones de trabajo para la medida del potencial de circuito abierto.

Potencial de circuito abierto			
Temperatura [°C]	26	50	75
Tiempo total [s]	3600	7200	7200
Frecuencia de muestreo [Hz]	1		

¹⁵ Klapper. H.S; Jesse. S; Heyn. A. Electrochemical Methods for Assessing the Pitting Corrosion Resistance of Metallic Materials in Chloride-Containing Environments at Elevated Temperatures. NACE Corrosion Conference 2018, Paper no. C2018-11438. Phoenix, Arizona.

Tabla 5. Condiciones de trabajo para las medidas de polarización cíclica.

Polarización cíclica	
Potencial inicial [V]	-0,1 vs OCP
Velocidad de barrido [mV/s]	0,2
Criterio para reversar el barrido [V]	1,2 vs OCP
Velocidad de barrido reversa [mV/s]	0,2
Potencial final [V]	-0,2 vs OCP
Frecuencia de muestreo [Hz]	1

3.5 VALIDAR LAS ECUACIONES HIDRODINÁMICAS PARA OBTENER EL ESFUERZO DE CORTE EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

Para estudiar procesos de corrosión bajo esfuerzos de corte hidrodinámicos, se requiere que el régimen en el que se encuentre el fluido sea turbulento, y precisamente el electrodo de cilindro rotatorio permite realizar pruebas electroquímicas y simular las condiciones hidrodinámicas en un régimen turbulento a bajas velocidades de rotación.¹⁶ En consecuencia, se comprobó que a 500 y 1000 [RPM] la reología de la solución fuera turbulento. Para esto se aplicó la ecuación 1 del cálculo del número de Reynolds, el cual permite conocer el tipo de reología que se presenta en el sistema. Cuando el número de Reynolds excede el valor de 200 el flujo de la solución pasa de ser laminar a ser turbulento en el electrodo de cilindro rotatorio.⁶

Posteriormente se calculó la velocidad límite del fluido por medio de la ecuación número 2 y finalmente el esfuerzo de corte de pared, presente sobre la superficie de la muestra de acero inoxidable. Este esfuerzo se genera como consecuencia

¹⁶ PINE research. Study of Mass Transport Limited Corrosion with Rotating Cylinder Electrodes An overview of Theory and Practice. Document DRA 10077. REV003 October 2016.

del flujo turbulento entre la celda electroquímica y el cilindro rotatorio y puede ser estimado utilizando la correlación de Eisenberg's (ecuación 3).¹¹

$$R_E = U_{cyl} d_{cyl} \frac{\rho}{\mu} \quad (1)$$

$$U_{cyl} = \omega r_{cyl} = \frac{\pi d_{cyl} F}{60} \left(\frac{cm}{s} \right) \quad (2)$$

$$\tau_{cyl} = 0.0791 \rho R_E^{-0.3} U_{cyl}^2 \left(\frac{g}{cm \cdot s} \right) \quad (3)$$

Donde:

R_E	Número de Reynolds
U_{cyl}	Velocidad limite (cm/s)
d_{cyl}	Diámetro de la muestra (cm)
μ	Viscosidad de la solución (g/cm*s)
ρ	Densidad de la solución (g/cm ³)
T_{cyl}	Esfuerzo de corte de pared (g/cm*s)
F	Frecuencia (RPM)

Por otra parte, el transporte de masa que se genera desde la solución a la superficie de la probeta está relacionada con la velocidad de rotación, y por ende al flujo.¹⁷ En general, en los estudios de corrosión se estudia la velocidad de transporte de masa, debido a que en algunos sistemas el proceso de corrosión está gobernado por el transporte de masa de un ion o una molécula.¹⁸ Para confirmar si la reacción de corrosión en el sistema estudiado está controlada por la transferencia de masa, se puede correlacionar la densidad de corriente de corrosión y el coeficiente de transporte de masa, como se muestra en la ecuación (4), que a su vez se puede transformar en una ecuación (5) donde la densidad de corriente se expresa en función de la velocidad de rotación.¹⁹ Así, si el proceso de

¹⁷ K. D. Efirid. Flow accelerated corrosion testing basics. 2006. Corrosion NACExpo, paper No. 06689.

¹⁸ G. Schmitt; M. Bakalli. A critical review of measuring techniques for corrosion rates under flow conditions. Corrosion Nacexpo 2006. Paper 0653.

¹⁹ PINE research. Op.citn

corrosión está limitado por el transporte de masa se espera que la corriente de corrosión varíe linealmente con la velocidad de rotación.²⁰

$$j_{lim} = \frac{i_{lim}}{A} = zFCk_m \quad (4)$$

$$j_{lim} = 0.0791zFCd_{cyl}^{-0.3} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)^{-0.344} D^{0.644} U_{cyl}^{0.7} \quad (5)$$

3.6 CARACTERIZACIÓN DEL PICADO FORMADO SOBRE EL ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO

Después de desarrollar los experimentos electroquímicos, se procedió a realizar una examinación y evaluación del picado formado sobre la superficie del acero inoxidable. Para esto se midió la profundidad y la longitud de la picadura de nueve probetas empleando un microscopio digital 3D **Hirox KH 770**, el cual permite medir la altura de los puntos respecto a un plano de referencia, realizando un escaneo superficial y una síntesis de imágenes 3D de la muestra de interés. Cada una de las nueve probetas fueron evaluadas bajo diferentes condiciones experimentales, para evaluar su influencia sobre la profundidad del picado.

Posteriormente con los valores de profundidad y longitud de la picadura, se aplicó el método de gráficos estándar, descrito en la norma **ASTM G46-94**, clasificando el picado. Este método se aplicó para poder hacer una comparación simple entre la influencia de las nueve condiciones experimentales que se estudiaron. La densidad hace referencia a la cantidad de picaduras por unidad de área, mientras que el tamaño, hace referencia al tamaño promedio de las picaduras formados sobre el acero, y por último la profundidad indica la intensidad o el promedio de la profundidad del ataque.

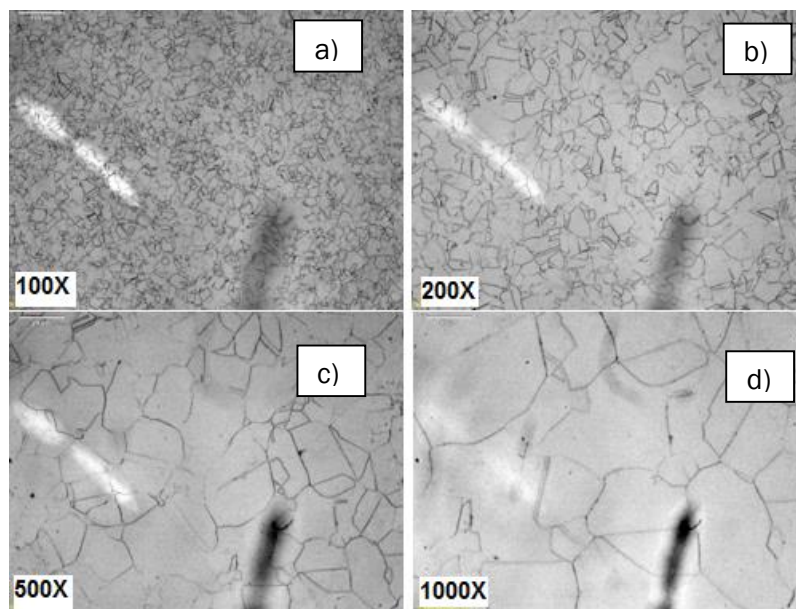
²⁰ C.Silverman. The Rotating Cylinder Electrode for Examining Velocity- Sensitive corrosion-A Review

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ANÁLISIS METALOGRÁFICO DEL MATERIAL:

Luego de haber realizado el proceso de preparación metalográfica y de haber atacado una de las probetas mediante el método electrolítico con ácido oxálico, se procedió a observar la muestra del material en el microscopio óptico. Se tomaron las micrografías antes y después del ataque. En el anexo A se puede encontrar la micrografía sin ataque, en la figura 12 y en la micrografía tomada después del ataque (figura 3) se puede apreciar que la matriz del material está compuesta por granos de austenita. Además, se pueden observar maclas que atraviesan algunos granos austeníticos. Por otro lado, en la micrografía transversal a 100 X se encontraron inclusiones no metálicas de color negro, también a 1000X se puede ver una inclusión no metálica en los límites de grano. Estas inclusiones no metálicas pueden ser precursoras de la corrosión localizada del acero inoxidable austenítico.

igura.3 Micrografía óptica del acero X2CrMnNiMo 15-15-2-2. Con ataque. Sección transversal a a) 100X, b) 200X, c) 500 X, d) 1000X.



4.2 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DEL MATERIAL:

En las siguientes Tablas se muestra el daño por picado formado sobre el acero inoxidable al estar inmerso en una solución a diferentes velocidades de rotación y temperatura. Se puede observar como la morfología del picado y la apariencia de los productos de corrosión cambian a medida que se varían las condiciones experimentales. Al aumentar la velocidad de la solución y la temperatura, los productos de corrosión se aglomeran y se adhieren a la superficie del metal, como se puede apreciar en las tablas 6, 5 y 7.

Tabla 6. Fotografías del acero X2CrMnNiMo antes y después de remover los productos de corrosión a 26°C y diferentes velocidades de rotación.






Velocidad de Rotación [RPM]	Antes	Después
0		
500		
1000		

Tabla 7. Fotografías del acero X2CrMnNiMo antes y después de remover los productos de corrosión a 50°C y diferentes velocidades de rotación.











Velocidad de Rotación [RPM]	Antes	Después
0		
500		
1000		

Tabla 8. Fotografías del acero X2CrMnNiMo antes y después de remover los productos de corrosión a 75°C y diferentes velocidades de rotación.

Velocidad de Rotación [RPM]	Antes	Después
0		
500		
1000		

En la figura 4 se muestran las curvas obtenidas durante las medidas de potencial de circuito abierto y en las figuras 5, 6 y 7 las curvas de polarización potenciodinámica cíclica para las temperaturas de 26, 50 y 75 °C respectivamente. El potencial de picado (E_p) se asumió según estudios realizados anteriormente por Baker Hughes, a Ge Company y se determinó como el valor de potencial una vez la densidad de corriente alcanzó un valor de 1×10^{-4} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] durante la polarización en dirección anódica.²¹

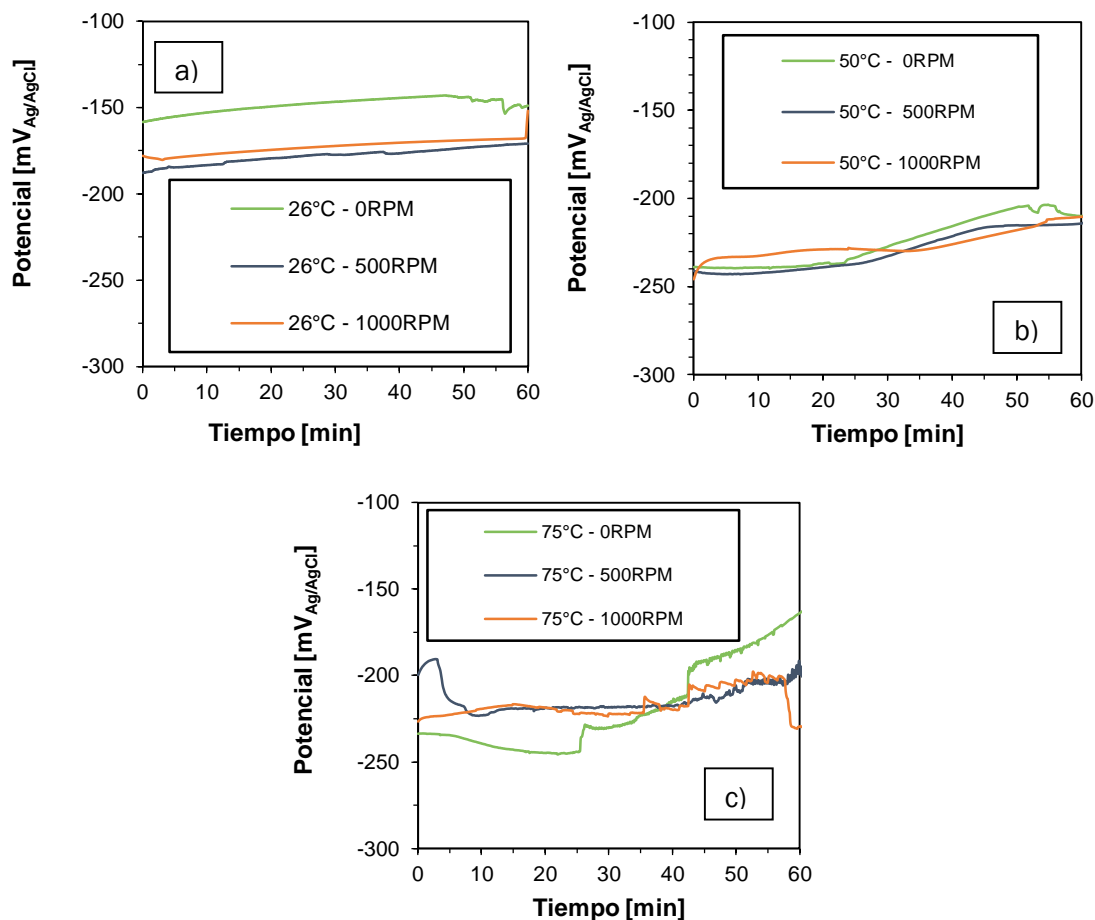
El promedio y la desviación estándar de los parámetros electroquímicos extraídos de los métodos electroquímicos para cada condición experimental se muestran en la tabla 9. En la tabla 13, 14 y 14 del anexo B se muestran los potenciales electroquímicos del acero inoxidable obtenidos a diferentes velocidades de rotación y temperaturas (0,500 y 1000 RPM) y (26, 50 y 75 °C) respectivamente. Para analizar la influencia del flujo producido por la velocidad de rotación, las curvas obtenidas en la prueba de potencial de circuito abierto y de polarización potenciodinámica cíclica, se compararon manteniendo la temperatura constante y variando la velocidad de rotación.

En la figura 4 se puede observar que a medida que se aumenta la temperatura aparece picado metaestable, este picado está caracterizado por fluctuaciones en el potencial de circuito abierto relacionados al rompimiento de la capa pasiva y la propagación metaestable de picaduras. Se puede apreciar que el valor del potencial de circuito abierto a 26 y 50°C no varía casi al aumentar la velocidad de rotación, sin embargo, a 75 °C al incrementar esta variable el potencial tiende a valores negativos, indicando que a esta

²¹ Klapper. H.S; Jesse. S; Heyn. A. Electrochemical Methods for Assessing the Pitting Corrosion Resistance of Metallic Materials in Chloride-Containing Environments at Elevated Temperatures. NACE Corrosion Conference 2018, Paper no. C2018-11438. Phoenix, Arizona.

temperatura el flujo turbulento provoca un aumento en la actividad de la superficie relacionada con procesos corrosivos.

Figura 4. Curvas de potencial de circuito abierto del acero X2CrMnNiMo a temperaturas de a) 26, b) 50, c) 75 °C a diferentes velocidades de rotación.



En la figura 5 se puede observar que, al aumentar la velocidad de rotación el potencial de picado se hace más noble, esto indica que el acero inoxidable a temperatura ambiente presenta una mejor resistencia a la iniciación de la corrosión por picado con el aumento de la velocidad de rotación y por tanto de los esfuerzos de corte. También se puede apreciar picado metaestable en las tres curvas de polarización, sin embargo, a 0 RPM las fluctuaciones de la

densidad de corriente aparecen a potenciales más bajos (cerca de los $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), mientras que a 500 y 1000 RPM tiene lugar a $50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

En la figura 6 se puede apreciar que al aumentar la velocidad de la rotación el potencial de picado tiende a disminuir hacia potenciales más activos. Por lo cual se deduce que cuando el acero inoxidable es sometido a una temperatura mayor al ambiente, la influencia de la velocidad de rotación sobre su susceptibilidad al picado cambia en comparación con el comportamiento que se evidenció a $26 \text{ }^\circ\text{C}$ (figura 5), ya que al aumentar la velocidad de rotación disminuye la resistencia a la corrosión por picado del acero inoxidable investigado. Además, se pudo observar picado metaestable a 0 y 1000 RPM a potenciales menores que $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámica cíclica del acero X2CrMnNiMo a una temperatura de $26 \text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes velocidades de rotación.

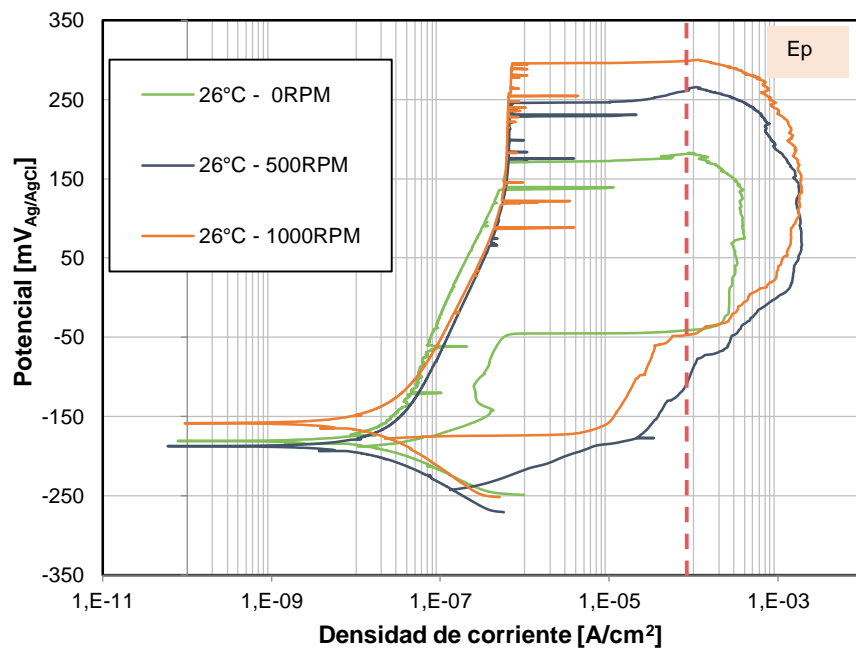


Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámica cíclica del acero X2CrMnNiMo a una temperatura de 50 °C a diferentes velocidades de rotación.

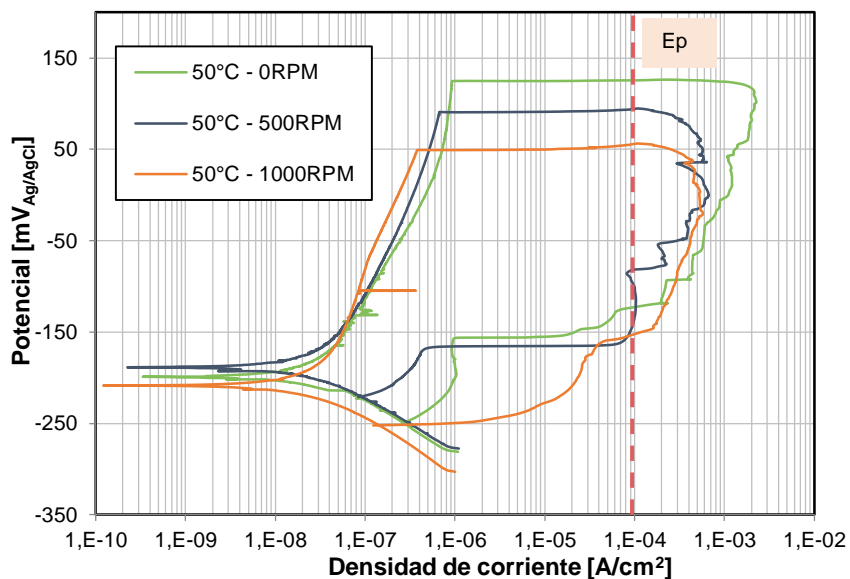
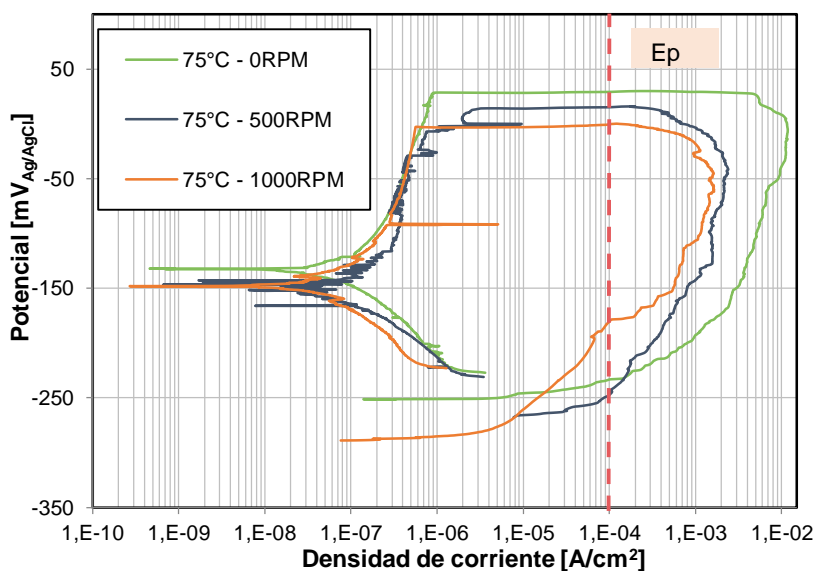


Figura 7. Curvas polarización potenciodinámica cíclica del acero X2CrMnNiMo a una temperatura de 75 °C a diferentes velocidades de rotación.



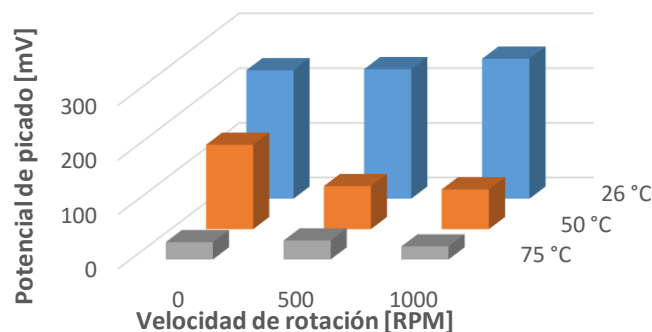
En la figura 7 se muestran las curvas de polarización cíclica a una temperatura de 75 °C. En esta se puede observar que al aumentar la velocidad de rotación, los potenciales de picado (Ep) disminuyen pero lo hacen en menor proporción, a diferencia de lo que se apreció a 50 °C .

Comparando las figuras 5, 6 y 7 se puede apreciar que, al aumentar la temperatura, independientemente de la velocidad de la rotación, la cantidad de picado metaestable disminuye. Además, se observa un aumento en la densidad de corriente indicando un mayor paso de corriente sobre las muestras de acero inoxidable, lo que conlleva a una velocidad de corrosión mayor. A 75 °C se alcanza la densidad de corriente máxima a condiciones estáticas. Por otra parte, se observa que la habilidad de repasivación del material es nula en las nueve variaciones de las condiciones experimentales estudiadas en las pruebas electroquímicas.

Tabla 9. Valores promedio y de desviación estándar de los parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas electroquímicas.

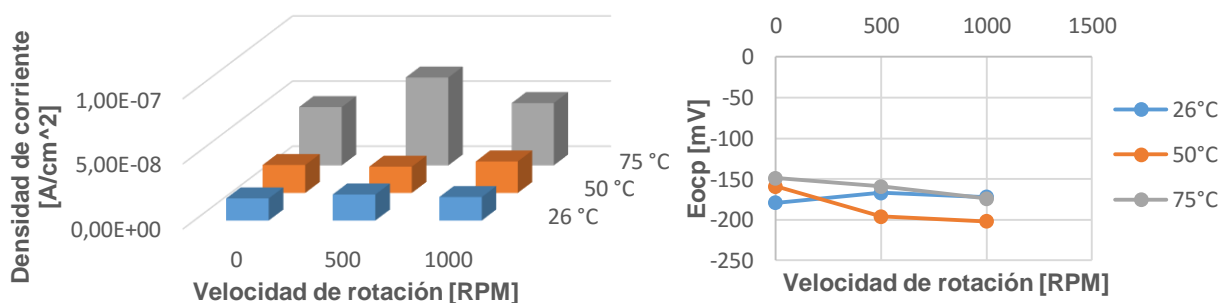
RPM	Parámetros Electroquímicos	T: 26°C		T: 50°C		T:75°C	
		Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ
0	Eocp [mV]	-179	27,8	-159	31,8	-149	30,4
	Ecorr [mv]	-200	17,7	-180	26,9	-153	29,7
	icorr [A/cm ²]	1,72E-08	0,0	2,15E-08	0,0	4,475E-08	0,0
	Ep [mV]	235,0	48,0	155	41,0	32	3,9
500	Eocp [mV]	-167	26,7	-196	18,1	-159	43,2
	Ecorr [mv]	-190	14,7	-202	13,5	-166	44,6
	icorr [A/cm ²]	1,957E-08	0,0	2,02E-08	0,0	6,747E-08	0,0
	Ep [mV]	237	38,0	79	48,8	35	28,4
1000	Eocp [mV]	-172	22,3	-202	2,1	-174	48,0
	Ecorr [mv]	-187	26,2	-207	2,8	-183	32,5
	icorr [A/cm ²]	1,76E-08	0,0	2,42E-08	0,0	4,787E-08	0,0
	Ep [mV]	256	37,9	73	24,2	24	21,7

Figura 8. Correlación del potencial de picado del acero inoxidable X2CrMnNiMo, con la velocidad de rotación y la temperatura de la solución.



Al analizar la figura 8, manteniendo la temperatura constante a 26 °C el potencial de picado (E_p) aumenta con la velocidad de rotación. Sin embargo, a 50 y 75 °C la influencia de la velocidad de rotación provoca que el E_p disminuya significativamente respecto a las condiciones estáticas. Esto indica que para que la velocidad de la solución tenga una influencia negativa en la resistencia a la corrosión por picado el acero inoxidable austenítico, debe ser susceptible por la temperatura. Además, se observa claramente que la temperatura es un factor determinante en la reducción del potencial de picado del material estudiado.

Figura 9. Correlación de la densidad de corriente de corrosión y el potencial de circuito abierto del acero inoxidable X2CrMnNiMo con la velocidad de rotación y la temperatura de la solución.

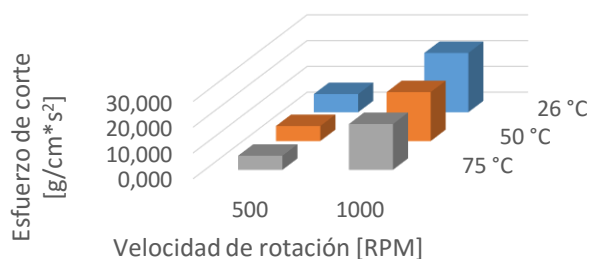


Según la figura 9 la velocidad de rotación no tiene una influencia directa sobre la densidad de corriente. Por lo cual se deduce que la velocidad de flujo de la solución no afecta la velocidad de corrosión del acero inoxidable. Mientras que la temperatura si tuvo un claro efecto negativo al incrementar la densidad de corriente de corrosión especialmente a 75 °C (figura 7). Por otro lado, se observa que la velocidad de rotación provoca una disminución en el potencial de circuito abierto al aumentar la temperatura.

4.3 DETERMINACIÓN DEL ESFUERZO DE CORTE:

Para poder calcular el número de Reynolds, la velocidad lineal y el esfuerzo de corte de pared, se determinó la densidad y la viscosidad de la solución para cada temperatura, en función de la salinidad de la solución. La cual está compuesta por 0,0797 mg/L de Cl⁻. Para esto se trabajó con una correlación que muestra la variación de la densidad y la viscosidad del agua de mar, ajustada a la salinidad de la solución como se describe en el anexo D.²² En la tabla 10 se resumen los valores obtenidos del número de Reynolds, la velocidad lineal y del esfuerzo de corte que se generan en la superficie de las probetas de acero inoxidable austenítico.

Figura 10. Correlación entre el esfuerzo de corte sobre la superficie de las probetas de acero inoxidable X2CrMnNiMo con la velocidad y la temperatura de la solución.



²² H.T. El-Dessouky; H.M. Ettouney. Fundamentals of sea water Desalination (Appendix A: Thermodynamic Properties). 2002.

Tabla 10. Valor del número de Reynolds, velocidad lineal y la tensión de corte de pared, para cada temperatura de trabajo a 500 y 1000 RPM.

Temperatura [°C]	26		50		75	
Diámetro probeta [cm]	1,21		1,21		1,21	
Densidad [g/cm³]	1,06001		1,04347		1,03047	
Viscosidad [g/cm*s]	0,010594		0,005797		0,004797	
RPM	500	1000	500	1000	500	1000
Ucyl [cm/s]	31,68	63,35	31,68	63,35	31,68	63,35
Re	3835,1	7670	6899,3	13799	8233,6	16467
Tcyl [g/cm*s²]	7,077	22,993	5,841	18,978	5,470	17,773

En la figura 10 se puede observar que al aumentar la velocidad de rotación de la solución independientemente de la temperatura se incrementa el esfuerzo de corte (Tcyl). Mientras que al aumentar la temperatura los valores de Tcyl disminuyen ligeramente. Teniendo en cuenta el efecto que produce la temperatura en el esfuerzo de corte producido sobre la superficie del acero, se considera que la influencia del flujo hidrodinámico sobre la corrosión por picado del material estudiado decrece a medida que se incrementa la temperatura de la solución.

Por otro lado, para determinar si el flujo turbulento generado por la velocidad de rotación produce que el proceso de corrosión este limitado por el transporte de masa entre la superficie del acero inoxidable y el electrolito, se determinó el logaritmo de la corriente y el logaritmo de la velocidad angular de rotación. Posteriormente se graficó los valores como se aprecia en el anexo D.

Cuando el proceso de corrosión está controlado por el transporte de masa se espera que la relación entre el logaritmo de la corriente y el logaritmo de la velocidad de rotación desarrollada en el electrodo de cilindro rotatorio sea

lineal. En la figura 15 se aprecia que lo descrito anteriormente no se cumple, por lo cual se deduce que el flujo turbulento que se produce en la solución al aumentar la velocidad de rotación no produjo que la corrosión por picado del acero inoxidable austenítico se desarrolle por el transporte de masa de un ion o una molécula en específico del electrolito a la superficie metálica.

4.4 CARACTERIZACIÓN DEL PICADO FORMADO SOBRE LA SUPERFICIE DEL ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO:

Al observar las probetas después de las pruebas electroquímicas se encontró que al aumentar la temperatura se incrementó la densidad del picado sobre la superficie del acero inoxidable austenítico. Esto se puede comprobar al comparar las fotografías que se muestran en las tablas 6, 7 y 8. Ya que a 26 y 50 °C únicamente se produce una picadura, mientras que a 75 °C se generaron hasta 4 en una misma probeta.

Por otro lado, a 26 °C el diámetro del picado aumento muy poco entre 0 y 500 RPM, sin embargo, cuando la velocidad de rotación se incrementó a 1000 RPM el diámetro del picado se incrementó significativamente. Esto mismo se pudo evidenciar sobre las demás probetas a 50 y 75 °C.

Con respecto a la influencia de la velocidad de rotación a altas temperaturas, se encontró que a 50 y 75 °C el picado formado a condiciones estáticas tiene una morfología diferente a la encontrada a 500 y 1000 RPM, ya que cuando no hay rotación se forma una línea recta conformada por varias picaduras, mientras que a mayores velocidades la forma del picado tiende a ser esférica.

En la tabla 11 se muestra el valor de la profundidad y de la longitud de la picadura que se formó en la superficie de nueve muestras de acero inoxidable austenítico, medidas con el microscopio digital. Las imágenes de

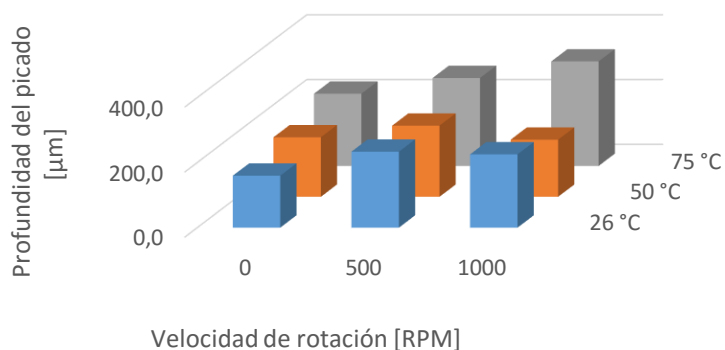
la picadura que se analizaron se muestran en el anexo E y la imagen 3D que se produjo del picado para determinar su profundidad de muestran en el anexo F.

Tabla 11. Datos de profundidad y longitud del picado formado sobre la superficie del acero inoxidable X2CrMnNiMo obtenidos mediante el microscopio digital.

Temperatura [°C]	Velocidad de rotación [RPM]	Profundidad del picado [µm]	Longitud del picado [µm]
26	0	159,6	600,3
	500	233,3	771,6
	1000	225,1	1199,9
50	0	182,7	405,1
	500	218,4	893,4
	1000	175,3	860,3
75	0	222,6	312,1
	500	271,1	668,2
	1000	322,2	581,3

En la figura 11 se pudo observar que la influencia del flujo turbulento sobre la profundidad del picado se incrementó cuando la solución de trabajo se encontraba a 75 °C, sin embargo, a 26 y 50 °C la variable que más afecta sobre la formación del picado en el acero es la temperatura. Esto permite comprobar que la influencia de las condiciones hidrodinámicas de la solución depende de la susceptibilidad que se genere en el acero por la variable de temperatura. Esto también se puede apreciar al analizar la tabla 11, ya que la densidad del picado aumenta a 75 °C.

Figura 11. Correlación entre la profundidad del picado formado sobre la superficie de las probetas de acero inoxidable X2CrMnNiMo con la velocidad y la temperatura de la solución.



En la tabla 12 se resume la clasificación de los picados formados sobre la superficie del material, como se describe en la norma ASTM G46-94. Se confirmó que la densidad del picado aumentó con la temperatura y la velocidad de rotación. Sin embargo, según la clasificación la profundidad y el tamaño de la picadura de las nueve probetas se encuentran en un rango similar.

Tabla 12. Caracterización de los picados formados sobre el acero 2XCrMnNiMo a diferentes temperaturas y velocidades de rotación, aplicando la norma ASTM G46-94.

Temperatura [°C]	Velocidad de rotación [RPM]	Densidad del picado ^a	Tamaño del picado ^b	Profundidad del picado ^c
26	0	1	1	1
	500	1	1	1
	1000	1	2	1
50	0	3	1	1
	500	1	2	1
	1000	1	2	1
75	0	4	1	1
	500	2	1	1
	1000	4	1	1

5. CONCLUSIONES

Las condiciones hidrodinámicas a las que están sujetas las sartas de perforación compuestas de un acero inoxidable austenítico X2CrMnNiMo se simularon mediante el electrodo de cilindro rotatorio, en una solución salina a temperaturas de 26, 50 y 75 °C y velocidades de rotación de 0, 500 y 1000 RPM.

Se determinó que la influencia de la velocidad de rotación del electrolito depende del efecto que tiene la temperatura sobre la susceptibilidad al picado del material, debido a que a 26 °C el material presento una mejor resistencia al picado al aumentar la velocidad de rotación, por lo cual a esta temperatura la susceptibilidad al picado del material disminuye. Mientras que a 50 y 75 °C el aumento de las revoluciones por minuto con la que gira la solución, provocó una reducción del potencial de picado, aumentando la susceptibilidad del acero. Sin embargo, la influencia de la velocidad de rotación no es considerable, como si lo es el efecto de la temperatura, la cual tuvo una influencia mayor sobre los potenciales electroquímicos y en la densidad de corriente.

Se aplicó la correlación de Eisenberg's para calcular el esfuerzo de corte de pared (T_{cyl}) producido en la superficie del acero inoxidable austenítico por la velocidad de rotación del electrolito. Con los resultados se determinó que el esfuerzo de corte aumenta con la velocidad de rotación, sin embargo, disminuye con el incremento de la temperatura.

La profundidad y la densidad del picado se incrementaron al aumentar la velocidad de rotación a 75 °C, además durante las pruebas electroquímicas, independientemente de la temperatura al incrementar la velocidad de rotación se observó que los productos de corrosión se acumularon y se adhirieron sobre la zona en que se genera la picadura.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis con el microscopio de barrido electrónico SEM (engl. Scanning Electron Microscope) en la zona donde se formó la picadura para determinar cuáles son los puntos de nucleación del picado sobre la superficie del acero inoxidable austenítico.
- Cuantificar las inclusiones que presenta el acero inoxidable austenítico X2CrMnNiMo15-15-2-2, y de esta forma relacionar el resultado con la densidad del picado presentado sobre la probeta cilíndrica.
- Emplear otros equipos para simular las condiciones hidrodinámicas diferentes al cilindro rotatorio, para poder estudiar el comportamiento del acero inoxidable austenítico al estar sujeto a altas temperaturas y velocidades de rotación, en diferentes geometrías. Como la celda rotatoria y la celda de impacto.

BIBLIOGRAFÍA

ASTM G3-89. Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. 1999. p 1-10.

ASTM E3-11. Standar Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM international. 2014. p 1-12.

ASTM G46 – 94. Standar Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. p 1-7.

C.Silverman. The Rotating Cylinder Electrode for Examining Velocity- Sensitive corrosion-A Review

Downton. G.; Hendricks. A.; Skei Klausen. T.; Pafitis. D. Nuevos rumbos en la perforación rotativa direccional. Disponible en: https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish00/sum00/p20_31.pdf [citado el 24 de noviembre de 2016]

Emmanuel De Moor; David. K; John G.; Matthew J. Austenite stabilization through manganese enrichment. Scripta Materialia 64 (2011) 185-188.

G. Fernández; J. I. Verdeja; J. A. Perosanz. Corrosión por picaduras de una tubería de acero al carbono. Dpto. C. de los Materiales e I. Metalúrgica. Escuela de Minas. Universidad de Oviedo. Escuela de Minas. Universidad Politécnica de Madrid. Disponible en: <http://www.unioviedo.es/sid-met-mat/MATMET/RDM0001.PDF>. [citado el 18 noviembre de 2016].

G. Schmitt; M. Bakalli. A critical review of measuring techniques for corrosion rates under flow conditions. Corrosion Nacexpo 2006. Paper 0653.

H.T. El-Dessouky; H.M. Ettouney. Fundamentals of sea water Desalination (Appendix A: Thermodynamic Properties). 2002.

José Wilmar; Tara Beatriz Braga; Duberney Hincapie-Ladino; Neusa Alonso-Falleiros. Estudio de la resistencia a la corrosión por picadura de aceros inoxidables

austeníticos: influencia de la adición de manganeso en solución sólida. Universidad de Sao Paulo Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. RE 2015.28(1) 63-72

Klapper. H.S.; J. Stevens. Innovative material testing to improve the reliability of drilling equipment in challenging applications. 2014. Proceedings of the 4th symposium on Structural Durability, Darmstadt, Germany.

Klapper. H.S.; J. Stevens. Influence of alloying elements on the pitting corrosion resistance of CrMn-Stainless steels in simulated drilling environments. Corrosion Conf. 2015, Paper no. 5527. NACE, Houston, USA.

Klapper. H.S.; J. Stevens; Wiese G. Pitting corrosion resistance of CrMn Austenitic stainless steel in simulated drilling conditions-role of pH, temperature, and chloride concentration. 2013. Corrosion, vol. 69, no. 11, p. 1095

Klapper. H.S; Jesse. S; Heyn. A. Electrochemical Methods for Assessing the Pitting Corrosion Resistance of Metallic Materials in Chloride-Containing Enviroments at Elevated Temperatures. NACE Corrosion Conference 2018, Paper no. C2018-11438. Phoenix, Arizona.

Klapper. H.S.; Kopecki. D. Nonmagnetic austenitic stainless steels and their challenges regarding corrosion resistance in the exploration of subterranean energy sources. Latincorr, Medellín Colombia 2014.

K. D. Efird. Flow accelerated corrosion testing basics. 2006. Corrosion NACExpo, paper No. 06689.

M.T. Montañes y J. Garcá-Antón. Effects of Flow Variations on the Galvanic Corrosion of the Copper/ AISI 304 Srainless Steel Pair in Lithium Bromide Using a Zero-Resistance Ammeter. Int. J. Electrochem. Sci. 7 (2012) 747 – 759.

PINE research. Study of Mass Transport Limited Corrosion with Rotating Cylinder Electrodes An overview of Theory and Practice. Document DRA 10077. REV003 October 2016.

Pardo. A; Merino. M.C; Coy. A.E; Arrabal. R; Matykina. E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. Corrosion Science 50 (2008) 1796-1806.

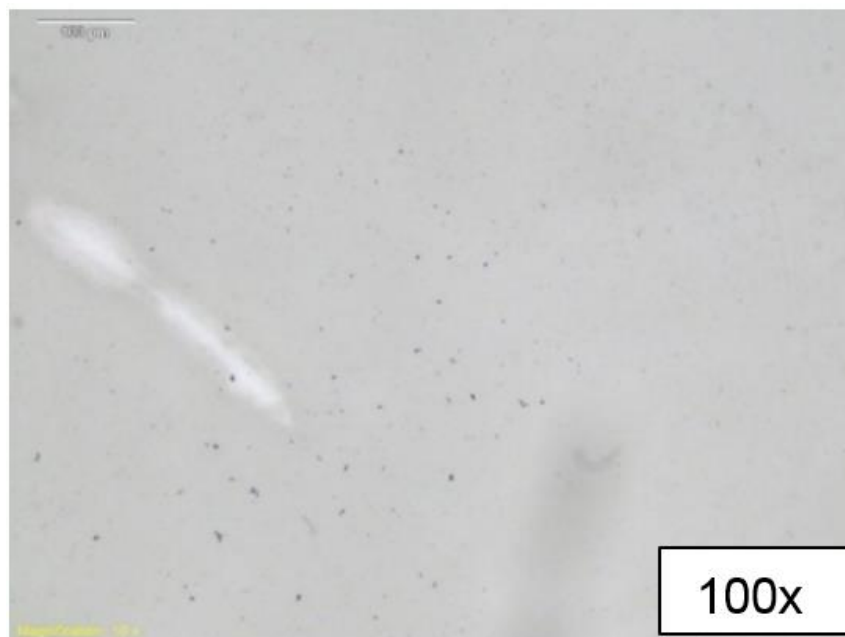
Rudolf H. Hausler; Guenter Schmitt. Hydrodynamic and flow effects on corrosion inhibition. 2004. Corrosion paper No.04402.

Schlumberger. Oilfield Review. Volumen 22 no1

ANEXOS

Anexo A. Micrografías tomadas a una probeta del acero inoxidable austenítico:

Figura.12 Micrografía tomada mediante microscopia óptica a 100x. Sin ataque. Sección longitudinal.



Anexo B. Parámetros electroquímicos extraídos de las pruebas de medición de circuito abierto y de medición de las curvas de polarización potenciodinámica cíclica:

A continuación, se muestran los parámetros electroquímicos extraídos de los experimentos desarrollados, para cada una de las temperaturas en las que se trabajó la solución de trabajo.

Tabla 13. Datos extraídos de las pruebas electroquímicas a temperatura ambiente y a diferentes velocidades de rotación 0, 500 y 1000 [RPM].

T: 26°C					
RPM	#Prueba	Parámetros Electroquímicos			
		Eocp [mV]	Ecorr [mv]	icorr [A/cm ²]	Ep [mV]
0	1	-1,49E+02	-1,81E+02	1,83E-08	1,81E+02
	2	-2,04E+02	-2,16E+02	2,24E-08	2,51E+02
	3	-1,84E+02	-2,03E+02	1,09E-08	2,73E+02
500	1	-1,71E+02	-1,87E+02	1,74E-08	2,65E+02
	2	-1,39E+02	-1,77E+02	2,25E-08	2,53E+02
	3	-1,92E+02	-2,06E+02	1,88E-08	1,94E+02
1000	1	-1,52E+02	-1,59E+02	1,88E-08	3,00E+02
	2	-1,68E+02	-1,90E+02	1,42E-08	2,32E+02
	3	-1,96E+02	-2,11E+02	1,98E-08	2,37E+02

Tabla 14. Datos extraídos de las pruebas electroquímicas a temperatura de 50°C y a diferentes velocidades de rotación 0, 500 y 1000 [RPM].

T: 50°C					
RPM	#Prueba	Parámetros Electroquímicos			
		Eocp [mV]	Ecorr [mv]	icorr [A/cm ²]	Ep [mV]
0	1	-1,36E+02	-1,61E+02	1,46E-08	1,84E+02
	2	-1,81E+02	-1,99E+02	2,84E-08	1,26E+02
500	1	-1,98E+02	-2,02E+02	2,15E-08	2,43E+01
	2	-1,77E+02	-1,89E+02	1,90E-08	9,45E+01
	3	-2,13E+02	-2,16E+02	2,01E-08	1,18E+02
1000	1	-2,00E+02	-2,05E+02	2,50E-08	9,03E+01
	2	-2,03E+02	-2,09E+02	2,34E-08	5,61E+01

Tabla 15. Datos extraídos de las pruebas electroquímicas a temperatura de 75°C y a diferentes velocidades de rotación 0, 500 y 1000 [RPM].

T: 75°C					
RPM	#Prueba	Parámetros Electroquímicos			
		Eocp [mV]	Ecorr [mv]	icorr [A/cm ²]	Ep [mV]
0	1	-1,27E+02	-1,32E+02	6,50E-08	2,90E+01
	2	-1,70E+02	-1,74E+02	2,45E-08	3,45E+01
500	1	-1,31E+02	-1,47E+02	9,50E-08	1,53E+01
	2	-2,09E+02	-2,17E+02	7,20E-08	6,71E+01
	3	-1,38E+02	-1,34E+02	3,54E-08	2,12E+01
1000	1	-2,18E+02	-2,12E+02	5,68E-08	3,30E+01
	2	-1,23E+02	-1,48E+02	5,15E-08	-6,70E-01
	3	-1,82E+02	-1,90E+02	3,53E-08	3,98E+01

Anexo C. Proceso de extrapolación, para determinar la viscosidad y densidad de la solución de trabajo a diferentes temperaturas:

Para determinar la viscosidad y la densidad de la solución, bajo las condiciones de salinidad y temperaturas trabajadas, se realizó una extrapolación de los datos obtenidos en [14]. La gráfica 5 resume las ecuaciones de regresión lineal y la extrapolación de los datos de densidad y en la gráfica 6 se muestra las ecuaciones de regresión lineal y la extrapolación de los datos mostrados en las tablas 12, 13 y 14 a 26, 50 y 75 °C respectivamente.

Figura 13. Correlación entre la densidad y la salinidad del agua de mar.

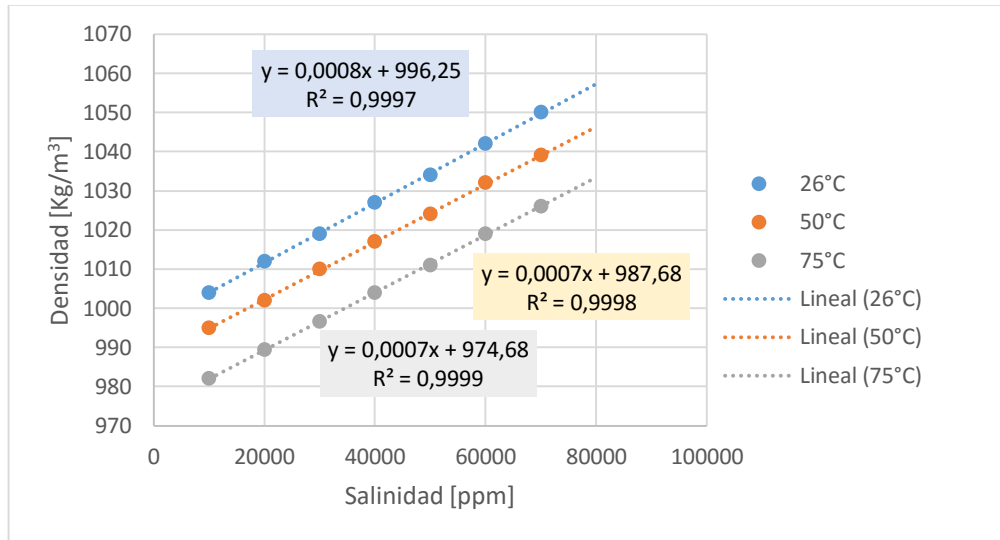


Figura 14. Correlación entre la viscosidad y la salinidad del agua de mar

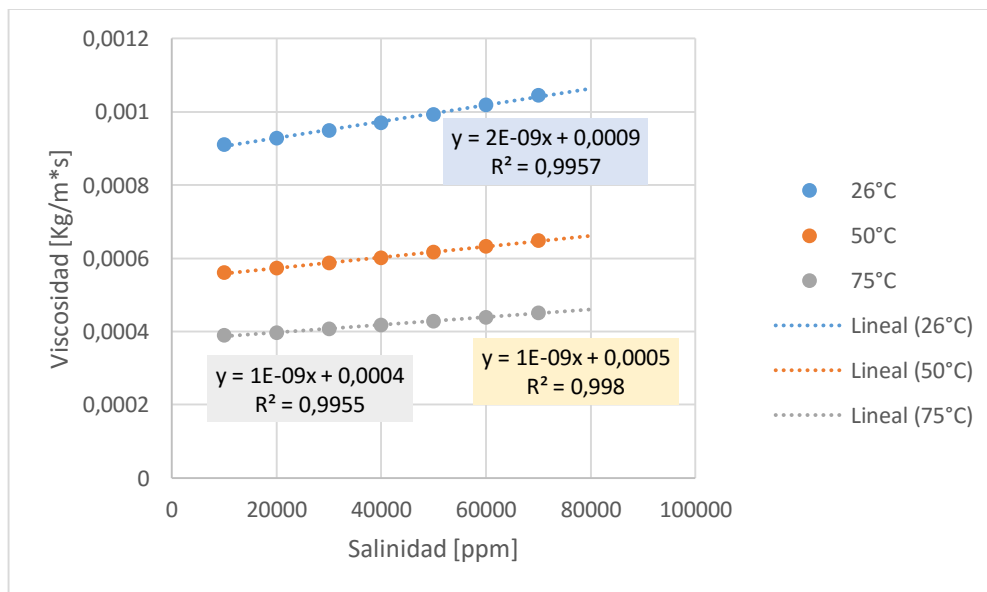


Tabla 16. Valores de densidad y viscosidad de la solución a temperatura ambiente y a diferentes salinidades.

26°C		
ppm	Densidad [Kg/m ³]	Viscosidad [Kg/m*s]
10000	1004	0,00091
20000	1012	0,000928
30000	1019	0,000948
40000	1027	0,000969
50000	1034	0,000993
60000	1042	0,001018
70000	1050	0,001044
79700	1060	0,001059

Tabla 17. Valores de densidad y viscosidad de la solución a una temperatura de 50°C y a diferentes salinidades.

50°C		
ppm	Densidad [Kg/m ³]	Viscosidad [Kg/m*s]
10000	995	0,00056
20000	1002	0,000573
30000	1010	0,000587
40000	1017	0,000601
50000	1024	0,000616
60000	1032	0,000632
70000	1039	0,000649
79700	1043	0,000580

Tabla 18. Valores de densidad y viscosidad de la solución a una temperatura de 75°C y a diferentes salinidades.

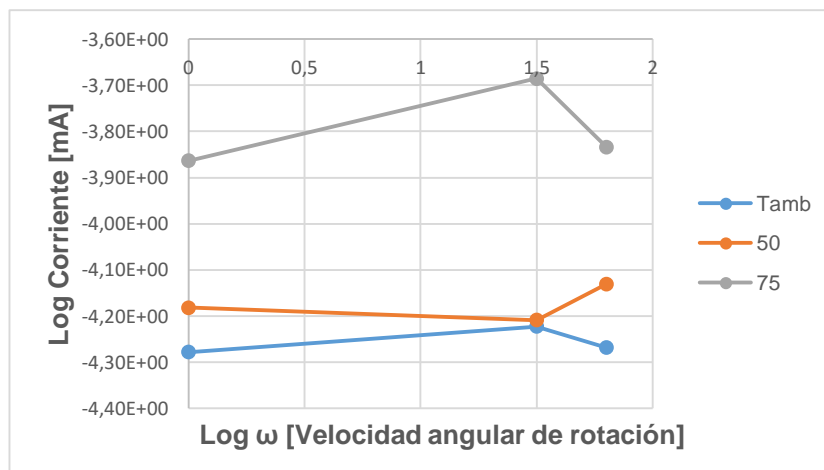
75°C		
ppm	Densidad [Kg/m ³]	Viscosidad [Kg/m*s]
10000	982	0,00039
20000	989,3	0,000397
30000	996,6	0,000407
40000	1004	0,000417
50000	1011	0,000428
60000	1019	0,000439
70000	1026	0,000451
79700	1030	0,000480

Anexo D. Datos para determinar la dependencia del proceso de corrosión desarrollado en la celda electroquímica:

Tabla 19. Datos de corriente y velocidad angular de rotación, para comprobar si el proceso de corrosión está limitado por el transporte de masa.

Temperatura [°C]	corriente [mA]	RPM	log corriente[mA]	log (W)
26	5,26E-05	0	-4,28E+00	0
	5,99E-05	500	-4,22E+00	1,500785
	5,39E-05	1000	-4,27E+00	1,801747
50	6,58E-05	0	-4,18E+00	0
	6,18E-05	500	-4,21E+00	1,500785
	7,41E-05	1000	-4,13E+00	1,801747
75	1,37E-04	0	-3,86E+00	0
	2,06E-04	500	-3,69E+00	1,500785
	1,46E-04	1000	-3,83E+00	1,801747

Figura 15. Curva logarítmica, para comprobar si el proceso de corrosión está limitado por el transporte de masa.



Anexo E: Picado formado sobre la superficie de las probetas de acero inoxidable austenítico.

Figura 16. Imagen del picado sobre las probetas en una solución a 26°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM.

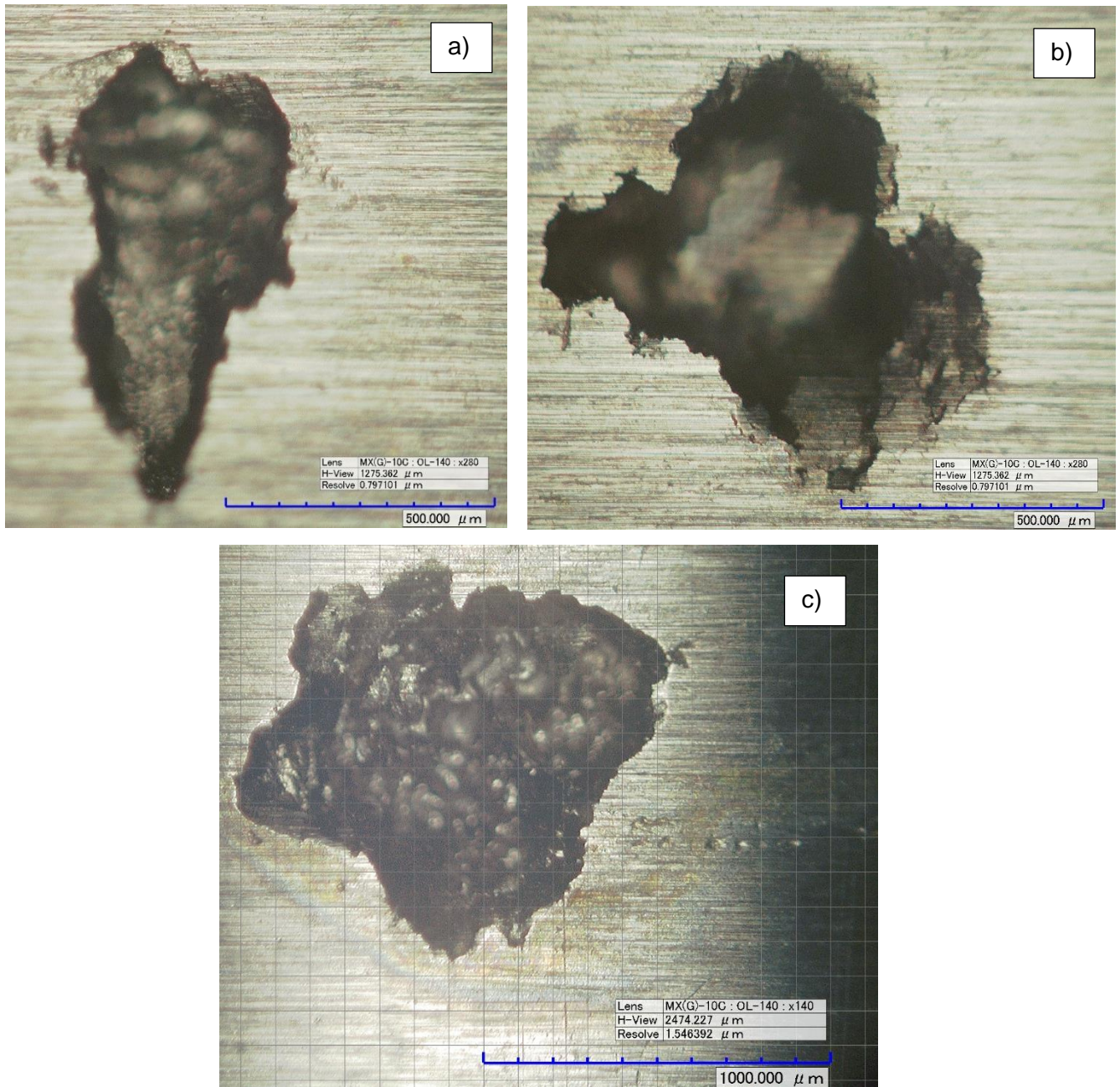


Figura 17. Imagen del picado sobre las probetas en una solución a 50°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM.

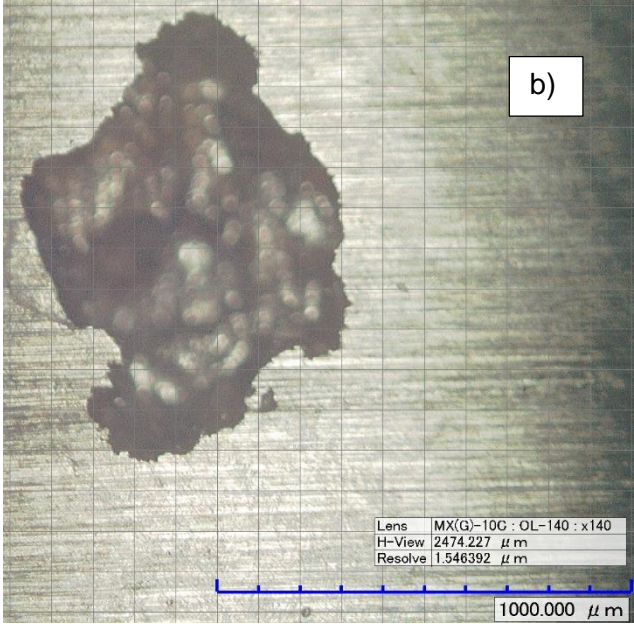
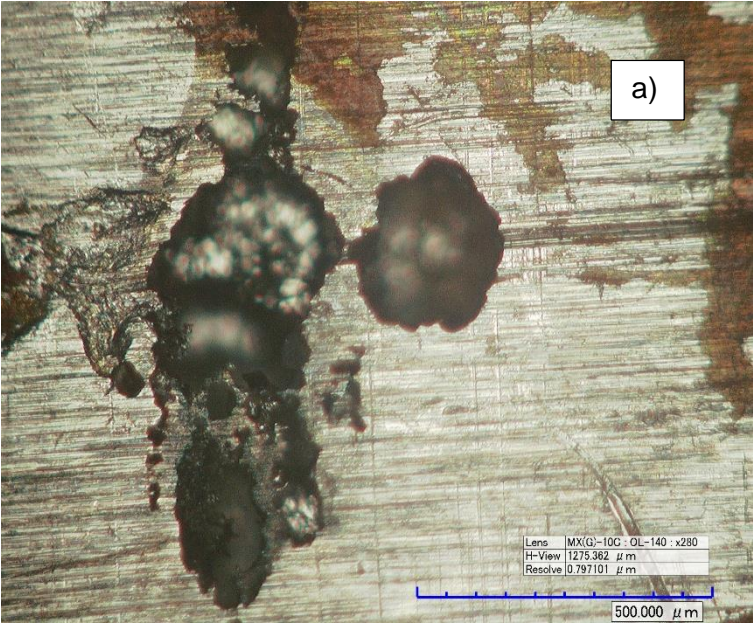
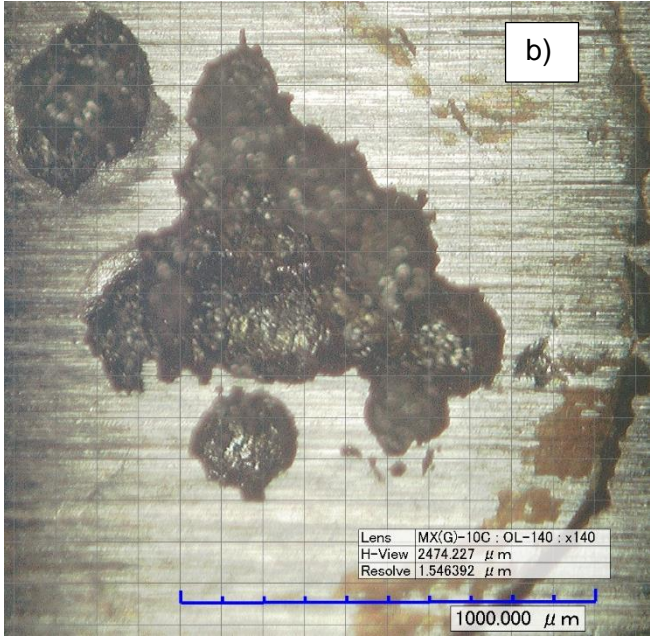
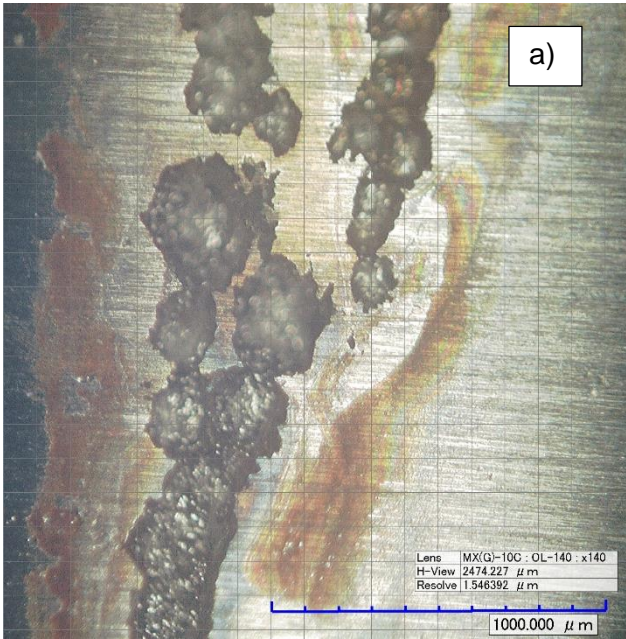


Figura 18. Imagen del picado sobre las probetas en una solución a 75°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM



Anexo F: Determinación de la profundidad del picado formado sobre la superficie de las probetas de acero inoxidable austenítico.

Figura 19. Síntesis de imágenes 3D del picado en las probetas en una solución a 26°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM.

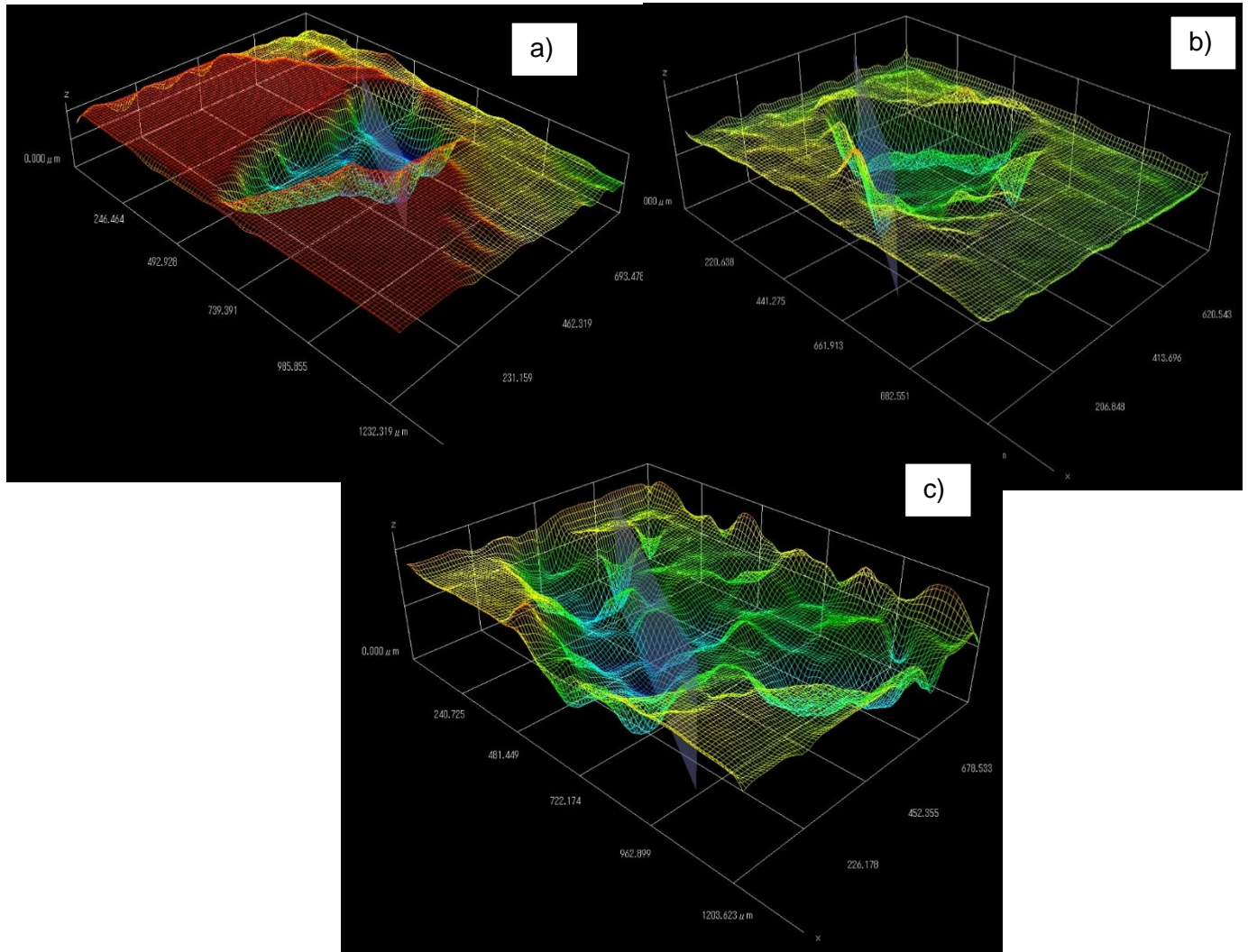


Figura 20. Síntesis de imágenes 3D del picado en las probetas en una solución a 50°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM.

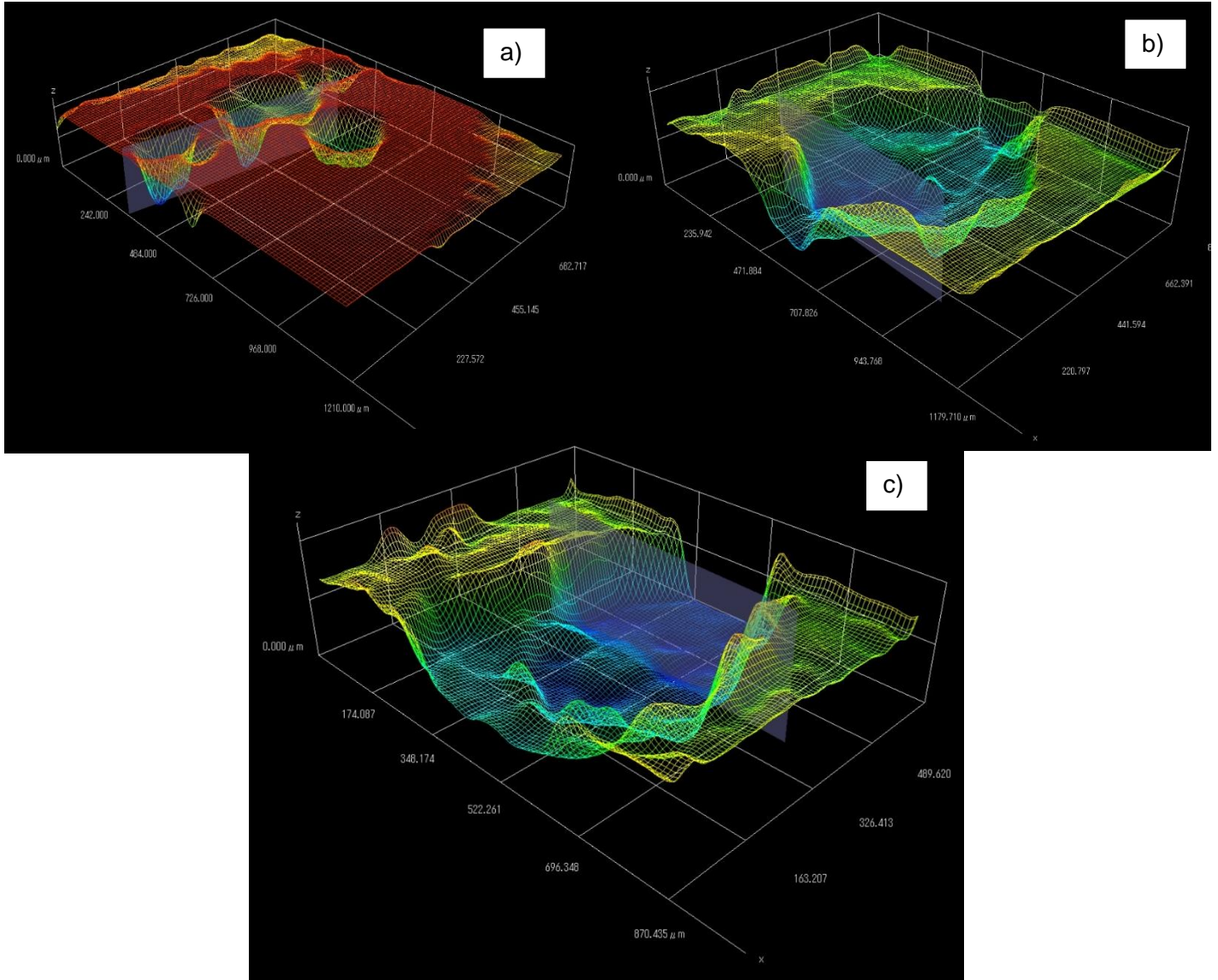


Figura 21. Síntesis de imágenes 3D del picado en las probetas en una solución a 75°C y a diferentes velocidades de rotación: a) 0 RPM b) 500 RPM y c) 1000 RPM.

