

**DETERMINACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE ACEROS DE BAJO
CONTENIDO DE CARBONO (ASTM A738 y A516) AL AMPOLLAMIENTO Y
AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO EN AMBIENTES DE H₂S
ACUOSO**

**ALVARO JOSÉ MERCADO CASTRO
JAIME DARÍO HERRERA ORTIZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS – FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2005

**DETERMINACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE ACEROS DE BAJO
CONTENIDO DE CARBONO (ASTM A738 y A516) AL AMPOLLAMIENTO Y
AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO EN AMBIENTES DE H₂S
ACUOSO**

**ALVARO JOSÉ MERCADO CASTRO
JAIME DARÍO HERRERA ORTIZ**

**Trabajo de grado para optar el título de
Ingeniero Metalúrgico**

Directores

Universidad Industrial de Santander, UIS

CUSTODIO VÁSQUEZ

Msc. Ingeniero Metalúrgico

Instituto Colombiano del petróleo, ICP

LUIS EDUARDO ZABALA

Msc. Ingeniero Metalúrgico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS – FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2005

DEDICATORIA

En este momento quisiera dar gracias y dedicar este trabajo a todas las personas que han estado a mi lado hasta hoy; pero, hay alguien al cual agradezco este y todos los triunfos mas que tenga en la vida, por siempre estar a mi lado incondicionalmente, brindándome sus experiencias como las mas grandes enseñanzas de vida, brindándome su amistad y cariño por menos de lo que vale un te quiero, a ella este triunfo personal y de familia, una vez mas **MAMI GRACIAS POR TODO.**

Alvaro

DEDICATORIA

A Flor de María y Alejandro, mis padres, por el apoyo incondicional y por el amor que me han brindado y que me siguen brindando cada día.

A Willy y Néstor, mis hermanos, por que han actuado como mi conciencia en los momentos de duda.

A mis tías Balbina y Sildana por el apoyo moral y económico.

A mi tío Deogracias, a mis primas Alba Rocio, Claudia Marcela, Freddy, Mayelith por el acompañamiento durante todos estos años.

A Carolina, mi novia, por el inmenso amor que me profesa, un amor que ha sido un faro que me guía en los momentos de oscuridad.

A Alvaro José, mi compañero y amigo, por haber creído en mí y permitirme trabajar en este proyecto a su lado.

A todas las personas que de una u otra forma han contribuido con la consecución de este logro, mi carrera profesional.

Jaime

AGRADECIMIENTOS

Al Ingeniero Luís Eduardo Zabala Capacho, líder del área de integridad de la infraestructura de Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), por apoyar nuestro trabajo y por la gestión realizada.

Al Ingeniero Custodio Vásquez, profesor de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander (UIS), por su tiempo y dedicación.

A cada uno de los miembros de los laboratorios de Tecnología en Materiales (Martín Lizcano, Alex Perez, William Prada, Javier Mateus, Maria Teresa Suarez, Julio Perez, Nestor Muegues, Julio Forero) del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) dirigidos por el Ingeniero Rafael Gómez (Líder laboratorio de materiales), por estar a nuestro lado en el transcurso de este proceso y tener sus mentes abiertas al aprendizaje, realmente nuestros más sinceros agradecimientos a ustedes.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) por el valioso aporte de cada uno de sus miembros.

A cada uno de los miembros que hacen parte de la ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES por haber contribuido a nuestra formación académica, profesional y personal.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. ASPECTOS GENERALES	4
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
1.2 ANTECEDENTES	5
1.3 OBJETIVO GENERAL	7
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1 HIDRÓGENO EN LOS ACEROS	8
2.2 LOCALIZACIÓN DEL HIDRÓGENO EN LOS ACEROS	9
2.3 CORROSIÓN DE ACEROS EN MEDIO QUE CONTIENEN H ₂ S	10
2.4 PARÁMETROS QUE AFECTAN LOS FENÓMENOS DE DAÑO	12
2.5 AMPOLLAMIENTO POR HIDRÓGENO (<i>HYDROGEN BLISTERING</i>)	13
2.6 AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (<i>HYDROGEN INDUCED CRACKING, HIC</i>)	16
2.6.1 Factores que afectan el agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)	18
2.6.2 Fenómeno de agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en refinerías de petróleo	20
2.7 MÉTODO DE ENSAYO ESTÁNDAR NACE TM 0284 – 03. “EVALUACIÓN DE ACEROS PARA TUBERÍAS Y RECIPIENTES A PRESIÓN A LA RESISTENCIA AL AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO”	23
2.7.1 Reactivos	23
2.7.2 Equipos de ensayo	24

2.7.3 Probetas de ensayo – aceros de tubería	24
2.7.3.1 Tamaño de los cupones de ensayo	24
2.7.3.2 Número de probetas, ubicación y orientación	25
2.7.3.3 Preparación	26
2.7.3.4 Limpieza y almacenamiento	26
2.7.4 Probetas de ensayo – láminas de recipiente a presión	26
2.7.4.1 Tamaño de los cupones de ensayo	26
2.7.5 Procedimiento de ensayo	27
2.7.5.1 Exposición de la probeta de ensayo	27
2.7.5.2 Desaireado e introducción del gas H ₂ S	28
2.7.5.3 Medición del Ph	29
2.7.5.4 Duración del ensayo	29
2.7.5.5 Temperatura del ensayo	29
2.7.6 Evaluación de los cupones de ensayo	30
2.7.7 Reporte de los resultados del ensayo	31
3. METODOLOGÍA	33
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	33
3.2 ELABORACIÓN DE LA PROPUESTA DE TRABAJO	33
3.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.3.1 Adquisición del material	35
3.3.2 Caracterización del material	36
3.3.3 Elaboración de las probetas de ensayo	37
3.3.3.1 Tamaño de las muestras	37
3.3.3.2 Localización, orientación y número de probetas	38
3.3.4 Preparación de las probetas	38
3.3.5 Equipos Y Reactivos	38
3.3.6 Realización de ensayos (susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno), basados en la norma NACE Standard TM0284	39
3.3.7 Técnicas de laboratorio para el análisis de las probetas después del ensayo	41
3.3.8 Evaluación de los daños por hidrógeno en las probetas después del ensayo	44
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	45
4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	45
4.1.1 Resultados de la composición química	45
4.1.2 Resultados de las metalografías antes del ensayo	46
4.1.2.1 Muestra A516 grado 70	47

4.1.2.2 Muestra A738 grado A	48
4.1.2.3 Muestra M2	48
4.1.3 Resultados del SEM antes del ensayo	49
4.1.3.1 Muestra A516 grado 70	49
4.1.3.2 Muestra A738 grado A	50
4.1.3.3 Muestra M2	51
4.2 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DESPUÉS DEL ENSAYO	52
4.2.1 Inspección visual	52
4.2.2 Resultado del análisis metalográfico después del ensayo	53
4.2.3 Prueba A	53
4.2.4 Prueba B	53
4.2.5 Prueba A1	55
4.2.6 Prueba A2	55
4.2.7 Prueba B1	56
4.2.8 Prueba B2	57
4.3 RESULTADOS DEL SEM – EDX DESPUÉS DEL ENSAYO	58
4.4 CÁLCULOS DE CSR (PORCENTAJE SENSIBLE DE AGRIETAMIENTO), CLR (PORCENTAJE DE LAS LONGITUDES DE LAS GRIETAS) Y CTR (PORCENTAJE DEL ESPESOR DE LAS GRIETAS)	61
4.5 RESUMEN DE RESULTADOS	64
5. CONCLUSIONES	66
6. RECOMENDACIONES	68
BIBLIOGRAFÍA	69
ANEXOS	71

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Porcentaje de equipos agrietados por H ₂ S acuoso en la industria del petróleo	4
Tabla 2. Energía de unión del hidrógeno y algunas heterogeneidades estructurales	10
Tabla 3. Influencia del pH y concentración de H ₂ S en la severidad del medio para la ocurrencia de ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)	13
Tabla 4. Programación Experimental	36
Tabla 5. Composiciones químicas de los aceros ensayados	45
Tabla 6. Criterios de aceptación, usando CSR, CLR y CTR	61
Tabla 7. Resumen de resultados	64

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Principales daños por hidrógeno a baja temperatura (LTHA)	11
Figura 2. Mecanismo de ampollamiento por hidrógeno en los metales	14
Figura 3. Mecanismo de fractura inducida por hidrógeno	16
Figura 4. Diagrama de flujo general de una refinería de petróleo	22
Figura 5. Montaje adecuado para la prueba, con las medidas de seguridad para el manejo del H ₂ S gaseoso	24
Figura 6. Forma de corte de las superficies a analizar para un acero de tubería	25
Figura 7. Localización de los especímenes de prueba en una lámina de 30 mm espesor	27
Figura 8. Probeta para el ensayo de susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)	28
Figura 9. Especímen de prueba y dimensiones de las grietas utilizadas para calcular CSR, CLR y CTR	31
Figura 10. Metodología ejecutada para el desarrollo del trabajo de investigación	34
Figura 11. Dimensiones de la probeta de ensayo	37
Figura 12. Forma de corte de las superficies a analizar	43
Figura 13. Montaje en baquelita de las caras a analizar	43

LISTA DE GRAFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Influencia de la suma del contenido (Cr+Ni+Mo) sobre el coeficiente de difusión de hidrógeno (D)	19
Gráfica 2. Parámetro %Cr+%Ni+%Mo vs Tipo de material ensayado	46
Gráfica 3. Composición química obtenida en una inclusión por microscopía electrónica de barrido a la muestra A516 – 70	50
Gráfica 4. Composición química obtenida en una inclusión por microscopía electrónica de barrido a la muestra A738 – A	51
Gráfica 5. Composición química obtenida en una inclusión por microscopía electrónica de barrido a la muestra M2	52
Gráfica 6. Composición química obtenida en una ampolla por microscopía electrónica de barrido a la muestra A738 – A	59
Gráfica 7. %CSR (Porcentaje sensible de agrietamiento) vs Tipo de Material	62
Gráfica 8. %CLR (Porcentaje de las longitudes de las grietas) vs Tipo de Material	62
Gráfica 9. %CTR (Porcentaje del espesor de las grietas) vs Tipo de Material	63

LISTA DE FOTOS

	Pág.
Foto 1. Ampollamiento por hidrógeno en casco de tambor de una unidad despojadora de aguas agrias	15
Foto 2. Ampollamiento por hidrógeno en casco de tambor de una unidad despojadora de aguas agrias (vista lateral)	15
Foto 3. Agrietamiento inducido por hidrógeno de 13 cm en casco de tambor de una unidad despojadora de aguas agrias	17
Foto 4. Agrietamiento inducido por hidrógeno en casco de tambor de una unidad despojadora de aguas agrias (vista lateral)	17
Foto 5. Microestructura de un acero A516 grado 70 convencional y A516 grado 70 resistente a HIC	19
Foto 6. Montaje de las muestras dentro de las celdas	40
Foto 7. Montaje utilizado en el desarrollo de las pruebas	42
Foto 8. Montaje en el sitio de desarrollo de pruebas	42
Foto 9. Microestructura de la muestra A516 – 70	47
Foto 10. Inclusiones de la muestra A516 – 70	47
Foto 11. Microestructura de la muestra A738 – A	49
Foto 12. Inclusiones de la muestra A738 – A	49
Foto 13. Microestructura de la muestra M2	49
Foto 14. Inclusiones de la muestra M2	49
Foto 15. Ampollas observadas en el acero A738 grado A al finalizar el ensayo	52
Foto 16. Daño en una inclusión de sulfuro de manganeso en la muestra de acero A738 – A en la prueba A	54

Foto 17. Daño en una inclusión de sulfuro de manganeso en la muestra de acero A738 – A en la prueba B	54
Foto 18. Ampolla en acero A738 – A en la prueba A1	55
Foto 19. Ampolla en acero A738 – A en la prueba A1, atacada con nital al 2%	55
Foto 20. Inicio de ampolla en acero A738 – A en la prueba A2	56
Foto 21. Inclusión en muestra M2 en la prueba B1	57
Foto 22. Ampolla en acero A738 – A en la prueba B1	57
Foto 23. Ampolla en acero A738 – A en la prueba B1, atacada con nital al 2%	57
Foto 24. Ampolla en acero A738 – A en la prueba B2	58
Foto 25. Ampolla en acero A738 – A en la prueba B2, atacada con nital al 2%	58
Foto 26. Ampolla evaluada en el SEM	59

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Consideraciones de seguridad para el manejo de H ₂ S en ensayos de susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)	71
Anexo B. Cálculos individuales y promedios de CSR, CLR, CTR	76
Anexo C. Ocurrencia de ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en los procesos de refinación de petróleo	86
Anexo D. Procedimiento para la evaluación de la susceptibilidad a ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) de aceros al carbono	102

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE ACEROS DE BAJO CONTENIDO DE CARBONO (ASTM A738 y A516) AL AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO EN AMBIENTES DE H₂S ACUOSO*

Autores: Alvaro José Mercado Castro, Jaime Darío Herrera Ortiz**

Palabras claves: Ampollamiento, Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (HIC), Aceros de Recipientes a Presión, Inclusiones, Ambientes con H₂S acuoso.

En este trabajo se evaluó la susceptibilidad al ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) de los aceros A738 grado A y A516 grado 70, comúnmente utilizados en la construcción de equipos de proceso en la refinación de petróleo.

Mediante la evaluación y análisis de diferentes tipos de acero se determinó la influencia de la composición química y algunas características metalúrgicas como la presencia de bandas ferrita – perlita en la ocurrencia de ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).

Para evaluar la susceptibilidad al mecanismo de daño anteriormente mencionado se realizaron pruebas en pH ácido (2.70 – 4.90) a una concentración de 150 ppm de H₂S, durante 96 y 168 horas, basados en la norma NACE Standard TM0284 – 03 “*Standard test method, Evaluation of pipeline and vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking*”.

Los resultados experimentales obtenidos mostraron la influencia que tiene la composición química y una microestructura de bandas ferrita – perlita sobre la ocurrencia al ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).

* Trabajo de grado en investigación.

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander. Directores: Custodio Vásquez (UIS), Luis Eduardo Zabala (ICP).

SUMMARY

TITLE: DETERMINATION OF THE STEEL SUSCEPTIBILITY OF LOW CONTENT OF CARBON (ASTM A738 AND A516) TO THE BLISTERING AND HYDROGEN INDUCED CRACKING (HIC) BY ATMOSPHERE OF WATERY H₂S

Authors: Alvaro José Mercado Castro, Jaime Darío Herrera Ortiz**

Key words: Blistering, Hydrogen Induced Cracking (HIC), Steel Pressure Vessel Plates, Inclusions, Atmospheres with watery H₂S.

In this work evaluated the susceptibility to the blistering and hydrogen induced cracking (HIC) of the steels A738 grade A and A516 degree 70 was evaluated, commonly used in the construction of equipment in the petroleum refinement.

By evaluation and analysis of different kinds of steels the influences of chemical composition and some metallurgical characteristics as the presence of ferrite – perlite bands in the occurrence of the blistering and hydrogen induced cracking (HIC) were determined.

To evaluate the susceptibility to the mechanism of previously mentioned damage they were carried out tests in sour pH (2.70 - 4.90) to a concentration of 150 ppm of H₂S, during 96 and 168 hours, based on the norm NACE Standard TM0284 – 03 *"Standard test method, Evaluation of pipeline and vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking"*.

The obtained experimental results showed the influence that has the chemical composition and a microstructure of bands ferrite - pearl on the occurrence to the blistering and hydrogen induced cracking (HIC).

* Graduation Project in investigation.

** Faculty of Engineering Physical – Chemical, School of Engineering Metallurgical and Science of Materials, Industrial University of Santander. Directors: Custodio Vásquez (UIS), Luis Eduardo Zabala (ICP).

INTRODUCCIÓN

El principal agente corrosivo producido por la descomposición térmica de las impurezas en el crudo es el ácido sulfhídrico (H_2S), y su corrosividad aumenta con la presencia de agua y oxígeno. Una gran cantidad de H_2S es removido del crudo antes de que llegue a la refinería. Sin embargo, es frecuente encontrar en el crudo, compuestos de azufre en porcentajes que sobrepasan el 6% en peso y que se descomponen en forma de H_2S en los precalentadores a temperaturas por encima de los 230 °C.

En todas las unidades de refinación, el H_2S se combina con agua condensada formando una solución fuertemente ácida, particularmente corrosiva para las partes de los equipos de producción y refinación de crudo que están fabricadas de acero al carbono. En estos equipos ocurren procesos de corrosión que generan hidrógeno, ocasionando en el acero daños por agrietamiento inducido por hidrógeno (*Hydrogen Induced Cracking*, HIC) y otras formas de daño por hidrógeno.

La industria ha buscado diferentes maneras de mitigar los daños producidos por hidrógeno en el acero, por lo cual se han propuesto diferentes alternativas como revestir los aceros con recubrimientos especiales, el uso de aceros de bajo contenido de azufre, el control del tamaño y forma de las inclusiones, el empleo de inhibidores para reducir la corrosión y la cantidad de hidrógeno disponible, etc; ésto se debe a que los daños producidos por hidrógeno son un punto álgido en la seguridad industrial de las empresas debido a que el estallido de un tanque de almacenamiento u otro equipo puede generar grandes pérdidas materiales y en el peor de los casos puede ocasionar pérdidas humanas.

Considerando que en la industria petroquímica la mayor parte de los equipos en planta tienen jornadas de trabajo muy largas, y algunas se encuentran en condiciones ambientales que promoverán algún tipo de daño por hidrógeno, y teniendo en cuenta que el tiempo de las paradas por lo general es insuficiente para hacer una correcta inspección de los daños mencionados se hace indispensable para el operador de planta tener conocimiento del tipo de materiales del que están constituidos estos equipos y de su grado de susceptibilidad a los daños por hidrógeno.

En el presente trabajo se evaluó la susceptibilidad al ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno de los aceros A738 grado A y A516 grado 70 usados en la construcción y reparación de equipos de proceso en la refinación de petróleo. Las pruebas realizadas para la evaluación fueron basadas en la norma NACE Standard TM0284 – 03 (Método de Ensayo Estándar propuesto por la Asociación Americana de Ingenieros de Corrosión) la cual proporciona los tipos de ambiente, forma y tamaño de las muestras, procedimiento general de preparación y realización de la prueba, y método de evaluación de las muestras.

Adicionalmente se analizó la influencia sobre la susceptibilidad del acero al ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC), de aspectos metalúrgicos tales como la composición química, tipo y forma de las inclusiones y microestructura.

1. ASPECTOS GENERALES

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La mayoría de los equipos y tuberías utilizados en la producción y refinación de petróleo están contruidos en aceros al carbono. Estos aceros pueden ser susceptibles a una o más formas de agrietamiento por hidrógeno cuando son expuestos a condiciones de servicio en ambientes que contienen H_2S acuoso a baja temperatura (Ataque por Hidrógeno a Bajas Temperaturas, LTHA por sus siglas en inglés); estos tipos de daño son conocidos como “agrietamiento por H_2S acuoso” (*wet H_2S cracking*) según la NACE RP0472 (Práctica Estándar Recomendada por la Asociación Americana de Ingenieros de Corrosión) y comprenden:

- Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (HIC).
- Ampollamiento por hidrógeno (*Hydrogen Blistering*)
- Agrietamiento Inducido por Hidrógeno Orientado por Esfuerzos (SOHIC)
- Corrosión por esfuerzos en presencia de sulfuros (SSC)

Los incidentes de daños producidos por hidrógeno (ampollamiento y HIC) le han dejado a la industria del petróleo pérdidas materiales importantes y en el peor de los casos hasta pérdidas humanas; en la siguiente tabla se puede observar el número de equipos agrietados en funcionamiento en diferentes empresas.

Tabla 1. Número de equipos agrietados por H₂S acuoso en la industria del petróleo

COMPAÑÍA	NÚMERO DE EQUIPOS INSPECCIONADOS	NÚMERO DE EQUIPOS AGRIETADOS POR H₂S
A	45	21
B	1358	177
C	968	106
D	55	8
E	179	36
F	104	45
G	85	18
H	129	44
I	172	28
J	71	7
K	141	103
Número de tanques a presión inspeccionados		3307
Número de tanques a presión agrietados por H ₂ S acuoso		552
% de incidencia de agrietamientos		17

Tomado de: NACE. RP0296 Standard recommended practice, Guidelines for detection, repair, and mitigation of cracking of existing petroleum refinery pressure vessels in wet H₂S environments. Houston, 2000 ⁽¹⁸⁾.

Por lo anteriormente mostrado en la tabla 1, se hace necesario determinar la susceptibilidad del material a los daños producidos por hidrógeno para conocer los mecanismos y condiciones de funcionamiento que permiten la ocurrencia de estos tipos de daño.

1.2 ANTECEDENTES

Desde 1970, el agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) de aceros de baja resistencia, tales como aceros de tubería y aceros de recipientes a presión de crudo y gas, expuestos a ambientes ácidos acuosos, han sido investigados por todo el mundo. Durante la pasada década muchos artículos han sido estudiados y nueva información ha sido provechosamente recopilada; información tal como el efecto metalúrgico y ambiental sobre la susceptibilidad al HIC en los materiales, mecanismo de iniciación y propagación del HIC, desarrollo de los aceros resistentes al HIC, desarrollo de métodos de ensayo de HIC, efecto de los esfuerzos externos sobre el HIC, manifiestan una gran preocupación por el estudio de este tipo de daño, como se evidencia en los estudios realizados por Ikeda, A. Nakamura, A. y Kushida ⁽¹³⁾.

La obtención de datos de permeación de hidrógeno acumulado in situ, la elaboración de una escala completa de ensayos de tubería expuesta a ambientes ácidos operando bajo esfuerzos, y un desarrollo mejorado y económico de aceros resistentes al HIC, supone una solución completa que garantizaría una ejecución segura de los equipos en servicio ácido, aunque esto puede tomar largo tiempo. Cada día son más los trabajos de investigación que se están desarrollando en este campo.

El conocimiento acerca del mecanismo como ocurren los daños producidos por hidrógeno es limitado debido a las muchas variables que se deben considerar. Las investigaciones que se han realizando en Colombia giran en torno a la manera de cómo simular las condiciones reales de servicio de los equipos en una refinería (H₂S acuoso), ensayos de permeación de hidrógeno, ocurrencia de la fragilización por hidrógeno (sin esfuerzos) y comportamiento de recubrimientos en ambientes hidrogenados.

Con el transcurso de los años se han sugerido varios mecanismos para determinar la susceptibilidad de los aceros a daños por hidrógeno en H₂S acuoso, con el objeto de predecir fallas en los equipos y prevenir posibles catástrofes.

De las grietas observadas en los aceros utilizados en la industria petrolera, aproximadamente el 50% son por la soldadura, las restantes son causadas por la presencia de hidrógeno, debida a la corrosión por H₂S en sus diferentes formas (ampollamiento, HIC y SSC).

En la refinería Union Oil Chicago el 23 de julio de 1984, se presentó un ejemplo de ruptura de un reactor "Absorbedor de amina" la cual se inició con una explosión, seguida por un incendio que mató a 17 operarios y causó cuantiosos daños en los equipos de la refinería. El análisis e investigación subsiguiente reveló que este accidente fue causado por grietas inducidas por H₂ en presencia de esfuerzos, originadas en microestructuras duras en las soldaduras.

La evidencia sugirió que la propagación de las grietas a tamaños críticos se ocasionó por el mecanismo de agrietamiento inducido por hidrógeno. Un estudio dirigido por el personal del laboratorio indicó que el agrietamiento de la pared se originó de alguna manera por el medio ambiente acuoso expuesto a H₂S en operaciones de refinería. Timmins, P. F. ⁽²⁵⁾, indicó que la inspección de equipos en servicio en las refinerías, revelaron agrietamiento en un 20% de los reactores inspeccionados. Este estudio también indicó, que dicho agrietamiento ocurría en equipos con y sin tratamiento térmico para aliviar esfuerzos después de la soldadura.

1.3 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la susceptibilidad de los aceros A516 grado 70 y A738 grado A, al ampollamiento (*blistering*) y al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) basados en la norma NACE Standard TM0284 – 2003.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Proponer un procedimiento para realizar los ensayos de determinación de ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno basado en la norma NACE Standard TM0284 – 2003.

- Evaluar la influencia de la composición química de los aceros en la susceptibilidad a los daños producidos por hidrógeno citados (ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno).

2. MARCO TEÓRICO

Los daños por hidrógeno en los aceros se deben al hidrógeno disuelto en la red cristalina, que sólo se presenta si hay una fuente de hidrógeno que posibilite la introducción de este elemento en el acero, ésto causa efectos que degradan las propiedades mecánicas y metalúrgicas de los metales. El hidrógeno difundido inicialmente en el acero puede ocasionar pérdida de ductilidad y agrietamiento frágil, este efecto del hidrógeno sobre el metal se maximiza a temperatura ambiente; al difundir más hidrógeno puede ocurrir la nucleación de hidrógeno en forma gaseosa, el cual forma ampollas superficiales o poros internos. Por estas razones se debe conocer como es la difusividad, solubilidad y permeación del hidrógeno en el acero para comprender el mecanismo de daño por hidrógeno.

2.1 HIDRÓGENO EN LOS ACEROS

El mecanismo por medio del cual el hidrógeno entra en los aceros que ha sido aceptado hasta la actualidad es el siguiente:

1. El hidrógeno molecular (H_2) por medio de una reacción catódica se disocia en hidrógeno protónico (H^+) o atómico (H^0).
2. El producto de corrosión (sulfuro de hierro) inhibe la recombinación del hidrógeno atómico a molecular, dando un mayor tiempo de residencia del hidrógeno sobre la superficie, permitiendo así la permeación del hidrógeno atómico en el acero.

Conociendo que el hidrógeno atómico es el elemento que tiene menor radio atómico, éste es el que se difunde en el acero. Se conocen tres tipos de fuentes las cuales nos pueden brindar este tipo de hidrógeno:

1. Vía química: Donde se considera un proceso de corrosión metálica en un medio acuoso ácido.
2. Vía electroquímica: El hidrógeno atómico en este caso es producido en una celda electroquímica, por imposición de un potencial externo.
3. Vía gaseosa: Ya que el hidrógeno es un gas diatómico, a ciertas condiciones de presión y temperatura y en presencia de una superficie metálica, se puede producir su descomposición generando una capa de hidrógeno monoatómico sobre el metal.

Según Burk, J. D. ⁽⁸⁾, se debe tener en cuenta que la sola presencia de hidrógeno no suscita la absorción de éste dentro del acero. Para ello se requiere de la presencia de los iones HS^- o CN^- en solución acuosa que promueven fuertemente el transporte del hidrógeno a través de la interfase metal/ambiente causando ampollamiento por hidrógeno y HIC en el acero.

2.2 LOCALIZACIÓN DEL HIDRÓGENO EN LOS ACEROS

El hidrógeno por su pequeño radio atómico se localiza dentro del acero en sitios que brinden el espacio adecuado o en zonas de alta energía como son los límites de grano, las dislocaciones, las inclusiones no metálicas o los defectos (ver tabla 2).

En muchos casos, a estos sitios preferenciales se les llama trampas, dando lugar así al nombre de atrapamiento de hidrógeno. Estas trampas son clasificadas de la siguiente manera:

- Trampas reversibles: Se denominan así a las trampas en las cuales el hidrógeno tiene un corto tiempo de residencia y éste equivale a una baja energía de interacción.

- Trampas irreversibles: Son aquellas con una mínima velocidad de liberación de hidrógeno y alta energía de interacción.

Tabla 2. Energía de unión del hidrógeno y algunas heterogeneidades estructurales.

Tipo de trampa	Energía de unión entre la trampa y el H (eV)
Límites de grano	0.19
Interfases con cementita	0.19
Intersticios	0.25
Dislocaciones	0.26 – 0.32
Microcavidades en aceros de bajo carbono deformados en frío	0.32 – 0.42
Interfases con óxidos de hierro	0.49
Microcavidades en aceros AISI 4340	0.58
INTERFASES CON MnS	0.75
Interfases con Al ₂ O ₃	0.82
Interfases con TiC	0.9

Tomado de: VARGAS, Fabio. Estudio del comportamiento de recubrimientos termorociados expuestos a ambientes hidrogenados. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2003 ⁽²⁷⁾.

De la tabla anterior podemos ver que en un acero al carbono hay mayor afinidad entre el hidrógeno y las inclusiones de MnS, que la afinidad existente entre el hidrógeno y los óxidos de hierro o los límites de grano.

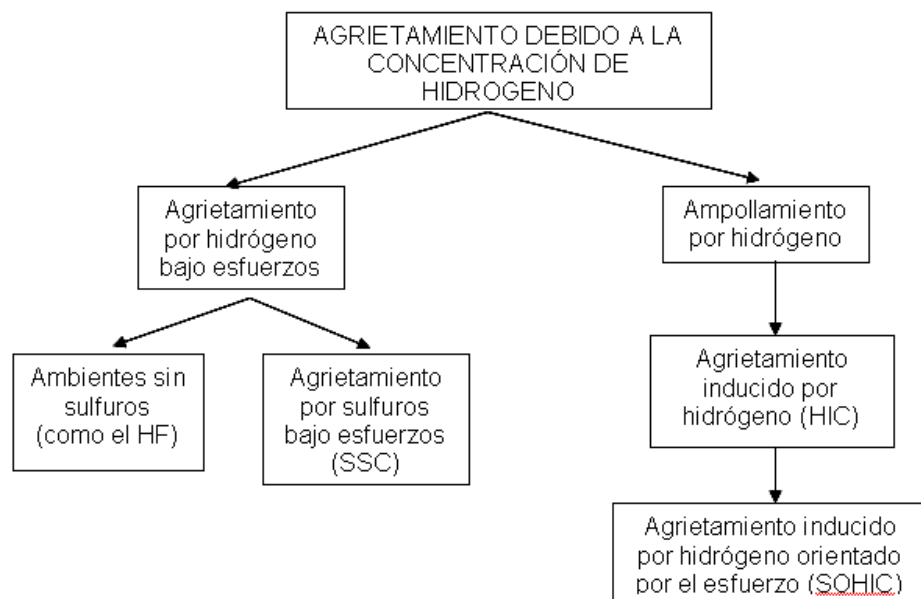
2.3 CORROSIÓN DE ACEROS EN MEDIO QUE CONTIENEN H₂S

El hidrógeno tiene la tendencia termodinámica a formar hidrógeno molecular. En los equipos de producción y refinería, la presencia de H₂S y otros compuestos, es la razón principal para la absorción del hidrógeno atómico H⁰ en la red cristalina del material, debido a que la velocidad de formación de hidrógeno molecular (H₂) a

partir del hidrógeno atómico (H°) es mas lenta. Por lo tanto una reducción o eliminación del hidrógeno, o el aumento de la cinética para la formación de hidrógeno molecular, son formas de control del agrietamiento.

En la figura 1 se ilustran los principales tipos de daños por hidrógeno a baja temperatura (LTHA) observados en los aceros:

Figura 1. Principales daños por hidrógeno a baja temperatura (LTHA)



Tomado de: NACE. RP0472 Standard recommended practice. Methods and controls to prevent in services environmental cracking of carbon steel weldments in corrosive petroleum refining environments. Houston, 2000 ⁽¹⁹⁾.

La siguiente es la definición de los daños por hidrógeno a baja temperatura (LTHA) que presentan los aceros según la NACE RP0296 (*Standard recommended practice, Guidelines for detection, repair, and mitigation of cracking of existing petroleum refinery pressure vessels in wet H₂S environments*, 2000 ⁽¹⁸⁾).

- **Ampollamiento por hidrógeno (*Hydrogen Blistering*)**. Es la formación de cavidades planares subsuperficiales en el metal resultante de la excesiva

presión interna generada por el hidrógeno gaseoso. El ampollamiento por hidrógeno comprende la absorción y difusión de hidrógeno atómico producido durante el proceso de corrosión. El desarrollo de ampollas es causado por la acumulación de hidrógeno molecular en inclusiones y otras discontinuidades del material.

- **Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (HIC).** Son grietas internas que conectan ampollas de hidrógeno adyacentes sobre diferentes planos en el metal o a la superficie del metal. No es necesario que se aplique un esfuerzo para la formación de HIC.
- **Agrietamiento Inducido por Hidrógeno Orientado por Esfuerzos (SOHIC).** Es un arreglo de ampollas unidas por grietas inducidas por hidrógeno que están alineadas en dirección transversal al espesor del acero como resultado de altos esfuerzos de tracción localizados.
- **Corrosión por esfuerzos en presencia de sulfuros (SSC).** Agrietamiento de un metal bajo la acción combinada de esfuerzos de tensión y corrosión en la presencia de agua y H_2S .

2.4 PARÁMETROS QUE AFECTAN LOS FENÓMENOS DE DAÑO

Los daños ocasionados por soluciones que contiene H_2S , están relacionados con la permeación de hidrógeno en el acero. Las variables primordiales que afectan la permeación de hidrógeno son el pH y la composición de la solución. En general, la susceptibilidad a este tipo de daño aumenta con la disminución del pH y el aumento de la concentración de H_2S .

Según la NACE RP0296 ⁽¹⁸⁾ y la API RP581 ⁽¹⁾, a pH>7.8 la concentración de H₂S necesaria para que haya daño por HIC debe ser >1000 ppm, y a pH<5 se requieren concentraciones >50 ppm (ver tabla 3).

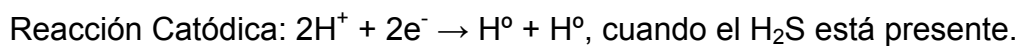
Tabla 3. Influencia del pH y concentración de H₂S en la severidad del medio para la ocurrencia de ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)

pH solución	Contenido de H ₂ S en solución acuosa			
	< 50 ppm	50 – 100 ppm	1000 – 10000 ppm	> 10000 ppm
< 5.5	Bajo	Moderado	Alto	Alto
5.5 – 7.5	Bajo	Bajo	Bajo	Moderado
7.6 – 8.3	Bajo	Moderado	Moderado	Moderado
8.4 – 8.9	Bajo	Moderado	Moderado	Alto
> 9.0	Bajo	Moderado	Alto	Alto

Tomado de: API RP581. Risk – Based Inspection Base Resource Document. USA, 2000 ⁽¹⁾.

2.5 AMPOLLAMIENTO POR HIDRÓGENO (*HYDROGEN BLISTERING*)

El ampollamiento por hidrógeno se produce en metales de baja resistencia mecánica, a causa de la absorción del hidrógeno en la superficie de este material por difusión y posterior acumulación en las inclusiones no metálicas planares (ver figura 2a). Las reacciones presentes en la superficie del metal son:

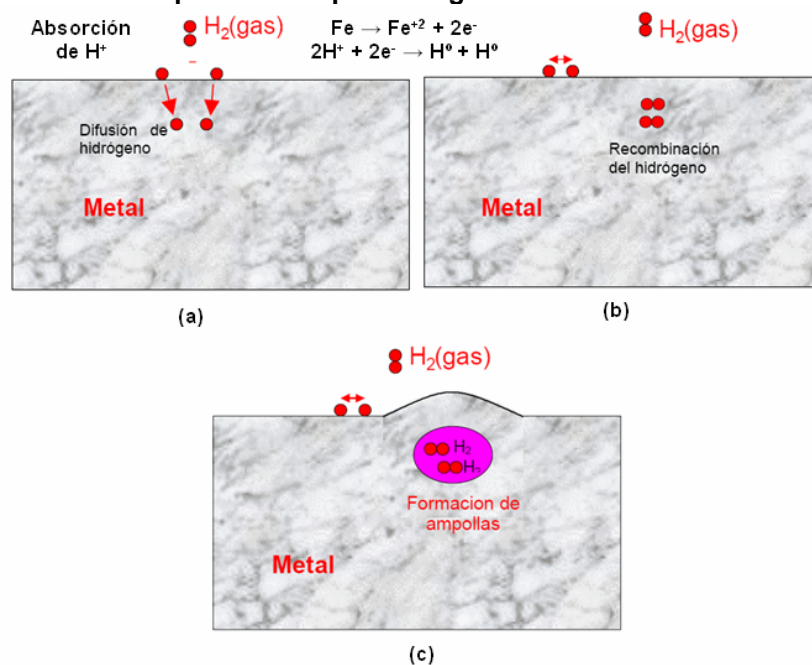


Según Burk, J. D. ⁽⁸⁾, en un ambiente estrictamente ácido sin H₂S presente, hay pérdidas de peso por corrosión, pero no ocurre HIC o ampollamiento por hidrógeno.

El hierro en forma iónica reacciona con el ión azufre formando un sulfuro de hierro que inhibe la recombinación del hidrógeno atómico (H°) a molecular (H_2), proporcionando un mayor tiempo de residencia del hidrógeno atómico sobre la superficie del metal, lo cual genera una mayor oportunidad de que el hidrógeno atómico difunda dentro del acero.

Una vez el hidrógeno ha ingresado a la estructura del metal, se acumula en sitios preferenciales tales como inclusiones o defectos, donde se recombina formando moléculas, que por ser de mayor tamaño no poseen la facilidad de seguir migrando dentro del metal (ver figura 2b).

Figura 2. Mecanismo de ampollamiento por hidrógeno en los metales



Tomado de: VARGAS, Fabio. Estudio del comportamiento de recubrimientos termorociados expuestos a ambientes hidrogenados. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2003 ⁽²⁷⁾.

Como producto de la recombinación de los átomos de hidrógeno se genera hidrógeno molecular gaseoso que por ser de mayor tamaño molecular y por la presión producida debido a su generación, desencadena la formación de ampollas

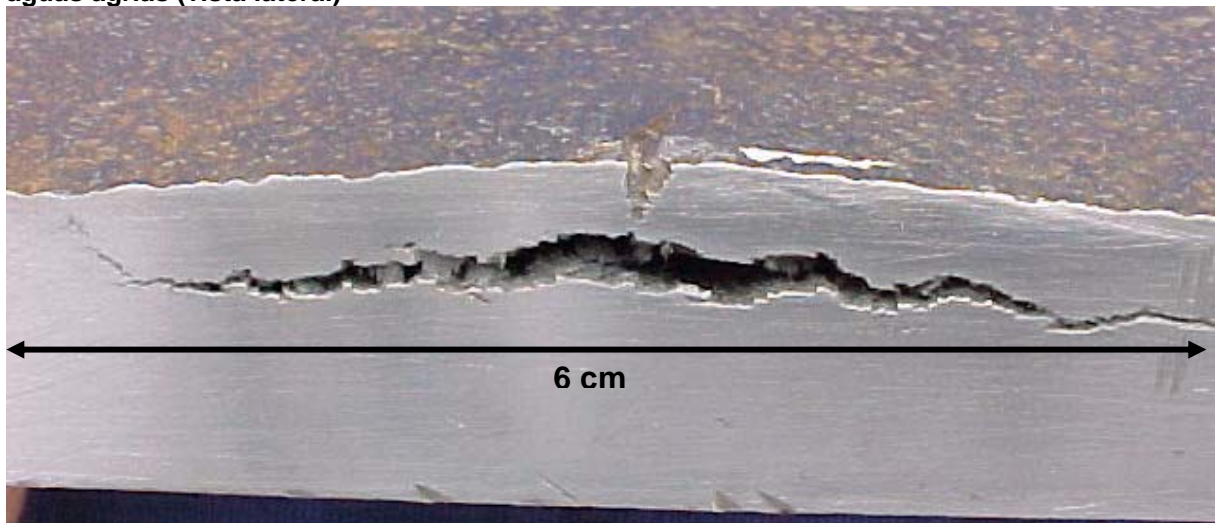
que en la mayoría de los casos se manifiestan sobre la superficie del metal (ver figura 2c, foto 1 y 2).

Foto 1. Ampollamiento por hidrógeno en casco de tambor de una unidad despojadora de aguas agrias



Tomado de: VARGAS, Fabio. Estudio del comportamiento de recubrimientos termorociados expuestos a ambientes hidrogenados. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2003⁽²⁷⁾.

Foto 2. Ampollamiento por hidrógeno en casco de tambor de una unidad despojadora de aguas agrias (vista lateral)



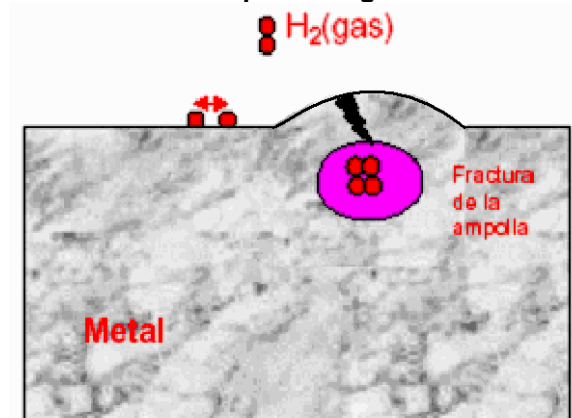
Fotografía tomada por los autores del libro.

2.6 AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (*HYDROGEN INDUCED CRACKING, HIC*)

Eventualmente, el ampollamiento por hidrógeno favorece la nucleación y propagación de grietas promoviendo un mecanismo de fractura dúctil conocido como agrietamiento inducido por hidrógeno, propuesto por Ikeda, A. Nakamura, A. y Kushida ⁽¹³⁾ (ver figura 3, foto 3 y 4).

El agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) ocurre por la unión de pequeñas inclusiones donde se ha producido ampollamiento. El mecanismo de unión avanza de una inclusión ampollada a otra en planos anisotrópicos desarrollados por el proceso de laminación ⁽¹³⁾. No son necesarios esfuerzos aplicados externamente para la formación de HIC. En los aceros, la evolución de las grietas tienden a unirse con otras grietas por un mecanismo de corte plástico transgranular, debido a la presión interna resultante de la acumulación de hidrógeno. La unión de estas grietas sobre diferentes planos en el acero ha sido referida como agrietamiento escalonado (*step – wise cracking*) para caracterizar la apariencia natural de las grietas ⁽¹³⁾.

Figura 3. Mecanismo de fractura inducida por hidrógeno



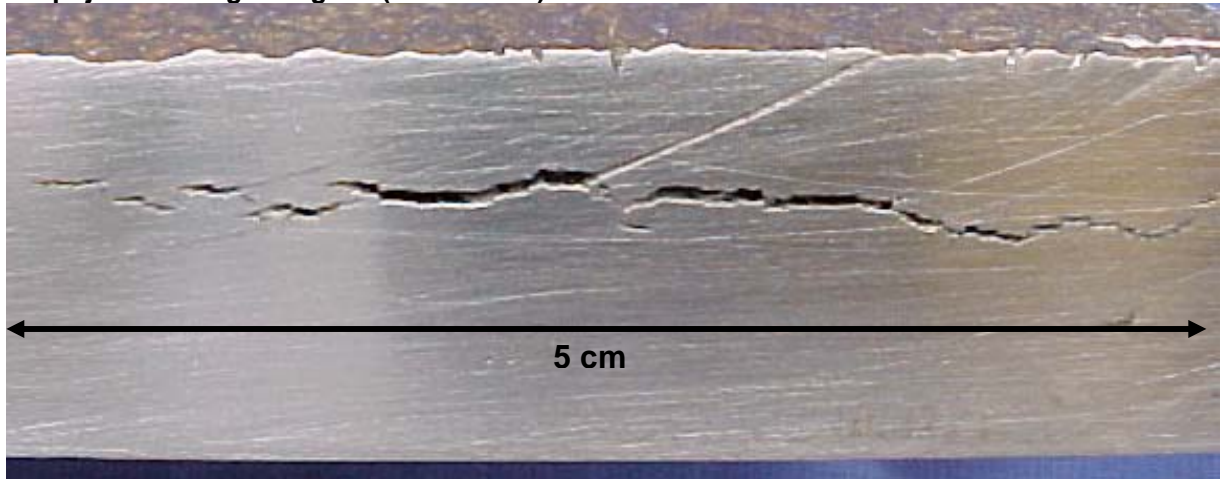
Tomado de: VARGAS, Fabio. Estudio del comportamiento de recubrimientos termorociados expuestos a ambientes hidrogenados. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2003 ⁽²⁷⁾.

Foto 3. Agrietamiento inducido por hidrógeno de 13 cm en casco de tambor de una unidad despojadora de aguas agrias



Tomado de: VARGAS, Fabio. Estudio del comportamiento de recubrimientos termorociados expuestos a ambientes hidrogenados. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2003⁽²⁷⁾.

Foto 4. Agrietamiento inducido por hidrógeno en casco de tambor de una unidad despojadora de aguas agrias (vista lateral)



Fotografía tomada por los autores del libro.

El agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) es comúnmente hallado en aceros de baja resistencia con altos niveles de impurezas que tienen una alta densidad de

inclusiones planares (producidas por el proceso de laminado), y/o regiones de microestructura anómalas producidas por la segregación de impurezas y elementos aleantes en el acero.

2.6.1 Factores que afectan el agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)

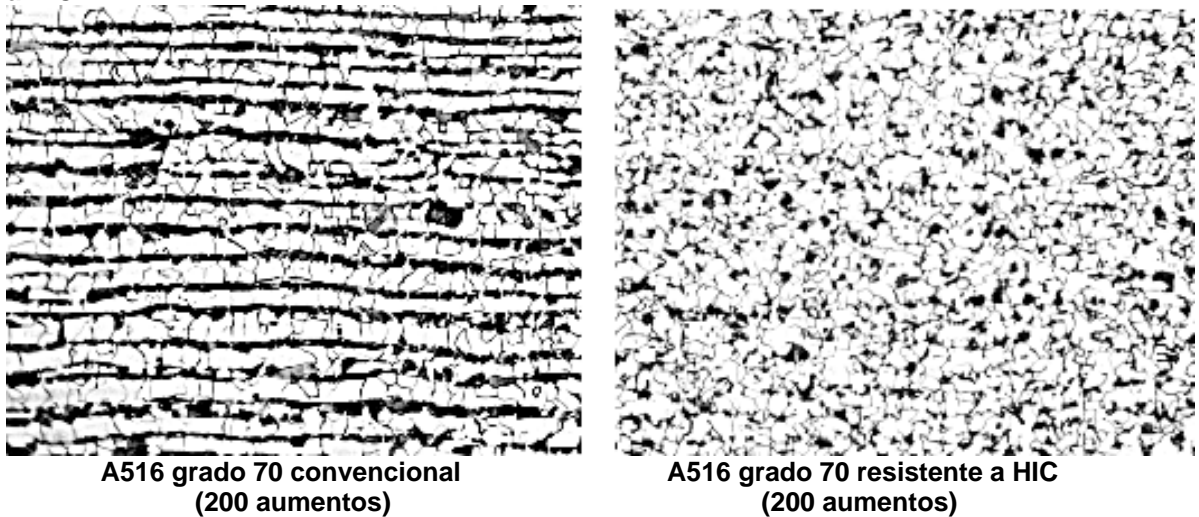
A parte de limitar la cantidad de hidrógeno generado para reducir la reacción de corrosión, otro camino para controlar el agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) es a través del procesado del material. El control de la forma y tamaño de las inclusiones es quizá el mejor camino para minimizar la tendencia al HIC en aceros. La elongación de las inclusiones de sulfuro de manganeso promueve la iniciación y propagación de la grieta, por ello debe ser controlado el proceso de laminación para garantizar una microestructura homogénea que no forme bandas de ferrita – perlita, como ha sido expuesto por Kane ⁽¹⁴⁾ (ver foto 5). Por otra parte, la adición de calcio o tierras raras al acero hacen que los sulfuros cambien su forma alargada a esférica, y debido a su dureza, ellos permanecen esféricos después del proceso.

Por otra parte, Moore, E. y McIntyre, D. ⁽¹⁷⁾ han mostrado que la reducción del contenido de azufre en el acero mejora su resistencia al HIC, y que adiciones de elementos aleantes como el cobre (adiciones de 0.2 – 0.5%) reducen la permeación del hidrógeno en el acero, debido a que en la superficie se forma una película rica en cobre que reduce el ingreso de hidrógeno.

Investigaciones realizadas por Elboujdini, M. ⁽¹²⁾, mostraron que con el incremento del contenido de elementos aleantes en el acero (Cr+Ni+Mo) disminuye el

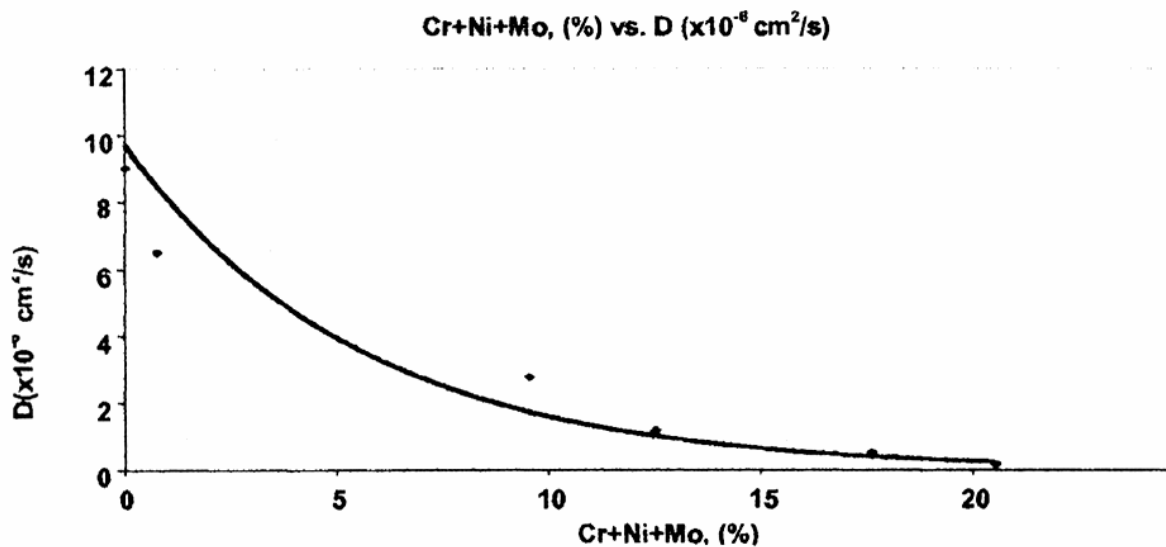
coeficiente de difusión de hidrógeno y la velocidad de permeación de hidrógeno en el acero, como consecuencia de esto, aumenta el tiempo de residencia dentro de éste y por consiguiente aumenta la susceptibilidad al HIC (ver gráfica 1).

Foto 5. Microestructura de un acero A516 grado 70 convencional y A516 grado 70 resistente a HIC



Tomado de: KANE, R. D. An Exploratory Examination of the effect of SOHIC Damage on the Fracture Resistance of Carbon Steels. Corrosion 2000, paper 1101, 2000 ⁽¹⁴⁾.

Gráfica 1. Influencia de la suma del contenido (Cr+Ni+Mo) sobre el coeficiente de difusión de hidrógeno (D)



Tomado de: Elboudjaini, M. Effects of metallurgical parameters and non – metallic inclusions on behaviour for oil and gas industry steels on hydrogen induced cracking. Corrosion 2003, paper 03528, 2003 ⁽¹²⁾.

Según Elboudjaini, M. ⁽¹²⁾, las técnicas recomendadas para controlar o reducir la entrada de hidrógeno al acero son:

- Utilizar aguas de lavado para reducir las concentraciones de H₂S.
- Reducir la corrosión y la cantidad de hidrógeno mediante el uso de inhibidores.
- Revestir las áreas del acero que están sujetas a corrosión, con recubrimientos de acero inoxidable austenítico.

Y las técnicas recomendadas para reducir el tamaño de las inclusiones o discontinuidades internas, según la norma NACE RP0472 ⁽¹⁹⁾ son:

- Reducir el %S hasta niveles de 0.012 (aceros con bajo contenido de azufre) ó 0.002 (aceros con ultra-bajo contenido de azufre).
- Reducir el contenido de fósforo y otros elementos aleantes como el manganeso, cromo, níquel, molibdeno y cobre.
- Incluir procesos especializados de fundición, desescoriado, lingoteado, desoxidado y tratamiento con calcio durante la fabricación del acero.
- El proceso de manufactura por laminación debe hacerse de manera que se obtenga una microestructura homogénea, libre de bandas ferrita-perlita.

2.6.2 Fenómeno de agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en refinerías de petróleo

En las refinerías de petróleo, son frecuentes las fallas por agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en condensadores, en intercambiadores de calor, en torres de destilación, en plantas de tratamiento de aguas agrias y en general en cualquier equipo, fabricado en acero al carbono, donde haya la posibilidad de tener H₂S acuoso y un pH que favorezca la ocurrencia de daño por hidrógeno (ver tabla 3). Las plantas de proceso donde comúnmente se presenta daños producidos por

hidrógeno (ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno, HIC) son presentadas en el anexo C.

El agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) tiene mayor ocurrencia en los sectores señalados en el diagrama de la figura 4, debido a que el tiempo de residencia del H₂S acuoso en estas zonas es mayor.

Las fallas por agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en los equipos de producción y refinación de petróleo, según Ikeda, A. Nakamura, A. Kushida ⁽¹³⁾ tienen las siguientes características:

1. Ocurre en aceros de bajo carbono.
2. El sitio de iniciación de HIC no tiene relación con la parte soldada.
3. Se observan ampollas en la superficie.
4. Se observa una separación enorme y agrietamiento escalonado (*stepwise cracking*) en el centro de la lámina.
5. El tiempo de incubación para la iniciación de HIC fue relativamente corto (un par de semanas a algunos meses).
6. Ocurre fácilmente a temperatura ambiente.
7. Los esfuerzos externos sobre el HIC no tienen influencia.
8. Muchas inclusiones masivas o elongadas fueron halladas sobre la superficie de la fractura; la mayoría de las superficies de fractura mostraron un cuasi – clivaje, el cual es un rasgo característico del agrietamiento por hidrógeno en aceros de baja resistencia.

La Asociación Americana de Ingenieros de Corrosión publicó la norma NACE TM0284 (*Standard test method, Evaluation of pipeline and vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking, 2003*) ⁽²⁰⁾ que contiene un procedimiento

2.7 MÉTODO DE ENSAYO ESTÁNDAR NACE TM 0284 – 03. “EVALUACIÓN DE ACEROS PARA TUBERÍAS Y RECIPIENTES A PRESIÓN A LA RESISTENCIA AL AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO” (20)

Esta norma establece un método de ensayo para evaluar la resistencia de aceros de tubería y recipientes a presión a daños por Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (HIC) causado por la absorción de Hidrógeno en ambientes de H₂S acuoso.

El método consiste en la exposición de cupones de ensayo, que no están sometidos a ningún tipo de esfuerzo, a una de las dos soluciones estándar propuestas por la norma. La Solución A, es una mezcla de cloruro de sodio (NaCl) con ácido acético (CH₃COOH), saturada con ácido sulfhídrico (H₂S) gaseoso a temperatura y presión ambiente; y la Solución B, es agua de mar sintética saturada con H₂S a temperatura y presión ambiente. Después de un tiempo específico de ensayo los cupones son removidos y evaluados.

2.7.1 Reactivos

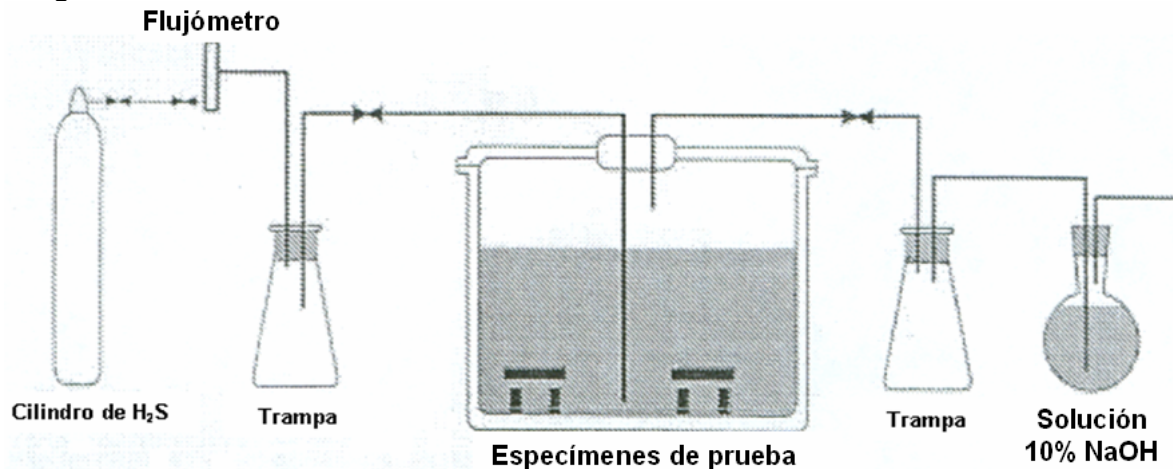
Los reactivos para la Solución A son gas nitrógeno utilizado para hacer la desaireación, ácido sulfhídrico (H₂S) gaseoso, cloruro de sodio, ácido acético, y agua destilada o desionizada. Los reactivos para la Solución B son gas nitrógeno utilizado para hacer la desaireación, gas H₂S y agua de mar sintética.

El cloruro de sodio, el ácido acético, el gas nitrógeno y el gas H₂S deben ser químicamente puros, y el agua debe ser destilada o desionizada. El agua de mar sintética debe ser preparada de acuerdo a la norma ASTM 1141.

2.7.2 Equipos de ensayo

El ensayo puede ser efectuado en cualquier recipiente que tenga puertos para purga e introducción del H_2S a la solución, que brinde hermeticidad y además pueda contener los cupones de ensayo. Ninguno de los materiales involucrados en el ensayo deben reaccionar o contaminar el ambiente de ensayo. La figura 5 enseña el esquema de un montaje típico de ensayo.

Figura 5. Montaje adecuado para la prueba, con las medidas de seguridad para el manejo del H_2S gaseoso



2.7.3 Probetas de ensayo – aceros de tubería

2.7.3.1 Tamaño de los cupones de ensayo

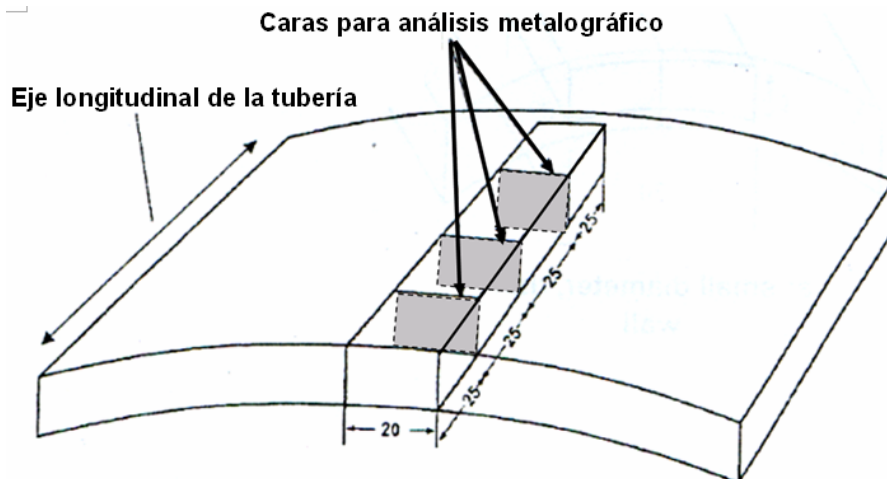
Cada probeta debe tener 100 ± 1 mm de longitud y 20 ± 1 mm de ancho. El espesor de las probetas de ensayo puede estar en un rango que va desde un espesor igual al espesor de las paredes de la tubería hasta 30mm. Para espesores de pared mayor a 30mm, los cupones de ensayo pueden tener un espesor igual al espesor de la pared de la tubería o limitarse a un espesor máximo de 30mm. Para tuberías

con paredes delgadas, las probetas de ensayo deben tener como mínimo un espesor del 80% del espesor total de la pared de la tubería.

2.7.3.2 Número de probetas, ubicación y orientación

Se deben tomar tres probetas de ensayo por cada tubería a evaluar. Los cupones de ensayo se deben tomar de la tubería con el eje longitudinal paralelo al eje longitudinal de la tubería. La figura 6 muestra la orientación de las probetas de ensayo y por dónde deben ser cortadas y examinadas después del ensayo.

Figura 6. Forma de corte de las superficies a analizar para un acero de tubería



2.7.3.3 Preparación

El material, del cual se tomarán las probetas de ensayo, puede ser extraído de la tubería por cualquier método conveniente. Si el material es seccionado por corte con llama, la zona afectada térmicamente debe ser totalmente removida. Las superficies de cada probeta deben ser pulidas hasta lija 320 en húmedo o en seco. Las probetas no deben presentar superficies protegidas con algún recubrimiento. Todas las seis caras deben estar expuestas a la solución.

2.7.3.4 Limpieza y almacenamiento

Un método de desengrase adecuado de las probetas se puede obtener de la norma ASTM G1 o se puede emplear cualquier otro método equivalente. El método usado debe ser reportado. Las probetas de ensayo deben ser almacenadas después del desengrase por un tiempo que no debe ser mayor a 24 horas. Si el tiempo de almacenamiento excede las 24 horas, las probetas deben ser desengrasadas nuevamente antes de la exposición a la solución.

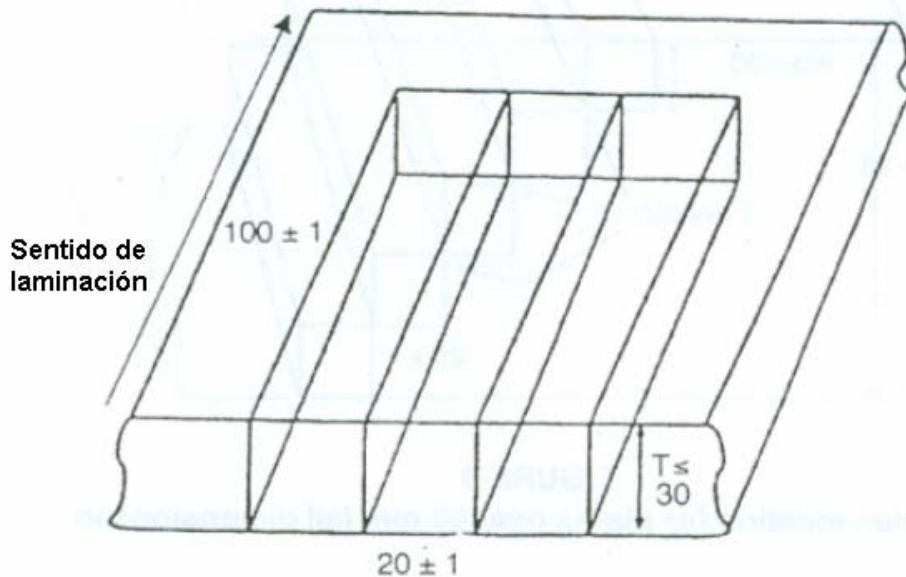
Después de la exposición a cada cupón se le debe hacer una limpieza para remover escamas y depósitos. La limpieza de las probetas de ensayo se debe hacer con detergente y un cepillo de alambre o *sandblasting* ligero (limpieza con chorro de arena a presión). La limpieza de las probetas de ensayo no se debe hacer con ácido o cualquier otro medio que pueda promover la absorción de hidrógeno.

2.7.4 Probetas de ensayo – láminas de recipientes a presión

2.7.4.1 Tamaño de los cupones de ensayo

Cada probeta debe tener 100 ± 1 mm de longitud y 20 ± 1 mm de ancho. El espesor de las probetas de ensayo puede estar en un rango que va desde un espesor igual al espesor de las paredes de la lámina hasta 30mm. Para espesores de pared mayor a 30mm los cupones de ensayo pueden tener un espesor igual al espesor de la pared de la lámina o limitarse a un espesor máximo de 30mm. Los cupones de ensayo se deben tomar de la lámina con el eje longitudinal paralelo a la dirección principal de laminación de la lámina (ver figura 7).

Figura 7. Localización de los especímenes de prueba en una lámina de 30 mm espesor



2.7.5 Procedimiento de ensayo

2.7.5.1 Exposición de la probeta de ensayo

Las probetas deben ser colocadas en la celda de ensayo con las caras anchas verticales, separadas de las paredes de la celda y de otros cupones de ensayo mediante el uso de separadores cilíndricos no-metálicos de diámetro 6 mm.

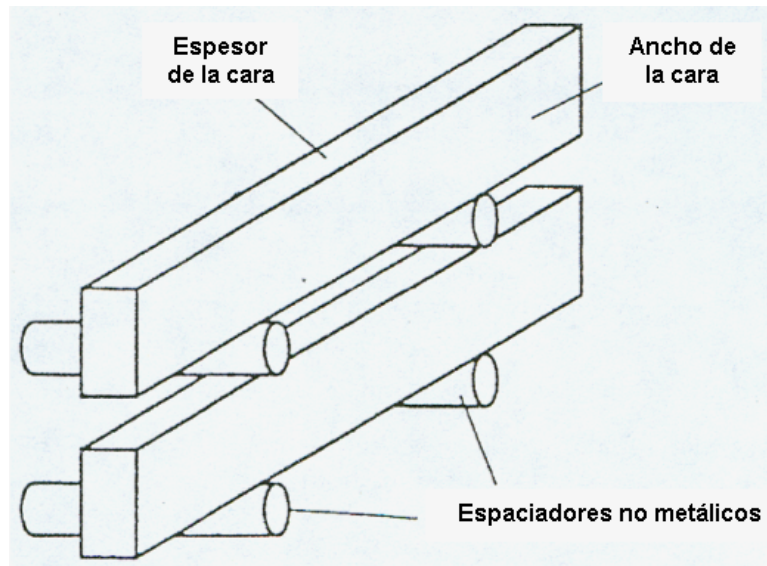
La relación entre el volumen de solución de ensayo y el área total superficial del cupón de ensayo debe ser como mínimo de $3 \text{ mL} / \text{cm}^2$. Pueden ser expuestos varios cupones a la vez siempre y cuando queden completamente sumergidos y se conserve la relación entre el área expuesta y la cantidad de solución.

La solución A consta de 5% en peso de cloruro de sodio (NaCl) y 5% en peso de ácido acético (CH_3COOH) en agua destilada o desionizada. Por ejemplo, 50g de NaCl y 5g de CH_3COOH deben ser disueltos en 945g de agua destilada o

desionizada. El pH inicial debe ser de 2.7 ± 1 . Todos los reactivos agregados a la solución de ensayo deben ser medidos a $\pm 1\%$ de las cantidades especificadas.

La solución B consta de 5% en peso de cloruro de sodio (NaCl), 0.23% en peso de ácido acético (CH_3COOH) y 0.4% en peso de acetato de sodio (CH_3COONa) en agua destilada o desionizada. Si se usa la solución B, la celda de ensayo debe estar completamente llena con agua de mar sintética, y el pH de la solución debe ser medido y registrado. El pH del agua de mar debe estar en un rango entre 8.1 y 8.3 para que el ensayo sea válido. Luego la celda debe ser sellada, desaireada y saturada con H_2S .

Figura 8. Probeta para el ensayo de susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)



2.7.5.2 Desaireado e introducción del gas H_2S

El gas de purga y el gas H_2S deben ser introducidos cerca al fondo de la celda de ensayo. La celda de ensayo debe ser desaireada con gas N_2 al menos por una hora. La purga debe empezar inmediatamente después que la celda ha sido llenada con la solución y se debe hacer a una velocidad no menor a 100 mL / min

por litro de solución de ensayo. Después de la purga, el gas H₂S debe ser burbujeado a través de la solución. La velocidad de burbujeo debe ser mayor o igual a 200 mL / min por litro de solución de ensayo, durante los primeros 60 min.

2.7.5.3 Medición del pH

- pH al inicio del ensayo

Si se utiliza la solución A, el pH inicial debe ser medido inmediatamente después de la saturación con H₂S y no debe ser mayor de 3.3. Si se utiliza la solución B, el pH inicial debe ser medido inmediatamente después de la saturación con H₂S y debe estar en un rango entre 4.8 y 5.4.

- pH al final del ensayo

Para la solución A, el pH final no debe exceder de 4.0 para que el ensayo sea válido. Para la solución B, el pH final debe estar en un rango de 4.8 a 5.4 para que el ensayo sea válido.

2.7.5.4 Duración del ensayo

La duración del ensayo debe ser de 96 horas. El tiempo de ensayo se debe contabilizar inmediatamente después de los primeros 60 min iniciales de introducción del H₂S.

2.7.5.5 Temperatura del ensayo

La temperatura de la solución del ensayo debe ser 25 ± 3 °C

2.7.6 Evaluación de los cupones de ensayo

Después del ensayo cada cupón debe ser cortado como se muestra en la figura 6 y se examinan las superficies transversales indicadas.

Cada sección debe ser preparada metalográficamente y atacada, si es necesario, para que las grietas puedan ser distinguidas de pequeñas inclusiones, laminaciones, rayas u otras discontinuidades. Se debe usar un ataque suave; un ataque fuerte puede oscurecer las pequeñas grietas. Es importante emplear un método de preparación metalográfica que no manche las superficies del metal de manera que las grietas se vuelvan invisibles. Todas las superficies deben ser examinadas ya sea por análisis metalográfico o por partículas magnéticas húmedas.

Las grietas se deben medir como se muestra en la figura 9. Al medir la longitud y el espesor de las grietas, las grietas separadas por una distancia menor de 0.5 mm deben ser consideradas como una grieta. Todas las grietas identificables, visibles a 100 aumentos, deben ser incluidas en los cálculos, excepto aquellas que están a 1 mm del borde. Puede ser necesario examinar algunas secciones a altos aumentos con el fin de distinguir entre pequeñas grietas, inclusiones, huecos en la superficie u otras discontinuidades.

Estos cálculos deben hacerse de modo individual para cada probeta y el promedio para cada tipo de material o ambiente utilizado.

Porcentaje sensible de agrietamiento, $CSR = ((\Sigma(a * b)) / (W * T)) * 100\%$

Porcentaje de las longitudes de las grietas, $CLR = ((\Sigma a) / W) * 100\%$

Porcentaje del espesor de las grietas, $CTR = ((\Sigma b) / T) * 100\%$

CLR es un indicador de la severidad del agrietamiento en dirección de la longitud de la lámina, asociado con HIC; CTR sirve como un indicador de la severidad de agrietamiento a través del espesor, asociado con HIC. Actualmente el parámetro más importante en la fabricación de aceros es el control de CLR para ser resistente a ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) ⁽¹⁵⁾.

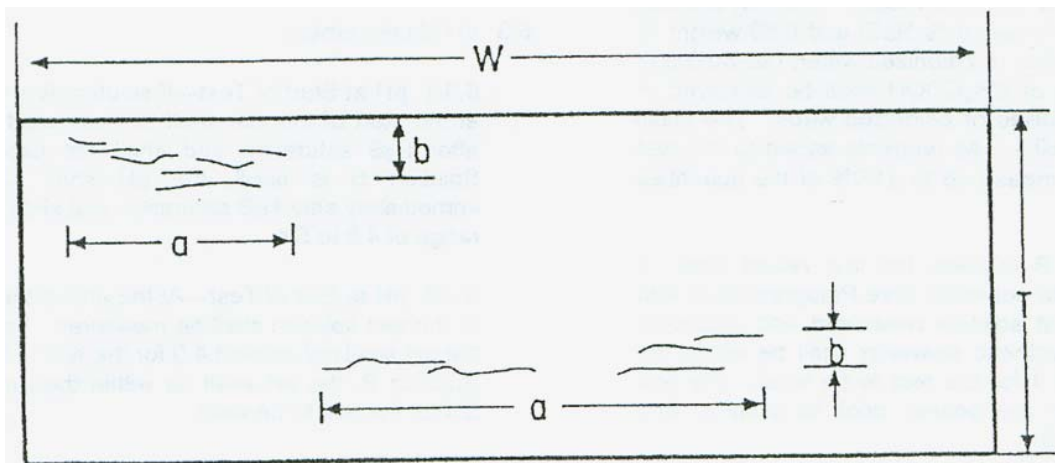
Donde: a = Longitud de la grieta

b = Espesor de la grieta

W = Ancho de la sección analizada

T = Espesor del espécimen de prueba

Figura 9. Especimen de prueba y dimensiones de las grietas utilizadas para calcular CSR, CLR y CTR



2.7.7 Reporte de los resultados del ensayo

- Se debe reportar el tipo, grado, método de fabricación de la tubería o lámina. También se debe incluir, si se dispone de la información, el fabricante, la composición química, el tratamiento térmico, las propiedades mecánicas y el tipo de procesamiento de las láminas.

- Se debe reportar
 - a) Método de ensayo
 - b) Solución de ensayo usada
 - c) pH de la solución antes de la introducción del H₂S

- Cualquier condición o procedimiento que no esté de acuerdo con la norma debe ser reportado.

- Se deben reportar los valores individuales de CLR, CTR y CSR de cada una de las tres secciones de la probeta, y los valores promedio CLR, CTR Y CSR de cada probeta.

3. METODOLOGÍA

La metodología que se siguió para la ejecución del presente trabajo de investigación es mostrada en la figura 10.

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica para la documentación del presente trabajo de investigación fue realizada en:

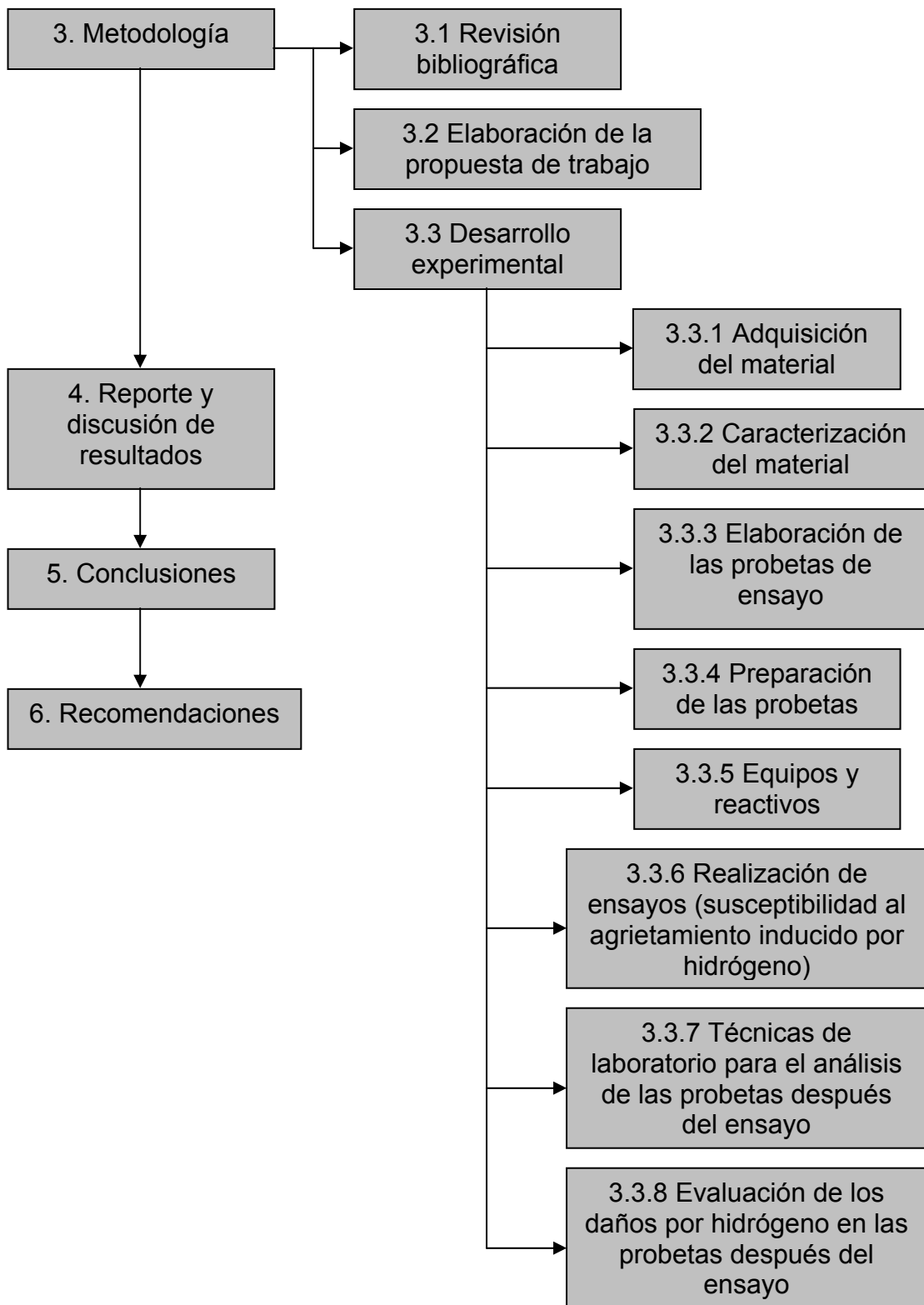
- Artículos de revistas
- Libros
- Páginas Web
- Tesis de grado

3.2 ELABORACIÓN DE LA PROPUESTA DE TRABAJO

Tras haber efectuado la revisión bibliográfica, se elaboró una propuesta de trabajo teniendo en cuenta los siguientes documentos:

- El documento API 581-00 del Instituto Americano del Petróleo ⁽¹⁾ en el cual se exponen los diferentes grados de severidad del ambiente de ensayo, teniendo en cuenta pH y concentración de H₂S.

Figura 10. Metodología ejecutada para el desarrollo del trabajo de investigación



- La norma NACE Standard TM 0284 – 2003 ⁽²⁰⁾ utilizada por algunas empresas para evaluar si sus aceros son resistentes al agrietamiento inducido por hidrógeno. Esta norma recomienda reportar, si son conocidos, como primera instancia el tipo, grado, método de manufactura, composición química, tratamiento térmico y propiedades mecánicas del acero; también debe ser reportado el método de la prueba utilizada, solución escogida, pH inicial y final de la prueba; si se utilizan presiones y temperaturas diferentes a la ambiente también deben ser reportadas; por último se deben reportar los valores calculados de CSR (Porcentaje Sensible de Agrietamiento), CLR (Porcentaje de las Longitudes de las Grietas) y CTR (Porcentaje del Espesor de las Grietas) para cada muestra, y los valores promedios de CSR, CLR y CTR para cada tipo de material.

3.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de la parte experimental se tuvieron en cuenta las variables pH, composición química de los aceros y concentración de H₂S; con base en estas variables se elaboró la programación experimental mostrada en la tabla 4.

El pH final presentó variaciones con respecto a los valores de la norma debido al mayor tiempo de exposición utilizado en las pruebas A1 y A2. Las pruebas realizadas a 168 h buscan hacer más evidente el daño obtenido a 96 h en los aceros ensayados con fines de estudiar la morfología de daño.

3.3.1 Adquisición del material

Los materiales para el ensayo fueron proporcionados por ECOPETROL-ICP, en estado de entrega del proveedor. Estos materiales son aceros de bajo carbono y bajo contenido de elementos aleantes ampliamente utilizados en equipos de producción y refinación de crudo.

Tabla 4. Programación Experimental

PRUEBA	Composición Soluciones Utilizadas	pH Inicial	pH final	[H ₂ S] (ppm)	t (h)	P (atm)	T (C)	Aceros
A	Solución NACE Standard TM0284 – 2003 tipo A: 5% w Cloruro de Sodio 0.23% w Ácido Acético Glacial 0.4% w Acetato de Sodio	2.70	4.08	150	96	1	25	A516 grado 70 A738 grado A M2 (AISI – SAE 1010)
B	Solución NACE Standard TM0284 – 2003 tipo B: 5% w Cloruro de Sodio 0.5% w Ácido Acético Glacial	4.74	4.85					
A1	Solución NACE Standard TM0284 – 2003 tipo A: 5% w Cloruro de Sodio 0.23% w Ácido Acético Glacial 0.4% w Acetato de Sodio	2.71	4.65	168				
A2		2.70	4.61					
B1	Solución NACE Standard TM0284 – 2003 tipo B: 5% w Cloruro de Sodio 0.5% w Ácido Acético Glacial	4.71	4.90					
B2		4.70	4.90					

3.3.2 Caracterización del material

Para la caracterización de los materiales se realizaron las siguientes pruebas de laboratorio:

➤ **Composición Química**

Este ensayo se realizó en el equipo BAIRD SPECTROVAC por medio de la técnica de espectrometría de emisión óptica (EEO), siguiendo las especificaciones de la norma ASTM 415 – 99a.

➤ **Análisis Metalográfico**

Para el análisis metalográfico, se tomaron de las muestras en estudio 3 probetas orientadas en sentido transversal a la dirección de laminación, las cuales fueron preparadas siguiendo las especificaciones de la norma ASTM

E3 – 2001. El análisis de inclusiones se hizo por comparación con los patrones de la norma ASTM E45 – 87 (reaprobada 2002) ⁽⁶⁾.

➤ Microscopía Electrónica de Barrido (SEM – EDX)

Se realizó el análisis de composición química puntual según procedimiento ICP PTE 007 – 004 por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM – EDX.

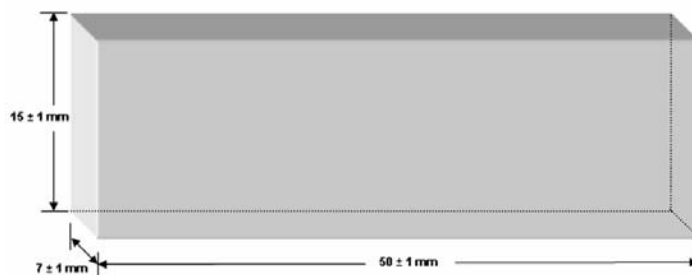
3.3.3 Elaboración de las probetas de ensayo

El número y tamaño de probetas, la localización, corte y preparación superficial de las mismas, utilizadas para el ensayo de determinación de daños por hidrógeno a baja temperatura en aceros, se adoptó según lo recomendado por la norma NACE Standard TM 0284 – 2003 ⁽²⁰⁾.

3.3.3.1 Tamaño de las muestras

Para la realización del ensayo las dimensiones de las probetas fueron 50 mm * 15 mm, el espesor de la muestras fue determinado por las dimensiones de la lámina (el valor mínimo de espesor debe ser igual a 7 mm). La selección de este tamaño se debe a la forma de la celda de ensayo utilizada, y se tuvo en cuenta la relación de exposición metal / solución mínima de 3 mL propuesta por la norma NACE Standard TM 0284 – 03 ⁽²⁰⁾ (ver figura 11).

Figura 11. Dimensiones de la probeta de ensayo



3.3.3.2 Localización, orientación y número de probetas

Se tomaron cuatro muestras de cada material con su longitud paralela al sentido de laminación (ver figura 7).

3.3.4 Preparación de las probetas

Las probetas fueron maquinadas y rectificadas garantizando una tolerancia dimensional de ± 1 mm adecuada y superficies totalmente paralelas. En la preparación de las superficies de las probetas se siguió el procedimiento de pulido metalográfico hasta lija número 600, posteriormente las superficies de las probetas se desengrasaron usando detergente y por último fueron llevadas a un desecador por un tiempo que no excedió las 24 h.

3.3.5 Equipos Y Reactivos

- Montadora de muestras (BUEHLER – PNEUMET 3)
- Desbastadoras de 2 lijas 180 – 240 (BUEHLER – DUOMET II)
- Devastadoras de 4 lijas 240 – 320 – 400 – 600 (BUEHLER – HANDIMET II)
- Cortadora de disco abrasivo basculante (BUEHLER – OSCILLAMET)
- Cortadora de precisión (BUEHLER – ISOMET)
- Pulidora automática (BUEHLER – ECOMET 3)
- Espectrómetro de Emisión Óptica (BAIRD SPECTROVAC)
- Microscopio metalográfico (NIKON – EPIPHOT 300)
- Microscopio metalográfico (REICHERT – JUNG)
- Microscopio de bajos aumentos (NIKON SMZ – U zoom 1:10)
- Durómetro de pedestal Brinell (GNEHM SWITZERLAND – BRICKERS 220)
- Dosificador H₂S (CORTEST – PNEUMATIC CONTROL PANEL)
- Detector H₂S (OLDMAN – TOXIMETRE TYPE TX 2000)
- Celdas de carga (CORTEST)

- Balanza electrónica analítica (METTLER – AE 240)
- pH – metro (METROHM 744)
- Destilador de agua (GFL TYPE 2001/4)
- Frascos tapa azul (SCHOTT – OCRAN 500 mL)
- Celdas dummig
- Cilindro gas H₂S – N₂ (concentración H₂S 150 ppm)
- Cilindro gas N₂ (95% de pureza)
- Desecador
- Cloruro de sodio (99.5% de pureza)
- Ácido acético (96% de pureza)
- Acetato de sodio (99% de pureza)
- Alcohol etílico (99.5% de pureza)
- Agua destilada tipo IV

3.3.6 Realización de ensayos (susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno), basados en la norma NACE Standard TM0284⁽²⁰⁾

Las probetas fueron montadas sobre separadores cilíndricos de vidrio (5 mm de diámetro) con el fin de garantizar la mayor área de exposición a la solución (ver foto 6).

Las soluciones que se seleccionaron para el desarrollo de la prueba son:

- Solución tipo A de la norma NACE Standard TM 0284 – 2003, que consiste en 5% en peso de NaCl, 0.5% en peso de ácido acético glacial. Los pH inicial y final medidos en la prueba A1 fueron 2.71 y 4.65 respectivamente y, los pH inicial y final medidos en la prueba A2 fueron 2.70 y 4.61 respectivamente.

- Solución tipo B de la norma NACE Standard TM 0284 – 2003, que consiste en 5% en peso de NaCl, 0.23% en peso de ácido acético glacial, 0.4% en peso de acetato de sodio. Los pH inicial y final medidos en la prueba B1 fueron 4.71 y 4.90 respectivamente y, los pH inicial y final medidos en la prueba B2 fueron 4.70 y 4.90 respectivamente.

Foto 6. Montaje de las muestras dentro de las celdas



Las condiciones de pH de las dos soluciones y una concentración de H₂S de 150 ppm producen un ambiente de severidad moderada según la NACE RP0296 ⁽¹⁸⁾ y API 581 ⁽¹⁾ (ver tabla 3).

Las soluciones fueron desaireadas con N₂ a una presión de 5 psi por un tiempo de 20 minutos; después de desairear la solución, se burbujeo gas H₂S a través de la solución de ensayo a una presión de 5 psi por un tiempo de 20 minutos hasta garantizar saturación de la solución; finalizada la saturación el flujo de gas H₂S fue de 150 ml/minuto durante las 96 h (pruebas A y B) y 168 h (pruebas A1, A2, B1 y B2) de duración de las pruebas, a 25°C y a presión atmosférica. El tiempo de

ensayo fue contabilizado inmediatamente después de saturada la solución con H_2S .

El volumen de solución por celda se calculó teniendo en cuenta una relación de exposición metal/solución mínima de 3 mL/cm^2 .

En la foto 7 y 8 se muestra el montaje realizado para las pruebas, en donde se emplearon tres trampas neutralizadoras (10% NaOH), cuyo fin es garantizar una completa neutralización del gas que sale de las celdas de prueba. El uso de este tipo de celdas en el ensayo se debe a que ofrecen las condiciones de seguridad necesarias para el correcto manejo de H_2S evitando posibles fugas.

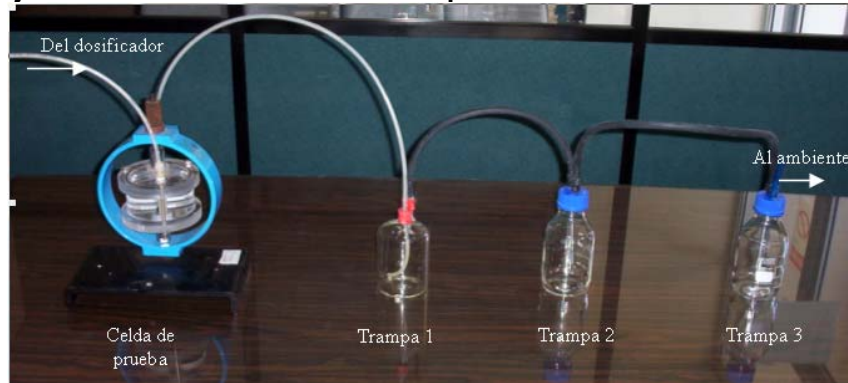
3.3.7 Técnicas de laboratorio para el análisis de las probetas después del ensayo

Las técnicas utilizadas para la evaluación de las probetas, después de exposición a H_2S acuoso durante 168 horas, fueron las siguientes:

- Inspección Visual
- Partículas Magnéticas
- Inspección por ultrasonido
- Análisis Metalográfico
- SEM-EDX

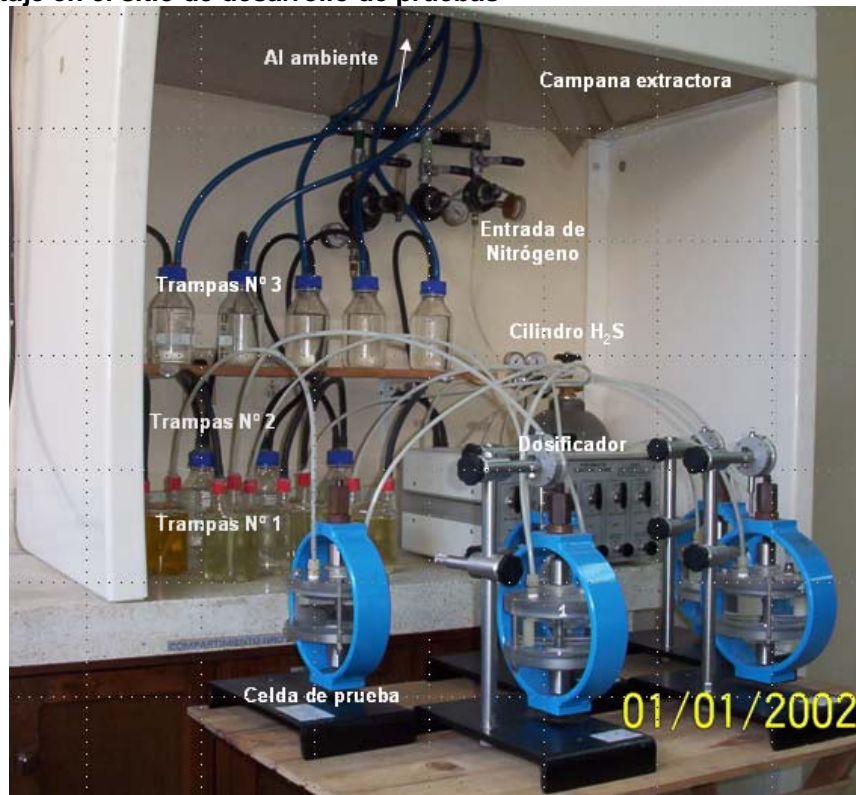
Con el fin de detectar posibles ampollas y grietas en la superficie de las probetas, se realizó inspección visual mediante el uso de lupa a 10 aumentos y correcta iluminación la cual es obtenida por la luz de día o por medio del uso de una lámpara.

Foto 7. Montaje utilizado en el desarrollo de las pruebas



Fotografía tomada por los autores del libro.

Foto 8. Montaje en el sitio de desarrollo de pruebas



Fotografía tomada por los autores del libro.

Para realizar la inspección metalográfica cada probeta fue cortada perpendicular a la dirección de laminación, según norma NACE Standard TM 0284 – 2003 ⁽²⁰⁾ (ver figura 12 y 13), las superficies obtenidas fueron pulidas y observadas a 100

aumentos. La medición de las posibles grietas e inclusiones observadas fueron realizadas mediante la escala del microscopio.

La microscopía electrónica de barrido (SEM – EDX) se realizó en las caras de las probetas más representativas con el fin de identificar los elementos o compuestos contenidos en las inclusiones con daños visibles, en grietas o ampollas formadas durante el ensayo a causa del hidrógeno.

Figura 12. Forma de corte de las superficies a analizar

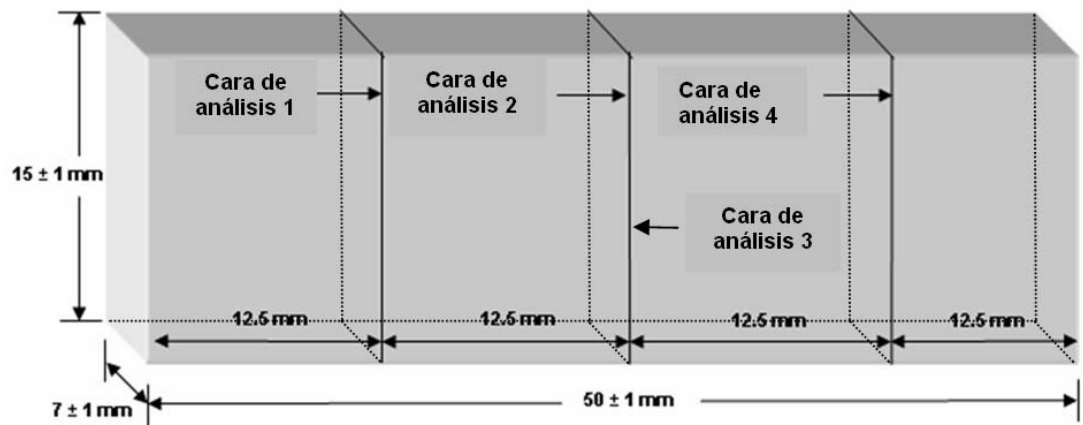
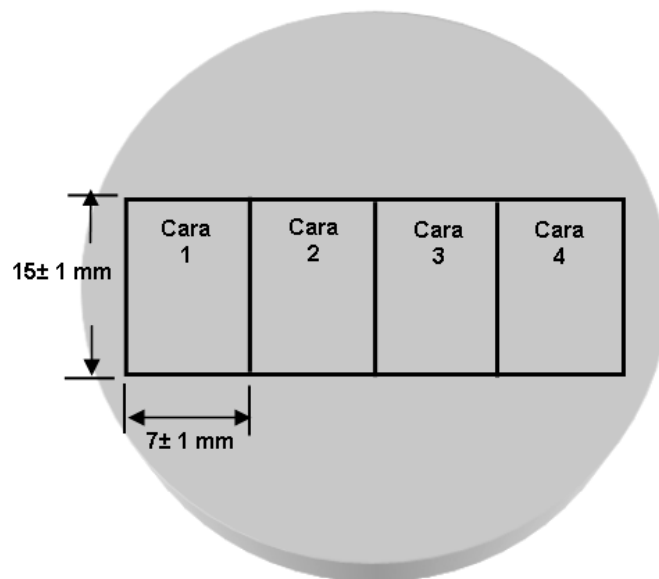


Figura 13. Montaje en baquelita de las caras para análisis metalográfico



3.3.8 Evaluación de los daños por hidrógeno en las probetas después del ensayo

La evaluación de los daños producidos por hidrógeno en los cupones de aceros, es realizada sobre las caras perpendiculares a la dirección de laminación, obtenidas por el corte de las probetas. La medición de las posibles inclusiones relevantes o grietas son realizadas como indica la norma NACE Standard TM 0284 – 2003 ⁽²⁰⁾.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

4.1.1 Resultados de la composición química

Este ensayo se realizó en el equipo BAIRD SPECTROVAC por medio de la técnica de espectrometría de emisión óptica (EEO), siguiendo las especificaciones de la norma ASTM 415 – 99a. Los resultados de la composición química son el promedio de 3 pruebas realizadas a las muestras y se presentan en la siguiente tabla:

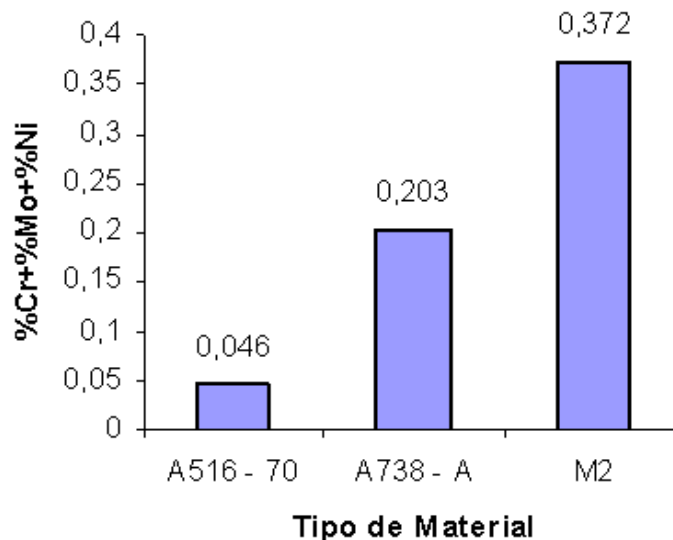
Tabla 5. Composiciones químicas de los aceros ensayados

ELEMENTO (%)	A516 grado 70	A738 grado A	M2
Fe	98,4	98,75	98,33
C	0,163	0,174	0,138
Mn	1,15	0,474	0,544
P	0,003	0,015	0,027
S	0,002	0,015	0,032
Si	0,177	0,233	0,232
Cu	0,01	0,093	0,288
Ni	0,008	0,064	0,178
Cr	0,026	0,124	0,143
V	0	0,008	0,002
Mo	0,012	0,015	0,051
Ti	0	0,006	0
As	0,002	0,004	0,004
Al	0,033	0	0
Nb	0,002	0,006	0,004
Zr	0	0,001	0,001
Co	0,003	0,011	0,01
Sn	0,003	0,008	0,014

El acero con mayor contenido de azufre y cobre de los evaluados es el correspondiente a la muestra M2.

Las muestras de acero M2 y A738 – A tienen un alto contenido de azufre (ver tabla 5) y de elementos aleantes Cr – Ni – Mo (ver gráfica 2), esto los hace más susceptibles a ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) ⁽¹²⁾, pero el material M2 tiene un porcentaje de cobre entre 0.2 – 0.5 y según Moore y McIntyre ⁽¹⁷⁾ un alto porcentaje de cobre en el acero lo hace más resistente a ampollamiento y HIC.

Gráfica 2. Parámetro %Cr+%Ni+%Mo vs Tipo de material ensayado



4.1.2 Resultados de las metalografías antes del ensayo

Para hacer el análisis de inclusiones se cortó una muestra de cada material y en su cara longitudinal previamente preparada para análisis metalográfico se determinó el tipo, la forma y la densidad de las inclusiones presentes en cada material. Las probetas fueron atacadas químicamente con una solución de nital al

2% de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E407 – 99, y analizadas al microscopio para establecer su microestructura.

En las fotos 9 a 14 se observan los registros metalográficos obtenidos a 100 aumentos de cada uno de los materiales:

4.1.2.1 Muestra A516 grado 70

El tamaño de grano encontrado por comparación con los patrones ASTM según la norma ASTM E112 – 96 en la muestra A516 – 70 es 8 (ver foto 9), y la microestructura observada son bandas de ferrita – perlita, generadas por el proceso de laminación. Según Kane ⁽¹⁴⁾, Moore y McIntyre ⁽¹⁷⁾, la presencia de bandas ferrita – perlita hace que las inclusiones de sulfuro sean más alargadas aumentando la susceptibilidad del acero a ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC). Pero, en la muestra A516 – 70 hay una baja densidad de inclusiones tipo sulfuro ($A\frac{1}{2}T$), lo cual coincide con el porcentaje de azufre (0.002 %S) encontrado en el análisis químico; las inclusiones predominantes en el acero son tipo óxido ($D2\frac{1}{2}T$) (ver foto 10) y según Elboujdaini ⁽¹²⁾ (ver tabla 2) este tipo de defectos son menos afines con el hidrógeno que las inclusiones de sulfuro.

Foto 9. Microestructura de la muestra A516 – 70

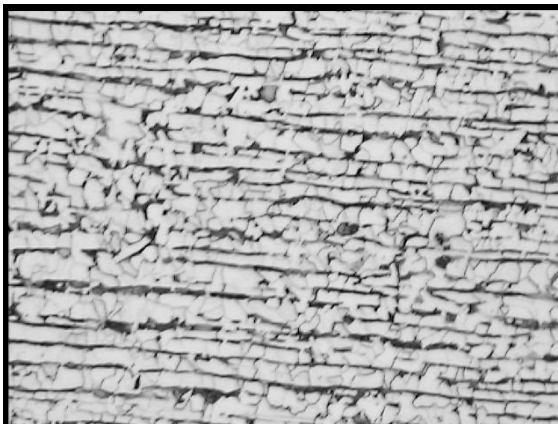
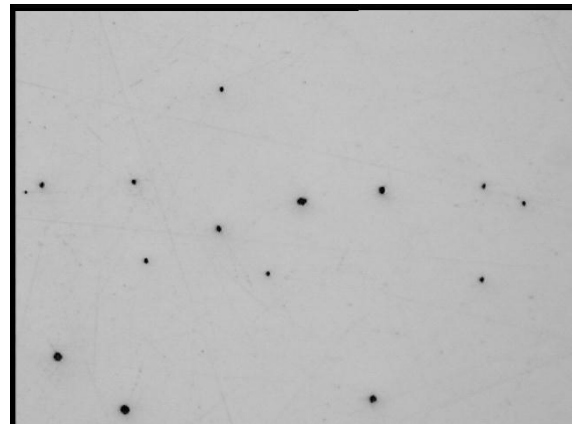


Foto 10. Inclusiones de la muestra A516 – 70



Fotografías tomadas a 100 aumentos.

4.1.2.2 Muestra A738 grado A

El tamaño de grano encontrado por comparación con los patrones ASTM según la norma ASTM E112 – 96 en la muestra A738 – A es 6 (ver foto 11). Se encontraron inclusiones de óxido tipo globular (D1T) y una alta densidad de inclusiones delgadas de sulfuro (A4T) (ver foto 12), que concuerda con el alto contenido de azufre (0.015 %S). De acuerdo con Kane ⁽¹⁴⁾, Moore y McIntyre ⁽¹⁷⁾, el proceso de laminación en los aceros promueve la formación de bandas ferrita – perlita, y además hace que las inclusiones de sulfuro sean más alargadas, aumentando así la susceptibilidad al ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).

4.1.2.3 Muestra M2

El tamaño de grano encontrado por comparación con los patrones ASTM según la norma ASTM E112 – 96 en la muestra M2 es 6 (ver foto 13); las inclusiones observadas son óxidos globulares (D½T) y sulfuros gruesos (A4H) (ver foto 14) que corresponde al porcentaje de azufre (0.032 %S) encontrado por el análisis químico, y la microestructura observada es perlita en matriz ferrítica, sin presentar bandas. Según Kane ⁽¹⁴⁾, Moore y McIntyre ⁽¹⁷⁾, para que ocurra daño por hidrógeno (ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrogeno, HIC) es necesaria la presencia de bandas de ferrita – perlita, que hace que las inclusiones sean más alargadas; la muestra M2 no presenta bandas de ferrita – perlita por lo tanto los sulfuros son gruesos, disminuyendo la susceptibilidad a daño por hidrógeno (ampollamiento y HIC) en la muestra a pesar de su contenido de azufre (0.032 %S).

Foto 11. Microestructura de la muestra A738 – A



Fotografías tomadas a 100 aumentos.

Foto 12. Inclusiones de la muestra A738 – A

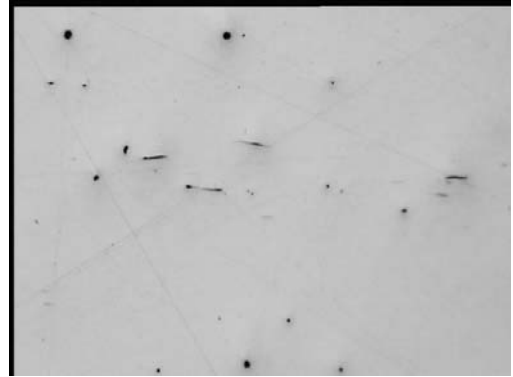
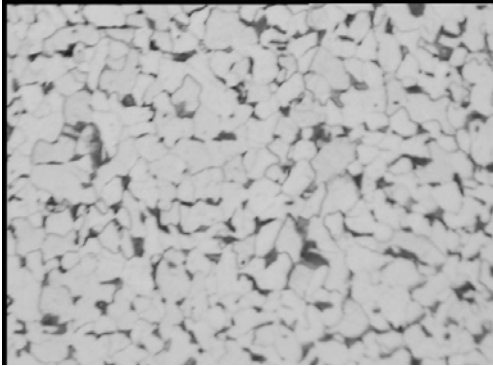


Foto 13. Microestructura de la muestra M2



Fotografías tomadas a 100 aumentos.

Foto 14. Inclusiones de la muestra M2



4.1.3 Resultados del SEM antes del ensayo

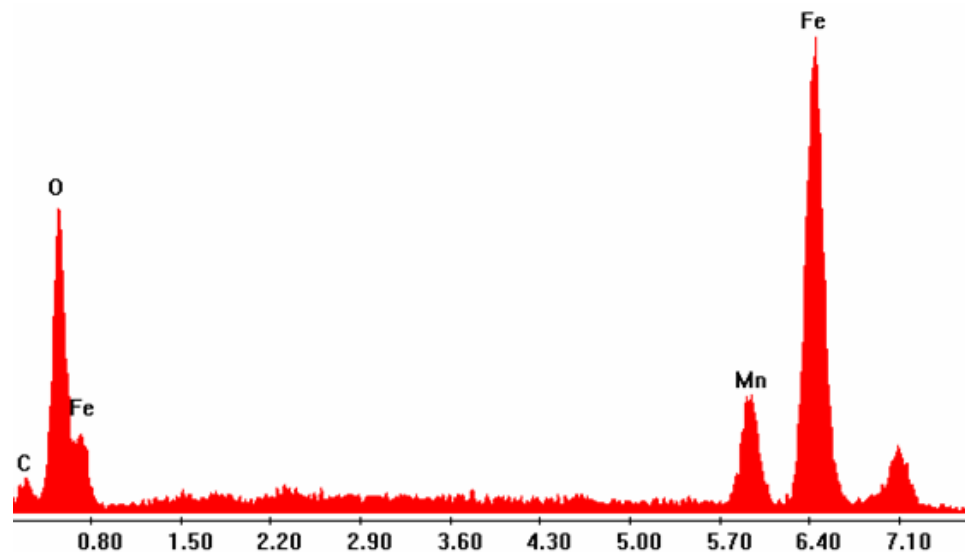
Se realizó el análisis de composición química puntual según procedimiento ICP PTE 007 – 004 por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM – EDX.

4.1.3.1 Muestra A516 grado 70

Al ser realizado el SEM – EDX a la muestra A516 – 70, las inclusiones de óxido encontradas en el análisis metalográfico corresponden a inclusiones de óxido de hierro (ver gráfica 3).

Comparando los valores de energía de unión entre la trampa y el hidrógeno de la tabla 2, las inclusiones de óxido de hierro tiene menor afinidad con el hidrógeno que las inclusiones de sulfuro de manganeso; la muestra A516 – 70 presenta mayor cantidad de inclusiones de óxido de hierro (D2½T) ya que la densidad de inclusiones de sulfuro de manganeso es baja (A½T), por lo cual la susceptibilidad a daño por hidrógeno (ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno, HIC) es baja.

Gráfica 3. Composición química obtenida en una inclusión por microscopía electrónica de barrido a la muestra A516 – 70



4.1.3.2 Muestra A738 grado A

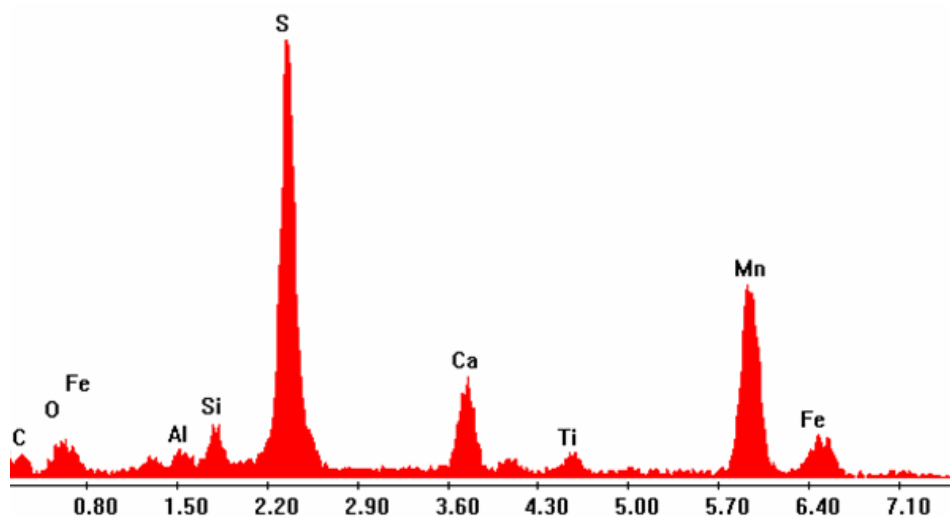
Al ser realizado el SEM – EDX a la muestra A738 – A las inclusiones de óxido y sulfuro encontradas en el análisis metalográfico corresponden a inclusiones de óxido de hierro y sulfuro de manganeso (ver gráfica 4).

Las inclusiones de sulfuro de manganeso tienen mayor afinidad con el hidrógeno que las inclusiones de óxido de hierro, las muestras A738 – A presenta una alta densidad de inclusiones de sulfuro de manganeso delgadas (A4T) a diferencia de

las inclusiones de óxido de hierro (D1T); la alta densidad de inclusiones delgadas de sulfuro de manganeso aumentan la susceptibilidad del acero a daño por hidrógeno (ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno, HIC).

La presencia de picos de Ca, Si y Al son debidos a impurezas que se ubican en las inclusiones por el proceso de pulido metalográfico.

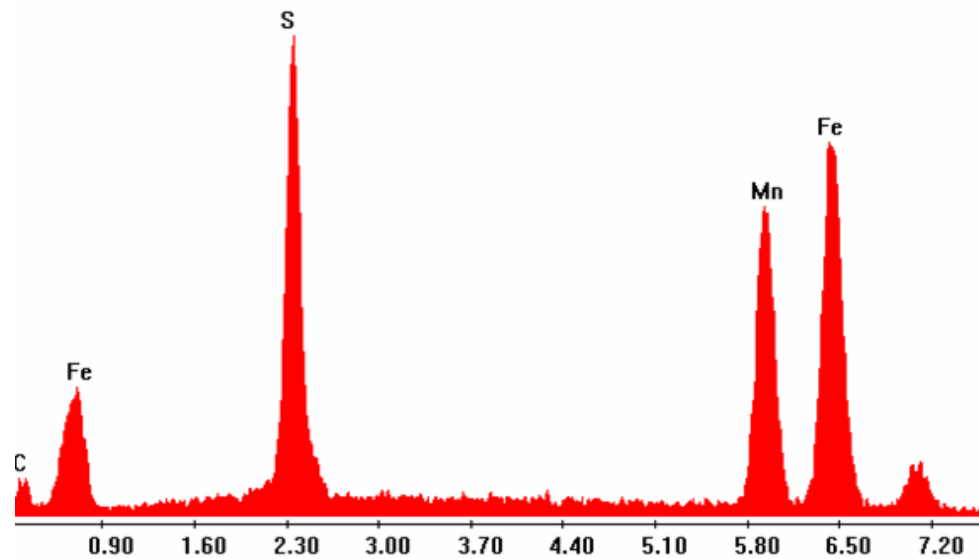
Gráfica 4. Composición química obtenida en una inclusión por microscopía electrónica de barrido a la muestra A738 – A



4.1.3.3 Muestra M2

En el SEM – EDX realizado a la muestra M2 se encontraron inclusiones de sulfuro de manganeso (ver gráfica 5), que corresponden a las inclusiones de sulfuro observadas en el análisis metalográfico (A4H); las inclusiones de sulfuro de manganeso son más gruesas que las presentes en la muestra A738 – A lo cual disminuye la susceptibilidad a daño por hidrógeno (ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno, HIC) de este acero a pesar de la alta densidad de inclusiones.

Gráfica 5. Composición química obtenida en una inclusión por microscopía electrónica de barrido a la muestra M2

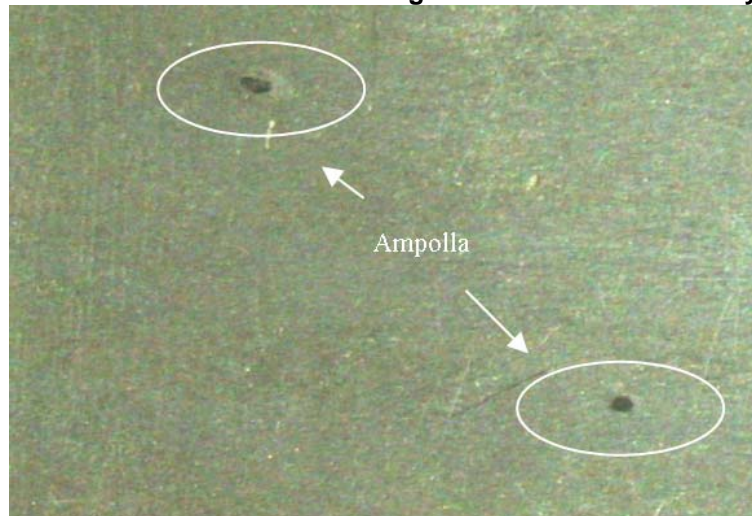


4.2 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DESPUÉS DEL ENSAYO

4.2.1 Inspección visual

En la inspección visual realizada, fueron observadas ampollas superficiales en la muestra A738 – A de todas las pruebas realizadas. Las demás muestras no presentaron daño visible.

Foto 15. Ampollas observadas en el acero A738 grado A al finalizar el ensayo



4.2.2 Resultado del análisis metalográfico después del ensayo

Después de cada ensayo las probetas fueron cortadas, y analizadas las superficies transversales a 100 aumentos, y se tomó un registro de los aspectos más relevantes y característicos presentados por cada muestra después del ensayo. A continuación se muestran los resultados obtenidos por prueba:

4.2.2.1 Prueba A

Para esta prueba se utilizó la solución A. El pH inicial fue 2.70 y el pH final fue 4.08. La duración del ensayo fue de 96 horas a temperatura ambiente, presión atmosférica y concentración de H₂S en la solución fue de 150 ppm.

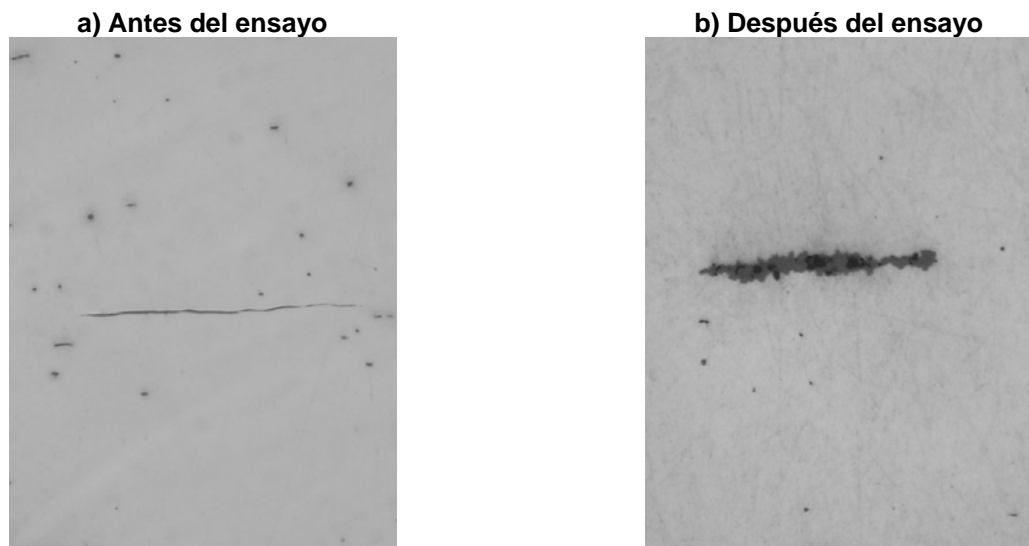
En la foto 16 se observa el inicio de una ampolla en una inclusión de sulfuro ubicada en la parte media del espesor de la probeta, evidenciando la permeación del hidrógeno hasta el centro de la probeta obtenida en la muestra de acero A738 grado A; en las muestras de acero A516 grado 70 y la muestra M2 no se observaron indicaciones relevantes.

4.2.2.2 Prueba B

Para esta prueba se utilizó la solución B. El pH inicial fue 4.74 y el pH final fue 4.85. La duración del ensayo fue de 96 horas a temperatura ambiente, presión atmosférica y la concentración de H₂S en la solución fue de 150 ppm.

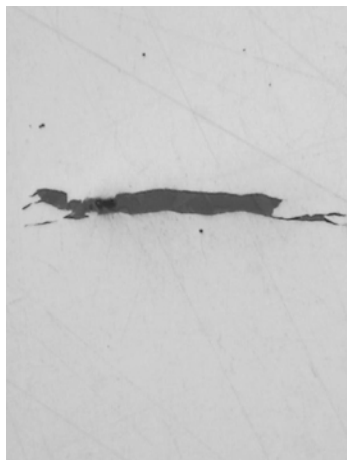
En la foto 17 se observa la formación de una ampolla y el inicio de agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en una inclusión de sulfuro de manganeso de la muestra A738 – A; en la muestra de acero A516 grado 70 y la muestra M2 no se observaron indicaciones relevantes.

Foto 16. Daño en una inclusión de sulfuro de manganeso en la muestra de acero A738 – A en la prueba A



**Fotografías tomadas a 100 aumentos.
Posición: cara 1, centro – centro.**

Foto 17. Daño en una inclusión de sulfuro de manganeso en la muestra de acero A738 – A en la prueba B

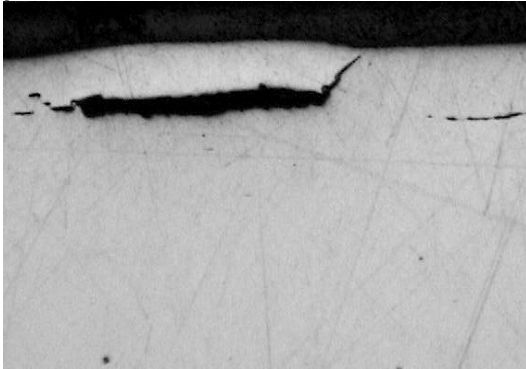


Posición: cara 3, superior – izquierda.

4.2.2.3 Prueba A1

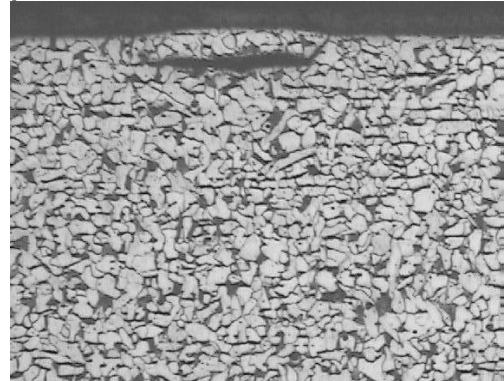
Para esta prueba se utilizó la solución A. El pH inicial fue 2.71 y el pH final fue 4.65. La duración del ensayo fue de 168 horas a temperatura ambiente, presión atmosférica y concentración de H₂S en la solución fue de 150 ppm.

Foto 18. Ampolla en acero A738 – A en la prueba A1



**Posición: cara 2, superior – izquierda.
Fotografías tomadas a 100 aumentos.**

Foto 19. Ampolla en acero A738 – A en la prueba A1, atacada con nital al 2%



Posición: cara 2, superior – izquierda.

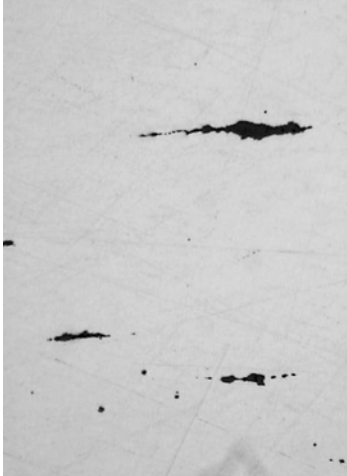
En la foto 18 se observa una ampolla y daño por agrietamiento inducido por hidrógeno en los extremos de la ampolla, en la foto 19 se observa que la ampolla es paralela al sentido de laminación y a la dirección de las inclusiones de sulfuro de manganeso.

De las muestras M2 y A516 grado 70 no hubo registro debido a que no se observó daño aparente.

4.2.2.4 Prueba A2

Para esta prueba se utilizó la solución A. El pH inicial fue 2.70 y el pH final fue 4.61. La duración del ensayo fue de 168 horas a temperatura ambiente, presión atmosférica y concentración de H₂S en la solución de 150 ppm.

Foto 20. Inicio de ampolla en acero A738 – A en la prueba A2



**Fotografía tomada a 100 aumentos.
Posición: cara 1, centro – centro.**

En la foto 20 se observa un crecimiento de la inclusión de sulfuro de manganeso, que es inicio de ampollamiento por el cambio de volumen generado en la recombinación del hidrógeno en la interfase metal base / inclusión.

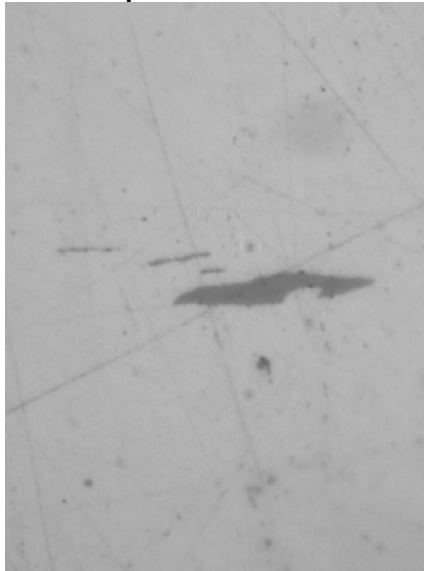
De las muestras M2 y A516 grado 70 no hubo registro debido a que no se observó daño aparente.

4.2.2.5 Prueba B1

Para esta prueba se utilizó la solución B. El pH inicial fue 4.71 y el pH final fue 4.90. La duración del ensayo fue de 168 horas a temperatura ambiente, presión atmosférica y concentración de H₂S en la solución de 150 ppm.

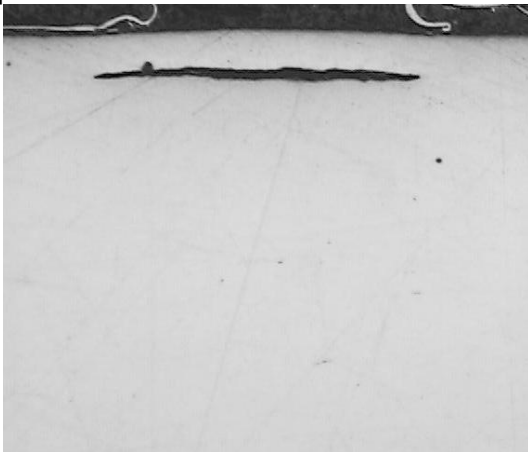
El acero M2 presentó crecimiento de las inclusiones como se puede ver en la foto 21. En la foto 22 y 23 se observa una ampolla paralela al sentido de laminación en la muestra de acero A738 – A.

Foto 21. Inclusión en muestra M2 en la prueba B1



**Fotografía tomada a 100 aumentos.
Posición: cara 1, superior – izquierda.**

Foto 22. Ampolla en acero A738 – A en la prueba B1



**Posición: cara 4, superior – derecha.
Fotografías tomadas a 100 aumentos.**

Foto 23. Ampolla en acero A738 – A en la prueba B1, atacada con nital al 2%



Posición: cara 4, superior – derecha.

4.2.2.6 Prueba B2

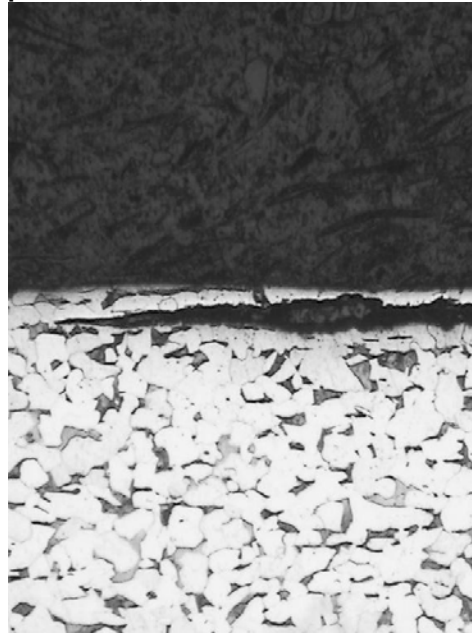
Para esta prueba se utilizó la solución B. El pH inicial fue 4.70 y el pH final fue 4.90. La duración del ensayo fue de 168 horas a temperatura ambiente, presión atmosférica y concentración de H₂S en la solución de 150 ppm.

Foto 24. Ampolla en acero A738 – A en la prueba B2



**Posición: cara 2, superior – centro.
Fotografías tomadas a 100 aumentos.**

Foto 25. Ampolla en acero A738 – A en la prueba B2, atacada con nital al 2%



Posición cara 2, superior – centro.

En la foto 24 se observa una ampolla y daño por agrietamiento inducido por hidrógeno en los extremos de la ampolla. En la foto 25 se observa que la ampolla es paralela al sentido de laminación y a la dirección de las inclusiones de sulfuro de manganeso.

De las muestras M2 y A516 grado 70 no hubo registro debido a que no se observó daño aparente.

4.2.3 RESULTADOS DEL SEM – EDX DESPUÉS DEL ENSAYO

El SEM – EDX se realizó a las muestras A738 – A las cuales presentaron ampollamiento superficial, los resultados obtenidos pueden ser observados en la gráfica 6.

Gráfica 6. Composición química obtenida en una ampolla por microscopía electrónica de barrido a la muestra A738 – A

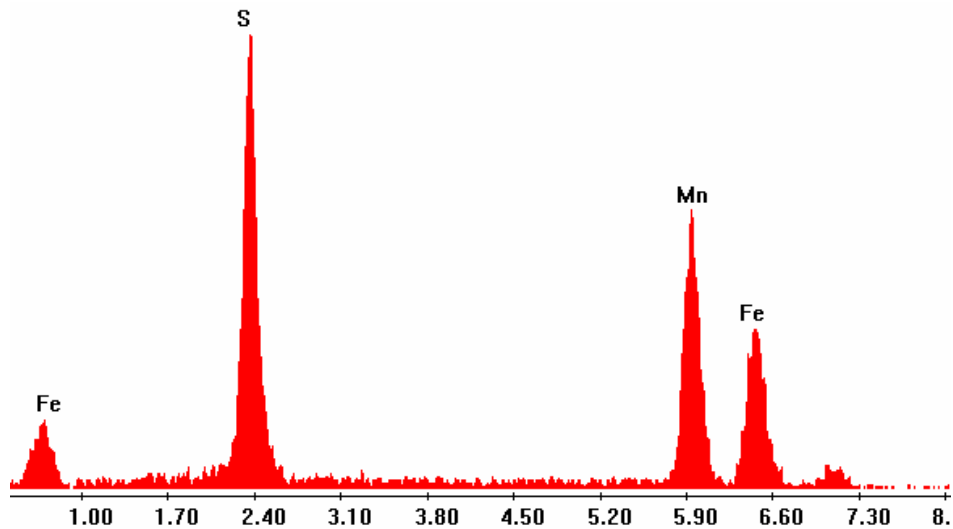
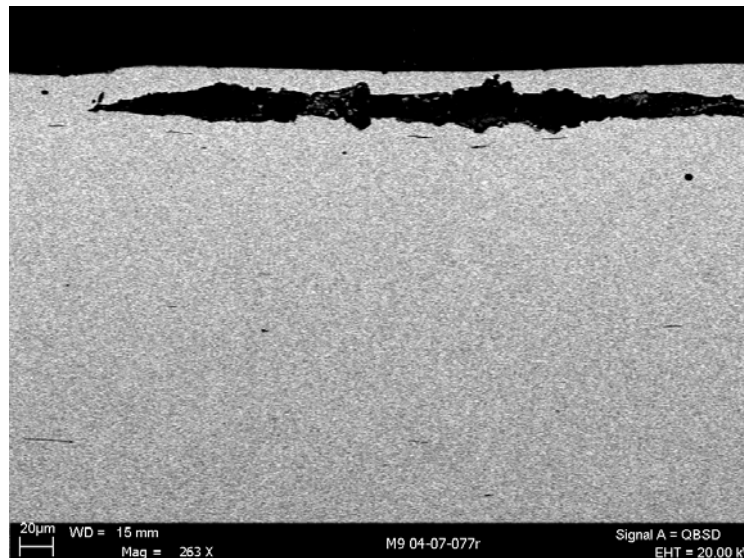


Foto 26. Ampolla evaluada en el SEM



De la gráfica anterior puede verse que la ampolla mostrada en la foto 25 se inició en una inclusión de sulfuro de manganeso, lo cual coincide con lo expuesto por Elboujdaini ⁽¹²⁾ (ver tabla 2), ya que las inclusiones de sulfuro de manganeso son sitios con mayor afinidad con el hidrógeno.

De acuerdo a los resultados obtenidos antes y después de los ensayos, y según Moore y McIntyre⁽¹⁷⁾, es más frecuente encontrar ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en aceros que han sido laminados ya que tendrían microestructura con bandas de ferrita – perlita y por ello inclusiones de sulfuro más alargadas; aceros con la microestructura similar a la muestra A516 grado 70 no presentan ampollamiento ni HIC por su bajo contenido de azufre a pesar de presentar bandas de ferrita – perlita muy notorias (ver foto 9 y tabla 5), caso contrario en aceros con las características de la muestra M2 el cual presenta alto contenido de azufre, pero por no tener bandas ferrita - perlita presenta baja susceptibilidad a daño (ampollamiento y HIC) (ver foto 13 y tabla 5).

La muestra de acero A738 grado A combina la presencia de bandas ferrita - perlita (ver foto 11) con un alto porcentaje de azufre (ver tabla 5), lo cual ha llevado que a las condiciones del ensayo se haya producido ampollamiento y HIC. Esto concuerda con lo expuesto por Kane⁽¹⁴⁾, Moore y McIntyre⁽¹⁷⁾.

De acuerdo con Elboudjaini⁽¹²⁾, el incremento de los elementos aleantes Cr+Ni+Mo disminuye la difusividad y la velocidad de permeación del hidrógeno dentro del acero, por ende se incrementa la susceptibilidad al ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) debido al mayor tiempo de residencia del hidrógeno dentro del acero. Lo anterior puede dar otra posible explicación por lo cual la muestra de acero A516 grado 70 no presentó ampollamiento y la ocurrencia de HIC fue casi nulo, a pesar de presentar bandas de ferrita – perlita (ver gráfica 1).

4.3 CÁLCULOS DE CSR (PORCENTAJE SENSIBLE DE AGRIETAMIENTO), CLR (PORCENTAJE DE LAS LONGITUDES DE LAS GRIETAS) Y CTR (PORCENTAJE DEL ESPESOR DE LAS GRIETAS)

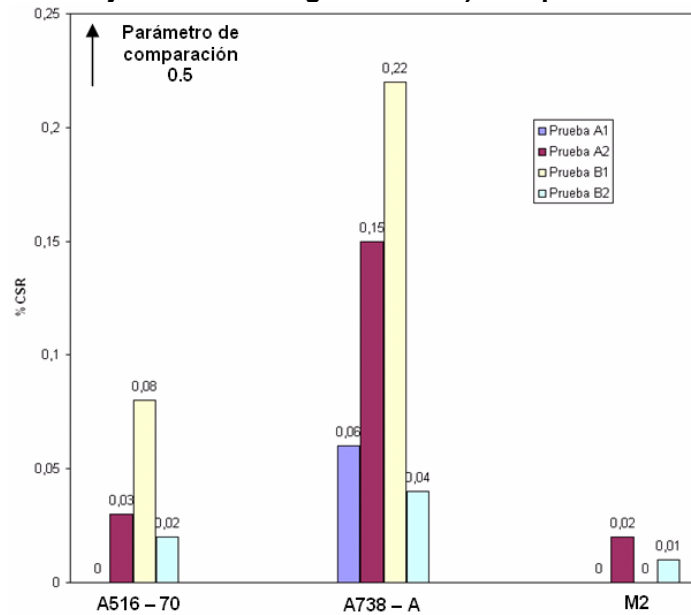
De los valores calculados de CSR (porcentaje sensible de agrietamiento), CLR (porcentaje de las longitudes de las grietas) y CTR (porcentaje del espesor de las grietas), se observa que el acero que presenta los menores porcentajes de daño (ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno, HIC) es el correspondiente a M2, y que el acero que presenta los más altos porcentajes es el A738 grado A; este acero a pesar de ser el que presenta los valores más altos de CSR en el rango de pH de las pruebas (pH 2.71 – 4.90) no sobrepasa el porcentaje máximo permisible (ver tabla 6 y gráfica 7). Los parámetros de comparación varían según el tipo de empresa y exigencias de aplicación, para este caso los parámetros usados son proporcionados por documentación de ECOPETROL – ICP. En la construcción de las gráficas de CSR, CTR y CLR no se presentan los datos de las pruebas A y B, ya que éstas fueron realizadas con el fin de aplicar la norma para poder establecer que acero presentaba daño; las pruebas realizadas a 168 h buscan hacer más evidente el daño obtenido, no hubo variaciones muy notorias en los resultados obtenidos para los dos tiempos de prueba. En el anexo B son mostrados los cálculos de todas las muestras analizadas.

El acero A738 grado A en el rango de pH de las pruebas (pH 2.71 – 4.90) presentó valores de CLR por encima del máximo permisible, lo cual indica que este acero tiene un gran número de inclusiones de sulfuro alargadas, provocando que el material tenga alta susceptibilidad al ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) bajo las condiciones del ensayo (ver gráfica 8).

Tabla 6. Criterios de aceptación usando CSR, CLR y CTR

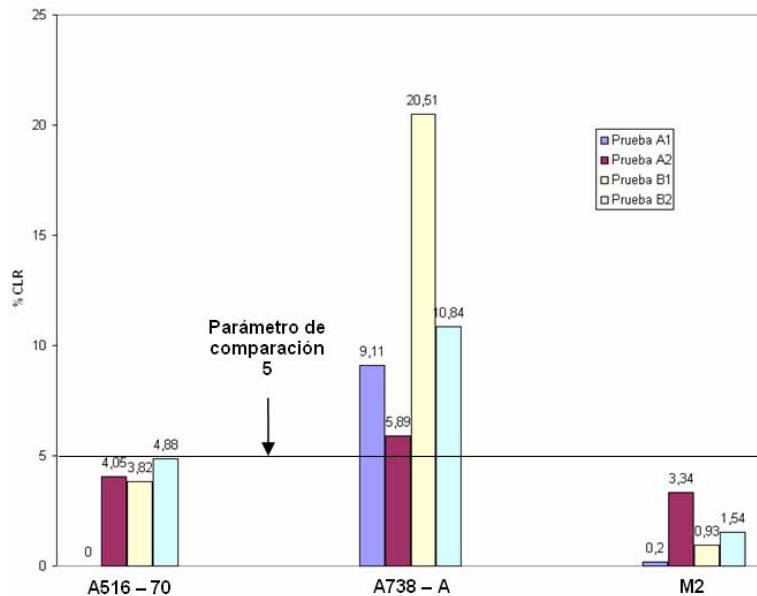
%Máximo promedio		
CLR = 5	CTR = 1.5	CSR = 0.5

Gráfica 7. %CSR (Porcentaje sensible de agrietamiento) vs Tipo de Material

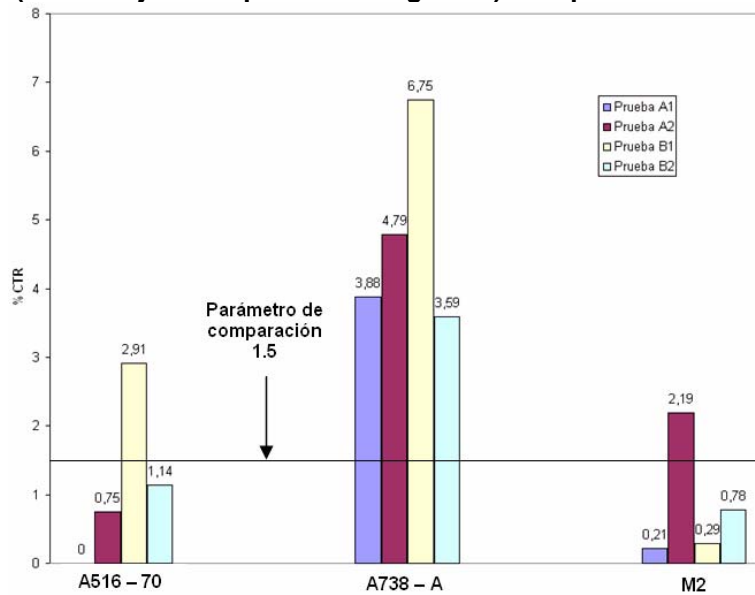


A pesar que el acero A738 grado A posee los valores más altos de CTR en el rango de pH de las pruebas (pH 2.71 – 4.90) y estos valores superan los permitidos (ver gráfica 4), es aún más importante el cálculo de CLR que se ha convertido en el parámetro de control durante la fabricación del acero.

Gráfica 8. %CLR (Porcentaje de las longitudes de las grietas) vs Tipo de Material



Gráfica 9. %CTR (Porcentaje del espesor de las grietas) vs Tipo de Material



En las gráficas 7, 8 y 9 se puede observar que en el rango de pH 4.70 – 4.90 (solución NACE TM0284 – 2003 tipo B) los valores de CSR (porcentaje sensible de agrietamiento), CLR (porcentaje de las longitudes de las grietas) y CTR (porcentaje del espesor de las grietas) para los aceros A516 grado 70 y A738 grado A son más altos que para el rango de pH 2.71 – 4.65 (solución NACE TM0284 – 2003 tipo A); el material M2 tiene valores más altos de CSR, CLR y CTR en el rango de pH 2.71 – 4.65. Lo anterior hace pensar que la solución NACE Standard TM0284 tipo B brinda mejores condiciones para la evaluación de ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) por su estabilidad en el pH en comparación a la solución NACE Standard TM0284 tipo A.

4.4 RESUMEN DE RESULTADOS

Tabla 7. Resumen de resultados

Muestra	Composición Química					Inclusiones			Bandas ferrita – perlita	HIB	HIC	Solución A			Solución B		
	C	S	Mn	Cu	Cr+Mo+Ni	Tipo Oxido	Tipo Sulfuro	CLR				CTR	CSR	CLR	CTR	CSR	
A516 – 70	0.163	0.002	1.15	0.010	0.046	D2½T	A½T	SI	NO	NO	NS	NS	NS	NS	NS	NS	
A738 – A	0.174	0.015	0.474	0.093	0.203	D1T	A4T	SI	SI	SI	S	S	NS	S	S	NS	
M2	0.138	0.032	0.594	0.288	0.372	D½T	A4H	NO	NO	NO	NS	NS	NS	NS	NS	NS	

NS: No susceptible

S: Susceptible

CLR: Porcentaje de las Longitudes de las Grietas

CTR: Porcentaje del Espesor de las Grietas

CSR: Porcentaje Sensible de Agrietamiento

HIB: Ampollamiento Inducido por Hidrógeno

HIC: Agrietamiento Inducido por Hidrógeno

D#T, D#H, A#T, A#H:

D, Inclusiones tipo oxido

A, Inclusiones tipo sulfuro

#, Densidad de inclusiones

T, Inclusiones delgadas

H, Inclusiones gruesas

Según los datos obtenidos los factores predominantes para la ocurrencia de ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno para las pruebas realizadas fueron las inclusiones de sulfuro de manganeso delgadas y presentar bandas de ferrita – perlita; tan importante como el contenido de azufre fue la presencia de bandas de ferrita – perlita que se encontraron distribuidas en todo el espesor de la probeta, y esto es evidenciado en el acero M2 que a pesar de tener un mayor porcentaje de azufre no presentó daño en comparación con los otros aceros.

Otro posible factor que influyó en la no ocurrencia de daño por hidrógeno (ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno, HIC) en el acero M2 pudo haber sido un contenido de cobre superior a 0.25%, ésto está en concordancia con lo expuesto por Elboudjaini⁽¹²⁾.

Contrario a lo propuesto por Elboujdaini⁽¹²⁾, se observó que las muestras de M2 no presentaron ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) a pesar de tener el mayor porcentaje de elementos aleantes de los aceros ensayados. Esto puede ser explicado debido a la ausencia de bandas de ferrita – perlita y un contenido de cobre en un rango de (0.25 – 050) que disminuye la permeación de hidrógeno, acorde con lo expuesto por Kane⁽¹⁴⁾, Moore y McIntyre⁽¹⁷⁾.

De los datos obtenidos de CSR (porcentaje sensible de agrietamiento), CLR (porcentaje de las longitudes de las grietas) y CTR (porcentaje del espesor de las grietas), el acero menos susceptible a daños por hidrógeno (ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno, HIC) en este estudio es el correspondiente a las características de la muestra M2.

5. CONCLUSIONES

- Las muestras de acero correspondientes a las características de M2 (0.032 %S, no hay presencia de bandas ferrita – perlita, 0.288 %Cu y 0.372 %Cr+Ni+Mo) y A516 – 70 (0.002 %S, presencia de bandas ferrita – perlita, 0.010 %Cu y 0.046 %Cr+Ni+Mo) no presentaron ampollamiento ni agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) a las condiciones de ensayo (150 ppm H₂S, pH (2.70 – 4.90), presión atmosférica y 25 °C).
- La muestra de acero correspondiente a las características de A738 – A (0.015 %S, presencia de bandas ferrita – perlita, 0.093 %Cu y 0.203 %Cr+Ni+Mo) presentó ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) a las condiciones de ensayo (150 ppm H₂S, pH (2.70 – 4.90), presión atmosférica y 25 °C).
- De las muestras ensayados, el acero correspondiente a la designación ASTM A516 grado 70 fue menos susceptible al ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en el rango de pH 2.70 – 4.90 a concentraciones menores a 150 ppm de H₂S.
- En el presente trabajo de investigación se encontró que el contenido de azufre en el acero no es el único parámetro que determina la susceptibilidad a ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC); el análisis realizado a las muestras de ensayo reveló que además del contenido de azufre en el acero es necesaria una microestructura con bandas de ferrita – perlita, debido a que las inclusiones de sulfuro de manganeso en este tipo de microestructura se presentan de forma más delgada y fina, siendo éstas excelentes trampas de hidrógeno.

- Se constató que las inclusiones de sulfuro de manganeso fueron sitios preferentes para la iniciación de ampollamiento por hidrógeno, lo que está de acuerdo con lo propuesto por Kane ⁽¹⁴⁾, Moore y McIntyre ⁽¹⁷⁾.

6. RECOMENDACIONES

Con el fin de continuar la experimentación en el tema se recomienda:

- Evaluar la influencia que tiene las bandas de ferrita – perlita sobre la ocurrencia de ampollas y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).
- Realizar pruebas utilizando recubrimientos que puedan mitigar la ocurrencia de ampollas y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).
- Llevar a cabo ensayos a diferentes rangos de pH y concentración de H₂S, con el fin de poder establecer el rango de mayor susceptibilidad de cada acero ensayado.
- Evaluar la influencia del tamaño de grano sobre la ocurrencia de ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).
- Evaluar la influencia del contenido de cobre en el acero sobre la ocurrencia de ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).

BIBLIOGRAFÍA

1. API 581. Risk – Based Inspection Base Resource Document. USA, 2000.
2. API RP 571. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment In The Refining Industry. USA, 2003.
3. ASTM A285/A285M – 03. Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, Low – and Intermediate – Tensile Strength. USA, 2003.
4. ASTM E112-88. Standard Test Method for Determining Average Grain Size. USA, 1988.
5. ASTM E3-01. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. USA, 2001.
6. ASTM E45-87. Standard Practice for Determination the inclusion content of steel. USA, 1987.
7. ASTM G1-03. Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. USA, 2003.
8. BURK, J.D. Hydrogen Induced Cracking in surface production systems mechanics, inspection, repair and prevention. SP&Facilities. Vol 11. Feb 1996. pp 49-53.

9. CASARETT AND DOULL's Toxicology: The Basic Science of Poisons. 6th edition. Curtis D. Klaassen. Mc Graw Hill, 2001. ISBN 0 – 07 – 134721 – 6. USA, 2001.
10. CAYARD, M. S. and KANE, R.D. SOHIC resistance of C-Mn plate steels used in refinery service. Corrosion 99. Paper 433. 1999.
11. CUMMINGS, A. and VEATCH, F. Corrosion and corrosion control methods in amine systems containing H₂S. Corrosion 97. Paper 341. 1997.
12. ELBOUJDANI, M. Effects of metallurgical parameters and non – metallic inclusions on behaviour for oil and gas industry steels on hydrogen induced cracking. Corrosion 2003, paper 03528, 2003.
13. IKEDA, A. NAKAMURA, A. and KUSHIDA, J. Evaluation Method of HIC Susceptibilities of Steels for Pipelines and Pressure Vessel. Osaka, Japan. 1990. PRAGER, Martin. Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel Service. Ed. The Materials Properties Council Inc. USA. 1993.
14. KANE, R. D. An Exploratory Examination of the effect of SOHIC Damage on the Fracture Resistance of Carbon Steels. Corrosion 2000, paper 1101, 2000.
15. KANE, R. D. New test specimen and methodology for evaluation of steels form resistance to SOHIC. Corrosion 97, paper 51, 1997.
16. KANE, R. D. Review of Hydrogen Induced Cracking of Steels in wet H₂S Refinery Service.

17. MOORE, E. and McINTYRE, D. R. Common misconceptions about Hydrogen Induced Cracking. Material Performance. Oct 1998 Vol 10. pp 77-81.
18. NACE RP0296 Standard recommended practice, Guidelines for detection, repair, and mitigation of cracking of existing petroleum refinery pressure vessels in wet H₂S environments. Houston, 2000.
19. NACE RP0472 Standard recommended practice. Methods and controls to prevent in services environmental cracking of carbon steel weldments in corrosive petroleum refining environments. Houston, 2000.
20. NACE TM0284 Standard test method, Evaluation of pipeline and vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking. Houston, 2003.
21. OLSON, K. poisoning and Drug Overdose, Appleton & Lange, Stamford, Connecticut, 1999. ISBN 0 – 8385 – 0260 – 1. USA.
22. Página Web. www.astm.com
23. Página Web. www.nace.com
24. PROBERBIO, E. and LETO, E. Survey in HIC occurrence in a Petroleum Refinery. Material Performance. Dec 2001. Vol 12. pp 51.
25. TIMMINS, P.F. Solutions to Hydrogen Attack in Steels. USA: ASM, 1997. 177p.
26. UHLIG, Herbert. Corrosión y control de corrosión. España, ediciones Urmo, 1990.

27.VARGAS, Fabio. Estudio del comportamiento de recubrimientos termorociados expuestos a ambientes hidrogenados. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2003.

ANEXOS

Anexo A. Consideraciones de seguridad para el manejo de H₂S en ensayos de susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)

En la tabla A – 1 se muestran la toxicidad del ácido sulfhídrico (H₂S) para el hombre.

El ácido sulfhídrico es un gas altamente tóxico, inflamable, incoloro que es más pesado que el aire. Es producido naturalmente por materia orgánica en descomposición y también es un subproducto de varios procesos industriales. Se encuentran niveles peligrosos en refinerías de petróleo, curtiembres, minas, producción de disulfuro de carbono, manufactura de pulpa de papel, aguas termales, fabricación de cañas de pescar, emanaciones de asfalto caliente, estancamiento de aguas negras, siderúrgicas, estiércol, comúnmente llamado “gas de los pantanos”. Llamado también sulfuro de hidrógeno, gas sulfhídrico o H₂S.

Los principales peligros y riesgo que se encuentran con el ácido sulfhídrico son: riesgo de incendio, explosión y envenenamiento; el agente de extinción indicado para incendios dióxido de carbono y polvo químico.

El valor límite superior permisible para una exposición laboral al ácido sulfhídrico según la ACGIH (American Conference Governmental Industrial Hygienist) es de 10 ppm (14 mg/m³) para 8 horas de trabajo y para una exposición de 15 minutos (STEL), puede ser de 15 ppm (21 mg/m³).

Los medios de monitoreo y diagnóstico utilizados, se basa en la historia clínica y la historia se caracteriza por irritación y rápida asfixia celular con colapso repentino,

la víctima o los acompañantes pueden describir el olor clásico del aire, en ese momento. Las monedas o joyas de plata de la víctima pueden encontrarse ennegrecidas. No es posible tomar mediciones de niveles de ácido en sangre, y tampoco es útil, hacer mediciones de sulfohemoglobina.

Las emergencias y medidas de soporte en caso de intoxicación aguda se deben manejar de las siguientes maneras: los rescatistas deben utilizar equipos de soporte respiratorio para sacar a la víctima, se debe mantener la vía aérea libre y de asistencia respiratoria de ser necesario, administre oxígeno húmedo a alto flujo. Trate el coma, las convulsiones y la hipotensión si ocurren. Las drogas o antídotos que deben usarse teóricamente es la administración de nitritos para producir metahemoglobina puede promover la conversión de los iones de sulfuro a sulfohemoglobina, la cual es menos tóxica. Sin embargo la evidencia de la eficacia de los nitritos es limitada y ello puede causar hipotensión y empeorar la deficiencia de oxígeno a los tejidos. La cámara de oxígeno hiperbárica, es otro tratamiento que también se usa, este manejo tiene resultados variables y evidencia limitada, además en pocos lugares tienen cámara hiperbárica.

Para el tratamiento de intoxicación crónica, primero se debe visitar el puesto de trabajo o vivienda, según el caso, de la persona que se está viendo afectada y según los resultados de esta visita, debe mejorarse las condiciones laborales o proteger con elementos de protección personal; siempre se debe procurar ambientes bien ventilados tanto en vivienda como en lugares de trabajo. Se deben manejar las complicaciones como las manifestaciones irritativas de piel y mucosas, con agentes emolientes o humectantes. Se debe tener como norma, luego de su utilización: Baño diario y cambio de ropa.

Tabla A – 1. Toxicidad del H₂S para el hombre

ppm	0 – 2 Minutos	2 – 15 Minutos	15 – 30 Minutos	30 Minutos a 1 hora	1 – 4 Horas	4 – 8 Horas	8 – 48 Horas
20 – 100				Conjuntivitis, obstrucción y irritación de las vías respiratorias	Se agravan los síntomas, fatiga, dolor de cabeza	Se agravan los síntomas	
100 – 150		Tos, irritación y dolor en ojos	Alteración respiratoria	Garganta irritada	Salivación y expulsión de mucosa, dolor repentino de ojos, Tos	Incremento en los síntomas	Muerte
150 – 200		Perdida del sentido del olfato	Garganta y ojos irritados	Garganta y ojos irritados	Visión borrosa, decaimiento	Muerte	
200 – 350	Irritación de ojos, perdida del olfato	Irritación de ojos	Secreción dolorosa de lagrimas, fatiga	Decaimiento, flujo nasal, dificultad respiratoria, dolor de ojos, dificultad respiratoria	Sofoco, veneno en la sangre, muerte		
350 – 450	Perdida del sentido del olfato	Irritación de ojos, mareo	Dificultad respiratoria, tos, irritación de ojos, fatiga, nauseas	Muerte			
450 – 700	Alteración respiratoria, irritación de ojos, desmayo, perdida de la conciencia	Tos, desmayo, perdida de la conciencia	Aumento del pulso cardiaco, muerte				
Mas de 700	Desmayo, perdida de la conciencia, muerte						

Consideraciones de seguridad según norma NACE Standard TM0284 – 2003 para la realización de los ensayos con H₂S

El H₂S es tal vez responsable de más accidentes industriales por envenenamiento que cualquier otra sustancia química. Un buen número de estos accidentes han sido fatales. El H₂S debe ser manipulado con precaución y su uso en cualquier experimento debe ser planeado cuidadosamente. *The Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) admite una concentración máxima permisible de H₂S en el aire de 20 ppm durante una jornada de trabajo de 8 horas, un nivel muy por debajo del nivel detectable por el olfato. Sin embargo los nervios olfativos pueden llegar a ser anulados después de ser expuestos a H₂S por tiempos de 2 a 15 minutos, dependiendo de la concentración; además la concentración no es completamente detectable por los sistemas de alarma.

En resumen las siguientes son algunas de las reacciones fisiológicas del ser humano a varias concentraciones de H₂S. Exposiciones en el rango de 150 a 200 ppm por periodos prolongados puede causar edema en los pulmones. Nauseas dolor estomacal, gases, tos, dolor de cabeza y mareos son síntomas de intoxicación en este rango de concentración. Complicaciones pulmonares tales como neumonía son fuertes posibilidades de tal exposición subaguda. A 500 ppm la pérdida de la conciencia puede ocurrir en menos de 15 minutos y la muerte a los 30 minutos. A concentraciones por encima de las 1000 ppm una simple inhalación puede resultar en una pérdida instantánea de la conciencia, completa falla respiratoria, detención del ritmo cardiaco y muerte.

Riesgos de incendio y explosión

El H₂S es un gas inflamable. Su explosión limita la cantidad de aire a un rango de 4 a 46%.

Procedimientos de seguridad recomendados durante el ensayo

Todos los ensayos deberán ser ejecutados dentro de una campana extractora con adecuada ventilación para extraer todo el H₂S. Un 10 % de NaOH absorbente para el gas efluente debe ser usada para minimizar la cantidad de H₂S evacuado. Esta solución cáustica necesita reposición periódica, para evitar la saturación de H₂S.

Debido a que frecuentemente la presión de trabajo se eleva según los productos de corrosión se deberá tener especial cuidado con los reguladores de presión. Los cilindros de gas deberán estar bien asegurados para evitar que se caigan y se rompan las válvulas de salida. Debido a que el H₂S esta en forma líquida en los cilindros, los indicadores de alta presión deberán ser chequeados frecuentemente. Los cilindros deberán ser reemplazados cuando su presión de gas sea de 0.5 a 0.7 MPa (75 a 100 psig) debido a que el regulador de control puede llegar a ser errático.

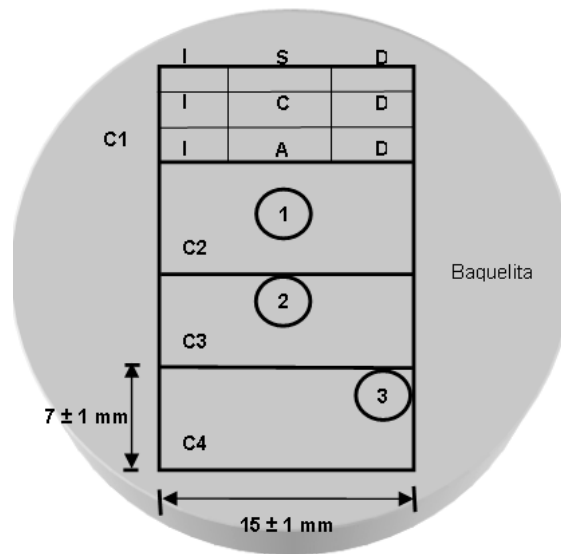
Si ocurre un accidente el H₂S en exceso debe ser ventilado tan rápidamente y de forma segura, y el fabricante debe ser notificado de manera que el cilindro reciba especial atención.

Anexo B. Cálculos individuales y promedios de CSR, CLR, CTR

Convenciones para el manejo de las tablas

- Ubicación de las caras de análisis y convenciones para ubicación de los daños.

Figura B – 1. Convenciones para la ubicación de los daños en las caras de análisis



I: Izquierda; S: Superior; D: Derecha; C: centro; A: Abajo; C1: Cara 1; C2: Cara 2; C3: Cara 3; C4: Cara 4.

Ejemplo: Si se tienen las siguiente coordenada

1. C2 CC: Quiere decir que se ubica en la cara 2, en la parte central de la cara (ver punto 1 de la grafica 13)
2. C3 SC: Quiere decir que el daño esta ubicado en la cara 3, en la parte superior centro (ver punto 2 de la grafica 13)
3. C4 SD: El daño es ubicado en la cara 4, en la parte superior derecha (ver punto 3 en la grafica 13)

Formulas y convenciones para realizar los calculados de CSR (porcentaje sensible de agrietamiento), CLR (porcentaje de las longitudes de las grietas) y CTR (porcentaje del espesor de las grietas)

Estos cálculos deben hacerse de modo individual para cada probeta y el promedio para cada tipo de material o ambiente utilizado.

Porcentaje sensible de agrietamiento, $CSR = ((\Sigma(a * b)) / (W * T)) * 100\%$

Porcentaje de las longitudes de las grietas, $CLR = ((\Sigma a) / W) * 100\%$

Porcentaje del espesor de las grietas, $CTR = ((\Sigma b) / T) * 100\%$

Donde: a = Longitud de la grieta

b = Espesor de la grieta

W = Ancho de la sección analizada

T = Espesor del espécimen de prueba

Figura B – 2. Especimen de prueba y dimensiones de las grietas utilizadas para calcular CSR, CLR y CTR

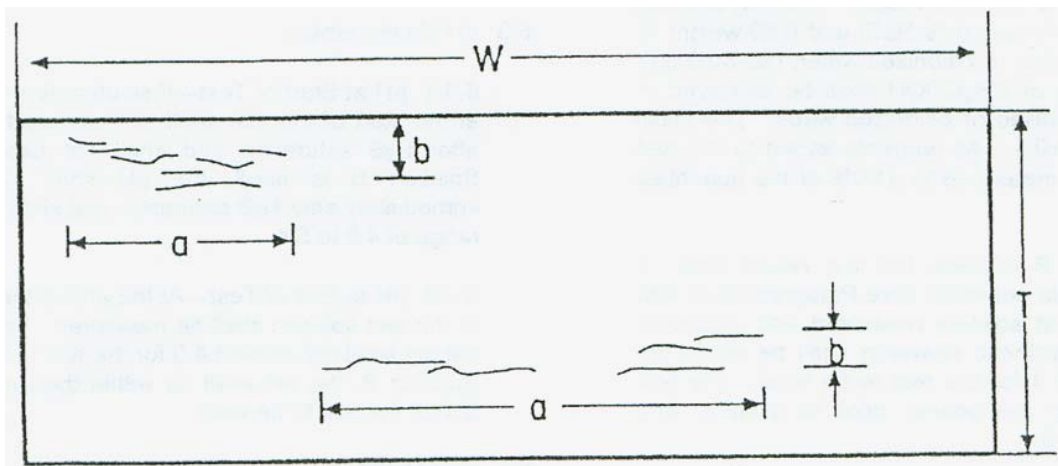


Tabla B – 1. Resultados de CSR, CLR y CTR de la prueba A y B

Prueba A		Solución A				
Duración :	96 horas	pH Inicial :	2,7			
Área Expuesta :	Total	pH Final :	4,08			
M2	a	b	Ubicación	CSR	CLR	CTR
Valor W(µm) 14950	10	10	C2 CC	0,00028749	0,2006689	0,28653295
	20	10	C4 SC			
Valor T(µm) 6980						
A516 - 70	NO SE PRESENTARON REGISTROS					
A738 - A	110	30	C1 CI	0,01858095	5,32703978	1,62962963
Valor W(µm) 14830	80	10	C4 CC			
	150	20	C2 SI			
Valor T(µm) 6750	200	20	C2 SC			
	250	30	C3 AI			
Prueba B		Solución :	B			
Duración :	96 horas	pH Inicial :	4,74			
Área Expuesta :	Total	pH Final :	4,85			
M2	a	b	Ubicación	CSR	CLR	CTR
Valor W(µm) 15080	110	10	C1 SD	0,00306207	1,52519894	0,57720058
	30	10	C2 SI			
Valor T(µm) 6930	90	20	C2 SD			
A516 – 70	150	70	C2 CC	0,01210337	1,68236878	1,29496403
Valor W(µm) 14860	100	20	C3 CD			
Valor T(µm) 6950						
A738 – A	180	20	C2 CC	0,03780256	10,3471295	1,58501441
Valor W(µm) 14980	300	20	C3 CD			
	700	30	C3 SD			
Valor T(µm) 6940	250	30	C4 SI			
	120	10	C2 CD			

Tabla B – 2. Resultados individuales y promedios de CSR, CLR y CTR de la prueba A1

Prueba A1	Pulido N°1	solución A							
Duración :	168 horas	pH Inicial :	2,71						
Área Expuesta :	Total	pH Final :	4,65						
							Promedio		
	A	b	Ubicación	CSR	CLR	CTR	CSR	CLR	CTR
M2	10	10	C3 SC	0,000572643	0,4048583	0,424328147	0,000286321	0,20242915	0,212164074
	30	10	C4 SC						
Valor W(μm) 14820	20	10	C4 SI						
Valor T(μm) 7070									
A516 – 70	NO SE PRESENTARON REGISTROS								
A738 – A	160	100	C1 SD	0,029799875	6,3222298	2,739726027	0,060427525	9,10944935	3,881278539
	150	10	C1 CD						
Valor W(μm) 14710	70	20	C4 SD						
	90	20	C4 SI						
Valor T(μm) 6570	110	10	C2 SI						
	350	20	C2 SI						
Prueba A1	Pulido N°2								
	A	b	Ubicación	CSR	CLR	CTR			
M2	NO SE PRESENTARON REGISTROS								
A516 – 70	NO SE PRESENTARON REGISTROS								
A738 – A	100	30	C1 SD	0,091055174	11,896669	5,02283105			
	350	50	C1 CI						
Valor W(μm) 14710	100	30	C1 CI						
	200	20	C1 AI						
Valor T(μm) 6570	500	80	C2 SI						
	150	30	C3 SI						
	200	50	C3 CC						
	150	40	C3 AI						

Tabla B – 3. Resultados individuales y promedios de CSR, CLR y CTR de la prueba A2

Prueba A2	Pulido Nº 1	solución A								
		Duración :	168 horas	pH Inicial :	2,7					
Área Expuesta:	Total	pH Final :	4,61							
							Promedio			
	A	b	Ubicación	CSR	CLR	CTR	CSR	CLR	CTR	
M2	NO SE PRESENTARON REGISTROS						0,02470697	3,344827586	2,186177715	
A516 – 70	700	50	C1 CC	0,035277742	4,720161834	0,747384155	0,030238064	4,045853001	0,747384155	
Valor W(µm) 14830										
Valor T(µm) 6690										
A738 – A	200	50	C1 CC	0,267960308	5,547850208	6,955177743	0,146681472	5,894590846	4,791344668	
Valor W(µm) 14420	600	400	C2 CD							
Valor T(µm) 6470										
Prueba A2	Pulido Nº 2	A	b	Ubicación	CSR	CLR	CTR			
M2		150	40	C4 SD	0,049413939	6,689655172	4,37235543			
		170	40	C4 CC						
Valor W(µm) 14500		150	100	C3 CI						
		100	30	C3 CI						
Valor T(µm) 7090		100	50	C3 CI						
		300	50	C3 CI						
A516 - 70	500	50	C1 SC	0,025198387	3,371544167	0,747384155				
Valor W(µm) 14830										
Valor T(µm) 6690										
A738 - A	180	40	C1 CC	0,025402637	6,241331484	2,627511592				
Valor W(µm) 14420	120	30	C2 CC							
	140	30	C2 CC							
Valor T(µm) 6470	100	20	C3 AC							
	50	10	C3 SI							
	180	20	C3 SI							

Tabla B – 4. Resultados individuales y promedios de CSR, CLR y CTR de la prueba B1

Prueba B1	Pulido Nº1	solución B							
		Duración :	pH Inicial :						
Área Expuesta :	Total	pH Final :							
				Promedios					
	A	b	Ubicación	CSR	CLR	CTR	CSR	CLR	CTR
M2	160	10	C1 AD	0,003001517	1,867911941	0,580551524	0,001500759	0,933955971	0,290275762
Valor W(µm) 14990	30	20	C1 SI						
Valor T(µm) 6890	90	10	C4 CD						
A516 - 70									
	400	150	C1 CI	0,150819236	7,634628494	5,822416303	0,075409618	3,817314247	2,911208151
Valor W(µm) 14670	320	100	C2 CC						
	400	150	C2 AC						
Valor T(µm) 6870									
A738 – A									
	200	20	C1 SC	0,327671335	17,00960219	7,863501484	0,222704571	20,50754458	6,75074184
	200	50	C1 AC						
Valor W(µm) 14580	150	50	C2 SC						
	200	30	C3 CC						
Valor T(µm) 6740	180	50	C3 SC						
	1200	200	C3 SI						
	350	130	C3 CI						
Prueba B1	Pulido Nº2								
	A	b	Ubicación	CSR	CLR	CTR			
M2	NO SE PRESENTARON REGISTROS								
A516 - 70	NO SE PRESENTARON REGISTROS								
A738 – A									
	400	100	C3 CD	0,117737806	24,00548697	5,637982196			
	400	20	C3 CD						
Valor W(µm) 14580	150	20	C3 SD						
	160	20	C4 CC						
Valor T(µm) 6740	300	20	C4 AC						
	250	20	C4 CD						
	150	10	C1 SD						
	80	20	C2 CC						
	130	10	C2 CD						
	50	10	C2 CI						
	250	30	C3 SI						
	400	50	C3 SI						
	530	20	C3 SI						
	250	30	C3 SI						

Tabla B – 5. Resultados individuales y promedios de CSR, CLR y CTR de la prueba B2

Prueba B2	Pulido N°1	solución B							
Duración :	168 horas	pH Inicial :	4,7						
Área Expuesta:	Total	pH Final :	4,9						
							Promedios		
M2	A	b	Ubicación	CSR	CLR	CTR	CSR	CLR	CTR
Valor	20	20	C1 AI	0,007478681	1,742627346	1,271186441	0,005632677	1,54155496	0,776836158
W(μm) 14920	150	20	C3 CC						
Valor	90	50	C4 AD						
T(μm) 7080									
A516 – 70	10	10	C1 AD	0,004011106	2,544704264	1,137980085	0,015702012	4,88308116	1,137980085
	20	20	C2 CI						
Valor	20	20	C2 SI						
W(μm) 14540	120	10	C3 SI						
Valor	100	10	C4 CA						
T(μm) 7030	100	10	C4 AI						
A738 – A	50	20	C1 CC	0,025517515	11,17804552	3,372434018	0,041416889	10,8433735	3,592375367
	150	10	C1 CC						
Valor	100	10	C1 CD						
W(μm) 14940	100	10	C1 CI						
Valor	200	10	C1 SI						
T(μm) 6820	100	10	C2 CC						
	30	20	C2 CI						
	300	10	C2 SI						
	200	20	C3 CC						
	120	20	C3 CI						
	70	50	C3 SI						
	50	20	C4 CC						
	200	20	C4 CI						

Prueba B2	Pulido Nº 2						
M2	A	b	Ubicación	CSR	CLR	CTR	
Valor	200	20	C3 CC	0,003786674	1,340482574	0,282485876	
W(μ m)							
14920							
Valor							
T(μ m)							
7080							
A516 – 70	150	20	C1 SI	0,027392918	7,221458047	1,137980085	
Valor	500	10	C4 ID				
W(μ m)	400	50	C4 AC				
14540							
Valor							
T(μ m)							
7030							
A738 – A	300	50	C2 CA	0,057316264	10,50870147	3,812316716	
	180	20	C2 CC				
Valor	90	20	C2 CC				
W(μ m)	50	30	C2 AC				
14940							
Valor	200	20	C2 SI				
T(μ m)	400	50	C3 SC				
6820							
	150	30	C4 CC				
	200	40	C4 SC				

Anexo C. Ocurrencia de ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en los procesos de refinación de petróleo

La figura C – 1 es un diagrama de flujo simplificado de un proceso de refinación de crudo. El crudo es fraccionado en la unidad de destilación atmosférica a una presión aproximada de 50 psia (345 KPa) y a temperaturas superiores a 700 °F (370 °C). La nafta y los componentes ligeros son emanados por la cima de columna (productos de cima); el kerosene y el diesel se forman en la zona media de la columna.

Los productos de cima son condensados y el agua que se forma es separada de la nafta. Ésta es alimentada a un estabilizador y a un distribuidor de gasolina para producir butanos y componentes livianos, gasolina liviana y nafta pesada.

Los productos de fondo de la columna atmosférica son enviados a la unidad de destilación de vacío para recuperar gasóleos livianos y pesados como destilados. La unidad de vacío opera a 1.5 psia (10 KPa) aproximadamente y a temperaturas superiores a 775 °F (415 °C).

El butano y los gases ligeros provenientes de la unidad de destilación atmosférica, de la unidad de hidrot ratamiento de nafta, del reformador catalítico y del hidrofraccionador son alimentados a la planta de gas para recuperar el propano y el butano. El gas liviano remanente y otros gases livianos de refinería son enviados a la unidad de amina. El H₂S proveniente de la unidad de amina es alimentado a la planta de azufre.

La gasolina proveniente del distribuidor algunas veces es tratada (conversión de mercaptanos a bisulfuros) antes de ser enviada a los tanques de gasolina. La

nafta pesada es hidrotratada para remover azufre, y luego es enviada al reformador catalítico para producir gasolina de alto octanaje.

Para remover el azufre del kerosene y del diesel, éstos son llevados a los hidrotratadores o hidrodesulfurizadores. Los gasóleos livianos son conducidos al hidrofraccionador para convertirlos en diesel y productos más livianos. El hidrodesulfurizador y el hidrofraccionador consumen hidrógeno proveniente del reformador catalítico y de la planta de hidrógeno.

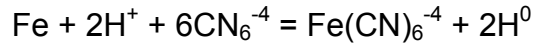
El gasóleo pesado es alimentado a la unidad de fraccionamiento catalítico (FCC), en donde el producto primario es gasolina. Las olefinas livianas (cadenas de 3 y 4 carbonos) son alimentados a una planta de alquilación.

Los residuos de la unidad de vacío son enviados a una coquizadora para su conversión a productos livianos y coque.

En las refinerías de petróleo, son frecuentes las fallas por agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en condensadores, en intercambiadores de calor, en torres de destilación, en plantas de tratamiento de aguas agrias y en general en cualquier equipo fabricado en acero al carbono donde haya la posibilidad de tener H_2S acuoso y un pH que favorezca la ocurrencia de daño por hidrógeno; según la NACE RP0296 y la API 581, a $pH > 7.8$ la concentración de H_2S necesaria para que haya daño por HIC debe ser > 1000 ppm, y a $pH < 5$ se requieren concentraciones > 50 ppm.

En algunas corrientes de flujo de las plantas de refinación es encontrado cianuro de hidrógeno (HCN) que se disocia en el ión cianuro (CN^-) si se brindan las condiciones necesarias, incrementándose el efecto cuando el pH está sobre 7, el cual al reaccionar con el hierro puede producir hidrógeno atómico, que puede permear en el acero, aumentando la susceptibilidad a ampollamiento y

agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC); la formación del hidrógeno atómico se explica a través de la siguiente reacción:



Según la NACE RP0296, el nivel de cianuro de hidrógeno u otros compuestos de cianuro pueden afectar la susceptibilidad al ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) cuando se encuentran en concentraciones superiores a 20 ppm.

Las plantas de proceso donde comúnmente se presenta daños producidos por hidrógeno (ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno, HIC) son presentadas a continuación:

Unidad de vacío: Recibe los productos de fondo de la columna atmosférica para la recuperación de combustóleos livianos y pesados (ver figura C – 2).

Planta decoquizadora: La carga es alimentada al fraccionador. Los productos de fondo del fraccionador son alimentados a un calentador, en donde son calentados hasta temperatura de coquizado (ver figura C – 3).

Unidad de amina: Los gases livianos son puestos en contacto con la amina para que ésta absorba el H₂S. Posteriormente la amina es regenerada por la remoción del H₂S, el cual es alimentado a una planta de azufre (ver figura C – 4).

Planta de hidrot ratamiento: En esta planta se lleva a cabo una reacción catalítica de fracciones destiladas con hidrógeno a elevadas presiones, que son usadas principalmente para desulfurar el flujo de entrada. Los productos obtenidos son H₂S e hidrocarburos; los compuestos orgánicos de nitrógeno reaccionan para

formar amoníaco e hidrocarburos mientras algunos cianuros pueden ser obtenidos de fracciones de pesadas (ver figura C – 5).

Planta de hidrofraccionamiento: Los destilados más pesados que el diesel son fraccionados catalíticamente a altas temperatura en presencia del hidrógeno para producir gasolina o diesel y productos livianos (cadenas de 2 y 3 carbonos y gases más ligeros); éstos últimos contienen H_2S y algo de amoníaco, los cuales son removidos mediante el uso de aguas de lavado (ver figura C – 5).

Planta recuperadora de azufre: El gas ácido (gas que contiene H_2S , CO_2) es alimentado a una planta de azufre en donde el H_2S es convertido a azufre elemental por oxidación con aire (ver figura C – 6).

Unidad despojadora de aguas agrias: Las aguas agrias provenientes de la unidad fraccionamiento catalítico, del hidrodeshulfurizador y de la unidad de coquizado son alimentadas al despojador para remover el amoníaco y el H_2S . El flujo de cima compuesto por amoníaco/ H_2S es enviado a la Planta de Azufre. Cuando en el flujo alimentación tiene alto contenido de amoníaco se emplea un despojador de dos fases con el fin de producir productos separados de amoníaco y H_2S (ver figura C – 7).

Unidad de fraccionamiento catalítico de fluido: Los destilados más pesados que el diesel son cargados a esta unidad para fraccionarlos catalíticamente y obtener gasolina principalmente. También se obtienen componentes livianos (cadenas de 2, 3 y 4 carbonos), gas liviano y fracciones más pesadas que la gasolina llamada aceite de ciclo. Las cadenas de 3 y 4 carbonos contienen olefinas que pueden ser convertidas a gasolina por alquilación con isobutano. Las cadenas de dos carbonos y gases mas livianos contienen H_2S , amoníaco y cianuro de hidrógeno (ver figura C – 8).

La corrosión y permeación de hidrógeno ocurre en pH entre 7 y 8. Sin embargo, el pH puede estar por debajo de 4 si el gas ácido presente no es controlado, el pH también puede estar por arriba de 8 debido al aumento de los niveles del ion bisulfuro (HS^-). En ambos casos, el agrietamiento y ampollamiento pueden aumentar radicalmente. En el caso del pH mayor a 8, la presencia simultánea de ión cianuro (CN^-) formado de la presencia de hidrocarburos y H_2S resulta en una condición extremadamente severa de agrietamiento por hidrógeno para el acero.

Planta recuperadora de livianos de la unidad de fraccionamiento catalítico:

En esta planta se lleva a cabo una reacción catalítica para producir gasolina de alto octanaje de la nafta pesada. Los productos son hidrógeno e hidrocarburos ligeros. La reacción primaria es la deshidrogenación de naftenos para producir aromáticos, además ocurre una transformación de parafinas en aromáticos e isomerización de parafinas para producir isoparafinas (ver figura C – 9).

Con el fin de poder mitigar, inspeccionar y monitorear el ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en la industria petroquímica se recomienda:

Material

- Usar un acero estructural con microestructura homogénea libre de bandas de ferrita – perlita (esto es posible por laminado en caliente tratamiento térmico y normalizado), ultra – bajo contenido de azufre ($< 0.002\%$ wt), y con control en el tamaño y forma de las inclusiones de sulfuro mediante adiciones de calcio.

- Se recomienda el uso de un acero A 516 grado 70 HRS (*HIC Resistant Steel*) que reúne las características anteriormente mencionadas.

- Para aceros que se encuentren en contacto con soluciones que estén en pH ácido la norma NACE TM0103 – 2003 (Laboratory Test Procedures for Evaluation of SOHIC Resistance of Plate Steels Used in Wet H₂S Service) recomienda el uso del recubrimiento Cloruro de Polivinilo (PVC) y para aceros en contacto con soluciones alcalinas se recomienda el uso de Politetrafluoroetileno (PTFE).

Inspección

Los ensayos no destructivos a emplear en la inspección de equipos susceptibles a ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrogeno son:

- Inspección visual sobre toda la superficie externa del equipo y si las condiciones lo permiten también en la superficie interna, ya que es en ésta donde se presenta el ampollamiento por ser la superficie que está en contacto con la solución. Se debe tomar registro de toda indicación relevante y su ubicación.
- Una vez realizada la inspección visual se debe hacer una medición de espesores (comenzar por las zonas donde fueron observadas indicaciones relevantes durante la inspección visual) usando la técnica de ultrasonido scan A, que permite identificar anomalías en las paredes de los equipos.
- Ubicados los posibles sitios de daño (obtenidos por ultrasonido scan A) se procede a dimensionar y ubicar el daño mediante el uso de la técnica de ultrasonido scan B.
- La inspección mediante el uso de partículas magnéticas y líquidos penetrantes en las paredes exteriores del equipo es limitada, ya que los daños por ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) se

presentan cerca de la superficie interna del material; además para hacer la evaluación por estas técnicas se requiere una superficie libre de recubrimientos o cualquier impureza. Sin embargo las partículas magnéticas fluorescentes son muy útiles en la inspección interna debido a su alta sensibilidad.

Monitoreo

- Se debe monitorear el pH y la concentración de H₂S; según la NACE RP0296 y la API RP581, a pH>7.8 la concentración de H₂S necesaria para que haya daño por HIC debe ser >1000 ppm, y a pH<5 se requieren concentraciones >50 ppm.

Figura C – 3. Planta descoquizadora

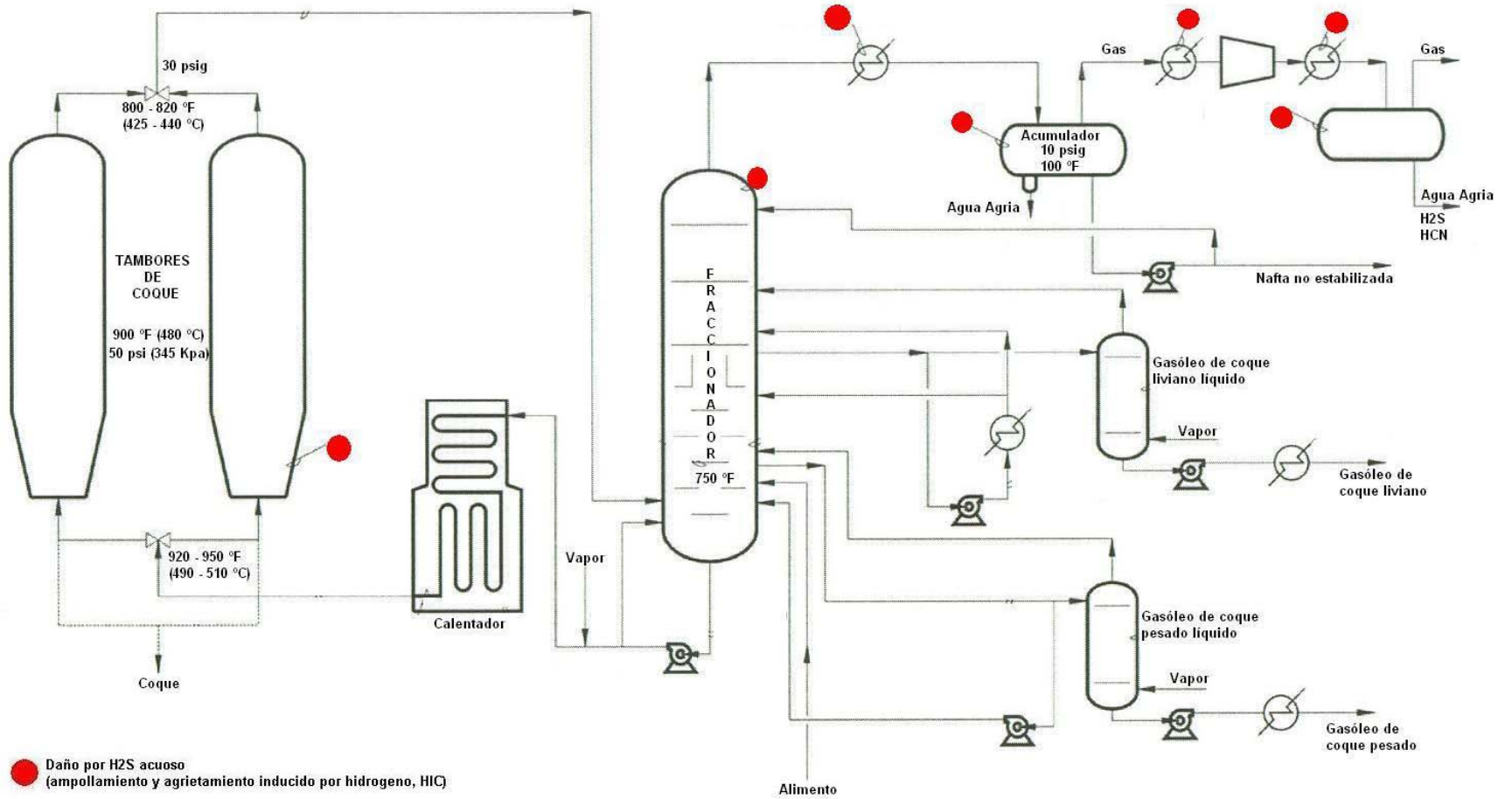


Figura C – 4. Planta de tratamiento de aminas

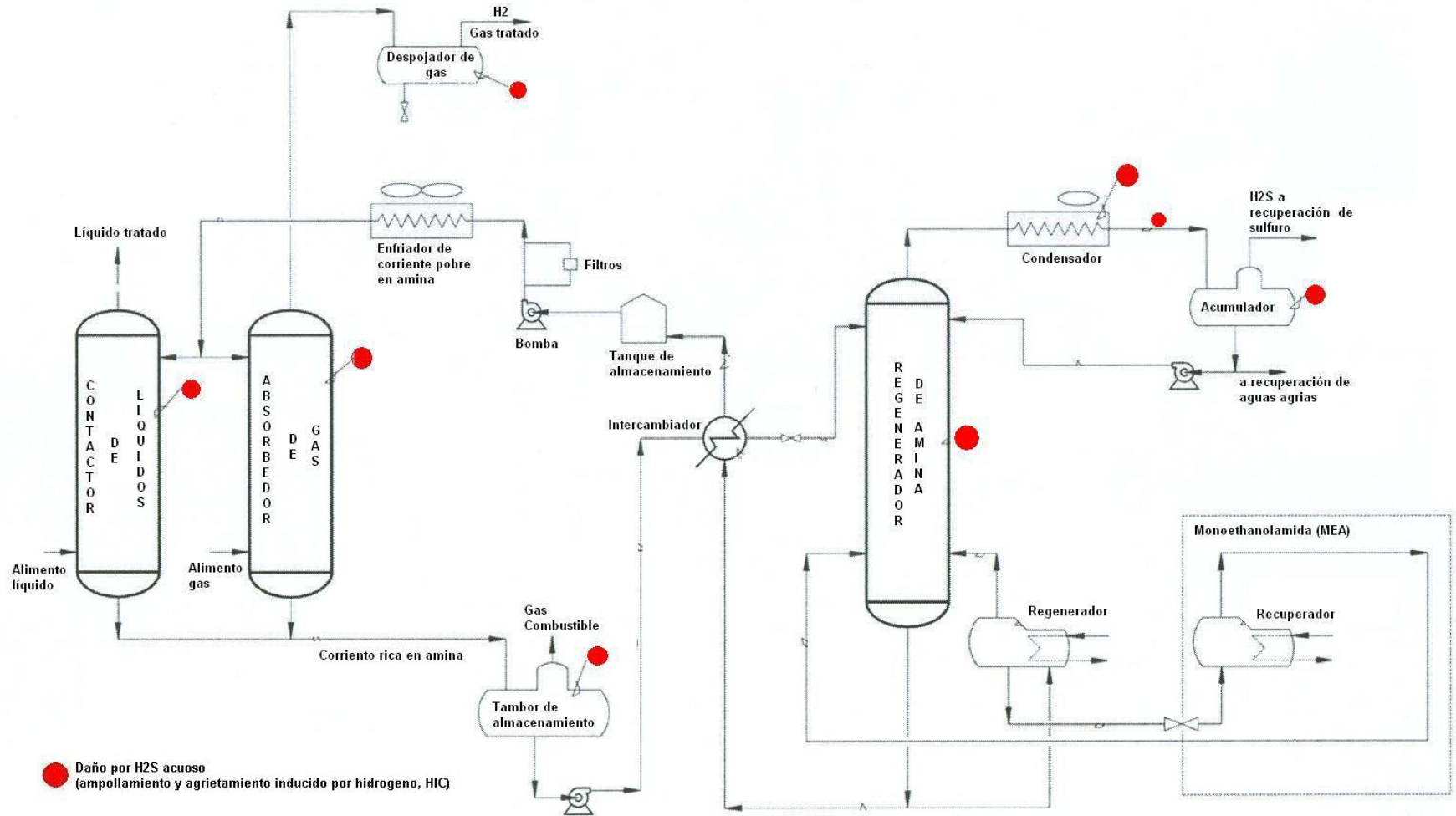


Figura C – 5. Unidad de hidropceso – hidrotreatmento, hidrohdrocracking

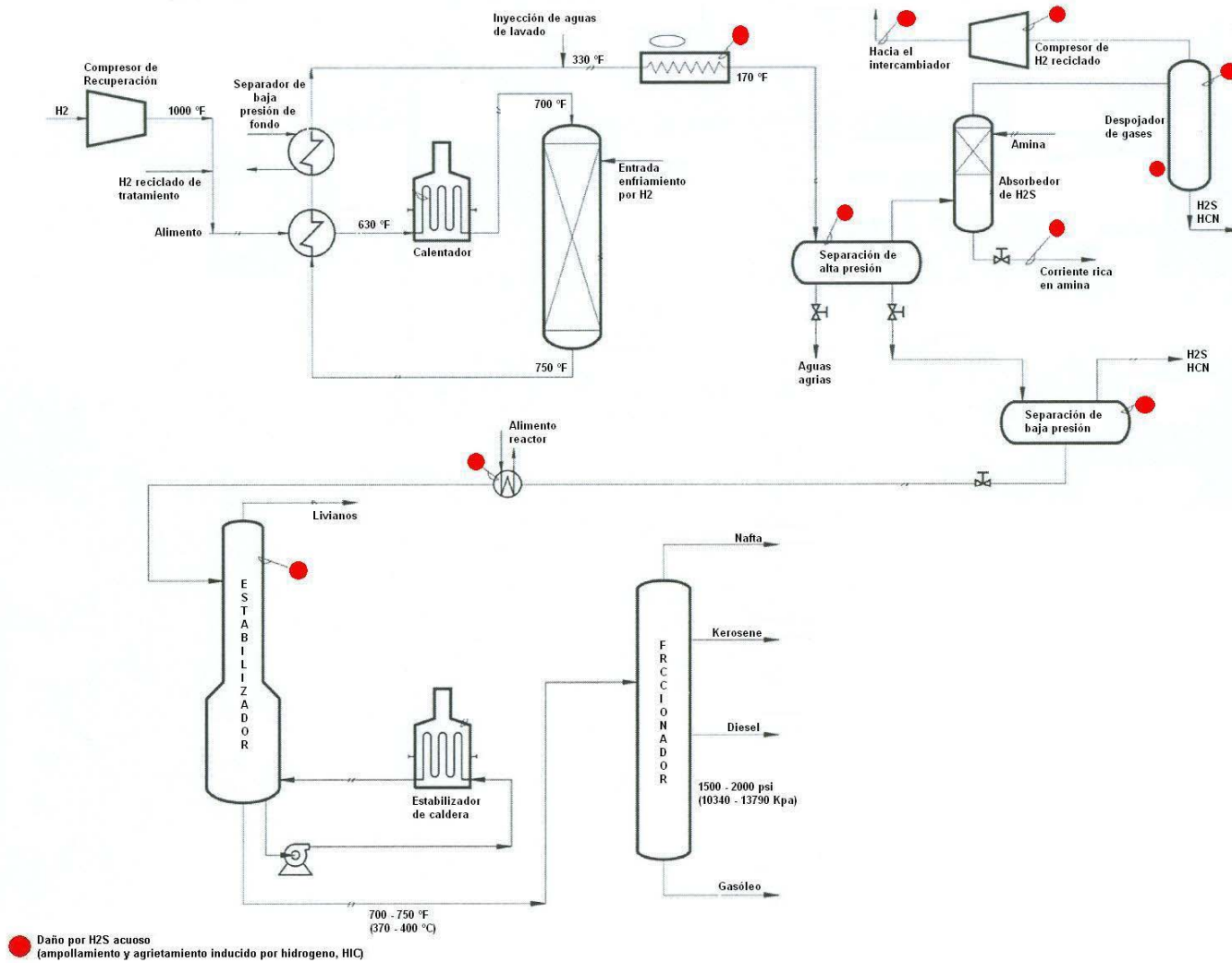


Figura C – 6. Planta recuperadora de azufre

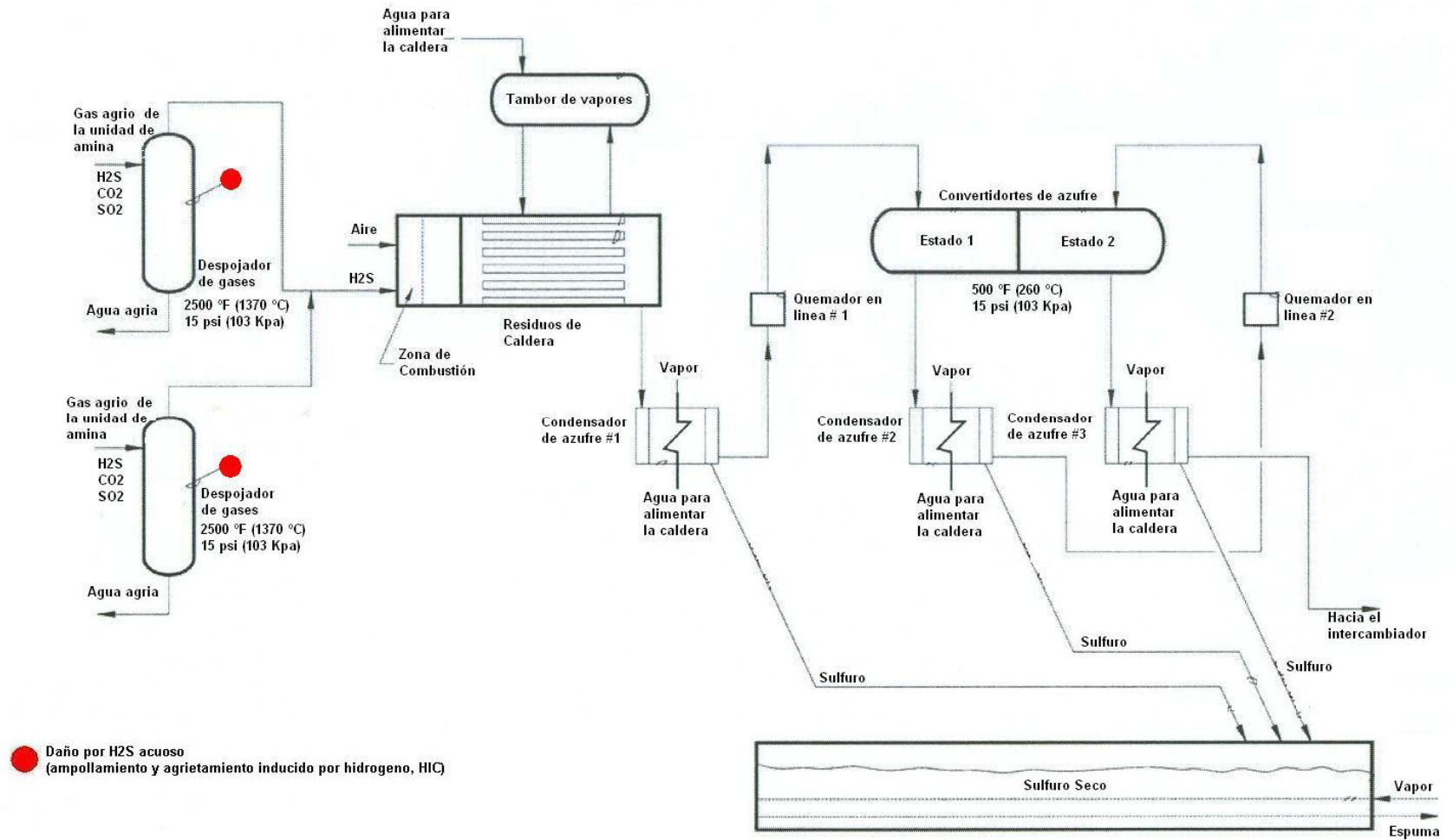


Figura C – 7. Unidad despojadora de aguas agrias

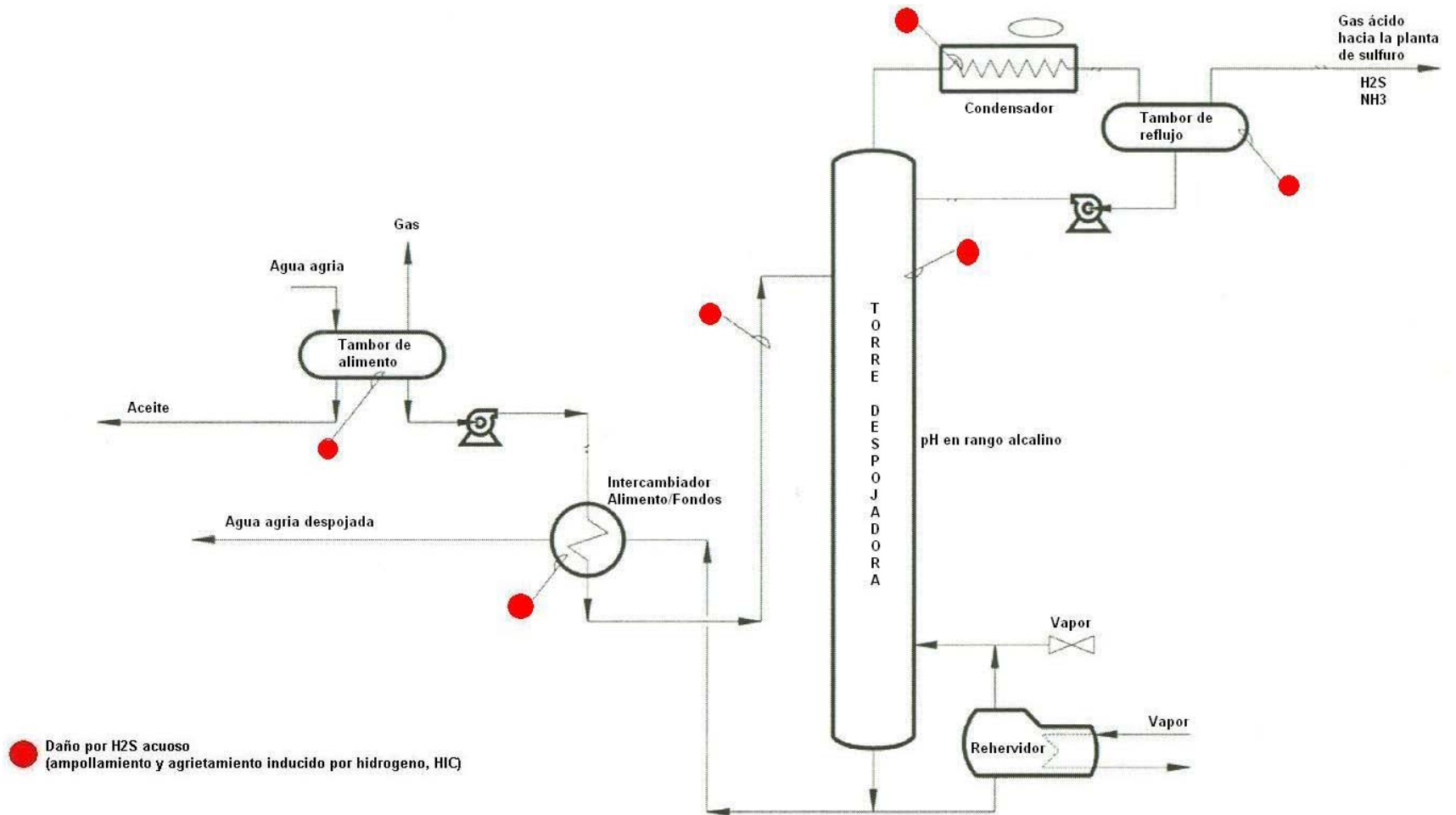
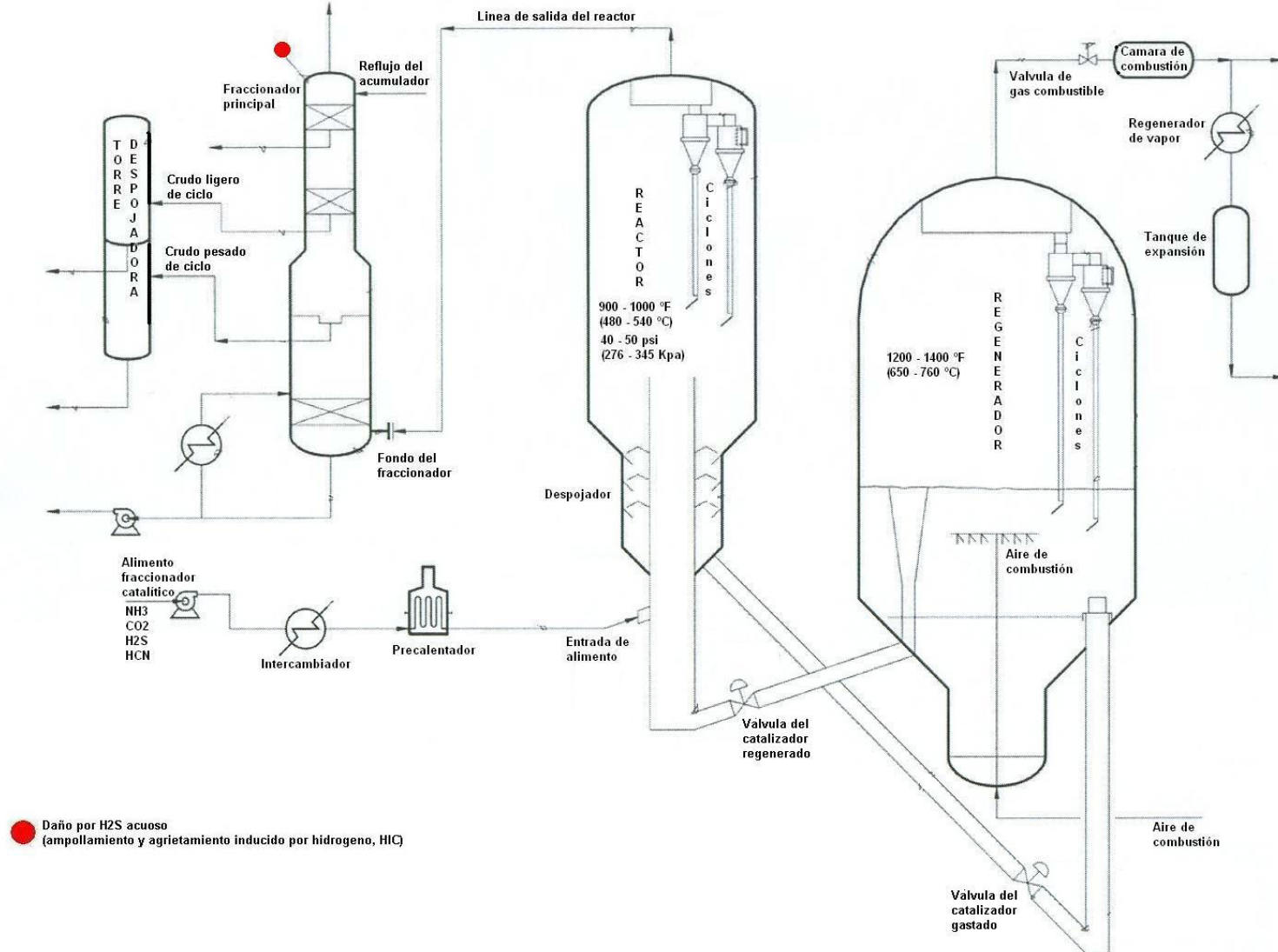
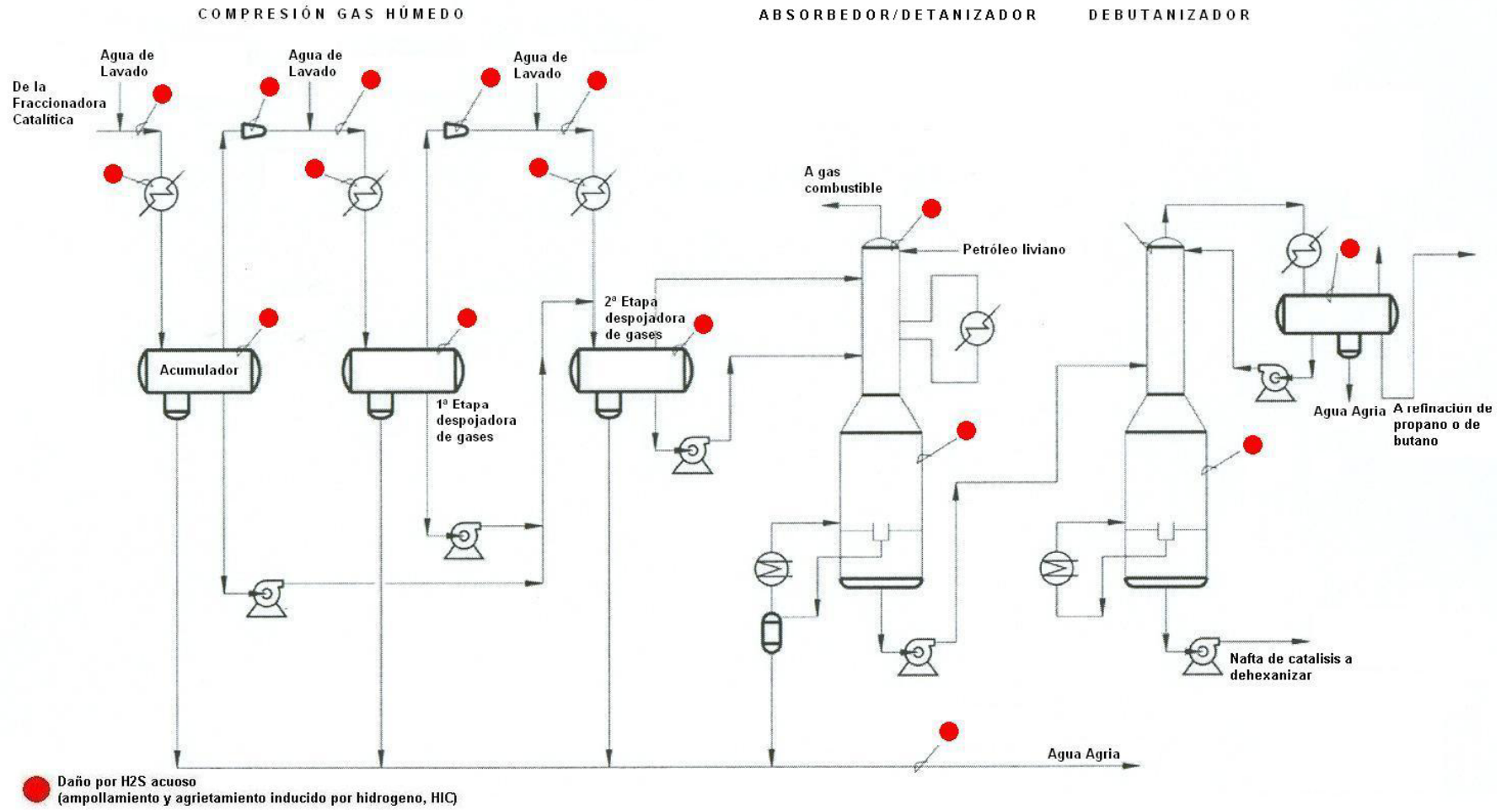


Figura C – 8. Unidad de fraccionamiento catalítico



● Daño por H₂S acuoso (ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrogeno, HIC)

Figura C – 9. Planta recuperadora de livianos de la unidad de fraccionamiento catalítico



**Anexo D. Procedimiento para la evaluación de la susceptibilidad a
ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) de aceros al
carbono**

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Pagina 1 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

TABLA DE CONTENIDO

1. OBJETIVO	Pág. 3
2. ALCANCES	3
3. DEFINICIONES	3
4. PROCEDIMIENTO	4
4.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS	4
4.2 ACTIVIDADES	5
4.2.1 Caracterización del material	5
4.2.1.1 Análisis Metalográfico	5
4.2.1.2 Análisis Químico	5
4.2.1.3 Propiedades mecánicas	6
4.2.2 Selección de la zona de corte y elaboración de los cupones de ensayo	6
4.2.2.1 Probetas de ensayo – aceros de tubería	6
4.2.2.1.1 Tamaño de los cupones de ensayo	6
4.2.2.1.2 Número de probetas, ubicación y orientación	6
4.2.2.1.3 Preparación	7
4.2.2.2 Probetas de ensayo – láminas de recipientes a presión	7
4.2.2.2.1 Tamaño de los cupones de ensayo	7
4.2.2.2.2 Limpieza y almacenamiento de los cupones de ensayo	8
4.2.3 Montaje del ensayo	9
4.2.3.1 Condiciones de seguridad	9
4.2.4 Realización de los ensayos	10
4.2.4.1 Exposición de las probetas de ensayo	10
4.2.4.2 Soluciones de ensayo	10
4.2.4.3 Desaireado e introducción del H ₂ S	11
4.2.4.4 pH inicio del ensayo	11
4.2.4.5 pH final del ensayo	11
4.2.4.6 Duración del ensayo	11
4.2.4.7 Temperatura del ensayo	12
4.2.5 Evaluación y análisis de los cupones de ensayo	12
4.2.5.1 Limpieza	12

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 2 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

4.2.5.2 Inspección visual	12
4.2.5.3 Evaluación de los cupones según la norma NACE TM0284 (<i>Standard test method, Evaluation of pipeline and vessel steels for resistance to hydrogen Induced cracking. Houston, 2003</i>)	13
4.2.6.4 Interpretación de resultados	14
4.2.6.5 Registro de resultados	15
5. DOCUMENTOS DE REFERENCIA	16
ANEXOS	17

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 3 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

1. OBJETIVO

Evaluar la susceptibilidad de aceros al carbono al ampollamiento (*blistering*) y al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) basados en la norma NACE Standard TM0284 – 2003 (*Standard test method, Evaluation of pipeline and vessel steels for resistance to hydrogen Induced cracking*).

2. ALCANCES

Esta norma establece un método de ensayo para evaluar la resistencia de aceros de tubería y vasijas a presión a daños por Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (HIC) causado por la absorción de Hidrógeno en ambientes de H₂S acuoso; los resultados obtenidos por medio de la utilización de esta norma para la evaluación de la susceptibilidad al ampollamiento y al HIC de un acero al carbono, no son un criterio de aceptación o rechazo, debido a que las condiciones propuestas por la norma son más severas que las condiciones reales de servicio.

3. DEFINICIONES

La siguiente es la definición de los daños por hidrógeno a baja temperatura (LTHA) que presentan los aceros según la NACE RP0296 (*Standard recommended practice, Guidelines for detection, repair, and mitigation of cracking of existing petroleum refinery pressure vessels in wet H₂S environments. Houston, 2000*).

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 4 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

- **Ampollamiento por hidrógeno (*Hydrogen Blistering*)**. Es la formación de cavidades planares subsuperficiales en el metal resultante de la excesiva presión interna generada por el hidrógeno gaseoso. El ampollamiento por hidrógeno comprende la absorción y difusión de hidrógeno atómico producido durante el proceso de corrosión. El desarrollo de ampollas es causado por la acumulación de hidrógeno molecular en inclusiones y otras discontinuidades del material:

- **Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (HIC)**. Son grietas internas que conectan ampollas de hidrógeno adyacentes sobre diferentes planos en el metal o a la superficie del metal. No es necesario que se aplique un esfuerzo para la formación de HIC.

4. PROCEDIMIENTO

4.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

- Cortadora de disco abrasivo basculante
- Cortadora de precisión
- Espectrómetro de Emisión Óptica
- Microscopio metalográfico
- Microscopio de bajos aumentos (zoom 1:10)
- Durómetro de pedestal Rockwell (Precisión ± 0.01 - Norma ASTM E18)
- Dosificador H₂S
- Detector H₂S (Concentración > 5 ppm)
- Balanza electrónica analítica (Cuatro cifras significativas - Precisión ± 0.01)

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 5 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

- pH – metro (Precisión ± 0.02)
- Cilindro gas H₂S – N₂ (concentración H₂S 150 ppm)
- Cilindro gas N₂ (95% de pureza)
- Desecador
- Cloruro de sodio (99.5% de pureza)
- Ácido acético (96% de pureza)
- Acetato de sodio (99% de pureza)
- Alcohol etílico (99.5% de pureza)
- Agua destilada tipo IV

4.2 ACTIVIDADES

4.2.1 Caracterización del material

La muestra recibida para la evaluación debe ser caracterizada por medio de los siguientes ensayos:

4.2.1.1 Análisis Metalográfico

El análisis metalográfico se debe realizar según la norma ASTM E3 – 01, y el análisis de inclusiones por comparación con los patrones de la norma ASTM E45 – 97 (reaprobada 2002).

4.2.1.2 Análisis Químico

Se debe realizar análisis de composición química y elementos bajo procedimiento ASTM E415 – 99a (reaprobada 2005).

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 6 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

4.2.1.3 Propiedades mecánicas

El ensayo de tracción se debe realizar según la norma ASTM E8 – 01 y ensayo de dureza Rockwell según la norma ASTM E18 – 02.

4.2.2 Selección de la zona de corte y elaboración de los cupones de ensayo

4.2.2.1 Probetas de ensayo – aceros de tubería

4.2.2.1.1 Tamaño de los cupones de ensayo

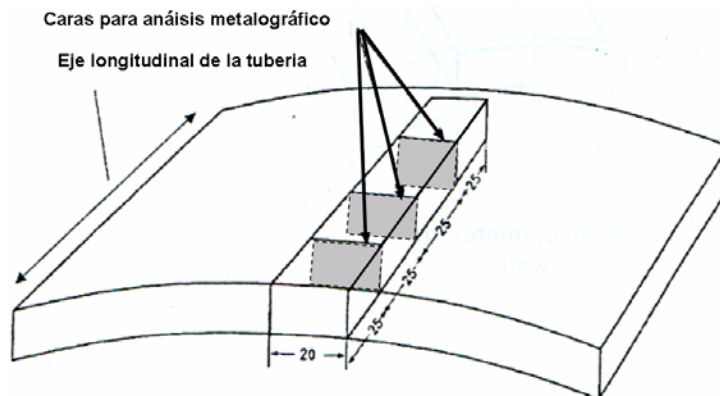
Cada probeta debe tener 100 ± 1 mm de longitud y 20 ± 1 mm de ancho. El espesor de las probetas de ensayo puede estar en un rango que va desde un espesor igual al espesor de las paredes de la tubería hasta 30 mm. Para espesores de pared mayor a 30mm, los cupones de ensayo pueden tener un espesor igual al espesor de la pared de la tubería o limitarse a un espesor máximo de 30mm. Para tuberías con paredes delgadas, las probetas de ensayo deben tener como mínimo un espesor del 80% del espesor total de la pared de la tubería.

4.2.2.1.2 Número de probetas, ubicación y orientación

Se deben tomar tres probetas de ensayo por cada tubería a evaluar. Los cupones de ensayo se deben tomar de la tubería con el eje longitudinal paralelo al eje longitudinal de la tubería. La figura D – 1 muestra la orientación de las probetas de ensayo y por donde deben ser cortadas y examinadas después del ensayo.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Pagina 7 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

Figura D – 1. Forma de corte de las superficies a analizar para un acero de tubería



4.2.2.1.3 Preparación

El material, del cual se tomarán las probetas de ensayo, puede ser extraído de la tubería por cualquier método conveniente. Si el material es cortado por corte con llama, la zona afectada térmicamente debe ser totalmente removida. Las superficies de cada probeta deben ser pulidas hasta lija 320 en húmedo o en seco. Las superficies de las probetas no deben presentar superficies protegidas con algún recubrimiento. Todas las seis caras deben estar expuestas a la solución.

4.2.2.2 Probetas de ensayo – láminas de recipientes a presión

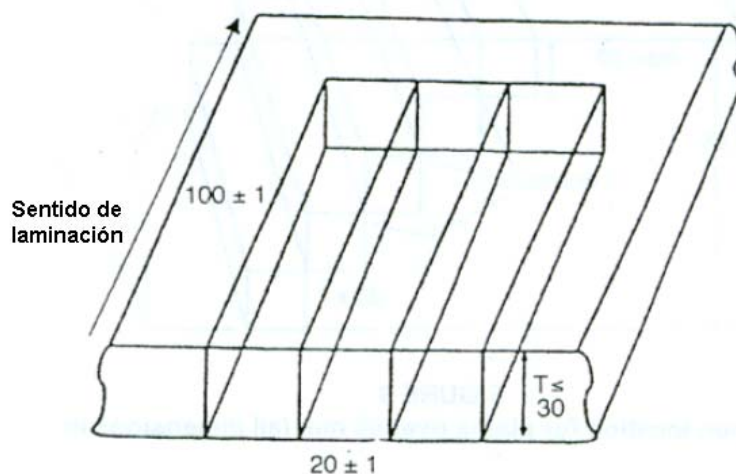
4.2.2.2.1 Tamaño de los cupones de ensayo

Cada probeta debe tener 100 ± 1 mm de longitud y 20 ± 1 mm de ancho. El espesor de las probetas de ensayo puede estar en un rango que va desde un espesor igual al espesor de las paredes de la lámina hasta 30mm. Para espesores de pared

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 8 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

mayor a 30mm los cupones de ensayo pueden tener un espesor igual al espesor de la pared de la lámina o limitarse a un espesor máximo de 30mm. Los cupones de ensayo se deben tomar de la lámina con el eje longitudinal paralelo a la dirección principal de laminación de la lámina (ver figura D – 2).

Figura D – 2. Localización de los especímenes de prueba en una lámina de 30 mm espesor



4.2.2.2 Limpieza y almacenamiento de los cupones de ensayo

Un método de desengrase adecuado de las probetas se puede obtener de la norma ASTM G1 o se puede emplear cualquier otro método equivalente. El método usado debe ser reportado. Las probetas de ensayo deben ser almacenadas después del desengrase por un tiempo que no debe ser mayor a 24 horas. Si el tiempo de almacenamiento excede las 24 horas, las probetas deben ser desengrasadas nuevamente antes de la exposición.

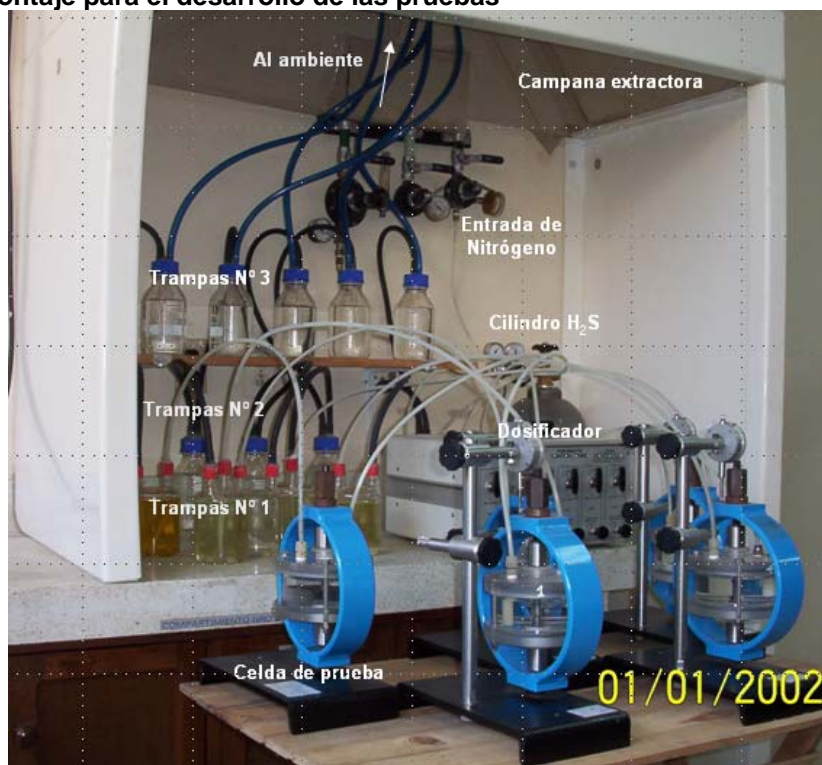
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 9 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

4.2.3 Montaje del ensayo

4.2.3.1 Condiciones de seguridad

Todos los ensayos deberán ser ejecutados dentro de una campana extractora con adecuada ventilación para extraer todo el H_2S . Un 10 % de NaOH absorbente para el gas efluente debe ser usada para minimizar la cantidad de H_2S evacuado. Esta solución cáustica necesita reposición periódica, para evitar la saturación de H_2S (ver foto D – 1).

Foto D – 1. Montaje para el desarrollo de las pruebas



Fotografía tomada por los autores del libro.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 10 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

Debido a que frecuentemente la presión de trabajo se eleva según los productos de corrosión se deberá tener especial cuidado con los reguladores de presión. Los cilindros de gas deberán estar bien asegurados para evitar que se caigan y se rompan las válvulas de salida. Debido a que el H₂S está en forma líquida en los cilindros, los indicadores de alta presión deberán ser chequeados frecuentemente. Los cilindros deberán ser reemplazados cuando su presión de gas sea de 0.5 a 0.7 MPa (75 a 100 psig) debido a que el regulador de control puede llegar a ser errático.

El H₂S es un gas inflamable. Su explosión limita la cantidad de aire a un rango de 4 a 46%.

NOTA: Si ocurre un accidente el H₂S en exceso debe ser ventilado tan rápidamente y de forma segura, y el fabricante debe ser notificado de manera que el cilindro reciba especial atención.

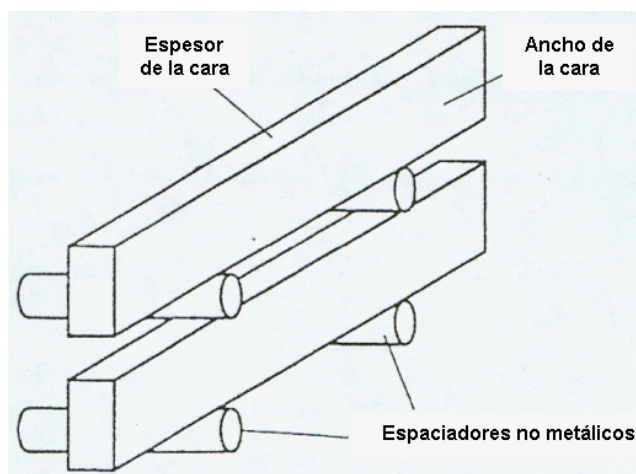
4.2.4 Realización de los ensayos

4.2.4.1 Exposición de las probetas de ensayo

Las probetas deben ser colocadas en la celda de ensayo con las caras anchas verticales, separadas de las paredes de la celda y de otros cupones de ensayo mediante el uso de separadores cilíndricos no-metálicos de diámetro 6 mm. La relación entre el volumen de solución de ensayo y el área total superficial del cupón de ensayo debe ser como mínimo de 3 mL / cm².

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 11 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

Figura D – 3. Ubicación de las probetas de ensayo



Tomado de: NACE TM0284 (*Standard test method, Evaluation of pipeline and vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking. Houston, 2003*).

4.2.4.2 Soluciones de ensayo

La solución A consta de 5% en peso de cloruro de sodio (NaCl) y 5% en peso ácido acético (CH₃COOH) en agua destilada o desionizada. Por ejemplo, 50 g de NaCl y 5 g de CH₃COOH deben ser disueltos en 945 g de agua destilada o desionizada. El pH inicial debe ser de 2.7±1. Todos los reactivos agregados a la solución de ensayo deben ser medidos a ±1% de las cantidades especificadas.

La solución B consta de 5% en peso de cloruro de sodio (NaCl), 0.23% en peso ácido acético (CH₃COOH) y 0.4% en peso de acetato de sodio (CH₃COONa) en agua destilada o desionizada. Si se usa la solución B, la celda de ensayo debe estar completamente llena con agua de mar sintética, y el pH de la solución medido y registrado. El pH del agua de mar debe estar en un rango entre 8.1 y 8.3

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 12 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

para que el ensayo sea válido. Luego la celda debe ser sellada, desaireada y saturada con H₂S.

4.2.4.3 Desaireado e introducción del H₂S

La celda de ensayo debe ser desaireada con gas N₂ al menos por una hora. La purga se debe hacer a una velocidad no menor a 100 mL / min por litro de solución de ensayo. Después de la purga, el gas H₂S debe ser burbujeado a través de la solución. La velocidad de burbujeo debe ser no menor a 200 mL / min por litro de solución de ensayo, durante los primeros 60 min.

4.2.4.4 pH inicio del ensayo

Si se utiliza la solución A, el pH inicial debe ser medido inmediatamente después de la saturación con H₂S y no debe ser mayor de 3.3. Si se utiliza la solución B, el pH inicial debe ser medido inmediatamente después de la saturación con H₂S y debe estar en un rango entre 4.8 y 5.4.

4.2.4.5 pH final del ensayo

Para la solución A, el pH final no debe exceder de 4.0 para que el ensayo sea válido. Para la solución B, el pH final debe estar en un rango de 4.8 a 5.4 para que el ensayo sea válido.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 13 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

4.2.4.6 Duración del ensayo

La duración del ensayo debe ser de 96 horas. El tiempo de ensayo se debe contabilizar inmediatamente después de los primeros 60 min iniciales de introducción del H₂S.

4.2.4.7 Temperatura del ensayo

La temperatura de la solución del ensayo debe ser 25 ± 3 °C.

4.2.5 Evaluación y análisis de los cupones de ensayo

Se retiran las probetas de la celda y se hace una inspección visual de la superficie y se toman registros de lo observado.

4.2.5.1 Limpieza

Después de la exposición de cada cupón se le debe hacer una limpieza para remover escamas y depósitos. La limpieza de las probetas de ensayo se debe hacer con lija 1200 o cualquier método de limpieza equivalente que no genera demasiada pérdida de material o deformaciones superficiales. La limpieza de las probetas de ensayo no se debe hacer con ácido u otro medio que pueda promover la absorción de hidrógeno.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 14 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

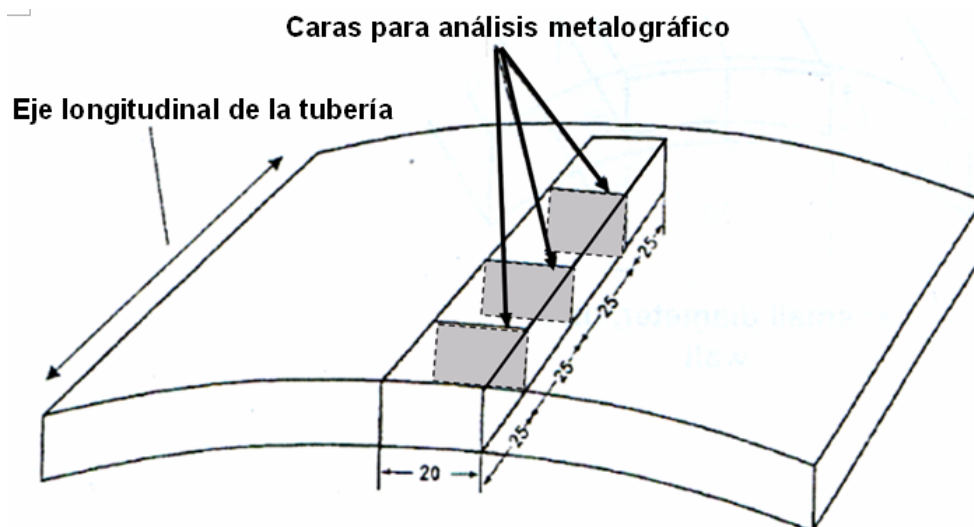
4.2.5.2 Inspección visual

Debe ser realizada en un lugar con correcta iluminación, y se recomienda para mayor detalle el uso de lupas o microscopios de bajos aumentos.

4.2.5.3 Evaluación de los cupones según la Norma NACE TM0284 (*Standard test method, Evaluation of pipeline and vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking*. Houston, 2003)

Después del ensayo cada cupón debe ser cortado como se muestra en la figura D – 4 y se examinan las superficies indicadas. Todas las superficies deben ser examinadas por análisis metalográfico.

Figura D – 4. Forma de corte de las superficies a analizar para un acero de tubería



Tomado de: NACE TM0284 (*Standard test method, Evaluation of pipeline and vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking*. Houston, 2003).

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Pagina 15 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

Las grietas se deben medir como se muestra en la figura D – 5. Al medir la longitud y el espesor de las grietas, las grietas separadas por una distancia menor de 0.5 mm deben ser consideradas como una grieta. Todas las grietas identificables visibles a 100 aumentos deben ser incluidas en los cálculos, excepto aquellas que están a 1 mm de los bordes del cupón de ensayo.

Estos cálculos deben hacerse de modo individual para cada probeta y el promedio para cada tipo de material o ambiente utilizado.

Porcentaje sensible de agrietamiento, $CSR = ((\Sigma(a * b)) / (W * T)) * 100\%$

Porcentaje de las longitudes de las grietas, $CLR = ((\Sigma a) / W) * 100\%$

Porcentaje del espesor de las grietas, $CTR = ((\Sigma b) / T) * 100\%$

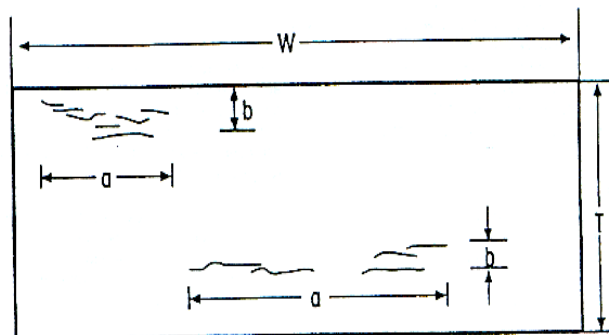
Donde: a = Longitud de la grieta

b = Espesor de la grieta

W = Ancho de la sección analizada

T = Espesor del espécimen de prueba

Figura D – 5. Especimen de prueba y dimensiones de las grietas utilizadas para calcular CSR, CLR y CTR



Tomado de: NACE TM0284 (*Standard test method, Evaluation of pipeline and vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking. Houston, 2003*).

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 16 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

4.2.6.4 Interpretación de resultados

Se interpretan los resultados y datos obtenidos en cada una de las pruebas realizadas a los cupones de acero.

4.2.6.5 Registro de resultados

Debe ser registrada la mayor cantidad de información posible acerca del acero utilizado y ensayo realizado, mediante la ficha de registro mostrada en el anexo 1.

- Se debe reportar el tipo, grado, método de fabricación de la tubería o lámina. También se debe incluir, si se dispone de la información, el fabricante la composición química el tratamiento térmico, las propiedades mecánicas y el tipo de procesamiento de las láminas.
- Se debe reportar
 - a) Método de ensayo
 - b) Solución de ensayo usada
 - c) pH de la solución antes de la introducción del H₂S
- Cualquier condición o procedimiento que no esté de acuerdo con la norma debe ser reportado.

Se deben reportar los valores individuales de CLR (Porcentaje de las longitudes de las grietas), CTR (Porcentaje del espesor de las grietas) y CSR (Porcentaje sensible de agrietamiento) Porcentaje

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 17 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

sensible de agrietamiento de cada una de las tres secciones de la probeta, y los valores promedio CLR CTR Y CSR de cada probeta.

5. DOCUMENTOS DE REFERENCIA

1. NACE. TM0284 Standard test method, Evaluation of pipeline and vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking. Houston, 2003.
2. ASTM E3-01. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. USA, 2001.
3. ASTM E45-87. Standard Practice for Determination the inclusion content of steel. USA, 1987.
4. ASTM E112-88. Standard Test Method for Determining Average Grain Size. USA, 1988.

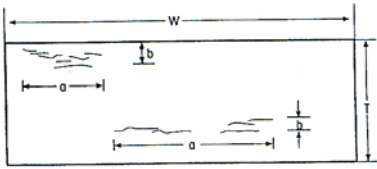
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Pagina 18 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

ANEXOS

Anexo 1. Ficha de registro de los ensayos realizados

Fecha de solicitud		COMPOSICIÓN QUÍMICA	
Fecha de entrega		Equipo utilizado	
Estado de entrega			
		Elemento (%)	
Tipo		Fe	
Grado		C	
Método de fabricación		Mn	
Fabricante		P	
Tratamiento térmico		S	
PROPIEDADES MECÁNICAS		Si	
ENSAYO DE DUREZA		Cu	
Equipo utilizado		Ni	
Diagrama	Valores	Cr	
		V	
		Mo	
		Ti	
		Al	
Promedio		Nb	
Desviación Estándar			
ENSAYO DE TENSIÓN	Equipo utilizado		
UTS		Ys	
(MPa)	(KSI)	(MPa)	(KSI)

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Pagina 19 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

%e (50 mm)		Temperatura (°C)							
Prueba N°	Pulido N°			 <p> Porcentaje sensible de agrietamiento, $CSR = ((\sum(a * b)) / (W * T)) * 100\%$ Porcentaje de las longitudes de las grietas, $CLR = ((\sum a) / W) * 100\%$ Porcentaje del espesor de las grietas, $CTR = ((\sum b) / T) * 100\%$ Donde: a = Longitud de la grieta b = Espesor de la grieta W = Ancho de la sección analizada T = Espesor del espécimen de prueba </p>					
		solución							
Duración :		pH Inicial :							
Área Expuesta:		pH Final :							
Método de ensayo utilizado									
Promedio									
	a	b	Ubicación	CSR	CLR	CTR	CSR	CLR	CTR
Tipo de acero:									
Valor W(μm)									
Valor T(μm)									
Tipo de acero:									
Valor W(μm)									
Valor T(μm)									

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Página 20 de 20	PROCEDIMIENTO 1
PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A AMPOLLAMIENTO Y AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDROGENO DE ACEROS AL CARBONO		

OBSERVACIONES	
----------------------	--

REGISTROS FOTOGRÁFICOS	
ANTES	DESPUÉS