

Comportamiento del acero P-110 en medios con altos contenidos de CO₂ a condiciones de pozo

Miguel Sánchez⁽¹⁾, Yolanda Reyes⁽¹⁾ y Alfredo Viloria⁽²⁾

(1) Centro de Estudios de Corrosión, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela Apartado Postal 10.482, FAX: 58-61-512197

(2) Departamento de Tecnología de Materiales INTEVEP-Los Teques, Edo. Miranda Apartado 76343 Caracas 107

Resumen

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el comportamiento del acero al carbono P-110 a condiciones de temperatura y presión parcial de CO₂ a fondo de pozo, para determinar las condiciones operacionales bajo las cuales este acero puede ser usado en presencia y ausencia de un inhibidor comercial. Los ensayos de laboratorio se realizaron en un autoclave estático con agitación, a temperatura y presión parcial de CO₂ en el intervalo de 50 a 200°C y de 10 a 300 psi, respectivamente, con la finalidad de simular en lo posible las condiciones reales de operación de un pozo. Las velocidades de corrosión se determinaron mediante curvas potenciodinámicas y de polarización lineal. Los resultados indican que para aceros P-110 la velocidad de corrosión disminuye cuando la temperatura aumenta por encima de 150°C y el inhibidor se degrada a esta temperatura, perdiendo su efectividad en el control de la corrosión por CO₂. El comportamiento cinético para este acero, ha sido explicado en función de la morfología de los productos de corrosión y su composición química mediante análisis SEM, EDX, y XPS.

Palabras claves: Corrosión, inhibidor, dióxido de carbono, sarta de producción, acero al carbono, autoclave.

Behavior of P-110 steel under well conditions with a high CO₂ content

Abstract

The objective of this research is to study the P-110 carbon steel behavior under temperature and partial pressure of CO₂ at production string to determine operational conditions under which this steel may be used with or without any commercial inhibitor. Laboratory tests were carried out in an autoclave with agitation at temperature and partial pressure of CO₂, with intervals from 50 to 200°C and from 10 to 300 psi respectively. This was done in order to simulate the actual conditions of an operational well. Corrosion rates were determined by polarization and potentiodynamic curves. Results show, on the one hand, that for P-110 steels, the corrosion rates decreases when temperature increases over 150°C, and, on the other, that the inhibitor is degraded at that temperature, losing its effectiveness to control CO₂ corrosion. The kinetic behavior for this steel has been explained in terms of the corrosion product morphology and its chemical composition by using the SEM, EDX and XPS analyses.

Key words: Corrosion, inhibitor, carbon dioxide, production string, carbon steel, autoclave.

Introducción

La corrosión de aceros al carbono por dióxido de carbono y su preservación es de gran interés para la industria petrolera particularmente en estos momentos, debido a la explotación de pozos cada vez más profundos, con altos contenidos de gases agresivos. Los elementos corrosivos presentes en los pozos contribuyen a la corrosión de la sarta de producción causando problemas de rentabilidad, pérdida de material y de seguridad.

La corrosión por CO_2 se origina cuando el dióxido de carbono se disuelve en el agua formando el ácido carbónico (H_2CO_3). El cual al entrar en contacto con la tubería, reacciona con el hierro del metal para formar los carbonatos de hierro (FeCO_3). Estos productos pueden ser compactos y protegen la superficie contra la corrosión [1], esta estabilidad depende principalmente de la temperatura, de la presión parcial de CO_2 y de las condiciones de flujo, y las características del acero [2-4], los cuales afectan el grado de protección de la capa de pasivación.

Una regla generalmente utilizada en la industria petrolera lo constituye el predecir la corrosividad de los aceros al carbono (comúnmente usados en la completación de pozos) a partir de los valores de la presión parcial de CO_2 [4,5,6].

La corrosión por CO_2 para los aceros al carbono según Ikeda y Dunlop [7,8] se manifiesta principalmente bajo dos formas. Corrosión uniforme caracterizada por una pérdida uniforme del material y es función de la presión parcial de CO_2 , temperatura, composición del agua y del metal considerado. Corrosión localizada la cual se presenta bajo la forma de cráteres, y es función del régimen del flujo, de la presencia de H_2S , O_2 y CO_2 , y de los esfuerzos mecánicos a los cuales se encuentra sometido el acero.

En estudios realizados por Murata e Ikeda [7,9,10] sobre los factores que controlan el proceso de corrosión por CO_2 de los aceros al carbono, su mecanismo y prevención; se demostró que a medida que aumenta la temperatura por encima de los 60°C y a presión de 30 psi, la velocidad de corrosión empieza a disminuir debido a la

formación de una capa de productos de corrosión.

Uno de los aspectos más importantes a considerar para explicar la disminución de la velocidad de corrosión de los aceros al carbono es la formación y estabilidad de la capa de carbonato de hierro (FeCO_3) con un aumento de la temperatura de 80 a 150°C [7,10,11,12].

A temperaturas mayores de 60°C , el mecanismo controlante del proceso es la transferencia de masa a través de la capa de carbonato de hierro (FeCO_3) [7,10,12,13]. En esta literatura se presentan los modelos que intentan explicar el mecanismo de protección de los aceros al carbono.

Otro factor que influye en la velocidad de corrosión por CO_2 según Burke y Hausler [12,14], es la permeabilidad de la capa de FeCO_3 , la cual es función del espesor, de su disolución intrínseca, y depende de varios factores para temperaturas comprendidas entre 60 y 200°C ; disminuyendo con los aumentos de la temperatura, concentración de los bicarbonatos HCO_3^- y presión parcial del CO_2 y aumentando con el incremento de la concentración del ión Ca^{++} .

Entre las opciones para el control de la corrosión por CO_2 se destacan el uso de inhibidores de corrosión, recubrimientos metálicos y no metálicos, reemplazo de aceros al carbono por aceros aleados resistentes a este tipo de corrosión, utilización simultánea de inhibidores de corrosión y revestimientos no metálicos. Sin embargo no se ha logrado establecer aún una técnica apropiada que permita a la industria petrolera decidir con anticipación, los métodos de control de corrosión a aplicar en un nuevo pozo, el método más económico hasta ahora es el uso de materiales de acero al carbono con aplicación de inhibidores de corrosión. Con respecto al reemplazo de tuberías de acero al carbono por aceros aleados, es necesario conocer las condiciones a las cuales estarán sometidos este tipo de aceros especiales.

Antes de seleccionar un inhibidor debe conocerse en detalle el problema de corrosión que se enfrenta: tipo de severidad, el lugar donde está ocurriendo (fondo de pozo, tubería de pozo, tuberías de flujo superficiales, etc.). También es

importante saber las condiciones operacionales del pozo tales como presión, temperatura, velocidad del fluido, naturaleza del fluido, contenido de CO_2 y H_2S . La selección de un inhibidor de corrosión se puede hacer también en base a técnicas desarrolladas en el laboratorio. En estudios desarrollados por Ghappell [15] se sugiere que la mayoría de los inhibidores son efectivos a 67°C y conforme va aumentando la temperatura se dispone de menos inhibidores estables a temperaturas mayores a 150°C . Por lo tanto, antes de seleccionar un inhibidor, es muy importante conocer la temperatura del sitio donde se espera que va actuar.

Metodología Experimental

Con el objeto de evaluar el comportamiento del acero al carbono P-110 y el inhibidor comercial A en ambientes contaminados con CO_2 , se determinaron las velocidades de corrosión por técnicas electroquímicas, bajo diferentes condiciones de presión parcial de CO_2 , temperatura y tiempo de exposición. Adicionalmente se especificó la composición química, propiedades mecánicas y la microestructura del material en estudio. El material está constituido por acero al carbono P-110 comúnmente utilizado en la completación de pozos. El electrodo de trabajo (ET) y los cupones de ensayos se fabricaron a partir de este tipo de acero, y fueron desbastados y pulidos en el laboratorio con lija de carburo de silicio N°180 a 600. El ET está constituido por una barra cilíndrica de acero P-110, con un área circular de exposición de 0,8 cm de diámetro, acoplado a un dispositivo metálico que permite el contacto eléctrico; un electrodo auxiliar (EA) de platino y un electrodo de referencia (ER) de plata/cloruro de plata. Como medio corrosivo se utilizó solución de NaCl al 3% con y sin inhibidor, la cual fue preparada con agua destilada y con reactivos de grado analítico. El inhibidor A es de tipo orgánico formado por una cadena de hidrocarburo y una base de tipo amina como componente activo.

Una vez que se hace el montaje electroquímico de los tres electrodos, se procede a sellar el autoclave Parr (Hastelloy C), el cual fue diseñado para trabajar con una capacidad máxima de 2

litros y una presión máxima de 3000 psi, la solución de ensayo contenida en el autoclave (NaCl 3%) se purga con nitrógeno durante 1 hora, para remover trazas de aire presentes y evitar problemas de corrosión por oxígeno. A continuación la solución se satura con CO_2 por un tiempo de 1 hora y la presión parcial de CO_2 se ajusta cerca del valor final para iniciar el calentamiento. Una vez que se han alcanzado las condiciones de ensayo, presión y temperatura (P,T), se procede a efectuar medidas de velocidades de corrosión instantánea, mediante las técnicas de resistencia a la polarización lineal (RP) o curvas potenciodinámicas en un potencióstato PARC modelo 273. La técnica RP fue aplicada con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s en un intervalo de ± 10 mV con respecto al potencial de corrosión del acero en estudio. Las curvas potenciodinámicas fueron aplicadas en un intervalo de ± 250 mV respecto al potencial de corrosión con una velocidad de barrido 0,1 mV/s, determinando así las pendientes anódicas y catódicas de Tafel a las condiciones reales de trabajo.

Se realizaron ensayos en condiciones dinámicas para determinar la estabilidad de la capa de productos de corrosión, que se forman sobre la superficie del metal. Los mismos se llevaron a cabo en un autoclave estático con agitación, modelo Cortest. Para ello primeramente se burbujea con CO_2 por 1 hora, luego se establecen las condiciones de ensayo: presión 300 psi y temperatura de 50, 120 y 150°C para cada ensayo y a 250 rpm. Estas mismas condiciones se establecen para un sistema inhibido y no inhibido por espacio de 24 horas. A las muestras se le practicaron análisis por SEM, XPS, y EDX para observar la estructura cristalina de las capas y la composición de las mismas.

Análisis y Discusión de Resultados

En la Tabla 1 y Fig. 1 se presentan respectivamente la composición química, las propiedades mecánicas y, la microestructura del acero al carbono P-110. Este acero cumple con los requerimientos establecidos en las normas API 5A y 5AC [16], es decir un acero sin ningún tipo de microaleante y una microestructura martensítica revénida.

TABLA 1.
Composición química y propiedades
mecánicas del acero al carbono P-110

Elemento (% peso)							
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Mo
0,23	0,22	1,24	0,013	0,01	0,01	0,05	0,05
Propiedades Mecánicas							
Ys (MPa)	T. S. (Mpa)	El (%)	D (HRc)				
127,5	247,1	59	28				

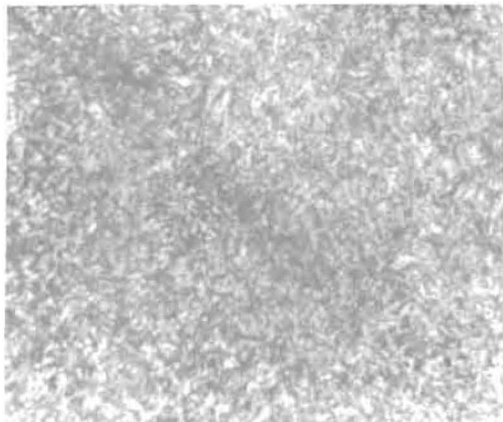


Figura 1. Microestructura del acero al
carbono P-110 (martensita revenida)

El inhibidor A, según el fabricante es un inhibidor orgánico altamente dispersable en crudo y en agua formado por ésteres y resinas oxialquiladas con sal acidoamina en solventes oxigenados de hidrocarburos mezclados [17]. Las aminas actúan como surfactantes y tienen la propiedad de cambiar la tensión superficial, neutralizar el medio ácido con aumento de pH. Estas cualidades le permiten ser recomendadas para el control de la corrosión causada por CO₂, H₂S y Oxígeno. Este producto tiene aplicación en pozos, líneas de crudo y líneas de transmisión de gas [17]. En pozos de producción al inyectarlo, a 1000 ppm en base al total del fluido circulante sobre toda la superficie del sistema, proporciona

una protección óptima por largos periodos de exposición. También se puede realizar tratamientos continuos en una concentración de 10 a 25 ppm. En la Tabla 2 se presentan las propiedades físicas de este inhibidor, según especificaciones del fabricante.

En la Fig. 2 se muestran los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión del acero P-110 en función de la presión parcial de CO₂ (PpCO₂) y la temperatura, en términos generales se observa un aumento de la velocidad de corrosión con el aumento de la PpCO₂. En el intervalo entre 50-100°C, la velocidad de corrosión aumenta linealmente con el incremento de la presión parcial de CO₂, mientras, que para valores de 100 y 125°C este efecto es más severo. El comportamiento lineal obedece a la siguiente ecuación.

$$\log V_{\text{corr}} = 1,93 + 0,30 \log PpCO_2 \quad (1)$$

$$V_{\text{corr}} \text{ (mpy); } PpCO_2 \text{ (psi)}$$

A partir de 125°C se observa una disminución de la velocidad de corrosión (V_{corr}) pero, a 200 psi se observa un aumento de la V_{corr}. La ecuación anterior corresponde a la forma de una línea recta, cuya pendiente es 0,30, este valor no concuerda con el reportado por De Waard and Milliams [18]. Ellos indicaron que el coeficiente de la presión parcial de CO₂ es 0,67 para aceros de grado X-25 en una solución 0,1% NaCl. Sin embargo, este valor de 0,30, no debe sorprender debido a que este coeficiente depende del efecto catalítico de la superficie del acero por la hidrólisis de CO₂ a H₂CO₃. El valor reportado por De Waard and Milliams es válido para presiones altas y 25°C. Por lo que la diferencia en ambos resultados puede ser causada por las diferentes condiciones de ensayo y el tipo de material.

La Fig. 3 muestra al comportamiento del material al incrementarse la temperatura de 50 a 200°C, para diferentes valores de la presión parcial de CO₂. En esta familia de curvas se pueden observar claramente un incremento de la V_{corr} cuando la temperatura aumenta de 50 a 100°C, igual al efecto indicado por Ikeda, Mukai y Ueda [7,10]; donde se muestra que a 75°C, la

corrosión examinada sobre la superficie es uniforme. A temperaturas comprendidas entre 100 y 125°C se observa corrosión localizada y a partir de este intervalo se obtiene una disminución de la V_{corr} con la temperatura, alcanzándose valores de V_{corr} bastantes bajos a 175°C, esto es

debido a que a medida que la temperatura aumenta, la solubilidad de CO_2 en agua disminuye, favoreciendo la creación de productos insolubles que precipitan y se depositan sobre el metal, formándose así una capa que lo protege del medio corrosivo.

Tabla 2.
Propiedades físicas del inhibidor

Apariencia y color	liquido negruzco, olor hidrocarburo
Punto de ebullición	162 °C
Presión de vapor	<5 mm Hg @ 38 °C
Densidad de vapor	>1, (aire:1)
Gravedad específica	0,912 @ 60 °C
% volatilidad (volumen)	7
Tasa de evaporación	<5, (n-acetato butilo: 1)
Solubilidad en agua	esparcible
Densidad	0,85-0,95 g/cm ³
Viscosidad	15 cp @ 38 °C, 60 cp @ 5 °C
Solubilidad	aromáticos/alcoholes
Dispersable	hidrocarburos, agua

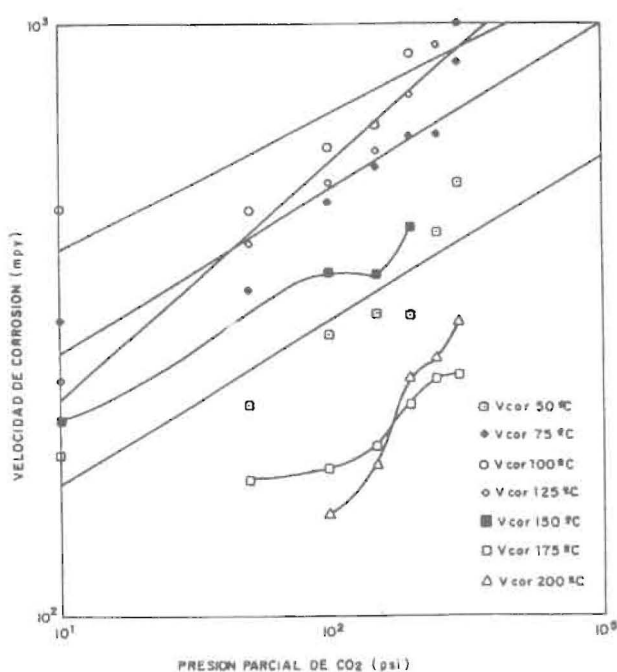


Figura 2. Efecto de la presión parcial de CO_2 sobre la velocidad de corrosión para diferentes valores de T

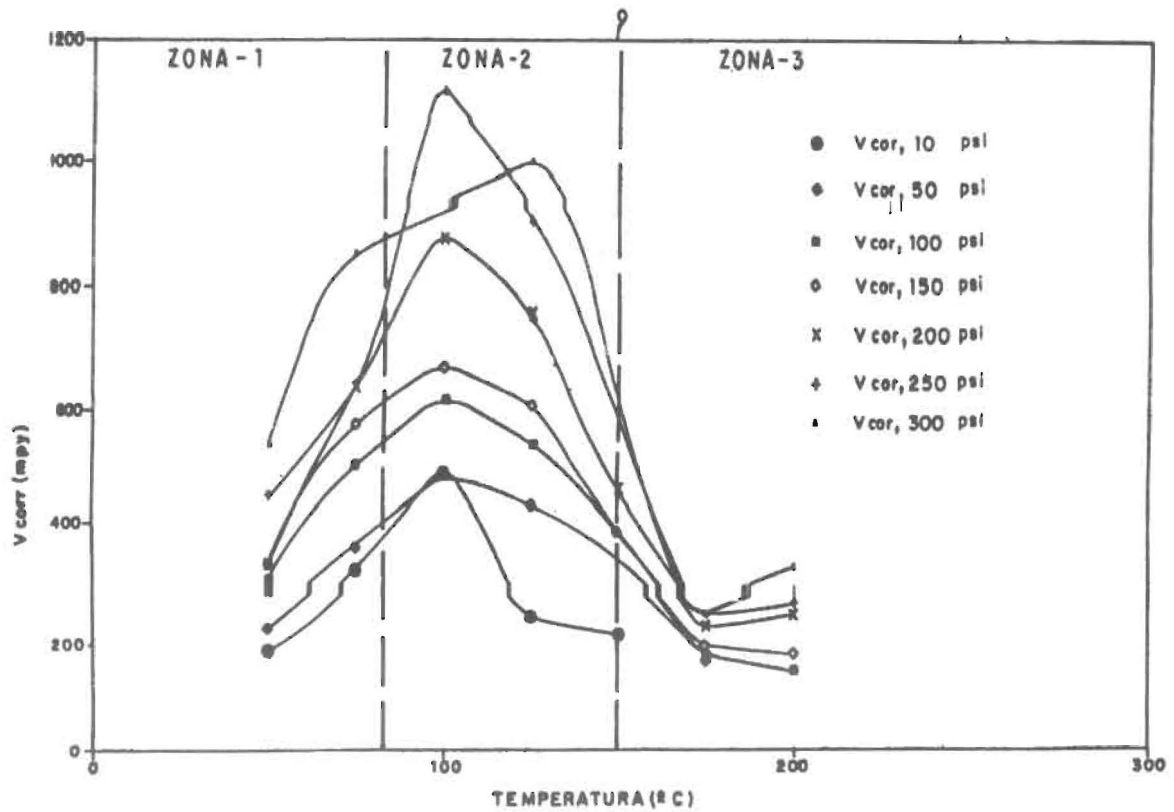


Figura. 3. Efecto de la temperatura y la presión parcial de CO₂ sobre la velocidad de corrosión del acero al carbono P-110

Los valores obtenidos a temperaturas entre 50 y 80°C corresponden a la corrosión tipo I [10], donde la disolución del hierro aumenta con la temperatura, ya que posiblemente la capa de carbonato de hierro que se forma tiene poca adhesión sobre la superficie pasando a la solución. Entre 100 y 125°C la disolución anódica del hierro y la velocidad de corrosión alcanzan sus máximos valores, debido a la formación de los primeros cristales de carbonato de hierro (FeCO₃) sobre la superficie del metal, creándose una capa heterogénea, de lento crecimiento y con características porosas. En este tipo de sistema se forman sitios anódicos (poros) y catódicos (depósitos), propiciándose de este modo corrosión localizada.

A partir de los 125°C hasta los 175°C la velocidad de corrosión disminuye debido a la formación de una capa adherente y compacta. Esto se debe a que la nucleación de los cristales

de carbonato es más rápida y uniforme, por lo que el proceso se considera controlado por la reacción catódica, cuyo paso más lento es la difusión de las especies reactantes a través de la capa protectora. Adicionalmente se observa que a medida que la presión parcial de CO₂ aumenta se obtiene un desplazamiento de la curva hacia mayores valores de velocidad de corrosión en función de la temperatura.

Los resultados obtenidos, concuerdan con los determinados por Ikeda [7,10], quien define tres zonas basadas en estudios realizados a temperaturas de 60 y 100°C. Sin embargo, este trabajo permite definir más claramente el intervalo entre las zonas antes señaladas debido a que se trabajó a temperaturas intermedias de 75 y 125°C, lo que indica que la zona I se define entre temperaturas menores de 80°C, la zona II entre 80 y por debajo de 150°C, quedando la inquietud en este caso de lo que ocurre a temperaturas

entre 125 y 150°C, y la zona III definida a temperaturas mayores de 150°C.

En la Fig. 4 se muestra la curva de Arrhenius para los valores de la Fig. 3. La presencia de una curvatura en esta gráfica sugiere la existencia de un mecanismo complejo, el cual puede involucrar varias reacciones de disolución y difusión de las especies a través de una capa protectora, por lo tanto la tasa global de corrosión puede aumentar o disminuir con la tempe-

ratura. Por lo que los valores de energía de activación aparentemente son bajos, que están siendo afectados por problemas difusionales. En esta gráfica el máximo de la curva corrobora los resultados obtenidos por Ikeda los cuales sugieren la formación de una capa de FeCO_3 sobre la superficie que inhibe la reacción global de corrosión, de allí se obtiene una aparente energía de activación negativa ($-E_a$) a temperaturas mayores de 100°C.

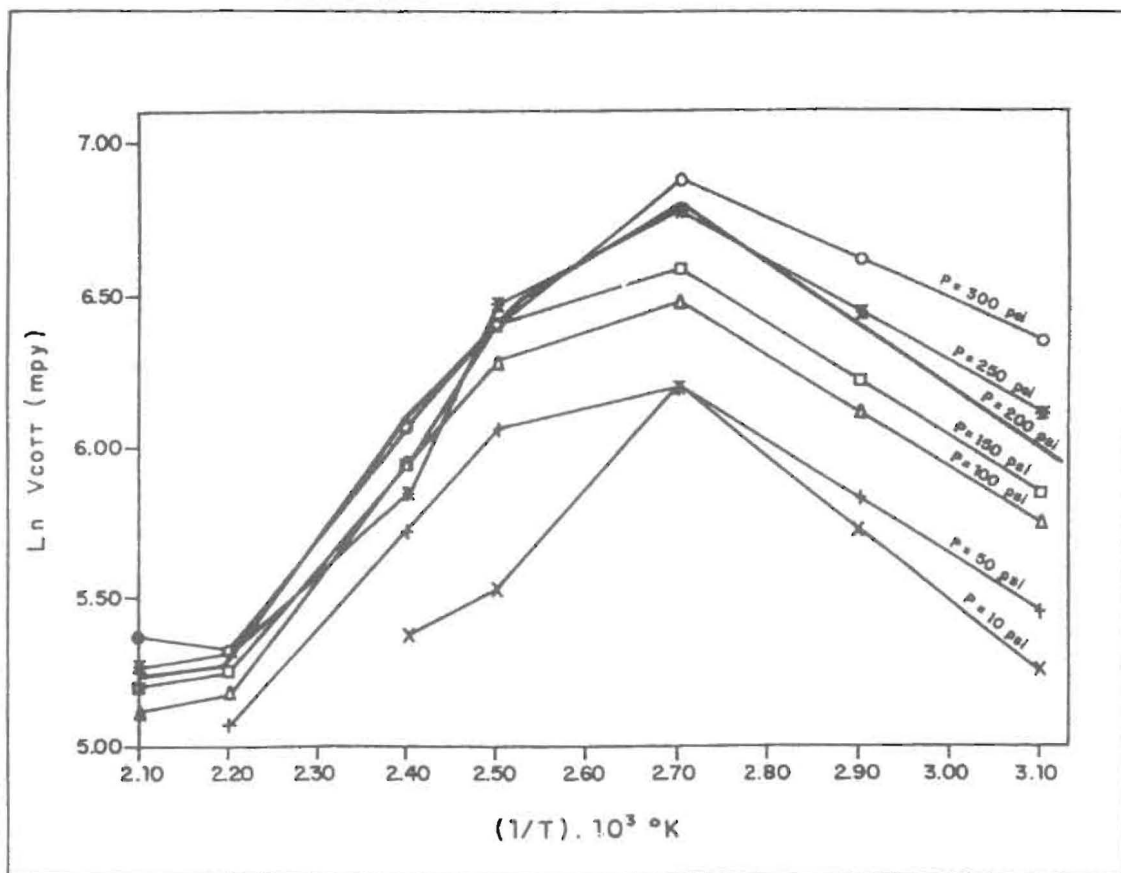


Figura 4. Curva de Arrhenius para un sistema no inhibido

En la Fig. 5 se muestra el comportamiento continuo del inhibidor A, a 50 ppm, PpCO_2 de 300 psi y un aumento variable de temperatura, condiciones más drásticas que las de fondo de pozo. Se puede observar que este inhibidor tiene una eficiencia de más del 90% en un intervalo de temperatura de 50 hasta 125°C; a 150°C se

observa un valor de eficiencia bastante bajo con respecto al estimado para 50 y 125°C. Estos resultados coinciden con los estudios de estabilidad térmica [17] donde se comprobó que a 150°C ocurre un fenómeno de degradación térmica del inhibidor, formando productos insolubles que aceleran el proceso de corrosión.

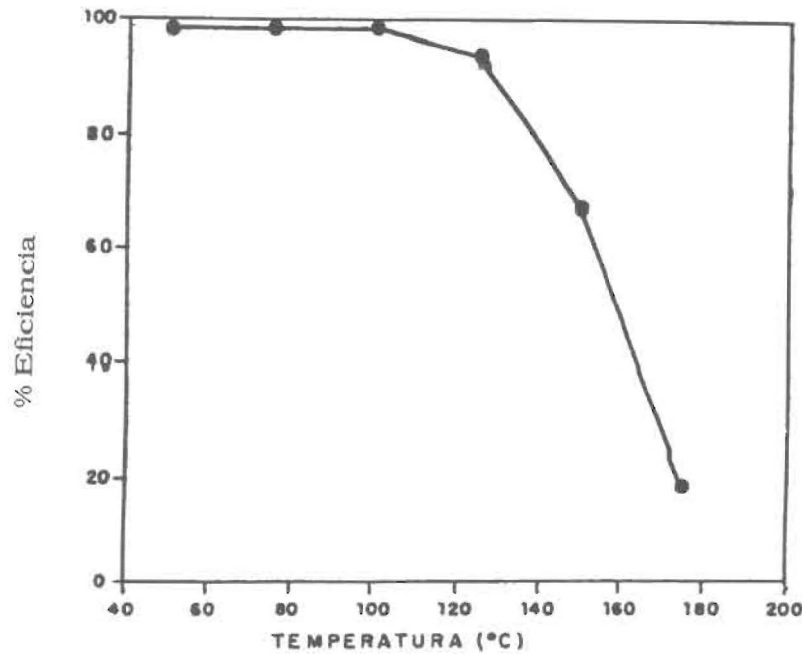


Figura 5. Eficiencia del inhibidor A en función de la temperatura a Pp CO₂=300 psi

En la Fig. 6 se muestra el efecto de la presión parcial de CO₂ sobre la velocidad de corrosión en presencia del inhibidor en un intervalo de temperatura de 50 a 175 °C. En esta figura se observa un suave aumento de la velocidad de corrosión con la presión parcial de CO₂, comparado con el obtenido en soluciones de NaCl sin inhibidor.

En la Fig. 7 se puede observar el comportamiento de los dos sistemas inhibido y no inhibido con respecto a la temperatura en función de la PpCO₂, y se comprobó que el inhibidor tiene una eficiencia del 98 % para valores de temperaturas por debajo de 120 °C mientras que para temperaturas mayores de 150 °C y en particular para 175 °C se observa un aumento considerable de la velocidad de corrosión, esto se debe a la degradación térmica del inhibidor a esta temperatura tal como se demostró por los estudios de estabilidad térmica [17].

En la Fig. 8 se grafica la ecuación de Arrhenius en función de la temperatura y la presión parcial de CO₂. Observándose en todas las curvas un comportamiento similar y obedecen a la siguiente ecuación.

$$\ln(V_{corr}) = \ln 7.31 - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Los valores de E_a están comprendidos entre 3,1 y 6,5 Kcal/mol, valores muy bajos de energía de activación, lo cual indica que el mecanismo de reacción está controlado por difusión de las especies reactantes a través de la película de pasivación.

En la Fig. 9 se observa como la velocidad de corrosión disminuye bruscamente (1800 a 4 mpy), en un período muy corto de 3 horas aproximadamente y a una presión parcial de CO₂ de 300 psi. También se observa que a temperaturas entre 100 y 125 °C se alcanza un valor máximo de velocidad de corrosión por encima de 1300 mpy, en un período de tiempo corto, debido a la variación de la temperatura hasta alcanzar un valor constante a partir del cual la velocidad de corrosión comienza a disminuir con el tiempo, lográndose un valor constante de velocidad de corrosión de aproximadamente 40 mpy para 100 °C, y 20 mpy para 125 °C. Mientras que para 150 °C el valor máximo de velocidad de corrosión está muy por debajo del valor con respecto a 100 y

125 °C, esto tal vez se debe a que la cinética de la reacción es acelerada a esta temperatura, favoreciendo así la formación de carbonatos de hierro a estas condiciones. Por lo tanto se supone

que a 150 °C se forma una capa de carbonato de hierro bastante compacta y adherente que protege al metal del medio corrosivo.

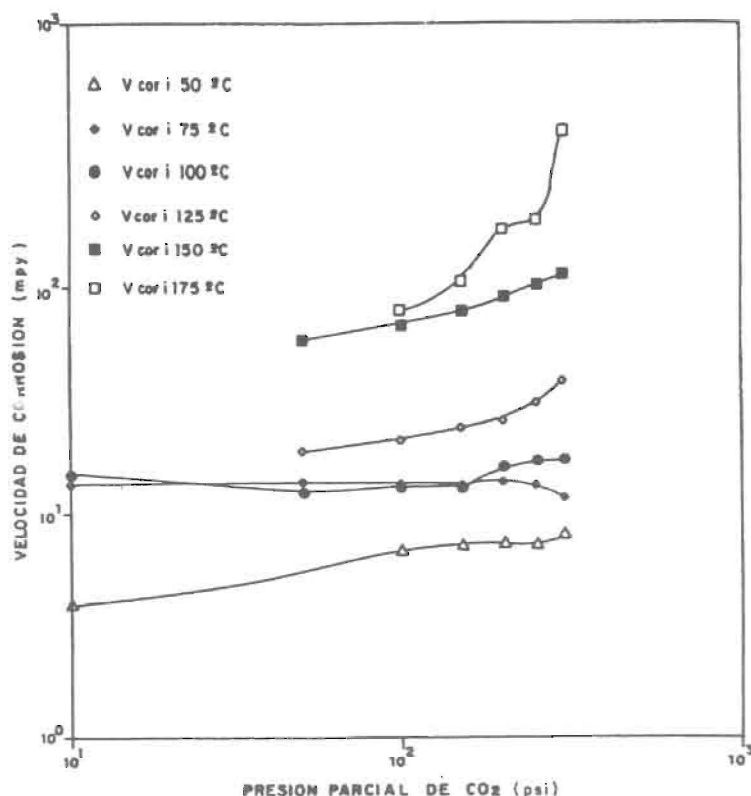


Figura 6. Efecto de la presión parcial de CO₂ sobre la velocidad de corrosión para un sistema inhibido

El análisis de los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero al carbono se realizó en base a las técnicas de análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDX, análisis por espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS).

En la Fig. 10 se representan las estructuras microscópicas de la superficie del acero al carbono P-110 en un sistema no inhibido a 50, 120, y 150 °C y 300 psi. En la Fig. 10a se observa una estructura amorfa sin formación de cristales, esto se debe a que por debajo de 100 °C no se forman los carbonatos de hierro sobre la superficie metal [10]. En la Fig. 10b se observa claramente la etapa de formación de los carbonatos a 120 °C, lo que comprueba los trabajos desarro-

llados por Ikeda y colaboradores [10], en el cual proponen que la capa protectora de productos de corrosión se forma en una región cercana a los 100 °C. Como se observa en esta estructura los granos están en proceso de formación por lo que se tiene una capa de productos de corrosión porosa, heterógena y poco adherente, originando corrosión de tipo localizado sobre los aceros al carbono P-110. En la Fig. 10c se observan cristales, de carbonatos de hierro, perfectamente formados. Estos cristales se encuentran muy unidos entre sí creando una capa homogénea de productos de corrosión, los cuales de acuerdo a los resultados obtenidos mediante velocidades de corrosión a 150 °C protegen al metal del medio contra la corrosión por CO₂.

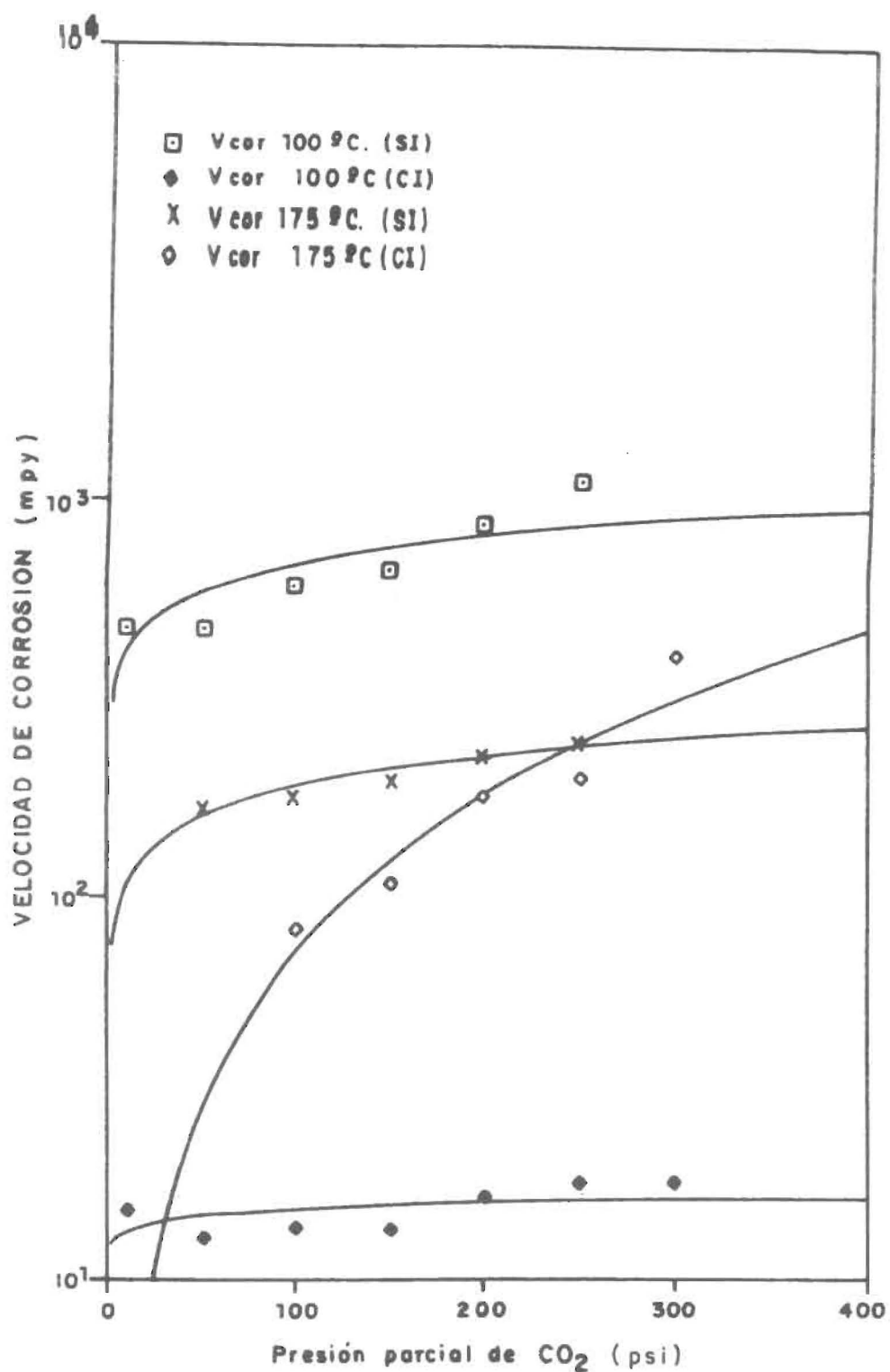


Figura 7. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para un sistema inhibido y no inhibido en función de la presión parcial de CO₂

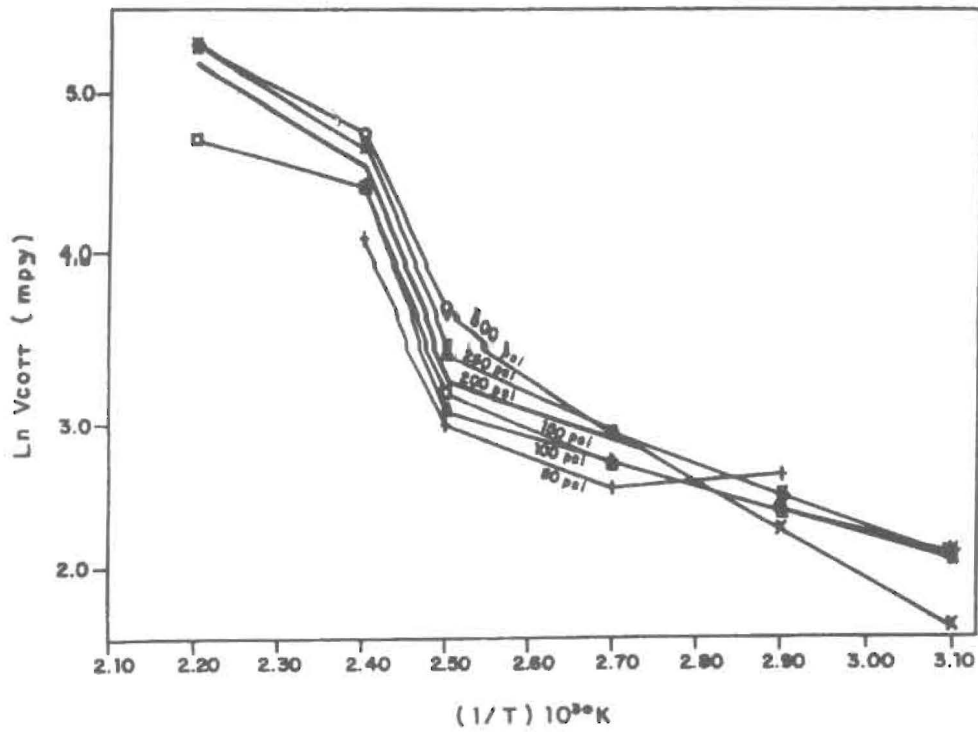


Figura 8. Curva de Arrhenius para un sistema inhibido

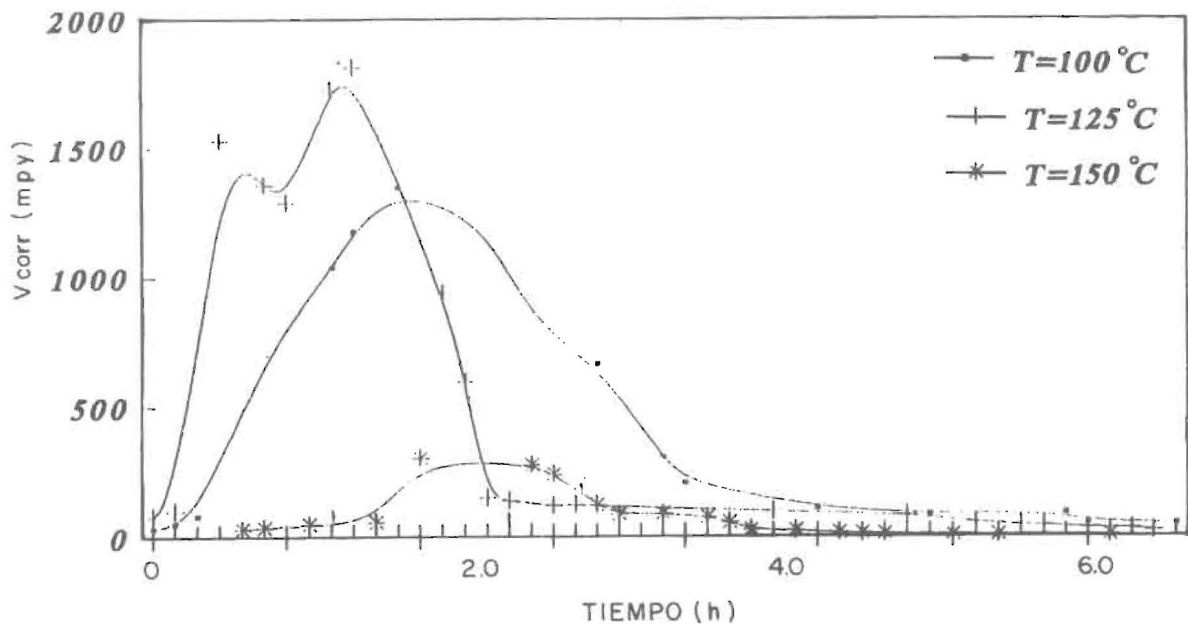


Figura 9. Efecto del tiempo de exposición sobre la velocidad de corrosión a presión parcial de CO_2 de 300 psi

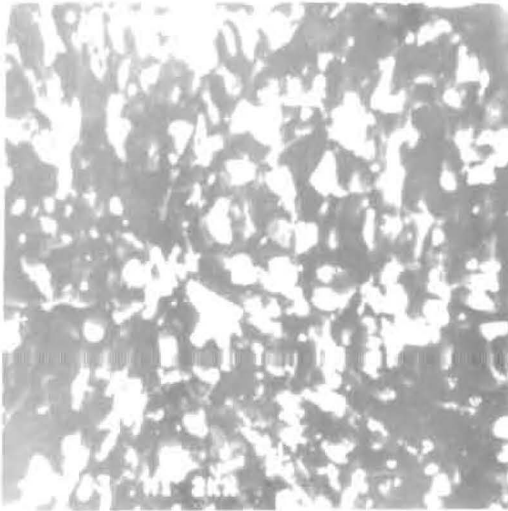


Figura 10a. Capa porosa a $T < 100^{\circ}\text{C}$

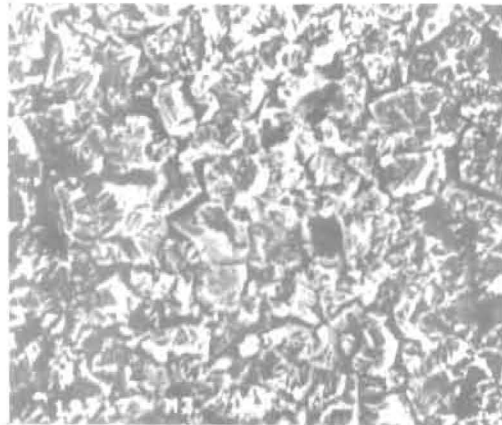


Figura 10b. Formación de los cristales de Carbonato de hierro a $T < 120^{\circ}\text{C}$

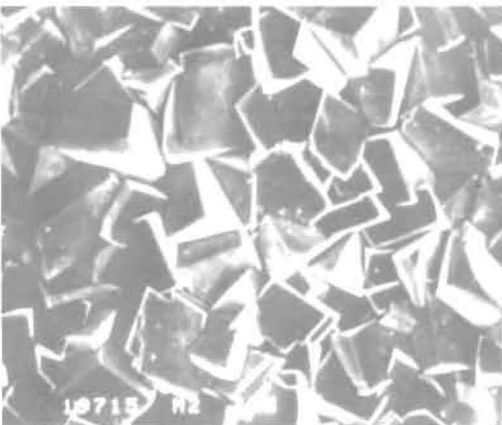


Figura 10c. Cristales de carbonato de hierro a 150°C

Figura 10. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los productos de corrosión del acero al carbono P-110

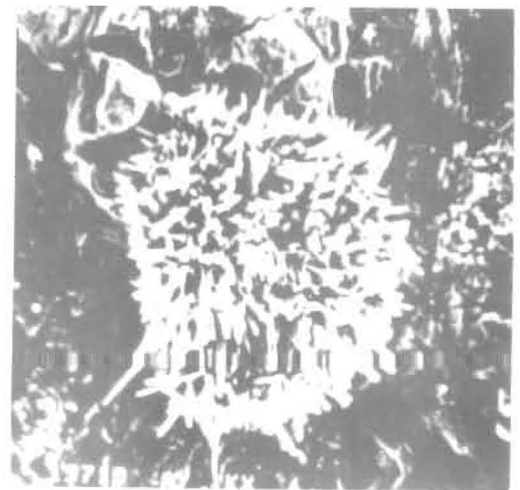


Figura 11a. Formaciones de costras de hierro capa porosa a 100°C

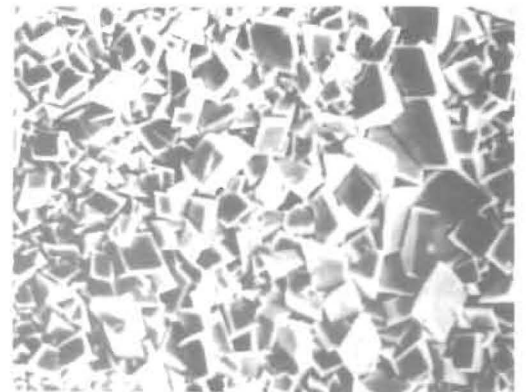


Figura 11b. Cristales de carbonato de hierro capa homogénea muy adherente a 120°C



Figura 11c. Cristales de FeCO_3 y formación de pequeños cristales de CaCO_3 a 150°C

Figura 11. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los productos de corrosión del acero al carbono P-110 para un sistema inhibido

En la Fig. 11 se observan las formaciones sobre el acero P-110, para un sistema inhibido. En la Fig. 11a se observa una estructura completamente diferente a la mostrada en la Fig. 10a sometidas a las mismas condiciones de ensayo. Se supone que el inhibidor de acuerdo a su interacción con la superficie y a 50 °C modifica la estructura de la superficie metálica. Un análisis puntual por EDX (Fig. 12a) a la muestra A, determinó que estos productos corresponden a hierro y cloruros. Sin embargo no se pudo determinar presencia de N, componente principal del inhibidor porque el equipo tiene poca sensibilidad para detectar dicho elemento. En la Fig. 11b se observan los cristales de productos de corrosión ya formados. Probablemente la presencia del inhibidor favoreció la formación de los mismos a temperaturas menores de 120 °C. En la

Fig. 11c se observa una estructura cristalina diferente a la mostrada en la Fig. 10c. A 150 °C se observa la formación de pequeños cristales sobre la supuesta capa de carbonatos de hierro. Se puede sugerir que el inhibidor cambia la estructura química de los productos de corrosión al incorporarse en el interior de dicha capa de productos de corrosión [19], proveyendo una buena protección. Los análisis de EDX (Fig. 12b) localizaron Ca puntual, el cual probablemente proviene del agua con la cual se preparó la solución de ensayo y los cristales observados en esta configuración probablemente son carbonatos de calcio. Posteriormente los análisis de XPS no suministraron información al respecto debido a que el N encontrado se encuentra presente en el metal base como contaminante.

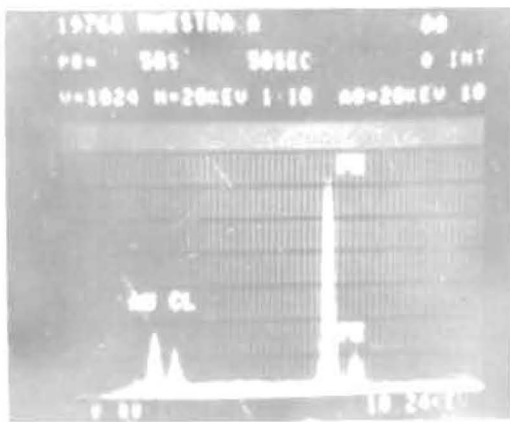


Figura 12a

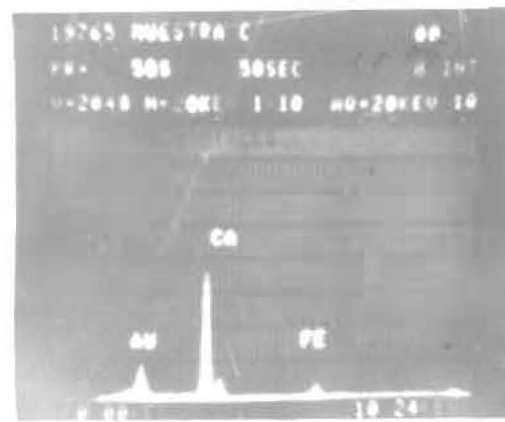


Figura 12b

FIG. 12 Análisis puntual de los productos de corrosión para un sistema inhibido mediante la técnica de rayos x por dispersión de energía (EDX)

Conclusiones

- El acero al carbono P-110 a condiciones de pozo, con altos contenidos de CO₂ y NaCl al 3 %, sólo pueden ser usados en intervalos de temperaturas comprendidos entre 125 y 175 °C.
- A 150°C se forma una capa de carbonato de hierro, la cual es sumamente compacta, ho-

mogénea y muy adherente, permitiendo proteger al metal del medio corrosivo.

- El efecto de la presión parcial de CO₂ está influenciado por la temperatura. Para temperaturas menores de 125 °C un aumento de la PpCO₂ produce un incremento de la velocidad de corrosión; mientras que para temperaturas entre

125 y 175°C la velocidad de corrosión disminuye con una mayor $PpCO_2$.

- El inhibidor comercial a temperaturas mayores de 150°C se degrada, formando productos de degradación térmica sobre la superficie del metal, perdiendo su efectividad en el control de la corrosión por CO_2 .

- En sistemas inhibidos a 150°C se forman, sobre la capa de producto de corrosión, cristales de carbonato de calcio.

Referencias

1. Metals Hand Book, Vol 3, Ninth Edition.
2. Corrosion Prediction and Material Selection for E&P Oil and Gas Treatment Plant. Companies of the Royal/Dutch Shell Group, DDD 39.01.10.11-Gen May 1988.
3. PALACIOS, C. A. and SHADLEY J. R., Characteristic of Corrosion Scales on Steels in a CO_2 -Saturated NaCl brine, Corrosion, Vol. 47, 2, (1991), 122.
4. PALACIOS C. A. and SHADLEY J. R., CO_2 Corrosion in Two-Phase Flow Systems. 1st Panamerican Congress- Mar de Plata, Argentina, 1992.
5. TUTTLE, R. N., Oil and Gas J. Vol. 6, (1987), 108.
6. BOWERS, C. N., Oil and Gas J., Corrosion, (1952), 133.
7. IKEDA, A., MUKAI, S. and UEDA, M., Prevention of CO_2 Corrosion of Line Pipe and Oil Country Tubular Goods. Corrosion Research Symposium. New Orleans, Louisiana USA, April 2-6. 1984.
8. DUNLOP, A. K., HASSELL, H. L. and RHODES, P. R., Fundamental Considerations in Sweet Gas Well Corrosion. Corrosion Research Symposium, Anaheim, California, USA, April 18-22. 1983.
9. MURATA, T.; SATO, E. and MATSUHASHI R., Factor Controlling Corrosion of Steels in CO_2 Saturated Environments. Corrosion Research Symposium, Anaheim, California, USA, April 18-22. 1983.
10. IKEDA, A., MUKAI, S. and UEDA, M., CO_2 Corrosion behavior and Mechanism of Carbon Steel and Alloy Steel. Corrosion Research Symposium. Anaheim, California, USA, April 2-6. 1984.
11. SCHMITT, G., Fundamentals Aspects of CO_2 Corrosion. Corrosion
12. BURKE, P. A. and HAUSLER, R. H., Assessment of CO_2 Corrosion in the Cotton Valley Limestone Trend. Corrosion Research Symposium, New Orleans, Louisiana, USA, April 2-6. 1984.
13. ERIKSRUD, E. and SONTVEDT. T., Effect of flow on CO_2 Corrosion Rates in Reol and Synthetic Formation Waters. Corrosion Research Symposium Anaheim, California, USA, April 18-22. 1983.
14. HAUSLER, R. H., Laboratory Investigations of the CO_2 Corrosion Mechanism an Applied to Hot Deep Gas Well. Corrosion Research Symposium, Anaheim, California • USA, April 18-22. 1983.
15. GHAPPELL, G., Fundamentals on Corrosion Inhibitors by CO_2 and H_2S . Nalco Chemical Co., Sugarland, Texas, 1986.
16. NACE: Corrosion Petroleum Production. PPC Publications N°5, 1979.
17. REYES, Y., SANCHEZ, M. y VILORIA A., Estabilidad Térmica de un Inhibidor Comercial Empleado en Ambientes con Alto Contenido de CO_2 a Condiciones de Pozo. Rev. Téc. Fac. Ing. - LUZ, Vol. 10, N°2, (1991), 121-126.
18. DE WAARD, C. and MILLIANS, D. E. Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipe Lines. First International Conference on the Internal and External Protection of Pipes, University of Duilian, England, September (1975), 9-11.
19. BRADBURN, J. B., TODD, R. B. and PORT, J., Continuous Injection Method Controls Downhole Corrosion. Petroleum Engineers Internacional, July-August 1981.

Recibido el 31 de Marzo de 1992.

En forma revisada el 21 de Septiembre de 1993.