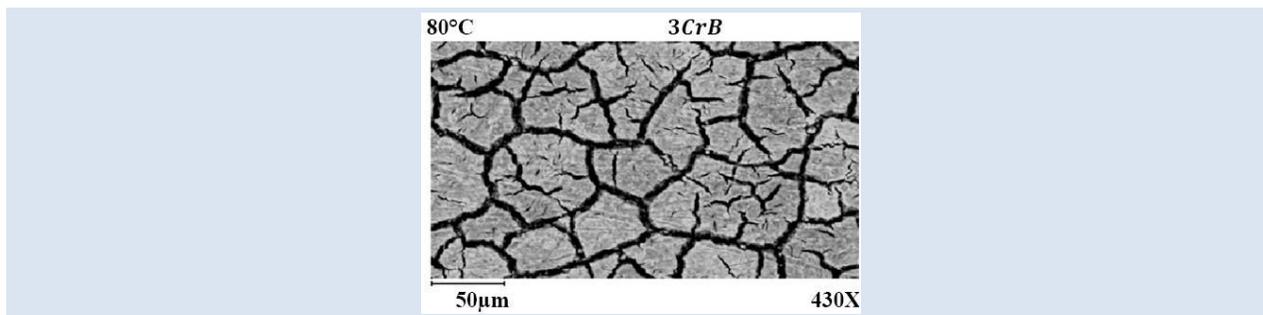


EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR CO₂ DE NUEVOS ACEROS DE BAJO CROMO UTILIZADOS EN TUBULARES DE POZO MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Mariana Escalante¹, Nathalie Ochoa^{1*}, Carlos Sequera^{2*}, Jaysmlen Jaspe²

1: Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080-A, Venezuela. 2: Petróleos de Venezuela PDVSA-Intevep, Gerencia General de Soporte Tecnológico, Gerencia Departamental de Materiales y Confiabilidad Operacional, Apartado 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.

*e-mail: nochoa@usb.ve, sequerac@pdvsa.com



RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la resistencia a la corrosión por CO₂ de tres aceros utilizados en la fabricación de tubulares de producción de crudo y gas: dos aceros con 3% Cr y variaciones en los contenidos de elementos como Mn, V y Cu (designados como 3CrA y 3CrB) y un acero al carbono convencional correspondiente a un tubular grado N80 (designado como N80). El estudio se abordó utilizando técnicas electroquímicas (Cronopotenciometría, Voltamperometría, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Resistencia a la Polarización Lineal) controlando la hidrodinámica del sistema empleando un electrodo de disco rotatorio. Los experimentos se realizaron en una solución salina 3,5 % de NaCl previamente desaireada y saturada con CO₂ a una temperatura de 80 °C durante 72 h de inmersión. Los ensayos electroquímicos se realizaron a presión atmosférica y a una velocidad de rotación constante e igual a 1000 rpm. Se encontró que la resistencia a la corrosión de los aceros aleados con cromo es superior a la del acero al carbono convencional y disminuye en el siguiente orden 3CrB > 3CrA > N80. Este resultado se atribuyó a las diferencias existentes en la metalurgia de estos tres aceros: composición química y microestructura. Adicionalmente, las mediciones electroquímicas revelaron que, independientemente del material, la resistencia a la corrosión de estos aceros aumenta con el tiempo de inmersión. La formación de una película de productos de corrosión, que bloquea parcialmente la superficie metálica, permite explicar la reducción de la cinética de disolución del metal puesta en evidencia mediante técnicas electroquímicas.

Palabras Claves: Corrosión por CO₂, Aceros 3% Cr, Mediciones Electroquímicas, Tubulares de Producción.

EVALUATION OF THE CO₂ CORROSION RESISTANCE OF NEW LOW CHROMIUM STEELS USING FOR WELLS TUBING BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

ABSTRACT

The present work was carried out to evaluate the CO₂ corrosion resistance of carbon steels used for tubing in oil and gas industries. Two low alloy steels containing 3% Cr, identified as 3CrA and 3CrB, were studied by electrochemical techniques (Chronopotentiometry, Voltamperometry, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Linear Polarisation Resistance) coupled with a rotating disk electrode in order to control the hydrodynamic conditions of the system. Results obtained for 3% Cr steels were compared with those obtained for the conventional carbon steel, obtained from a N80 grade pipe, to evaluate the advantages of these new materials in terms of their CO₂ corrosion resistance. Electrochemical tests were performed in a 3.5% NaCl solution previously deaerated and saturated with CO₂ at 80 °C up to 72 h of immersion at 1000 rpm. Electrochemical measurements revealed that the corrosion resistance of low Cr steels is higher than that obtained for the carbon steel and decrease in the following order: 3CrB > 3CrA > N80. It is thought that these results might be explained by the differences found in the metallurgical characteristics of the steels (chemical composition and microstructure). In addition, it was found that the CO₂ corrosion resistances of the steels increase with the immersion time, regardless of their chemical composition. This behavior was attributed to the formation of a corrosion product layer on the metal surface when the immersion time increases, mainly blocking the metal dissolution reaction.

Keywords: CO₂ Corrosion, Low Alloy Steels, Electrochemical Measurements, Production Tubing.

1. INTRODUCCIÓN

Las fallas por corrosión en la industria petrolera pueden ocurrir en cualquiera de las etapas claves del proceso (producción, transporte, mejoramiento y refinación), impactando de manera importante los costos operativos de la empresa y la calidad del medio ambiente. Autores señalan que gran parte de las fallas que ocurren en las operaciones de producción de crudo, se relaciona con problemas de corrosión asociados a la presencia de dióxido de carbono en el yacimiento [1-5]. En efecto, es conocido que este gas reacciona con el agua presente en los fluidos de producción generando ácido carbónico (H_2CO_3) el cual ataca los aceros utilizados para la fabricación de tubulares [1-6]. Así, preservar la integridad del pozo durante su vida productiva implica necesariamente controlar los niveles de degradación (química y mecánica) de las sartas productoras, que en su mayoría son de aceros al carbono convencionales. Cuando el medio de servicio es muy agresivo para estos materiales, los problemas de corrosión son reducidos utilizando formulaciones inhibitoras o reemplazando el uso de aceros convencionales por materiales más resistentes a la corrosión, como los aceros inoxidables con contenidos de cromo entre 10 y 30% en peso [2,5,7- 8]; no obstante, estas aleaciones tienen un costo 3 a 10 veces superior al de los aceros al carbono [2]. En este sentido, los fabricantes de tubulares han venido desarrollando nuevos materiales a fin de mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros utilizados para la producción de hidrocarburos a un menor costo.

Desde hace 10 años, aproximadamente, se vienen evaluando una nueva generación de aceros de baja aleación con contenidos de cromo que no exceden el 5% en peso [9-18]. El desempeño de estos materiales se ha estudiado principalmente mediante ensayos de pérdida de peso y técnicas electroquímicas. Dichas investigaciones revelan que la adición en pequeñas proporciones de este elemento aleante mejora notablemente la resistencia a la corrosión de los aceros en ambientes saturados con CO_2 , sin comprometer las propiedades mecánicas de los mismos. De esta nueva generación de materiales, el acero con contenidos de 3% en cromo, ha sido destacado como la alternativa más prometedora que permitiría reducir la brecha existente entre los aceros al carbono y los aceros inoxidables. El buen desempeño de estos materiales

ha sido principalmente atribuido a la incorporación del cromo a la película de productos de corrosión limitando la difusión de especies a través de ella [9-18]. Algunos autores reportan un aumento en la estabilidad química de las películas de carbonato en soluciones de pH igual ó inferior a 5 [10,14]; no obstante, estudios recientes revelan que la microestructura del acero juega un rol fundamental sobre las propiedades protectoras de esta película [14,16,18].

En el presente trabajo de investigación se evalúa la resistencia a la corrosión de aceros 3% cromo de composiciones químicas y microestructuras ligeramente diferentes. El comportamiento de estos aceros se contrasta con el de un acero al carbono convencional con el objeto de contribuir con los criterios de selección de materiales en función de las características de algunos pozos venezolanos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se utilizaron como electrodos de trabajo (ET) discos de 1 cm^2 de área transversal y de, aproximadamente, 5 mm de espesor, los cuales fueron extraídos directamente de los tubulares usados para el estudio. Se evaluaron: dos aceros de baja aleación con 3% de Cr, denominados 3CrA y 3CrB, los cuales presentan variaciones entre sí en cuanto a los porcentajes de ciertos elementos aleantes; asimismo, se evaluó un acero al carbono convencional correspondiente a un tubular grado N80 (tipo Q). La composición química de los aceros determinada mediante Espectrometría Óptica de Chispa se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los aceros en estudio (porcentaje en peso).

Acero	C	Mn	Cr	Cu	V	Mo
N80	0,19	1,40	0,55	0,20	0,03	0,14
3CrA	0,10	0,38	3,73	0,21	0,42	0,25
3CrB	0,11	1,21	3,30	0,03	0,03	0,21

Las concentraciones residuales de fósforo y azufre en % en peso no se reportan en dicha tabla; sin embargo, se encuentran en los rangos P: (0,009-0,015%) y S: (0,006-0,010%), para los tres aceros. La microestructura de cada uno de los aceros evaluados se muestra en la Figura 1.

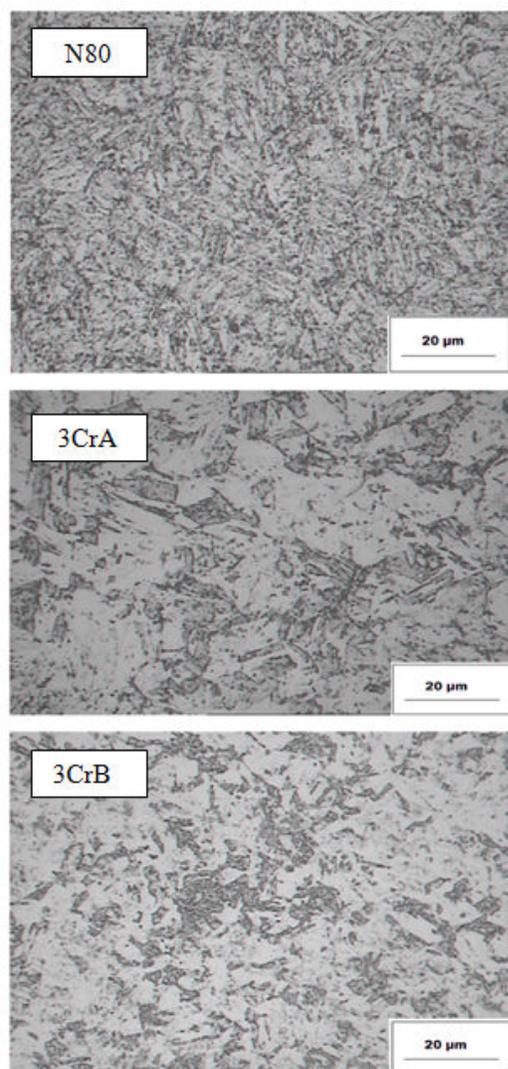


Figura 1. Microestructura de los aceros en estudio.

Para la realización de los ensayos electroquímicos, los discos metálicos se acoplaron a una extensión de acero inoxidable que cumple la función de porta electrodo (Figura 2). Este último tiene mecanizada una rosca interna que permite acoplar el conjunto a un electrodo de disco rotatorio (EDR), a fin de controlar las condiciones hidrodinámicas del sistema. La unión del disco (A) y el porta-electrodo (B) se realizó con una solución adhesiva de grafito, la cual proporciona adherencia y conductividad entre las superficies de contacto. El conjunto disco/porta-electrodo (C) fue recubierto con un polímero termo-encogible (D) a fin de exponer exclusivamente la sección transversal del ET al medio corrosivo. Previamente a la realización de los ensayos electroquímicos, la superficie del ET fue

desbastada empleando papeles de SiC de diferentes granulometrías hasta llegar a 600 grit. Posteriormente, la superficie se limpió con agua destilada, se desengrasó con acetona y se secó con aire caliente a propulsión.

2.2 Medio corrosivo

El medio corrosivo para los ensayos consistió de una solución de cloruro de sodio 3,5% m/v, desaireada con nitrógeno de ultra alta pureza durante media hora y posteriormente saturada con CO₂. El flujo de este último gas se mantuvo constante durante la realización de los ensayos electroquímicos. El pH de la solución de cloruro de sodio se mantuvo alrededor de 4 - 4,5.

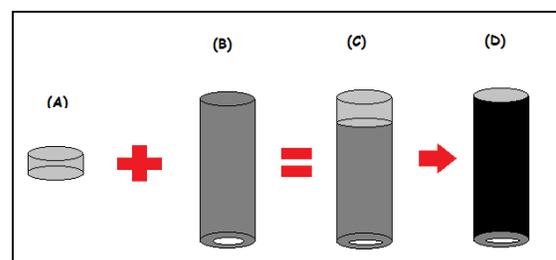


Figura 2. Montaje utilizado para el electrodo de trabajo (EDT): (A) disco metálico (B) porta-electrodo, (C) unión disco/porta-electrodo y (D) unión disco/porta-electrodo recubierta con polímero termoencogible.

2.3 Experimentos electroquímicos

La resistencia a la corrosión de los materiales anteriormente mencionados se evaluó mediante técnicas electroquímicas: Medición de Potencial a Circuito Abierto, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), Voltamperometría (V) y Resistencia a la Polarización Lineal (LPR). Las mediciones se realizaron con la ayuda de un Potenciostato/Galvanostato marca Gamry modelo DHC1. Los ensayos de corrosión se realizaron en una celda de vidrio de boro silicato de doble camisa, de aproximadamente 600 ml de capacidad y 7 orificios para accesorios, uno en la parte central y 6 en los lados adyacentes. En el orificio central se introdujo el ET acoplado con el EDR junto con un tapón de teflón. En los orificios adyacentes se introdujeron un termómetro, un condensador, dos contra-electrodos de grafito, un electrodo de referencia de calomelano saturado (ECS) y un burbujeador. Todos los ensayos se realizaron a presión atmosférica y una temperatura de 80 °C, fijando la velocidad de rotación del ET en 1000 rpm.

Los espectros de impedancia electroquímica se obtuvieron al potencial de corrosión (E_{CORR}), utilizando una amplitud de perturbación de 10 mV, un rango de frecuencias comprendidas entre 100 kHz - 8 mHz, tomando 8 puntos por década. Los espectros de impedancia fueron reportados en coordenadas de Nyquist. Las curvas de polarización se realizaron bajo control potenciodinámico a una velocidad de barrido de 10 mV/min en un rango de ± 300 mV alrededor de E_{CORR} . Las mediciones de LPR se realizaron polarizando el electrodo de trabajo ± 10 mV alrededor del potencial de circuito abierto a una velocidad de 0,125 mV/s. Todas las mediciones se realizaron por triplicado con el objeto de verificar la reproducibilidad de los resultados.

Los cálculos de velocidad de corrosión se hicieron utilizando los parámetros electroquímicos obtenidos de cada técnica (R_T , R_p , i_{CORR}) empleando el procedimiento descrito en la Norma ASTM G102-89 (R 2010) [19].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Medición de potencial de circuito abierto

La Figura 3 muestra la evolución del potencial de corrosión de los aceros N80, 3CrA y 3CrB, inmersos en una solución de NaCl al 3,5% m/v durante 72 horas. Independientemente del acero en estudio, el potencial de corrosión aumenta con el tiempo de inmersión. Luego de 72 horas, este valor es prácticamente el mismo para los tres materiales si se toma en cuenta el tamaño de las barras de error; en efecto, variaciones de potencial inferiores a 50 mV no son suficientemente significativas como para establecer diferencias en el comportamiento electroquímico de estos materiales. Estudios previos [16,20-22] revelan que el ennoblecimiento del potencial de corrosión se relaciona con la precipitación de productos de corrosión sobre la superficie de estos aceros, a medida que aumenta el tiempo de inmersión.

3.2 Impedancia Electroquímica

En la Figura 4 se muestran los diagramas de impedancia electroquímica obtenidos a E_{CORR} para los aceros N80, 3CrA y 3CrB, durante 72 horas de ensayo. Los valores promedio de las resistencias de transferencia de carga (R_T) y de polarización (R_p) se presentan en la Tabla 2. Estos parámetros se determinaron de manera gráfica tomando el punto de corte de los bucles capacitivos con el eje de las

abscisas para determinar R_T y extrapolando el bucle inductivo sobre el eje de la impedancia real para estimar los valores de R_p .

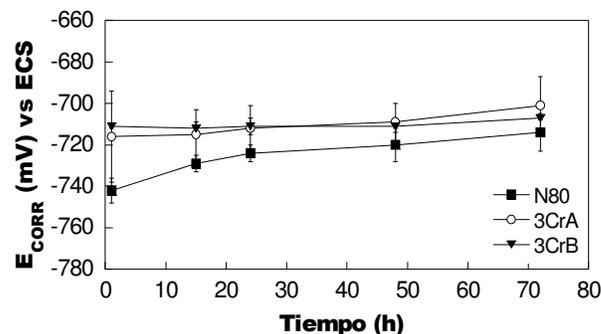


Figura 3. Evolución del E_{CORR} de los aceros N80, 3CrA y 3CrB luego de 72 horas de inmersión, $T = 80^\circ\text{C}$ y 1000 rpm.

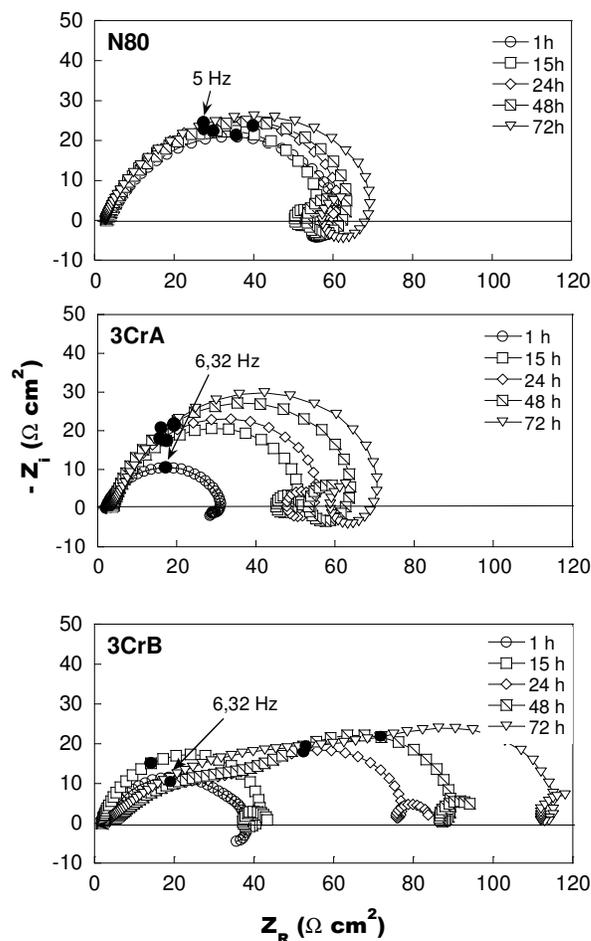


Figura 4. Diagramas de impedancia, reportados en coordenadas de Nyquist, obtenidos a E_{CORR} para los aceros N80, 3CrA y 3CrB, luego de 1, 15, 24, 48 y 72 horas de inmersión. $T = 80^\circ\text{C}$ y 1000 rpm.

Se evidencia que los diagramas de impedancia presentan formas y tamaños diferentes en función del tipo de acero ensayado. Para el caso del acero N80 y del 3CrA, los diagramas son parecidos en cuanto a su forma: ellos están constituidos por un bucle capacitivo a altas y medianas frecuencias y un bucle inductivo a bajas frecuencias. Un comportamiento similar en los bucles capacitivos es observado para el acero 3CrB hasta 15 horas de inmersión; sin embargo, luego de 24 horas, una tercera constante de tiempo se define en el dominio de alta frecuencia. Así, luego de 48 h, los diagramas de impedancia obtenidos para el acero 3CrB están constituidos por dos bucles capacitivos, uno a alta y otro a mediana frecuencia, y un bucle inductivo de bajas frecuencias. Este tipo de diagramas ha sido previamente observado por otros autores estudiando la resistencia a la corrosión de aceros en medios saturados con CO₂ mediante EIS [17, 23-26]. En el caso de los aceros N80 y 3CrA, la extrapolación del bucle capacitivo de alta y mediana frecuencia permite obtener valores de resistencia que en este caso se atribuyen a la resistencia al paso de corriente a través del electrolito en los poros de una película de productos de corrosión que se forma sobre la superficie metálica. Este resultado, en concordancia con las investigaciones de Farel y col. [23], sugiere que el sistema electroquímico se encuentra controlado por activación. En contraste, el desdoblamiento del bucle de alta y mediana frecuencia para dar origen a dos bucles capacitivos bien definidos para el acero 3CrB, sugiere que luego de 24 horas de inmersión, la cinética electroquímica se encuentra bajo control mixto [17, 26]. La aparición de una constante de tiempo adicional en el dominio de las medianas frecuencia indica que hay un proceso difusivo paralelo a la transferencia de carga [17, 26].

Los bucles inductivos observados en el dominio de baja frecuencia son comunes a los tres aceros y son característicos de la disolución de estos materiales en soluciones saturadas con CO₂ [15, 23, 24]. La presencia de bucles inductivos está relacionada con los procesos de adsorción y desorción de especies oxidantes sobre la superficie del metal, tales como el ión hidronio H⁺, el ión bicarbonato HCO₃⁻ o el ácido carbónico H₂CO₃ [15, 23, 24]. Cabe destacar que para el N80 y el 3CrA, los bucles inductivos aumentaron de tamaño con el tiempo de inmersión tendiendo a permanecer abiertos. Contrariamente, para el acero 3CrB, los bucles inductivos tendieron a cerrarse sobre si mismos definiendo el inicio de otro bucle capacitivo. Este comportamiento es característico de la transición activo/pasiva del metal [27-29], lo que indica que la película de productos de corrosión que se forma sobre el acero 3CrB es más continua y protectora, lo cual está en concordancia con los valores R_T y R_p reportados en la Tabla 2.

Independientemente de la composición química de los aceros evaluados, el tamaño de los bucles capacitivos aumenta con el tiempo de inmersión. Este resultado se relaciona con la formación progresiva de una película de productos de corrosión, cuyas propiedades protectoras dependen de las características metalúrgicas de cada acero: composición química y/o microestructura. La morfología y la composición química de los productos de corrosión depositados sobre estos aceros ha sido previamente estudiada en el laboratorio mediante técnicas de análisis de superficies: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB/EDS) y Difracción de Rayos X (DRX) [20, 21, 30].

Tabla 2. Parámetros característicos R_T, R_p obtenidos a partir de los diagramas de impedancia electroquímica

Acero	1h		24h		72h	
	R _T (Ω cm ²)	R _p (Ω cm ²)	R _T (Ω cm ²)	R _p (Ω cm ²)	R _T (Ω cm ²)	R _p (Ω cm ²)
N80	48 ± 9	39 ± 8	50 ± 8	47 ± 11	69 ± 5	64 ± 7
3CrA	32 ± 4	28 ± 6	47 ± 9	52 ± 10	63 ± 7	70 ± 7
3CrB	36 ± 2	33 ± 7	86 ± 16	135 ± 12	118 ± 15	150 ± 14

En el caso del acero al carbono (N80), se encontró que la película de productos de corrosión está

constituida de una mezcla de cementita (Fe₃C) y carbonato de hierro (FeCO₃); lo que coincide con

reportado en la literatura consultada [23, 26, 31- 35]. Por su parte, la caracterización de la película de productos de corrosión formada sobre los aceros 3% Cr reveló que la misma presenta una morfología del tipo “grietas en el fango” (*mud crack*) conformada por una capa interna rica en cromo y una externa rica en FeCO_3 [20,30]. Otros investigadores [9,12,18] señalan la presencia de una película de productos de corrosión constituida por una mezcla compleja de siderita más oxi-hidróxidos de cromo ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2$) FeCO_3 , además de la presencia de carburos de hierro y cromo tales como $(\text{FeCrV})_3\text{C}$, $(\text{FeCrV})_7\text{C}$ y $(\text{FeCr})_3\text{C}$.

Nótese que luego de 1 hora de inmersión, el bucle capacitivo del acero correspondiente al grado N80 es de mayor tamaño que aquel obtenido para los aceros 3CrA y 3CrB. Este resultado constituye una diferencia en el comportamiento electroquímico de estos materiales para tiempos cortos de inmersión. El mismo pudiera estar relacionado con las características microestructurales de cada acero y por consiguiente con las propiedades protectoras de cada una de las películas de productos de corrosión. En efecto, la microestructura de los aceros 3CrA y 3CrB son similares entre ellas pero diferentes a la del acero correspondiente al grado N80.

Luego de 72 horas de inmersión, el tamaño de los diagramas de impedancia para el acero 3CrB es superior a los obtenidos para los aceros 3CrA y N80. Este resultado sugiere que la película de productos de corrosión que se deposita sobre el acero 3CrB es más continua, adherente y protectora que aquellas formadas sobre los otros dos aceros. Por otra parte, si se compara el tamaño de los espectros de impedancia para los aceros N80 y 3CrA, se observa que tienen tamaños parecidos lo que pudiera indicar que la resistencia a la corrosión de estos materiales es similar; sin embargo, la aparición de un pequeñísimo bucle que se aprecia en el dominio de alta frecuencia del espectro de impedancia obtenido para el acero 3CrA (Figura 5), indica que la resistencia a la corrosión de este acero es superior a la del acero convencional. La aparición de esta constante de tiempo luego de 15 horas de inmersión pudiera estar relacionada con el enriquecimiento en cromo de la película interna de productos de corrosión que se forma sobre la superficie del 3CrA [20, 30].

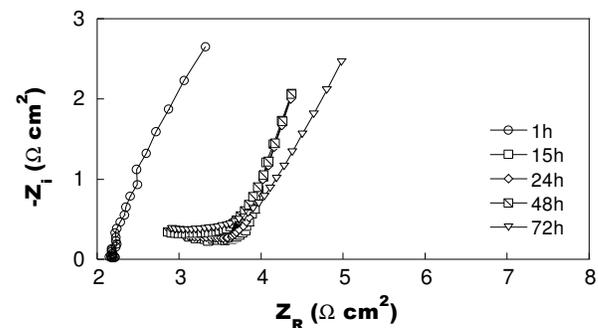


Figura 5. Detalle de la región de alta frecuencia de los diagramas de impedancia obtenidos para el acero 3CrA para diferentes tiempos de inmersión.

La Figura 6 muestra la variación de los valores de capacitancia efectiva (C_{ef}) reportados para los diferentes aceros en función del tiempo de inmersión en la solución salina saturada con CO_2 . Este parámetro se calculó utilizando las ecuaciones reportadas en la referencia [36] a partir de los valores de Q y α obtenidos mediante el método gráfico propuesto por Orazem et al [37]. Este método es particularmente útil para extraer parámetros de los diagramas de impedancia cuando los valores de alfa asociados al CPE (Constant Phase Element) son inferiores a la unidad ($\alpha < 1$).

Se observa que la capacitancia calculada para el acero N80 es superior a la de los aceros 3%Cr, independientemente del tiempo de inmersión. Este resultado pudiera explicarse por la incorporación de este elemento aleante a la película de productos de corrosión. Luego de 72 horas, la capacitancia efectiva aumenta ligeramente para el acero N80, mientras que tiende a disminuir alcanzando inclusive valores del orden de una capacitancia de doble capa ($50 \mu\text{F}$) para los aceros 3% Cr [27,36,38]. La disminución de la capacitancia con el tiempo de inmersión ha sido asociada con una densificación de la película de productos de corrosión en los poros y/o defectos que progresivamente bloquea los sitios activos de la superficie metálica [23]. Este resultado sugiere que la película de productos de corrosión que se forma sobre estos aceros es más protectora que aquella formada sobre el acero al carbono convencional (N80) y que estas propiedades mejoran con el tiempo de inmersión. La caracterización mediante técnicas de análisis de superficie permitiría correlacionar la variación de los valores de capacitancia con las propiedades de la película de

productos de corrosión.

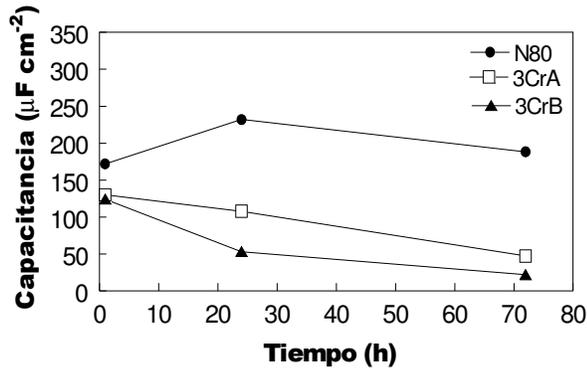


Figura 6. Dependencia de la capacitancia efectiva (C_{ef}) con el tiempo de inmersión para los aceros N80, 3CrA y 3CrB.

En cuanto a los valores de alfa, estos permanecen constantes e iguales a 0,7 para el acero N80 mientras que para los aceros aleados con cromo, disminuyen con el tiempo de inmersión y se encuentran entre 0,8-0,4. La disminución de los valores de alfa traduce una dispersión de las constantes de tiempo a lo largo de la superficie del electrodo como consecuencia de la formación de una película de productos de corrosión. Cuando esto ocurre, la superficie no es uniformemente activa y la dispersión observada es frecuentemente atribuida a heterogeneidades en la reactividad del metal o a un efecto geométrico que impide tener una distribución uniforme de corriente y/o potencial sobre la superficie del electrodo [27, 38].

3.3 Voltamperometría

En la Figura 7 se muestran las curvas de polarización obtenidas para los aceros N80, 3CrA, y 3CrB luego de 24 y 72 horas de inmersión. Independientemente de la composición química del acero, el potencial de corrosión aumenta con el tiempo de inmersión, acorde con lo obtenido a partir de las curvas cronopotenciométricas. Se aprecia que la cinética anódica se encuentra bajo control mixto en acuerdo con trabajo previos [20] y con lo reportado en la literatura [14]. Nótese que la densidad de corriente correspondiente a la disolución del metal disminuye con el tiempo de exposición y que la disminución de la densidad de corriente anódica es mayor para el acero 3CrB (Figura 8), lo que es cónsono con los resultados obtenidos a partir de los diagramas de impedancia.

Por su parte, la rama catódica revela que la cinética

de reducción del protón H^+ , se encuentra controlada por activación, tal y como se ha reportado con antelación en estudios previos [20, 21] y en algunos trabajos reportados en la literatura consultada [14]. Además, se observa que la cinética catódica permanece relativamente constante en el tiempo de inmersión. Este resultado pudiera estar relacionado con la formación de una película de productos de corrosión con características semiconductoras [12]. Al comparar las curvas de polarización obtenidas para los tres materiales luego de 72 h de inmersión (Figura 8), se observa que las densidades de corriente anódica varían significativamente frente a las catódicas; este resultado sugiere que los diagramas impedancia obtenidos a E_{CORR} (Figura 4) reflejan principalmente la cinética de disolución del metal, en acuerdo con la disminución de los valores de capacitancia.

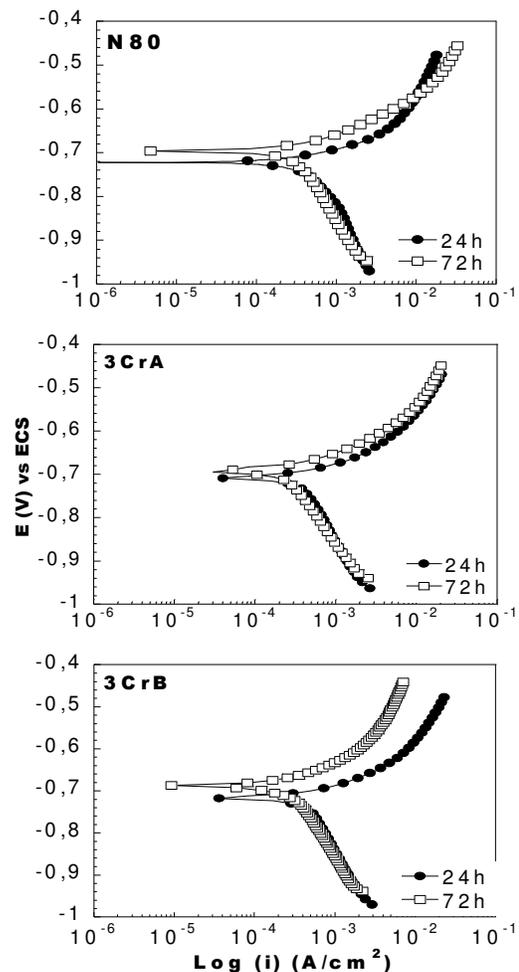


Figura 7. Curvas potenciodinámicas correspondientes a los aceros N80, 3CrA y 3CrB para tiempos de inmersión de 24 y 72 h, 80 °C y 1000 rpm.

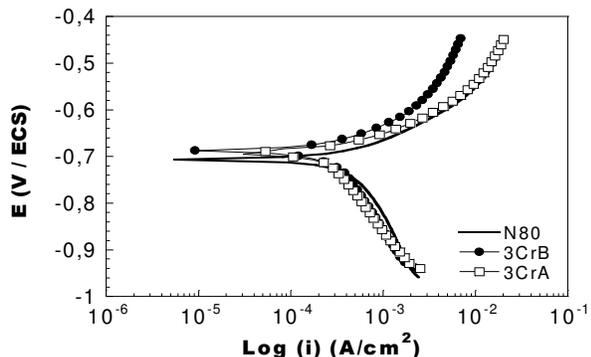


Figura 8. Curvas potenciodinámicas correspondientes a los aceros N80, 3CrA y 3CrB luego de 72 h de inmersión.

3.4 Cálculo de velocidades de corrosión

En la Tabla 3 se reportan los valores promedio de las velocidades de corrosión (V_{CORR}) calculadas para los tres aceros en estudio, luego de permanecer 72 horas en inmersión a 80 °C en la solución de NaCl saturada con CO_2 . Estas se determinaron de diferentes maneras: a partir de los valores de R_T obtenidos de los espectros de EIS, extrapolando las pendientes de Tafel al E_{CORR} de las curvas de polarización y de la determinación de R_p mediante LPR siguiendo lo estipulado en la norma ASTM G102-89 [19].

Tabla 3. Velocidades de corrosión de los aceros N80, 3CrA y 3CrB luego de 72 horas de inmersión a 1000 rpm y $T = 80$ °C, obtenidas a partir de diferentes técnicas electroquímicas.

Técnica	V_{CORR} (mm/año)		
	N80	3CrA	3CrB
EIS	5,7 ± 1	4,2 ± 1,4	2,8 ± 0,8
V	4,65 ± 0,01	2,90 ± 0,01	3,25 ± 0,01
LPR	6,1 ± 1,4	3,9 ± 0,9	3,1 ± 0,8

Se observa que los valores de V_{CORR} muestran la misma tendencia independientemente de la técnica electroquímica utilizada: la V_{CORR} disminuye en el siguiente orden $N80 > 3CrA > 3CrB$. Nótese que la V_{CORR} calculada para el acero N80 es al menos dos veces mayor a la calculada para los aceros 3% Cr. Estos resultados están en concordancia con los reportados en la bibliografía consultada y con aquellos obtenidos previamente en nuestro laboratorio donde se determinaron las velocidades

de corrosión de estos materiales mediante ensayos de pérdida de peso en autoclave [30]. La mayor resistencia a la corrosión de los aceros 3% Cr se atribuye a la presencia de este elemento de aleación, el cual, en bajas concentraciones, se incorpora a la película de productos de corrosión mejorando considerablemente en el tiempo el desempeño del material en ambientes saturados con CO_2 . Es importante señalar que la velocidad de corrosión del acero 3CrA es mayor que aquella obtenida para el 3CrB. Este resultado pudiera explicarse por las características metalúrgicas particulares de estos materiales. En efecto, como se muestra en la Tabla 1, los aceros 3CrA y 3CrB presentan diferencias en cuanto al porcentaje de los elementos aleantes: manganeso, cobre y vanadio, los cuales tienen influencia sobre la resistencia a la corrosión de la aleación [1, 3, 39].

Adicionalmente, como se mencionó en la sección 2.1, la microestructura de los aceros 3% Cr es del tipo martensita revenida; sin embargo, las fotomicrografías presentadas en la Figura 1 revelan leves diferencias entre estos en cuanto a la distribución de zonas claras y oscuras correspondientes a la fase martensítica y a los carburos de hierro (Fe_3C), respectivamente. En este sentido, Takabe y col. [11], evaluando aceros de baja aleación con 3% Cr y microestructura martensítica-revenida mediante LPR y Pérdida de Peso, encontraron que variaciones de 100 °C en la temperatura de revenido (por ejemplo de 500 a 600 °C) generan un aumento en la velocidad de corrosión de estos aceros de 0,093 a 0,120 g/m^2h , lo que atribuyeron a la modificación en el tamaño y distribución de los carburos en la matriz. Este resultado está acorde con los obtenidos en diversos estudios [14, 22, 39, 40], en los que se demuestra que la microestructura tiene un efecto directo sobre la morfología de los productos de corrosión y su adherencia al sustrato metálico. En el caso de este estudio, pareciera que la morfología de la microestructura del acero 3CrB favorece la formación de la película protectora para las condiciones de ensayo utilizadas.

A pesar de que todos los resultados presentados en la Tabla 3 demuestran que los aceros 3% cromo presentan una menor velocidad de corrosión, en ella se detallan sutiles diferencias en cuanto a los órdenes de magnitud de las velocidades de corrosión cuando éstas son calculadas con las diferentes técnicas.

Estas diferencias son mucho más marcadas para el acero al carbono debido a las pendientes de Tafel β_a y β_c (Tabla 4).

Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización.

Acero	72h		
	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
N80	100 \pm 2	340 \pm 2	490 \pm 106
3CrA	65 \pm 2	265 \pm 2	359 \pm 120
3CrB	85 \pm 2	300 \pm 2	243 \pm 73

La determinación de velocidades de corrosión a partir de los resultados de voltamperometría se realiza de manera indirecta y depende parcialmente de la interpretación del experimentador al extrapolar las pendientes de Tafel al potencial de corrosión. En la práctica, los valores de V_{CORR} son frecuentemente subestimados cuando se utiliza esta técnica. Por su parte, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y la resistencia a la polarización lineal (LPR), son técnicas más sensibles a los cambios del sistema electroquímico ya que las mediciones se realizan directamente al potencial de corrosión. La ventaja de determinar la velocidad de corrosión a partir de mediciones de impedancia electroquímica es que su uso permite separar las diferentes componentes resistivas del sistema, entre ellas, la resistencia a la transferencia de carga. El uso de este parámetro para calcular la V_{CORR} permite revelar sutiles diferencias en cuanto a las características metalúrgicas de los materiales en estudio ya que la corrosión del material tiene lugar justamente cuando ocurre la transferencia electrónica entre el metal que se oxida y la especie que se reduce. Por su parte, R_p es un parámetro global que considera todas las contribuciones resistivas del sistema: la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia al transporte de masa [27, 38].

Finalmente, de esta investigación se deriva que es necesario evaluar el efecto de la microestructura sobre la formación de las películas de productos de corrosión manteniendo constante la composición química del material. Esto permitirá diferenciar cuál de estos dos parámetros tiene mayor influencia sobre la resistencia a la corrosión de los aceros utilizados en la fabricación de tubulares de pozo.

4. CONCLUSIONES

Los ensayos electroquímicos revelan que la resistencia a la corrosión de los aceros aleados 3% Cr en medios saturados con CO_2 , es superior a la de aceros al carbono como el usado para un tubular grado N80. En efecto, la resistencia a la corrosión por CO_2 de estos aceros 3% Cr es al menos dos veces mayor que la obtenida para el acero al carbono convencional. De los aceros aleados con cromo, el 3CrB fue el que presentó un mejor desempeño frente a la corrosión a las condiciones evaluadas. Esto podría estar asociado a leves diferencias composicionales y/o morfológicas de los constituyentes de la microestructura de este acero. Independientemente de la composición química del acero, la resistencia a la corrosión de los materiales evaluados aumenta con el tiempo de inmersión. Sin embargo, se encontró que esta tendencia es más marcada para el acero de 3CrB. Los aceros 3% Cr se presentan como una alternativa técnica y económica que permitiría extender la vida útil de las sarts de producción y prolongar los períodos de intervención de pozos venezolanos.

5. REFERENCIAS

- [1]. Kermani MB, Morshed A, Corrosion 2003; 59 (8): 659-683.
- [2]. Jaspe J, Sequera C, PDVSA-Intevep, 2006 (Informe interno).
- [3]. Nestic S, Postlethwaite J, Olsen S, Corrosion 1996; 52 (4), 280-294.
- [4]. Linter BR, Burstein GT., Corros. Sci. 1999; 41: 117 – 139.
- [5]. Cayard MS, Kane RD, “Serviceability of 13Cr tubulars in oil and gas production environments” En: Corrosion 1998, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (1998) paper 112.
- [6]. Remita E, Tribollet B, Sutter E, Vivier V, Ropital F, Kittel J, Corros. Sci. 2008; 50: 1433-1440.
- [7]. Sakamoto S, Kaneda H, Maruyama K, “Corrosion property of API and modified 13Cr steels in oil and gas field environment” En: Corrosion 1996, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (1996) paper 7.
- [8]. Nose K, Asahi H, Nice P, Martin J, “Corrosion properties of 3%Cr steels in oil and gas environments” En: Corrosion 2001, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2001) paper 01082.
- [9]. Pigliacampo L, Gonzales JC, Turconi GL, Perez

- T, Morales C, Kermani MB, "Window of application an operational track record of low carbon 3Cr steel tubular" En: Corrosion 2006, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2006) paper 06133.
- [10]. Kermani MB, Gonzalez JC, Turconi GL, Dicken H, Scoppio L, Edmonds D, "Development of superior corrosion resistance 3%Cr steels for downhole applications" En: Corrosion 2003, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2003) paper 03116.
- [11]. Takabe H, Ueda M, "Corrosion resistance of low Cr bearing steel in sweet and sour environments" En: Corrosion 2002, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2002) paper 02041.
- [12]. Kermani MB, Gonzales JC, Turconi GL, Perez T, Morales "In-field corrosion performance of 3%Cr steels in sweet and sour downhole production and water injection" En: Corrosion 2004, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2004) paper 04111.
- [13]. Muraki T, Nose K, Asahi H, "Development of 3% chromium linepipe steel" En: Corrosion 2003, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2003) paper 03117.
- [14]. Xu LN, Guo SQ, Gao CL., Chang W., Chen TH, Lu MX, *Materials and Corrosion* 2012; 9999 (63): 1-7 DOI: 10.1002/maco.201106389.
- [15]. Carvalho DS, Joia CJB, Mattos OR, *Corros. Sci.* 2005; 47: 2974-2986.
- [16]. Paolinelli LD, Perez T, Simison SN, *Mater. Chem. Phys.* 2011; 126: 938-947.
- [17]. Bai Z, Chen C, Lu M, LI J, *Appl. Surf. Sci.* 2006; 252 (20): 7578-7584.
- [18]. Ueda M, Ikeda A, "Effect of microstructure and Cr content in steel on CO₂ corrosion" En: Corrosion 1996, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (1996) paper 13.
- [19]. Norma ASTM G102-89 "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements" American Society for testing materials, 2010.
- [20]. Salazar B, Estudio de la Resistencia a la Corrosión por CO₂ de aceros para tuberías de producción de crudo 3% Cr, Trabajo de grado, Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2008.
- [21]. Pereira JC, Estudio de la resistencia a la corrosión por CO₂ de los aceros al carbono API-N80, usados en tubulares de pozos petroleros, Informe de pasantía Caracas, (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2010.
- [22]. Vega C, Influencia de la microestructura de un acero API 5L-X42 sobre su resistencia a la corrosión por CO₂" Tesis Msc. Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2009.
- [23]. Farelas F, Galicia M, Brown B, Nestic S, Castañeda H, *Corros. Sci.* 2010; 52: 509-517.
- [24]. Zhang GA, Cheng YF, *Corros. Sci.* 2009; (51): 1589-1595.
- [25]. Wu SL, Cui ZD, Zhao GX, Yan M.L, Zhu SL, Yang X. *Appl. Surf. Sci.* 2004; 228: 17-25.
- [26]. Lopez DA, Simison SN, Sanchez SR, *Electrochim. Acta* 2003; 48: 845-854.
- [27]. Gabrielli C, "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis". Technical Report Number 004/83, Olostron Electronic Group Ltd., U.K1984.
- [28]. Keddad M, Mattos OR, Takenouti H, *J. Electrochem. Soc.* 1981; 128: 257.
- [29]. Keddad M, Mattos OR., Takenouti H, *J. Electrochem. Soc.* 1981; (128): 266.
- [30]. Jaspe U, Estudio de la Resistencia a la corrosión por CO₂ de aceros para tuberías 3%Cr para pozos petroleros, Trabajo de grado, Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2006.
- [31]. Crolet JL, Thevenot N, Nestic S, *Corros. Sci.* 1998; 58 (3): 194-201.
- [32]. Al Hassan S, Mishra B, Olson DL, Salama MM, *Corrosion* 1998; 56 (8): 480-490.
- [33]. Gao M, Pang X, Gao K, *Corros. Sci.* 2011; 53: 557-568.
- [34]. Mora-Mendoza JL, Turgoose S, *Corros. Sci.* 2008; 44: 1123-1246.
- [35]. Lopez DA, Schreiner WH, Sanchez SR, Simison SN, *Appl. Surf. Sci.* 2003; 207: 69-85.
- [36]. Hirschorn B, Orazem M, Tribollet B, Vivier V, Frateur I, Musiani M, *Electrochim. Acta* 2010; 55: 6218-6227.
- [37]. Orazem ME, Pébère N, Tribollet B, *J. Electrochem. Soc.* 2006; 153 (4): B129-B136.
- [38]. Orazem ME, Tribollet B, "Electrochemical Impedance Spectroscopy" The Electrochemical Society Series, John Wiley and Sons, USA Capítulo 5, 2008. ISBN 978-0-470-04140-6.
- [39]. Lopez DA, Perez T, Simison SN, *Materials and Desing* 2003; 24: 561-575.
- [40]. Dugstad A, Hemmer H, Seiersten M, *Corrosion* 2000; 57 (4): 369-378.