

CONTROL DE CORROSIÓN EXTERNA DE CASINGS CON LECHADAS ALIVIANADAS Y ADITIVADAS CON UN INHIBIDOR

W. Morris M. Criado, J. Robles, G. Bianchi
VP de Ingeniería y Tecnología, San Antonio – Pride

Resumen

La corrosión externa de casings causa frecuentes fallas en pozos que derivan en pérdidas de producción, costos de reparación y en algunos casos hasta la pérdida del pozo. Los métodos convencionales de control de corrosión, como la protección catódica y los revestimientos, requieren de importantes inversiones y muchas veces resultan ser poco efectivos. La cementación hasta boca de pozo, empleando aditivos alivianantes e inhibidores de corrosión, es una alternativa económicamente viable y técnicamente eficaz de proteger el casing y extender la vida útil del pozo. Este trabajo presenta un estudio cuyo objetivo es el desarrollo de cementos de alta protección anticorrosiva. El mismo fue realizado utilizando probetas instrumentadas para realizar ensayos electroquímicos que permitan cuantificar la velocidad de corrosión del acero en el cemento. Se evaluaron tres diseños de lechadas con inhibidor (una estándar y dos alivianadas) las cuales fueron sometidas a condiciones de fondo de pozo (3000 m) (CFP) y napa salada cercanas a la superficie (300 a 600 m) (CNS). Los parámetros electroquímicos (*E_{corr}* e *i_{corr}*) fueron monitoreados durante un período de 100 días.

Los resultados reflejan que la velocidad de corrosión del acero cementado con inhibidor es entre uno y dos ordenes de magnitud menor al que presenta el metal directamente expuesto a las condiciones CNS y CFP. El inhibidor no altera significativamente las propiedades físicas y mecánicas del cemento. El proceso de corrosión del acero cementado es de tipo localizado (picado). Este fenómeno ocurre más rápidamente en los cementos alivianados debido a su mayor permeabilidad. La incorporación del inhibidor favorece la pasivación del acero e incrementa su resistencia al picado.

La cementación completa del pozo empleando lechadas alivianadas y aditivadas con inhibidores permite controlar la corrosión externa de casings y prolongar la vida útil del pozo sin necesidad de recurrir a sistemas auxiliares de protección.

Introducción

El proceso de corrosión del acero en medio cementicio es un fenómeno que ha sido extensamente investigado debido fundamentalmente a que constituye uno de los principales mecanismos de deterioro de estructuras civiles y viales de hormigón armado⁽¹⁻³⁾. En la industria del petróleo, este fenómeno tiene una importante incidencia, dado que la cementación del pozo permite controlar el proceso de corrosión externa que ocurre en la cañería de encamisado “*casing*” y evitar fallas, pérdidas de producción e inversiones adicionales en sistemas de control de corrosión. A pesar

de ello, este aspecto de la cementación ha sido muy poco analizado, siendo escasa la literatura publicada en el tema^(4,5).

La cementación es una de las operaciones de terminación de pozos que consiste en rellenar el espacio anular existente entre el casing y las formaciones geológicas que éste atraviesa, con una lechada de cemento diseñada de acuerdo a las características de cada pozo (profundidad, fluidos a producir, temperatura, etc). Dicha operación tiene como finalidad generar un sello entre las distintas formaciones y acuíferos unidos durante la perforación del pozo, consolidar las formaciones mecánicamente inestables, eliminar residuos de los barros y sedimentos sólidos generados durante la perforación y proteger al casing de la corrosión externa⁽⁶⁾. Este último aspecto es de fundamental importancia para asegurar una prolongada vida útil del pozo.

El carácter alcalino de los productos de hidratación del cemento empleado para la preparación de la “lechada” (mezcla de cemento, agua y aditivos) utilizada para la cementación de pozos otorga al casing de un medio protector en el cual el acero adquiere un estado pasivo de corrosión⁽¹⁻⁴⁾. Asimismo, la cementación actúa como barrera física separando el metal del medio corrosivo, dificultando el acceso de los agentes agresivos (CO_2 , H_2S , Cl^- , etc.) presentes en las distintas formaciones que éste atraviesa. La interacción del cemento hidratado con estos agentes agresivos altera, con el tiempo, el estado pasivo del acero y provoca la corrosión del casing^(4, 5, 7).

La rotura de casings provocada por el proceso de corrosión externa constituye uno de los problemas de mayor magnitud que pueden presentarse en los pozos de producción de hidrocarburos y en pozos inyectores. Dichas roturas originan inconvenientes que provocan pérdidas económicas directas e indirectas, y que en algunos casos pueden llegar a provocar la inutilización del pozo^(5,7-9). Estudios realizados en yacimientos ubicados en las provincias de Neuquen, Río Negro y Mendoza revelan que las fallas por corrosión externa de casings han demandado importantes inversiones en procedimientos de reparación y control de corrosión tales como el “casing-patch”, la cementación secundaria y la protección catódica⁽⁹⁻¹³⁾.

La eficiencia de la cementación como método de control de corrosión externa de casings depende de una gran cantidad de variables tales como los materiales y la dosificación de la lechada, su bombeo y colocación en el pozo, el empleo de aditivos (reductores de fricción y filtrado, alivianantes, acelerantes de fragüe, inhibidores de corrosión, etc.) y las condiciones de curado (temperatura y presión del pozo)^(4, 6, 14,-16). Las lechadas empleadas para la cementación de pozos se diseñan de manera de optimizar sus propiedades físicas (fluidez, viscosidad, tiempo de curado, etc.) y mecánicas (resistencia y tenacidad)^(6, 17, 18). A estos aspectos deben sumárseles los factores vinculados a la durabilidad del pozo (degradación del cemento y corrosión del casing) de manera de lograr una respuesta óptima.

Una cementación hasta boca de pozo protege al casing de la corrosión externa en toda su extensión, y por consiguiente extiende su vida útil, sin necesidad de efectuar inversiones en sistemas auxiliares de protección. Esta operación generalmente requiere de un diseño especial de lechadas alivianadas que permite efectuar el trabajo sin afectar las formaciones de interés o de operaciones de cementación realizadas en dos o más etapas.

Los procesos de corrosión del acero en medio cementicio pueden variar en forma significativa dependiendo de su mecanismo de iniciación, de las características del medio y de la composición química del acero⁽¹⁻³⁾. En las condiciones de fondo de pozos cementados la corrosión del acero generalmente ocurre debido a la acción de los iones cloruro y/o la disminución del pH como consecuencia de la reacción química entre el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y otros álcalis, con el CO_2 y el H_2S

presentes en zonas productoras^(4, 19-20). El mecanismo de corrosión que resulta de este proceso suele ser de tipo localizado, siendo frecuentes las fallas por picado, recalque o por corrosión bajo tensión⁽²¹⁾.

Los sectores del casing en contacto con napas de agua salada próximas a la superficie son susceptibles a sufrir corrosión localizada provocada por el ataque de cloruros^(22, 23). Típicamente, estas napas se encuentran a una profundidad que varía entre los 300 y 600 m^(9, 11-13). En la gran mayoría de los pozos, esta porción del casing no se encuentra cementada permitiendo que el proceso de corrosión se manifieste con severidad.

Experimental

Variables del estudio y condiciones de ensayo

Se evaluó la eficiencia de un inhibidor de corrosión anódico inorgánico incorporado a la lechada en una proporción de 1 % respecto al peso de cemento. El estudio se realizó utilizando distintos tipos de probetas de cemento que contienen electrodos de acero, de modo de simular las condiciones de casings cementados. Se ensayarán dos condiciones de exposición, *condición de napa salada* (CNS) y *condición de fondo de pozo* (CFP). En la *CNS* se simulan las condiciones de las napas de agua salada a una profundidad de 300 m. Las probetas son expuestas a una solución salina que presenta una composición similar al agua de producción del yacimiento Chihuido (ver tabla 1). La solución es termostatzada a 30 +/- 2 °C y mantenida a presión ambiente. Por su parte, en la *CFP* se simulan las condiciones de temperatura y presión existentes en pozos de aproximadamente 3000 m de profundidad. En este caso el cemento se encuentra en contacto con una solución salina (ver tabla 1) saturada con CO₂. Estas probetas son ensayadas a una temperatura de 98 +/- 2 °C y una presión de aproximadamente 500 psi.

La tabla 1 presenta la composición química de la solución salina (agua de producción simil yacimiento Chihuido) empleada tanto en los ensayos a *CNS* como *CFP*.

Tabla 1. Composición de la solución salina empleada en el estudio

Especie	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	HCO ₃	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ , K ⁺	pH
Conc. (ppm)	75000	1400	900	1500	350	47000	7,75

Se seleccionaron 3 tipos de lechadas: estándar, alivianada con *esfelite* (esfera cerámica hueca) y alivianada con *rafaelita* (asfaltita). Las lechadas fueron preparadas de acuerdo al procedimiento indicado en la norma API RP 10B “Recommended Practice for Testing Well Cements”, sección 5 “Preparation of Slurry”⁽¹⁸⁾. Las condiciones de curado variaron dependieron del tipo de probeta. Las probetas ensayadas en las condiciones *CNS* fueron curadas en baño termostático a 27 +/- 3 °C y presión ambiente durante 24 hs según se especifica en la citada norma, sección 7.5.3. “Curing at atmospheric pressure”. Las celdas empleadas para los ensayos a *CFP* fueron curadas a 99 °C y 3000 psi siguiendo el perfil de temperatura y presión indicado en la sección 7.7. “Well simulation compressive strength test”, tabla 2 “Well simulation test schedules for

curing compressive strength specimens” para pozos de 3000 m de profundidad con un gradiente de temperatura de 1,3 °F/100 ft (2,4 °C/100 m).

La tabla 2 presenta la identificación, dosificación y otras características de las lechadas seleccionadas para el estudio.

Tabla 2. Identificación, dosificación, densidad (δ) y condiciones de exposición seleccionadas para el ensayo de las lechadas.

Ident.	Inh.	Tipo de lechada(*)	a/c	δ (gr/lit)	Cond. de ensayo
ST	No	Sin alivianar, 0,6 % FC 22,	0,44	1890	CNS Baño termostático en solución salina conteniendo iones Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$ y CO_2 (ver tabla 1) a 30 °C y presión ambiente.
SI	Si	0,5 % FT 4.			
ET	No	10 % esfelite, 0,8 % FC 22,	0,59	1600	
EI	Si	0,5 % FT 4, 1,5 % Cl_2Ca			
RT	No	15 % rasfaelita, 0,8 % FC	0,69	1600	
RI	Si	22, 2 % Cl_2Ca			
TS	No	Sin alivianar, 0,6 % FC 22,	0,44	1890	CFP a 99 °C y ~ 700 psi
IS	Si	0,5 % FT 4			

(*) Los aditivos para lechadas provistos por San Antonio, FC22 (reductor de filtrado) y FT4 (dispersante).

Características de las probetas

Las características de las probetas varían dependiendo de las condiciones de exposición ensayadas (*CNS* o *CFP*).

Probetas para ensayos a CNS. Se prepararon 18 probetas cilíndricas con barras de acero para los ensayos en las condiciones de napa salada. Las probetas tienen una geometría cilíndrica con un diámetro de 60 mm y una altura de 100 mm. Cada probeta cuenta con una barra de acero SAE 1020 de 10 mm de diámetro ubicada en su centro. Las barras presentan un área expuesta de 10 cm². En la figura 1 se representa esquemáticamente la probeta empleada para los ensayos en *CNS*.

Se aplicó un revestimiento epoxi en las superficie superior e inferior (ver fig. 1) de manera de dejar expuesta la superficie cilíndrica de la probeta correspondiente al sector de la barra a ensayar. Previo a ser expuestas a la condición de ensayo las probetas fueron mantenidas en un ambiente de 100 % HR por un período de 10 días. En la fotografía 1 se observa la probeta ST1 (cemento sin alivianante ni inhibidor) previo a ser expuesta a la condición de ensayo. La fotografía 2 muestra el conjunto de probetas parcialmente inmersas en la solución salina a 30 °C.

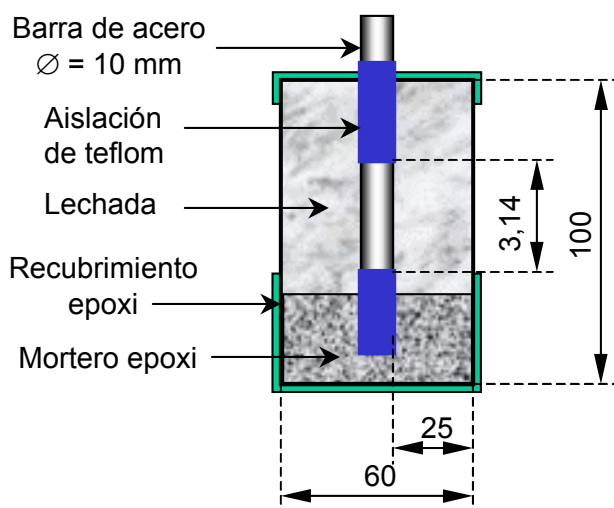


Figura 1. Esquema de la probeta empleada para los ensayos de lechadas en las condiciones de napa salada.

Fotografía 1. Aspecto de la probeta ST1 (cemento sin alivianante ni inhibidor).



Fotografía 2. Probetas parcialmente inmersas en solución salina (ver tabla 1) a 30 °C (CNS).

Probetas para ensayos a CFP. Se diseñaron y construyeron 4 celdas empleadas para efectuar los ensayos de las lechadas en condiciones de fondo de pozo (temperatura, presión y medio agresivo). Las celdas fueron construidas de acero inoxidable 304 y presentan un sistema de tapas roscadas que permite extraer la probeta de cemento de su interior una vez terminado el ensayo. La celda cuenta además con una válvula de CO_2 en su tapa superior para presurizar su interior de manera de efectuar los ensayos a la temperatura y presión deseada. En la figura 2 se presenta un esquema de la celda indicando la disposición de los electrodos de trabajo y referencia.

Las celdas cuentan con un electrodo interno de referencia consistente en un alambre de plata dispuesto sobre el soporte del electrodo de trabajo (ver figura 2). El electrodo de trabajo tiene una geometría cilíndrica de 20 mm de diámetro y 10 mm de altura de los cuales 3 mm se encuentran en contacto con el cemento. El electrodo presenta un área expuesta de 5 cm^2 y se encuentra ubicado en

el centro de la celda. A la hora de efectuar los ensayos electroquímicos (polarización lineal) el cuerpo de la celda fue utilizado como contraelectrodo.

Las fotografías 3 y 4 presentan el aspecto final de la celda IS1 (lechada con inhibidor de corrosión) y la estufa en la cual permanecen sometidas a una temperatura de 98 °C.

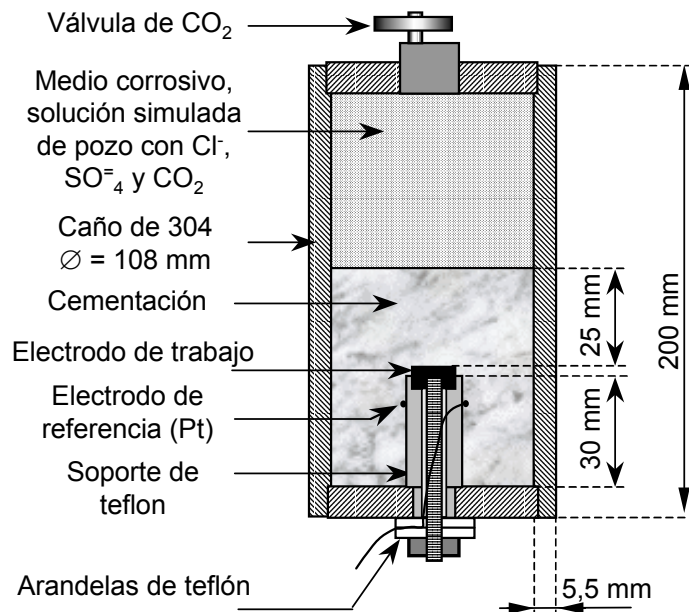


Figura 2. Representación esquemática de la celda empleada para realizar los ensayos en condiciones de fondo de pozo (CFP).

Fotografía 3. Celda IS1 (lechada con inhibidor) empleada para los ensayos en condiciones de fondo de pozo (CFP).



Fotografía 4. Disposición de las celdas en la estufa para ensayos a CFP

Acero sin cementar. Además de las dos condiciones de exposición en las cuales fue ensayado el acero cementado (CNS y CFP), también se evaluó el comportamiento del metal directamente inmerso en la solución salina. Tres barras de acero fueron colocadas en vasos de precipitado independientes conteniendo la solución indicada en la tabla 1 (ver fotografía 5) y luego puestos en el baño termostático donde permanecieron expuestas el resto de las probetas.



Fotografía 5. Barra de acero directamente expuesta a la solución salina ensayada a 30 °C.

Un procedimiento similar fue implementado para el caso del acero directamente expuesto a las condiciones de CFP. Estos ensayos permitieron evaluar en forma comparativa el comportamiento frente a la corrosión del acero con y sin cementación, de manera de simular la condición de casings parcialmente cementados o que presentan daños en el cemento.

Técnicas de medición y ensayo

A continuación se describen las técnicas y los ensayos empleados para caracterizar las propiedades físicas de las lechadas y el comportamiento electroquímico del acero en contacto con el cemento estableciendo en cada caso la incidencia del inhibidor de corrosión.

Propiedades físicas de las lechadas. Dado que la incorporación del inhibidor de corrosión podría modificar el comportamiento de las lechadas en lo que se refiere a su bombeabilidad, resistencia a la fricción y al filtrado, resistencia mecánica, etc., previamente a la preparación de las probetas se llevaron a cabo una serie de ensayos normalizados API para la caracterizar dichas propiedades.

Ensayos electroquímicos. Se efectuó un seguimiento periódico de los parámetros electroquímicos que caracterizan al proceso de corrosión (potencial y la densidad de corriente de corrosión) del acero en medio cementicio^(24, 25).

Potencial de corrosión (E_{corr}). En las probetas expuestas a CNS las mediciones fueron realizadas empleando un electrodo de plata-cloruro de plata ubicado parcialmente inmerso en la solución salina, próximo a la superficie cilíndrica de la probeta. En el caso de las celdas ensayadas a CFP, las

lecturas de E_{corr} fueron tomadas utilizando como electrodo de referencia el alambre de plata dispuesto en el soporte del electrodo de trabajo (ver figura 2).

Resistencia a la polarización (R_p): La resistencia a la polarización fue evaluada como $\Delta V/\Delta i$, variando el potencial en el intervalo $E_{corr} \pm 0,01$ V a una velocidad de barrido de 10^{-4} V.s⁻¹. Los ensayos fueron efectuados utilizando un potenciostato tipo CMS100 de Gamry Instruments Inc. En las fotografías 6 y 7 se observan las conexiones de los electrodos y el equipamiento empleado para llevar a cabo los ensayos.



Fotografía 6. Conexión de electrodos a la probeta SI2 expuesta a CNS durante un ensayo de R_p .



Fotografía 7. Potenciostato empleado para realizar los ensayos de resistencia a la polarización (R_p). Probetas expuestas a la condición CNS.

La densidad de corriente de corrosión de las barras (i_{corr}) fue determinada empleando la ecuación de Stern-Geary, luego de efectuar la corrección por caída óhmica en los valores de R_p . Estos cálculos requieren el conocimiento de la constante cinética B que a su vez depende de las pendientes anódicas y catódicas de Tafel (β_a y β_b). Andrade y colaboradores⁽²⁶⁾ publicaron valores típicos de B para acero en contacto con cemento hidratado. De acuerdo a estas investigaciones, para el acero al estado pasivo ($E_{corr} > -0,2$ V_{CSC}) B presenta valores aproximadamente iguales a 0,052 V; mientras que para acero en estado activo ($E_{corr} < -0,35$ V_{CSC}) el valor es 0,026 V. Asumiendo que el proceso de corrosión del acero ocurre en forma uniforme, la velocidad de corrosión expresada en términos de pérdida de espesor ($\mu\text{m. año}^{-1}$) puede determinarse a partir de la ley de Faraday.

Resultados

A continuación se presentan los resultados de los estudios realizados para caracterizar las propiedades físicas de las lechadas y el comportamiento electroquímico del acero.

Propiedades físicas de las lechadas

En la tabla 3 se presentan los resultados de los ensayos de reología, resistencia al filtrado y bombeabilidad de las lechadas ensayadas.

Tabla 3. Propiedades físicas de las lechadas ensayadas (S = sin alivianar, SI = sin alivianar con inhibidor, E = alivianada con esfelite y R = alivianada con rafaelite)

Lechadas	Reología a r.p.m.				Pérdida por filtrado (cm ³)	Bombeabilidad a 40 °C (minutos)
	600	300	200	100		
S y SI	112	58	39	22	36	200
E	82	46	31	19	53	237
R	34	21	14	9	72	No efectuado

La incorporación del inhibidor de corrosión a la lechada ha mostrado no incidir en el filtrado cuando son utilizados reductores del tipo copolímeros (AMPs, AA, MBA ,etc). Puede notarse una pequeña disminución en el control del filtrado al utilizar reductores de menor costo como HEC o PVA , pero dicho efecto puede ser controlado ajustando la proporción de estos aditivos utilizada en la lechada.

Comportamiento electroquímicos del acero.

A continuación se presentan las mediciones de densidad de corriente de corrosión (icorr) determinados a partir de los ensayos de resistencia a la polarización realizados en las probetas expuestas a CNS y CFP expresados en $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Se asume que el proceso de corrosión ocurre en forma uniforme y la cinética de las reacciones anódica y catódica esta controlada por activación (transferencia de cargas).

Probetas expuestas a la condición CNS. Las figuras 3 presenta la evolución en el tiempo de los valores de densidad de corriente de corrosión (icorr) para las probetas ST - SI (lechada estándar, con y sin inhibidor) ET – EI (lechada alivianada con esfelite, con y sin inhibidor) y RT – RI (lechada alivianada con rafaelita, con y sin inhibidor) respectivamente, así como el valor promedio de icorr medido en las barras de acero directamente en contacto con la solución salina (B).

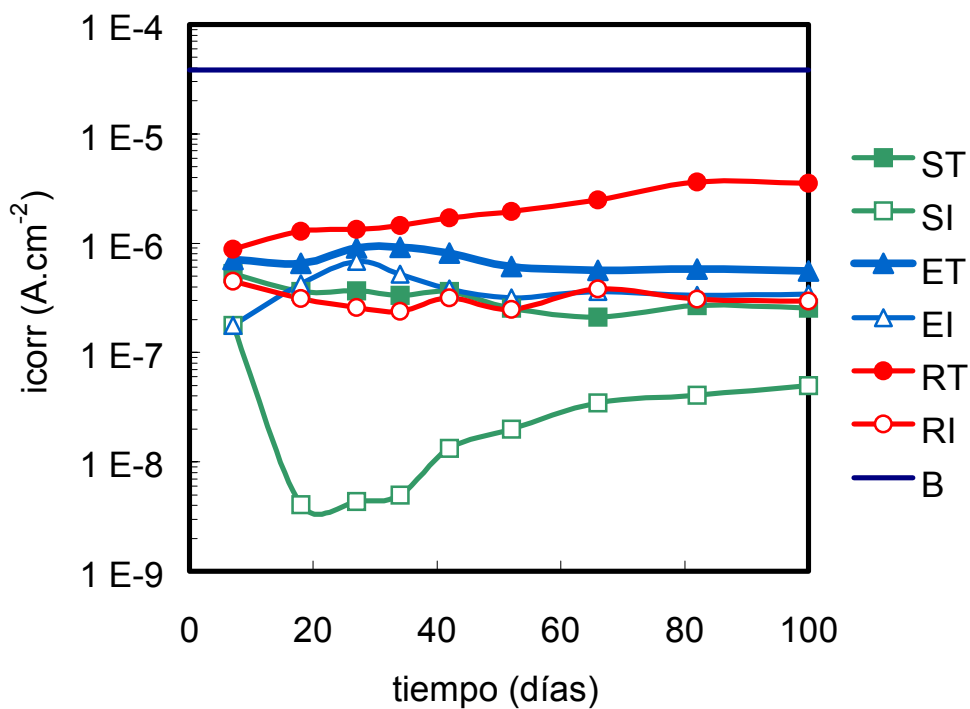


Figura 3. Variación de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en las probetas expuestas a la condición CNS (parcialmente inmersas en solución salina a 30 °C).

En la figura 4 se presentan los valores promedios (últimas 4 lecturas) de velocidad de corrosión expresados en unidades de pérdida de espesor ($\mu\text{m}/\text{año}$).

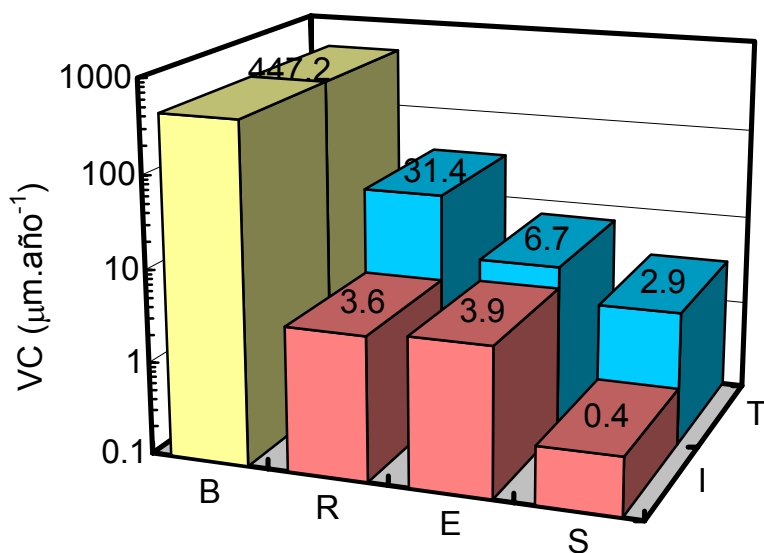


Figura 4. Valores promedio de velocidad de corrosión (VC) en las barras de acero de las probetas expuestas a la condición CNS

Según se aprecia en la figura anterior, los valores de i_{corr} medidos en las barras de acero directamente en contacto con la solución salina (B) son al menos un orden de magnitud mayores que los valores medidos en las probetas.. Esta diferencia se hace más notoria al considerar solamente las probetas tratadas con el inhibidor, donde la diferencia con los valores de VC de las barras B supera los dos ordenes de magnitud. A su vez, los valores de VC medidos en las barras de acero de las probetas tratadas con inhibidor son entre 2 y 8 veces menores a los respectivos valores registrados en las probetas preparadas con cementos sin inhibidor.

El comportamiento del inhibidor de corrosión es dependiente del tipo de alivianante utilizado para la preparación de la lechada. Los valores de i_{corr} más bajos del conjunto fueron medidos en las probetas preparadas con la lechada estándar (sin alivianante) a la cual se le incorporó el inhibidor.

Probetas expuestas a la condición de fondo de pozo (CFP). La figura 5 presenta los resultados de los valores de i_{corr} medidos a partir de ensayos de polarización lineal en los cementos con (I) y sin (T) inhibidor expuestos a 98 °C. La figura 6 presenta los valores promedios de velocidad de corrosión calculados a partir de las últimas 3 lecturas de i_{corr} . Debido a cuestiones experimentales, (evaporación de la solución salina del interior de las celdas) las probetas presentaron una tendencia decreciente en sus valores de VC durante los primeros días de exposición. Esta tendencia se revirtió una vez resuelto el problema de estanqueidad de las celdas.

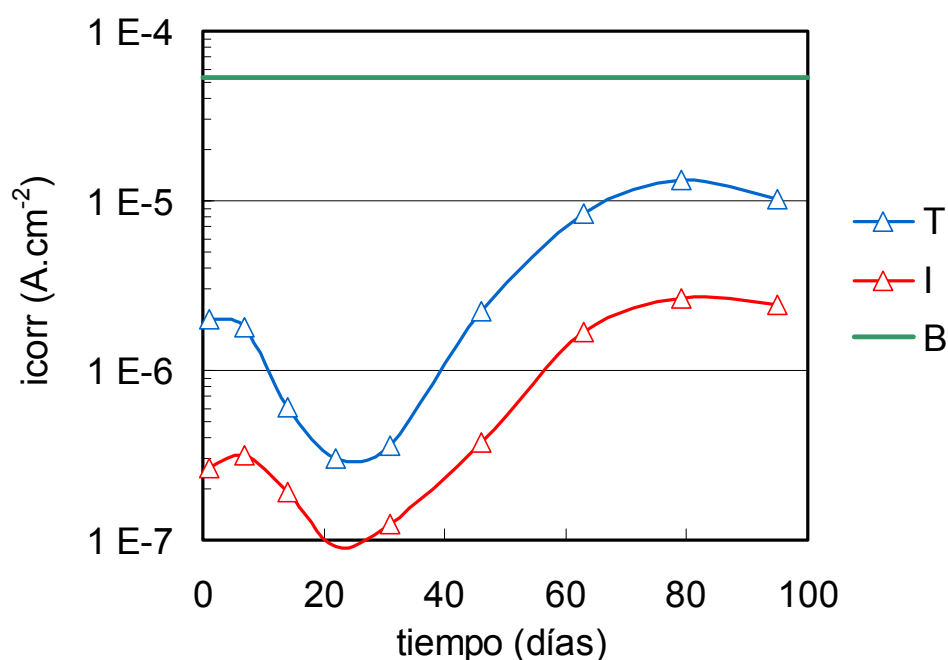


Figura 5. Variación de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en las celdas expuestas a CFP (a 98 °C.).

Al igual que en la condición anterior, los resultados reflejan que los cementos aditivados con el inhibidor de corrosión presentan valores de i_{corr} que son aproximadamente 5 veces menores a los registrados en las celdas con cemento sin inhibidor.

Al comparar las mediciones de icorr obtenidos en las dos condiciones de exposición se puede observar que los valores correspondientes a las celdas sometidas a 98 °C son entre uno y dos ordenes de magnitud mayores a los valores medidos en las probetas de cemento expuestas a las condiciones CNS.

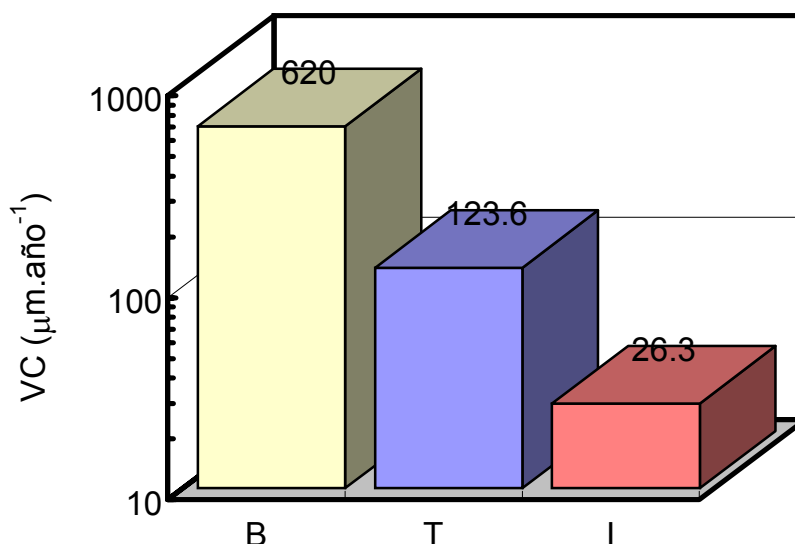


Figura 6. Valores promedio de velocidad de corrosión (VC) del acero de las probetas expuestas a la condición CFP

Análisis de curvas potenciodinámicas de polarización.

A lo largo de su extensión el casing esta sometido a fenómenos de macroceldas originados por pares galvánicos entre metales disímiles, fenómenos de aireación diferencial u otras variaciones en las condiciones del medio. Dichos fenómenos modifican el potencial electroquímico de corrosión del acero pudiendo incrementar, en el caso de la polarización anódica, la velocidad de corrosión del mismo. Las curvas de polarización permiten analizar el comportamiento del material ante estas condiciones así como evaluar su susceptibilidad al ataque localizado (picado). Las curvas fueron realizadas a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, polarizando a partir de 200 mV catódicos respecto al potencial de corrosión (E_{corr}). La susceptibilidad al ataque por picado se determinó alterando el sentido de la polarización una vez alcanzado el potencial de transpasivación o ruptura. (E_{pn})⁽²⁹⁾.

Debido al carácter destructivo de estos ensayos, los mismos fueron realizados una vez culminado el período de monitoreo de los parámetros electroquímicos (E_{corr} , icorr) de 100 días. La figura 7 presenta las curvas de polarización correspondientes a las probetas expuestas a la condición CNS.

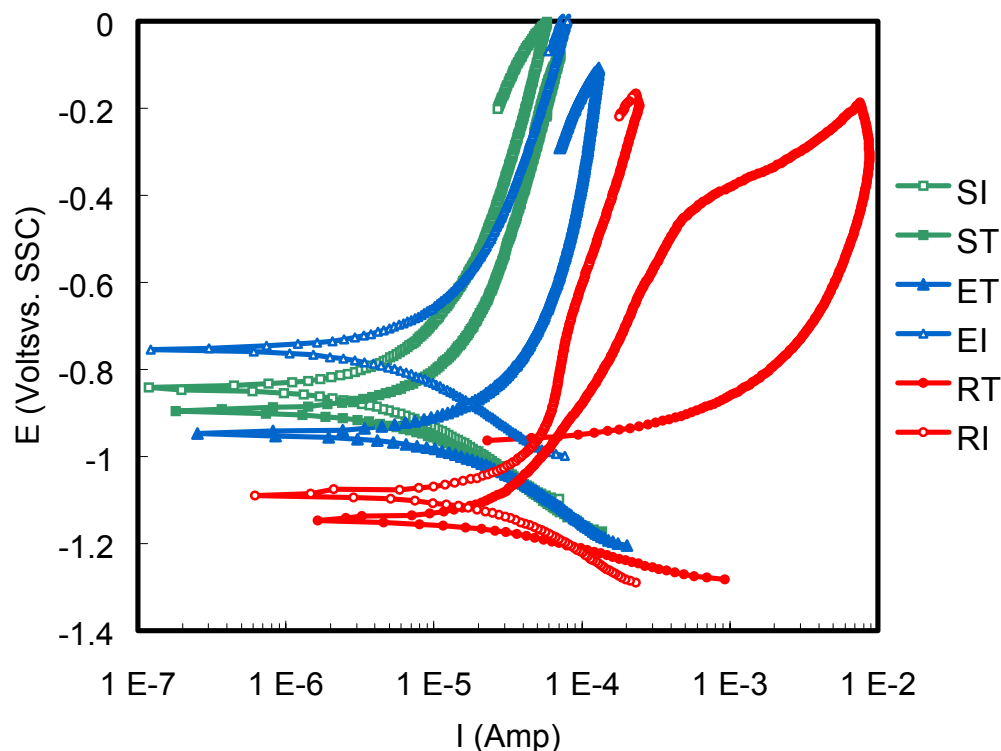


Figura 7. Curvas potenciodinámicas de polarización del acero correspondientes a las probetas con y sin inhibidor expuestas a la condición CNS.

Las probetas preparadas con cemento alivianado con rafaélita presentaron el comportamiento más activo del conjunto, observándose en el caso de la probeta RT (alivianadas con rafaélita, sin inhibidor) un comportamiento propio de metales susceptibles a la corrosión por picado.

Morfología del ataque observado por SEM

A continuación se presentan un serie de micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) que reflejan la morfología del ataque corrosivo del acero sometido a las distintas condiciones de ensayo. Previo a su observación, el metal fue limpiado químicamente para remover los productos de corrosión y los restos de cemento de su superficie.

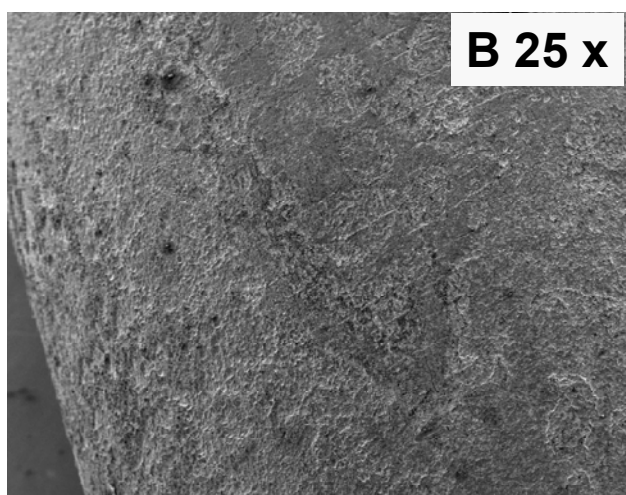
Probetas expuestas a CNS. En las fotografías 8 y 9 se observa la morfología del ataque que presentó el acero que permaneció inmerso en la solución salina (ver tabla 1) al cabo de 61 días de exposición. La superficie del acero se encuentra corroída en forma generalizada e irregular.

En las fotografías 10 y 11 se observa el tipo de ataque existente en las barras de acero de las probetas RT (alivianada con rafaélita y sin inhibidor). Si bien la superficie del material observada con 25 aumentos no presenta signos visibles de corrosión (fotografía 10), al observar la probeta con

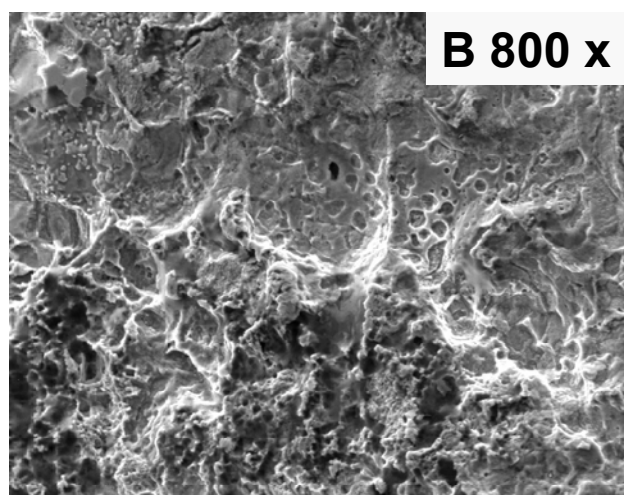
800 aumentos se detectan fallas en el material originadas durante el proceso de conformado (trefilado) en donde se nuclean puntos de corrosión localizada o picaduras (ver fotografía 11).

Al igual que en el caso anterior, en las fotografías 12 y 13 se presenta el aspecto de la superficie del acero en las probetas RI (alivianada con rafaélita, con inhibidor). A diferencia del caso anterior, las fallas existentes en el material, observadas con el microscopio electrónico a 800 aumentos, no presentan corrosión localizada al cabo de los 100 días de exposición (ver fotografía 13).

Probetas expuestas a CFP. Las fotografías 14 y 15 presentan el aspecto del acero correspondiente a las probetas TS (cemento estándar sin inhibidor) expuestas a la condición CFP por un período de 100 días. En la micrografía correspondiente a 25 aumentos se observa que la superficie del acero presenta un ataque por corrosión localizada severo y sectorizado. Al observar el sector afectado con un número mayor de aumentos se pueden identificar un gran número de picaduras profundas (ver fotografía 14).

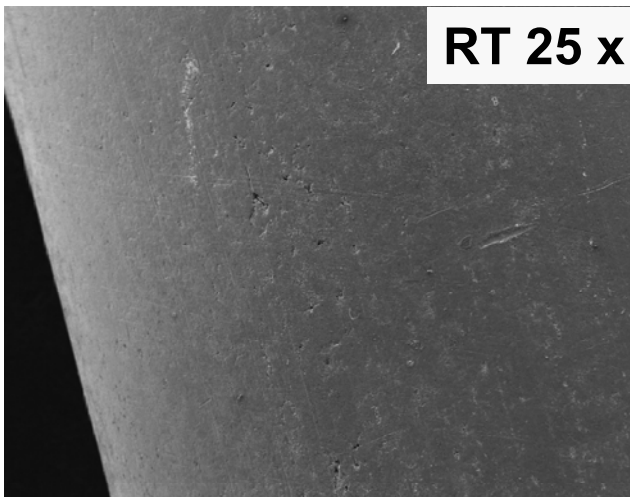


Fotografía 8. Aspecto de la superficie del acero directamente expuesto a la solución salina en condiciones de CNS observada con SEM a 25 aumentos.

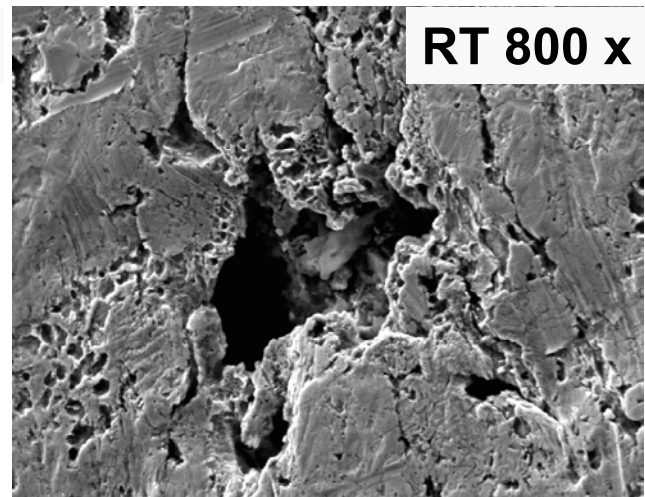


Fotografía 9. Aspecto de la superficie del acero directamente expuesto a la solución salina en condiciones de CNS observada con SEM a 800 aumentos.

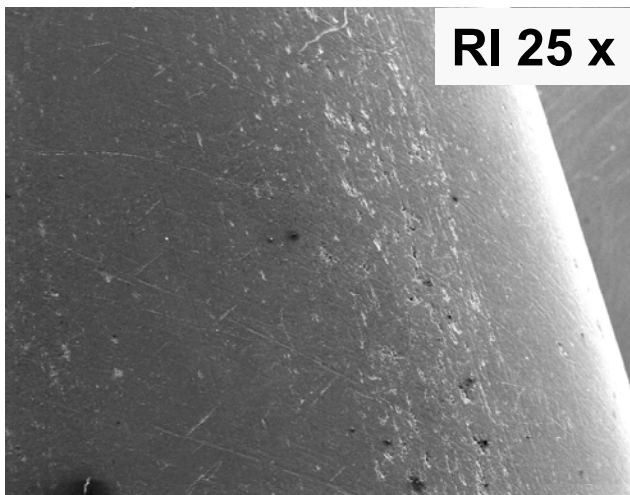
Las fotografías 15 y 16 presentan el aspecto del acero correspondiente a las probetas TI (cemento estándar con inhibidor) expuestas a las mismas condiciones que las probetas TS. En este caso se observa que la superficie del metal no presenta signos de corrosión de ningún tipo. La trama circunferencial que presenta la superficie del metal (ver fotografía 15) es producto del proceso de mecanizado utilizado para la fabricación del electrodo.



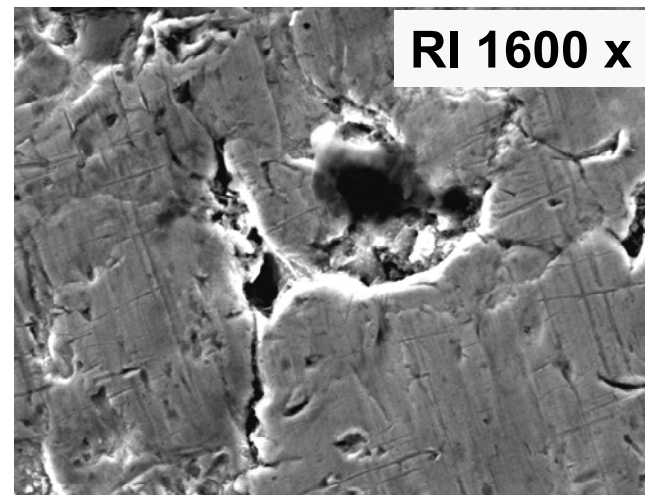
Fotografía 10. Aspecto de la superficie del acero correspondiente a la probeta RT (rafaelita sin inhibidor) expuesta a la condición CNS observada con SEM a 25 aumentos.



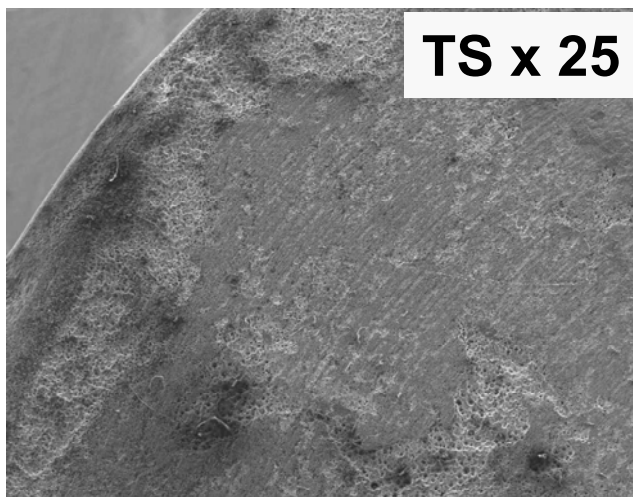
Fotografía 11. Aspecto de la superficie del acero correspondiente a la probeta RT (rafaelita sin inhibidor) expuesta a la condición CNS observada con SEM a 800 aumentos.



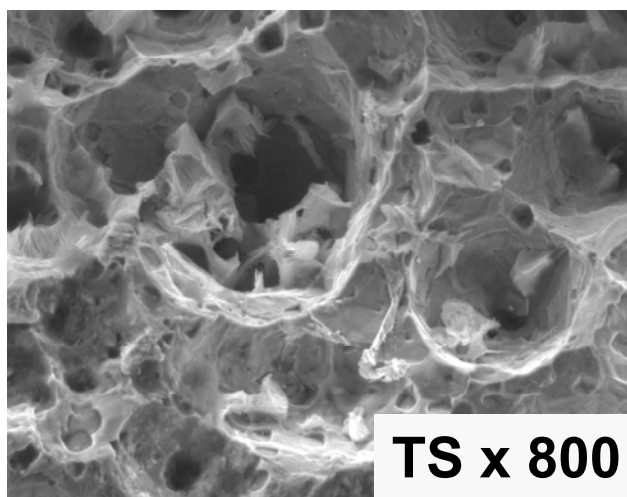
Fotografía 12. Aspecto de la superficie del acero correspondiente a la probeta RI (rafaelita con inhibidor) expuesta a la condición CNS observada con SEM a 25 aumentos.



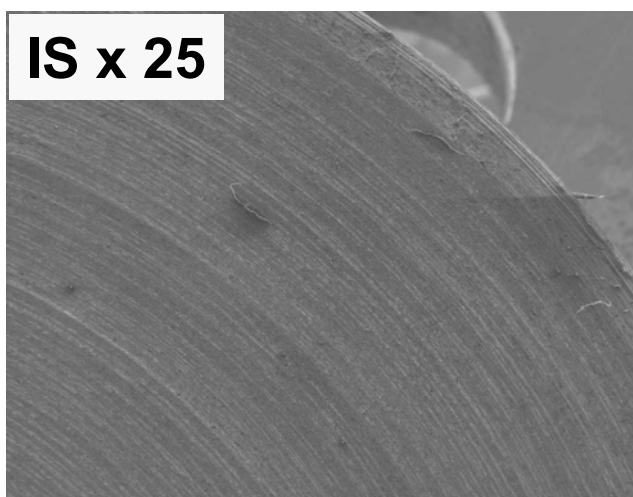
Fotografía 13. Aspecto de la superficie del acero correspondiente a la probeta RI (rafaelita con inhibidor) expuesta a la condición CNS observada con SEM a 800 aumentos.



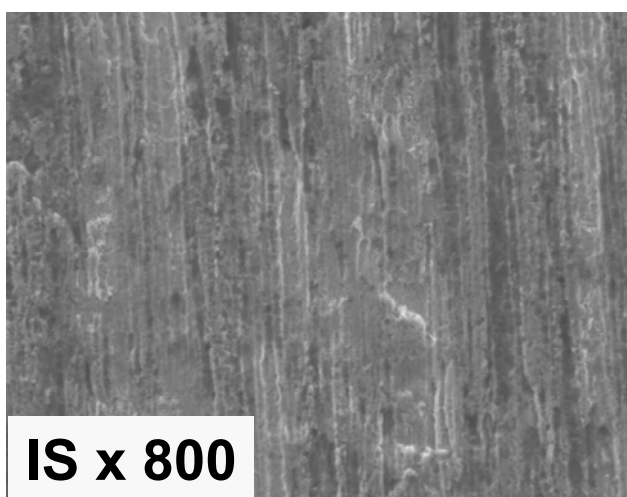
Fotografía 14. Aspecto de la superficie del acero correspondiente a la probeta TS (cemento estándar sin inhibidor) expuesta a la condición CFP observada con SEM a 25 aumentos.



Fotografía 15. Aspecto de la superficie del acero correspondiente a la probeta TS (cemento estándar sin inhibidor) expuesta a la condición CFP observada con SEM a 800 aumentos.



Fotografía 15. Aspecto de la superficie del acero correspondiente a la probeta TI (cemento estándar con inhibidor) expuesta a la condición CFP observada con SEM a 25 aumentos.



Fotografía 16. Aspecto de la superficie del acero correspondiente a la probeta TI (cemento estándar con inhibidor) expuesta a la condición CFP observada con SEM a 800 aumentos.

Mecanismo de acción del inhibidor de corrosión.

El inhibidor de corrosión ensayado es de tipo anódico ya que su principio de acción se basa en la estabilización de la película pasiva que naturalmente forma el acero en medio alcalino. El producto favorece la oxidación de los iones ferroso, formados en la superficie del acero, a óxido férrico de características estables y adherentes. Esta película de óxido, conocida como lepidocrosita, se caracteriza por conservar su estabilidad aún cuando el contenido de iones cloruros en la

superficie del acero supere varias veces la concentración crítica necesaria para iniciar el proceso de corrosión (típicamente 0,4 % respecto al contenido de cemento)^(27, 28).

La alcalinidad del cemento hidratado ($\text{pH} > 12,5$) le confiere al acero un estado pasivo en el cual su velocidad de corrosión es prácticamente nula. Una vez que los agentes agresivos del medio (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_2 , etc.) atraviesan la cementación provocan el ataque localizado del acero (picado). Este fenómeno ocurre más rápidamente en los cementos alivianados (de baja densidad) como es el caso de la lechada R, debido a su mayor permeabilidad.

La incorporación del inhibidor de corrosión favorece la pasivación del acero, incrementando su resistencia al ataque de los agentes agresivos. Dado que las determinaciones de VC se realizan asumiendo un proceso de corrosión uniforme, dichos valores son magnificados por un coeficiente 3 al estimar el tiempo de falla del casing, para contemplar el ataque localizado.

Tiempo de falla por corrosión externa del casing.

A partir de los valores de VC se determina el tiempo de falla (años) para un casing con 10,4 mm de espesor de pared. Las figuras 8 y 9 presentan los valores estimados de tiempo de falla del casing debido a la corrosión externa para las condiciones CNS y CFP respectivamente.

Según puede apreciarse en las figuras, tanto en la condición CNS como CFP, la incorporación del inhibidor a las lechadas incrementa el tiempo a la falla por corrosión externa del casing, y en consecuencia la vida útil del pozo en un factor que varía entre 2 y 10 dependiendo de sus características físicas (densidad) y de las condiciones de servicio.

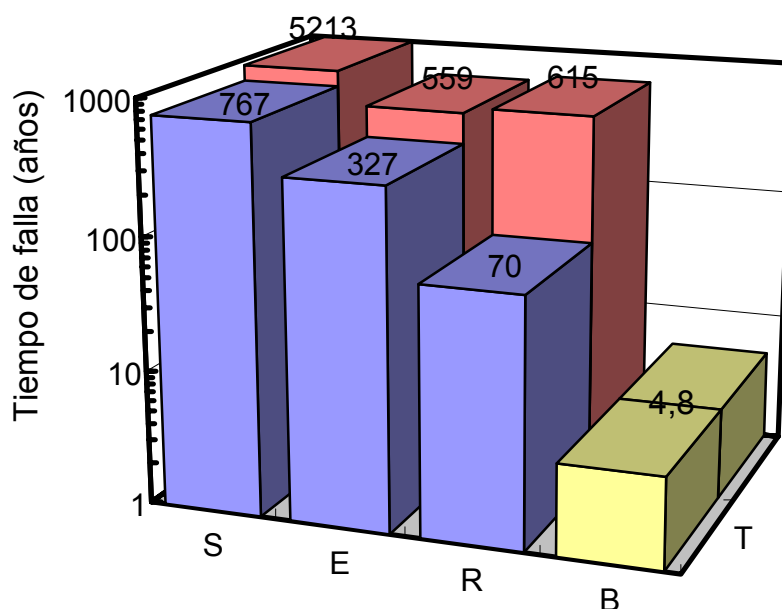


Figura 8. Estimación del tiempo de falla del casing debido a la corrosión externa en condiciones de CNS.

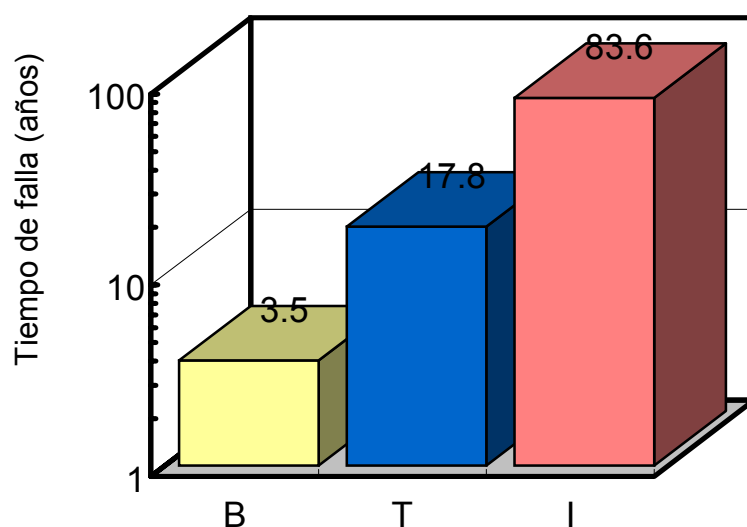


Figura 9. Estimación del tiempo de falla del casing debido a la corrosión externa en condiciones de CFP.

Conclusiones

A partir de los resultados de este estudio se concluye lo siguiente:

1. La velocidad de corrosión del acero cementado es entre uno y dos ordenes de magnitud menor al medido en acero directamente expuesto a las condiciones CNS y CFP.
2. La incorporación de un 1 % del inhibidor a las lechadas disminuyó la velocidad de corrosión del acero en todos los casos y condiciones analizadas sin alterar significativamente las propiedades reológicas, de bombeabilidad y resistencia mecánica que estas presentan.
3. El proceso de corrosión del acero en contacto con cemento es de tipo localizado (picado). Este fenómeno ocurre más rápidamente en los cementos alivianados (con esfelite, rafaelita, etc.) debido a la mayor permeabilidad del cemento a los agentes agresivos del medio (Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, etc.).
4. La incorporación del inhibidor de corrosión al cemento favorece la pasivación del acero, incrementando su resistencia al ataque localizado (picado).
5. Los cementos con inhibidor de corrosión incrementan en más de 20 veces el tiempo de falla de los pozos respecto a los casings directamente en contacto con el medio.
6. La cementación completa del pozo empleando lechadas alivianadas y aditivadas con inhibidores permite evitar las fallas por corrosión externa de casings, y prolongar la vida útil del pozo sin la necesidad de recurrir a sistemas de control de corrosión auxiliares (ej. protección catódica).

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a San Antonio – Pride por promover la divulgación del presente trabajo y por su autorización a presentarlo. También queremos agradecer a los integrantes del Laboratorio I&T por su colaboración en el desarrollo experimental del estudio.

Referencias

1. P. Schiessl, Corrosion of Steel in Concrete, RILEM Report of the Technical Committee 60 - CSC, Ed. Chapman and Hall, 1988.
2. G. Glass, C. Page and N. Short, Corrosion Science 32 (1991) 1283.
3. C. Page. Nature, Vol. 258, p. 5335, 1975.
4. Y. Harari Zaki., “Monitoring Short-Term Corrosion Rates in Some Oilwell Cements”, SPE paper No. 19051, 1989.
5. W. Mohamed, Downhole Casing Corrosion Monitoring and Interpretation Techniques to Evaluate Corrosion in Multiple Casing Strings. SPE paper No. 17931, 1991.
6. D. K. Smith, “Cementing”, Henry L. Doherty Series, SPE, New York, 1990.
7. L. Curry, Elmer, “Well Casing Corrosion and Cathodic Protection”, SPE paper No. 2910,
8. J. L. Battle, “Corrosion of Casing in Oil and Gas Wells”, Corrosion, Vol. 9, No. 9, p. 313, 1953.
9. M. Molina, M. Bravo, M. Poli, “Protección Catódica de Casings”, Informe interno elaborado por el Departamento de Producción Regional Plaza Huncul.
10. NACE Standard RP0186, “Application of External Cathodic Protection for External Surfaces of Steel Well Casings”, National Association of Corrosion Engineers, 1995.
11. R. Dipinto Cafiero, y R. M. Valeri, “Protección Catódica de Cañería de Entubación”, Simposio de Producción de Hidrocarburos, IAP, 1988.
12. A. Borbani, “Protección Catódica de Casings en Pozos de Petróleo”, Primer congreso de corrosión y protección en yacimientos de gas y petróleo. P. 235, Mendoza, Argentina, Noviembre de 1990.
13. E. O. Espiñeira, “Protección Catódica de Casings de Entubación en el Yacimiento Entre Lomas”, 1er Cong. de corrosión y protección en yacimientos de gas y petróleo. P. 263, Mendoza, Nov. de 1990.
14. Kettl, F.C., Edwards, M.G. and Covington, R.L., “Practical Horizontal Cementing Today”, SPE 25546,
15. K.M., Cowan, “Surfactants: Additives To Improve the Performance Properties of Cements”, SPE 25181,
16. K. Luke, Ch. Hall and T. Jones, “New Techniques for Monitoring Cement Hydration under Simulated Well Conditions”, SPE paper No. 28958.
17. “Cementing: An integral Piece of the Drilling and Producing Puzzle”, A supplement to Hart’s E&P publications, October 2001.
18. API Recommended Practice for Testing Well Cements, 22nd Ed., 1997.
19. L.J. Parrot, “*Carbonation Corrosion and Standarization*”, Protection of Concrete, R. K. Dhir, y J. W. Green Eds., Chapman and Hall, Dunder, p. 1009, 1990.
20. J.C. Shen, “Effects of CO₂ Attack on Cement in High-Temperature Applications” SPIpaper No. 18618,
21. J.R. Galvele, Corrosion Science, Vol. 27, No. 1, 33, 1987.

22. ACI C 222, "Corrosion of Metals in Concrete", ACI Materials Journal, Vol. 82, p. 3, 1985.
23. L. Nilsson, and L. Tang, *Cement Concr. Res.*, Vol. 22, p. 247, 1993.
24. C. Andrade and M. C. Alonso, Application of Accelerated Corrosion Tests to Service Life Prediction of Materials, ASTM STP 1194, Ed. G. Cragolino and N. Sridhar, ASTM, Philadelphia, 1994.
25. Sagués, "*Corrosion Measurement Techniques for Steel in Concrete*", in CORROSION-93 NACE Conference, paper No. 353, Houston Texas, 1993.
26. J. Gonzalez, S. Algaba and C. Andrade, *British Corrosion Journal* Vol. 15, p. 135, 1980.
27. W. Morris and M. Vázquez, "A Migrating Corrosion Inhibitor Evaluated in Concrete Containing Various Contents of Admixed Chlorides", *accepted in Cement and Concrete Research*, Vol. 32, p. 259, 2002
28. V. S. Sastri. *Corrosion Inhibitors. Principles and Applications*. John Wiley & sons. England, pp 689-703, 1998.
29. J. A. Gonzalez, "Control de la corrosión estudios y medidas por métodos electroquímicos", CNIM – CSIC, Madrid, p. 136, 1989.