

Corrosión en tubos de bombas de profundidad

Por Blanca M. Rosales, Deicor, Citefa



La corrosión observada en tubos para perforación producidos por Bolland, luego de algunos meses de almacenaje, fue analizada en este estudio presentado en el 3^{er} Congreso de Corrosión y Protección en la Industria del Gas y del Petróleo, que tuvo lugar en Buenos Aires en octubre de 1997 simultáneamente con la AOG '97.

Se realizaron análisis mediante MED-EDAX de muestras de acero con corrosión localizada y análisis microbianos de todos los productos de proceso, como aceites lubricantes, protectores anticorrosivos y agua empleados durante la fabricación de los tubos, para determinar la presencia de especies que pudieran ser las causantes de la corrosión observada. Por otra parte, se realizaron ensayos de inmersión en medios de cultivo que permitieron el desarrollo de las especies contaminantes y la morfología originada se comparó con la nucleada en las condiciones de almacenamiento que dieron lugar a la consulta. Las conclusiones obtenidas fueron que el ataque se debió a la corrosión por bacterias sulfato reductoras, cuyos requerimientos de condiciones de anaerobiosis fueron proporcionadas por una bacteria aeróbica, también presente y ambas capaces de utilizar como sustrato, diversos productos utilizados durante el proceso de fabricación.

Blanca M. Rosales es Doctora en Ciencias Químicas de la UBA (1968). Jefa del Departamento de Investigaciones en Corrosión de CITEFA, actualmente es Presidenta de la filial argentina de la Asociación Internacional de Ingenieros en Corrosión (NACE) y representante argentina en Proyectos Internacionales ISOCORRAG, MICAT y PATINA. Tiene 120 publicaciones Internacionales. Ase-sora a más de 100 patentes (10 nacionales y 2 internacionales). Autora del libro "Mapa de Corrosividad Atmosférica en Argentina" (agosto 1998) y coeditora del homólogo de Iberoamérica (diciembre 1997).

MATERIALES

1. Sección de un tubo con leve ataque.
2. Sección de un tubo almacenado durante unos 6 meses con ataque cercano a un extremo.
3. Productos de proceso: A. refrigerante de bruñido.
4. B. líquido de corte de torno (de proceso).
5. C. aceite anticorrosivo (de proceso).
6. D. cera anticorrosiva (de proceso).
7. Muestras de tubos bruñidos que NO presentan manchas de óxido (10 trozos de 10 x mm).
8. Muestras de tubos bruñidos que SI presentan manchas de óxido (10 trozos de 10 x mm).

ENSAYOS

Se determinó mediante MEB (microscopía electrónica de barrido) el tipo de ataque que presenta el interior de los tubos de bombas de profundidad, al cabo de 1 mes de almacenamiento. Este comportamiento no se corresponde con el cuidadoso tratamiento de la superficie y los anticorrosivos incluidos en el proceso de fabricación.

Mediante un analizador de superficie EDAX 9100 acoplado al MEB Philips 515, se obtuvieron espectros EDX (análisis de rayos X dispersivo en energía) y se calcularon % de los elementos presentes sobre áreas de

las muestras en las que se encontraron fases diferenciadas de la matriz metálica. Algunos de tales elementos, atribuibles a inclusiones no-metálicas u otro tipo de heterogeneidades capaces de actuar como centros de iniciación de corrosión en las condiciones del almacenamiento, podrían determinar la nucleación de la falla observada. En la Fig. 1 se reúnen los aspectos y resultados de análisis EDX típicos del tubo (Muestra 2).

Los bajos contenidos en Cl y S determinados mediante EDX en los productos de corrosión, no permiten explicar las fallas observadas como resultado de la contaminación del agua de proceso con sales corrosivas, como son los cloruros y sulfatos.

SIMULACION DE ALGUNAS DE LAS CONDICIONES DE SERVICIO

Se intentó reproducir en laboratorio el posible ataque que sufrirían los tubos en servicio. Para ello se sumergieron trozos cortados del tubo previamente observado (Muestra 2), con y sin la falla, en un medio salino típico de pozo de elevada agresividad, consistente en una solución al 5% de NaCl y 50 ppm en Na₂S, a efectos de establecer la posible incidencia del daño apreciado durante el almacenamiento, sobre las primeras etapas de la corrosión que se generaría una vez instalados en el pozo.

La observación en planta y corte del ataque originado durante esta simulación a temperatura ambiente de las condiciones de servicio, permitió cuantificar me-

dante MEB-EDX la magnitud del efecto de la falla analizada, tanto en la nucleación como en su propagación en el espesor de pared del tubo.

Al cabo de 20 días se retiraron, desengrasaron con acetona y observaron en lupa estereoscópica hasta 80 x, encontrándose libres de ataque o sin intensificación del ataque previo.

De estos resultados se pudo concluir que la falla encontrada presenta una morfología diferente a la ocurrida y que no revela ningún efecto que pudiera inducir una nucleación preferencial, durante el posterior ataque por un medio del tipo del que se encontraría en condiciones de servicio.

ANALISIS PARA DETECTAR CORROSION MICROBIANA

El hecho de que al cabo de un mes de almacenamiento los tubos recubiertos con C presentaran crecimiento de productos de corrosión bajo la película del aceite anticorrosivo, permitió considerar la hipótesis de una falla en su formulación que podría provo-

car el desarrollo de microorganismos corrosivos, requiriéndose el agregado de algún biocida para evitarlo. Por ello se realizó la caracterización de contaminantes microbianos en un medio que permitiera diferenciarlos en función de su requerimiento de oxígeno, a fin de establecer la posible incidencia de especies microbianas en la aparición de la falla, sobre los productos A, B, C y D, además del AGUA PARA EMULSION y de un CONTROL.

Los ensayos se hicieron por siembra en medio tioglicolato a 30 o C. Este medio se utiliza para el cultivo y aislamiento de especies aeróbicas estrictas y facultativas, de gérmenes microaerófilos y para ensayos de esterilidad. La presencia de O₂ en el tercio superior de los tubos de ensayo con medio tioglicolato se manifiesta por la coloración rosada del indicador de O₂ que contiene el medio. En dicha zona el desarrollo bacteriano que se produce es de especies aeróbicas. En el fondo de los tubos el indicador es de color amarillo, debido a la ausencia de O₂.

1 Aspecto y análisis de zonas corroídas

x 3.000



EDX puntual		
ELEM	WT %	
SI	3.71	
FE	96.29	
		100.00



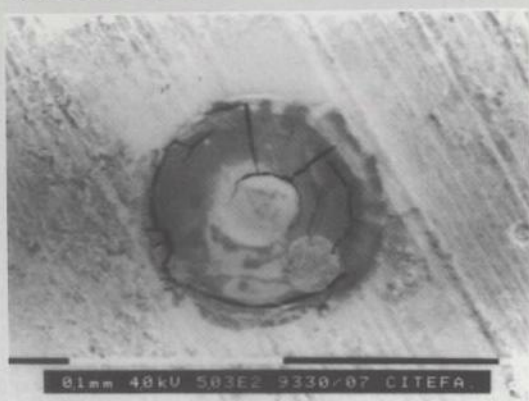
EDX puntual		
ELEM	WT %	
SI	4.07	
CL	2.62	
FE	93.30	
		100.00

2 Muestras de acero luego de 5 días de inmersión en TSA inoculado con cultivos de los productos empleados en proceso.

a) Inóculo de C

x500

AEROBIOSIS



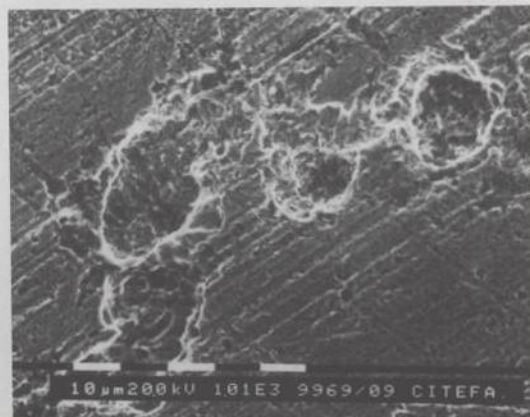
ELEM	WT%	
	Toda la Pantalla	Centro
S	2.12	1.76
Cl	1.33	0.96
Mn	1.04	1.04
Fe	95.51	95.51

DECAPADO

x 100



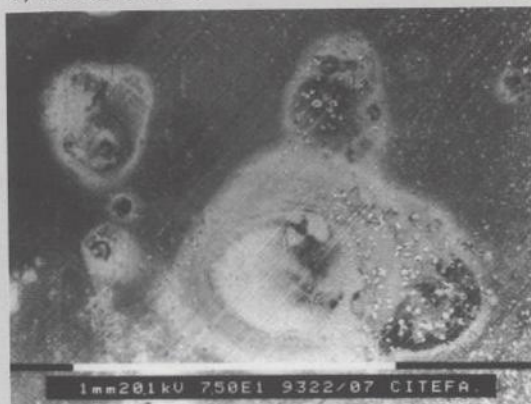
x1.000



b) Inóculo de C

x75

x3.000



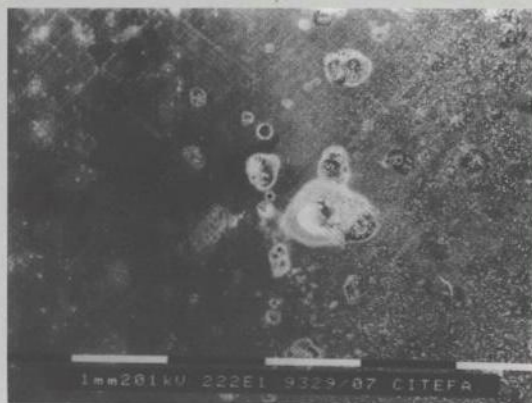
x1.000 IC



EDX sobre resto de inclusión más frecuente

ELEM	WT%
S	0.79
Mn	2.69
Fe	96.57

x22



c) Inóculo de B

x3.000



EDX sobre productos

ELEM	WT%		
	Negros	Centro	Esferitas blancas
Si		1.33	
P		1.86	
S	2.37	5.19	3.23
Cl	1.37	2.44	4.66
K	0.95	2.11	0.74
Mn	1.40	0.82	1.05
Fe	93.91	86.24	90.31

ANAEROBIOSIS

EDX

WT%

ELEM	Productos Corrosión Negros	Zona Adyacente	Productos claros	
S	9.22	3.65	7.34	3.89
K			0.71	
Mn	0.94	1.21	1.22	1.26
Fe	89.84	95.14	90.73	94.85

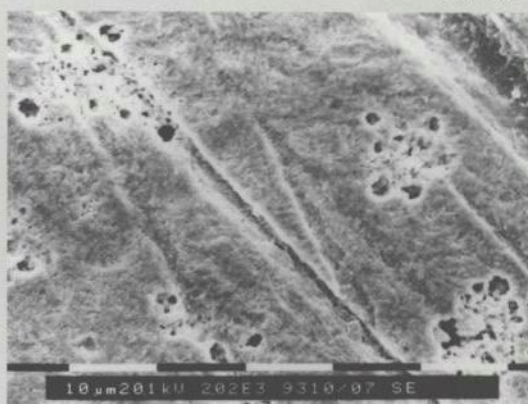
ASPECTO DE LA SUPERFICIE

LUEGO DE ELIMINAR LOS PRODUCTOS DE CORROSION

x500



x2.000



esa región el crecimiento que se pone de manifiesto la presencia de especies anaeróbicas.

Los resultados de crecimiento en el medio tioglicolato fueron:

Negativo: para las muestras A, D, y para el control.

Positivo: para las muestras B, C y el agua para emulsión, en orden decreciente.

En estas muestras el crecimiento se presentó estratificado, según la concentración de oxígeno disuelto en el medio de cultivo, indicando la presencia de especies aeróbicas y anaeróbicas diferenciables.

ENSAYOS DE INMERSION DE TROZOS DE ACERO EN CALDO CASOY INOCULADO CON

CULTIVOS DE LOS PRODUCTOS DE PROCESO

Composición del Caldo CASOY libre de Cl⁻ (g/l):

Peptona de caseína	17
Peptona de soja	3
Sulfato de sodio	6,1
Fosfato di potásico	2,5
Glucosa	2,5

pH= 7,3

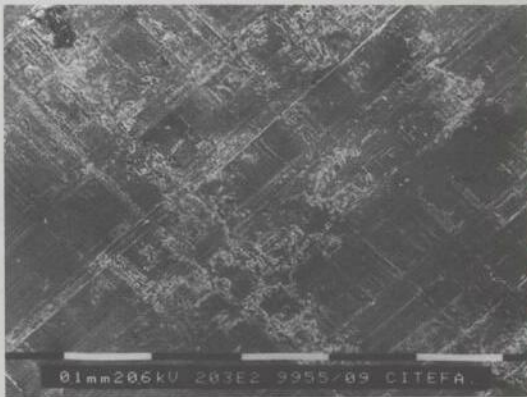
Al cabo de 8 días de incubación a

3 Aspecto del ataque de la Muestra 2, luego de 4 meses en el laboratorio y luego de su decapado

x200



x200



EDX sobre núcleos de productos de corrosión nuevos

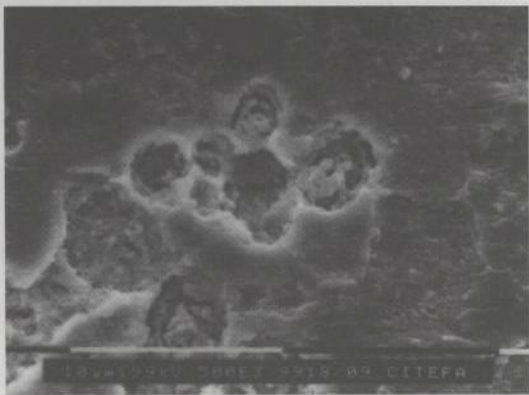
WT%

ELEM	2-3	B19	B20	B21	B22	B23
S	0.54	0.60	1.06	1.64	1.20	0.62
Cl		2.95	2.06	2.35	0.95	2.62
Mn	1.39	1.46	1.47	1.41	1.33	1.38
Fe	98.07	94.99	95.41	94.60	96.53	95.38

x500



x5.000



EDX sobre diferentes productos de fotos anteriores

WT%

ELEM	B12	B13	B14	B15	B16	B17
Si	0.50	1.08	1.04	1.56	0.98	
S	0.47	0.56	0.66	0.50	0.62	0.69
Cl	0.67		0.63		0.75	1.67
Mn	1.26	1.30	1.13	1.27	1.67	1.36
Fe	97.09	97.05	96.53	96.66	95.98	96.28

CONCLUSIONES

temperatura ambiente se observaron los siguientes resultados:

En el cultivo tomado de C no se observó crecimiento en condiciones AEROBICAS ni ANAEROBICAS, al igual que en el medio estéril.

Por el contrario, el cultivo obtenido de B de proceso dio abundante crecimiento al cabo de 8 días en AEROBIOSIS y buen crecimiento al cabo de 5 días en ANAEROBIOSIS.

Sacado de la cámara de anaerobiosis, continuó en inmersión en el mismo medio + 3 días en AEROBIOSIS, antes de su retiro para observación de la/s fallas producidas.

También el cultivo extraído del agua de proceso produjo buen crecimiento, tanto en AEROBIOSIS como en ANAEROBIOSIS al cabo de los 8 días de duración de estos ensayos.

Se observaron mediante MEB las probetas de acero sumergidas en los medios descritos, encontrándose los aspectos y composición (EDX) de los productos de corrosión y de los ataques subyacentes que se resumen en la Fig. 2:

Sobre la base de un informe de ensayo en cámara de humedad del IN-TI, según el cual el producto A sería inapropiado como agente anticorrosivo, se realizó un ensayo simulando condiciones de almacenamiento de muestras del acero de tubos, luego de inmersión y escurrimiento con A, B 50 y C, las cuales fueron observadas

- Los aceites empleados durante el proceso se comportan como nutrientes de los microorganismos detectados.
- El agua de proceso, así como el acumulado en el compresor para secado interior de los tubos, presenta contaminación y estimula el crecimiento microbiano.
- Tanto las especies aeróbicas como las anaeróbicas presentes producen corrosión en el acero.
- Bacterias con diferentes requerimientos de oxígeno forman un consorcio mediante el cual las aeróbicas consumen el oxígeno, favoreciendo el crecimiento de las anaeróbicas.
- La morfología de los ataques subyacentes a los productos de corrosión permiten diferenciar el origen del ataque:
 - Irregulares, con bordes redondeados son causados por las especies aeróbicas presentes en la Planta. Los productos de corrosión no evidenciaron la presencia de agentes agresivos.
 - Geométricos, con bordes rectos, son causados por las bacterias anaeróbicas aisladas de los líquidos de proceso. Estos productos de corrosión evidenciaron la presencia de S en concentraciones importantes como para asegurar que el agente agresivo debe provenir del $\text{SO}_4^{=}$ del medio, el cual fue reducido a $\text{S}^{=}$ por bacterias $\text{SO}_4^{=}$ reductoras.
- En condiciones de servicios (Fig. 3), se encuentran las dos formas de ataque, lo que confirma que se dan las condiciones para que ocurra actividad corrosiva de ambos tipos de especies.
- El Cl^- que generó nuevos núcleos se debe al agua de proceso. Por su bajo contenido en este agente lleva bastante tiempo en iniciarse la corrosión.

en MEB, al cabo de 15 días de permanencia en el ambiente del laboratorio (Fig.3).

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado a reque-

rimiento de Bolland S.A. Los análisis microbianos fueron hechos por la Lic. A.M. Palermo. Las probetas para los análisis en MEB-EDX fueron preparadas por los Tcos. G. Moriena y A. Fernández.



HENRY HIRSCHEN & CIA. S.A.

Suministros para la industria del petróleo y el gas

- TRIETILENGLICOL
- MONOETILENGLICOL
- MONO-DI-TRIETANOLAMINA
- ODORANTES PARA GAS NATURAL Y LICUADO

Av. L.N. ALEM 1110 - 9º PISO - TEL.: 311-8239 • 312-1500 FAX 311-8239 • 312-4512 BUENOS AIRES