

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES 13CR EN AMBIENTES DE CO₂ CON ALTO CONTENIDO DE CLORUROS

J. Poliseno, C. Morales, M. Valdez, C. Passera, M. Pagnussat, F. Benedetto – Tenaris
jpoliseno@tenaris.com

L. Da Silva – YPF
lelio.dasilva@ypf.com

SINOPSIS

Vaca Muerta, la segunda reserva de gas no convencional más grande del mundo, podría presentar en algunas zonas un ambiente severo en términos de corrosión debido a altas presiones de CO₂, elevadas temperaturas observadas y alto nivel de cloruros. En el caso de los aceros al carbono, pueden observarse grandes pérdidas de espesor de pared después de los primeros meses de producción. Por lo tanto, frente a estas condiciones una posible solución es el uso de aceros inoxidables martensíticos (MSS). El grado API 5CT L80 13Cr ha demostrado tener una buena resistencia a la corrosión por CO₂, pero con posibles limitaciones respecto al rango de temperatura y contenido de cloruros que podrían presentarse en algunas zonas de Vaca Muerta.

Para evaluar el comportamiento del L80 13Cr en condiciones representativas de algunos campos, se llevó a cabo estudios de laboratorio a una presión de 30 bar de CO₂, a una temperatura de 115°C y a dos niveles diferentes de cloruro (65.000 mg/l y 150.000 mg/l). La evaluación de este material se realizó en conjunto al 13Cr Super 95ksi a modo de comparación. Además, se exploraron dos condiciones superficiales diferentes: algunas muestras se pulieron y se reservaron en un desecador durante 24 horas para promover la formación de capa pasiva y algunas muestras se pulieron inmediatamente antes de sumergirlas en la solución de prueba con la intención de simular un daño de la capa pasiva. Las velocidades de corrosión se calcularon a partir de cupones de pérdida de peso ensayados durante 30 días en una autoclave estática y en una autoclave giratoria donde se buscaba replicar una condición de flujo esperada en campo. Además, se analizaron los cupones en busca de picado. Este estudio de laboratorio fue complementario a algunas pruebas de campo en pozos agresivos.

Como se esperaba, se obtuvieron tasas de corrosión uniforme más altas para el material L80 13Cr en comparación con el 13Cr Super 95ksi. Esta diferencia fue más notoria al imponer un flujo. Las tasas de corrosión fueron ligeramente más bajas cuando se aumentó el contenido de cloruro. Esto último podría atribuirse a una menor solubilidad del CO₂. En términos de corrosión localizada, el L80 13Cr presentó micro-picado solo en condiciones de altos cloruros. Los cupones con distintas condiciones superficiales no mostraron diferencia. Los resultados se validaron con observaciones de campo donde L80 13Cr ha mostrado un rendimiento aceptable hasta la fecha.

Palabras claves: MSS, 13Cr, cloruros altos, CO₂, corrosión, picado, daño capa pasiva

1. INTRODUCCIÓN

Vaca Muerta es la segunda reserva de gas no convencional más grande del mundo y la cuarta de petróleo. Actualmente, Vaca Muerta representa la producción del 65% del gas y más del 50% del petróleo de Argentina, con producción diaria de alrededor de 90 millones de m³ de gas y 300.000 barriles de petróleo [1]. La explotación de shales, es decir, reservas no convencionales como Vaca Muerta implica un proceso de fractura hidráulica de la roca para aumentar la permeabilidad y así lograr un flujo natural a través de los pozos. Este proceso involucra la inyección a alta presión de fluidos compuestos por 95% de agua, 4,5% de arena y 0,5% de aditivos. Parte de estos fluidos retornan mezclados con fluidos de producción durante el inicio de la etapa de producción. En áreas de Vaca Muerta con grandes presiones parciales de CO₂, surge la corrosión como un problema bastante complejo. La combinación del CO₂ con agua de retorno con alto contenido de cloruros más la presencia de grandes cantidades de arena de fractura presupone un escenario de riesgo para la integridad de los tubulares en el pozo [2][3]. En el caso de los aceros al carbono, pueden observarse grandes pérdidas de espesor de pared después de los primeros meses de producción. Por lo tanto, frente a estas condiciones ambientales agresivas, una posibilidad es el uso de aleaciones resistentes a la corrosión (CRAs por sus siglas en inglés, Corrosion Resistant Alloys). Dentro de esta familia de materiales, los aceros inoxidables martensíticos 13Cr incluidos dentro de la norma API Spec 5CT son extensamente utilizados para incrementar la vida de servicio de tuberías.

El material 13Cr convencional ha demostrado ser una buena opción según la experiencia de campo para hacer frente a la corrosión carbónica. La resistencia a la corrosión del 13Cr convencional se debe a la formación de una película pasiva de unos pocos nanómetros en la superficie, que contiene oxi-hidróxidos de hierro y cromo, y que exhibe un comportamiento semiconductor. Esta película pasiva actúa como una barrera entre el acero y el ambiente [4]. Si bien el 13Cr convencional es bastante resistente a la corrosión por CO₂, la combinación de altas temperaturas y altas presiones parciales de CO₂ puede causar corrosión general o localizada. Además, su aplicación se encuentra limitada por la presencia de iones agresivos (por ejemplo, cloruros) que pueden aumentar la tendencia al picado al desestabilizar la capa pasiva [5]. Para evitar la ocurrencia de picado, algunos trabajos sugerirían utilizar el 13Cr convencional si la cantidad de cloruros fuera menor a 50.000 ppm, [6,7]. Sin embargo, en un trabajo publicado por Craig y Smith se propone una ventana de aplicación más amplia en términos del contenido de cloruro de sodio dependiente también de la temperatura y la presión de CO₂ [8].

En ciertas áreas de Vaca Muerta se encuentran temperaturas de hasta 115°C en el fondo del pozo y cloruros de hasta 160.000 mg/l que pueden ser condiciones agresivas para el 13Cr convencional. Sin embargo, se ha tenido una buena experiencia de campo utilizando este material como tubing en algunos pozos. Se decidió complementar esta experiencia con un estudio de laboratorio donde se evaluó la resistencia a la corrosión de 13Cr convencional en un ambiente con CO₂, a alta temperatura y a altos niveles de cloruros mediante ensayos de exposición en autoclave.

A modo de comparación, se ensayó también un acero inoxidable supermartensítico (13Cr Super). Este acero 13%Cr, 5% Ni y 2%Mo fue desarrollado originalmente para aplicaciones offshore de aguas profundas a modo de sustituir el 13Cr convencional ya que presenta mejor soldabilidad y mejor resistencia a la corrosión por CO₂. En ambientes de CO₂ con alto contenido de cloruros, se ha encontrado una velocidad de corrosión para el 13Cr Super entre 10 y 20 veces menor que la velocidad de corrosión obtenida para el 13Cr convencional. Esta característica se atribuye principalmente a la adición de Mo, que a su vez mejora la resistencia al picado [9,10].

2. METODOLOGÍA

Para evaluar el comportamiento a la corrosión del L80 13Cr, se realizaron ensayos de exposición de 30 días de duración en autoclave rotatoria y estática en un ambiente con CO₂ a alta temperatura y usando distintas concentraciones de cloruros de acuerdo a niveles reportados en algunos yacimientos de Vaca Muerta. El material fue evaluado sumergido totalmente en una solución acuosa de cloruro de sodio dentro de las distintas autoclaves, a una presión parcial de CO₂ de 30 bar y a una temperatura de 115°C. Se ensayaron dos niveles de cloruros: un nivel medio de 65.000 mg/l y un nivel alto de 150.000 mg/l. El pH de la solución se llevó a 4 en todos los casos mediante la adición de bicarbonato de sodio a la solución. A través del software OLI Stream Analyzer (con el módulo MSE-SRK) se estimó que era necesario agregar 138 mg/l de ion bicarbonato para el nivel medio de cloruros y 150 mg/l para el nivel alto de cloruros.

En la Tabla 1 se encuentra un resumen de los ensayos realizados con respectivas condiciones.

pCO ₂ (bar)	T (°C)	Autoclave	N° Ensayo	Solución
30	115	Estática	1	65.000 mg/l Cl ⁻ , 138 mg/l HCO ₃ ⁻ , pH 4
			2	150.000 mg/l Cl ⁻ , 150 mg/l HCO ₃ ⁻ , pH 4
		Rotatoria a 550 rpm	3	65.000 mg/l Cl ⁻ , 138 mg/l HCO ₃ ⁻ , pH 4
			4	150.000 mg/l Cl ⁻ , 150 mg/l HCO ₃ ⁻ , pH 4

Tabla 1. Condiciones de ensayo. En todos los casos se ensayaron 4 probetas por material. El pH fue estimado mediante OLI Stream Analyzer.

En cada ensayo, la solución acuosa fue deareada con nitrógeno de alta pureza al prepararse y por lo menos por 30 minutos más al ser trasvasada a la autoclave. Esto se realizó con el objetivo de reducir el riesgo de una posible contaminación con oxígeno. Se inyectó CO₂ de alta pureza hasta una presión objetivo para que luego de aumentar la temperatura a 115°C la presión de CO₂ fuera de 30 bar (más presión de vapor de agua). La presión total y la temperatura se mantuvieron durante los 30 días que duró cada ensayo. En el caso de la autoclave giratoria se aplicó una velocidad de rotación de 550 rpm buscando simular una velocidad tangencial de aproximadamente 2 m/s en una condición de 100% corte de agua.

Además de evaluar el material de interés L80 13Cr (según API Spec 5CT) se sumó el material 13Cr Super 95ksi (13-5-2 según API Spec 5CRA) para comparación y validación experimental. En la tabla 2 se resumen la composición química y las propiedades mecánicas de las muestras utilizadas en este estudio. En cada ensayo, se testearon 4 probetas por material. El diseño y las dimensiones de las probetas se ajustaron para cada tipo de autoclave para tener una relación volumen/superficie expuesta similar, de 18.5 ml/cm².

Material	Composición Química (% en peso)						Propiedades Mecánicas		
	%C	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%Si	Tensión de Fluencia (MPa)	Resistencia a la Tracción (MPa)	Dureza (HRC)
L80 13Cr	0,18	0,5	12,76	0,25	-	0,28	559	752	21,5
13Cr Super 95ksi	0,03	0,21	12,47	5,61	2,13	0,30	697	819	25,3

Tabla 2. Materiales evaluados

Se exploraron dos condiciones superficiales diferentes: tres muestras por ensayo y material se pulieron y se reservaron en un desecador durante 24 horas para promover la formación de la capa pasiva como recomienda la norma ASTM G48 [11] y algunas muestras se pulieron inmediatamente antes de sumergirlas en la solución de prueba con la intención de simular un daño de la capa pasiva. Las probetas se pulieron secuencialmente hasta una lija #600. El último paso de pulido fue realizado transversalmente a la dirección de laminación.

Al terminar los ensayos de autoclave rotatoria, las probetas se limpiaron de manera mecánica con esponjas de fibra para remover los productos de corrosión. Previo a la limpieza de las probetas de los ensayos de autoclave estática, se analizaron las superficies de éstas en el microscopio electrónico de barrido (SEM) y mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS). Luego, las probetas se limpiaron químicamente utilizando la solución C.3.1 de la ASTM G1 [12] a 30°C por un periodo de 10 min.

La velocidad de corrosión se estimó mediante pérdida de peso siguiendo la ASTM G1 y de acuerdo a la ecuación 1:

$$V_{corr} \text{ (mm/año)} = \frac{8.76 \cdot 10^4 \cdot W}{A \cdot T \cdot D} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde W es la pérdida de peso en g, A es el área inicial en cm², T es el tiempo de exposición en horas y D es la densidad del material en g/cm³.

Por otro lado, la ocurrencia de corrosión localizada fue evaluada según ASTM G46 [13] y, además, algunas probetas se observaron en el SEM.

Como evaluación de campo, se monitorearon pozos con columna de producción 2 7/8" L80 13Cr. Se aplicó una metodología de monitoreo exhaustivo a través de análisis físico-químico y cromatografía para verificar la variación

de los contaminantes corrosivos, así como también, el uso de herramienta de monitoreo de espesores (MTT- Multi-Finger Thickness Tool) para corroborar los espesores de pared de la columna. El monitoreo se realizó desde la puesta en marcha (PEM) con una frecuencia de 3 meses por un periodo de un año para el 30% de la totalidad de los pozos de producción de gas. Actualmente, existe un total de 105 pozos en servicio. En los 73 pozos restantes se aplica la herramienta MTT posterior a los 12 meses de la PEM.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Ensayos en autoclave rotatoria

Al término de los ensayos de autoclave rotatoria, se fotografiaron todas las probetas como se observa en las figuras 1 y 2. Las probetas salieron con un color negruzco opaco en el caso del L80 13Cr y con un color grisáceo más brillante en el caso del 13CrS 95ksi. Esta diferencia de color está relacionada al espesor de la capa de productos de corrosión, siendo mayor para el L80 13Cr. Los productos de corrosión fueron removidos mecánicamente mediante esponjas de fibra. Evaluando visualmente todas las probetas, no se encontró ningún indicio de corrosión localizada incluso en la condición con mayor contenido de cloruros.

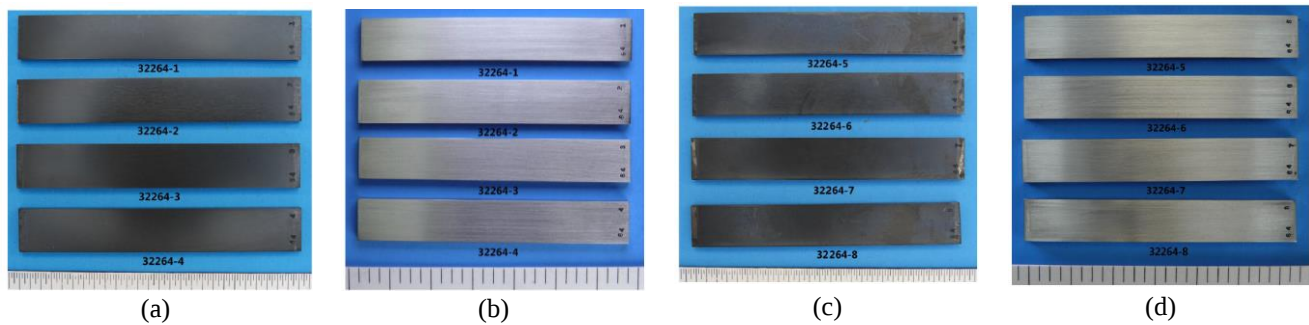


Figura 1. Probetas L80 13Cr ensayadas en autoclave rotatoria a 550 rpm en la solución de 65.000 mg/l de cloruros: (a) sin limpieza y (b) con limpieza mecánica y, en la solución de 150.000 mg/l: (c) sin limpieza (d) con limpieza mecánica.

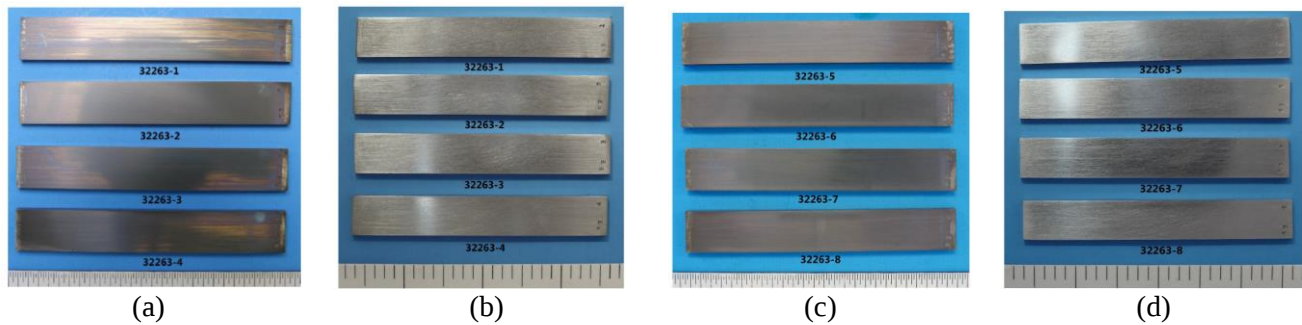


Figura 2. Probetas 13Cr Super Grado 95ksi ensayadas en autoclave rotatoria a 550 rpm en la solución de 65.000 mg/l de cloruros: (a) sin limpieza y (b) con limpieza mecánica y, en la solución de 150.000 mg/l: (c) sin limpieza (d) con limpieza mecánica.

Las velocidades de corrosión estimadas por pérdida de peso para una presión de 30 bar de CO₂ a 115°C se encuentran resumidas en la figura 3 para cada material y condición de cloruros. Las probetas pulidas inmediatamente antes de dar comienzo los ensayos no presentaron una diferencia en términos de velocidades de corrosión. Por lo tanto, los valores graficados en la figura 3 son un promedio de las cuatro probetas ensayadas por material en cada condición de ensayo. El L80 13Cr presentó una velocidad de corrosión promedio de 0,19 mm/año para la condición de 65.000 mg/l. Considerando un espesor de tubería de 5,51 mm, esta velocidad de corrosión representaría una reducción de espesor de 3,4% por año. Para 150,000 mg/l, se encontró una velocidad de corrosión de 0,16 mm/año, lo que implicaría una reducción de espesor de 2,9% para un espesor de 5,51 mm de tubería L80

13Cr. En el caso del 13CrS 95ksi, las velocidades de corrosión fueron menores a 0,01 mm/año, lo que implicaría una pérdida de espesor de menos de 0,02% considerando 5,51 mm de espesor. En otras palabras, las velocidades de corrosión obtenidas para el L80 13Cr fueron mayores en comparación al 13CrS 95ksi, en más de un orden de magnitud. Al aumentar el contenido de cloruros de 65.000 mg/l a 150.000 mg/l, se determinaron velocidades de corrosión menores para ambos materiales. Esto podría explicarse por la caída en la solubilidad del CO₂ reportada en la literatura al incrementar la concentración de cloruros en la solución [14,15]. Mediante simulaciones con el software comercial OLI Stream Analyzer se encontró que la cantidad disuelta de CO₂ en la solución se reduce a la mitad al incrementar la concentración de cloruros de 65.000 mg/l a 150.000 mg/l.

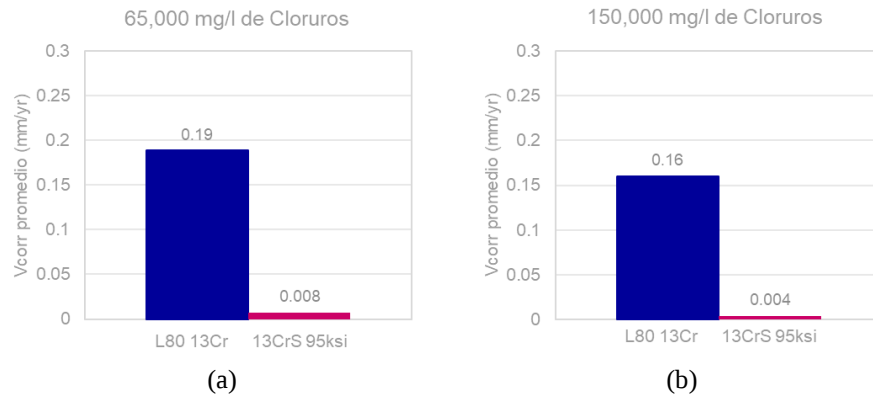


Figura 3. Velocidades de corrosión estimadas para ensayos de autoclave rotatoria a 550 rpm en solución con (a) 65.000 mg/l y (b) 150.000 mg/l de iones cloruros.

Además de la inspección visual, las probetas se evaluaron a una magnificación de 200X. En las figuras 4 y 5 se presentan las superficies de algunas probetas por material y ensayo a modo de ejemplificación. En ningún caso se observó corrosión localizada y/o picado, incluso para el L80 13Cr en la solución de alto nivel de cloruros.

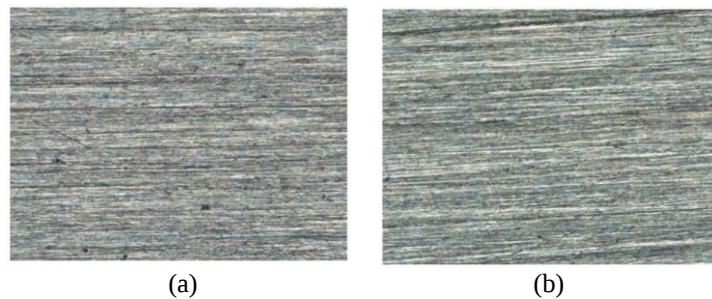


Figura 4. Probetas L80 13Cr ensayadas en autoclave rotatoria a 550 rpm (a) en la solución de 65.000 mg/l de cloruros y (b) en la solución de 150.000 mg/l de cloruros. Probetas con limpieza mecánica observadas a una magnificación de 200X.

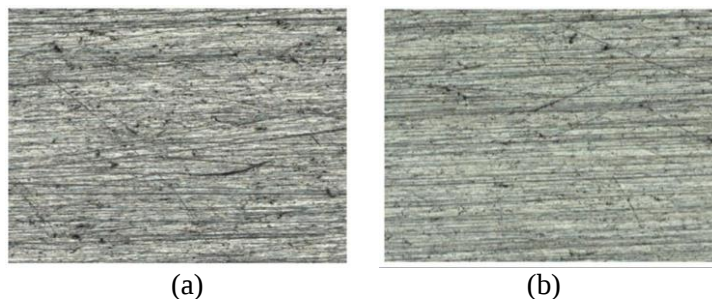


Figura 5. Probetas 13Cr Super Grado 95ksi ensayadas en autoclave rotatoria a 550 rpm (a) en la solución de 65.000 mg/l de cloruros y (b) en la solución de 150.000 mg/l de cloruros. Probetas con limpieza mecánica observadas a una magnificación de 200X.

3.2 Ensayo en autoclave estática

Luego de los 30 días de exposición en la autoclave estática, se observaron las probetas de ambos ensayos en el microscopio electrónico de barrido (SEM) con el objetivo de caracterizar los productos de corrosión formados. A modo de ejemplo, se presentan en la figura 6 las superficies de una probeta L80 13Cr y una probeta 13CrS 95ksi ensayadas a 65.000 mg/l de cloruros, sin limpieza. Durante los 30 días de ensayo a 30bar de CO₂, 115°C y 65.000 mg/l de cloruros, las superficies de las probetas L80 13Cr fueron cubiertas por un producto de corrosión negruzco, denso y adherente. En la figura 6 (a), se ve una capa de productos de corrosión con aspecto craquelado debido a un proceso de deshidratación que sufre luego del enjuague y secado de cada probeta extraída de la autoclave. Sobre el canto de la probeta, aparece una zona más brillante donde la capa de productos de corrosión se desprendió y quedó descubierto el material base. Se puede distinguir en esta zona que la capa tiene en general un espesor de unos pocos micrones. Mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) se encontró que los productos de corrosión estaban enriquecidos en Cr y O mayoritariamente. Estos elementos pueden indicar la presencia del producto de corrosión predominante para el 13Cr, Cr(OH)₃ que al deshidratarse queda como Cr₂O₃ [16-18]. El Si y C medidos podrían deberse a una contaminación por las lijas utilizadas o algún componente de la autoclave. No se identificó diferencia en el aspecto de la superficie post-ensayo y productos de corrosión entre las probetas pulidas 24 horas antes y la probeta pulida inmediatamente antes de dar comienzo el ensayo. En la superficie de las probetas del 13CrS 95ksi no se observaron productos de corrosión. En la figura 6 (b), el espectro muestra porcentajes en peso esperables en un material 13CrS de los elementos Fe, Cr, Mo y Ni.

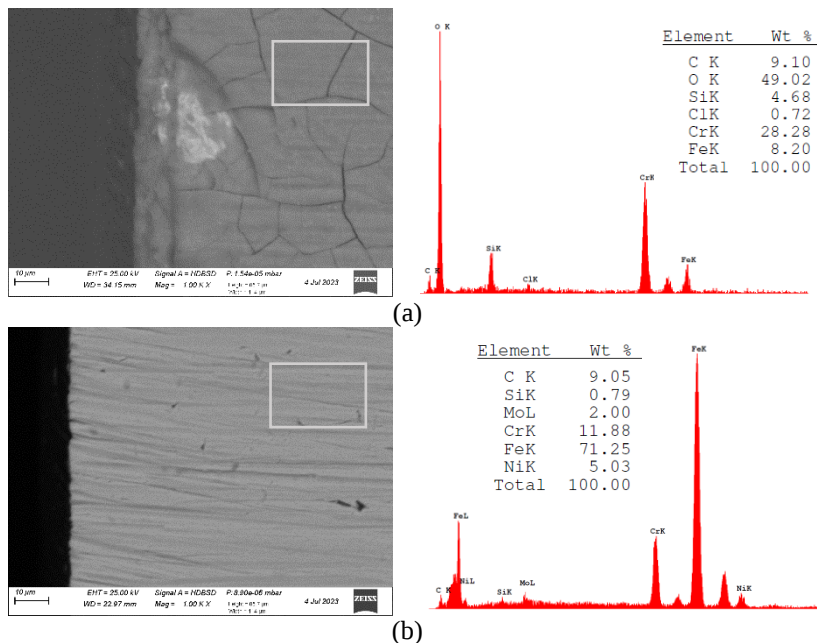


Figura 6. Superficie de probetas ensayadas en autoclave estática a 65.000 mg/l de cloruros, sin limpieza de productos de corrosión. (a) L80 13Cr y (b) 13CrS 95ksi.

En el caso del ensayo a 30bar de CO₂, 115°C y 150.000 mg/l de cloruros, las probetas L80 13Cr presentaron una capa de productos de corrosión más delgada y heterogénea respecto a las probetas de los ensayos con menor contenido de cloruros. Esto se evidencia en la figura 7 (a) donde las zonas con tonalidad gris oscuro son los productos de corrosión y las zonas brillantes que siguen las líneas de pulido corresponden al material base. En la figura 7 (b) se observa que nuevamente para el 13CrS 95ksi no se hallaron productos de corrosión.

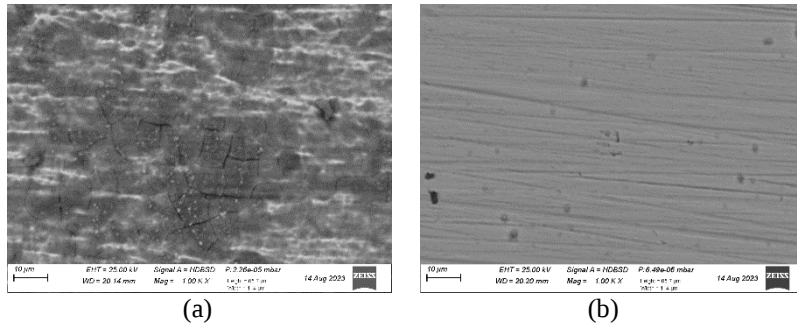


Figura 7. Superficie de probetas ensayadas en autoclave estática a 150.000 mg/l de cloruros, sin limpieza de productos de corrosión. (a) L80 13Cr y (b) 13CrS 95ksi.

En la figura 8, se encuentran resumidas las velocidades de corrosión estimadas por pérdida de peso para los ensayos en autoclave estática para cada material y condición. Los valores graficados son un promedio de las cuatro probetas ensayadas en cada condición y por material. Nuevamente no se encontraron diferencias entre las velocidades de corrosión entre las probetas pulidas 24 horas antes y las pulidas inmediatamente antes del comienzo del ensayo. Para una presión de 30 bar de CO_2 a 115°C , el L80 13Cr presentó una velocidad de corrosión promedio de 0,08 mm/año para 65.000 mg/l, es decir, una reducción de espesor de 1.4% si se considera un espesor de tubería de 5,51 mm. La velocidad de corrosión para 150.000 mg/l fue de 0,02 mm/año dando una reducción de espesor de 0.3% para una tubería de 5,51 mm. Las velocidades del 13CrS 95ksi fueron básicamente despreciables. Al aumentar el contenido de cloruros de 65.000 mg/l a 150.000 mg/l, al igual que en los ensayos en autoclave rotatoria, se observó una caída en las velocidades de corrosión para ambos materiales debido a la menor solubilidad del CO_2 .

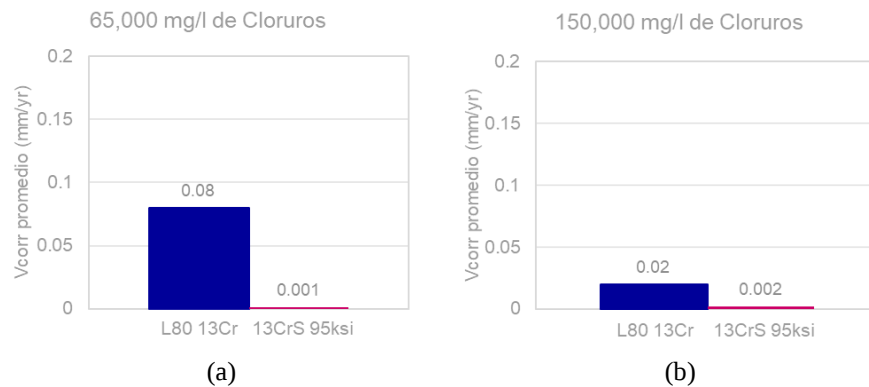


Figura 8. Velocidades de corrosión estimadas para ensayos de autoclave estática en solución con (a) 65.000 mg/l y (b) 150.000 mg/l de iones cloruros.

En el caso de los ensayos de autoclave estática, las probetas se limpiaron químicamente utilizando la solución C.3.1 de la ASTM G1. Se evaluaron a 100X y luego se observaron en el SEM. A modo de ejemplo se presentan imágenes de SEM de las probetas L80 13Cr en la figura 9 y de probetas 13CrS 95ksi en la figura 10. En la condición de 65.000 mg/l no se encontró picado en ninguna probeta, independientemente del material. Al incrementar el contenido de cloruros a 150.000 mg/l, algunas probetas L80 13Cr presentaron picado de poca área y profundidad que puede identificarse como micro picado. Este tipo de corrosión localizada se encontró principalmente concentrado en el centro de las probetas. El 13CrS 95ksi no presentó picado incluso para 150.000 mg/l de cloruros.

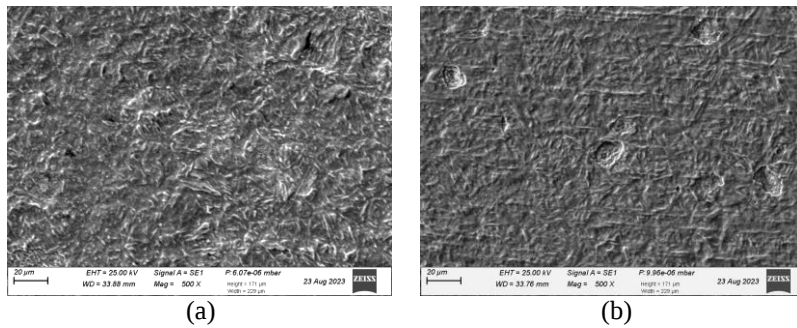


Figura 9. Probetas L80 13Cr ensayadas en autoclave estática con limpieza química. (a) Probeta pulida 24 horas antes, ensayada a 65.000 mg/l de cloruros. (b) Probeta pulida 0 horas antes, ensayada a 150.000 mg/l de cloruros.

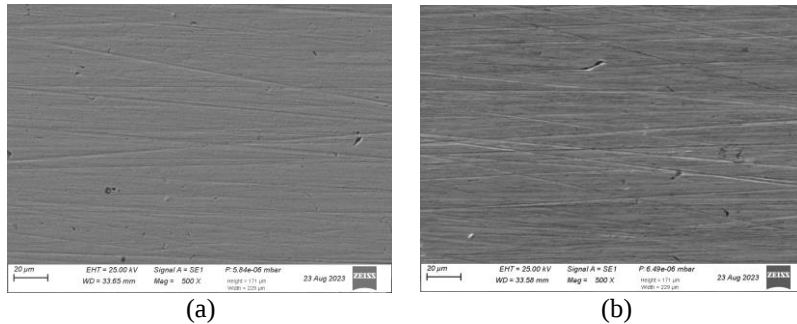


Figura 10. Probetas 13CrS 95ksi ensayadas en autoclave estática con limpieza química. (a) Probeta pulida 24 horas antes, ensayada a 65.000 mg/l de cloruros. (b) Probeta pulida 24 horas antes ensayada a 150.000 mg/l de cloruros.

3.3 Experiencia en campo

Se monitorearon en total 32 pozos de gas shale con columna de producción 2 7/8" L80 13Cr en zonas de Vaca Muerta con altas presiones de CO₂, elevadas temperaturas y niveles de cloruros similares a las del estudio de laboratorio. El monitoreo se realizó desde la puesta en marcha (PEM) con una frecuencia de 3 meses por un periodo de un año. Durante este tiempo, se corroboraron los espesores de pared de las distintas columnas mediante MTT- Multi-Finger Thickness Tool. En 3 años de servicio se ha verificado una reducción de espesores de pared del orden de 17% máximo. Este valor es aceptable si se considera que la norma API Spec 5CT especifica una tolerancia de espesor de pared de -12,5% (máximo) como condición de entrega de tubos para la industria de Oil & Gas. Actualmente, existe un total de 105 pozos en servicio. En los 73 pozos restantes se aplica la herramienta MTT posterior a los 12 meses de la PEM. En función de los buenos resultados logrados hasta la fecha, se analiza la posibilidad de realizar monitoreo con MTT cada 2 años.

4. CONCLUSIONES

La resistencia a la corrosión del L80 13Cr fue evaluada por medio de ensayos de inmersión en ambientes con CO₂ a alta temperatura y usando soluciones con alto contenido de cloruros (65.000 mg/l y 150.000 mg/l), por encima de lo comúnmente sugerido para este material. A modo de comparación, se estudió también material 13Cr Super 95ksi. A continuación, se resumen las principales conclusiones:

- El L80 13Cr presentó una velocidad de corrosión sustancialmente mayor a la del 13CrS 95ksi.
- Las velocidades de corrosión determinadas fueron mayores en la condición de flujo (autoclave rotatoria), siendo de alrededor de 0.2 mm/año para el L80 13Cr. Esta velocidad de corrosión podría ser aceptable al compararse con el deterioro que podría sufrir un acero al carbono en las mismas condiciones.
- Para ambos materiales, las velocidades de corrosión fueron menores en la condición de mayor nivel de cloruros. Esto podría explicarse por la menor solubilidad del CO₂ a mayor concentración de cloruros.
- No se observó corrosión localizada (picado) según el criterio de la norma ASTM G46. En algunas probetas de L80 13Cr en la condición de alto cloruros se encontró micropicado de poca área y profundidad. Cabe

aclarar que el picado es un proceso estocástico. En este trabajo se analizaron solo 4 probetas por material por condición ensayadas por 30 días.

- No se vieron diferencias significativas en las velocidades de corrosión uniforme ni en la tendencia al picado entre las probetas pulidas inmediatamente antes de comenzar el ensayo con respecto a las que se pulieron 24 horas antes del ensayo.

Las velocidades de corrosión obtenidas a escala laboratorio, especialmente en ensayos de autoclave rotatoria, concuerdan con las reducciones de espesores de pared de tubería observadas en campo. Mediante un monitoreo exhaustivo durante 3 años de tubos de producción 2 7/8" L80 Cr13, se ha comprobado que este material es apto para su utilización en pozos de gas shale bajo las condiciones de servicio detalladas en este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Pipeline & Gas Journal (2024). *Argentina's Vaca Muerta Shale Formation Drives Record Oil Production in February*. Disponible online: <https://pgjonline.com/news/2024/march/argentinas-vaca-muerta-shale-formation-drives-record-oil-production-in-february>
- [2] L. Gawanika da Silva, R. Toro Padilla, M. Molina, F. Benedetto, P. Olivo and R. Mazzina (2023). *Vaca Muerta Corrosiveness and Its Impact in Production Strategy*. Paper presented at the SPE Argentina Exploration and Production of Unconventional Resources Symposium, Buenos Aires, Argentina.
- [3] F. Benedetto, A. Prieto, D. Codega, and N. Rebasa (2021). *Casing Failure Analysis in Unconventional Wells and its Possible Solutions*. Latin America Unconventional Resources Technology Conference.
- [4] E. Mujanovic (2020). *Depassivation and Repassivation of Stainless Steels*. Doctoral Thesis. Leoben Montan University.
- [5] H. Li, D. Li, L. Zhang, Y. Wang, X. Wang, and M. Lu (2019). *Passivity breakdown of 13Cr stainless steel under high chloride and CO₂ environment*. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials Volume 26, Number 3, Page 329.
- [6] Z.F. Yin, X.Z. Wang, L. Liu, J.Q. Wu and Y.Q. Zhang (2010). Characterization of Corrosion Product Layers from CO₂ Corrosion of 13Cr Stainless Steel in Simulated Oilfield Solution. JMEPEG 20:1330–1335.
- [7] L. Smith, M. Billingham, et. al. (2010) *Corrosion and Materials Selection in CCS systems*. IEAGHG 2010/03 Report
- [8] B. D. Craig and L. Smith (2011). *Corrosion Resistant Alloys (CRAs) in the oil and gas industry – selection guidelines update*. Nickel Institute Technical Series N° 10073
- [9] N. Anselmo, J. May, N. Mariano, P. Nascente and S. Kuri (2006). *Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater*. Materials Science and Engineering: A, Volume 428, Issues 1–2, 73-79.
- [10] M. Jose Bueno, D. Borges, F. Mansur and M. Schwartzman (2016). *Analysis of pitting corrosion in supermartensitic stainless steel with different surface roughness in seawater*. 22° CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.
- [11] ASTM G48, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution.
- [12] ASTM G1, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Tests Specimens.
- [13] ASTM G6, Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion.
- [14] J. Wang, B. He, L. Xie, K. Bei, G. Li, Z. Chen, I.-Ming Chou, C. Lin, and Z. Pan (2019). *Determination of CO₂ Solubility in Water and NaCl Solutions under Geological Sequestration Conditions Using a Fused Silica Capillary Cell with in Situ Raman Spectroscopy*. Journal of Chemical & Engineering Data Volume 64, No. 6, 2484-2496.
- [15] H. Zhao, M. V. Fedkin, R. M. Dilmore and S. N. Lvov (2015). *Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of sodium chloride at geological conditions: Experimental results at 323.15, 373.15, and 423.15K and 150bar and modeling up to 573.15K and 2000bar*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 149, 165-189.
- [16] L. Xu, X. Xu, C. Yin and L. Qiao (2019). *CO₂ corrosion behavior of 1% Cr–13% Cr steel in relation to Cr content changes*. Mater. Res. Express, Volume 6- 096512.

- [17] G. Xiaoa, S. Tana, Z. Yub, B. Dongb, Y. Yic, G. Tianc, H. Yuc and S. Shic (2020). *CO₂ corrosion behaviors of 13Cr steel in the high-temperature steam environment*. Petroleum, Volume 6, 106–113.
- [18] L. Guan-fa, X. Xun-yuan, B. Zhen-quan and F. Yao-rong (2008). *Spectral Analysis of CO₂ Corrosion Product Scales on 13Cr Tubing Steel*. Corrosion Science and Technology, Volume 7, No. 4, 201-207.