

La corrosión en la Industria del Gas y Petróleo: un desafío creciente para los materiales

Teresa Perez
R&D Center
Tenaris

Agenda

- Introducción.
- Desafío para los materiales en la industria del petróleo y gas.
- Principales tipos de degradación de los materiales por ataque del ambiente. Límites para los materiales actuales.
- Ejemplos de desarrollos recientes.
- Consideraciones finales.

Implicancia económica del deterioro por el medio en la producción y transporte de gas y petróleo

- ❑ Costo total la corrosión en USA en la industria del gas y petróleo ~ \$1.372 billones/ año
- ❑ Tubería e instalaciones en superficie ~ 589 millones US\$
- ❑ Tubería de producción ~ 463 millones US\$
- ❑ Gasto de capital asociados a corrosión ~320 millones US\$

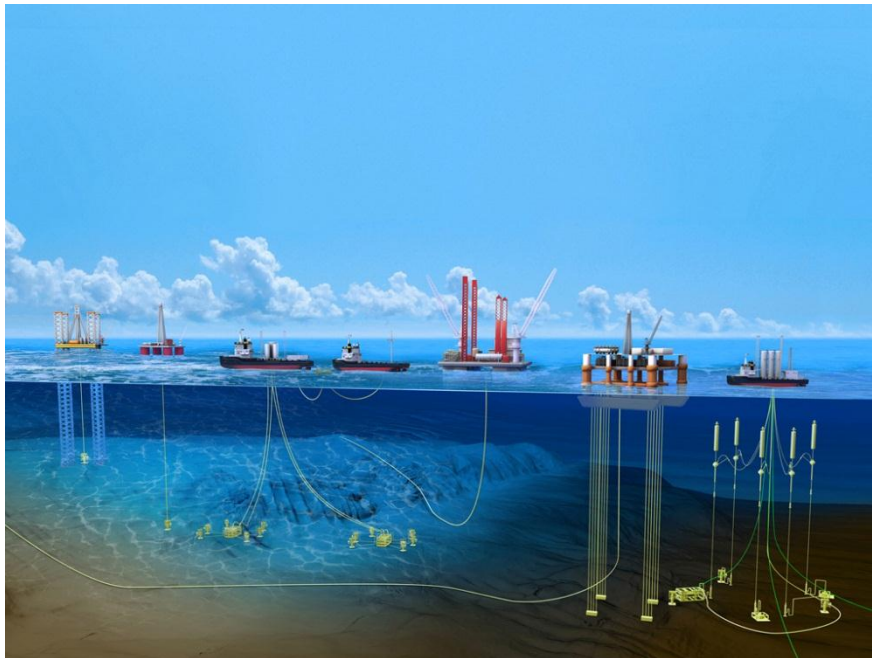
El efectivo manejo implica no sólo reducción de costos sino que hace posible el cumplimiento de las normas de seguridad y protección ambiental.

Corrosión interna: el más costoso problema ya que muchos de los métodos de mitigación no son fáciles de mantener e inspeccionar.

Los desafíos:

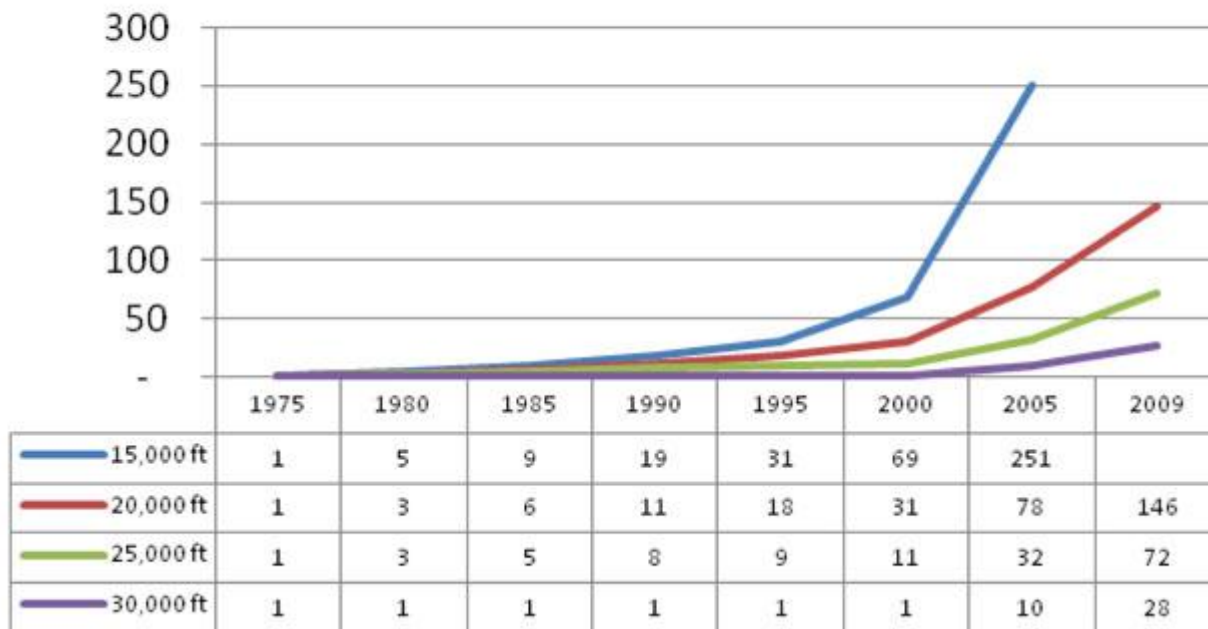
Las reservas de petróleo y gas están en ubicaciones cada vez en zonas más agresivas y desafiantes: explotaciones offshore de aguas profundas, zonas árticas, producción no convencional.

Se requieren materiales y tecnologías de control de corrosión confiables dado el excesivo costo de reemplazo o falla.

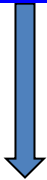


Los desafíos:

Wells Reported by TVD



Mayores profundidades



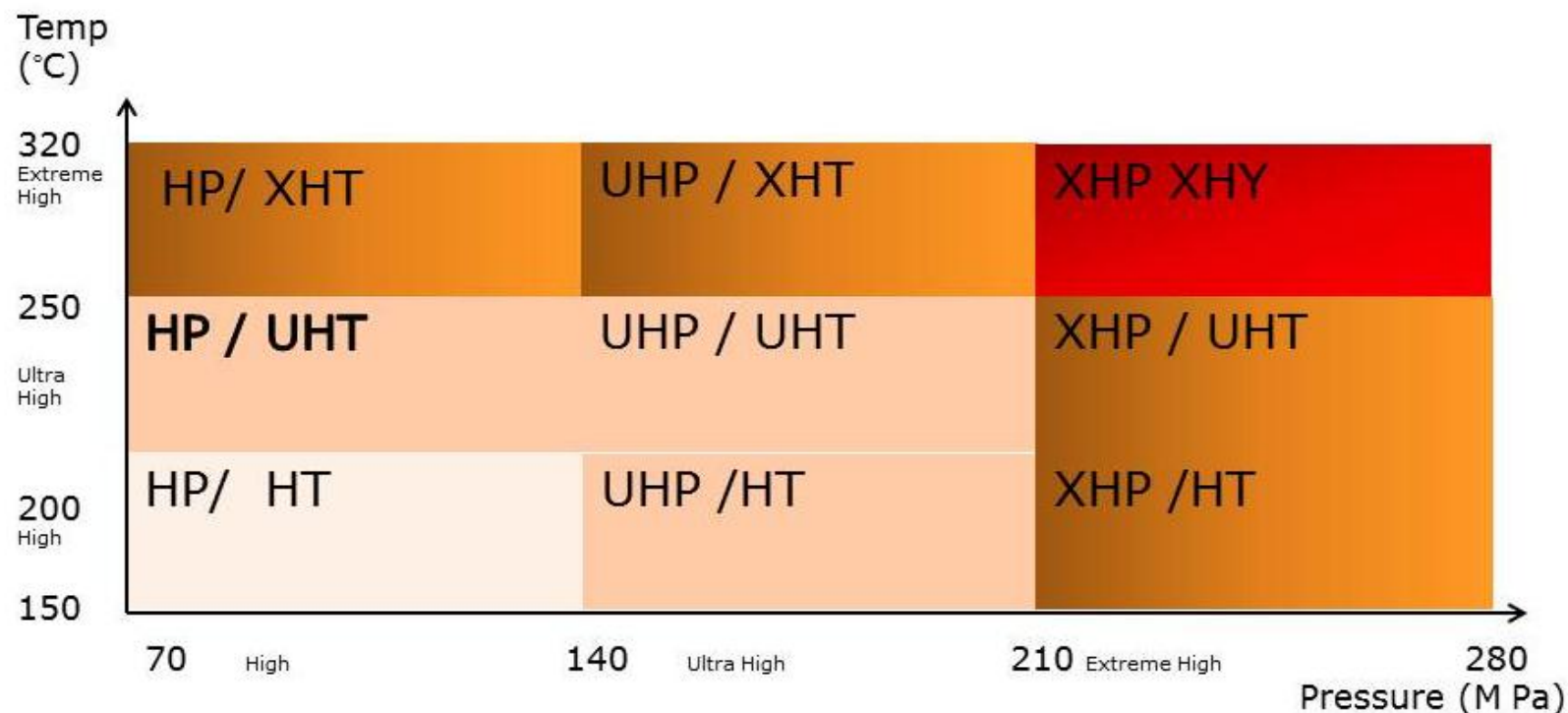
Mayores Temperaturas
Mayores Presiones

Sustancias agresivas
H₂S y/ o CO₂

Fuente: K&M Technology

TVD : true vertical depth

Los desafíos:



HP High pressure / HT High temperature

UHP Ultra high pressure / UHT Ultra high temperature

XHP Extra high pressure /X HT Extra high temperature

Los desafíos:



Mayores
profundidades



Mayores Temperaturas
Mayores Presiones



Mayores propiedades mecánicas
aún mantenidas a temperatura de
servicio.

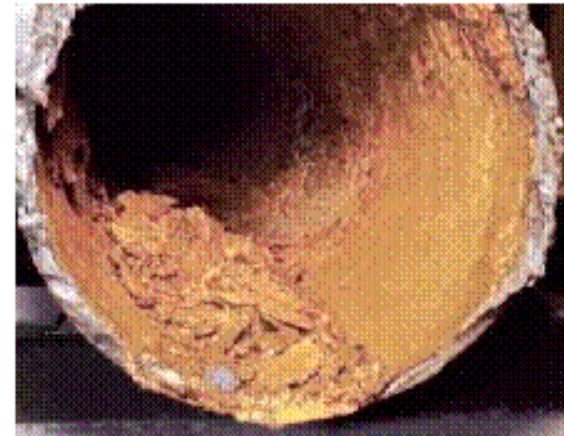
Mayor resistencia a la fisuración y
corrosión.

Conexiones especiales.

Principales problemas de deterioro por el medio en la producción y transporte de gas y petróleo:

Fisuración Inducida por el Medio

Corrosión Uniforme y Localizada



La presencia de agua líquida y especies agresivas (CO_2 , H_2S , ácidos orgánicos) es lo que desencadena el proceso de ataque electroquímico.

La reinyección de agua tanto para atenuar las pérdidas de productividad como por razones ecológicas hacen que la relación agua/ hidrocarburo aumente con la antigüedad de los pozos (hasta 95% o más) incrementado la corrosividad.

Compleja interacción de parámetros :

Variables del medio

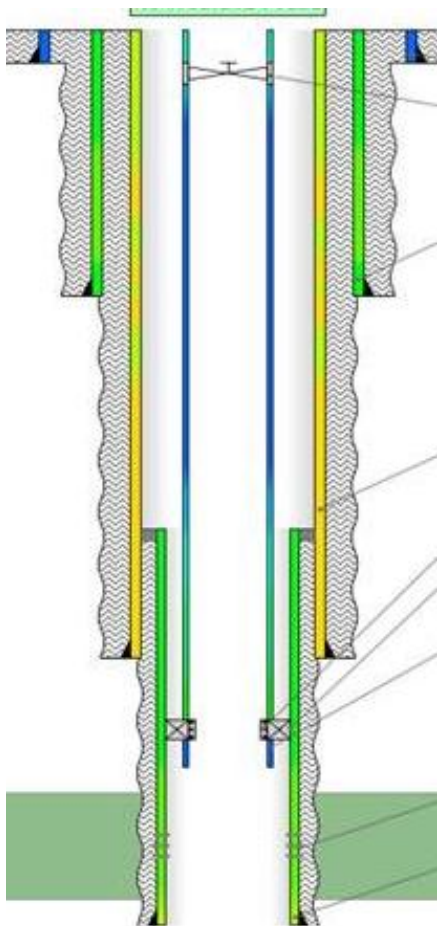
Nivel de deterioro

- *Corrosion: pérdida de material gral o localizada.*
- *Fisuración inducida*

Tensiones de tracción aplicadas y residuales

Material: comp química y microestructura.

Parámetros que condicionan la problemática de corrosión y fisuración:



- Material: composición química, microestructura, propiedades mecánicas y tensiones residuales.

- Variables del medio:

Temperatura

Presión

Gases agresivos CO_2 , H_2S , O_2

Química del agua, pH

Características del petróleo: Grado API, viscosidad.

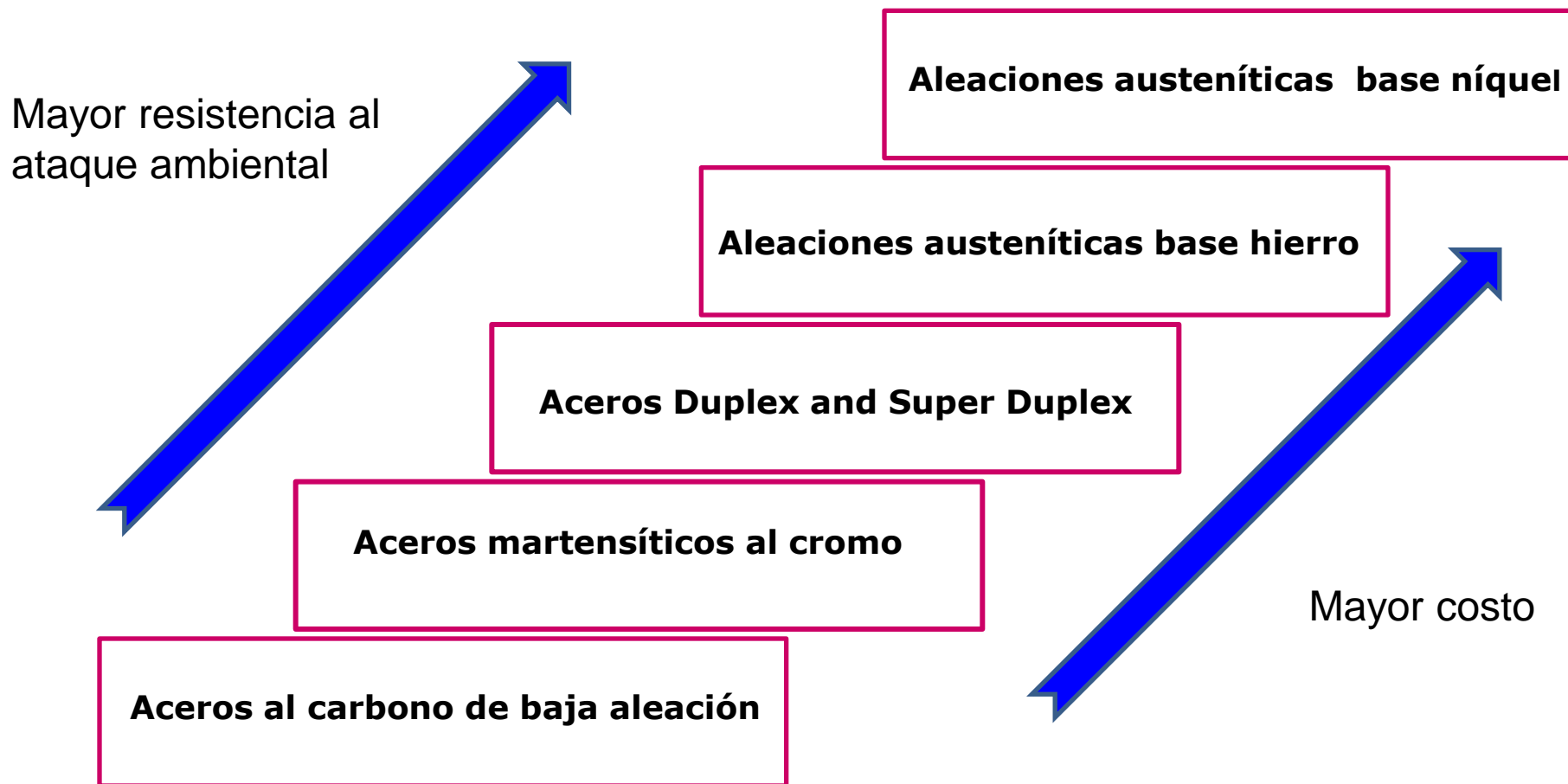
Relaciones Petróleo/ gas/ agua.

Presencia de condensado.

Fluido dinámica y patrón de flujo.

Presencia de bacterias, sólidos

- Tensiones de tracción aplicadas al componente.



La selección de materiales:

Debe enfocarse primero en evitar la fisuración si hay riesgo por presencia de H₂S

Segunda etapa: consideración del riesgo de corrosión.

El material a seleccionar dependerá :

- Condiciones del ambiente.
- De la relación costo productividad .
- Implicancias de una posible falla.

Por disponibilidad y costo los aceros al carbono son opción más ventajosa .

De allí los esfuerzos por aumentar sus ventanas de trabajo.

Efecto del H_2S :

Tres tipos de degradación

- Fisuración por sulfídrico (SSC) \longleftrightarrow **Propagación muy rápida**
- Corrosión localizada (principalmente picado)
- Corrosión uniforme.



(+) Severo

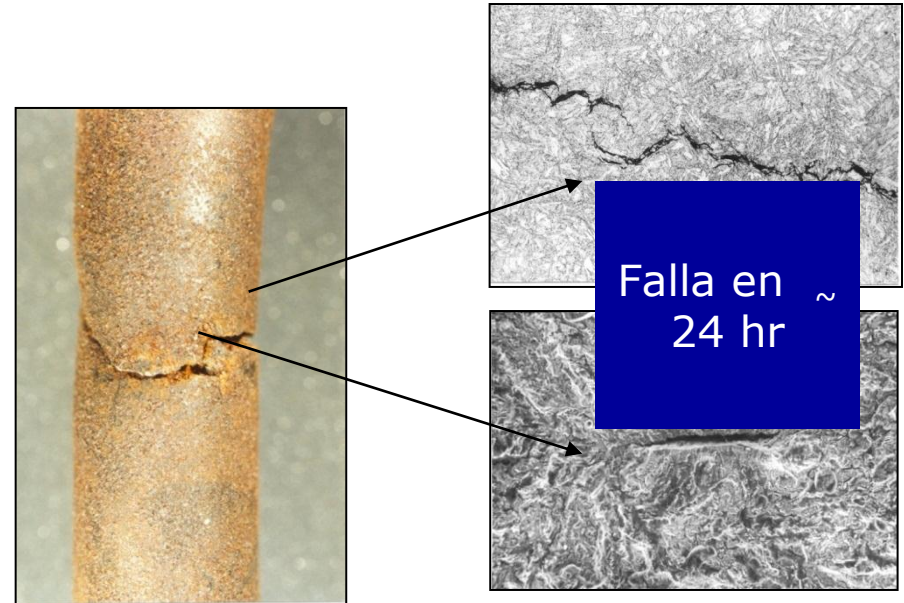


(-) Severo

Fisuración por sulfídrico (SSC):

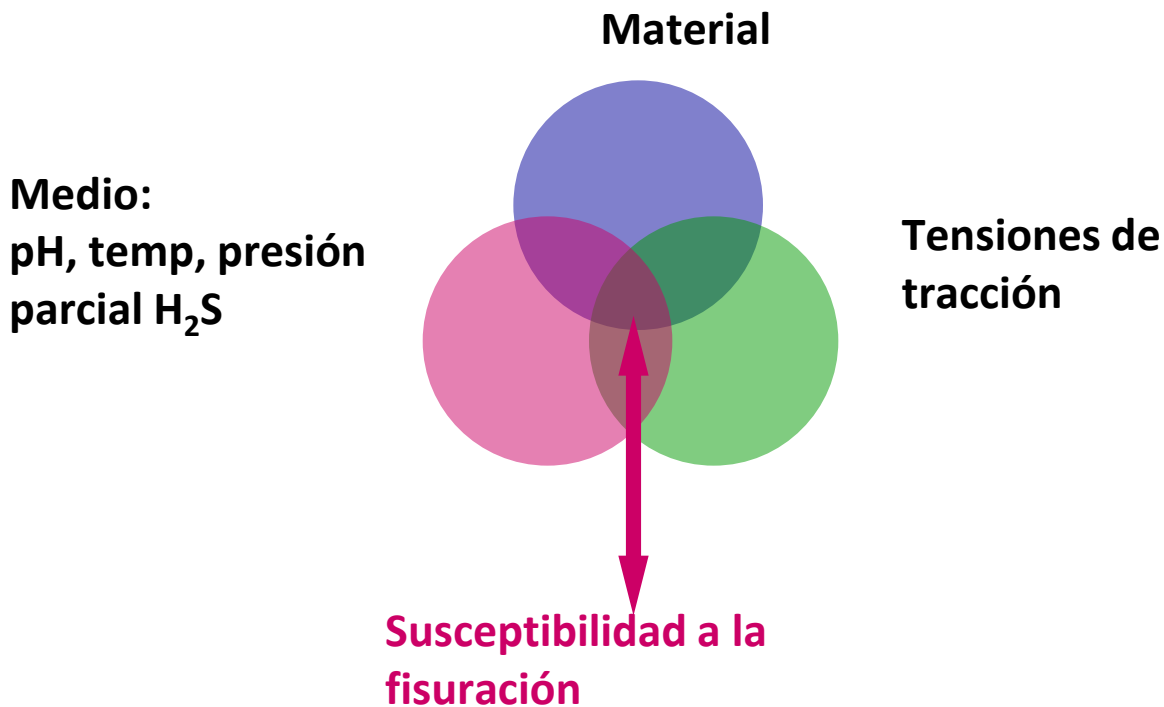
El H_2S es un problema en crecimiento ya sea por estar en la formación o ser introducido vía agua contaminada con bacterias.

- ❑ Una falla puede significar un alto costo ambiental y económico.
- ❑ Dada la elevada velocidad de propagación al seleccionar el material deben considerarse como riesgosas aún exposiciones cortas o eventuales.
- ❑ Esta es una importante diferencia con los criterios de selección cuando el riesgo es la corrosión, donde se puede pensaren un "daño por corrosión aceptable".

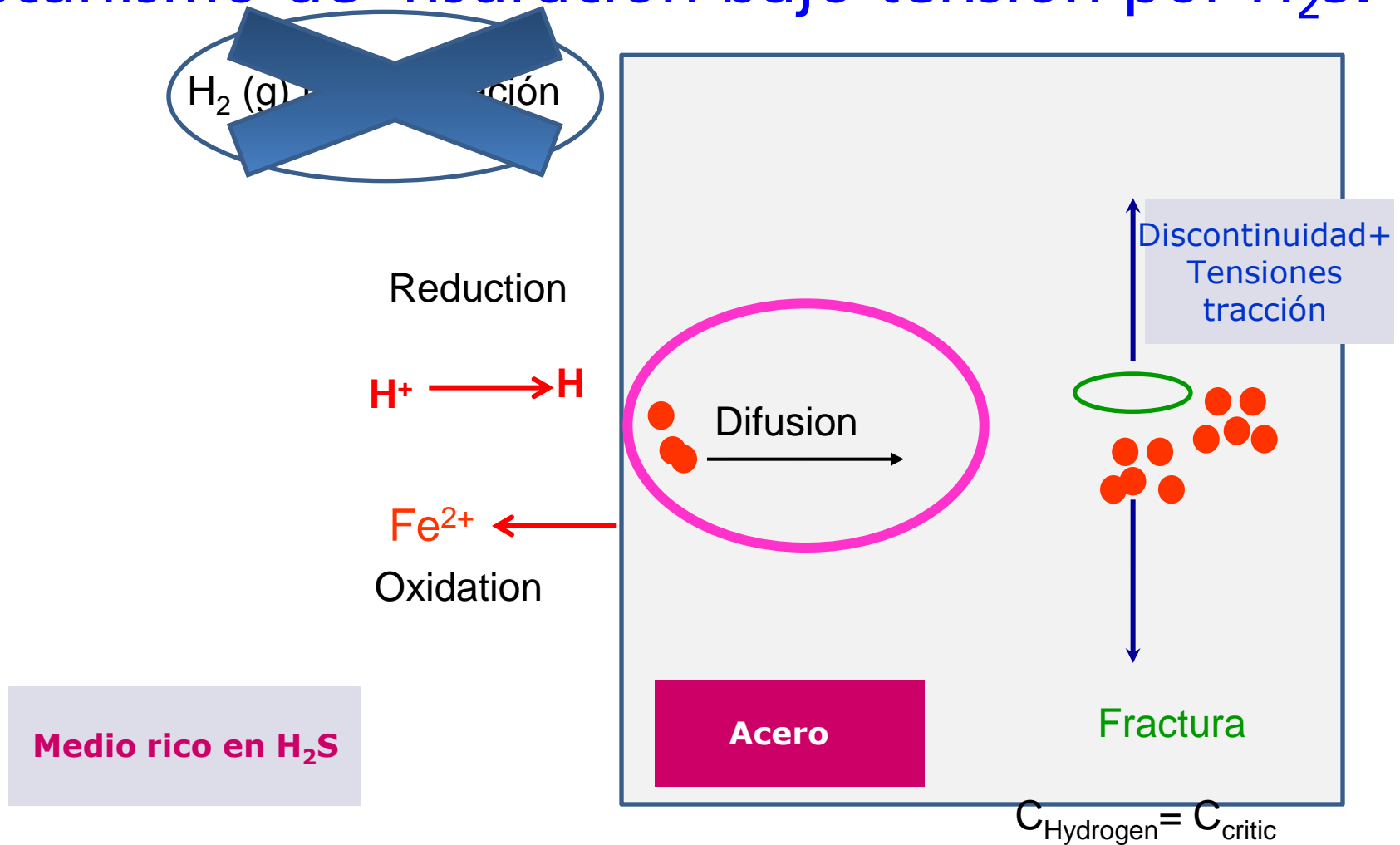


Fisuración por sulfídrico (SSC):

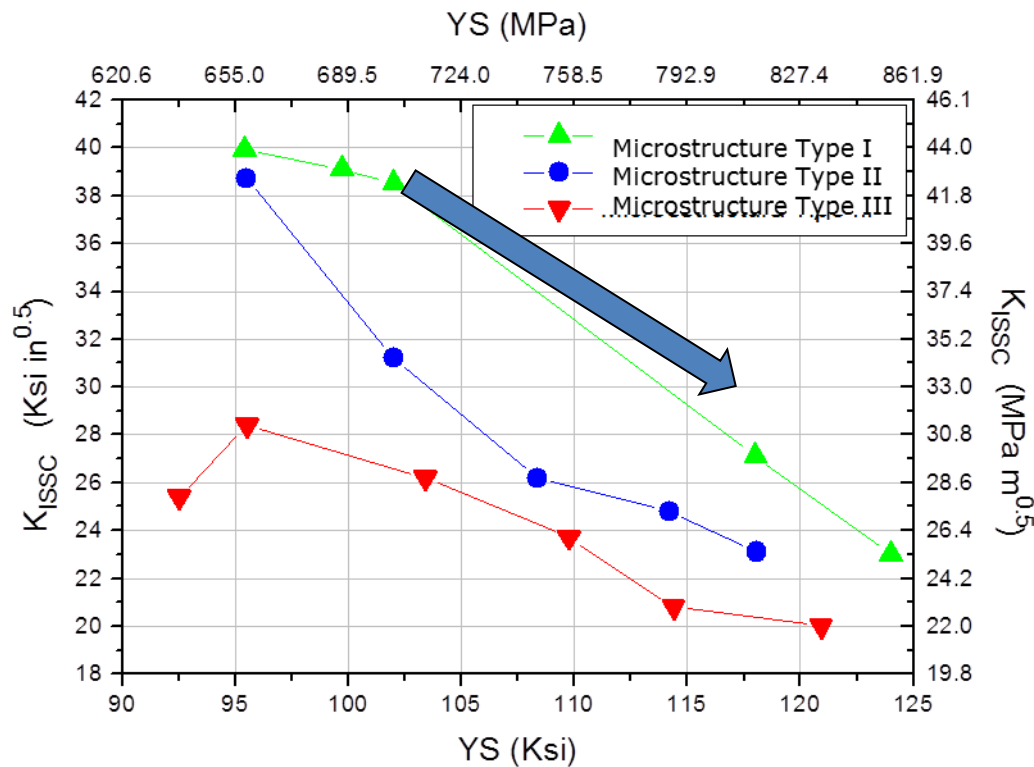
Muchos materiales (aceros al carbono, ciertas CRAs) sufren rotura catastrófica en presencia de H_2S



Mecanismo de fisuración bajo tensión por H₂S:



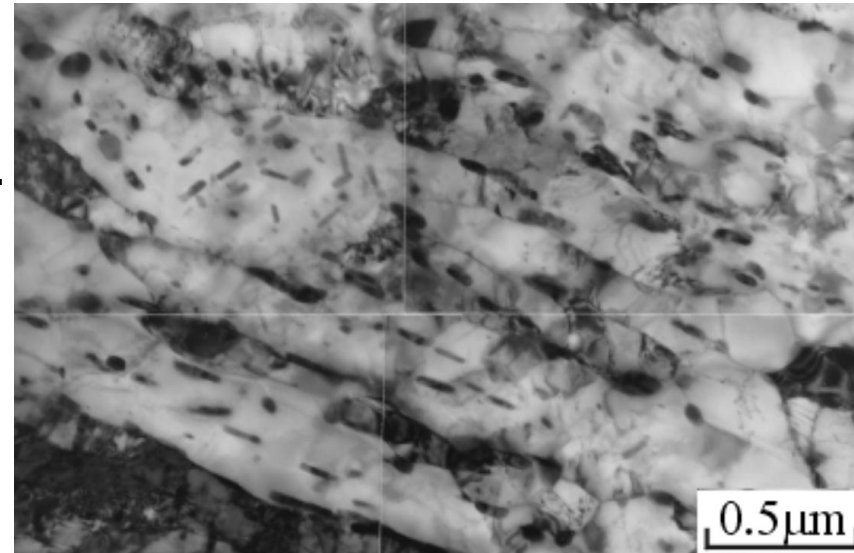
Desafío en el desarrollo de aceros de alta resistencia para medios ricos en H₂S:



- Tiipo I: Tempered martensite+ fine ferrite grains + very fine carbides
- Tipo II: Tempered martensite with less quantity of fine carbides
- Tipo III: Tempered martensite + upper bainite

Factores metalúrgicos claves para resistencia SSC:

- ❑ Control del tipo y tamaño de la de microestructura vía el diseño de la composición del acero y tratamiento térmico.
- ❑ Control de impurezas y nivel inclusionario.
- ❑ Control del nivel de tensiones residuales.



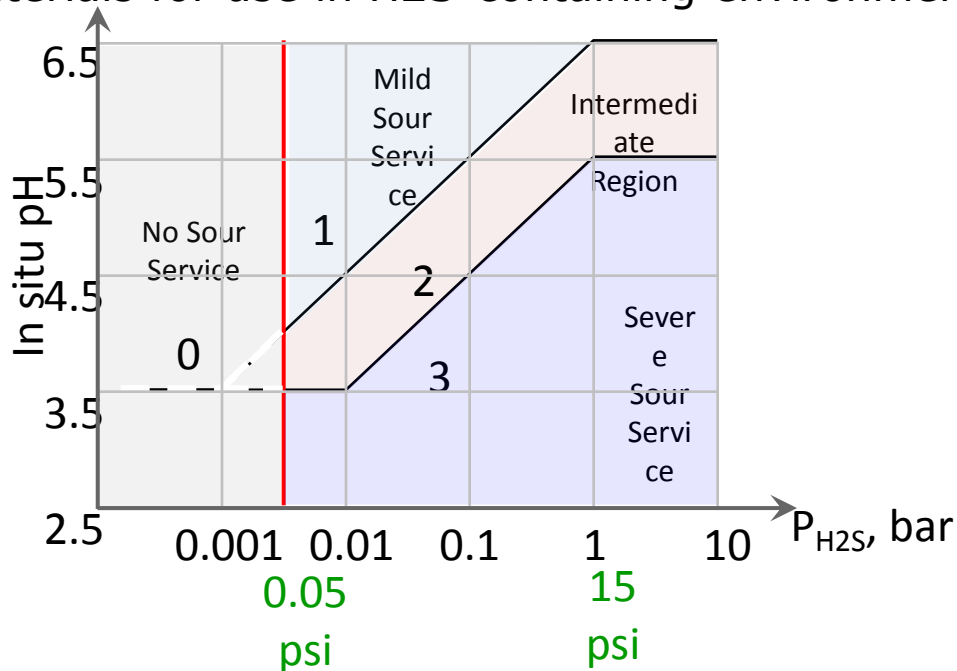
Estado actual:

Grado 110 según API desarrollado

Grado 125 propietario para "mild sour"

Criterios de selección para evitar SSC:

- ❑ **NACE MR0175/ISO 15156 (2009):** Petroleum and natural gas industries- Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas Production.



- ❑ **ISO 10400:** selecciona el material acorde a los particulares condiciones de servicio usando criterios fractomecánicos (K_{ISSC} o K_{lim})

Corrosión por CO₂ o “dulce”

- ❑ Aproximadamente el 60% de las fallas en pozos están relacionadas a este tipo de corrosión.
- ❑ Es la forma de corrosión con mayor impacto en la industrial del petróleo y gas.
- ❑ Los costos implicados han motivado a las partes involucradas (empresas productoras de petróleo y gas, de materiales y proveedoras de alternativas de control de la corrosión, institutos de investigación, etc) a aunar esfuerzos para aumentar el conocimiento y entender los mecanismos de la corrosión por CO₂.
- ❑ Las reales condiciones de pozo son muy difíciles de simular en el laboratorio.

Corrosión por CO₂ o “dulce”:

- ❑ No hay reglas precisas para definir las ventanas de trabajo de los aceros al carbono en contacto con medios ricos en CO₂ debido a la gran cantidad de variables involucradas y a la imposibilidad de plantear claramente los mecanismos actuantes.
- ❑ Las aleaciones resistentes a la corrosión tienen buena resistencia al CO₂ pero los costos llevan a extender lo más posible la ventana de trabajo de los aceros al carbono.



Tipos de Corrosión por CO₂:

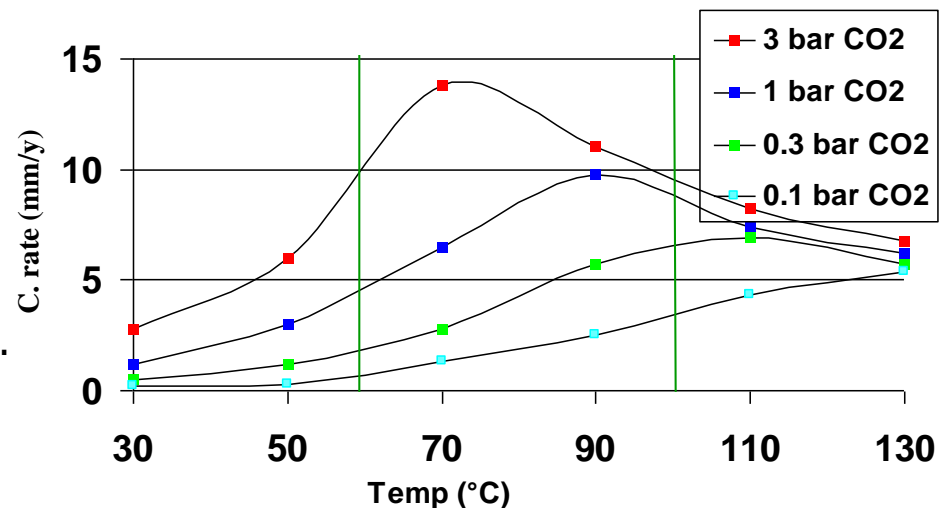
- ❑ Corrosión uniforme
- ❑ Corrosión localizada
 - **Picado**
 - **Ataque tipo Mesa**
 - **Corrosión inducida por el flujo (FILC)**
 - **Ringworm**



Es la más seria dada la mayor velocidad de corrosión y la dificultad para detectar el problema

Factores que afectan la severidad de la corrosión por CO₂:

- Presión parcial de CO₂
- Temperatura.
- Cantidad y química del agua.
- pH.
- Fluido dinámica y patrón de flujo.
- Presencia de H₂S, oxígeno, ácidos orgánicos.



Severidad del ataque ↑

Presión parcial de CO₂

Cantidad de agua

Velocidad de flujo

pH ↓



Factores que afectan la severidad de la corrosión por CO_2

Presión Parcial CO_2

$\text{PCO}_2 < 7 \text{ psi}$ (0,5 bar)

7 psi (0,5 bar) < $\text{PCO}_2 < 30 \text{ psi}$ (2 bar)

$\text{PCO}_2 > 30 \text{ psi}$ (2 bar)

Riesgo de corrosión

Bajo

Medio

Alto

Propuesta API

Factores que afectan la severidad de la corrosión por CO₂

Efecto de los ácidos orgánicos

Free HAc (meq/L)	CO ₂ Partial Pressure (bar)	Corrosion Process Governed by
<0.1	<0.2	CO ₂ corrosion
0.1-1	0.2-2	Mixed influence
>0.1	<2	by HAc

Factores que afectan la severidad de la corrosión por CO₂:

Efecto de los ácidos orgánicos

Table 3: New prediction rules for downhole CO₂ corrosion

Condensed Water		
Expected Corrosion	P _{CO2} max (bar)	in-situ HAc (mM)
Low / Acceptable	< 5	and < 1
High / Unacceptable	> 5	or > 1
Reservoir Water		
Low / Acceptable	-	< 0.1
High / Unacceptable	-	> 0.1

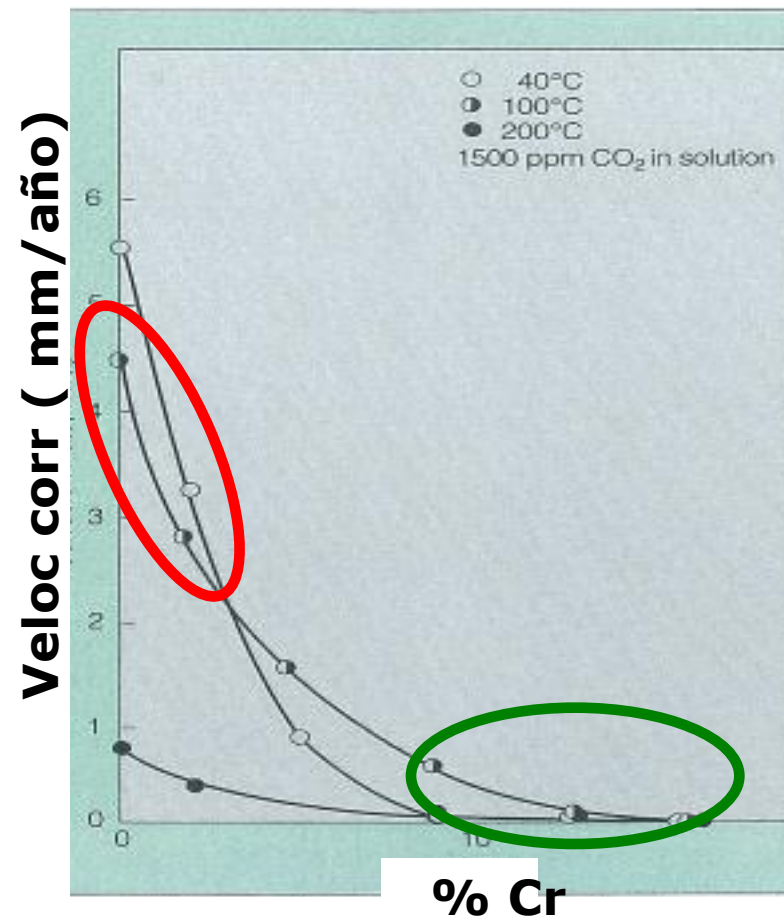
Aceros con 3 % Cr:

Criterio de diseño:

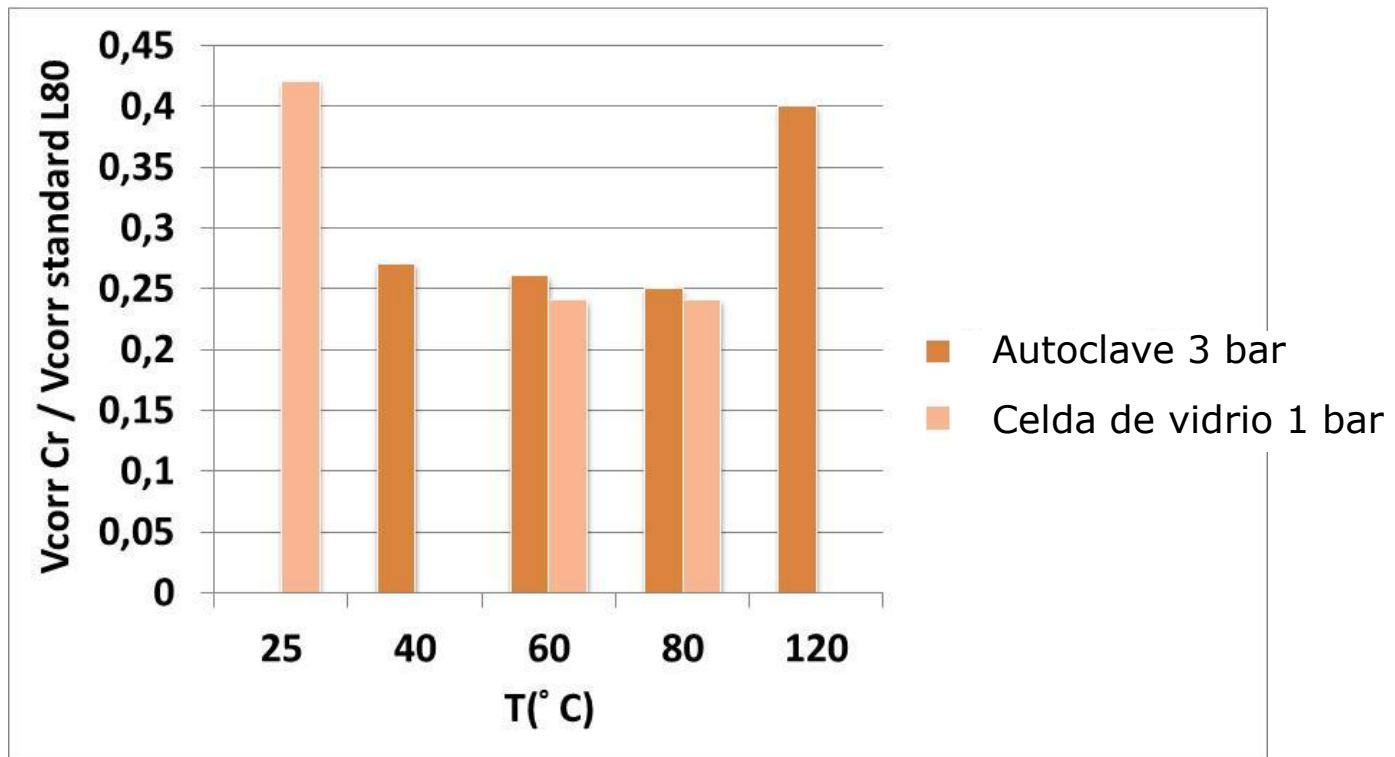
Cromo ~ 3 %
Balance de carbono y formadores
de carburos.

Objetivo:

Mantener Cr en solución sólida,
condición para que sea protectivo



Aceros con 3 % Cr. Ensayos laboratorio:



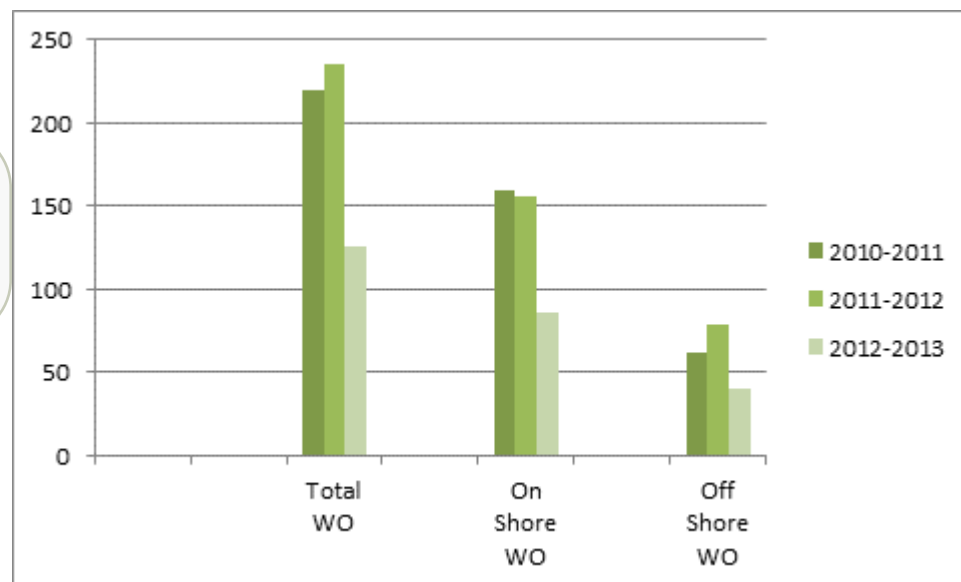
Relación entre velocidad de corrosión de acero 3 Cr y L80 estándar
 $V_{corrCr3}/V_{corrL80}$ from 0.25 to 0.40
No se observó corrosión localizada

Aceros con 3 % Cr. Comportamiento en campo:

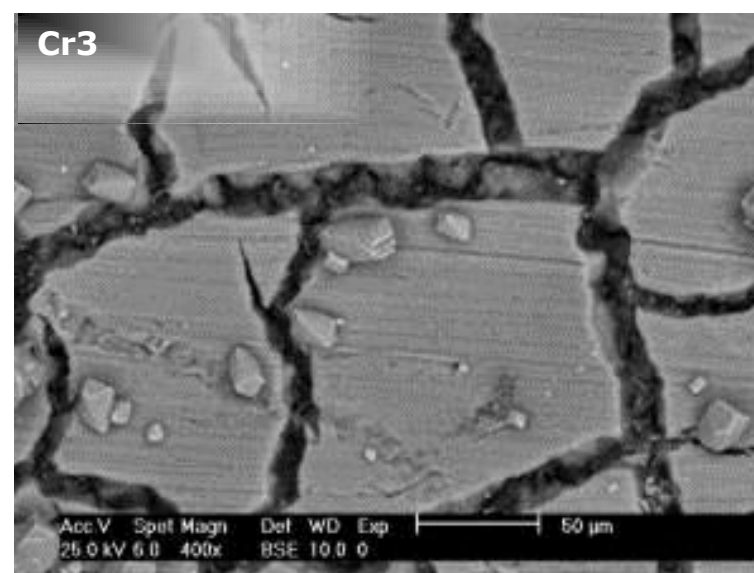
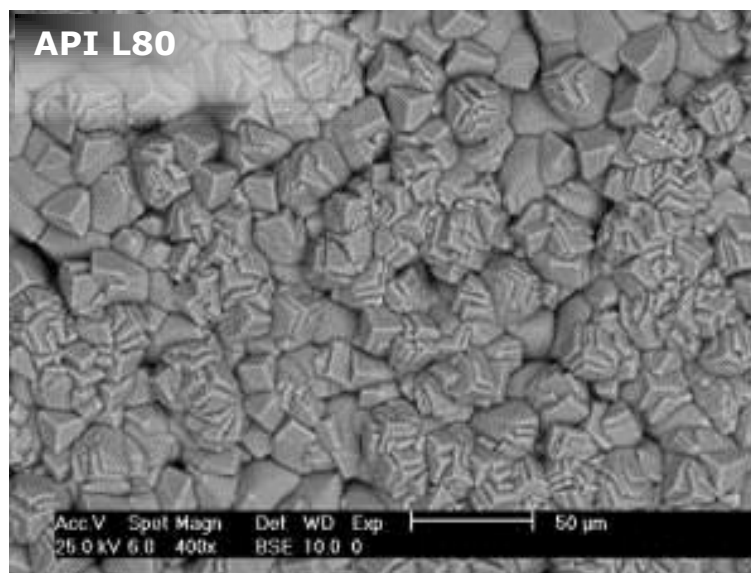
- ❑ Desde hace 4 años en uso en 350 pozos
 - Presión parcial de CO₂ ~1 bar (hasta 3 bar)
 - Bajo tenor de H₂S.
 - Temperaturas máx < 100°C
 - Alto tenor de agua (≥ 90%) y de cloruros(hasta 150000 mg/l).

Se redujo 50% las intervenciones por falla de tubería

Ref.: paper NACE C2014-4037



Aceros con 3 % Cr. Ensayos laboratorio:



Productos de corrosión



FeCO_3 en API L80 (DRX).



Oxy-hidróxidos de Cr-Fe en
3% Cr

La pregunta que aparece en nuestro horizonte:

- Cuan cerca de sus límites respecto a propiedades claves están los materiales usados actualmente y, en particular los aceros al carbono?

Alternativas para mitigar la degradación por el medio:

Cuando el ambiente es muy agresivo para un acero al carbono desnudo las alternativas pueden ser:

- Uso de inhibidores : hay límites en las máximas temperaturas .
- Uso de revestimientos o cladeados.
- Bajo condiciones muy agresivas puede requerirse CRAs.

Alternativas de Material:

Tendencia al picado o a la fisuración, función del tenor de cloruros, temperatura, pH y presiones parciales de CO_2 y H_2S .

Aleaciones austeníticas base níquel

Aleaciones austeníticas base hierro

Aceros Duplex and Super Duplex

Aceros martensíticos al cromo

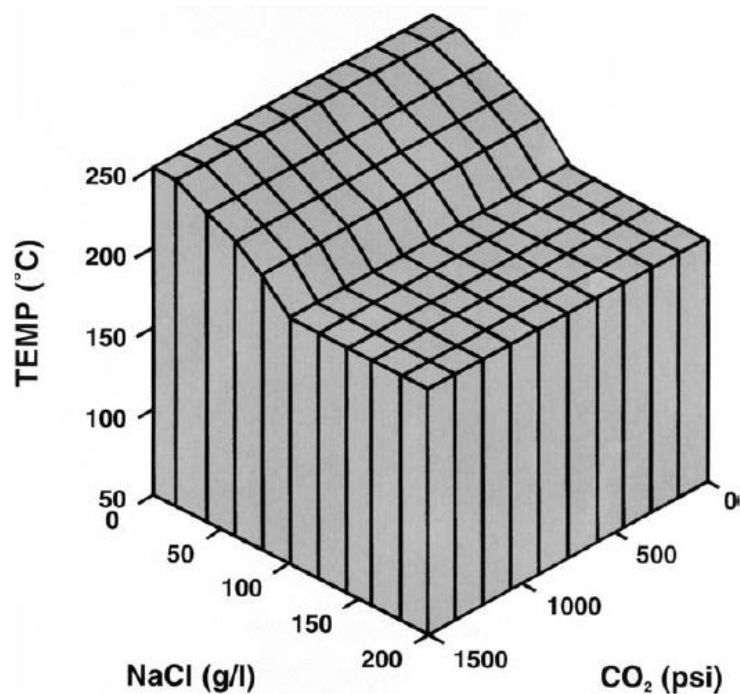
Aceros al carbono de baja aleación

Aceros con 3% Cr

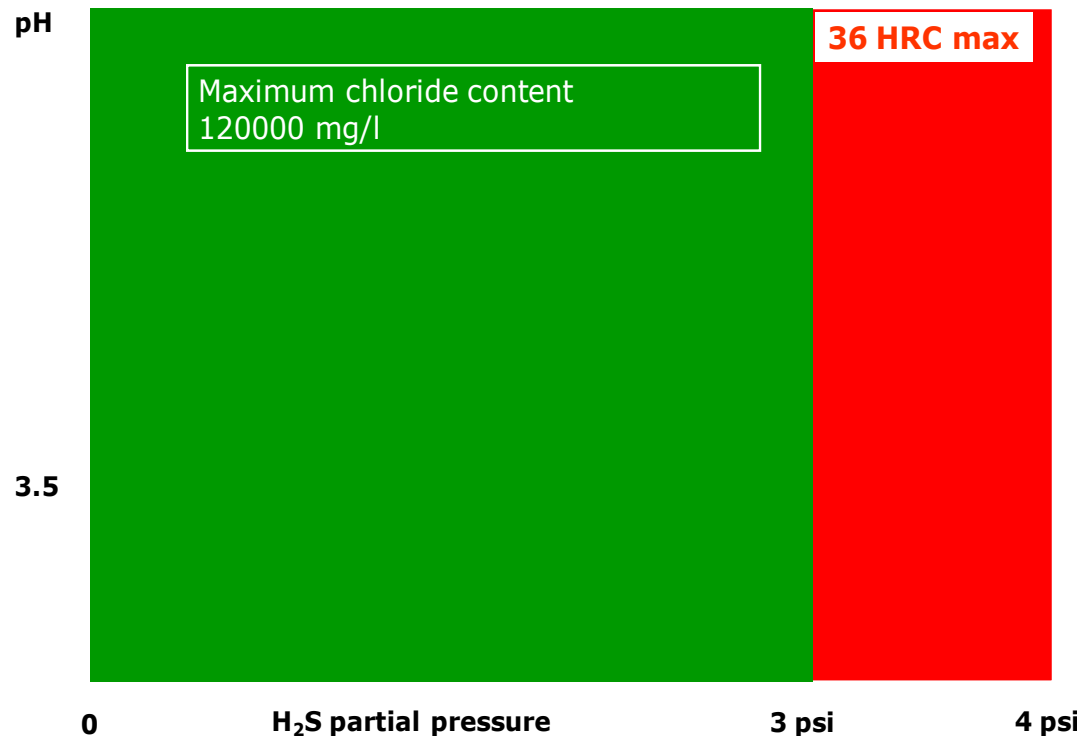
Aleaciones Resistentes a la Corrosión

Duplex 22 Cr

Límites en medios sin H₂S



Límites en medios agrios



Desarrollo de recubrimientos:

Son una opción cuando el uso de las CRAs es inaceptable en término de costos.

El uso de recubrimientos aplicados sobre aceros al carbono es una alternativa que combina la resistencia estructural y costo del aceros con las propiedades del revestimiento.

- Resistencia a la corrosión.
- Resistencia a la abrasión, el desgaste y el daño mecánico.
- Max. temperatura de servicio.
- Resistencia química
- Reducción de la fricción.

El esfuerzo está en el desarrollo de revestimientos y métodos de aplicación que satisfagan las condiciones de mayores temperaturas y presiones.

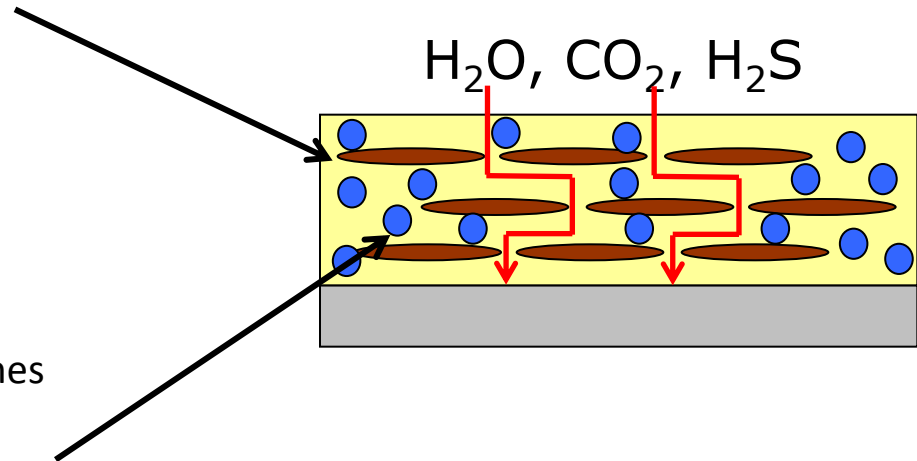
Programas de desarrollo, en algunos casos en colaboración con otros laboratorios especializados.

Aportes de la Nanotecnología

Matriz

Nanopartículas

- Resistencia mecánica.
- Protección a la corrosión: por acciones de bloqueo e inhibición.



Interrogantes a futuro:

Cuán lejos estamos de los límites de servicio de los materiales actualmente en uso con un razonable balance costo propiedades?

Cuales son las mejoras que pueden obtenerse en ellos vía diseño del material y condiciones de proceso?

Pueden las nuevas tecnología , por ej. nanotecnología, generar materiales que representen un quiebre y un salto cuantitativo en las propiedades?

Son las nuevas tecnologías una opción fundamentalmente enfocada a tratamientos superficiales sobre materiales convencionales?

Luego de llegar a resultados promisorios a el laboratorio la implementación a escala industrial es otro Cuan lejos se está de poder pensar en una producción masiva a costo razonable?

Se requiere el esfuerzo conjunto de la academia , los productores de gas y petróleo y de materiales.

Gracias por su atención!!!

Teresa Perez
R&D Center Tenaris
tperez@tenaris.com