

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR LODO DE
PERFORACIÓN EN UN ACERO AISI 4330, POR MEDIO DE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS EN ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO**

VLADIMIR ELLES MACÍAS

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

2011

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR LODO DE
PERFORACIÓN EN UN ACERO AISI 4330, POR MEDIO DE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS EN ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO**

VLADIMIR ELLES MACÍAS

**Tesis de Grado, presentada como requisito para optar el título de Ingeniero
Metalúrgico**

Director

Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

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

2011

Dedicatoria

A la memoria de gran padre (Prisciliano Elles Hernández), a quien dedico este gran triunfo, siempre inculcaste un gran deseo de estudio, te quiero mucho viejo.

A mi madre María Macías, gracias por tu fe inquebrantable y el deseo de superación de tu hijo, siempre llevare presente que por ti soy ahora Ingeniero.

A mi hermana Madeleine Elles Macías, tu sacrificio fue primordial, siempre conté con tu apoyo, gracias made!

A Ricardo Mier Umaña, un gran amigo, siempre recordare tus grandes consejos y palabras oportunas.

A Cecilia Matos y Luis Alfonso Pérez, de ustedes aprendí el significado de una familia y de ser excelentes padres, gracias por hacerme parte de su familia, los quiero.

A Natalia Ballesteros, José Chaparro, Pablo Arteaga, Álvaro Matute, Mauricio Duran, Martin Padilla, Daniel Navarro, Miguel Hortua, Yenni Saucedo, digo con mucho cariño y alegría, cuento con verdaderos amigos.

A Adriana Lucia Pachón, aprendí contigo el significado de la confianza, y puedo decir que eres una gran mujer, te quiero mucho.

Vladimir Elles Macías

Agradecimientos

A nuestro director PhD, Darío Yesid Peña Ballesteros, por su colaboración y confianza para desarrollar este proyecto.

A Custodio Vásquez, por dar su guía y conocimientos en el desarrollo de esta investigación.

Al grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, por brindar los servicios y asesoría.

A Ph D. Luis Emilio Forero Gómez (MacGyver) tu ejemplo como investigador fue siempre digno de imitar, es un orgullo decir que fui su alumno.

A los profesores, Gustavo Neira, Afraino Cardona, Orlando Gómez, Jaime Gonzales, Walter Pardavé, Hugo Estupiñan, gracias por transmitir todo ese gran conocimiento, muchas gracias.

A Jhon Torres (el cuñado) gracias viejo por ayudarme en todas las dudas, y a todos mis compañeros de universidad, los recordaré con mucho aprecio.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1 OBJETIVOS	17
1.1 OBJETIVO GENERAL	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2 MARCO TEÓRICO	18
2.1 GENERALIDADES	18
2.2 OXÍGENO DISUELTO	19
2.3 TEMPERATURA	20
2.4 pH	20
2.5 DIÓXIDO DE CARBONO	20
2.6 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)	21
2.7 MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CORROSIÓN	22
2.7.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	22
2.7.2 Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)	23
2.7.3 Técnica de Extrapolación Tafel	24
2.8 FUNCIONES DE LOS LODOS DE PERFORACIÓN	26
2.9 ESTADO DEL ARTE	28
3 METODOLOGÍA	30
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	30
3.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS	30
3.3 FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS	30
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS	31
3.5 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LAS PRUEBAS DE LABORATORIO	32
3.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	33
3.7 DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.8 CONDICIONES DE TRABAJO Y MONTAJE	36

4. RESULTADOS	37
4.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA	37
4.2 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN	42
4.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN	45
4.4 CIRCUITO EQUIVALENTE	46
5 ANÁLISIS DE RESULTADOS	47
5.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA	47
5.2 EFECTO DE LA VELOCIDAD	48
5.3 DIAGRAMAS DE POURBAIX	50
5.4 CIRCUITO EQUIVALENTE	52
5.5 ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES EN SEM	53
5.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	54
6 CONCLUSIONES	57
7 RECOMENDACIONES	58
8 BIBLIOGRAFÍA	59
9 ANEXOS	63

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Determinación de Rp en un gráfico E Vs I	23
Figura 2. Determinación de las pendientes en una curva Tafel	25
Figura 3. Determinación de la Icor	26
Figura 4. Eje de rotación con la probeta	31
Figura 5. Microestructura del acero 4330, realizada a 1400x	32
Figura 6. Montaje para realización de las pruebas en ECR	33
Figura 7. Potenciostato	33
Figura 8. Curvas de LPR para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a velocidad de rotación de 1000 rpm a 30-60°C	37
Figura 9. Curvas de LPR para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a velocidad de rotación de 3000 rpm a 30-60°C	38
Figura 10. Curva de LPR para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una velocidad de rotación 2000 rpm – 45 °C	38
Figura 11. Curvas de Tafel para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a velocidad de rotación de 1000 rpm a 30-60°C.	39
Figura 12. Curvas Tafel para un acero AISI 4330 en lodo de perforación a una velocidad de rotación de 3000 rpm a 30-60°C.	40
Figura 13. Curvas de Tafel para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una velocidad de rotación 2000 rpm – 45 °C.	40
Figura 14. Curvas de Nyquist para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una velocidad de rotación de 1000 rpm a 30-60°C.	41
Figura 15. Curvas Nyquist para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una velocidad de rotación de 3000 rpm a 30-60°C.	41
Figura 16. Curva de Nyquist para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una velocidad de rotación 2000 rpm – 45 °C.	42
Figura 17. Curvas de LPR para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 30°C y velocidades de rotación de 1000-3000 rpm.	42

Figura 18. Curvas de LPR para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 60°C y velocidades de rotación de 1000-3000 rpm.	43
Figura 19. Curvas de Tafel para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 30°C y velocidades de rotación de 1000-3000 rpm.	43
Figura 20. Curvas de Tafel para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 60°C y velocidades de rotación de 1000-3000 rpm.	43
Figura 21. Curvas de Nyquist para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 30°C y velocidades de rotación 1000-3000 rpm.	43
Figura 22. Curvas de Nyquist para un Acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 60°C y velocidades de rotación 1000-3000 rpm.	45
Figura 23. Circuito equivalente	46
Figura 24. Diagrama de Potencial vs pH a 30-60°C para 1000 rpm	50
Figura 25. Diagrama de Potencial vs pH a 30-60°C para 3000 rpm	51
Figura 26. Diagrama de Potencial vs pH a 30°C para 1000-3000 rpm	51
Figura 27. Diagrama de Potencial vs pH a 60°C para 1000-3000 rpm	52
Figura 28. Imagen de presencia de precipitado de Fe_2O_3 a 3000 rpm -60°C	53
Figura 29. Imagen de presencia de SiO_2 y Al_2O_3 , a 3000 rpm -60°C	53
Figura 30. Diagrama de Pareto	55
Figura 31. Diagrama de Efectos Principales	55

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición del Acero	31
Tabla 2. Variables Utilizadas	34
Tabla 3. Modelo estadístico de pruebas preliminares	34
Tabla 4. Diseño de Experimentos	35
Tabla 5. Orden de las pruebas Experimentales	35
Tabla 6. Condiciones de Trabajo	36
Tabla 7. Datos Obtenidos mediante la técnica de Extrapolación Tafel	45
Tabla 8. Valores de Circuito Equivalente para cada velocidad de rotación y temperatura	46
Tabla 9. Análisis de Variancia para Resistencia a la Polarización (ANOVA)	56
Tabla 10. Diagrama de efectos de interacción	56

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
ANEXO A. Extrapolación Tafel	64
ANEXO B. Simulación de los circuitos EIE.	66
ANEXO C. Datos para el análisis de SEM	71

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR LODO DE PERFORACIÓN EN UN ACERO AISI 4330, POR MEDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO*

AUTOR: ELLES MACÍAS Vladimir.**

PALABRAS CLAVES: Lodos de perforación, temperatura, velocidad de rotación, acero AISI 4330, velocidad de corrosión, resistencia a la polarización, técnicas Electroquímicas, análisis estadístico.

Los lodos de perforación son de suma importancia en la industria del petróleo, estos se pueden encontrar en forma base aceite o base agua, Los lodos de perforación base aceite son mejores para las operaciones de perforación ya que estos son menos corrosivos, pero por problemas de costo y a la contaminación que produce se han convertido poco atractivos para la industria de perforación. Los base agua son más económicos pero presentan una alta corrosividad, por la presencia de gases disueltos como CO₂, O₂, llevando a la falla del material y generando pérdidas económicas.

Este estudio se realizó la evaluación de la velocidad de corrosión de un acero AISI 4330, el cual se determinó por medio de técnicas electroquímicas de extrapolación de Tafel y Espectroscopia de impedancia electroquímica, estas técnicas se realizaron a temperaturas de 30, 45 y 60°C y velocidades de rotación de 1000, 2000, 3000 rpm. Se encontró que la variable más influyente en el proceso de corrosión es la velocidad, debido a un aumento de la densidad de corriente, incrementando la velocidad de corrosión. De la misma forma para el análisis estadístico en función de la resistencia a la polarización, se analizó que el diagrama de efectos principales determinó una disminución de la resistencia a la polarización al incrementar la velocidad.

*Proyecto de Grado.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director. Ph.D PEÑA

BALLESTEROS, Darío Yesid.

ABSTRAC

TITLE: CORROSION RATE DETERMINATION FOR DRILLING MUD IN A AISI 4330 STEEL, BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES IN A ROTATING CYLINDER ELECTRODE.

AUTHOR: ELLES MACÍAS, Vladimir*

Key Words: Drilling muds, temperature, EIS, AISI 4330 steel, corrosion rate, polarization resistance.

The drilling muds are very important in the petroleum industry, these can be found in a water or oil base. The oil-based drilling muds are best for drilling operations as they are less corrosive, but its cost and environmental problems have become unattractive to the drilling industry. The water-based are less expensive but have high corrosivity due to presence of dissolved gases such as CO₂, O₂, leading to material failure and generating economic losses.

Present study evaluated the corrosion rate of steel AISI 4330, which was determined by using of electrochemical techniques such as Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy, these techniques were performed at temperature of 30, 45 and 60 °C, and rotation speed of 1000, 2000 and 3000 rpm. It was found that the most influential variable in the process of corrosion was the rotation, due to it increased current density, therefore increasing the rate of corrosion. In the same way, for statistical analysis based on the polarization resistance, the main effects plot determined a decrease in the polarization resistance when the rotation was increased.

* Degree Work.

** Physical Chemistry Faculty of Engineering. School of Metallurgical Engineering. Director. Ph.D. PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid.

INTRODUCCIÓN

En las operaciones de perforación se utilizan lodos que tiene como función la eliminación de recortes de perforación, el enfriamiento, la limpieza y la lubricación de la broca y de las sargas de perforación, como también mantener la estabilidad del agujero y evitar algún escape de gas o crudo. Cabe resaltar que el éxito de la perforación depende del rendimiento del lodo que se hace circular. Dentro de las propiedades que se esperan de los lodos están la de no causar desgaste excesivo en los equipos o corroerlos. Uno de los problemas que presentan los lodos es la variación de su composición a medida que se avanza en la perforación, por lo cual no se puede determinar un rendimiento continuo en la perforación

Los lodos de perforación base aceite son adecuados en operaciones de perforación, por cuanto son menos corrosivos, sin embargo debido a su costo, a la contaminación que produce y a las reglamentaciones ambientales, se han formado menos atractivos para la industria de perforación. Los lodos de perforación base agua son los más baratos disponibles y sus propiedades pueden ser más fácilmente mantenidas y controladas, como por ejemplo en la variación de pH.

Un problema que se genera mediante la utilización de lodos base agua es su alta corrosividad, debido a que estos presentan una alta fracción de agua que entra en contacto con la sarga de perforación y los equipos de superficie. Cuando la sarga de perforación entra en contacto con el lodo, los gases disueltos en éste (oxígeno, dióxido de carbono), producen problemas graves de corrosión llevando a la falla del material y pérdidas económicas.

Los efectos de la corrosión sobre instalaciones y equipos industriales produce anualmente pérdidas que llegan a cifras muy importantes: en los países industrializados se han valorado en un 3% del PBI. Este porcentaje puede tomarse sobre la valoración equivalente de la industria petrolera y del gas, para llegar a una cuantificación aproximada de sus efectos económicos.

De todas las fallas que ocurren en las operaciones de la industria del gas y del petróleo la más importante es la corrosión en un 33% de los casos, tal y como puede constatarse en un trabajo realizado por Kermany y Harrop de la BP. [1].

En la presente tesis se determinó la velocidad de corrosión en un acero AISI 4340 expuso a lodos de perforación, a diferentes velocidades y temperaturas de trabajo, mediante técnicas electroquímicas Tafel y EIS en Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR). Se determinó que al aumentar la velocidad de rotación se incrementaron los valores de corrosión, y además la combinación de estas variables influyó en el proceso de corrosión.

Además se realizó un análisis estadístico en función de la resistencia a la polarización (RP), determinando un modelo matemático con un 95% de efectividad.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinación de la velocidad de corrosión por lodo de perforación en un acero AISI 4330, por medio de técnicas electroquímicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Calcular la velocidad de corrosión del acero en contacto con el lodo de perforación a diferentes velocidades de rotación, temperaturas, por medio de un ECR junto con Tafel, Resistencia a la Polarización Lineal, Espectroscopia de Impedancias Electroquímica (EIE).
- Determinar el daño causado por el lodo de perforación a las condiciones experimentales enunciadas.

2 MARCO TEÓRICO

Las principales funciones de los fluidos de perforación incluyen suministrar la presión hidrostática para evitar que los fluidos de las formaciones entren al recinto del pozo; mantener la sarta limpia durante la perforación; acarrear el ripio y mantenerlo en suspensión cuando se detiene la operación, y cuando el conjunto de perforación se mete y saca del pozo. El fluido de perforación usado en una tarea particular se escoge para evitar daños a la formación productora y limitar la corrosión.

Para los lodos base agua el más básico comienza con agua, luego se incorporan al agua arcillas y otros productos químicos para crear una mezcla homogénea. La arcilla, que se conoce como lutita en su forma de roca, es generalmente una combinación de arcillas nativas que se disuelven en el fluido mientras se perfora, o tipos específicos de arcillas que son procesadas y se venden como aditivos para el sistema de lodo de base de agua. La más común es la bentonita, que a menudo en el campo petrolero se denomina 'gel', probablemente porque mientras el fluido es bombeado puede ser muy delgado y de flujo libre (como la leche achocolatada), pero cuando se interrumpe el bombeo el fluido estático forma una estructura 'gel' que resiste el flujo. Al aplicar una fuerza adecuada de bombeo para 'romper el gel' se reanuda el flujo y el fluido retorna a su estado previo de 'flujo libre'. Muchos otros productos químicos se agregan a un sistema de lodo de base de agua para conseguir varios efectos, que incluyen: control de la viscosidad, estabilidad de las arcillas, mejoramiento de la tasa de penetración, enfriamiento y

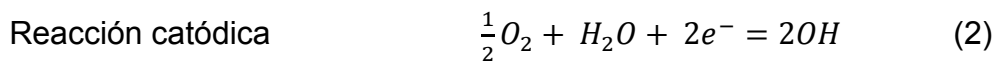
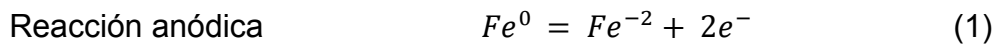
2.1 GENERALIDADES

La mayoría de los metales existentes en la naturaleza son minerales de óxidos estables, carbonatos y sulfuros [2]. La corrosión es la forma natural como los

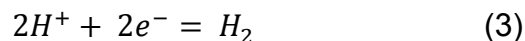
metales procesados, tales como hierro, cobre, cinc, etc., retornan a su estado nativo, como compuestos químicos o minerales. La corrosión es un fenómeno electroquímico que comprende tres etapas principales:

- Ocurre una pérdida de parte del metal llamada área anódica (ánodo). En caso de la corrosión del hierro, éste entra al electrolito en forma oxidada de ión Fe^{+2}
- Como resultado de la formación de Fe^{+2} , se liberan dos electrones que fluyen a través del metal al área catódica (cátodo)
- El oxígeno presente en el agua se mueve hacia el cátodo y completa el circuito eléctrico usando los dos electrones que fluyen al cátodo, para formar OH^- en la superficie del metal.

Las reacciones que ocurren son:



En ausencia de oxígeno, los iones H^+ reaccionan en el cátodo en lugar del oxígeno y completan el circuito eléctrico. [3]



2.2 OXÍGENO DISUELTO

A temperaturas elevadas existe la presencia de oxígeno disuelto los lodos de perforación. En sistemas donde el medio es saturado por oxígeno la velocidad de

corrosión inicial alta y se reduce con la formación de una película de óxido que actúa como barrera en la difusión de oxígeno, pero debido que la velocidad a la cual circula el lodo es alta que erosiona la capa de óxido formada, facilitando el suministro de oxígeno al metal como consecuencia aumentando el deterioro del metal. Además la presencia de gases como dióxido de carbono (CO_2) favorece la corrosión. [4]

2.3 TEMPERATURA

A altas temperaturas se espera un incremento de la velocidad de corrosión por aceleración de las reacciones anódicas y catódicas [5]. sin embargo las velocidades de precipitación se incrementan y en consecuencia las películas protectoras se forman con mayor facilidad, disminuyendo la velocidad de corrosión. Según Borne a temperaturas menores de 60°C se forma una capa de corrosión (FeCO_3) no permeable, y a temperaturas mayores de 60°C , se hace permeable.

2.4 pH

En la mayoría de los casos la corrosión de un acero al carbono se incrementa cuando el pH decrece. En el momento que la presión parcial de CO_2 aumenta, el pH descenderá y aumentara la corrosión consecutivamente.

2.5 DIÓXIDO DE CARBONO

El efecto del dióxido de carbono en la velocidad de corrosión se ve afectada por el pH del medio, la presión del sistema y la temperatura. A medida que disminuye el pH, los bicarbonatos se convierten en ácido carbónico y aumenta la corrosión [6].

2.6 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)

El sistema de prueba ECR es compacto, relativamente económico, y controlado fácilmente. Provee un flujo estable y reproducible en volúmenes de fluido relativamente pequeños. Opera en régimen turbulento sobre un amplio rango de números de Reynolds, bajo condiciones hidrodinámicas controladas y conocidas. Los experimentos requieren pequeñas cantidades de fluido, y se pueden hacer simultáneamente mediciones electroquímicas y gravimétricas. Es esencial que el electrodo de trabajo pueda ser rotado, tanto a altas como bajas velocidades, y que esta última variable pueda ser medida y mantenida constante.

Un cilindro rotatorio causa turbulencia del fluido debido al arrastre de la superficie. La extensión dependerá de la geometría exacta, particularmente el grado de desviación. El flujo laminar ocurre a bajas velocidades de rotación, por ejemplo, 10 r.p.m., y el número de Reynolds crítico (Re) es de aproximadamente 200 [7] [8].

En este equipo se desarrollan 3 regímenes de flujo:

1. A bajas velocidades rotacionales el flujo es laminar y tangencial.
2. Sobre un valor crítico de $Ta = f(Re, d_o, d_i)$, continua el régimen laminar, pero se desarrollan los vórtices de Taylor dando un movimiento radial y axial.
3. Sobre un valor crítico de Re , se desarrolla la turbulencia total.

En el ensayo de cilindro rotatorio, una muestra del material metálico de forma cilíndrica es rotada a una velocidad controlada en el medio corrosivo bajo investigación. La transición de flujo laminar a turbulento ocurre a muy bajas velocidades de rotación, y las condiciones hidrodinámicas definidas matemáticamente son producidas a través de la superficie del electrodo.

2.7 MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CORROSIÓN

2.7.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

El método de impedancia es una técnica transitoria o pseudoestacionaria que proporciona información amplia del fenómeno corrosivo, sin el requisito de que el sistema alcance el estado estacionario. Esto permite deducir la constitución de la red de elementos resistivos y capacitivos que condicionan el comportamiento de la superficie del electrodo, y entre éstos, el valor de la resistencia de transferencia de carga (R_p).

Algunos de los procesos que se desarrollan en la interfase son: reacciones electroquímicas, adsorción de productos, transporte de materia por difusión, etc, por lo que esta técnica permite evaluar películas de inhibidores y recubrimientos. La EIE, es usada para determinar las propiedades fundamentales de la formación de películas de corrosión [9]. Los barridos de frecuencia más utilizados en esta técnica son de 100.000 a 0.001Hz, con un potencial aplicado de corriente alterna de 10 mV.

Usando la relación de Stern-Geary, las velocidades de corrosión se pueden calcular de la resistencia a la polarización (R_p) que es igual al límite de frecuencia cero de la parte real del diagrama de impedancia del electrodo medido en el potencial de corrosión (E_{corr}), luego la reacción de oxidación del metal y la reducción simultánea de una especie electroactiva es controlada por la transferencia de carga:

$$I_{COR} = \frac{B}{R_p} \quad (4)$$

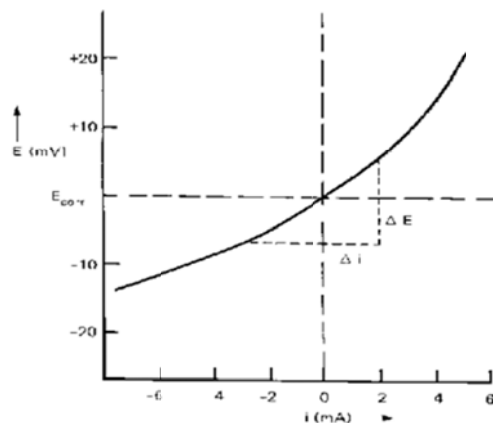
Donde B es una constante.

Bajo estas condiciones cinéticas específicas, R_p es igual a la resistencia a la transferencia, y el diagrama de impedancia del electrodo es un semicírculo centrado en el eje real. Los circuitos eléctricos equivalentes combinando resistencia y capacitancias pueden ser usados para calcular las características de diagramas de impedancia. La resistencia del electrolito se determina a altas frecuencias en la intersección del diagrama de impedancia y el eje real. El valor de C_{dl} es determinado por la relación $C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_c R}$ donde f_c es la frecuencia del ápice del arco a alta frecuencia, y R es su radio [10].

2.7.2 Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) [11]

Esta técnica se utiliza para medir la Resistencia de Polarización (R_p), que se define como la resistencia de un espécimen a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. La velocidad de corrosión está relacionada directamente con la R_p y se puede calcular de ella. En un experimento de Resistencia de Polarización, se obtienen los datos variando un rango de ± 20 mV alrededor del E_{corr} . Un barrido típico inicia a -20 mV vs. E_{corr} y termina a $+20$ mV vs. E_{corr} . La velocidad de barrido típica es de 0.1 mV/seg. Se gráfica el potencial aplicado vs la corriente medida, ver figura 1

Figura 1. Determinación de R_p en un gráfico E Vs I



La aplicación más útil de la medición de R_p está en el cálculo de la velocidad de corrosión. La R_p se determina calculando la pendiente de la región lineal de la curva. Se puede observar que la pendiente tiene unidades de resistencia, por ello el nombre de Resistencia de polarización. La siguiente fórmula muestra la relación entre el valor de R_p , las pendientes de Tafel, y la velocidad de corrosión.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2.303 i_{cor}(b_a + b_c)} \quad (5)$$

Donde:

R_p : $\Delta E/\Delta i$ es la pendiente de la región lineal,

ΔE : diferencia de potenciales en volts (V),

Δi : se expresa en microamperes (μA),

b_a : pendiente de Tafel anódica (V/década),

b_c : pendiente de Tafel catódica (V/década),

2.30: logaritmo natural de diez,

i_{corr} : corriente de corrosión (μA).

El valor de R_p ayuda a estimar la vida útil de un material para resistir la corrosión. Puesto que la R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, es fácil clasificar un número de materiales de acuerdo a sus valores de R_p . Asumiendo que todas las muestras tienen la misma área de superficie, los materiales con la R_p más alta, presentan la más alta resistencia a la corrosión [12].

2.7.3 Técnica de extrapolación Tafel [13] [14].

Se fundamenta en la teoría de potencial mixto, la cual establece que la reacción anódica (oxidación) como catódica (reducción) se lleven a cabo simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total es igual a la diferencia de las

densidades de corriente de las dos reacciones y esto se puede expresar como la siguiente ecuación:

$$I_{apl} : i_c - i_a \quad (6)$$

Donde:

I_{apl} : densidad total de corriente

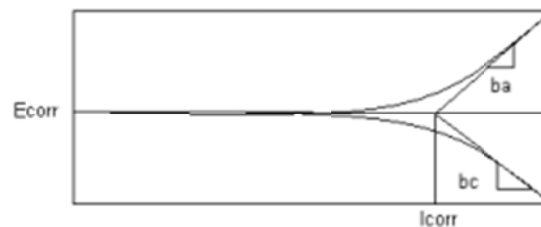
i_a : densidad de corriente anódica

i_c : densidad de corriente catódica

Esta técnica se utiliza para medir la corriente de corrosión (i_{corr}) de tal forma que se pueda calcular la velocidad de corrosión. Una curva de Tafel puede proporcionar directamente la i_{corr} o la pendiente de Tafel (b_a y b_c). Las pendientes de Tafel son empleadas con el valor de R_p para calcular i_{corr} .

Se puede generar una curva de polarización iniciando el barrido en el E_{corr} y variándolo ya sea desde ± 300 mV. La velocidad de barrido típicamente es de 0.1 mV/seg. Por lo tanto, la curva resultante es una gráfica del potencial aplicado vs el logaritmo de la corriente medida, ver figura 2.

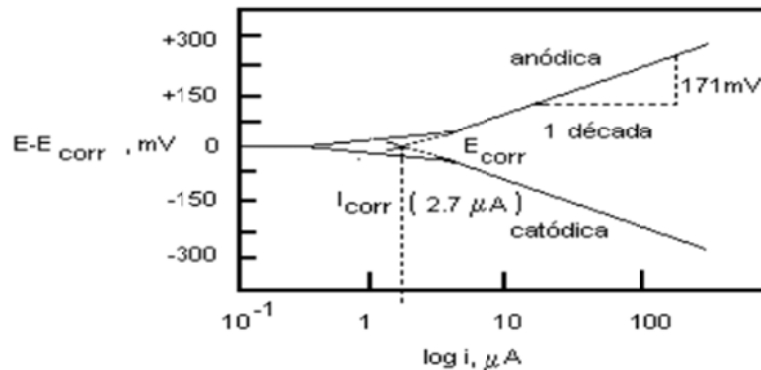
Figura 2. Determinación de las pendientes en una curva Tafel



Una forma de determinar i_{corr} es trazar una línea recta a lo largo de la porción lineal de la curva anódica o catódica y extrapolarlas a través de E_{corr} . Bajo condiciones ideales, la curva de Tafel debe ser lineal sobre algún rango de potenciales. Para la curva catódica, esto ocurre entre -50mV y -250mV vs. E_{corr} . Para una curva anódica, esto ocurre entre +50mV y +250mV vs. E_{corr} . Si se extrapola el mejor ajuste da una línea recta a través de E_{corr} , el punto de intersección en E_{corr} proporciona el valor de i_{corr} . La pendiente de la línea recta

que se ajusta a los datos de Tafel se llama pendiente de Tafel (B). Se puede determinar una pendiente de Tafel anódica (B_a) de un ajuste de la región lineal anódica y una constante de Tafel catódica (B_c) de un ajuste de la región lineal catódica, ver figura 3

Figura 3. Determinación de la I_{corr}



2.8 FUNCIONES DE LOS LODOS DE PERFORACIÓN

- **Evacuar los recortes de perforación:** La remoción de los recortes (limpieza del pozo) depende del tamaño, forma y densidad de los recortes, unidos a la velocidad de penetración (ROP); de la rotación de la columna de perforación; y de la viscosidad, densidad y velocidad anular del fluido de perforación.
- **Controlar las presiones de la formación:** A medida que la presión de la formación aumenta, se aumenta la densidad del fluido de perforación para equilibrar las presiones y mantener la estabilidad de las paredes. Esto impide además, que los fluidos de formación fluyan hacia el pozo.
- **Suspender y descargar los recortes:** Los recortes de perforación que se sedimentan durante condiciones estáticas pueden causar puentes y rellenos, los

cuales, por su parte, pueden producir el atascamiento de la tubería o la pérdida de circulación.

- **Obturar las formaciones permeables:** Los sistemas de fluido de perforación deben estar diseñados para depositar sobre la formación una delgada superficie de baja permeabilidad con el fin de limitar la invasión de filtrado. Esto mejora la estabilidad del pozo y evita numerosos problemas de perforación.
- **Mantener la estabilidad del pozo:** La estabilidad del pozo constituye un equilibrio complejo de factores mecánicos (presión y esfuerzo) y químicos. La composición química y las propiedades del lodo deben combinarse para proporcionar un pozo estable hasta que se pueda introducir y cementar la tubería de revestimiento.
- **Minimizar daños a la formación:** La protección del yacimiento contra daños que podrían perjudicar la producción es muy importante. Cualquier reducción de la porosidad o permeabilidad natural de una formación productiva es considerada como daño a la formación. Estos daños pueden producirse como resultado de la obturación causada por el lodo o los sólidos de perforación, o de las interacciones químicas (lodo) y mecánicas (conjunto de perforación) con la formación.
- **Enfriar, lubricar y aliviar la columna de perforación:** La circulación del fluido de perforación enfría la barrena y el conjunto de perforación, alejando el calor de la fuente (fricción) y distribuyéndolo en todo el pozo. La circulación del fluido de perforación enfría la columna de perforación hasta temperaturas más bajas que la temperatura de fondo. Además de enfriar, el fluido de perforación lubrica la columna de perforación, reduciendo aún más el calor generado por fricción.

- **Controlar la corrosión:** Los componentes de la sarta de perforación y casings en contacto con el fluido de perforación están propensos a varias formas de corrosión. Los gases disueltos tales como el O₂, CO₂ y H₂S pueden causar graves problemas de corrosión, tanto en la superficie como en el fondo del pozo. En general, un pH bajo agrava la corrosión. Por lo tanto, una función importante del fluido de perforación es mantener la corrosión a un nivel aceptable.
- **Facilitar la Cementación y completación:** El fluido de perforación debe producir un pozo dentro del cual la tubería de revestimiento pueda ser introducida y cementada eficazmente, y que no dificulte las operaciones de completación. La cementación es crítica para el aislamiento eficaz de la zona y la completación exitosa del pozo. Durante la introducción de la tubería de revestimiento, el lodo debe permanecer fluido y minimizar el suabeo y pistoneo, de manera que no se produzca ninguna pérdida de circulación inducida. [15]

2.9 ESTADO DEL ARTE

En 1999 **COBO E.O, SUAREZ BALDO R.A, BESSONE J.B** “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 con concentraciones de NaCl, encontrando que la solución salina penetra por los poros generados en la superficie de las capas, resultando corrosión en el acero y un desprendimiento de las capas debido a las fuerzas de fricción generadas.[16]

En 1999, **TOMOE Y, M. SHIMIZU M, AND Y. NAGAE Y** “Unusual Corrosion of a Drill Pipe in Newly Developed Drilling Mud During Deep Drilling” estudiaron el mecanismo de corrosión por los efectos cambiados de oxígeno disuelto y dióxido de carbono presente por la degradación térmica de los lodos sintéticos para temperaturas superiores a 180°C, encontrando daños de corrosión generados por

una celda de aireación diferencial causada por la acumulación de minerales de arcilla en los sitios anódicos. [17]

En 2003 **ANGUIÑO R , KEITELMAN A**, “Análisis de falla en columna de perforación” evaluaron la velocidad de corrosión en un acero con diferentes pH, con condiciones aireadas, desaireadas y diferentes atmosferas de presión, determinando variaciones de velocidad de corrosión y daño encontrado por la presencia de HCl en los lodos.[18]

En 2011 **SARHAN KADHIM F**, “**Investigation of Carbon Steel Corrosion in Water Base Drilling Mud**” estudió la corrosión de un acero de 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. [19]

SURAJUDEN S. O, “Corrosivity of Water-Base Drilling Fluids in Deep Hot Wells” [Tesis de Maestria], Dhaharan, Saudi Arabia: KING FAHD UNIVERSITY OF PETROLEUM & MINERALS. Faculty of the college of graduate studies; 1994, [4]

FARZAMA. M, BAGHERYA P. “Corrosion Study of Steel API 5A, 5L and AISI 1080, 1020 in Drill-mud Environment of Iranian Hydrocarbon Fields”, estudiaron mediante pruebas potenciodinamicas la velocidad de corrosión en aceros API A5, API 5L y AISI 1020, realizando variaciones en la composición de los lodos, encontrando comportamientos de picado en los aceros debido a la disminución del pH en los lodos. [20]

3 METODOLOGÍA

En este proyecto de grado se determinó la velocidad de corrosión para un acero AISI 4330, expuestas a lodos de perforación tomados a profundidades comprendidas entre 1000, 2000, 3000 pies respectivamente, a temperaturas de 30, 45 y 60 grados Celsius.

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta fase del proyecto se buscó información que condujera a un buen desarrollo de las pruebas, basándose en artículos, tesis y bases de datos relacionados en trabajos ya realizados, como así la interpretación de graficas y circuitos que llevarán a la mejor interpretación de resultados.

3.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS

Se utilizaron lodos del campo de producción la Cira Infantas, suministrado por la empresa de Perforación Helmerich & Payne, Inc, y el acero por la empresa Material Xperts Ltda.

3.3. FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS

Se fabricaron probetas con el acero AISI-SAE 4330, a partir de un Shock Absorber, que normalmente se ubica por encima del taladro de perforación. Ver figura 4.

Figura 4. Eje de Rotación con la probeta



Fuente: El autor

Dimensiones de la Probeta

Diámetro Externo: 12 mm

Diámetro Interno: 6 mm

Altura: 8 mm

Área superficial de trabajo: 3 cm²

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS

La composición del acero la suministró la empresa Material Xpert Ltda, la cual se puede observar en la tabla 1

Tabla 1. Composición del Acero

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	0.034	0.061

Fuente: Material Xpert Ltda.

La superficie fue pulida según norma ASTM E03, hasta 0.05 micras, realizando ataque con Nital al 2%, se observa la microestructura de martensita revenida debido al tratamiento térmico de temple y revenido. Además de unos pequeños precipitados de sulfuro de manganeso, los cuales están en los niveles permisibles por la norma ASTM E45, ver figura 5.

Figura 5. Microestructura del acero 4330, realizada a 1400x



Fuente: Material Xpert Ltda.

3.5 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LAS PRUEBAS DE LABORATORIO

Las pruebas electroquímicas se realizaron mediante Potenciostato/Galvanostato ACM GILL, usado para la medición de las pruebas electroquímicas. El montaje se observa en las figuras 6 y 7.

Figura 6. Montaje para realización de las pruebas en ECR



Fuente: El Autor

Figura 7. Potenciostato



Fuente: El Autor

3.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En la realización del diseño de experimentos se tomó las variables que se podían controlar en este sistema como fue la velocidad de rotación del electrodo y la temperatura respectiva de cada lodo tomado a las profundidades descritas en la siguiente tabla. Ver tabla 2

Tabla 2. Variables Utilizadas

Variable	Temperatura °C	Velocidad de Rotación rpm
Niveles	30	1000
	45	2000
	60	3000

Fuente: El Autor

Se estableció mediante un modelo estadístico de 2^n , donde n es el número de variables, y 2 el número de niveles, dando un total de 2^2 , se hizo dos repeticiones al medio, dando como un total de 6 pruebas. Se estableció que el punto mínimo sería (-1,0), y (1,0) como punto máximo, donde se estableció como (3000, 60); (1000, 30) como los puntos máximos y mínimos respectivamente. Ver tabla 3, 4, y 5

Tabla 3. Modelo estadístico de pruebas preliminares

Screening Design Attributes				
Design class: Screening				
Design name: Factorial 2^2				
File name: <Untitled>				
Base Design				
Number of experimental factors: 2				
Number of blocks: 1				
Number of responses: 1				
Number of runs: 5, including 1 centerpoints per block				
Error degrees of freedom: 1				
Randomized: Yes				
<i>Factors</i>	<i>Low</i>	<i>High</i>	<i>Units</i>	<i>Continuous</i>
Temperatura	30	60	°C	Yes
Velocidad de Rotación	1000	3000	rpm	Yes
<i>Responses</i>	<i>Units</i>			
R a la Polarización	Ohm*cm2			

Fuente: El autor

Tabla 4: Diseños de Experimentos

	BLOCK	Temperatura	Velocidad de	R a la
		°C	rpm	Ohm*cm ²
1	1	60.0	1000.0	
2	1	30.0	1000.0	
3	1	45.0	2000.0	
4	1	30.0	3000.0	
5	1	60.0	3000.0	

Fuente: El autor

Tabla 5. Orden de las pruebas Experimentales

Número de prueba	Block	Velocidad de Rotación (rpm)	Temperatura °C
1	1	1000	30
2	1	1000	60
3	1	3000	30
4	1	3000	60
5	1	2000	45

Fuente: El autor

3.7 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La preparación de las probetas se llevó a cabo mediante la aplicación de la norma ASTM G1-90. Las probetas de acero AISI-SAE 4330 se entregaron desde su maquinado con un pulimento con papel de carburo de silicio número 600. Se realizó desengrasado en etanol y un posterior secado con chorro de aire caliente seco.

3.8 CONDICIONES DE TRABAJO Y MONTAJE

Se buscó los mejores parámetros de trabajo para obtener los mejores resultados en la aplicación de las técnicas electroquímicas para cada en ensayo correspondiente.

Tabla 6. Condiciones de Trabajo

TÉCNICA	PARÁMETROS
Resistencia de a la Polarizacion LPR	Potencial inicial -20 mV Potencial Final 20 mV
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS	Frecuencia Inicial 30.000 Hz Frecuencia Final 0.005 Hz Amplitud 20 mV
Extrapolación de TAFEL	Potencial Inicial -250 mV Potencial Final 250 mV Ciclos: 0.5

Fuente: El autor

Se realizó el montaje teniéndose precaución en la ubicación del luggin con el electrodo de trabajo, para obtener registros adecuados y además que aun introducido el lodo este no dejaría la observación del electrodo de trabajo. Se precalentó el lodo a la temperatura deseada de trabajo y se estabilizó mediante una OPC la cual buscaba tener un potencial constante en función del tiempo.

Los ensayos se realizaron en este orden: primero, se dejó estabilizar el potencial de corrosión, y luego se corrió la prueba de Resistencia a la Polarización, seguido de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y finalmente la prueba de Extrapolación Tafel. Posteriormente se realizó análisis de las superficies de las probetas mediante SEM después de la realización de los ensayos y con los resultados obtenidos de Resistencia a la Polarización se realizó un análisis estadístico para determinar la variable mas influyen en el proceso.

4 RESULTADOS

A continuación se presentan los ensayos realizados en el electrodo de cilindro Rotatorio realizados a diferentes temperaturas y velocidades de rotación. En ellos se compararon resultados, tomando una velocidad de rotación igual para ensayos realizados a diferentes temperaturas, para así poder determinar la influencia de la temperatura. Posteriormente se mantuvo constante la temperatura variando la velocidad de rotación, para establecer su influencia en las velocidades de corrosión.

4.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

En las gráficas 8, 9 y 10 de R_p se puede observar los valores de R_p calculados a diferentes temperaturas y velocidades de rotación, en las cuales se realizó una regresión lineal para determinar la pendiente correspondiente a la R_p .

Figura 8. Curvas de LPR para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a velocidad de rotación de 1000 rpm a 30-60°C.

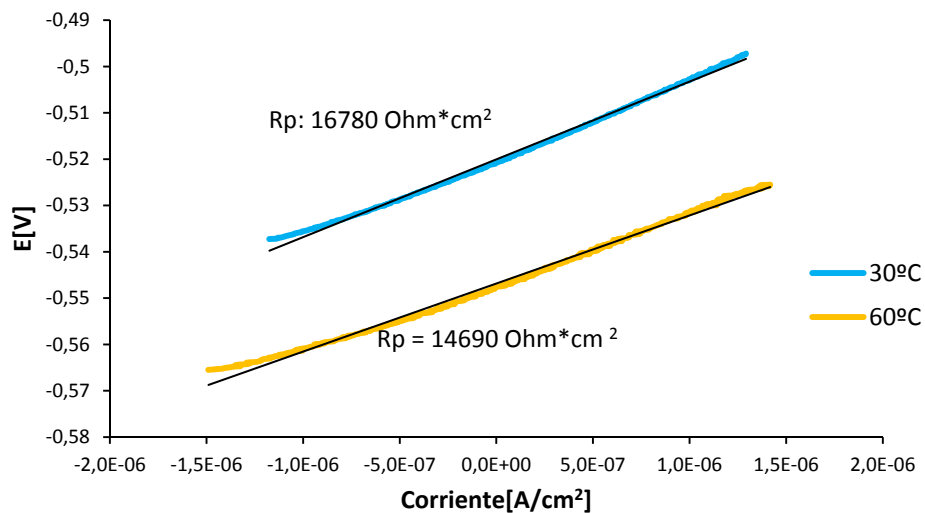


Figura 9. Curvas de LPR para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a velocidad de rotación de 3000 rpm a 30-60°C.

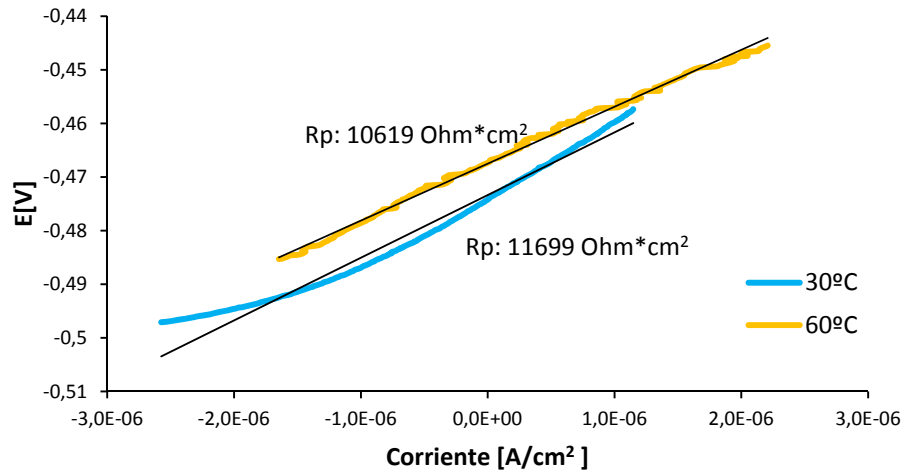
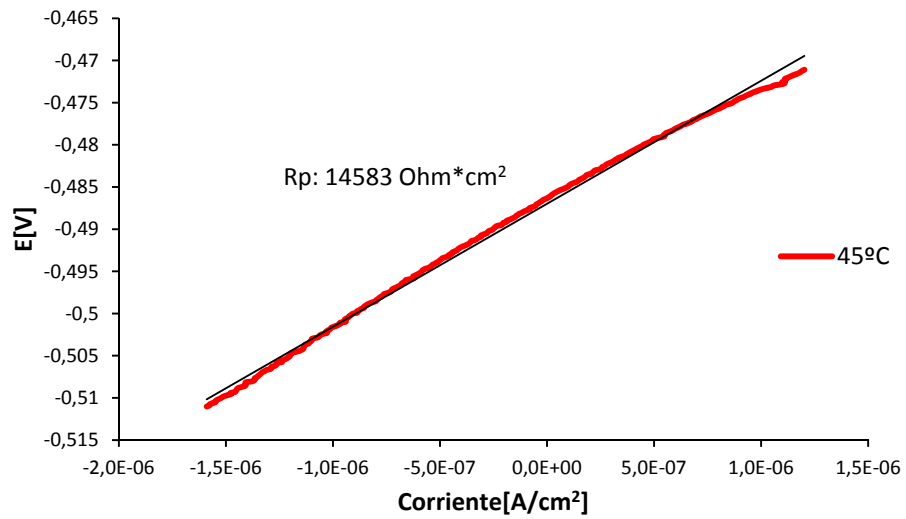


Figura 10. Curva de LPR para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una velocidad de rotación 2000 rpm – 45 °C.



Para determinar gráficamente la influencia que existe debido al cambio de temperatura en las pruebas, se muestra a continuación las graficas Tafel (ver figuras 11, 12 y 13), donde al incrementarse la temperatura existe un aumento de la densidad de corriente y un desplazamiento de la gráfica hacia la derecha, lo que implica una mayor degradación del material.

Debido a ello varios investigadores han determinado que existe una variación de efectos como son [21]:

- a) Incremento en la velocidad de reacción química
- b) Disminución de la solubilidad de los gases en el agua
- c) Disminución de la viscosidad de la solución
- d) Incremento en el coeficiente de difusión de las especies reaccionantes

Figura 11. Curvas de Tafel para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a velocidad de rotación de 1000 rpm a 30-60°C.

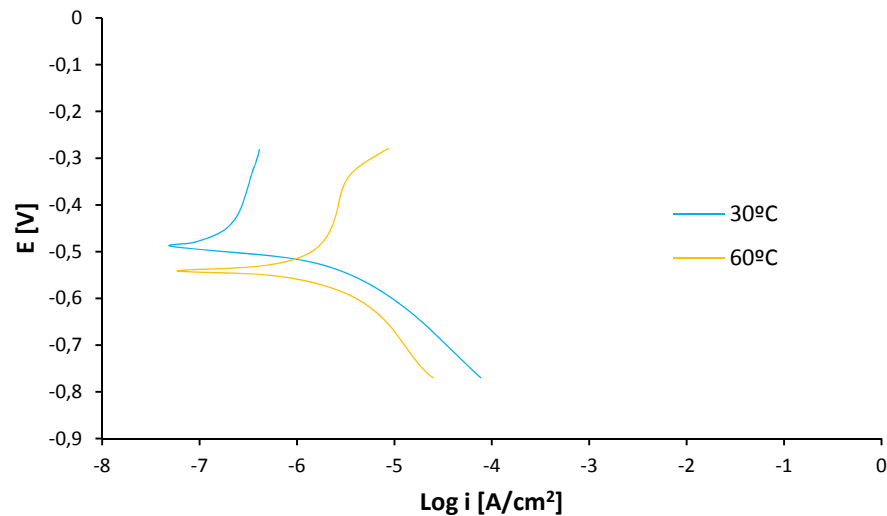


Figura 12. Curvas Tafel para un acero AISI 4330 en lodo de perforación a una velocidad de rotación de 3000 rpm a 30-60°C.

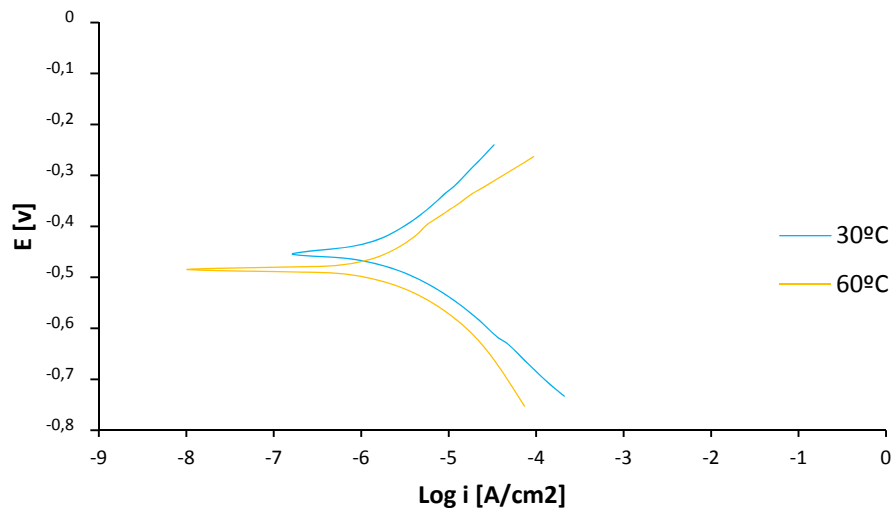
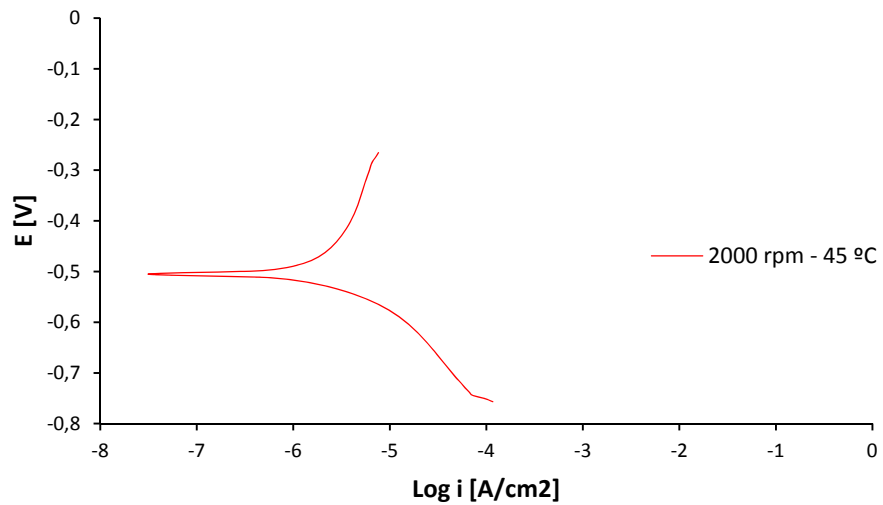


Figura 13. Curvas de Tafel para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una velocidad de rotación 2000 rpm – 45 °C.



A continuación se presentan los diagramas obtenidos con la técnica EIS, los que se realizaron bajo las mismas condiciones de los ensayos de las pruebas Tafel, que fueron, a diferentes temperaturas y velocidades de rotación. A partir de las graficas de Nyquist, ver figuras 14, 15 y 16, se puede concluir que cuando existe un aumento de temperatura hay una disminución de la resistencia a la polarización, y se confirma la hipótesis cinética, de que existe un aumento de corrosión por esta variable física.

Figura 14. Curvas de Nyquist para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una velocidad de rotación de 1000 rpm a 30-60°C.

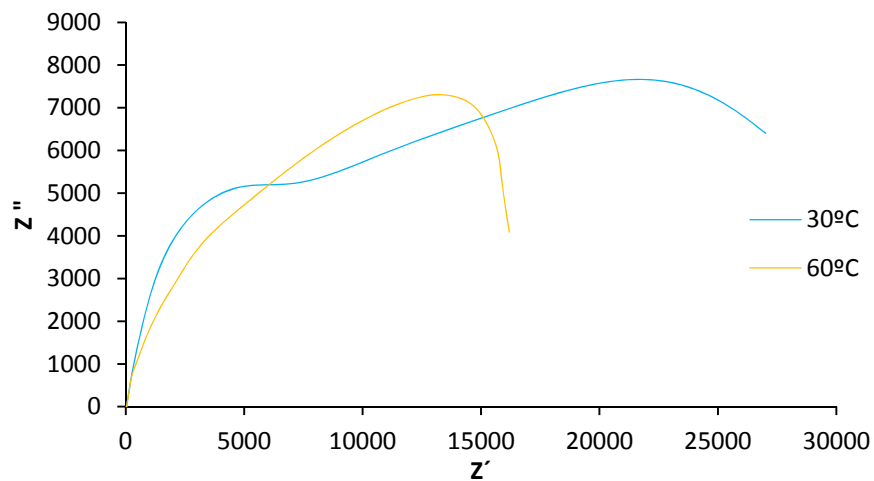


Figura 15. Curvas Nyquist para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una velocidad de rotación de 3000 rpm a 30-60°C.

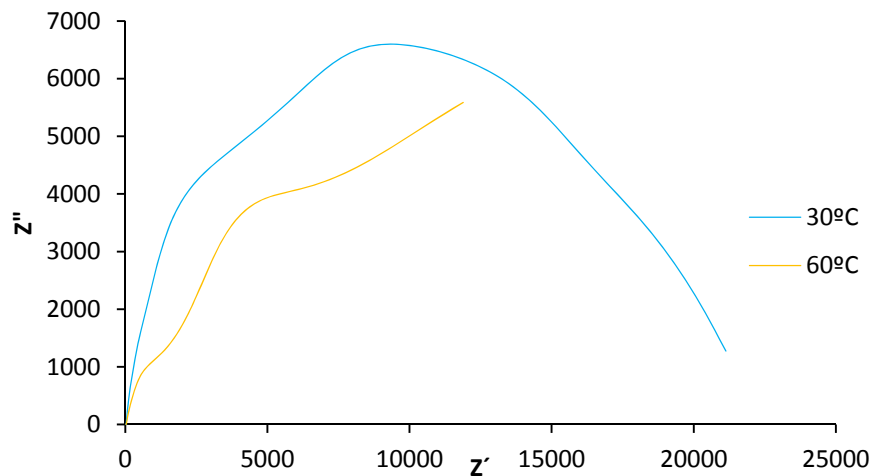
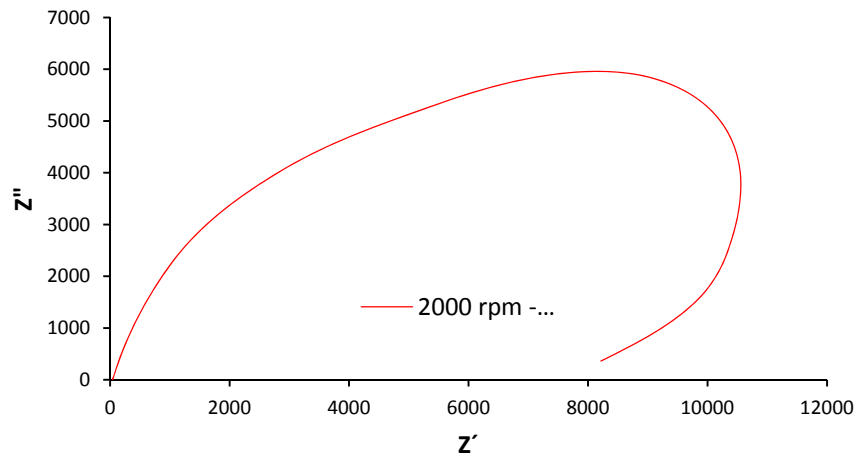


Figura 16. Curva de Nyquist para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una velocidad de rotación 2000 rpm – 45 °C.



4.2 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN

Se determinó la resistencia a la polarización mediante una regresión lineal teniendo en cuenta la velocidad de rotación, como se realizó anteriormente para las pruebas realizadas a diferentes temperaturas.

Figura 17. Curvas de LPR para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 30°C y velocidades de rotación de 1000-3000 rpm.

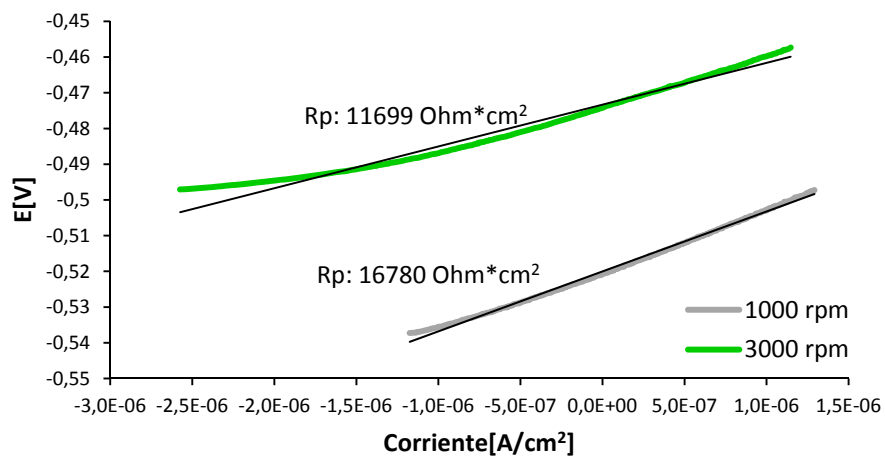
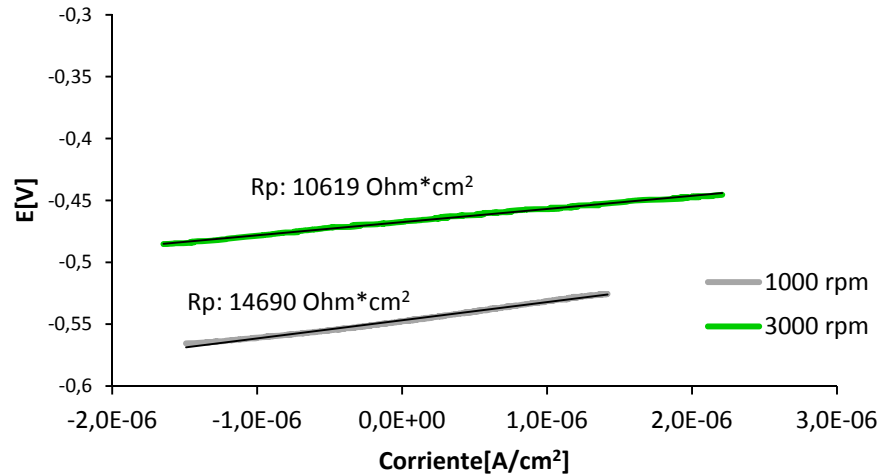


Figura 18. Curvas de LPR para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 60°C y velocidades de rotación de 1000-3000 rpm.



Se observa que en las curvas Tafel, (ver figuras 19 y 20), para velocidad de rotación de 1000-3000 rpm, el comportamiento es similar al descrito anteriormente por la influencia de la temperatura, donde existió un aumento de la densidad de corriente y un desplazamiento de la gráfica hacia la derecha con el incremento de la velocidad de rotación.

Figura 19. Curvas de Tafel para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 30°C y velocidades de rotación de 1000-3000 rpm.

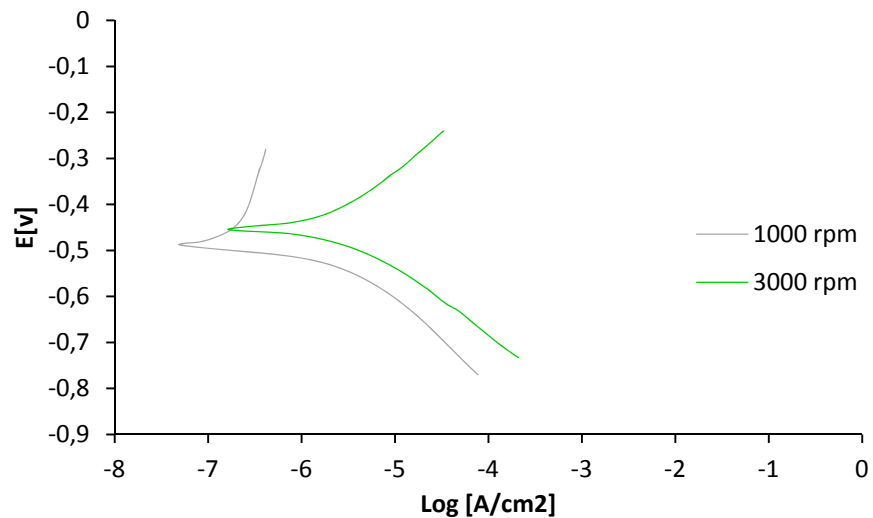
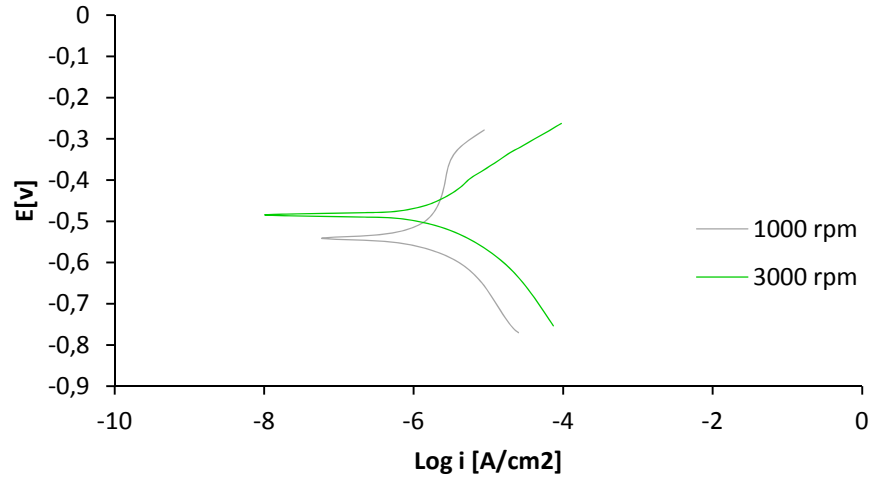


Figura 20. Curvas de Tafel para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 60°C y velocidades de rotación de 1000-3000 rpm.



En las figuras Nyquist obtenidas para estos ensayos (ver figura 21 y 22), en los sistemas estudiados se muestra que al aumento velocidad de rotación determina una disminución de la resistencia a la polarización, los cuales se muestran gráficamente, así:

Figura 21. Curvas de Nyquist para un acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 30°C y velocidades de rotación 1000-3000 rpm.

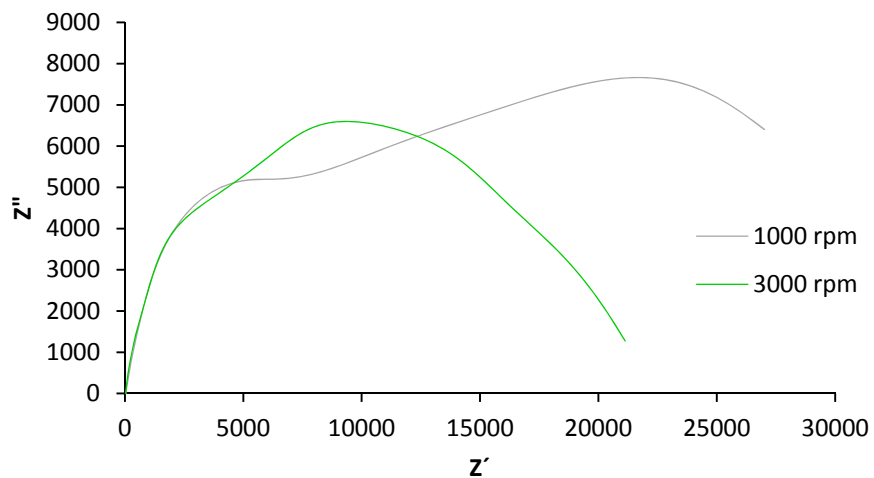
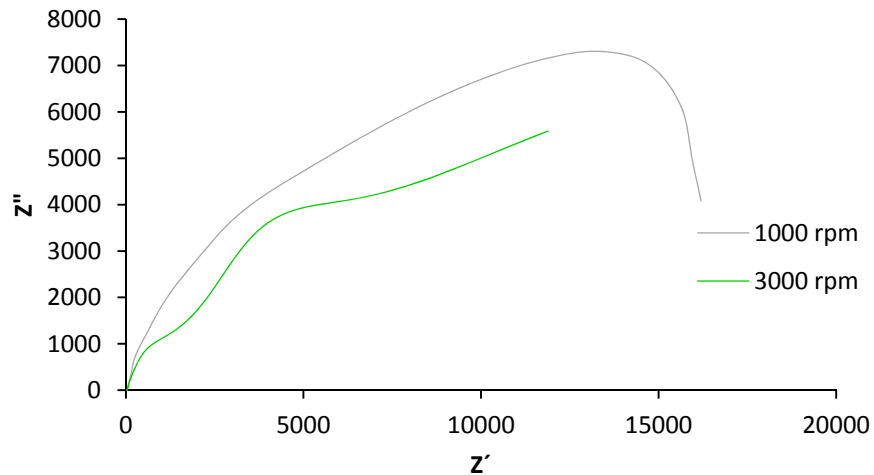


Figura 22. Curvas de Nyquist para un Acero AISI 4330, en lodo de perforación a una temperatura de 60°C y velocidades de rotación 1000-3000 rpm.



4.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN

En la siguiente tabla se presentan los valores de corrosión obtenidos mediante las realizaciones de las pruebas electroquímicas de Tafel en diferentes condiciones de trabajo, para tal efecto se tiene en cuenta los valores de pendientes anódicas y catódicas.

Tabla 7. Datos Obtenidos mediante la técnica de Extrapolación Tafel

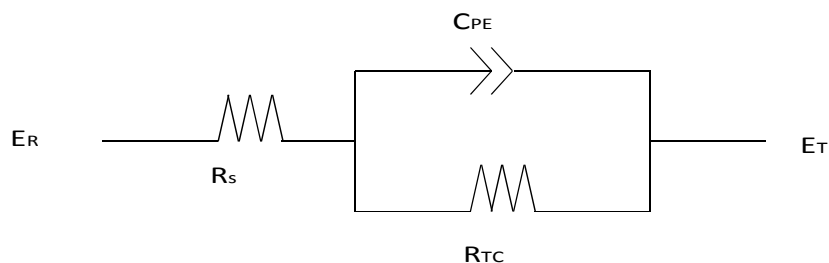
Prueba	I corr [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Bc [V/dec]	Ba [V/dec]	B	Vel Corr/ Mpy
1000-30	0.04465533	0,0663	0.0823	0.010205853	0.20703678
1000-60	0.10011531	0,0987	0,0628	0,016665192	0.46416748
3000-30	0.08960276	0,0697	0,0472	0,008495403	0.41542782
3000-60	0.0996921	0,0787	0,0434	0,013780112	0.46220532
2000-45	0.08811626	0,0981	0,0343	0,011035225	0.40853594

Fuente: El autor

4.4 CIRCUITO EQUIVALENTE

Con base en la bibliografía consultada se realizó un modelo de un circuito equivalente, en cual se asimila al proceso corrosión ocurrido a diferentes temperaturas y velocidades de rotación.

Figura 23. Circuito equivalente



Fuente: El Autor

De acuerdo con la bibliografía consultada se describe las partes de este circuito y sus valores correspondientes (ver tabla 8):

ET y ER son los electrodos de trabajo y referencia respectivamente.

Rs determina la resistencia a la solución.

RTC determina la resistencia a la transferencia de carga del proceso de oxidación.

CPE1 es la capacitancia de la doble capa.

Tabla 8. Valores de Circuito Equivalente para cada velocidad de rotación y temperatura.

Prueba (rpm- °C)	Rs (Ohm*cm ²)	CPE		R1 (Ohm*cm ²)
		CPE1-T	η	
1000-30	37.17	0.0001379	0.8317	21154
1000-60	33.31	0.00026581	0.8241	18487
3000-30	30.37	8.471E-05	0.8927	17590
3000-60	32.41	0.0003986	0.7941	11970
2000-45	41.68	4.831E-05	0.8563	12013

Fuente: El autor

5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

En las figuras 8, 9, 10, se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal, para la figura 8 se observa que con respecto a la temperatura aumenta de 30 a 60°C realizadas a 1000 rpm, hay una disminución de la Rp, llevando esto a que exista un deterioro del material y una velocidad de corrosión mayor.

Se esperaba que al momento de pasar de 1000 a 3000 rpm, y bajo las mismas condiciones de temperatura, existiera un comportamiento igual al ocurrido para la figura 8. Se observó que el potencial es casi contante y que la Rp son casi iguales, sí se observó aumento en la velocidad de corrosión para ambos casos, pero no hubo una diferencia entre ellas, lo cual puede ser originada por la formación de una posible película protectora bajo esas condiciones de trabajo, además por las características del acero y al lodo de perforación.

Para el análisis de la influencia de la temperatura que se presenta en las figuras 11,12 y 13, se determinó para la primera gráfica, que un incremento en la temperatura afecta el sistema, aumentando la cinética de corrosión, lo cual se confirma mediante el cálculo de la velocidad de corrosión de 0.2070 y 0.46 Mpy para las pruebas de 1000 rpm-30°C y 1000 rpm-60°C respectivamente. Además existió un desplazamiento de la prueba realizada a 1000 rpm-60°C hacia la derecha, por un aumento de la temperatura, lo que indica una un leve aumento en la degradación del material.

En las pruebas realizadas a 30 y 60°C a una velocidad constante de 3000 rpm, se obtuvieron valores de corrosión de 0.41 y 0.46 Mpy respectivamente, donde existió un comportamiento similar en las gráficas, determinándose que la temperatura no

fue influyente como se demostrará más adelante mediante un análisis estadístico. De la misma forma se calcularon los valores de corrosión para la prueba de 2000 rpm – 45°C el cual fue de 0,408 Myp.

El comportamiento de los diagramas de Nyquist, indica que la interfase entre el acero y el lodo presenta un comportamiento diferencial en función de la temperatura, donde se obtuvieron valores de impedancia mayores para 30°C; por otra parte la impedancia disminuyó al incrementarse la temperatura a 60°C y así mismo, para la prueba realizada a 2000 rpm-45°C, se obtuvo valores de impedancia menores, indicando una disminución de la resistencia a la polarización, y como consecuencia, ya anteriormente mencionada, un leve aumento de la corrosión, así mismo el comportamiento que tiene acercándose al cero del valor de la impedancia es posible que indique una adsorción de la capa hacia el seno del electrolito. [21]

Para la figura 14, en la prueba realizada a 30°C a 1000 rpm, se observa un doble domo, teniendo un comportamiento de un círculo no ideal, asumiendo que las superficie del óxido formado no es homogéneo. Para la prueba realizada a 60°C a 1000 rpm, se observa que al incrementar la temperatura el arco capacitivo tiende a decaer y alcanzar valores menores de impedancia.

5.2 EFECTO DE LA VELOCIDAD

Mediante el análisis realizado en la figura 17, se determinó la disminución de la resistencia a la polarización en función de la velocidad de rotación, la cual disminuyó considerablemente con un aumento de esta variable. Para la figura 18, los valores de resistencia a la polarización, se observó una diferencia y valores menores comparados con las otras pruebas, determinándose que para 60°C -3000 rpm, se presentó el mayor deterioro del electrodo de trabajo.

Para las pruebas realizadas con la técnica Tafel, estudios realizados han determinado que un aumento de velocidad del fluido puede aumentar las características de mayor agresividad a un fluido [22]. Debido a que las pendientes catódicas no tienen un comportamiento paralelo al eje del potencial se descarta la existencia de un control por difusión, otra característica es que las pendientes catódicas y anódicas tienen valores diferentes, lo cual descarta control mixto, por tal consideración se deduce que el control que predomina en el proceso es por transferencia de masa. Así mismo se determinó la velocidad de corrosión en función de la velocidad de rotación, para la figura 19 se observa un aumento de los valores de corrosión al incrementar la velocidad de 1000 a 3000 rpm, con valores de 0.207 y 0.41 Mpy respectivamente.

Los valores de velocidad de corrosión para las pruebas realizadas a 1000 y 3000 rpm a 60°C fueron de 0.46 y 0.462 Mpy respectivamente, en estas gráficas se describe un comportamiento similar con el efecto de la temperatura, teniendo un cambio solo en el potencial de corrosión donde la prueba a 1000 rpm fue más estable, y que por el efecto de la velocidad de rotación, arrojó los mayores valores de corrosión siendo la variable más influyente en el proceso. Así mismo el comportamiento observado en los diagramas de Nyquist, indica que al existir un aumento de la velocidad de rotación a temperaturas constantes, existe una disminución de los valores de impedancia, disminuyendo la resistencia a la polarización, y dando como resultado, una velocidad de corrosión más alta comparación con las pruebas realizadas analizando la influencia de la temperatura.

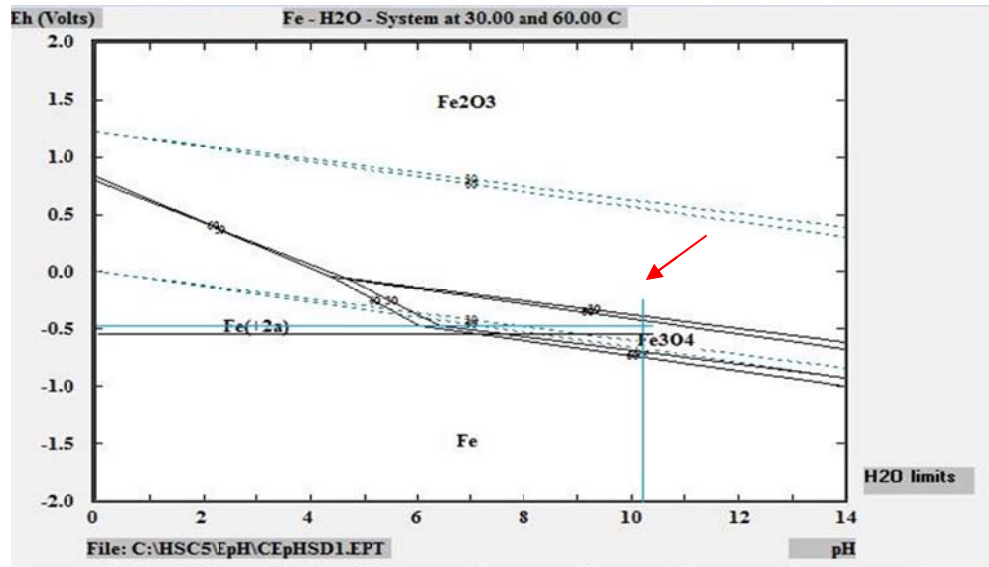
En la graficas 21 y 22 se observó a que mayores velocidades de rotación, disminuyó la resistencia a la polarización, comportamiento mostrado en una disminución del domo de Nyquist, debido al desprendimiento de la capa de pasiva, y además por la existencia de iones Cl^- , que penetran y deterioran la posible capa protectora del óxido formado.

5.3 DIAGRAMAS DE POURBAIX

Las condiciones adecuadas para la formación de Fe_3O_4 se pueden observar a partir de los diagramas de Potencial vs pH, en el cual para un pH de 10.3 y potenciales tomados de las gráficas de Tafel (ver figuras 24, 25, 26 y 27), se establece la existencia de este óxido en la zona de estabilidad termodinámica del agua. Con lo cual se concluye que este óxido es estable en presencia de lodos base agua y que tiene un efecto posiblemente protector evitando velocidades de corrosión mayores.

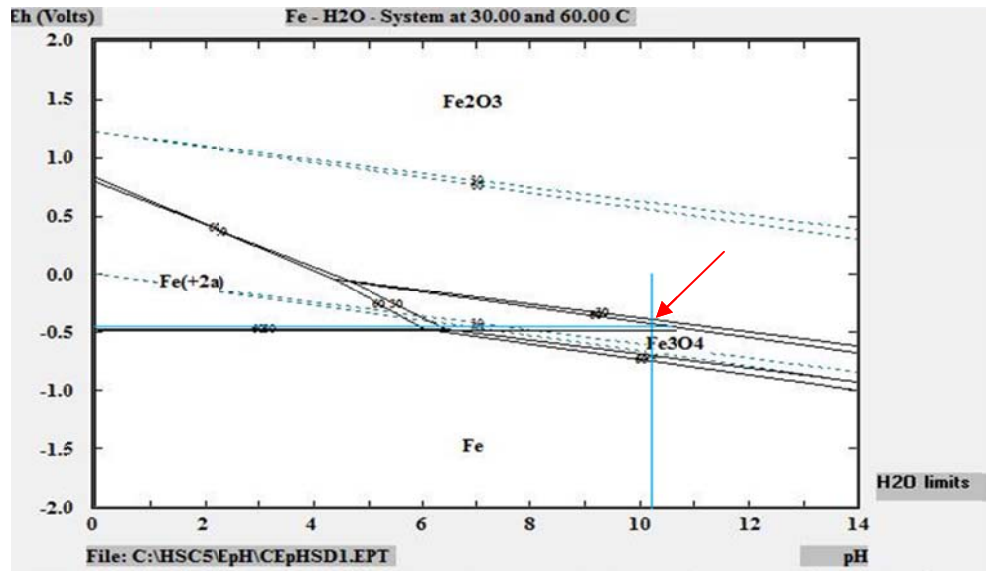
La no presencia de este óxido en la superficie del electrodo de trabajo después de las pruebas, se debe a la hidrodinámica del fluido y la presencia de óxido de aluminio, óxido de silicio proveniente de los lodos de perforación, lo cual genera un desprendimiento de este óxido protector hacia el seno de la solución debido a la poca adherencia que presentó a altas velocidades de flujo.

Figura 24. Diagrama de Potencial vs pH a 30-60°C para 1000 rpm



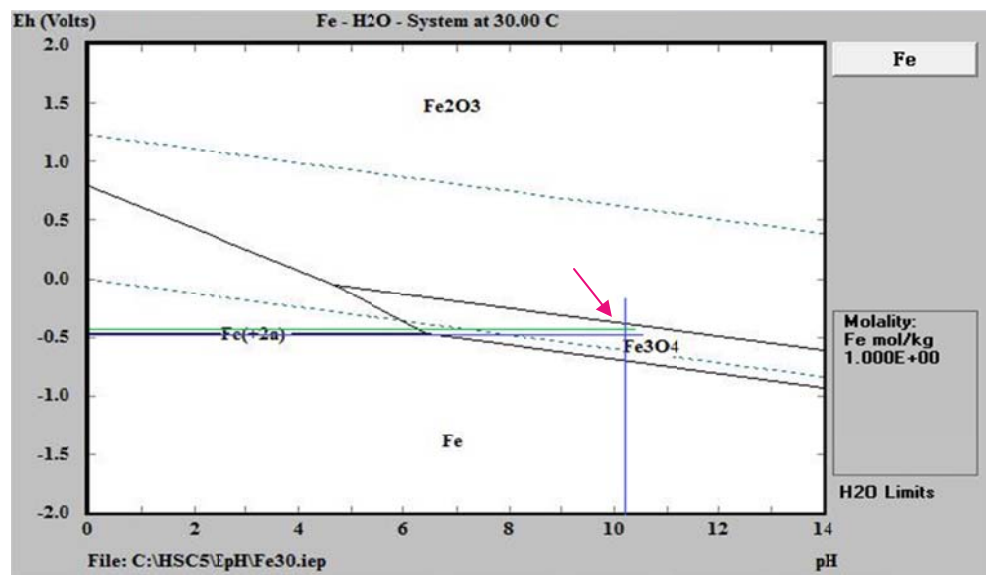
Fuente: El autor

Figura 25. Diagrama de Potencial vs pH a 30-60°C para 3000 rpm



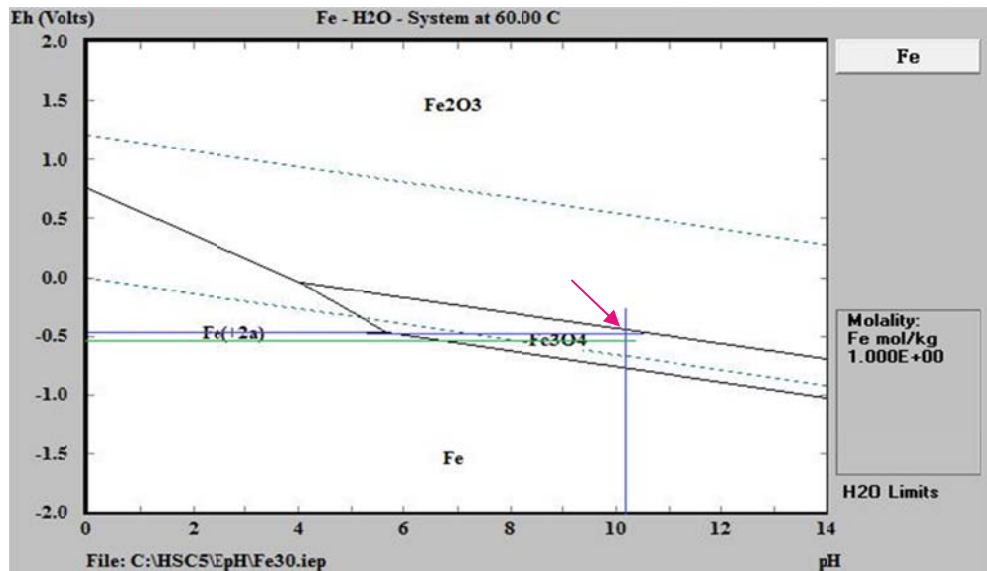
Fuente: El autor

Figura 26. Diagrama de Potencial vs pH a 30°C para 1000-3000 rpm



Fuente: El autor

Figura 27. Diagrama de Potencial vs pH a 60°C para 1000-3000 rpm



Fuente: El autor

5.4 CIRCUITO EQUIVALENTE

De los resultados obtenidos mediante las pruebas realizadas en EIS se simuló un circuito equivalente que asimilará las condiciones de estudio presentadas en los ensayos. R_s (ver tabla 8), hace referencia a la resistencia ejercida por la solución, en la que se muestra una disminución de la resistencia al incrementarse la velocidad de rotación y temperatura.

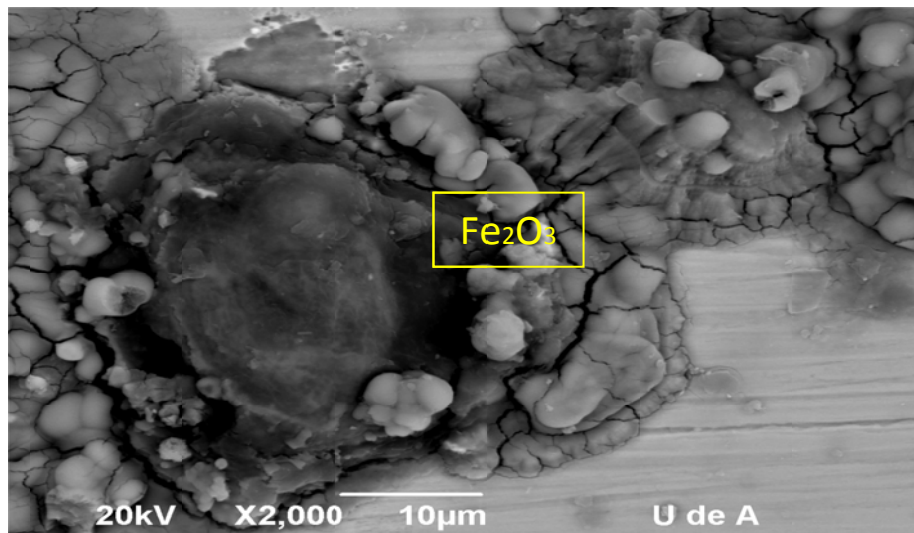
Se ha establecido que cuando $\eta = 1$ se considera un capacitor ideal y no ideal (superficie rugosa o porosa) cuando η es $0.5 < \eta < 1$ (Houyi et al., 2000) [23], por esta razón se considera que la presencia de algún óxido formado en el electrodo de trabajo tuvo características porosas, y debido a la hidrodinámica del sistema existió, un desprendimiento del óxido hacia el seno de la solución como se mencionó anteriormente.

R1 tiene el mismo comportamiento que Rs, porque al existir un aumento de velocidad y temperatura sus valores decrecen, además R1 está asociada a la resistencia a la polarización, que se confirma que a valores menores llevó a un leve deterioro del material.

5.5 ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES

En el análisis realizado mediante EDX para la prueba a 3000 rpm - 60°C,(ver figura 28) se observó pequeñas zonas de daño encontrándose la presencia de óxidos formados. Con las relaciones de porcentaje de peso atómico dadas por los resultados de SEM, se establece una relación estequiometria aproximada con los porcentajes de oxígeno, hierro, silicio, aluminio, calcio, los cuales contribuyen en la corrosión o protección de la probeta.

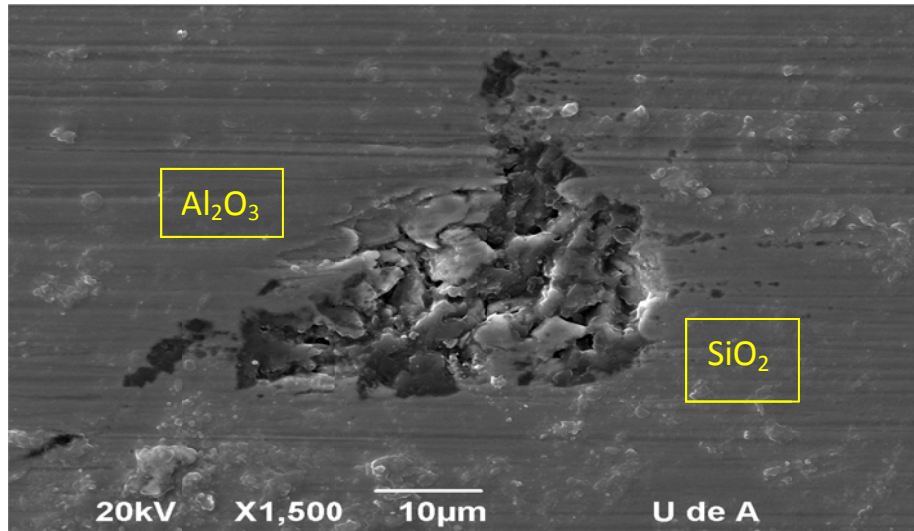
Figura 28. Imagen de presencia de precipitado de Fe_2O_3 a 3000 rpm -60°C



Fuente: Laboratorio de Microscopia Universidad de Antioquia

En la figura 29, se encontró la presencia de óxido de silicio y óxidos de aluminio el cual influye en la abrasión y desprendimiento del capa protectora, el origen de este óxido puede ser por encontrarse en las formaciones donde se realizan las perforaciones.

Figura 29. Imagen de presencia de SiO_2 y Al_2O_3 , a 3000 rpm -60°C



Fuente: Laboratorio de Microscopia Universidad de Antioquia

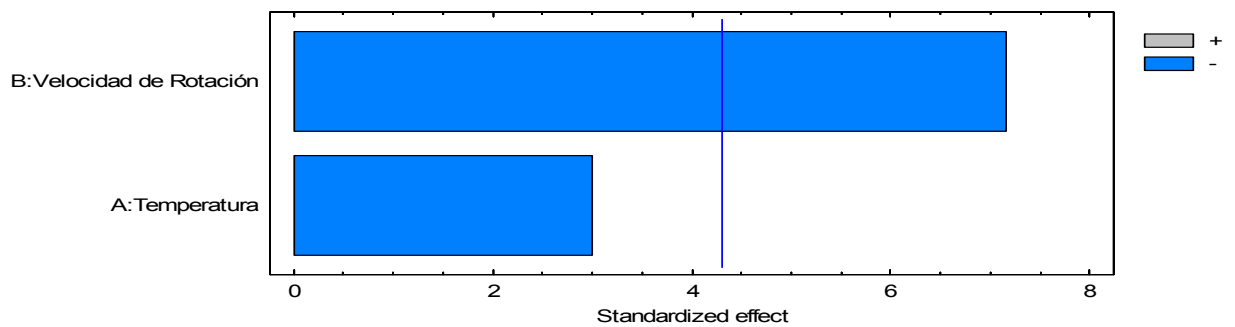
Debido a las velocidades corrosión bajas calculados para todos los ensayos y de acuerdo al análisis superficial, se puede decir que no hubo una formación continua de óxidos en el material y que además, la componente erosiva del lodo, impiden que fuera homogénea sobre el acero. Esta componente no se puede cuantificar con ensayos electroquímicos.

5.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Mediante los datos obtenidos de las pruebas de Resistencia a la Polarización lineal, se realizó un análisis estadístico, para determinar la interacción entre las

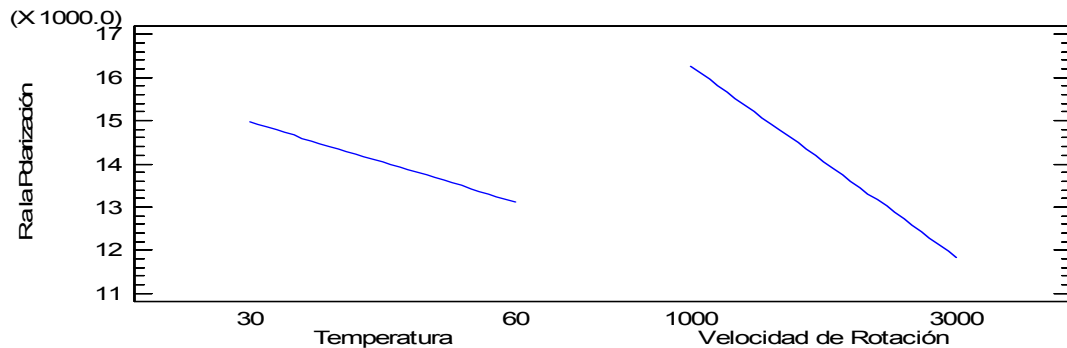
variables en la influencia de la Resistencia a la Polarización (RPL), esto con un con un 95% de confiabilidad. En la gráfica de Diagrama Pareto y Efectos principales (ver figuras 30 y 31) se observa la influencia que existe entre la velocidad de rotación y la temperatura sobre la RPL la cual disminuyó al incrementar la velocidad de rotación, y donde la temperatura no fue influyente en los resultados como si lo fue la velocidad de rotación.

Figura 30. Diagrama de Pareto



Fuente: El autor

Figura 31. Diagrama de Efectos Principales



Fuente: El autor

En la tabla 9 se observa el análisis de varianza que se obtiene por la variable respuesta en la resistencia a la polarización, en que se determina que la velocidad de rotación es 51.31 más significativo, y que la temperatura es sólo 9.0 más significativa, comprobándose el efecto que tiene cada variable sobre los resultados.

Tabla 9. Análisis de Variancia para Resistencia a la Polarización (ANOVA)

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	F-Relación	P-Valor
A:Temperatura	3.39503E6	1	3.39503E6	9.00	0.0955
B:Velocidad de Rotación	1.93608E7	1	1.93608E7	51.31	0.0189
Total error	754688.	2	377344.		
Total (corr.)	2.35105E7	4			

Fuente: El autor

R-cuadrado: 96.79 por ciento

R-cuadrado (ajustado para d.f.): 93.58 por ciento

Error estándar de la Estancia: 614.283

La media absoluta de error: 309.133

Estos datos ajustados al modelo lineal de primer orden se presenta la ecuación (7), con un coeficiente R de 96.79 % y un $R^2_{ajustado}$ del 93.58% lo cual indica que para valores mayes de 75 % en el $R^2_{ajustado}$, este se puede explicar mediante un modelo con un 95 % de confiabilidad.

$$Resistencia\ a\ la\ Polarización = 21208.5 - 61.4187 * Temperatura - 2.20004 * Velocidad\ de\ Rotación\ (7)$$

Optimización de respuesta

Objetivo: maximizar la Resistencia a la Polarización

Valor óptimo: 17165.9.

Tabla 10. Diagrama de efectos de interacción.

Factor	Bajo	Alto	Optimo
Temperatura	30	60	30
Velocidad de Rotación	1000	3000	1000

Fuente: El autor

6 CONCLUSIONES

- Se determinó mediante un análisis estadístico para un acero AISI 4330 en un lodo de perforación base agua la influencia que existe entre la velocidad de rotación y la temperatura en la velocidad de corrosión, donde se encontró que la variable más influyente en este proceso es la velocidad de rotación,
- Los valores de corrosión más altos y menores de resistencia a la polarización, se presentaron al existir un aumento en la velocidad de rotación analizada mediante el diagrama de efectos principales.
- Se determinó la existencia de Magnetita (Fe_3O_4) mediante los diagramas de potencial vs pH en la zona de estabilidad termodinámica del agua, bajo las condiciones de trabajo establecidas, encontrándose que la existencia de este óxido contribuyó en una posible protección del acero.
- Debido a los valores bajos de corrosión determinados, se concluye que el lodo base agua a condiciones de trabajo con un pH de 10.3, son de excelentes características de desempeño para la exploración y explotación en la industria del petróleo, ya que no son los suficientemente corrosivos para el desempeño del acero AISI 4330.

7 RECOMENDACIONES

- Realizar otros estudios a diferentes velocidades, temperaturas e introducir unas variables como una relación entre CO_2 – H_2S , para observar su efecto.
- Hacer estudios sobre la relación Erosión-Corrosión que se puede presentar en estos sistemas de corrosión.

8 BIBLIOGRAFIA

- 1 KER MANY, MB. HARROP, D. BP, International, SPE 29784, 1995
- 2 BERTHIER, F. DIARD, J.P “Method for determining the faradaic impedance of an electrode reaction: application to metal corrosion rate measurements”. Corrosion – Vol. 51, No. 2. NACE International 1995
- 3 REY CEPEDA S.N. Evaluación de la Corrosión de un acero AISI 1020 en un flujo multifásico salmuera-aceite mineral CO₂ – H₂S, por medio de un simulador de flujo. [Tesis de Maestría]. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas, 2008, 31 p.
- 4 Surajuden S. O, Corrosivity of Water-Base Drilling Fluids in Deep Hot Wells [Tesis de Maestria], Dhaharan, Saudi Arabia: KING FAHD UNIVERSITY OF PETROLEUM & MINERALS. Faculty of the college of graduate studies; 1994, pag 9
- 5 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. Pag 852-859.
- 6 Construcción de un Loop Hidrodinámico para pruebas electroquímicas de corrosión por CO₂, evaluado por pruebas de LPR, Tafel, sobre acero al carbono 1020. Se encuentra disponible en URL: <http://www.scribd.com/com/doc/27327179/Tesis-Final>.
- 7 B. Poulson, Electrochemical measurements in flowing solutions, Corrosion Science, 23 (4): 391-430, 1983

- 8 D. Gabe, G. Wilcox, J. González García, F. Walsh, The rotating cylinder electrode: its continued development and application, Journal of Applied Electrochemistry, 28, 1998.
- 9 SHOESMITH, D.W. TAYLOR, P. BAILEY MG. OWEN, DG.,J. Electrochem. Soc. 127, 5 1980, 1007 p.
- 10 B. Poulson, Electrochemical measurements in flowing solutions, Corrosion Science, 23 (4) p. 391-430, 1983.
- 11 "Basics of electrochemical impedance spectroscopy (EIS)". Princeton applied research.
- 12 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
- 13 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
- 14 A. G. Ostroff, Introduction to Oilfield Water Technology, NACE, Editorial Prentice Hall, Houston, 1965.
- 15 Aguilar M. Introducción a los fluidos de perforación. [Sitio en internet]. Disponible en <http://es.scribd.com/doc/7904671/Introduccion-a-Fluidos-de-Perforacion>. Nov. 2008

- 16 Cobo E.O, Suárez Baldo R.A y Bessone J.B. "Corrosion of chromium plated rotor in drilling fluid", *Corros Sci*, 1999; 122(1): 39-43.
- 17 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.
- 18 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.
- 19 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>
- 20 FARZAMA. M, BAGHERYA P. "Corrosion Study of Steel API 5A, 5L and AISI 1080, 1020 in Drill-mud Environment of Iranian Hydrocarbon Fields", *MAS*, Vol. 5, N° 1, February 2011. Pag 224-229.
- 21 Melgarejo Pinzón C.A, Muñoz Moreno L.F. Estudio de las Velocidades de Corrosión de un Acero AISI-SAE 1020 en un sistema salmuera-aceite refinado $-CO_2-H_2S$ utilizando un electrodo de cilindro Rotatorio (ECR).[Trabajo de grado]. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquimicas. 2007. 52 p
- 22 T. Ross, B. Hitchen. Some effects of electrolyte motion during corrosion, *Corrosion Science*, 1961.

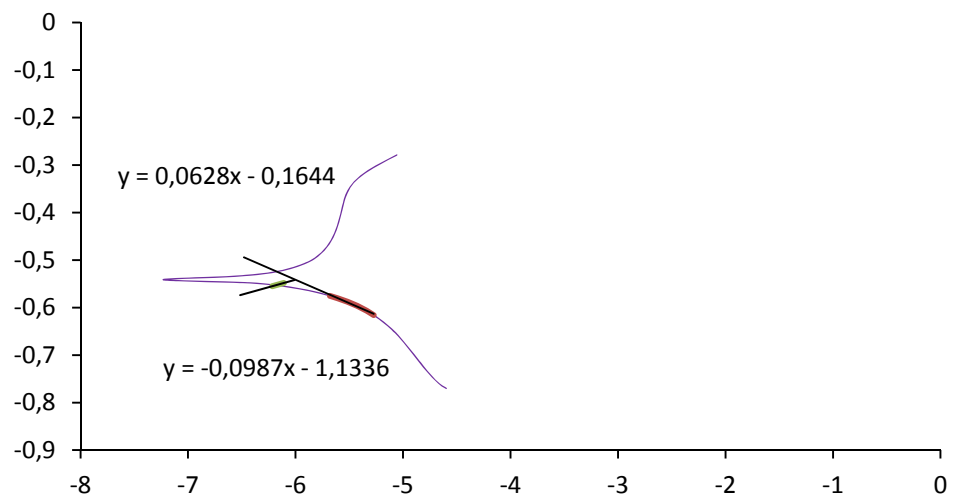
- 23** Houyi, Ma; Xiaoliang, C.; Guiqiu, L.; Shenhao, C.; Zhenlan, Q. Shiyong, Z.; Lin, N. (2000); The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions, *Corr. Sci.*: 42, 1669.

9 ANEXOS

ANEXO A. Extrapolación Tafel

En esta parte se determina las pendientes catódicas y anódicas de los datos obtenidos, según la norma ASTM G-102. Para este cálculo se tomó un valor de -50mV desde el potencial de corrosión ubicándose en la zona de la curva catódica, se tomo 3 puntos arriba y abajo con respecto a este nuevo potencial de corrosión y se realizó una regresión lineal para dicho rango. .

Figura A-1 Cálculos de pendiente catódica y anódica 1000 rpm – 60°C



Fuente: El autor

Tabla A-1 Datos para encontrar la ecuación de I_{cor}

Log i [A/cm ²]	E [mV]
-5.2730284	-0.6157159
-5.3217548	-0.6088929
-5.3737623	-0.6022024
-5.4359260	-0.5954953
-5.5052889	-0.5887972
-5.585862	-0.5820907
-5.679853	-0.5753434

Fuente: El autor

Con estos puntos se determina la ecuación de la recta y se igual al potencial de corrosión determinándose la icor.

$$E[V] = -0.0987 \log i_{cor} - 1.1336$$

Posteriormente se tomó datos entre el potencial de corrosión y los de la regresión lineal para realizar el cálculo del i_a y i_c .

$$I_{app} = i_c - i_a \quad (6)$$

Tabla A-2. Densidad de corriente catódica

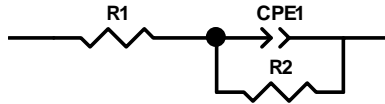
Log i_c [A/cm ²]	\bar{E} [mV]
-5.86261398	-0.55496
-5.93105876	-0.5482045

Tabla A-3. Densidad de corriente anódica

Log i_{ap}	E	I cat	I apl	I ano	log I an
-6.1169634	-0.55496	1.3721E-06	7.639E-07	6.08201E-07	-6.21595301
-6.4056074	-0.548204	1.17204E-06	3.93E-07	7.79037E-07	-6.10844204

ANEXO B. Simulación de los circuitos EIE.

Figura B- 1. 1000 rpm – 30°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	37.17	6.6899E-14	1.7998E-13
CPE1-T	Free(+)	0.0001379	2.6722E-19	1.9378E-13
CPE1-P	Free(+)	0.83175	5.2022E-16	6.2545E-14
R2	Free(+)	21154	6.433E-11	3.041E-13

Chi-Squared: 1E-20
 Weighted Sum of Squares: 1E-20

Data File: FitResult
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.005 - 30000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 4
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

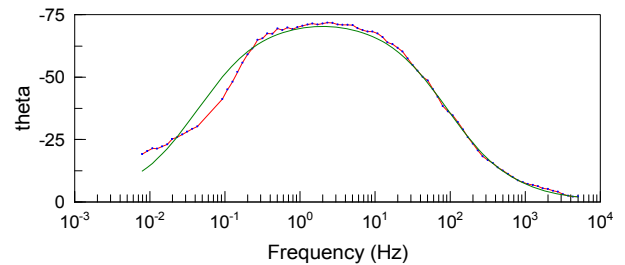
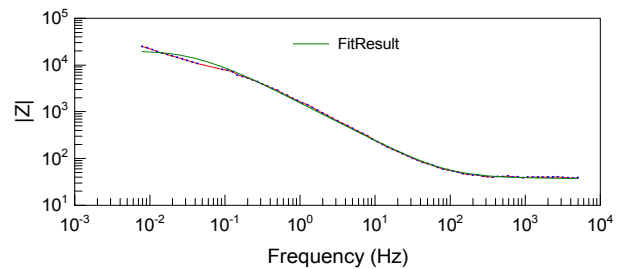
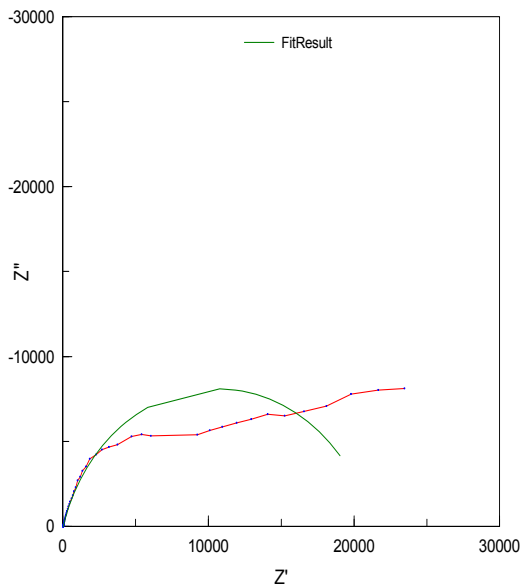
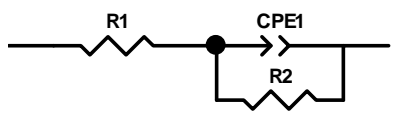


Figura B- 2. 1000 rpm – 60°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	33.31	0.48978	1.4704
CPE1-T	Free(+)	0.00026581	4.2862E-06	1.6125
CPE1-P	Free(+)	0.82414	0.0048174	0.58454
R2	Free(+)	18487	677.32	3.6638

Chi-Squared: 0.01591
 Weighted Sum of Squares: 1.9091

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.005 - 30000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 6
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

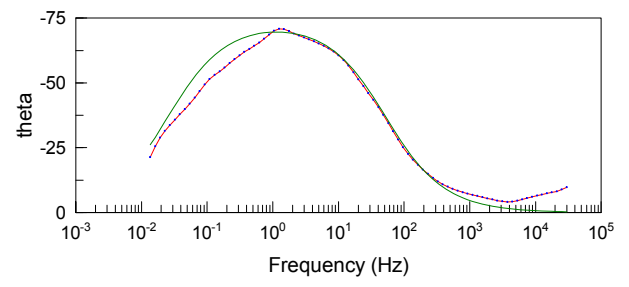
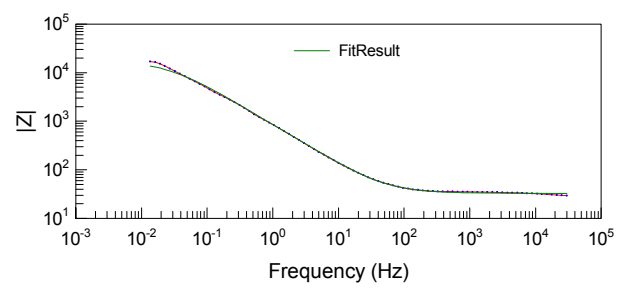
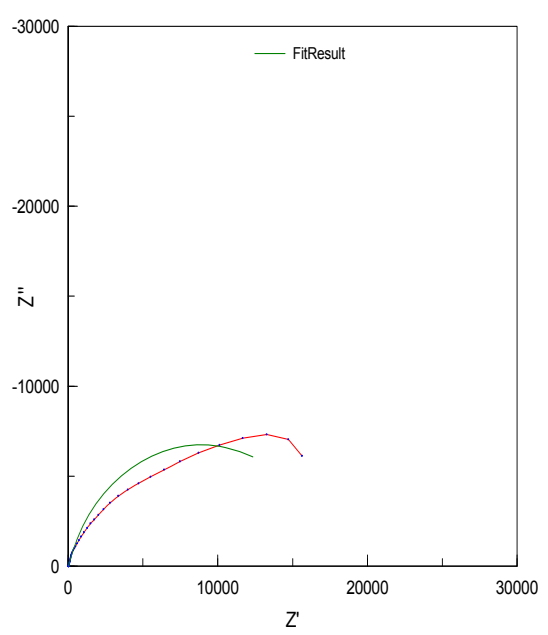
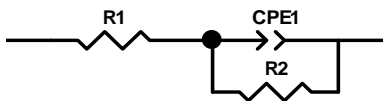


Figura B-3. 3000 rpm – 30°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	30.37	0.312	1.0273
CPE1-T	Free(+)	8.471E-05	1.4095E-06	1.6639
CPE1-P	Free(+)	0.89277	0.0038958	0.43637
R2	Free(+)	17590	345.57	1.9646

Chi-Squared: 0.017229
 Weighted Sum of Squares: 2.7222

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.005 - 30000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 6
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

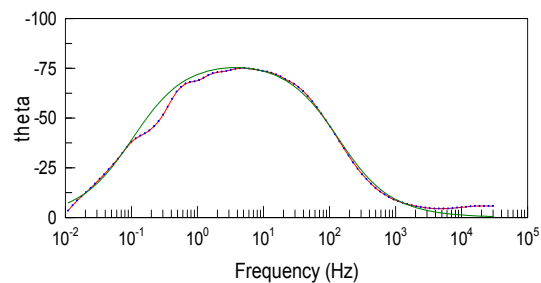
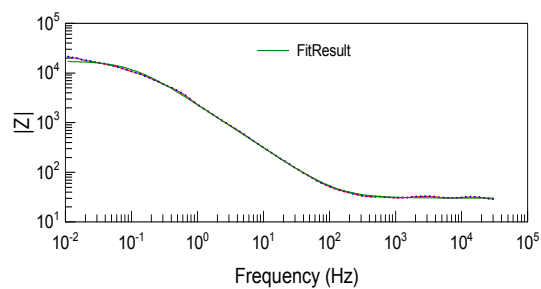
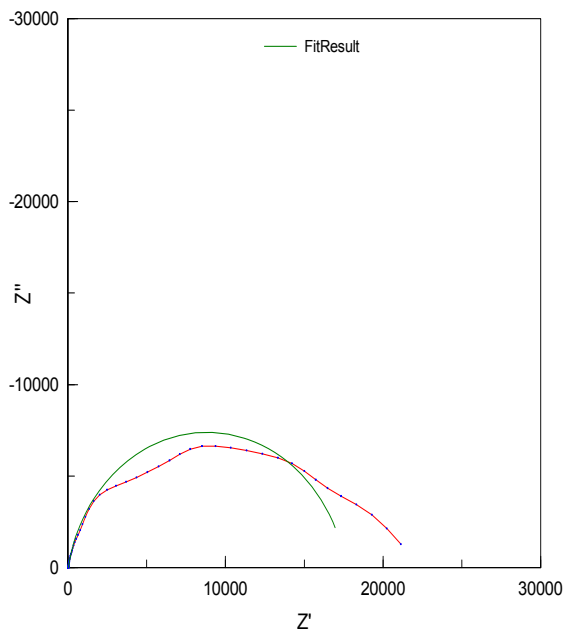
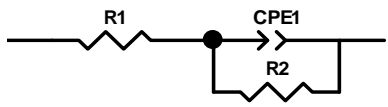


Figura B-4. 3000 rpm – 60°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	32.41	0.41912	1.2932
CPE1-T	Free(+)	0.00039864	7.8113E-06	1.9595
CPE1-P	Free(+)	0.79418	0.005796	0.72981
R2	Free(+)	11970	461.32	3.854

Chi-Squared: 0.022944
 Weighted Sum of Squares: 2.2485

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.005 - 30000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 6
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

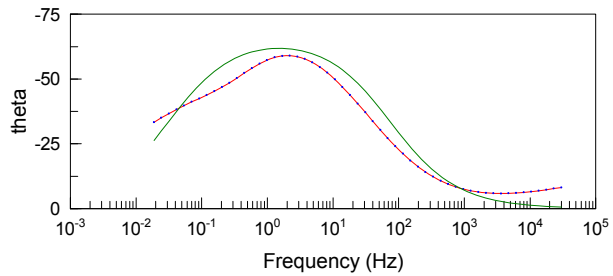
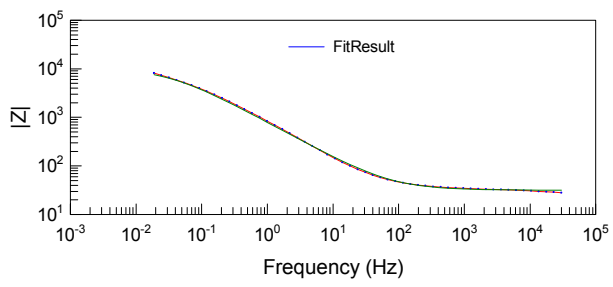
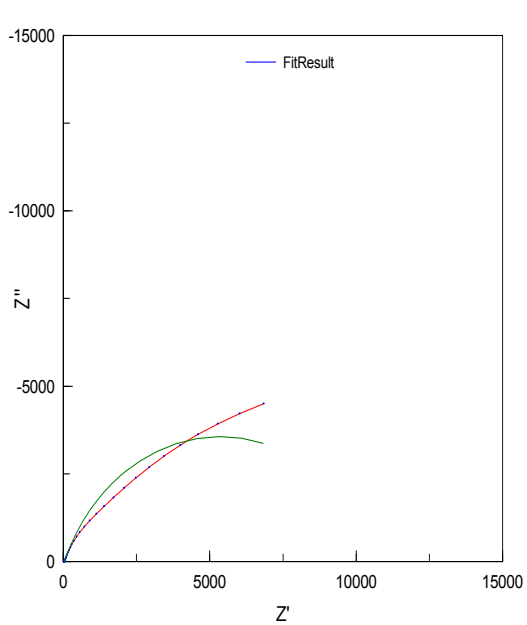
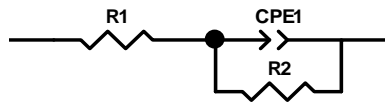


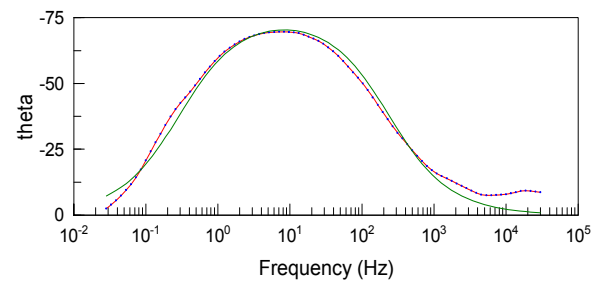
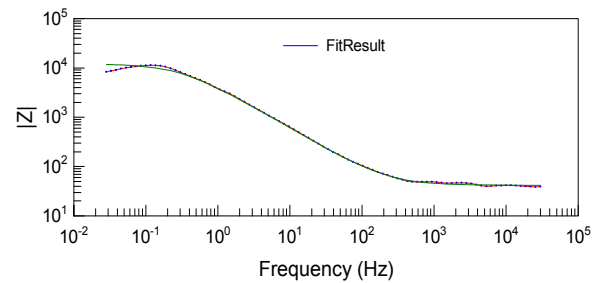
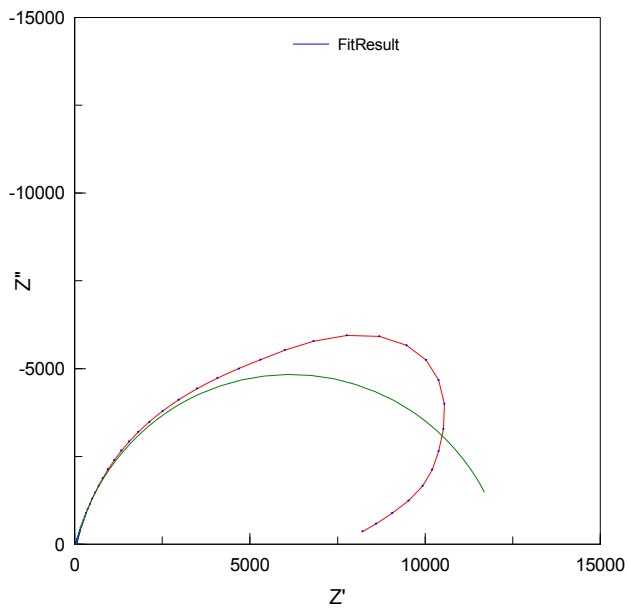
Figura B-5. 2000 rpm – 45°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	41.68	0.59032	1.4163
CPE1-T	Free(+)	4.831E-05	1.1267E-06	2.3322
CPE1-P	Free(+)	0.85635	0.0050096	0.58499
R2	Free(+)	12013	259.04	2.1563

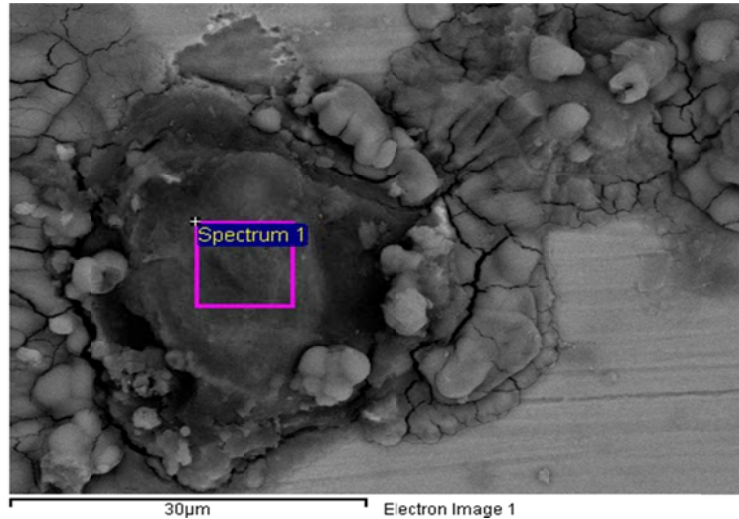
Chi-Squared: 0.023372
 Weighted Sum of Squares: 4.1134

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.005 - 30000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 6
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

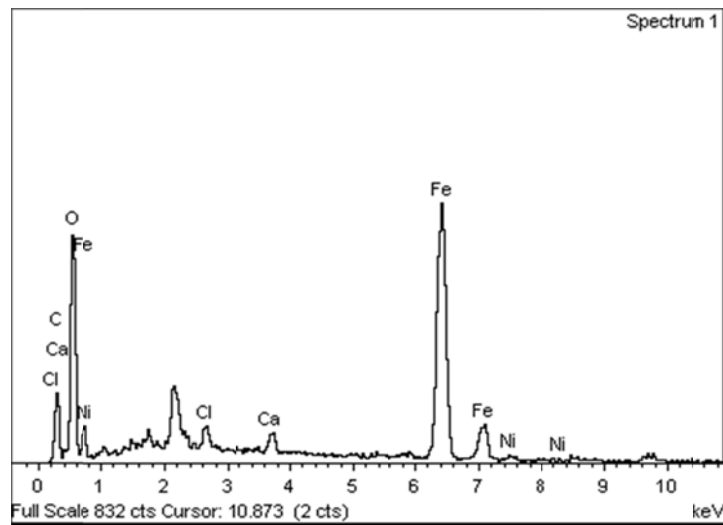


ANEXO C. Datos para el análisis de SEM
Para las condiciones de 3000 rpm – 60°C

Figura C-1 a) Imagen de presencia de precipitado de Fe_2O_3 b) EDX de Fe_2O_3 precipitado



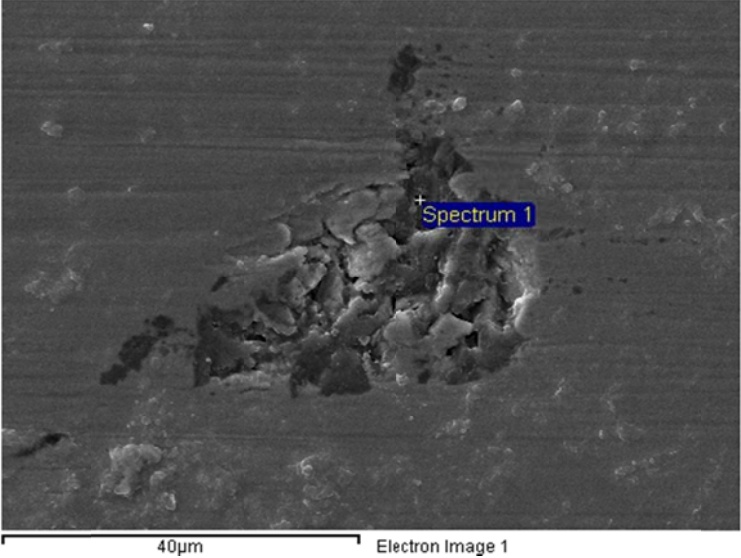
a)



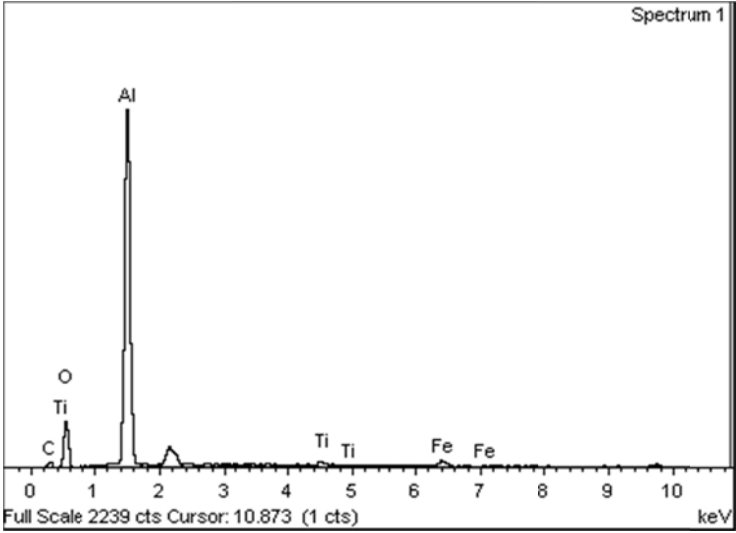
b)

Fuente: Laboratorio de Microscopia Universidad de Antioquia

Figura C- 2 a) Imagen de presencia de precipitado de SiO_2 y Al_2O_3 b) EDX de SiO_2 y Al_2O_3



a)



b)

Fuente: Laboratorio de Microscopia Universidad de Antioquia