

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN
DE UN ACERO AISI-SAE 4330 EN UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE NaCl-CO₂
EN UN CILINDRO ROTATORIO**

FABIÁN RICARDO BADILLO REMOLINA

YULY ALEJANDRA NIETO GUERRERO

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

2015

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI-
SAE 4330 EN UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE NaCl-CO₂ EN UN CILINDRO
ROTATORIO**

FABIÁN RICARDO BADILLO REMOLINA

YULY ALEJANDRA NIETO GUERRERO

**Proyecto de grado presentado como requisito para optar a los títulos de:
Ingeniero Químico – Ingeniera Metalúrgica**

Director:

DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ing. Metalúrgico M.Sc. Ph.D.

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

2015

DEDICATORIA

A Dios, por darme la sabiduría, entendimiento y fortaleza necesarios para hacer posible este logro.

A mi madre, Alix, por su entrega, confianza, ejemplo, apoyo incondicional y sacrificio, a ella se lo debo todo.

A mi padre, Raimundo, por su ejemplo de responsabilidad y trabajo.

A mis hermanas Elizabeth y Luz Dary, por brindarme su apoyo en los momentos de alegría y de tristezas.

A mi novia y compañera en este logro, Alejandra, por darme fuerzas y apoyo para seguir adelante y cumplir todos mis sueños.

A mis amigos y demás personas que estuvieron conmigo a lo largo de este camino.

Fabián Badillo

DEDICATORIA

A Dios por ser esa luz en mi camino por darme sabiduría y entendimiento para terminar esta etapa tan importante de la vida.

A mis padres que me dieron la confianza para lograrlo, que fueron un apoyo esencial e incondicional a cada momento, mi orgullo, mi guía, mi ejemplo a seguir de responsabilidad y respeto.

A la memoria de la mami socorro que siempre estará en mi corazón, porque su cuidado, enseñanza y sabiduría a lo largo de mi vida fueron la base para ser la persona que hoy soy.

A mis tías maternas, por verme como una hija más, sus sabias palabras fueron impecables.

A Carlos, Adri, Silvis, Jenny, Karina, Oscar mis primos que estuvieron siempre presentes ayudándome de la mejor manera y dándome valiosos consejos.

A mi novio Ricardo, mi compañero incondicional de este proyecto, por su apoyo, fuerza y fortaleza para alcanzar esta meta.

A mis amigos más cercanos que me acompañaron y tuvieron una palabra amable en cada momento.

Alejandra Nieto Guerrero

AGRADECIMIENTOS

A nuestro director Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros, por su ayuda y colaboración durante este proyecto.

A Jhon, Francy, Anderson, Javier, Carlos, Adam y demás integrantes del grupo de investigación en corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander por el acompañamiento y la asesoría brindados.

Al profesor Custodio Vásquez por la asesoría y conocimientos que nos brindó para la realización de este proyecto.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. OBJETIVOS	18
2. ESTADO DEL ARTE	19
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
3.1 CORROSIÓN POR DIÓXIDO DE CARBONO	20
3.1.1 Mecanismo de corrosión por CO ₂	20
3.1.2 Capas protectoras	22
3.1.3 Composición química y microestructura del acero	22
3.1.4 Velocidades de flujo	23
3.1.5 Formación de escamas de óxido	23
3.1.6 Concentración de cloruro de sodio y composición de la salmuera	23
3.2 PELÍCULAS DE CARBONATO DE HIERRO (FeCO ₃) + CARBURO DE HIERRO (Fe ₃ C)	24
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	26
4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES	26
4.3 ADAPTACIÓN DE LA CELDA PARA LAS PRUEBAS	27
4.4 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO	28
4.4.1 Material de trabajo	29
4.4.2 Solución de trabajo	30
4.5 DISEÑO DE EXPERIMENTO	30
4.6 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	31
4.6.1 Etapa electroquímica	31
4.7 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS	31
4.8 ANÁLISIS DE RESULTADOS	32
4.9 INFORME FINAL	32
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	33

5.1 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE NaCl EN EL DETERIORO POR CORROSIÓN DEL ACERO AISI SAE 4330.	33
5.1.1 Influencia de la velocidad de rotación a concentración de NaCl constante	33
5.1.2 Influencia de la concentración de NaCl a velocidad de rotación constante	35
5.2 ANÁLISIS SUPERFICIAL	38
5.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	41
6. CONCLUSIONES	43
7. RECOMENDACIONES	44
REFERENCIAS	45
BIBLIOGRAFÍA	49
ANEXOS	53

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Adaptación de la celda	27
Figura 2. Microestructura de acero AISI SAE 4330	29
Figura 3. a) Curva de Resistencia a la Polarización obtenidas 15000 ppm variando la velocidad de rotación. b) Curvas polarización potenciodinámica obtenida a 15000 ppm variando la velocidad de rotación.	33
Figura 4. a) Curvas de Resistencia a la Polarización obtenida a 3500 rpm variando la concentración de NaCl. b) Curvas polarización potenciodinámica obtenida a 3500 ppm variando la velocidad de rotación.	35
Figura 5. Micrografía superficial del acero AISI SAE 4330 mediante SEM a condiciones de 3500 rpm – 15000 ppm.	38
Figura 6. Micrografía superficial del acero AISI SAE 4330 mediante SEM a condiciones de 0 rpm – 5000 ppm.	38
Figura 7. Morfología superficial del acero AISI SAE 4330 mediante SEM a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm. a) Espectro EDS de la superficial del acero AISI SAE 4330 a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm. b) Espectro EDS de la superficial del acero AISI SAE 4330 a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm.	39
Figura 8. Diagrama de Pareto y Efectos principales	41

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Variables a ensayar para proceso del proyecto.	26
Tabla 2. Composición del acero AISI SAE 4330	28
Tabla 3. Dimensiones del electrodo de acero AISI SAE 4330.	29
Tabla 4. Matriz para las pruebas experimentales.	30
Tabla 5. Resistencia a la polarización, densidad de corriente de corrosión y velocidades de corrosión a partir de la técnica de resistencia a la polarización lineal.	37

ANEXOS

	pág.
Anexo A.	Fotografías de elementos usados y del montaje realizado. 53
Anexo B.	Método de cálculo de la velocidad de corrosión a partir de la curva de resistencia a la polarización lineal. 54
Anexo C.	Curvas adicionales correspondientes a la curva de Resistencia a la polarización lineal y curvas de Polarización Potenciodinámica. 58
Anexo D.	Análisis de caracterización. 62
Anexo E.	Análisis de Varianza. 66

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI SAE 4330 EN UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE NaCl-CO₂ EN UN CILINDRO ROTATORIO*.

AUTORES: Badillo Remolina, Fabián Ricardo. Nieto Guerrero, Yuly Alejandra**

PALABRAS CLAVES: Velocidad de Corrosión, AISI SAE 4330, CO₂, Cilindro Rotatorio, Técnicas Electroquímicas.

DESCRIPCIÓN:

En este estudio se determinó el efecto de la concentración del NaCl y la velocidad de rotación en la velocidad de corrosión del acero AISI SAE 4330, para ello se empleó un potencióstato Gamry 600 y una celda de electrodo de cilindro rotatorio. La velocidad de corrosión del acero se determinó a partir de curvas de resistencia a la polarización lineal y polarización potenciodinámica. Empleando como electrolito una solución de NaCl a diferentes concentraciones (5000, 10000, 15000 ppm) y diferentes velocidades de rotación (0, 2500 y 3500 rpm) y adicionando un flujo constante de CO₂ (150 cm³/min). La superficie del acero se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX). Se encontró que el producto de corrosión formado en la superficie es Fe₂O₃, además de una capa protectora de FeCO₃ + Fe₃C, el tipo de corrosión presente en la superficie es corrosión uniforme, mejorada o asistida por erosión. El análisis estadístico realizado revela que el aumento en la velocidad de rotación produce un impacto más significativo en la velocidad de corrosión del electrodo de acero, mientras que el aumento en la concentración de NaCl es de menor influencia. Por otro lado se encontró que las velocidades de corrosión son directamente proporcionales a cada una de las variables de estudio.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de materiales. Director. PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE: Determination of the corrosion rate of steel AISI-SAE 4330 in an aqueous solution of NaCl-CO₂ in a rotating cylinder.

AUTHORS: Badillo Remolina, Fabián Ricardo. Nieto Guerrero, Yuly Alejandra**

KEY WORDS: Corrosion rate, AISI SAE 4330, CO₂, Rotatory Cylinder, Electrochemical Techniques.

DESCRIPTION:

In this study was determined the effect of NaCl concentration and the rotation speed in the corrosion rate of Steel AISI SAE 4330, for it was used a potentiostat Gamry 600 and a cell of rotating cylinder electrode. The corrosion rate of Steel was determined from curves of linear polarization resistance and potentiodynamic polarization. Using as electrolyte NaCl solution at different concentrations (5000, 10000 and 15000 ppm) and different rotation speeds (0, 2500 and 3500 rpm) and adding a steady stream of CO₂ (150 cm³/min). The steel surface was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). It was found that the corrosion product is formed on the surface Fe₂O₃, Also a protective cover of FeCO₃ + Fe₃C, this type of corrosion is uniform surface corrosion, improved or assisted by erosion. The statistical analysis revealed that the increase in the speed of rotation produces a more significant impact on the corrosion rate of steel electrode, while increasing the NaCl concentration is less influential. On the other hand, it was found that the corrosion rates are directly proportional to each of the study variables.

* Bachelor Thesis

**Faculty Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director. PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico o procesos electroquímicos de corrosión. Este fenómeno afecta en gran cantidad los componentes de máquinas utilizados en la industria del petróleo, ejemplo de ello son las tuberías donde circulan los hidrocarburos que debido a las altas velocidades de flujo tienden a arrastrar los óxidos que se forman sobre la superficie, dejando expuesto el material al contacto directo con agentes agresivos como lo son el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno, el oxígeno disuelto, las diluciones en medio acuoso y las salmueras, entre otros; así mismo estos están presentes en la composición del hidrocarburo (crudo), fluidos de perforación y agua presente en el proceso que influyen de manera drástica en el deterioro de los diferentes componentes ingenieriles disminuyendo su vida útil, lo cual indudablemente representa un grave problema para la industria petrolera, traducidos en inconvenientes económicos y de seguridad.

El desgaste por corrosión representa para la industria la pérdida de material y como consecuencia de ello la falla de sus componentes, afectando su funcionamiento y acarreando gastos adicionales debido a las detenciones de producción y cambio de equipo dañado. Por lo tanto, el estudio de las formas de remoción del material involucradas en el proceso corrosivo, así como la búsqueda y la caracterización de variables presentes, son de gran importancia para la investigación en la ingeniería.

Derivado de esto, la presente investigación se enfoca en el estudio de la influencia que tiene la velocidad de rotación y la concentración de sales en un medio acuoso, con inyección constante de dióxido de carbono, en una celda de electrodo de cilindro rotatorio (que genera condiciones de flujo turbulento), por medio de técnicas electroquímicas, en la velocidad de corrosión del acero AISI SAE 4330 empleado en la industria de petróleos para perforación y transporte.

1. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar la velocidad de corrosión de un acero AISI-SAE 4330 en una solución acuosa de NaCl-CO₂ por medio de técnicas electroquímicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 4330 en contacto con la solución acuosa NaCl-CO₂ a diferentes velocidades de rotación y concentración, en un ECR por medio de la curva Potenciodinámica y Resistencia a la Polarización Lineal.
- Determinar el daño superficial debido a la solución acuosa de NaCl-CO₂ a condiciones experimentales mediante SEM y DRX.
- Analizar la influencia de variables como concentración salina y velocidad del fluido sobre la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 4330.

2. ESTADO DEL ARTE

En 1999, COBO E.O, SUAREZ BALDO R.A, BESSONE J.B con la investigación titulada “Corrosion of chromium plated rotor in drilling fluid”, evaluaron el desprendimiento de las capa de Cromo en un rotor en contacto con lodo de perforación y concentraciones de NaCl, encontrando que la solución salina penetra por los poros generados en la superficie de las capas, resultando en la corrosión del acero y un desprendimiento de las capas debido a las fuerzas de fricción generadas ^[1].

En 2009, DIAZ S.A, mediante la investigación titulada “Corrosión por una salmuera con CO₂ y H₂S en un acero al carbono API 5L grado X65, por medio del electrodo de cilindro rotatorio” evaluaron la influencia del sulfuro de hidrógeno, el dióxido de carbono y la velocidad de flujo en una salmuera con concentración constante de NaCl, encontrando correlaciones que muestran la dependencia de la velocidad de corrosión, con la velocidad de flujo del sistema multifásico en líneas de transporte de crudo ^[2].

En 2011, SARHAN KADHIM F, “Investigation of Carbon Steel Corrosion in Water Base Drilling Mud” estudió la corrosión de un acero al carbono en contacto de lodos base agua a diferentes temperaturas y concentraciones de sales, encontrando que la corrosión disminuyó con el aumento de la concentración de sal e incremento de la corrosión con la temperatura ^[3].

En 2014, MENDEZ Y.E, BARRETO L.V, por medio del estudio titulado “Evaluación del efecto sinérgico erosión-corrosión de un acero AISI SAE 4330 en un medio multifásico salmuera-sílice por medio de métodos electroquímicos y gravimétricos” evaluaron el daño ocasionado en el acero por el fenómeno erosión-corrosión variando velocidad de rotación, PH y tamaño de partícula a concentración de la salmuera constante, encontrando que el PH ácido genera el impacto más significativo, seguido por la velocidad de rotación en la velocidad de erosión-corrosión ^[4].

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

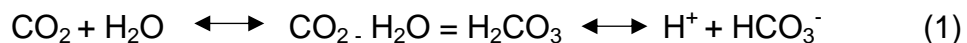
3.1 CORROSIÓN POR DIÓXIDO DE CARBONO

La corrosión por dióxido de carbono (CO_2) o también llamada corrosión dulce resulta de la reacción de la superficie del acero con ácido carbónico que proviene de la solución de CO_2 en medio acuoso. El CO_2 gaseoso es muy soluble en agua pero sólo una pequeña parte del mismo se hidrata formando ácido carbónico, favoreciendo una reacción electroquímica entre el acero y la fase acuosa presente. ^[5]

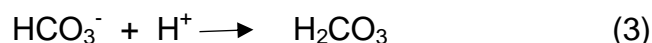
3.1.1 Mecanismo de corrosión por CO_2

A mediados de los 70's empezaron a desarrollar investigaciones orientadas a conocer el mecanismo que rige la corrosión por CO_2 . Varios investigadores han diseñado mecanismos que formulan la disolución del CO_2 en agua para generar ácido Carbónico (H_2CO_3), un ácido débil pero más agresivo que algunos ácidos fuertes como el HCl.

La reacción que describe este mecanismo es el siguiente:

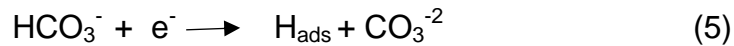


DeWaard y Milliams dedujeron que el mecanismo de la velocidad de corrosión procede vía catalítica por la reducción directa del H_2CO_3 y sugirieron un mecanismo que se manifiesta así ^[5]:

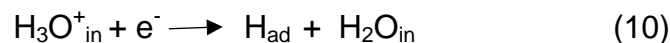
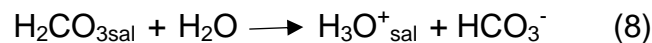
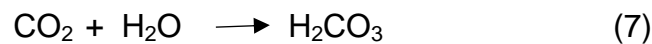


En el cual la reacción de transferencia de carga (ecuación 4) se toma como paso determinante de la velocidad.

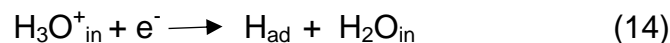
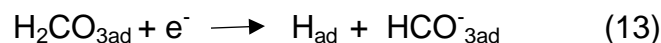
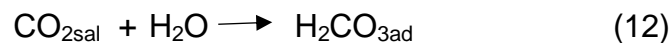
El mecanismo propuesto por Ogundele y White ^[6], los cuales consideraron que el ion HCO_3^- es reducido directamente, de acuerdo a las reacciones siguientes:



Schmitt y Rothman ^[7] proponen dos mecanismos para describir la corrosión por CO_2 . Reducción electroquímica de los iones Hidrogeno:



Y la formación del Hidrogeno se logra de acuerdo a la siguiente cadena de reacciones:



Estas reacciones de ácido carbónico adsorbido se reduce directamente (ecuación 13) o se puede disociar para formar hidrogeno que viaja cerca de la superficie metálica (ecuación 14).

Dayalan^[8] en 1995 resume en 4 pasos los fenómenos más importantes en la acción del CO_2 sobre la superficie del acero:

- Disolución del CO_2 en agua para formar especies reactivas
- Las especies reactivas se transportan hacia la superficie del metal.
- Las reacciones anódicas y catódicas ocurren en la superficie metálica.
- Los productos de corrosión van hacia el seno de la solución.

3.1.2 Capas protectoras

En la corrosión de Aceros al Carbono en medios acuosos con CO_2 se obtiene carbonato de hierro. Las capas de FeCO_3 se consideran protectoras en muchos casos. Estas reducen la velocidad de corrosión debido a que limitan el transporte de las especies químicas que están presentes en las reacciones electroquímicas, estas películas principalmente tienen propiedades protectoras sin embargo su formación depende de muchos factores como pH, temperatura, entre otros. La formación de capas protectoras puede ser de vital importancia para el desempeño óptimo de los aceros al carbono en ambientes acuosos con CO_2 .^[9]

3.1.3 Composición química y microestructura del acero

Generalmente el contenido de elementos aleantes como Molibdeno, Níquel, Cromo y Azufre, agregados en determinados porcentajes, disminuyen la velocidad de corrosión del acero.^[10]

Investigadores como B. Mishra, S. Al-Hassan, D.L Olson, y M.M. Salama^[11], sostienen que la velocidad de corrosión está relacionada con el área superficial de la Cementita Fe_3C y de la Ferrita en contacto con el electrolito formado a partir de la solución salina en medio acuoso y el CO_2 . Además afirman que el efecto de la microestructura sobre la corrosión en estos ambientes, es más evidente con el aumento de la temperatura, desde los 25°C hasta los 60°C , ocurriendo un

mecanismo de control de la corrosión por activación, debido a la formación de una capa de Carbonato de Hierro (FeCO_3) no protectora.

3.1.4 Velocidades de flujo

Velocidades altas de flujo usualmente incrementan las velocidades de corrosión por el incremento en la velocidad de transporte de especies reactantes a la superficie del metal y además previene la formación o destrucción de las capas protectoras. ^[12]

3.1.5 Formación de escamas de óxido

La corrosión por CO_2 de acero al carbono o de baja aleación es fuertemente dependiente de la película superficial formada durante el proceso de corrosión. En general, la capacidad protectora de una película de corrosión depende de las características del acero al carbono como microestructura, historia del tratamiento térmico, elementos de aleación y variables medioambientales tales como pH de la solución, temperatura, composición de la solución, velocidad de flujo, etc. Es interesante anotar que una capa de corrosión conteniendo los mismos componentes sólidos puede ser extremadamente protectora, no muy protectora o corrosiva. ^[13]

3.1.6 Concentración de cloruro de sodio y composición de la salmuera

Generalmente, altas concentraciones de ión de cloruro pueden interactuar diferentemente con los elementos de aleación, pasivando el acero o haciendo el efecto contrario. Investigaciones indican que la corrosión por CO_2 en aceros al carbono no es afectada por el contenido de cloruros en la salmuera, pero se debe especificar su concentración en solución ^[8].

Los efectos de la composición de la salmuera han sido investigados por Ericksrud, Hausler y Dunlop ^[16]. Estos autores han encontrado que el uso de salmueras sintéticas o adiciones específicas de calcio e iones bicarbonato a la salmuera aumentan la precipitación de películas de carbonato de hierro reduciendo la velocidad de corrosión.

3.2 PELÍCULAS DE CARBONATO DE HIERRO (FeCO₃) + CARBURO DE HIERRO (Fe₃C)

Este tipo es el más común encontrado sobre superficies de acero al carbono y aceros de baja aleación en ambientes que contienen CO₂. Durante la corrosión por CO₂ de aceros al carbono, la fase Fe₃C es catódica y podría estar entre la película de FeCO₃. La estructura de la película dependería de donde y cuando tuvo lugar la precipitación de FeCO₃. Si ocurre directamente y se integra entre la fase carburo, luego una capa protectora y estable es caracterizada por la alta resistencia a las condiciones del fluido. Por otro lado, la formación inicial de una capa de Cementita sobre la superficie, seguida de un sellamiento parcial de FeCO₃ puede producir una película no protectora. En contraste, si la fase de Cementita efectivamente sella la capa de Siderita formada en contacto con la superficie del metal, un sellamiento incompleto o redisolución parcial de FeCO₃ no es perjudicial y la película de corrosión permanece protectora ^[13].

4. METODOLOGÍA



REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA



DETERMINACIÓN DE VARIABLES



**ADAPTACIÓN DE LA CELDA
PARA LAS PRUEBAS**



CARACTERIZACIÓN DEL ACERO



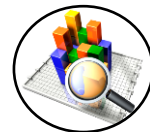
DISEÑO DE EXPERIMENTOS



PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS



**CARACTERIZACIÓN DE LA
PROBETA**



ANÁLISIS DE RESULTADOS Y



INFORME FINAL

- Solución del sistema
- Material de trabajo

- Resistencia a la Polarización Lineal (RP)
- Potenciostática

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
- Difracción de Rayos X (DRX)

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta primera etapa del proyecto se consultó información que orientó el desempeño y desarrollo de las pruebas, basándose en tesis, normas, libros, artículos y bases de datos relacionados a los problemas de corrosión.

4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES

A partir de la información suministrada en el estado del arte se determinaron las variables de trabajo a utilizar.

Tabla 1. Variables para el desarrollo del proyecto

VARIABLES	VELOCIDAD DE ROTACIÓN (RPM)	0	2500	3500
	CONCENTRACIÓN DE SAL (PPM)	5000	10000	15000
CONSTANTE	CO₂	150 cm ³ /min		

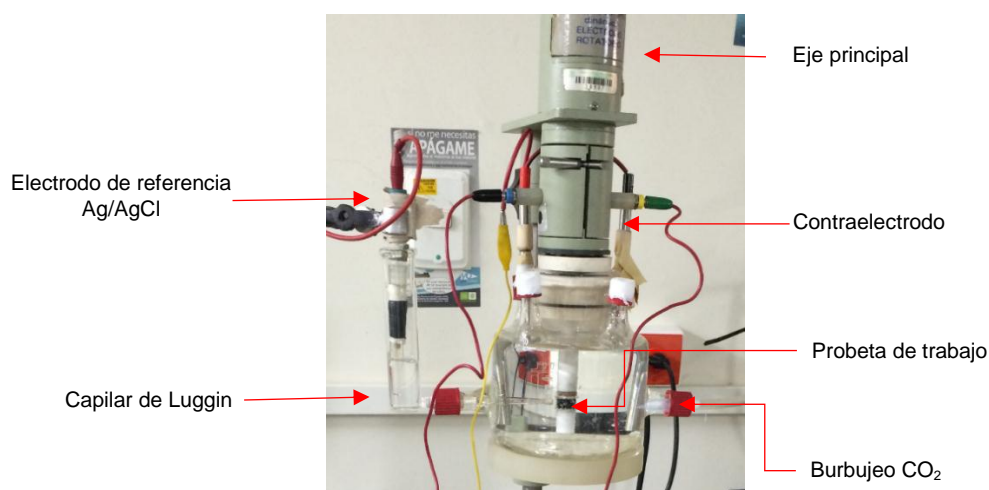
Estas variables de rotación (rpm) hacen referencia a las velocidades de flujo manejadas en transporte de hidrocarburos que se encuentran entre 0 y 6 m/s. Cada velocidad de rotación corresponde a una velocidad de flujo de la siguiente manera. (Para 0rpm:: 0m/s, 2500 rpm:: 1,57m/s, 3500rpm:: 2,2 m/s). No se consideraron mayores a 3m/s debido a la formación de vórtice en la celda electroquímica a estas condiciones, creando problemas de conductividad.

Los efectos de la concentración de NaCl en la salmueras han sido investigados por Ericksrud, Hausler y Dunlop.^[16] Adicional estos valores de concentración están cercanos a los estudiados en investigaciones anteriores.^{[2][4]}

4.3 ADAPTACIÓN DE LA CELDA PARA LAS PRUEBAS

Para el desarrollo de la presente investigación se requirió la adaptación de una celda, provista de los elementos necesarios que permitieran el correcto análisis de las muestras, igualmente el uso del ECR, elementos facilitados para este fin por el Grupo de Investigación en Corrosión en la sede UIS – Guatiguará.

Figura 1. Adaptación de la celda



El cuerpo de la celda fabricada en vidrio tiene capacidad aproximada de 1 litro, contiene dos acoples en la sección media del cuerpo dónde son adaptados respectivamente la línea de burbujeo de CO₂ (Flujo de 150 cm³/min) y el capilar de Luggin, en este último se sumerge el electrodo de referencia (plata- cloruro de plata).

La parte superior de la celda consta de 5 orificios de los cuales 2 se usaron para introducir los contraelectrodos cilíndricos de acero inoxidable AISI 316 (Anexo A, figura A-1), otro orificio ubicado en el centro para uso exclusivo del eje principal (Anexo A, figura A-2), los restantes se conservaron sellados. El eje principal está

fabricado en acero inoxidable y recubierto con teflón donde se encaja perfectamente la probeta de trabajo.

Una vez teniendo el sistema de ECR, se hace el montaje y acople de la celda, permitiendo así la ejecución de los ensayos dinámicos deseados, garantizando el desempeño requerido en cuanto a los cambios de velocidad de rotación como una de las finalidades del proyecto. (Anexo A, figura A-3)

4.4 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO

Una caracterización preliminar del acero AISI SAE 4330 fue suministrada por Material Xpert Ltda, como lo muestra la tabla 2.

Tabla 2. Composición estándar proporcionada por la empresa.

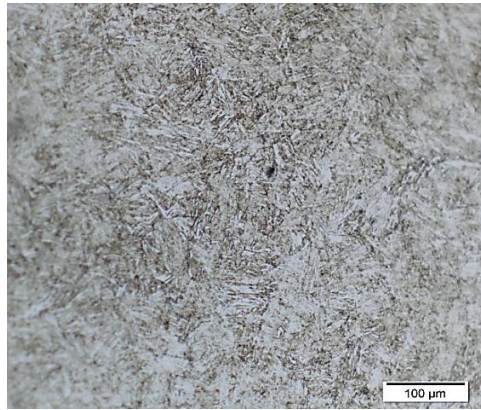
Elemento	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	Sn	Al	V
%	0.31	0.88	0.011	0.003	0.31	1.74	0.88	0.41	0.26	0.011	0.03	0.061

Fuente: Material Xpert Ltda.

Bajo la norma ASTM E3-11, se hizo la previa preparación superficial de la probeta realizando un ataque con Nital al 2% para poder obtener su microestructura (Figura 2).

Como se evidencia en la micrografía, la microestructura revela Martensita revenida, dando soporte a que el material estuvo sometido a un tratamiento térmico de temple, seguido del revenido.

Figura 2. Microestructura del Acero AISI SAE 4330, magnificación 500x



4.4.1 Material de trabajo

El desarrollo de la presente investigación se hizo mediante la utilización de muestras de Acero AISI SAE 4330, maquinado para obtener probetas cilíndricas (Anexo A, figura A-2). Las dimensiones de la probeta se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Dimensiones del electrodo de acero AISI SAE 4330.

Diámetro externo	Diámetro interno	Altura	Área superficial	Densidad	Peso equivalente
12 mm	6 mm	8 mm	3 cm ²	7.7503 g/cm ³	26.682

Fuente: Material Xpert Ltda.

En los ensayos realizados se tuvo especial cuidado con la manipulación de los materiales y de las probetas; los cuales fueron limpiados con agua y detergente, desengrasados con etanol en un baño ultrasónico durante de 10 minutos y finalmente secados para proceder a introducirlos al montaje y desarrollar el correspondiente ensayo.

4.4.2 Solución de trabajo

La solución de trabajo utilizada durante la investigación fue de 1000mL de agua desionizada a diferentes concentraciones de NaCl (5000ppm, 10000ppm, 15000ppm).

4.5 DISEÑO DE EXPERIMENTO

Para lograr un análisis más certero de la influencia de las variables utilizadas y su comportamiento durante el desarrollo de la presente investigación, se utilizó un diseño experimental a través de un software de análisis estadístico, buscando obtener una información estadística que respalde el proyecto realizado. Con este fin se realizó un número determinado de ensayos, estableciendo un modelo estadístico 3^2 , con dos variables que son, concentración de NaCl y velocidad de rotación el cual generó 9 experimentos. Buscando corroborar los resultados obtenidos con el modelo se hicieron repeticiones del mismo, generando finalmente un total de 18 experimentos.

Tabla 4. Matriz para las pruebas experimentales

Velocidad de rotación (rpm)	Concentración de sal (ppm)	Ensayos a realizar
0	5000	RP Potenciodinámica SEM – EDS DRX
	10000	
	15000	
2500	5000	
	10000	
	15000	
3500	5000	
	10000	
	15000	

4.6 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

En la preparación de los ensayos experimentales se manejó el Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR) junto con la celda modificada de corrosión conectada a un Potenciostato/Galvanostato/ZRA GAMRY 600. Se realizaron unos ensayos preliminares para valorar el sistema de simulación construido, teniendo en cuenta rangos y las variables ya establecidas.

4.6.1 Etapa electroquímica

La etapa electroquímica se maneja mediante una secuencia establecida, la cual tiene el siguiente orden: Se inicia la prueba de potencial a circuito abierto (OCP) durante 40 minutos, tiempo promedio requerido para estabilizar el sistema. Finalizando esta fase, se realiza el ensayo de resistencia a la polarización lineal (norma ASTM G59-97), cuya duración es de 4 minutos, posteriormente se corría nuevamente un OCP durante 5 minutos para estabilizar el sistema, y finalmente se procede a realizar la Curva de polarización potenciodinámica (norma ASTM G5-94).

4.7 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS

La etapa de caracterización de la superficie del material, es realizada por Microscopia Electrónica de Barrido y Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (SEM – EDS) y Difracción de Rayos X (DRX) con el fin de determinar la morfología superficial, composición elemental y los productos de corrosión cristalinos.

4.8 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Al obtener los datos correspondientes a las pruebas ejecutadas, se analizó los efectos generados por las variables establecidas sobre el acero AISI SAE 4330 calculando la velocidad de corrosión de los datos obtenidos mediante las pruebas electroquímicas y la interpretación de la caracterización proporcionada mediante el ensayo de SEM- EDS y DRX.

4.9 INFORME FINAL

En esta parte del proyecto se presenta un informe escrito que contiene la información sobre los ensayos realizados en el Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR) para determinar la velocidad de corrosión del acero AISI SAE 4330 expuesto a una solución de Cloruro de Sodio (NaCl) y Dióxido de Carbono (CO₂).

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE NaCl EN EL DETERIORO POR CORROSIÓN DEL ACERO AISI SAE 4330.

5.1.1 Influencia de la velocidad de rotación a concentración de NaCl constante.

En la figura 3a-3b se muestran las gráficas correspondientes a resistencia a la polarización lineal (a) y polarización potenciodinámica (b) obtenidas a 15000 ppm de NaCl variando la velocidad de rotación las cuales se analizaron a continuación (un comportamiento similar se observa a evaluar la influencia de la velocidad de rotación a concentración constante de NaCl de 5000 y 10000 ppm. (Anexo C, Figuras: C-1/C-2)

Figura 3-a. Curva de Resistencia a la Polarización obtenidas 15000 ppm variando la velocidad de rotación.

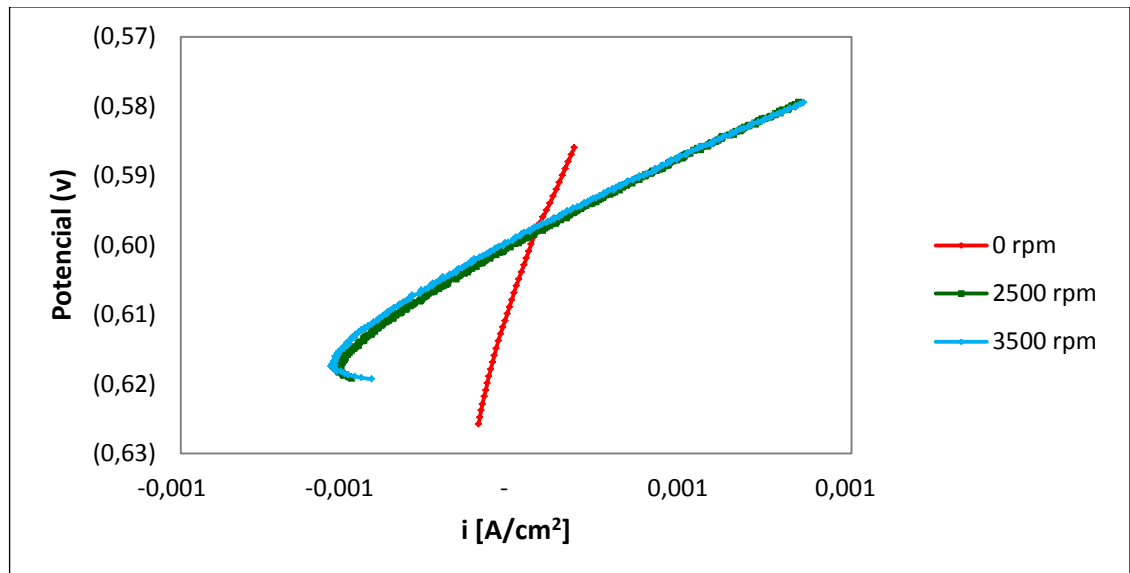
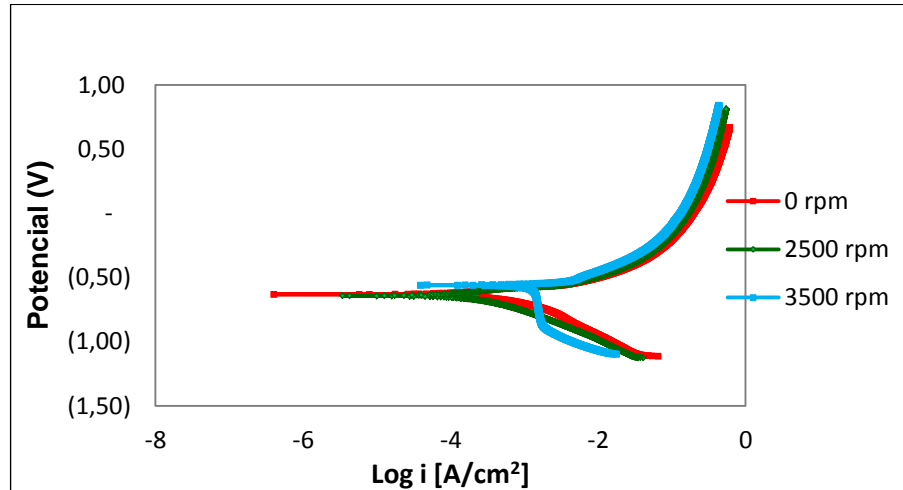


Figura 3-b. Curvas polarización potenciodinámica obtenida a 15000 ppm variando la velocidad de rotación.



El aumento en la velocidad de rotación en la solución hace que el fluido pueda adquirir características de mayor agresividad. Se ha observado que un aumento en la agitación ocasiona un incremento en la densidad de corriente límite, lo que supone un aumento en la velocidad de corrosión ^[23].

En la figura 3-a se muestra las curvas de resistencia a la polarización lineal en las cuales se observa que el aumento de la velocidad de rotación ocasiona un incremento en la densidad de corriente de corrosión, disminuyendo así considerablemente el valor de la resistencia a la polarización determinada a partir de la recta tangente en $i=0$, generando un aumento en la velocidad de corrosión.

Para la figura 3-b se evidencian las curvas de polarización potenciodinámica en las que se observó que al aumentar la velocidad de rotación, hay un desplazamiento de las curvas hacia la derecha, generando un aumento en la densidad de corriente anódica y catódica, y en consecuencia un aumento en la densidad de corriente de corrosión, ocasionando de esta manera un aumento en la velocidad de corrosión del acero. Debido a la velocidad de rotación que conlleva

a condiciones de flujo turbulento, y la presencia de cloruros, se deriva un mecanismo de disolución activa, indicando un comportamiento de disolución constante del metal y rompimiento de los óxidos formados sobre la superficie del acero ^[4].

5.1.2 Influencia de la concentración de NaCl a velocidad de rotación constante.

En la figura 4a-4b se muestran las gráficas correspondientes a resistencia a la polarización lineal (a) y polarización potenciodinámica (b) obtenidas a 3500 rpm variando la concentración las cuales se analizaron a continuación (un comportamiento similar se observa a evaluar la influencia de la concentración de NaCl a velocidad de rotación constante de 0 y 2500 rpm. (Anexo C, Figuras: C-5/C-8)

Figura 4-a. Curvas de Resistencia a la Polarización obtenida a 3500 rpm variando la concentración de NaCl.

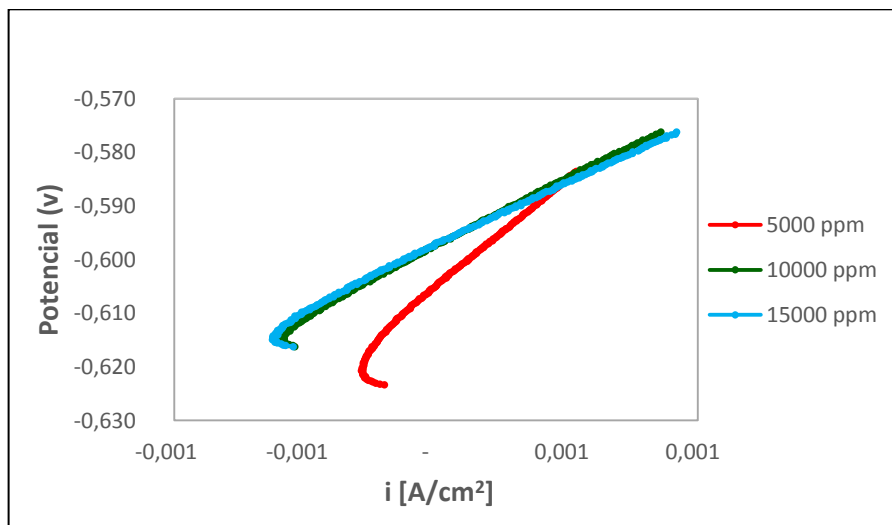
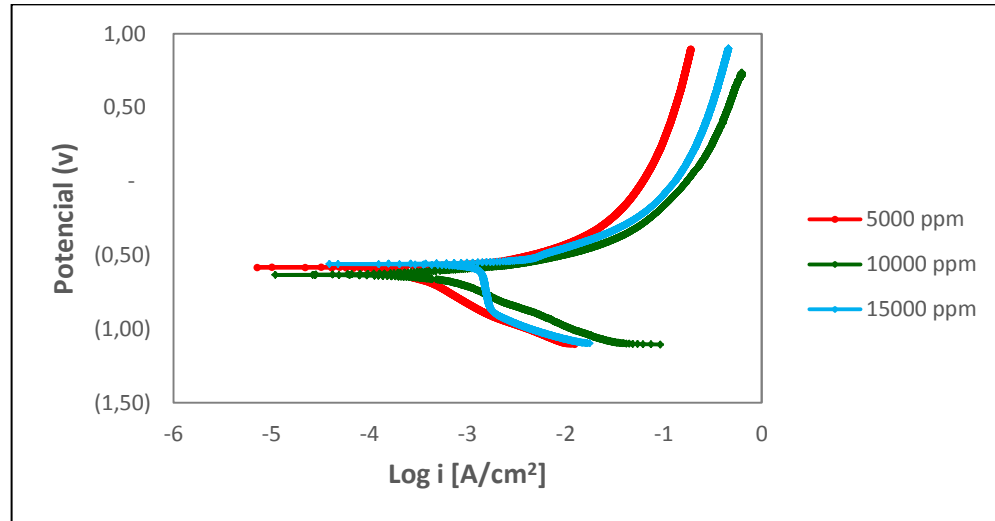


Figura 4-b. Curvas polarización potenciodinámica obtenida a 3500 rpm variando la velocidad de rotación.



En la figura 4-a se muestra las curvas de resistencia a la polarización lineal en las cuales es posible concluir que el aumento de la concentración de sal (NaCl) produce una disminución en el valor de la resistencia a la polarización, generando un aumento en la velocidad de corrosión.

Por otra parte en la figura 4-b las curvas de polarización potenciodinámica presentadas muestran evidencia que al aumentar la concentración de sal (NaCl) en el medio, las curvas tienden a desplazarse hacia la derecha, generando un aumento un aumento en la densidad de corriente anódica y catódica, consecuencia de esto hay un aumento en la velocidad de corrosión del acero.

Bajo los mismos criterios establecidos anteriormente se infiere que el sistema se rige por un mecanismo de disolución activa y una constante remoción de los productos de corrosión formados. No se observa evidencias de picado en las gráficas.

En las figuras 3-b, 4-b bajo condiciones de 3500 rpm y 15000 ppm se observa una posible difusión en la curva catódica, pero al observar los datos de la gráfica no

damos cuenta que fue un salto muy probablemente causa de una falla de lectura del potencióstato, igualmente esto no afecta el cálculo de velocidad de corrosión porque al calcular la pendiente de la recta catódica aún se está en la zona activa. Estos análisis se sustentan en los valores respectivos a la R_p , i_{corr} y V_{corr} representados en la tabla 5.

Tabla 5. Resistencia a la polarización, densidad de corriente de corrosión y velocidades de corrosión a partir de la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal.

Prueba	RP ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mpy)
3500 rpm - 5000 ppm	30,144	338,7	150,19
2500 rpm - 5000 ppm	49,225	261,6936	116,04
0 rpm - 5000ppm	198,59	54,0965	23,98
3500 rpm - 10000ppm	28,948	415,52	184,26
2500 rpm - 10000 ppm	30,862	372,398	165,14
0 rpm - 10000 ppm	149,58	87,60725	38,85
3500 rpm - 15000 ppm	27,892	624,39	276,88
2500 rpm - 15000ppm	28,582	434,385	192,62
0 rpm- 15000 ppm	145,51	102,7938	45,58

En la tabla 5 se observan los diferentes valores para la resistencia a la polarización lineal (R_p), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}) en la cual se puede observar que el mayor daño por corrosión ocurrió a condiciones de 3500 rpm – 15000 ppm. Por otro lado se puede observar que la menor velocidad de corrosión se registró a condiciones de 0 rpm – 5000 ppm. En general la velocidad de corrosión aumenta cuando se incrementan las variables de estudio.

5.2 ANÁLISIS SUPERFICIAL

El tipo de corrosión que se evidencia por inspección visual es corrosión uniforme. Esta forma de corrosión se caracteriza por una reacción química o electroquímica que actúa uniformemente sobre toda la superficie del material, por lo que puede considerarse que el espesor de material afectado es uniforme. [24]

Como un complemento de estudio, se realizó un análisis SEM sobre la superficie del acero a fin de conocer la posible composición de los productos de corrosión.

Figura 5. Micrografía superficial del acero AISI SAE 4330 mediante SEM a condiciones de 3500 rpm – 15000 ppm.

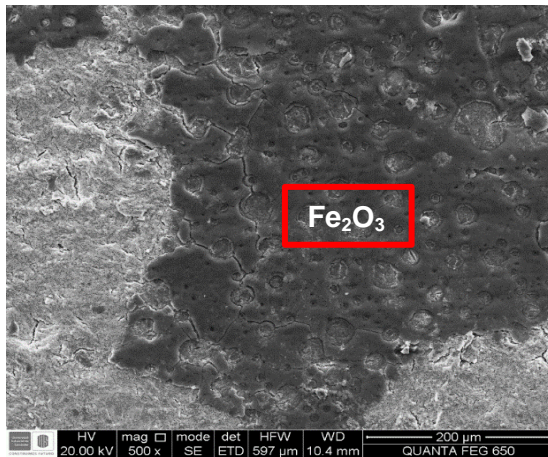
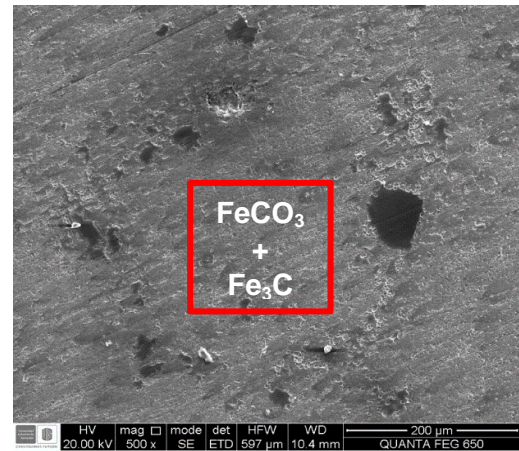


Figura 6. Micrografía superficial del acero AISI SAE 4330 mediante SEM a condiciones de 0 rpm – 5000 ppm.



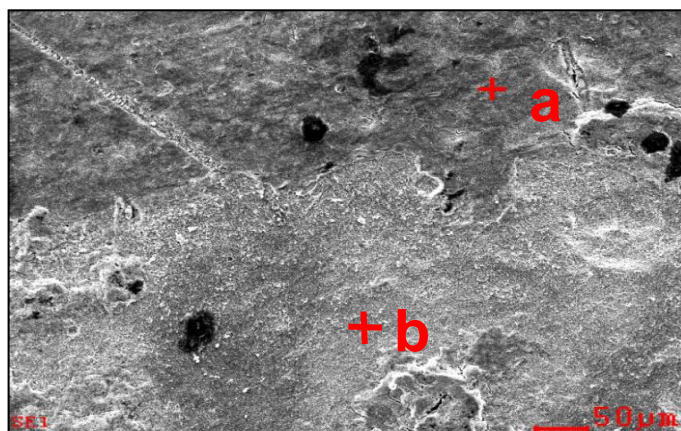
Fuente: Universidad Industrial de Santander- Sede UIS-Guatigurá-Edificio de Investigaciones-Laboratorio de Microscopia

En la figura 5 para el sistema a 3500 rpm se observa la formación de una posible capa de óxido de hierro Fe_2O_3 , aunque esta capa no fue visible mediante el análisis DRX debido a las zonas amorfas encontradas en la muestra en donde posiblemente se encontrara dicha capa de óxido, mediante un análisis EDS se

comprobó la presencia de un alto contenido de oxígeno, adicional a esto, estudios anteriores bajo condiciones similares muestran que es el óxido más común en este tipo de acero^[4], se infiere también por inspección visual que esta película de óxido no es demasiado adherente lo cual indica que esta capa puede fácilmente desprenderse de la superficie del acero dejándolo expuesto a la acción corrosiva de la solución influyendo significativamente en la velocidad de corrosión.

Por otra parte en la figura 6 para el sistema de 0 rpm - 5000 ppm muestra una posible película protectora de $\text{FeCO}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$ que es muy común en superficies de acero al carbón. El análisis DRX (Anexo D, figura D-5/D-6) muestra la presencia de carburo de hierro (Fe_3C), que aumenta la velocidad de corrosión en los aceros, pero como la película en observada disminuye el daño superficial, por estudios realizados anteriormente y por la literatura,^[13] se concluye que se forma una capa de carbonato de hierro (FeCO_3) sobrepuesta por la capa de carburo de hierro (Fe_3C), la cual cubre la superficie del acero y previene que entre en contacto directo con el electrolito, causando así una disminución en la velocidad de corrosión.^[13]

Figura 7. Morfología superficial del acero AISI SAE 4330 mediante SEM a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm.



Fuente: Universidad Industrial de Santander- Sede UIS-Guatiguará-Edificio de Investigaciones-Laboratorio de Microscopia

Figura 7-a. Espectro EDS de la superficial del acero AISI SAE 4330 a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm.

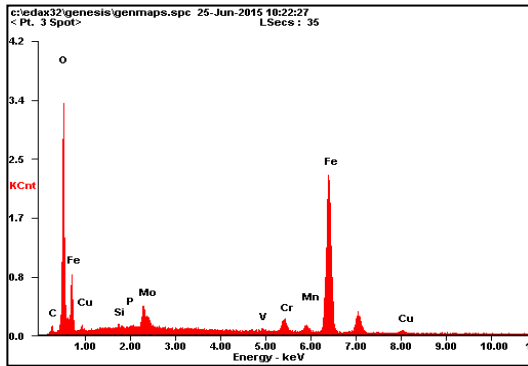
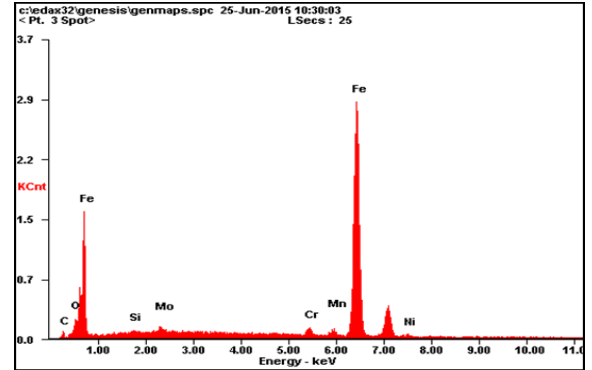


Figura 7-b. Espectro EDS de la superficial del acero AISI SAE 4330 a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm.



Fuente: Universidad Industrial de Santander- Sede UIS-Guatigará-Edificio de Investigaciones-Laboratorio de Microscopia

Mediante un análisis de espectrometría de dispersión de energía EDS se encontró que los principales elementos que constituyen los productos de corrosión corresponden a Fe, C y O. La presencia de oxígeno en los productos de corrosión ratifica la existencia de óxidos en la superficie del acero. (Figura 7a-7b)

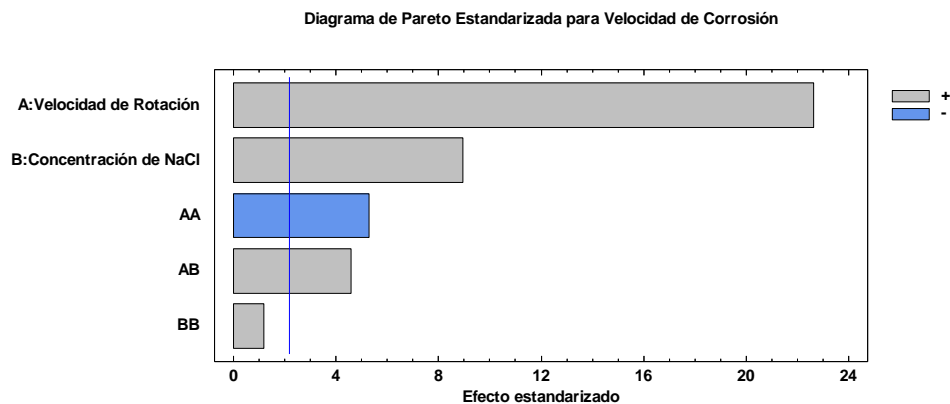
Las velocidades de corrosión calculadas evidencian que el daño superficial es constante debido a la formación y posterior remoción de capas protectoras y de óxido, que exponen directamente el sustrato metálico a la concentración de iones hidrógeno y cloruros presentes en el electrolito, ocasionando una pérdida rápida del metal. A pesar de que se observa corrosión uniforme, la micrografía de la figura 5 y figura 7 revela zonas con capas de óxido y zonas con el material expuesto, esto probablemente debido a la velocidad de flujo, o que la capa óxido supere un grosor determinado y se desprenda por defecto. Lo anterior indica que el sistema está controlado por activación. Esto se denomina corrosión mejorada o asistida por erosión.^[4]

5.3 ANALISIS ESTADÍSTICO

Para el análisis estadístico como se puede observar en el Diagrama de Pareto (Figura 8) las variables analizadas son: de entrada, concentración de NaCl y la velocidad de rotación y obtenemos como variable de respuesta la velocidad de corrosión.

De acuerdo con el diagrama de Pareto se puede establecer que una de las variables más influyentes en la determinación de velocidad de corrosión del acero AISI SAE 4330 es la velocidad de rotación, lo cual corrobora los datos anteriormente expuestos; presenta también una influencia considerable la interacción de la velocidad de rotación y la concentración de NaCl en fenómeno de la corrosión; igualmente se determinó que la concentración de NaCl genera mayor nivel de corrosión cuando es aplicada sola, mientras que si interactúa con ella misma no presenta ninguna influencia, por ello es necesaria su interacción con otra variable, para este caso la velocidad de rotación.

Figura 8. Diagrama de Pareto y Efectos principales



Para una información más detallada acerca del comportamiento individual en función de la velocidad de corrosión, se expone los efectos principales obtenidos mediante los datos de laboratorio. (Anexo E, figura E-1)

Otro de los soportes suministrados por el software de análisis estadístico es el análisis de varianza (Anexo E, Tabla E-1), el cual sostiene a la velocidad de rotación como el factor más contribuyente a la máxima varianza, resultados acorde a las curvas electroquímicas.

6. CONCLUSIONES

Mediante un análisis DRX se encontró la presencia de una capa protectora de carbonato de hierro más carburo de hierro que evita el contacto directo entre el acero y el electrolito disminuyendo la velocidad de corrosión.

El producto de corrosión formado fue Óxido de Hierro III (Fe_2O_3) que es el más común en aceros al carbono, el cual debido a la alta velocidad de rotación se desprende dejando expuesto el acero, aumentando la velocidad de corrosión. La forma de corrosión que se observó fue corrosión uniforme.

La variable más influyente para la determinación de la velocidad de corrosión del Acero AISI SAE 4330 es la velocidad de rotación, lo cual se evidencia en el diagrama de Pareto, igualmente se estableció que la concentración de NaCl genera mayor nivel de corrosión cuando es aplicada sola, que la interacción de esta con la velocidad de rotación son determinantes en el fenómeno de la corrosión; sin embargo si interactúa con ella misma no presenta ninguna influencia.

La aplicación de técnicas electroquímicas como la resistencia a la polarización lineal y la polarización potenciodinámica, determinó que los resultados obtenidos en cuanto a velocidad de corrosión, sobrepasan el valor de velocidad permitido (10 mpy) en la aplicación de aceros al carbono en la industria petrolera.^[24] Por tanto, no es recomendable, bajo las condiciones estudiadas, el uso de este tipo de acero para perforación.

7. RECOMENDACIONES

Realizar otros estudios donde se tenga en cuenta el comportamiento que tiene el sistema cuando se varía el flujo de CO₂ con lo cual se pueda determinar la manera en que afecta la velocidad de corrosión del acero.

REFERENCIAS

- [1] Cobo E.O, Suárez Baldo R.A y Bessone J.B. "Corrosion of chromium plated rotor in drilling fluid", *Coor Sci*, 1999; 122(1): 39-43.
- [2] S.A. Díaz Salamanca, 'Evaluación de la corrosión por una salmuera con CO₂ y H₂S en un acero al carbono API 5L grado X65, por medio del electrodo de cilindro rotatorio'. Trabajo para optar por el título de ingeniero químico, Bucaramanga, 2009, p.10.
- [3] En 2011 SARHAN KADHIM F, "Investigation of Carbon Steel Corrosion in Water Base Drilling Mud" [Sitio en internet]. Disponible en <http://www.hindawi.com/isrn/ms/aip/681535.pdf>
- [4] Y. E. Méndez Camacho, L. V. Barreto Hernández, 'Evaluación del efecto sinérgico erosión-corrosión de un acero AISI SAE 4330 en un medio multifásico salmuera-sílice, por métodos electroquímicos y gravimétricos'. Trabajo de grado para optar por el título de ingeniero metalúrgico, ingeniera química. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014, p. 43
- [5] Jornadas conjunta de perforación, reparación, y estimulación de pozos] Argentina: DLS Argentina Limited Sucursal Argentina; Comisión Nacional de Ingeniería Atómica, 2003.
- [6] DE WAARD, C. LOTZ, U. and MILLIAMS, D.E. Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipelines. *Corrosion-NACE*. Vol. 47, N° 12. 1991, p. 976-985.

- [7] OGUNDELE, G.I Y WHITE, W.E. En: Corrosion NACE. Vol. 42,2. 1988, p. 800.
- [8] SCHMITT, G. y ROTHMANN, B. Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen-free carbon dioxide solution: part I. Kinetics of the liberation of hydrogen. Part II. Kinetics of iron dissolution CO₂ Corrosion in oil and gas production. Houston: NACE, 1984. p. 54, 163.
- [9] DALAYAN E, MORAES F.D, Shadley, Shirazi S.A y Rybicki E.F. Corrosion NACE: CO₂ corrosion prediction in pipe flow under FeCO₃ scale-forming conditions. Paper 51. 1998.
- [10] NESIC, S. y LUNDE, L. Corrosion NACE: Corrosion carbon dioxide of carbon Steel in two-phase flow. Vol. 59, 1994
- [11] MISHRA, B. AL-HASSAN, S. OLSON, D.L. and SALAMA, M.M. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide. Corrosion-NACE. Vol. 53, N° 11, November, 1997. p. 852-859.
- [12] MISHIRA, B. AI-HASSAN, S. OLSON, D.L and SALAMA, M.M. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solution containing carbon dioxide. Corrosion-NACE. Vol. 53, N° 11, 1997. pp. 852-859.
- [13] NATHAN. Corrosion inhibitors. NACE internacional publication, 1981 Tomoe Y, M. Shimizu M, and Y. Nagae Y “Unusual Corrosion of a Drill Pipe in Newly Developed Drilling Mud During Deep Drilling” Corrosion NACE 1999; 55(7):706-713.

- [14] KERMANI, b. Carbon dioxide in oil and gas production-a compendium.En:corrosión.Houston. Vol.59.p.659..Aug 2003
- [15] SHOESMITH, D.W. TAYLOR, P. BAILEY MG. OWEN, DG.,J. Electrochem. Soc. 127, 5 1980, 1007 p.
- [16] BURKE, P.A. Recent Progress in the Understanding of CO₂ Corrosion. Advanced in CO₂ Corrosion Vol 1: Proceedings of the CORROSION / 83 Symposiums on CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry. NACE, p. 3-10.
- [17] B. Poulson, Electrochemical measurements in flowing solutions, Corrosion Science, 23 (4) p. 391-430, 1983.
- [18] PEDRAZA T. Sandra R. "Estudio de la Corrosión de un Acero AISI 1020 Bajo Condiciones de Flujo Multifásico Salmuera – CO₂– H₂S, Salmuera – Aceite Mineral – CO₂– H₂S, hidrodinámicamente controlado" Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2004
- [19] FORERO B. Adriana. "Evaluación Hidrodinámica del Comportamiento de Inhibidores Genéricos para Sistemas Multifásicos Salmuera-CO₂/H₂S- Hidrocarburo Mediante Aplicación de Técnicas Electroquímicas" Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2004
- [20] A.G. Ostroff, Introduction to Oilfield Water Technology, NACE, Editorial Prentice Hall, Houston, 1965.
- [21] D. Gabe, G. Wilcox, J. González García, F. Walsh, The rotating cylinder electrode: its continued development and application, Journal of Applied Electrochemistry, 28, 1998.

- [22] T. Ross, B. Hitchen. Some effects of electrolyte motion during corrosion. Corrosion science, 1961
- [23] GÓMEZ DE LEÓN, Felix C. y ALCARAZ, Diego J. Manual básico de corrosión para ingenieros. En: Formas de corrosión. EDTIUM, 2004. p. 56
- [24] NACE INTERNATIONAL 'Standard Recommended Practice, Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of corrosion coupons in oilfield Operations', NACE Standard RP0775-2005, Item No. 21017

BIBLIOGRAFÍA

A.G. Ostroff, Introduction to Oilfield Water Technology, NACE, Editorial Prentice Hall, Houston, 1965.

ANGUIÑO R , KEITELMAN A, “Análisis de falla en columna de perforación” [Jornadas conjunta de perforación, reparación, y estimulación de pozos]Argentina: DLS Argentina Limited Sucursal Argentina; Comisión Nacional de Ingeniería Atómica, 2003. Jornadas conjunta de perforación, reparación, y estimulación de pozos] Argentina: DLS Argentina Limited Sucursal Argentina; Comisión Nacional de Ingeniería Atómica, 2003.

ASTM Designation G1-90. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens. Philadelphia: Annual book of ASTM standards, vol 03.02 ASTM, 2000.

ASTM Designation G5-94. Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. Philadelphia: Annual book of ASTM standards, vol 03.02 ASTM, 2000.

ASTM Designation G31-72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. Philadelphia: Annual book of ASTM standards, vol 03.02 ASTM, 2000.

ASTM Designation G 59-97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. Philadelphia: Annual book of ASTM standards, vol 03.02 ASTM, 2000.

ASTM Designation E3-11. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.

B. Poulson, Electrochemical measurements in flowing solutions, Corrosion Science, 23 (4) p. 391-430, 1983.

BURKE, P.A. Recent Progress in the Understanding of CO₂ Corrosion. Advanced in CO₂ Corrosion Vol 1: Proceedings of the CORROSION / 83 Symposiums on CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry. NACE, p. 3-10.

Cobo E.O, Suárez Baldo R.A y Bessone J.B. "Corrosion of chromium plated rotor in drilling fluid", Cor Sci, 1999; 122(1): 39-43.

D. Gabe, G. Wilcox, J. González García, F. Walsh, The rotating cylinder electrode: its continued development and application, Journal of Applied Electrochemistry, 28, 1998.

DALAYAN E, MORAES F.D, Shadley, Shirazi S.A y Rybicki E.F. Corrosion NACE: CO₂ corrosion prediction in pipe flow under FeCO₃ scale-forming conditions. Paper 51. 1998.

DE WAARD, C. LOTZ, U. and MILLIAMS, D.E. Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipelines. Corrosion-NACE. Vol. 47, N° 12. 1991, p. 976-985.

FORERO B. Adriana. "Evaluación Hidrodinámica del Comportamiento de Inhibidores Genéricos para Sistemas Multifásicos Salmuera-CO₂/H₂S-Hidrocarburo Mediante Aplicación de Técnicas Electroquímicas" Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2004

GÓMEZ DE LEÓN, Felix C. y ALCARAZ, Diego J. Manual básico de corrosión para ingenieros. En: Formas de corrosión. EDTIUM, 2004. p. 56

KERMANI, b. Carbon dioxide in oil and gas production-a compendium.En:corrosión.Houston. Vol.59.p.659..Aug 2003

MISHRA, B. AL-HASSAN, S. OLSON, D.L. and SALAMA, M.M. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide. Corrosion-NACE. Vol. 53, N° 11, November, 1997. p. 852-859.

NATHAN. Corrosion inhibitors. NACE internacional publication, 1981 Tomoe Y, M. Shimizu M, and Y. Nagae Y "Unusual Corrosion of a Drill Pipe in Newly Developed Drilling Mud During Deep Drilling" Corrosion NACE 1999; 55(7):706-713.

NESIC, S. y LUNDE, L. Corrosion NACE: Corrosion carbon dioxide of carbon Steel in two-phase flow. Vol. 59, 1994

OGUNDELE, G.I Y WHITE, W.E. En: Corrosion NACE. Vol. 42,2. 1988, p. 800.

PEDRAZA T. Sandra R. "Estudio de la Corrosión de un Acero AISI 1020 Bajo Condiciones de Flujo Multifásico Salmuera – CO₂– H₂S, Salmuera –Aceite Mineral – CO₂– H₂S, hidrodinámicamente controlado" Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2004

S.A. Díaz Salamanca, 'Evaluación de la corrosión por una salmuera con CO₂ y H₂S en un acero al carbono API 5L grado X65, por medio del electrodo de cilindro rotatorio'. Trabajo para optar por el título de ingeniero químico, Bucaramanga, 2009, p.10.

SCHMITT, G. y ROTHMANN, B. Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen-free carbon dioxide solution: part I. Kinetics of the liberation of hydrogen. Part II. Kinetics of iron dissolution CO₂ Corrosion in oil and gas production. Houston: NACE, 1984. p. 54, 163.

Tomoe Y, M. Shimizu M, and Y. Nagae Y "Unusual Corrosion of a Drill Pipe in Newly Developed Drilling Mud During Deep Drilling" Corrosion NACE 1999; 55(7):706-713.

SHOESMITH, D.W. TAYLOR, P. BAILEY MG. OWEN, DG.,J. Electrochem. Soc. 127, 5 1980, 1007 p.

T. Ross, B. Hitchen. Some effects of electrolyte motion during corrosion. Corrosion science, 1961

Y. E. Méndez Camacho, L. V. Barreto Hernández, 'Evaluación del efecto sinérgico erosión-corrosión de un acero AISI SAE 4330 en un medio multifásico salmuera-sílice, por métodos electroquímicos y gravimétricos'. Trabajo de grado para optar por el título de ingeniero metalúrgico, ingeniera química. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014, p. 43

ANEXOS

Anexo A. Fotografías de elementos usados y del montaje realizado.

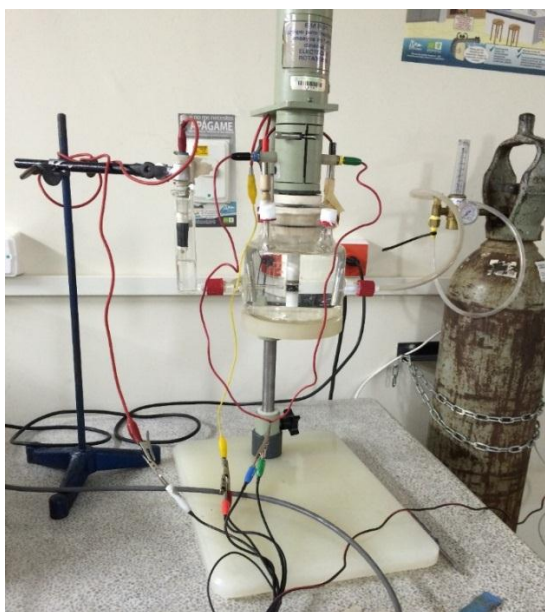
Figura A-1. Contraelectrodo de acero inoxidable AISI 316.



Figura A-2. Eje y electrodo cilíndrico de acero AISI SAE 4330.



Figura A-3. rotatorio Montaje experimental electrodo de cilindro.



ANEXO B. Método de cálculo de la velocidad de corrosión a partir de la curva de resistencia a la polarización lineal.

Para determinar la velocidad de corrosión a partir de la curva de resistencia a la polarización lineal se debe calcular en primer lugar las pendientes anódicas y catódicas de la curva de Polarización Potenciodinámica.

Cálculo de pendientes de Tafel a partir de la curva de Polarización Potenciodinámica.

Para el cálculo de pendientes anódicas y catódicas se usó la norma ASTM G102-89

Figura B-1. Curva de polarización potenciodinámica en condiciones de 2500 rpm – 5000 ppm.

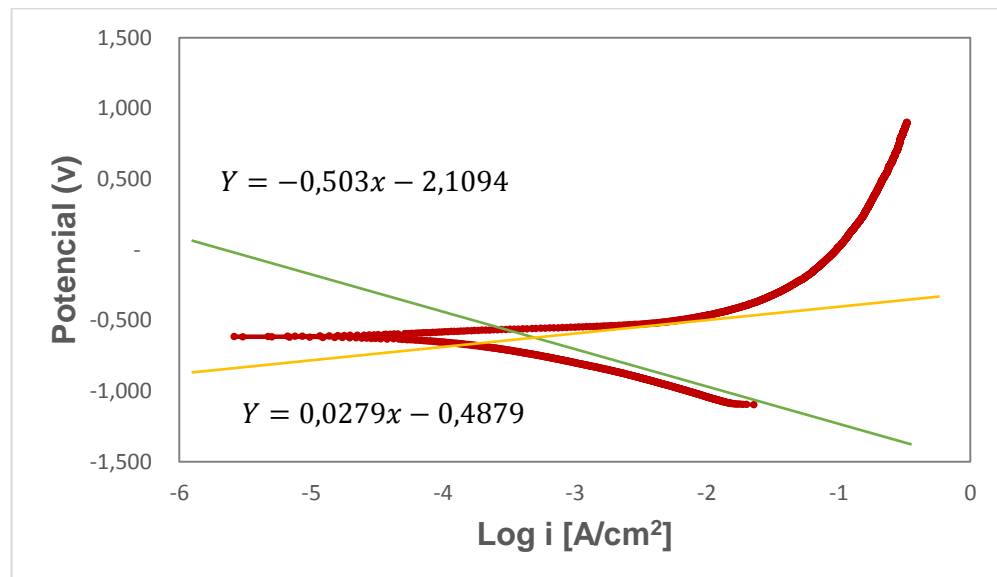


Tabla B-1. Potencial de corrosión a 2500 rpm – 5000ppm

	Potencial [V]	Log(i) [A/cm ²]
E_{corr}	-0,5724	-3,05424

Inicialmente se ubica el potencial de corrosión mediante la gráfica, seguidamente para realizar el cálculo de las pendiente de Tafel se tomó un valor de 50 mV arriba del potencial de corrosión, ubicándose en la zona catódica. En este nuevo potencial se tomaron 10 puntos continuos arriba y abajo y se realizó una regresión lineal en ese intervalo. De esta forma se obtuvo la ecuación de la recta catódica.

$$E(V) = -0,503\text{Log}(I_c) - 2,1094$$

Posterior a esto se tomaron 6 puntos aleatorios entre el potencial de corrosión y el nuevo potencial 50 mV arriba y mediante el uso de la ecuación de la recta se obtuvieron valores de densidad de corriente catódica. Para luego calcular la densidad de corriente anódica, se aplicó la siguiente ecuación.

$$I_{app} = I_c - I_a$$

Tabla B-2. Datos obtenidos para el cálculo de pendiente anódica en el sistema 2500 rpm – 5000 ppm.

E (V)	Log (Ic)	Ic (A/cm ²)	I _{app} (A/cm ²)	Ia (A/cm ²)	Log (Ia)
- 0,591	-3,0180914	0,0009592	0,0007709	0,00018830	-3,7251528
- 0,587	-3,0260437	0,0009417	0,0006671	0,00027469	-3,5611496
- 0,584	-3,0320079	0,0009289	0,0005703	0,00035865	-3,4453299
- 0,581	-3,0377733	0,0009167	0,0004589	0,00045780	-3,3393254
- 0,577	-3,0461232	0,0008992	0,0002812	0,00061804	-3,2089817
- 0,574	-3,0518886	0,0008873	0,0001151	0,00077228	-3,1122232

Por último se grafican los datos obtenidos de densidad de corriente anódica vs el potencial de corrosión, se realiza una regresión lineal y se obtiene la ecuación de la recta anódica.

$$E(V) = 0,0279 \text{Log}(I_a) - 0,4879$$

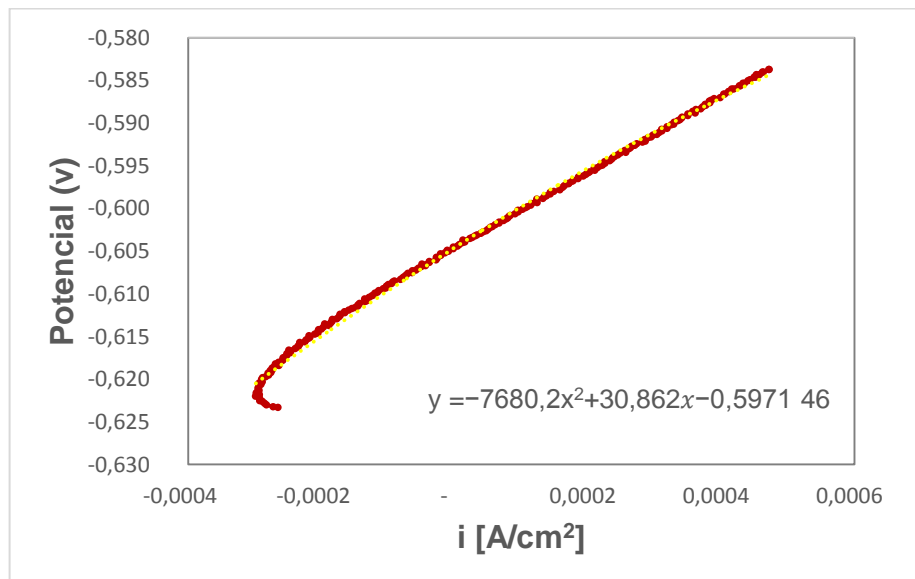
Tabla B-3. Valor de las pendientes anódicas y catódicas.

Ba	Bc
0,0297	0,503

Cálculo de velocidad de corrosión a partir de la curva de resistencia a la polarización lineal.

Para determinar la velocidad de corrosión se debe determinar el valor de la pendiente de la recta tangente a la curva en $i = 0$

FIGURA B-2. Curva de resistencia a la polarización lineal en el sistema 2500 rpm – 5000 ppm.



Primero se ajusta un polinomio de segundo grado a la curva, este polinomio se deriva para luego calcular el límite de la derivada cuando $x \rightarrow 0$. Esto con el fin de encontrar la pendiente de la recta tangente a la curva en $x = 0$. Dicha pendiente representa el valor de la resistencia a la polarización lineal.

$$y = -7680,2x^2 + 30,862x - 0,5971$$

$$\frac{\partial y}{\partial x} = -15360,4x + 30,862$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial y}{\partial x} = 30,862$$

$$Rp = 30,862$$

Se calcula el valor de la densidad de corriente de corrosión a partir del valor de resistencia a la polarización y las pendientes de las rectas anódicas y catódicas de la curva de Polarización Potenciodinámica. Por último se calcula la velocidad de corrosión.

$$B = \frac{ba * bc}{2,3(ba + bc)} \quad B = \frac{0,0279 * 0,503}{2,3(0,0279 + 0,503)} \quad B = 0,0114929$$

$$I_{corr} = \frac{B}{Rp} \quad I_{corr} = \frac{0,0114929}{30,862} \quad I_{corr} = 372,398 \left[\frac{mA}{cm^2} \right]$$

$$CR(mpy) = \frac{K * I_{corr} * EW}{\rho}$$

El procedimiento para medir la Resistencia a la Polarización se rige por la norma ASTM G-59.

TABLA B-4. Datos para calcular la velocidad de corrosión en acero AISI SAE 4330.

K	ρ	EW
0,1288	7,75	26,682

$$CR = \frac{0,1288 * 372,398 * 26,682}{7,75}$$

$$CR(mpy) = 165,135$$

ANEXO C. Curvas adicionales correspondientes a la curva de resistencia a la polarización lineal y curvas de Polarización Potenciodinámica.

Figura C-1. Curvas de resistencia a la polarización lineal obtenidas a 5000 ppm, variando la velocidad de rotación.

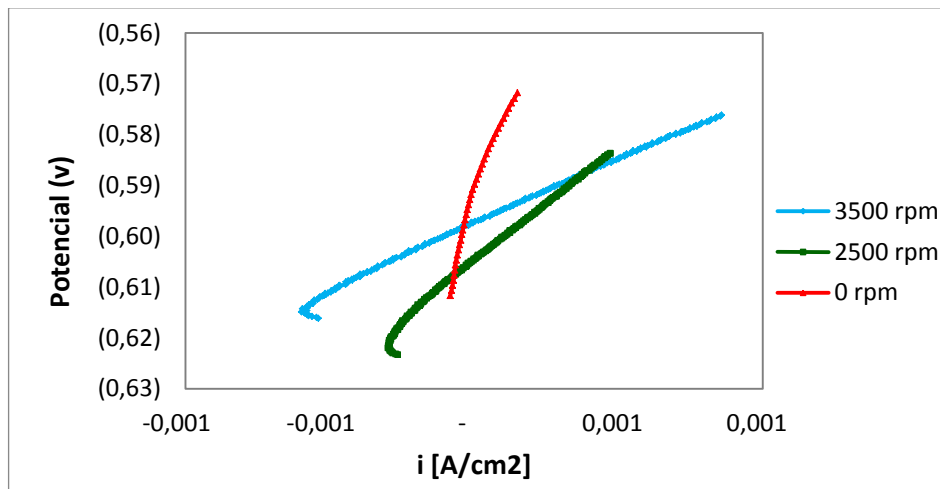


Figura C-2. Curvas de polarización potenciodinámica obtenida a 5000 ppm variando la velocidad de rotación.

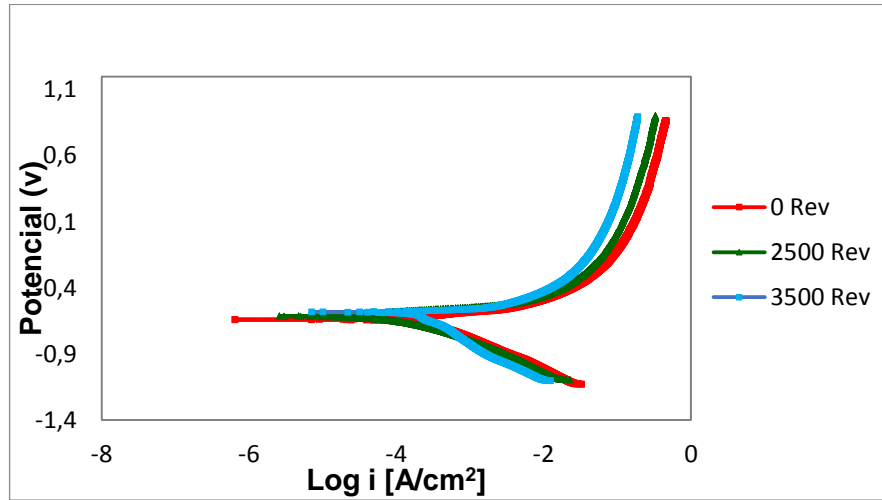


Figura C-3. Curvas de resistencia a la polarización lineal obtenidas a 10000 ppm, variando la velocidad de rotación.

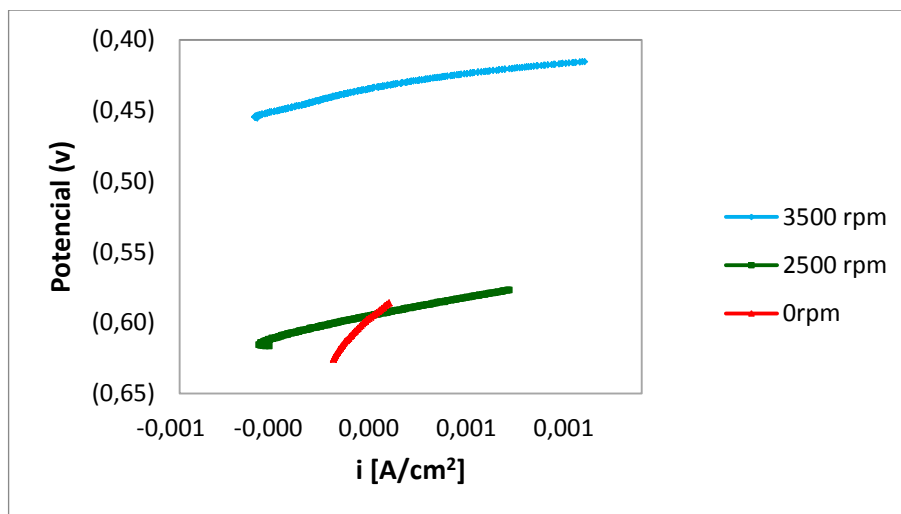


Figura C-4. Curvas de polarización potenciodinámica obtenida a 10000 ppm variando la velocidad de rotación.

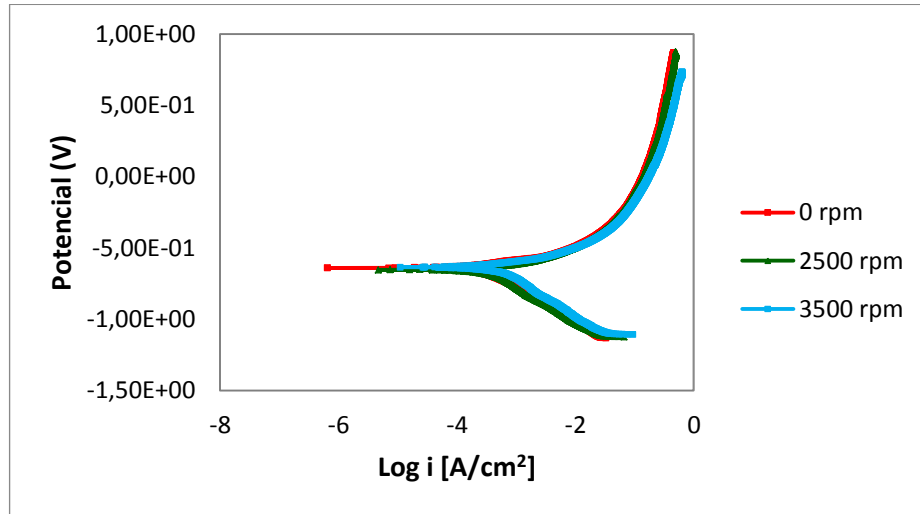


Figura C-5. Curvas de resistencia a la polarización lineal obtenidas a 0 rpm, variando la concentración de NaCl.

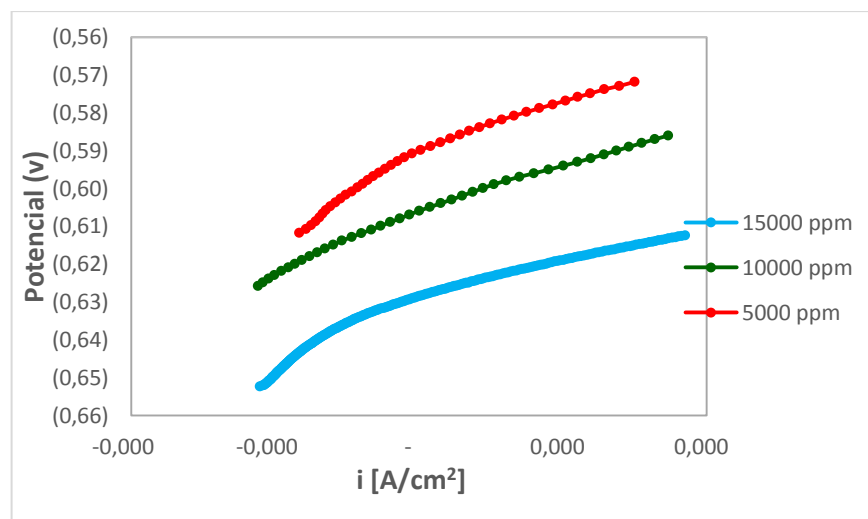


Figura C-6. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas a 0 rpm, variando la concentración de NaCl.

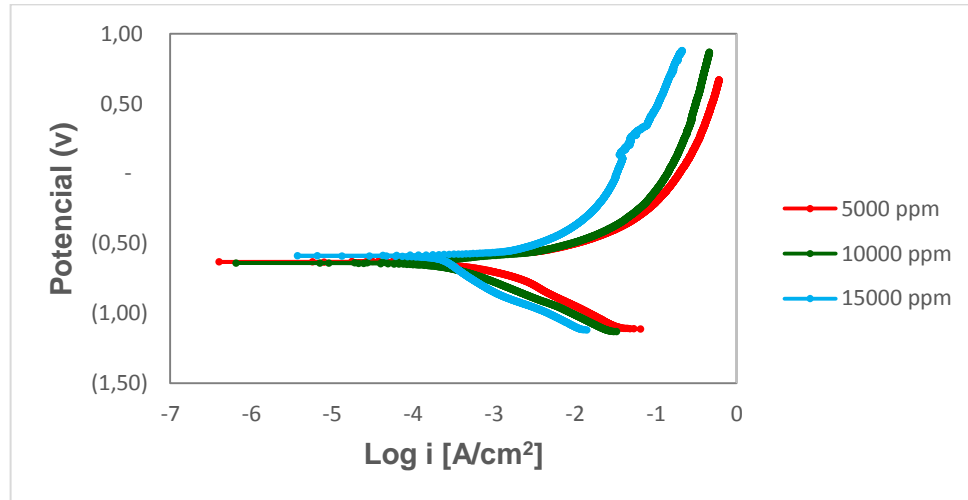


Figura C-7. Curvas de resistencia a la polarización lineal obtenidas a 2500 rpm, variando la concentración de NaCl.

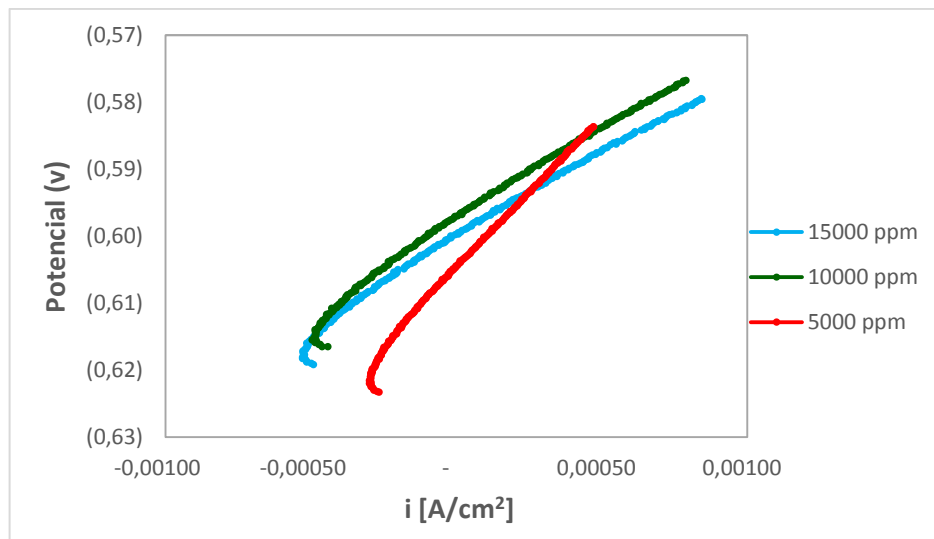
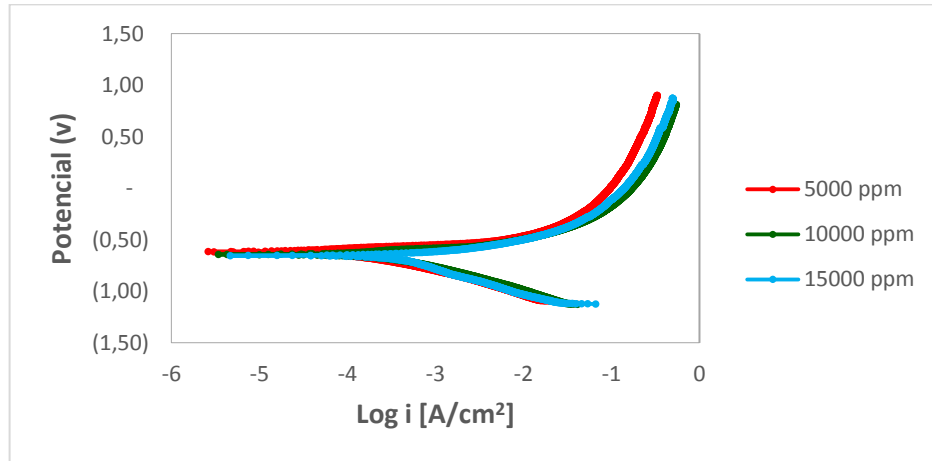
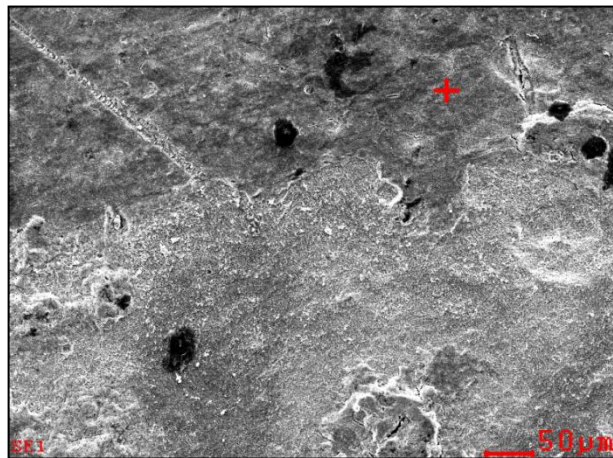


Figura C-8. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas a 2500 rpm, variando la concentración de NaCl.



ANEXO D. Análisis de caracterización

Figura D-1. Micrografía superficial del acero AISI SAE 4330 mediante SEM a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm.



Fuente: Universidad industrial de Santander, Km. 2 Vía al Refugio Sede UIS-Guatiguará, Edificio de Investigaciones.

Figura D-2. Espectro EDS de la superficial del acero AISI SAE 4330 a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm.

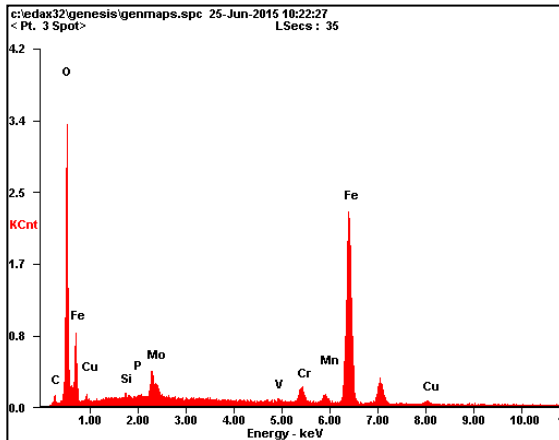
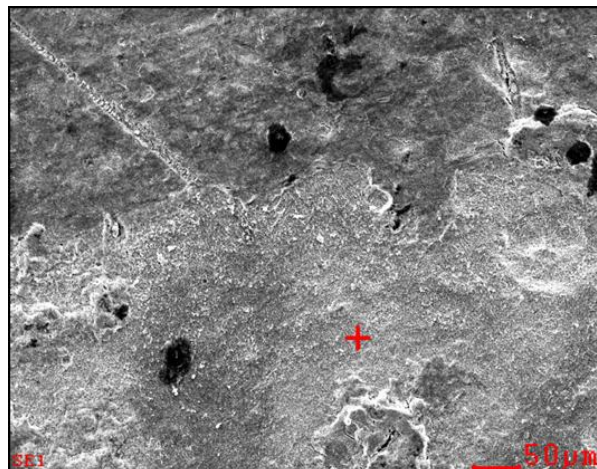


Tabla D-1. Análisis elemental mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS) a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
C	02.79	07.27
O	28.07	54.89
Si	00.29	00.33
P	00.24	00.24
MoL	04.99	01.63
V	00.48	00.29
Cr	03.08	01.85
Mn	01.97	01.12
Fe	55.79	31.25
Cu	02.30	01.13
Matrix	Correction	ZAF

Figura D-3. Micrografía superficial del acero AISI SAE 4330 mediante SEM a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm.



Fuente: Universidad industrial de Santander, Km. 2 Vía al Refugio Sede UIS-Guatiguará, Edificio de Investigaciones.

Figura D-4. Espectro EDS de la superficial del acero AISI SAE 4330 a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm.

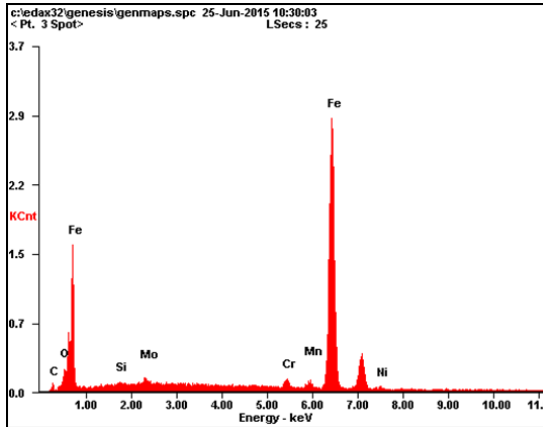
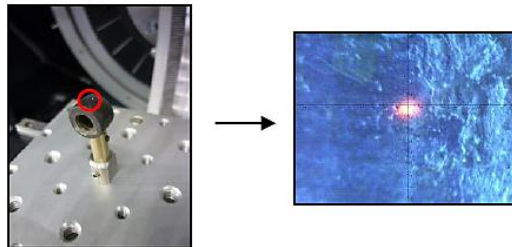


Tabla D-2. Análisis elemental mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS) a condiciones de 2500 rpm – 10000 ppm.

Element	Wt%	At%
C	02.28	09.25
O	02.49	07.60
Si	00.55	00.95
MoL	01.45	00.74
Cr	01.45	01.36
Mn	01.51	01.34
Fe	89.02	77.72
Ni	01.25	01.04
Matrix	Correction	ZAF

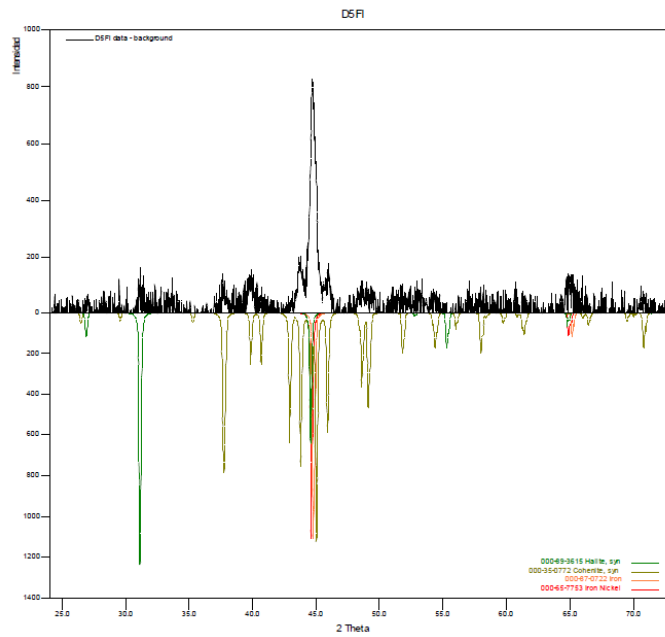
Figura D-5. Fases cristalinas presentes a condiciones de 0 rpm – 5000 ppm.



	FASE	NOMBRE
Cristalinos	Fe _{10.8} Ni	α-Hierro Níquel
	Fe	Hierro
	Fe ₃ C	Cohenita
	Na Cl	Halita

Fuente: Universidad industrial de Santander, Km. 2 Vía al Refugio Sede UIS-Guatiguará, Edificio de Investigaciones.

Figura D-6. Espectro de difracción de rayos X a condiciones de 0 rpm – 5000 ppm.



Fuente: Universidad industrial de Santander, Km. 2 Vía al Refugio Sede UIS-Guatiguará, Edificio de Investigaciones.

ANEXO E. Análisis de varianza

En la siguiente representación se presenta la influencia de cada una de las variables independientes usadas en esta investigación.

Figura E-1. Gráfica de efectos principales para la velocidad de corrosión.

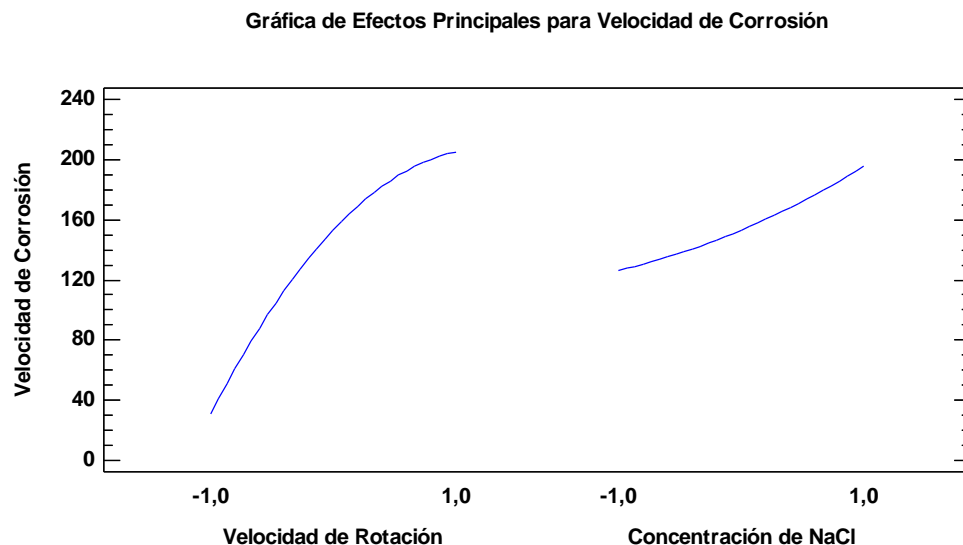


Tabla E-1. Análisis de varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Velocidad de Rotación	90814,1	1	90814,1	511,90	0,0000
B:Concentración de NaCl	14250,6	1	14250,6	80,33	0,0000
AA	4957,57	1	4957,57	27,94	0,0003
AB	3744,59	1	3744,59	21,11	0,0008
BB	247,59	1	247,59	1,40	0,2624
bloques	0,226689	1	0,226689	0,00	0,9721
Error total	1951,45	11	177,405		
Total (corr.)	115966,	17			

La tabla de análisis de varianza particiona la variabilidad de Velocidad de Corrosión en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 4 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla E-2. Coeficiente de regresión para Velocidad de Corrosión.

COEFICIENTE	ESTIMADO
Constante	153,045
A:Velocidad de Rotación	86,9933
B:Concentración de NaCl	34,4608
AA	-35,205
AB	21,635
BB	7,8675

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Velocidad de Corrosión} = 153,045 + 86,9933 \cdot \text{Velocidad de Rotación} + 34,4608 \cdot \text{Concentración de NaCl} - 35,205 \cdot \text{Velocidad de Rotación}^2 + 21,635 \cdot \text{Velocidad de Rotación} \cdot \text{Concentración de NaCl} + 7,8675 \cdot \text{Concentración de NaCl}^2$$

En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales.