

**CORROSION BAJO ESFUERZO EN AMBIENTES DE H₂S HUMEDO EN UNIONES
SOLDADAS DE ACERO AL CARBONO**

DENYSE ELAINE QUINTO HERRERA

WILLIAM JAVIER VEGA PLAZAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2005

**CORROSION BAJO ESFUERZO EN AMBIENTES DE H₂S HUMEDO EN UNIONES
SOLDADAS DE ACERO AL CARBONO**

DENYSE ELAINE QUINTO HERRERA

WILLIAM JAVIER VEGA PLAZAS

**Trabajo de grado presentado como requisito
Parcial para optar al titulo de Ingeniero Metalúrgico**

DIRECTOR: MSc. IVAN URIBE PEREZ

CODIRECTOR: MSc. LUIS EDUARDO ZABALA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2005

DEDICADO

A Dios, que con su infinita misericordia, me ha dado el valor, el empuje y la sabiduría para hacer de este sueño realidad, y me ha regalado la oportunidad de compartirlo con mis seres queridos.

A mis padres Issi y José Alberto por todo su apoyo.

A mi hermano quien creyó en mí, a mis hermanas por sus valiosos consejos.

A mis amigos y a todas aquellas personas que de alguno u otra manera me han guiado y servido de ejemplo para culminar con éxito este sueño.

Denyse Elaine Quinto Herrera

DEDICADO

A Dios, que siempre sentí su protección.

A mis padres María Nelly y José Ignacio, que siempre me apoyaron.

A mis hermanos Hugo Nelson y Julio César que creyeron en mí.

**A mis amigos que siempre estuvieron y estarán presentes cuando los
necesite.**

William Javier Vega Plazas

AGRADECIMIENTOS

A nuestra Alma Mater, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.

Instituto Colombiano del Petróleo, ECOPETROL-ICP, Área de Tecnología de materiales.

Luis Eduardo Zabala Capacho, Ingeniero Metalúrgico, Líder del área de Tecnología en Materiales, ECOPETROL-ICP.

Iván Uribe Pérez, Ingeniero Metalúrgico, Profesor de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales y Director del Proyecto de Investigación.

A todos los profesores y técnicos de la Escuela de la Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Al grupo de trabajo de laboratorio de Tecnología en Materiales, ECOPETROL-ICP.

GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSION (GIC) Guatigará.

A nuestras familias y amigos.

A todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron con la realización de este trabajo.

Título *CORROSION BAJO ESFUERZO EN AMBIENTES DE H₂S HUMEDO EN UNIONES SOLDADAS DE ACERO AL CARBONO

Autores: **, ***DENYSE ELAINE QUINTO HERRERA, WILLIAM JAVIER VEGA PLAZAS

Palabras Claves: corrosión bajo esfuerzo, H₂S húmedo, unión soldada, zona afectada térmicamente (HAZ).

RESUMEN: En este trabajo se estudia la susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzo en ambiente de H₂S húmedo (SSC) en una unión soldada de un acero ASTM A516-70, con carbono equivalente de 0,356.

El acero estudiado fue seleccionado debido a su amplio uso en la industria de la refinación del petróleo, y el metal de aporte (E7018) fue seleccionado según las características del metal base. Se realizaron barridos de dureza y microdureza en la unión soldada y en el HAZ, siguiendo los criterios recomendados por las normas NACE MR0175 y MR0103.

Para establecer la susceptibilidad al SSC se realizaron pruebas según la norma NACE TM0177-96 método A modificado, para esto se utilizó dos soluciones recomendadas por esta norma, además burbujeando una mezcla de H₂S/N₂ con una concentración de 150ppm de H₂S. Finalizadas las 720 horas del ensayo no se presentó ningún tipo de agrietamiento en los dos medios utilizados, lo que mostró que la unión soldada, la zona afectada térmicamente (HAZ) y el metal base no son susceptibles a SSC.

Se realizaron pruebas complementarias para determinar la agresividad del medio, utilizando el mismo acero con una microestructura más susceptible (martensita fresca), corroborando la agresividad del medio mediante la falla de las probetas por este daño.

* Modalidad: Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas- Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Iván Uribe Pérez

*** ECOPETROL, Instituto Colombiano del Petróleo. Director: Luis Eduardo Zabala

TITLE *SULFIDE STRESS CRACKING IN WELDED JOINT OF CARBON STEEL

AUTHORS **, ***DENYSE ELAINE QUINTO HERRERA, WILLIAM JAVIER VEGA PLAZAS

KEY WORDS: sulfide stress cracking, wet H₂S, welded joint, heat affected zone (HAZ).

ABSTRACT: The present work studies the susceptibility of the sulfide stress cracking in a welded joint of an ASTM A516-70 steel, with equivalent carbon of 0,356.

The studied steel was selected due to its wide use in the petroleum refinement industry and the added metal (E7018) was selected according to the characteristic of the base metal. Hardness and microhardness sweeping were performed in the welded joint and the HAZ was done following the judgment recommended by the NACE MR015 and MR103 standard.

To establish the susceptibility to the SSC, tests were performed according to the modified NACE TM0177-96 (method A) standard. In order to do this two solutions recommended for the standard mentioned before were used. Also, bubbling a mixture of H₂S/N₂ with a concentration of 150ppm of H₂S. Ended the 720 hours of the test it did not present any cracking type in neither of both environmental and it showed that the welded joint, HAZ and base metal are not susceptible to SSC.

Complementary tests were performed to determine the environmental aggressiveness, in order to do this the same steel with a more susceptible microstructure (fresh martensitic) was used, checking the environmental aggressive by means of the specimen fracture for this damage.

* Modality: Investigation

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas- Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Iván Uribe Pérez

*** ECOPEPETROL, Instituto Colombiano del Petróleo. Director: Luis Eduardo Zabala

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	18
1. ASPECTOS GENERALES	20
1.1 DESCRIPCION DE PROBLEMA	20
1.2 ANTECEDENTES	20
1.3 OBJETIVOS	22
1.3.1 Objetivo General	22
1.3.2 Objetivos Específicos	22
2. MARCO TEORICO	24
2.1. GENERALIDADES	24
2.2 GENERACIÓN Y DIFUSIÓN DEL HIDRÓGENO EN EL ACERO	25
2.2.1 Generación de hidrógeno	25
2.2.2 Difusión del hidrógeno en el acero	26
2.2.3 Localización del hidrógeno en el acero	27
2.2.4 Mecanismos de Corrosión por ambientes de H ₂ S húmedo	28
2.2.5 Mecanismos de agrietamiento por H ₂ S húmedo	31

2.3 CORROSION BAJO ESFUERZOS EN AMBIENTES DE H ₂ S HUMEDO (SSC)	34
2.3.1 Factores que influncian el SSC	36
2.4 H ₂ S EN LA INDUSTRIA DE REFINACION DEL PETROLEO	38
2.4.1 Unidad fraccionadora de fluido catalítico (FCCU)	39
2.4.2 Unidades hidroclanetadoras/hidrofraccionadora	40
2.4.3 Absorbedores de amina	40
2.4.4 Recipientes de almacenamiento de gas propano líquido (LPG)	41
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	42
3.1 ESCOGENCIA DE LA FUENTE DE HIDROGENO	43
3.1.1 Tiosulfato de sodio	43
3.1.2. Solución de H ₂ S/N ₂	45
3.2 EQUIPOS EMPLEADOS	46
3.2.1 Durómetros	46
3.2.2 Espectrómetro de emisión óptica "SPECTROVAC 1000 MODELO DV-4".	47
3.2.3 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	47
3.2.4 Microscopio metalográfico	48
3.3 SELECCIÓN DEL ACERO	49
3.4 CARACTERIZACION DEL ACERO	49
3.4.1 Generalidades	49

3.4.2 Composición química	49
3.4.3 Características mecánicas	51
3.4.4 Metalografía	51
3.5 PRUEBAS DE SOLDADURA	54
3.5.1 Procedimiento de soldadura escogido	54
3.6 CARACTERIZACION DE LA SOLDADURA	56
3.6.1 Características mecánicas	56
3.6.2 Macrografía	56
3.6.3 Micrografía	58
3.7 ENSAYOS DE DUREZA	59
3.7.1 Dureza HR 15N	60
3.7.2 Microdureza Vickers 200g	62
3.7.3 Microdureza de campo	67
3.8 PREPARACIÓN DE PROBETAS DE ENSAYO PARA SSC	69
3.9 ENSAYO DE SSC	71
3.9.1 Solución de Ensayo	71
3.9.2 Equipos de ensayo	71
3.9.3 Concentración del gas	72
3.9.4 Celdas neutralizadoras y solución	72
3.9.5 Montaje y carga aplicada	74
4. RESULTADOS	76

4.1 INSPECCION VISUAL	76
4.2 ANÁLISIS METALOGRAFICO	79
4.3 DATOS DE VELOCIDAD DE CORROSION	80
5. DISCUSION DE RESULTADOS	83
5.1 APLICABILIDAD DE LA NORMA NACE TM0177 EN PROBETAS SOLDADAS	83
5.2 CONSERVATISMO DE LA NACE MR0175 Y MR0103	84
5.3 ESFUERZOS RESIDUALES	85
5.4 INFLUENCIA DEL TIPO DE CARGA	85
5.5 OCURRENCIA DE OTRO TIPOS DE DAÑO POR HIDROGENO	86
6. CONCLUSIONES	88
7. RECOMENDACIONES	90
BIBLIOGRAFIA	91

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Energía de unión entre el Hidrógeno y algunas heterogeneidades estructurales	28
Tabla 2. Requisitos Químicos del acero A516-70	50
Tabla 3. Requisitos mecánicos del acero A516-70	50
Tabla 4. Composición química del acero	51
Tabla 5. Características mecánicas	51
Tabla 6. Características del procedimiento de soldadura	55
Tabla 7. Características del proceso de soldadura (SMAW)	55
Tabla 8. Características eléctricas del procedimiento	55
Tabla 9. Propiedades mecánicas de la soldadura	56
Tabla 10. Dureza HR 15N, L1 (iniciación del cordón)	61
Tabla 11. Dureza HR 15N, centro	61
Tabla 12. Dureza HR 15N, L2 (final del cordón)	61
Tabla 13. Velocidad de corrosión por pérdida de peso	81

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Efecto de la corrosión bajo tensiones en una curva típica tensión vs. deformación.	24
Figura 2. Ionización del gas sulfhídrico en medio acuoso: especies químicas presentes en función del pH.	29
Figura 3. Esquema electroquímico de la reacción en la interfase Fe-H ₂ S	31
Figura 4. Tipos de agrietamiento por H ₂ S húmedo	32
Figura 5. Formación de ampollas por hidrógeno en el acero	33
Figura 6. Mecanismo de fragilización por hidrógeno.	34
Figura 7. SSC en la HAZ en un acero A516-70	35
Figura 8. Metodología	42
Figura 9. Diagrama E-pH solución tiosulfato	44
Figura 10. Inclusiones no metálicas	52
Figura 11. Microestructura del acero ASTM A516-70 (transversal)	53
Figura 12. Microestructura del acero ASTM A516-70 (longitudinal)	53
Figura 13. Microestructura del acero ASTM A516-70 (superior),	54
Figura 14. Forma del bisel	56
Figura 15. Vista frontal de la soldadura	57
Figura 16. Vista de la raíz del cordón	55
Figura 17. Vista de la cabeza del cordón	56
Figura 18. Metalografía del cordón de la soldadura y las zonas adyacentes	57
Figura 19. Esquema de la placa soldada	60
Figura 20. Método para tomar dureza Vickers o HR 15N	60
Figura 21. Representación de las tomas de dureza HR 15N	62
Figura 22. Lugares de los barridos de microdureza	62

Figura 23. Barrido de microdureza 1º	63
Figura 24. Barrido de microdureza 2º	63
Figura 25. Barrido de microdureza 3º	64
Figura 26. Barrido de microdureza 4º	64
Figura 27. Barrido de microdureza 5º	65
Figura 28. Barrido de microdureza 6º	65
Figura 29. Barrido de microdureza 7º	66
Figura 30. Barrido de microdureza 8º	66
Figura 31. Esquema del cordón de soldadura y la zona adyacente	67
Figura 32. Microdureza de campo, tomada en el HAZ izquierdo	68
Figura 33. Microdureza de campo, tomada en el HAZ derecho	68
Figura 34. Esquema de la manera como se extrajo la probeta	69
Figura 35. Plano de la probeta	70
Figura 36. Fotografía de la probeta	70
Figura 37. Anillos tensores	72
Figura 38. Montaje detallado	73
Figura 39. Montaje general	73
Figura 40. Esquema de la celda de carga	75
Figura 41. Fotografía de las celdas cargas	75
Figura 42. Identificación de la falta de fusión con tintas penetrantes	77
Figura 43. Identificación de la falta de fusión con partículas magnéticas fluorescentes	77
Figura 44. Grieta por una falta de fusión	78
Figura 45. Inicio de posibles grietas de HIC	78
Figura 46. Fotografía de la falta de fusión en la probeta 2	78
Figura 47. Fotografía del inicio de una grietas de HIC en el HAZ a 100X	80
Figura 48. Esquema de la rendija creada por la celda de corrosión	81
Figura 49. Fotografía del ataque por rendija	82

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Norma NACE TM0177-96. Ensayo de laboratorio para determinar la resistencia de los materiales al agrietamiento en medios con H ₂ S	95
Anexo B. Norma NACE MR0715/ISO 15156-2:2003. materiales para uso en ambientes que contengan h ₂ s en la industria de producción de gas y de petróleo	101
Anexo C. Determinación de la susceptibilidad al SSC de estructuras templadas y bonificadas	107
Anexo D. Corrosión Bajo Esfuerzo en Ambientes de H ₂ S Húmedo en la Industria de Refinación de Petróleo	126
Anexo E. Consideraciones de seguridad para el manejo de H ₂ S en ensayos de SSC	142

INTRODUCCION

En servicio, se considera que los aceros son generalmente afectados por las condiciones propias del material (proceso, historia, microestructura, propiedades mecánicas), diseño mecánico (esfuerzos), fabricación (soldaduras y uniones) y efectos ambientales (corrosión). Usualmente no se espera que los aceros normales utilizados para la construcción de equipos en la industria petrolera y petroquímica muestren algún tipo de degradación considerable. Sin embargo, cuando son puestos en servicio en ambientes de agentes químicos específicos, se pueden obtener resultados de degradación en función del tiempo, temperatura y ambientes severos.

El ácido sulfhídrico (H_2S) puede estar presente en el crudo o el gas en forma de impureza natural o como producto de la reducción del ión sulfuro SO_4^{-2} . Generalmente estos tipos de fluidos además del H_2S contienen CO_2 que en presencia de agua dan origen a una solución ácida.

La corrosión en medio acuoso es fundamentalmente una reacción electroquímica entre un metal y el ambiente a su alrededor y si además el metal está sometido a esfuerzos ya sean residuales o aplicados se puede presentar corrosión bajo esfuerzo. El hidrógeno producido por corrosión se disuelve y en presencia de S^{-2} , difunde en la red cristalina y puede causar efectos catastróficos sobre equipos, esto se conoce como corrosión bajo esfuerzo en ambientes de H_2S húmedos o *sulfide stress cracking* (SSC).

Normalmente la corrosión de hierro en medios que contienen H_2S lleva a la formación de capas de sulfuro (Fe_xS_y), las cuales son un factor controlador de la reacción de corrosión; donde el tipo de sulfuro de hierro depende del pH o la concentración de H_2S ^[*].

[*] SMITH, J.S., MILLER, J.D.A. , 1975, "Nature of sulfide and their corrosive effect on ferrous Metals: a review". Corrosion Journal, v.10, n.3

La resistencia de los aceros a los efectos ambientales como el agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC), corrosión bajo esfuerzo en ambientes de H₂S húmedos (SSC), y corrosión bajo esfuerzos (SCC), es de mayor importancia en la industria de refinación porque estos fenómenos pueden producir riesgos de seguridad y fallas catastróficas en equipos que manejan una gran variedad de gases inflamables. De las grietas observadas en los aceros utilizados en la industria petrolera, aproximadamente el 50% son por la soldadura, donde se presenta un aumento considerable en la dureza en la zona adyacente al cordón (HAZ) superando el límite de dureza admisible para estos casos (22 HRC) aumentando los riesgos por fallas; las restantes son causadas por la presencia de hidrógeno, debida a la corrosión por H₂S en sus diferentes formas, por ejemplo; corrosión bajo esfuerzo en ambientes de H₂S húmedos (SSC), agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).

En este trabajo se estudia la susceptibilidad de la unión soldada del acero ASTM A516-70 utilizado en equipos de refinación de petróleo, los cuales manejan contenidos de H₂S. Para ello se realizan pruebas para determinar la susceptibilidad al SSC, según la norma NACE TM0177-96, método A; para este fin se utilizó una mezcla sub-estándar (H₂S/N₂).

1. ASPECTOS GENERALES

1.1. DESCRIPCION DE PROBLEMA

El problema de la corrosión se ha constituido en un grave inconveniente para las industrias del sector petrolero y gas, comprometiendo la integridad de los equipos debido a las condiciones variables y adversas de operación.

Muchos equipos de este sector se exponen a ambientes de procesos acuosos que contienen H₂S. Los programas de producción e inspección dirigidos por las compañías de petróleo, han mostrado que se ven obligados a manejar volúmenes de H₂S >50 ppm en una fase acuosa, en tales condiciones el hidrógeno se difunde en el acero ocasionando la formación de grietas en los equipos. Los resultados de los estudios, experiencias e investigaciones técnicas han descrito situaciones dónde los equipos de acero al carbono expuestos a ambientes de H₂S pueden ser susceptibles al agrietamiento inducido por hidrógeno, sobre todo en las uniones soldadas donde se presenta valores de dureza elevados

El agrietamiento bajo esfuerzos por ambientes de H₂S húmedo (SSC) puede poner en peligro la integridad del equipo y la seguridad de sus operarios, por la posibilidad que se presenten fallas inesperadas.

1.2 ANTECEDENTES

Con el transcurso de los años se han sugerido varios mecanismos para determinar la susceptibilidad de los aceros al H₂S húmedo, con el objeto de reducir las catástrofes ocasionadas por este medio.

Se ha establecido que el problema inicia como una corrosión convencional en la cual el hidrógeno se reduce y el hierro se oxida, y en presencia de sulfuros se presenta una capa pseudo-protectora sobre la superficie del metal. Según Smith y Millar ^[1] (1975), la corrosión de metales ferrosos en medios de H₂S húmedo, se pueden formar las siguientes capas: Kansita, Grieguita, Pirrotita, Smitita, Marcassita y Pirita; dependiendo del pH y de la concentración de H₂S.

En la refinería Union Oíl Chicago el 23 de Julio de 1984, se presentó un ejemplo de ruptura de un reactor de "Amine-Absorber" que causó una explosión, ocasionando un incendio que provocó la muerte de 17 operarios y 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 de las soldaduras. La evidencia sugirió que la propagación de las grietas fue ocasionada por el mecanismo de agrietamiento inducido por hidrógeno. Este estudio también indicó, que dicho agrietamiento ocurría en equipos con y sin tratamiento térmico de alivio de tensiones después de la soldadura. Los cianuros también estaban presentes con H₂S en más de la mitad de las situaciones.

Según la norma NACE RP0175-2003, los materiales utilizados en ambientes con H₂S húmedo el valor de dureza debe ser menor de 22 HRC, tanto en el metal de soldadura, en el metal base y en la zona afectada térmicamente. Las investigaciones recientes nos proporcionan parámetros para disminuir la susceptibilidad al SSC en uniones soldadas, los cuales son variables del proceso de soldadura ^[*].

La mayoría de los estudios en el mundo apuntan a tratar de explicar el mecanismo de daño, pero por su complejidad todos se llegan a concluir que SSC esta íntimamente relacionado con la generación de hidrógeno y posterior absorción ^[**].

^[1] SMITH, J.S., MILLER, J.D.A. , 1975, "Nature of sulphide and their corrosive effect on ferrous Metals: a review". Corrosion Journal, v.10, n.3

* FRANKEL, G.S., OMWEG, G.M.. Performance of welded high-strength low-alloy steels in sour environments. En: Corrosion: corrosion engineering section. Vol. 59 No. 7(jul. 2003; p.640-653.

** KANE, R.D., CAYARD, M.S.. Roles of H₂S in the behavior of engineering alloys: a review of literature and experience. Corrosion 98, paper No. 274, NACE. Houston, 1998.

Adicionalmente, las investigaciones que sean venido realizando en el mundo son respecto a la manera de simular el medio de servicio de los equipos en una refinería (H_2S húmedo), permeación de hidrógeno, fragilidad por hidrógeno (sin esfuerzos) y del comportamiento de los recubrimientos en ambientes hidrogenados.

La utilización del tiosulfato de sodio como un efectivo generador de hidrógeno, tanto en su estado natural como en su posterior degradación en condiciones, donde el pH garantiza el H_2S de forma estable, permitiendo simular condiciones de servicio^[***] y evitar el uso de H_2S gaseoso.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General. Determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzos en ambientes de H_2S húmedo en uniones soldadas de acero al carbono (ASTM A516-70) por medio de ensayo de tensión en anillos tensores, según norma NACE TM 0177-96 método A.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Reproducir en el laboratorio las condiciones en las cuales se pueden presentar la corrosión bajo esfuerzo, simulando dos ambientes agresivos con la presencia de H_2S .

*** TSUJIKAWA, S., MIYASAKA, A. Alternative for evaluating sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys. Corrosion, Vol. 49, No. 5. May, 1993

- Comprobar los criterios de dureza recomendados en las normas NACE MR0175 y MR0103, para la prevención de daños por SSC en equipos sometidos a ambientes con H₂S.
- Establecer relaciones entre la dureza de pedestal, microdureza y dureza de campo para utilizar indistintamente en la caracterización de soldaduras y su zona adyacente (HAZ).

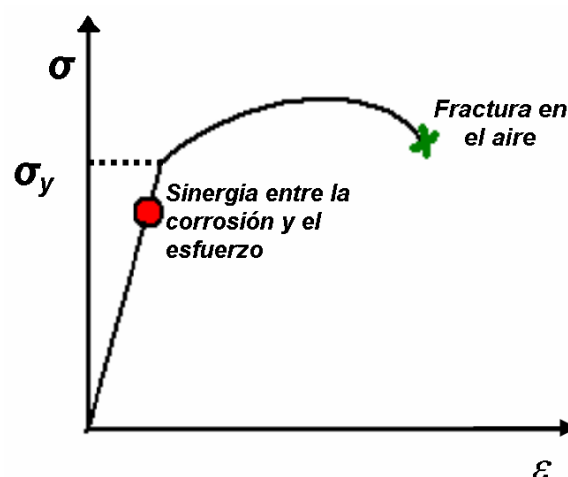
2. MARCO TEORICO

2.1. GENERALIDADES

Generalmente las estructuras, recipientes o dispositivos metálicos que están sometidos a esfuerzos mecánicos se diseñan con base en el criterio del límite de fluencia. Es decir que el material se elige, conociendo su curva de tensión versus deformación, para que trabaje en el rango de comportamiento elástico.

Por otra parte, en presencia de un medio corrosivo dado y en ausencia de tensiones mecánicas, el mismo material puede corroerse muy lentamente, observándose la aparición de un ligero empañado superficial o de un picado incipiente que no afecta apreciablemente su resistencia mecánica. Sin embargo, en determinadas situaciones, la presencia simultánea de un medio corrosivo específico y de tensiones mecánicas de tracción, sean aplicadas o residuales, provoca la fractura del material para valores de tensión inferiores al límite normal de fluencia, como lo muestra la figura 1.

Figura 1. Efecto de la corrosión bajo tensiones en una curva típica tensión vs. Deformación.



Fuente: Los autores

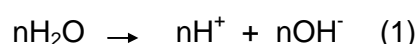
Por otra parte el material puede sufrir fragilización por hidrógeno en presencia de H₂S. El fenómeno de fragilización por hidrógeno solo se presenta si hay una fuente de este elemento en el ambiente que posibilite la introducción del hidrógeno atómico al acero. Dicha fragilización tiene su máximo efecto cerca de la temperatura ambiente e involucra la pérdida de propiedades mecánicas del acero como la ductilidad, resistencia a fatiga, etc.

2.2 GENERACIÓN Y DIFUSIÓN DEL HIDRÓGENO EN EL ACERO

En la estructura del acero el hidrógeno se puede localizar en dos formas distintas (considerando que no se formen hidruros): atómico (H⁰) o molecular (H₂). El tamaño del hidrógeno atómico es mucho menor que el de los átomos de hierro, permitiéndole tener una movilidad significativa dentro del acero.

2.2.1 Generación de hidrógeno. El hidrógeno que se difunde a través del acero es atómico, existen tres fuentes de generación capaces de suministrar esta forma de hidrógeno, las cuales son:

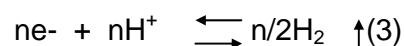
- a. *Vía Química.* Se considera un proceso de corrosión metálica en un medio acuoso ácido, en donde pueden presentarse una descomposición del agua:



Y el proceso de corrosión metálica, lleva asociado la reacción:

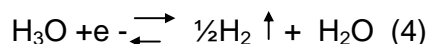


Luego los electrones cedidos por el metal pueden reaccionar con el hidrógeno protónico de la forma:

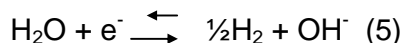


- b. *Vía Electroquímica.* En este caso el hidrógeno se produce en una celda electroquímica, por descomposición de un potencial externo. Este se genera en la

superficie del metal (que actúa como cátodo) y obedece, dependiendo de la acidez de la solución, a la siguiente reacción total del hidrógeno:

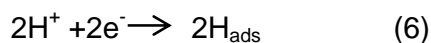


Y de acuerdo a la alcalinidad:

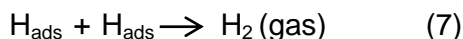


- c. *Vía gaseosa.* En condiciones normales de presión y temperatura el hidrógeno es un gas molecular, pero bajo determinadas condiciones y en especial, en presencia de una superficie metálica, puede producirse su descomposición molecular dando lugar a que la superficie metálica se recubra de una capa de hidrógeno atómico dispuesto a entrar al metal.

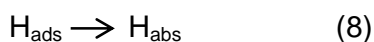
2.2.2 Difusión del hidrógeno en el acero. . El hidrógeno atómico entra en el acero por difusión y es generado en la superficie del acero según lo indicado en la sección 2.2.1. La reacción de reducción catódica en ácido involucra la reducción directa de ión hidrogeno así:



La recombinación ocurre cuando el hidrógeno atómico reducido se recombina con otro átomo para formar una molécula de hidrogeno:



De esta forma, en presencia de un agente que inhiba la recombinación de los átomos de hidrogeno, estos pueden penetrar y difundirse dentro de la estructura del acero, cambiando su condición de hidrógeno adsorbido a hidrogeno absorbido.



Luego que el hidrógeno es absorbido puede localizarse en trampas, sitios intersticiales, combinarse o salir del acero.

2.2.3 Localización del hidrógeno en el acero. Desde el punto de vista microestructural el hidrógeno se localiza en el acero en sus defectos, como son: los límites de grano, vacancias, dislocaciones, entre otros. Este punto de vista se conoce en la permeación de hidrógeno como atrapamiento. Este término se utiliza para designar la interacción del hidrógeno con los defectos internos de la red cristalina en la superficie del material. El atrapamiento del hidrógeno por medio de trampas (como la interfase cementita-ferrita) es gobernado por la energía libre disponible para el movimiento de los átomos de hidrógeno y por la naturaleza de las trampas. Los tipos de trampas que se encuentran en un sistema se pueden clasificar de la siguiente manera:

- *Trampas reversibles.* Son aquellas en las cuales el hidrógeno tiene un corto tiempo de residencia a la temperatura de interés y es equivalente a baja energía de interacción.
- *Trampas irreversibles.* Son aquellas con una mínima velocidad de liberación de hidrógeno y alta energía de interacción, tales como límites de grano, interfaces entre matriz y partículas incoherentes y el interior de poros. Debido a su energía de interacción con el hidrógeno, éstas son más relevantes para la ocurrencia del daño, en la tabla 1 se pueden observar estos valores.

Tabla 1. Energía de unión entre el 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

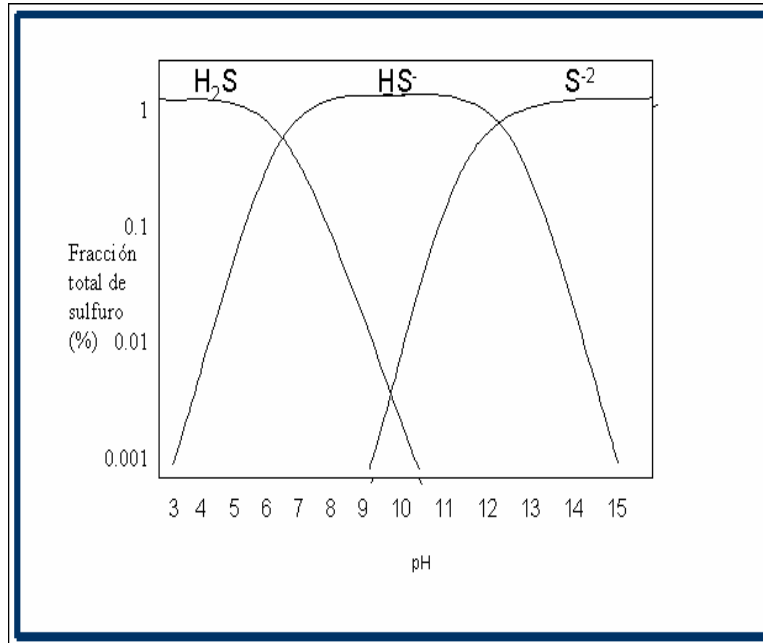
Fuente: Prazim T. B., Barreiras de Difusao para o Hidrogênio em Aço API 5L – X65 Criadas por Nitretação Iônica por Plasma Pulsado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2000, Página 41.

2.2.4 Mecanismos de Corrosión por ambientes de H₂S húmedo. La corrosión de aceros en medio acuoso es un proceso electroquímico, caracterizado por reacciones anódicas y catódicas que ocurren en forma simultánea y dependientes, así, los factores que afectan la oxidación del ánodo, inmediatamente afectarán la reducción del cátodo. La presencia del gas sulfhídrico, influye directamente sobre estas reacciones. [*]

El gas sulfhídrico en medios acuosos, se disocia dando origen a especies químicas distintas y de diferentes concentraciones en función del pH. Para cada valor de pH una especie química será predominante, determinando las reacciones de oxidación y reducción que caracteriza el proceso corrosivo (ver figura 2).

* AZEVEDO, C, "Avaliação corrosao e do trincamento induzido por hidrogenio em aço C-Mn utilizando as técnicas de permeação de hidrogenio e de impedancia electroquimica", Tese Msc, CEMM, Rio de Janeiro, RJ-Brasil, 1998

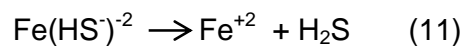
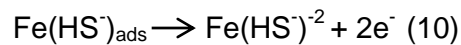
Figura 2. Ionización del gas sulfhídrico en medio acuoso: especies químicas presentes en función del pH.



Fuente: CRUZ ESTEVES, FLAVIA., "Alguns Resultados sobre Corrosao Do Aço-Carbono pelo H₂S: medidas de impedância e permeação Ao hidrogenio". Tese Msc CEMDM, Rio de Janeiro, 1998

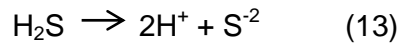
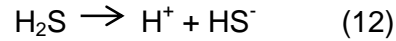
Los procesos de corrosión en presencia de H₂S para los aceros son bastante complejos y son muchas veces conocidos parcialmente; el principal mecanismo de ataque con H₂S es:

El hidrógeno atómico entra en el acero por difusión y es generado en la superficie del acero debido a una reacción electroquímica, como se detalla a continuación.

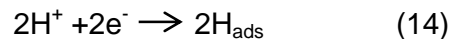


En las reacciones anteriores se puede observar la naturaleza autocatalítica del H₂S en el proceso de corrosión. El fenómeno de fragilización por hidrógeno se ve favorecido

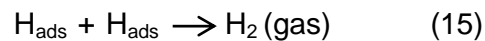
gracias a la reducción del ión H^+ producto de la reacción catódica, de acuerdo dos posibles mecanismo:



La reacción de reducción catódica en ácido involucra la reducción directa de ión hidrogeno así:



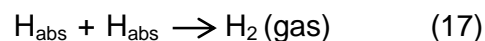
La recombinación ocurre cuando el hidrógeno atómico reducido se recombina con otro átomo para formar una molécula de hidrogeno:



De esta forma se ve que el ión de HS^- o S^{-2} actúa como un envenenador catalítico de la reacción de recombinación de los átomos de hidrógeno aumentando la concentración de átomos de H_{ads} en la superficie metálica, estimulando su absorción al interior de la red cristalina como se observa en la figura 3.

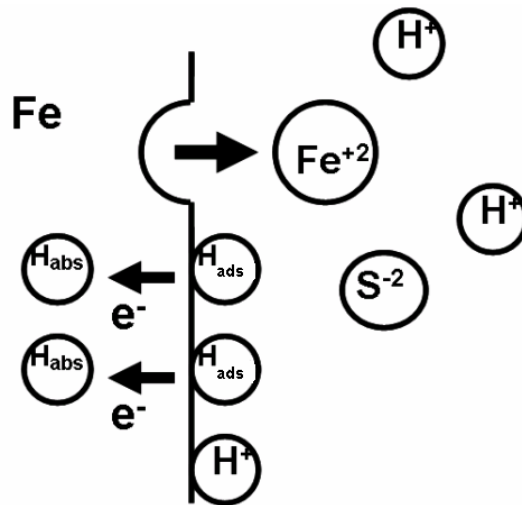


Después que el hidrógeno este dentro del acero, él se localiza en los sitios de mayor energía los cuales son: defectos, vacancias, dislocaciones, límites de grano, zonas duras, falta de homogeneidad del material, esfuerzos residuales, entre otros; donde se recombinan según la siguiente reacción:



El $H_2(gas)$ queda atrapado en el acero, lo que lleva consigo la generación de una grieta en este, por lo que deben tomar precauciones debido a la ocurrencia de SSC.

Figura 3. Esquema electroquímico de la reacción en la interfase Fe-H₂S



Fuente: Los autores

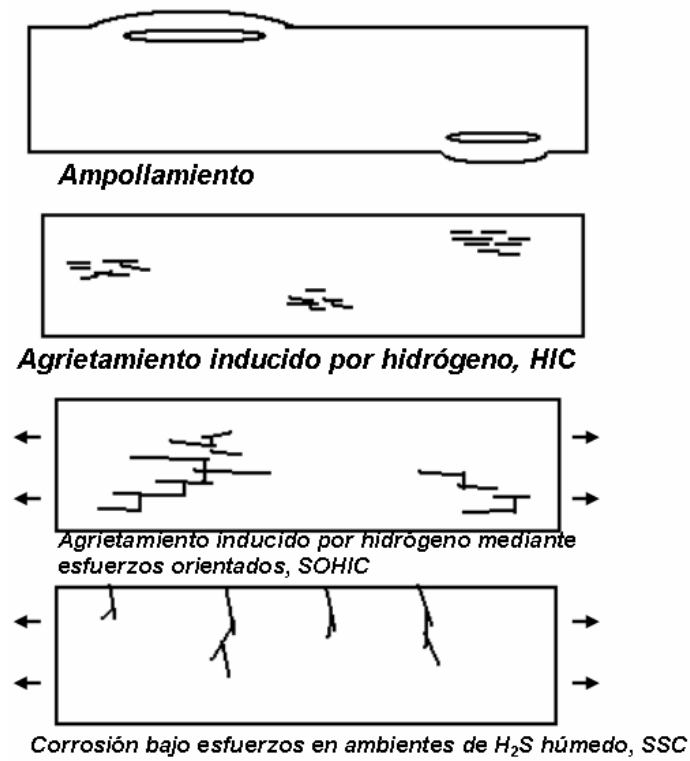
Dependiendo del pH se pueden obtener productos de sulfuro formando una capa protectora sobre el acero: ^[*]



2.2.5 Mecanismos de agrietamiento por H₂S húmedo. El agrietamiento por H₂S es un fenómeno complejo y poco entendido, que involucra varios tipos de agrietamientos fundamentales. Esta complejidad se debe a que cada tipo mecanismo de agrietamiento tiene diferente control de parámetros metalúrgicos y ambientales, y modos específicos de ataque. En los equipos de refinería expuestos a H₂S se pueden presentar los siguientes daños y estos se pueden observar en la figura 4.

* MORAES, F. D., Estudo dos efeitos da fragilização pelo hidrogenio nos Aços UNS-G41300 e UNS-S3803 Através de Ensayos de Tração com Baixa Taxa de Deformação em Soluções de Tiosulfato de Sódio . Tese de M Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Rj Brasil, 1994.

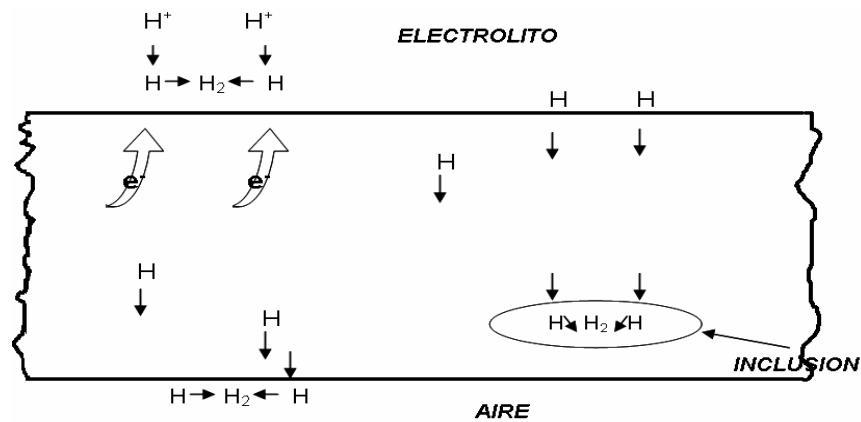
Figura 4. Tipos de agrietamiento por H₂S húmedo



Fuente: Los autores

- **Ampollamiento:** este daño se produce en los aceros que se corroen en ambientes de H₂S húmedo, permitiendo la absorción de hidrógeno atómico el cual es producido sobre su superficie por la reacción de corrosión de H₂S; este se localiza en las inclusiones no metálicas alargadas, defectos de laminación alargados u otra discontinuidad metalúrgica alargada. En estos sitios el hidrógeno se recombina formando hidrógeno molecular, que por ser de mayor tamaño al espacio ocupado en su forma atómica, y por la presión producida sobre la estructura cristalina debido a su generación, desencadena la formación de ampollas que en la mayoría de los casos se manifiestan sobre la superficie del acero, ver figura 5.

Figura 5. Formación de ampollas por hidrógeno en el acero



Fuente: JONES, Denny. Principles and prevention of corrosion, second edition. Prentice-Hall, Inc. United States of American, 1996.

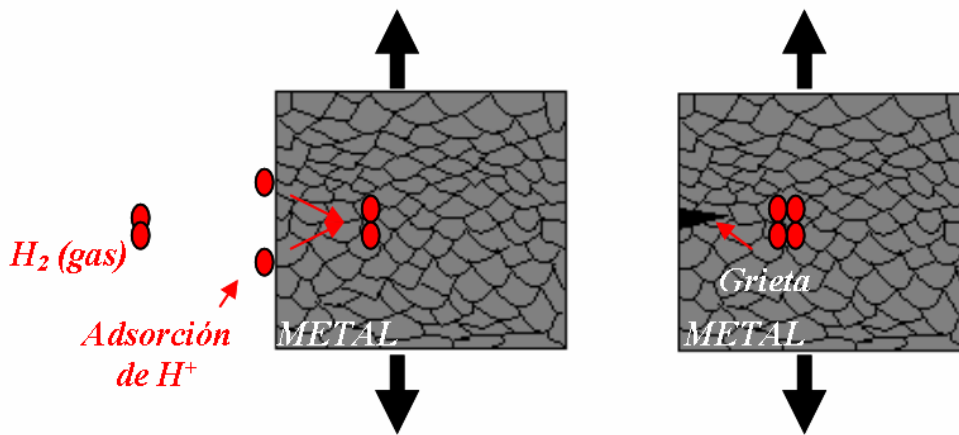
- **Agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC):** también conocido como stepwise o agrietamiento por ampollas, es formado en aceros de baja resistencia por la coalescencia de ampollas, orientadas paralelamente a la superficie del acero. El HIC puede causar la falla del componente por reducción del espesor efectivo del material. La susceptibilidad al HIC es particularmente relacionada a la composición del acero, prácticas de desoxidación e historia del proceso, ya que estos parámetros afectan la morfología de las inclusiones no metálicas y los materiales habilitan la acomodación de hidrógeno.
- **Agrietamiento inducido por hidrógeno mediante esfuerzos orientados (SOHIC):** este fenómeno es una forma del clásico HIC donde las grietas tienen una orientación particular como resultado de un esfuerzo aplicado, esto ocurre particularmente en la zona afectada térmicamente (HAZ).
- **Corrosión bajo esfuerzos en ambientes de H_2S húmedo (SSC):** este fenómeno se explica en el siguiente capítulo.

2.3 CORROSION BAJO ESFUERZOS EN AMBIENTES DE H₂S HUMEDO (SSC)

El SSC es una variación de la corrosión bajo esfuerzo (SCC), en donde el medio está ya definido por la presencia de H₂S húmedo. El SSC es un fenómeno de fragilidad en el cual la falla puede ocurrir a esfuerzos por debajo del esfuerzo de fluencia del acero. Para que ocurra el SSC deben estar presentes tres condiciones. La primera es que un esfuerzo de tensión superficial esté presente. Es importante recordar que el esfuerzo de tensión puede ser aplicado y/o residual. El segundo requerimiento es que el acero debe ser susceptible (norma NACE MR-0175/ISO 15156-2003). El tercer requerimiento es que el agente fragilizante (en el caso de SSC, sulfuro de hidrógeno) debe estar presente.

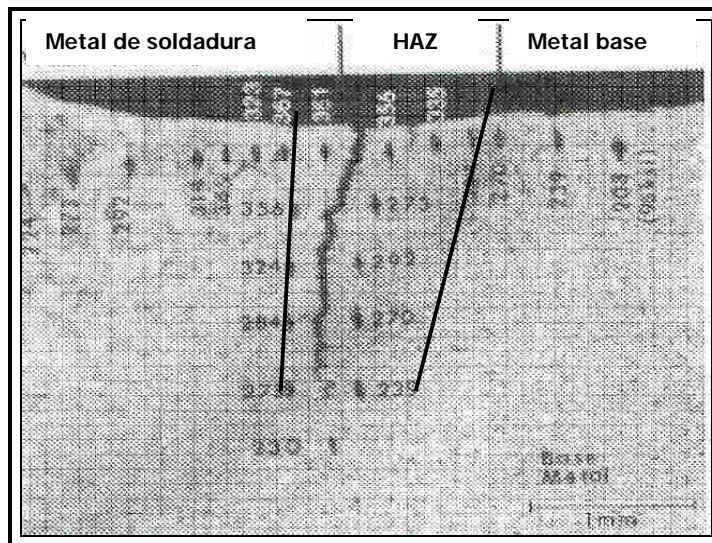
El SSC es básicamente un fenómeno de fragilización por hidrógeno. El hidrógeno atómico entra en el acero y se ubica en los sitios preferenciales como se mencionó en la sección 2.2.3, en los lugares donde el hidrógeno puede interactuar con el hierro causando grietas, figura 6 y en la figura 7 se puede observar la morfología típica de la grieta.

Figura 6. Mecanismo de fragilización por hidrógeno



Fuente: Los autores

Figura 7. SSC en la HAZ en un acero A516-70



Fuente: NACE RP029-2000

Muchos mecanismos han sido propuestos para explicar este proceso, entre los más destacado están*:

- Teoría de la presión
- Energía de superficie
- Fragilidad en la punta de la grieta
- Aumento en el flujo plástico
- Modelos de transporte
- Formación de hidruros

Hay numerosos constituyentes químicos que pueden incidir en la ocurrencia de las fallas de agrietamiento por H_2S , ellos pueden trabajar individualmente o en combinación mutua. Entre estos constituyentes se incluyen el CO_2 , cianuros, amonios y aminas orgánicas compuestas debido a que estos pueden afectar el pH.^[**]

* FESTSCHRIFT, T. Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. American Society for Metals, Ohio, 1995.

** R.D. Kane, S.M. Wilhelm., Review of Hydrogen Induced Cracking of steels in wet H_2S refinery service.

Generalmente se considera que la presencia de H_2S tiene un doble papel: aumenta la proporción de corrosión de acero en las soluciones acuosas, y envenena la reacción de recombinación-evolución de hidrógeno. Por consiguiente, el H_2S aumenta la cantidad de hidrógeno en los aceros contra los ambientes similares libres de H_2S . [*]

2.3.1 Factores que influyen en el SSC. Un número de factores influyen en la resistencia al SSC de los aceros. Algunos de estos incluyen la concentración de H_2S , el pH, la temperatura, el nivel de deformación y el trabajado en frío.

- Concentración de H_2S . En general, bajas concentraciones de H_2S toman más tiempo para promover la grieta que a altas concentraciones. Bajas concentraciones también requieren aceros de alta resistencia para que el SSC sea observado. La concentración de sulfuro de hidrógeno en un fluido producido, por ejemplo, salmuera, es una función de la presión parcial del sulfuro de hidrógeno en la fase gaseosa, la cual es una función de la presión total del gas. La reacción del H_2S con el material podría resultar en una lectura baja del hidrógeno disponible para ser absorbido. Por lo que el ensayo debe ser largo (semanas o meses tranquilos), para obtener resultados precisos.
- Efecto del pH. La tendencia a SSC es una función del pH del sistema. Con disminución del pH, la velocidad de corrosión del acero tiende a aumentar causando la producción de más hidrógeno. Esto causa que más hidrógeno entre al acero e incremente la susceptibilidad al agrietamiento. Generalmente esto está de acuerdo con que incrementando el pH arriba de 8 es benéfico en reducir la tendencia al SSC. Aunque el control del pH del fluido no puede ser fácilmente logrado, es común el control del medio.

* R.D. Merrick., Refinery experiences with cracking in wet H_2S environments. Materials Performance, 1988

- Se ha encontrado que la temperatura tiene un efecto importante sobre la resistencia al SSC. Cuando la temperatura aumenta, la resistencia al SSC también aumenta. Esto es debido al aumento de la cinética de recombinación del hidrógeno, lo que produce una disminución del hidrógeno atómico disponible para que difunda al metal.
- Esfuerzos residuales. Muchas variables metalúrgicas pueden ser controladas para aumentar la resistencia de un material al SSC. El nivel de deformación (comúnmente medido no destructivamente por dureza) es probablemente el criterio más usado comúnmente en asegurar que los aceros no fallen por SSC. En muchos casos, aceros al carbono y de baja aleación son usados con durezas de 22 HRC o inferiores. Para el caso de la serie 41XX templada y revenida, se usa con durezas hasta 26 HRC. Los materiales deben ser probados anticipadamente en ambiente de servicio si hay alguna sospecha de su susceptibilidad (norma NACE MR-0175/ISO 15156-2003 y TM 0177-96)
- La microestructura del acero es muy importante, y es empleada en el control de la susceptibilidad al SSC. Se ha encontrado que la microestructura que proporciona la mejor resistencia al SSC es la martensita revenida^[*], otros productos de transformación reducen la resistencia al SSC como la martensita fresca y la bainita. Por lo tanto es muy importante asegurarse a través de la dureza del componente.
- Trabajo en Frío. Es muy conocido que el trabajo en frío pueda afectar adversamente la resistencia de los materiales al SSC. La dureza es aumentada, y se pueden generar esfuerzos residuales. Durezas que generalmente exceden 22 HRC (algunas veces tan altas como 40 HRC) pueden ser producidas por inapropiados procesos de conformado. Con

[*] Metal Handbook, ninth edition. Volume 11, Failure Analysis and Prevention. American Society for Metal (AMS), 1988.

regularidad se han reportado suficientes causas del trabajo en frío para iniciar el SSC.

- El Esfuerzo. El esfuerzo al cual el componente es sometido afectará la resistencia al SSC del acero. Se debe recordar que el esfuerzo total, incluye el esfuerzo aplicado y residual los cuales se deben considerar. Generalmente existe un umbral de esfuerzo por debajo del cual no se espera SSC. Este umbral de esfuerzo es una función del acero y los parámetros ambientales. Sin embargo, es difícil identificar este umbral de esfuerzo por la dificultad del control de las condiciones de servicio todo el tiempo. Otro factor que contribuye a altos esfuerzos y el inicio del SSC es la presencia de concentradores de esfuerzo.
- Composición química del material. La proporción de los elementos aleantes es un factor importante porque ellos determinan la capacidad de endurecimiento de un material en el momento de ser sometidos a un tratamiento térmico o a un proceso de soldadura.

2.4 H₂S EN LA INDUSTRIA DE REFINACION DEL PETROLEO

Una significativa porción de los equipos en una refinería de petróleo y/o plantas químicas son expuestos a ambientes que contiene hidrógeno en altas (más de 500°F (290°C)) o bajas (menos de 150°F (65°C)) temperaturas.

Varias áreas en la operación de una refinería están expuestas a H₂S húmedo en servicio en donde se ve comprometido el comportamiento del acero. Estas áreas incluyen las siguientes:

- Unidad fraccionadora de fluido catalítico (FCCU)
- Unidades hidroclanetadoras/hidrofraccionadora
- Unidad absorbedora de amina

- Limpiadoras de agua ácidas
- Recipientes de almacenamiento de gas propano líquido (LPG)

2.4.1 Unidad fraccionadora de fluido catalítico (FCCU). El agrietamiento y ampollamiento de aceros en este servicio es un directo resultado del agua, H_2S , amoniaco y cianuro en el fluido del proceso. La fase gaseosa es particularmente severa a partir del H_2O diluida que no pasa en estas áreas, las escamas son poco protectoras, el metal usualmente está a una temperatura menor que el punto de rocío (consecuentemente una fase acuosa de H_2S esta siempre presente).

El pH es generalmente controlado por el balance H_2S/NH_3 . La mínima corrosión y permeación de hidrógeno ocurre en pH entre 7.0 y 8.0. Sin embargo, el pH puede estar por debajo de 4, en donde el gas ácido alimentado es descontrolado, el pH también puede estar por arriba de 8.0 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 8.0, la presencia simultánea de ion cianuro (CN^-) formado de la presencia de hidrocarburos y H_2S resulta en una condición extremadamente severa de agrietamiento por hidrógeno para el acero. Los cianuros pueden ser controlados por reacción con polisulfuros los cuales se pueden adicionar directamente a la corriente del proceso o formados in-situ por introducción de aire.

El ampollamiento de los aceros ha sido observado en estas unidades especialmente cuando ocurren variaciones en el flujo, mostrando significativo agrietamiento en zonas duras (soldadura, HAZ). Algunas de estas grietas tienen características de SSC; sin embargo, algunas tienen un inusual comportamiento, el cual es la formación de grietas intergranulares o stepwise, las que no limitan con microestructura dura (soldadura).

Recientes observaciones tienen identificadas grietas inter granulares ramificadas en FCCU. Estas grietas no tienen las características de SSC o HIC pero parecen

similares a SCC vistas anteriormente en aceros al carbono expuestos a ambientes de aminas, cáusticos y carbonatos. [*]

2.4.2 Unidades hidroclanetadoras/hidrofraccionadora. Estas unidades típicamente operan a temperatura por encima de 93.33°C (200°F) a cerca de 371.11°C (700°F) y a presiones entre 250 a 300psi. Porciones de estos sistemas operan a temperaturas por debajo de 260°C (500°F) y son construidos usualmente de acero al carbono; bajo algunas condiciones de operación se producen altas velocidades de corrosión, grietas por hidrógeno y ampollamiento debido a los altos niveles de bisulfuro que se pueden manejar en estos procesos.

2.4.3 Absorbedores de amina. Gases ácidos (H₂S y CO₂) pueden ser removidos del flujo gaseoso de los hidrocarburos por absorción dentro de soluciones de amina. Esto es el principio usado en columnas absorbedoras de amina. Muchos procesos están disponibles los cuales utilizan varias soluciones de amina tales como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diisopropandamina (DIPA) Y DIPA con sulfulane.

Inspecciones de las unidades que utilizan MEA, se identificaron grietas usando partículas magnéticas fluorescentes húmedas (técnica muy sensible de inspección) [*,**], estas grietas han sido observadas a temperatura de servicio menores que 51.67°C (125°F) y pueden involucrar mecanismos por hidrógeno.

La falla de la torre absorbidora de amina de la Union Oil [***] muestra aspectos importantes de la severidad potencial de agrietamiento en este sistema. La falla

* MERRICK, R. D., CORROSION/87, preprint No. 190. NACE. March, 1987.

** RICHERT, W.R., CORROSION/87, preprint No. 187. NACE. March, 1987

*** Mc Henry, H.I.. Examination of a pressure vessel that ruptured at the Chicago Refinery of Union Oil Company on July 23, 1984. Commerce Department, NBSIR-86/3049, March, 1986

ocurrió en la parte baja de la unidad MEA por agrietamiento de la región dura (HAZ de la soldadura) y propagadas por un mecanismo de HIC y la contribución potencial de esfuerzo postula un mecanismo de SOHIC.

2.4.4 Recipientes de almacenamiento de gas propano líquido (LPG). El principal agrietamiento asociado a estos equipos es en el HAZ debido a la presencia de bajos niveles de contaminación de H₂S (< 50ppm) y agua condensada en el LPG*.

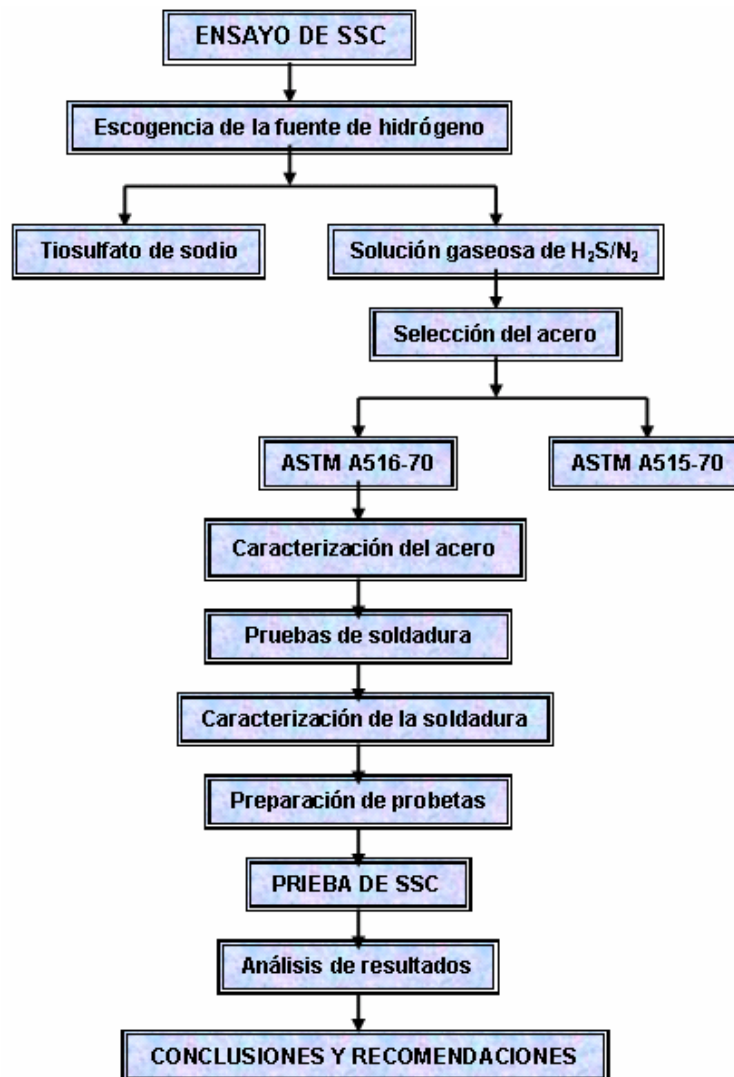
En muchos casos, los materiales de construcción son de grados más altos (resistencia) que el ASTM A516 grado 70, lo cual adiciona complejidad al problema. Por ejemplo, estas grietas usualmente parecen ser el resultado de la fabricación o SSC en el HAZ. La propagación de estas grietas por un mecanismo de hidrógeno tal como el HIC o SOHIC han sido tratadas de forma limitada

* CANTWELL, J. Corrosion/88, Materials Performance, NACE, November, 1988

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio del comportamiento de la soldadura expuesta a ambientes con H₂S húmedo se realizó de acuerdo a la metodología mostrada en la figura 8.

Figura 8. Metodología



Fuente: Los autores

3.1 ESCOGENCIA DE LA FUENTE DE HIDROGENO

Para este tipo de ensayo se tienen dos alternativas para el suministro de hidrógeno, las cuales son:

3.1.1 Tiosulfato de sodio. Para el estudio del efecto de fragilización por hidrógeno asociado a la presencia de ácido sulfhídrico exige que se dispongan de equipos e instalaciones muy costosas. Esto se debe a las características tóxicas de H₂S dificultando garantizar la completa seguridad en el laboratorio. La experiencia con otras soluciones de prueba fue motivada no sólo por la necesidad de los elevados costos en los equipos que permiten un seguro uso de H₂S en el laboratorio, sino también por el interés de observar el comportamiento mecánico de los materiales en soluciones agresivas como el H₂S.

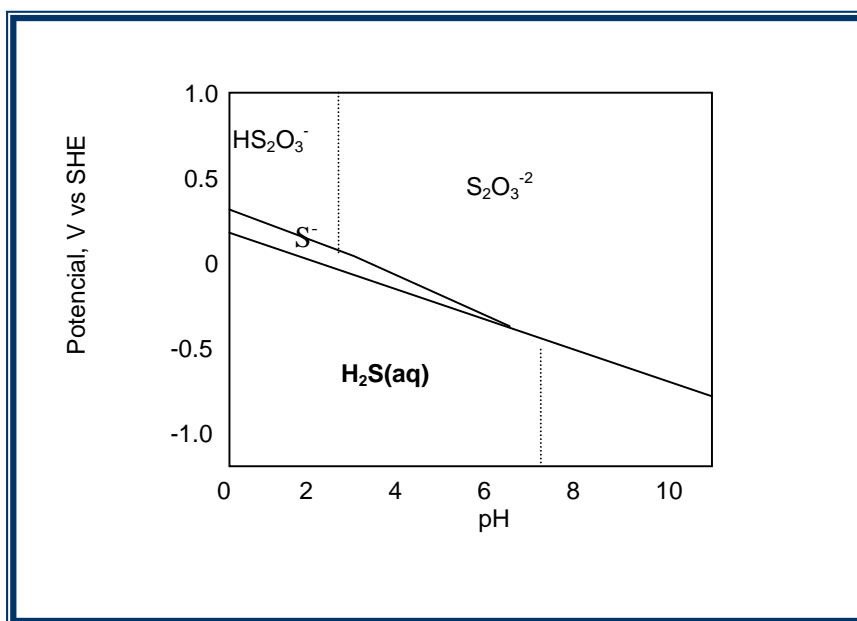
Tsaujikawa y otros ^[*], propusieron dos tipos de soluciones para ser empleadas como alternativas de la solución NACE^[**], para la prueba de materiales susceptibles al H₂S. Una solución compuesta por 20% de NaCl y 10⁻²M de tiosulfato de sodio (sln A) a una temperatura de 80°C (353K). La segunda solución (sln B) sería destinada para pruebas de aceros de alta resistencia de baja aleación, compuesta por 5% de NaCl, 0.5% de ácido acético y 10⁻³M de tiosulfato de sodio a temperatura ambiente. La solución B promueve un rápido crecimiento de concentración de H₂S y su estabilización por largos periodos de tiempo (>24horas), mientras que la solución A promueve un rápido crecimiento de la concentración de H₂S seguido por una rápida reducción de la concentración.

* TSUJIKAWA , S. "An alternative test method for evaluating the sour gas resistance of low-alloy steels and CRAS", Corrosion 92, paper 45, NACE 1992

** Standard TM0177-96, item No. 21212. Laboratory testing of metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H₂S environments. NACE, International, Houston, Texas.

La solución de tiosulfato, en condiciones favorables de potencial y pH permite la generación y estabilización del H₂S, de acuerdo al diagrama E-pH de la figura 9.

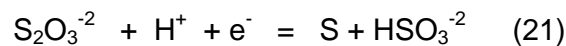
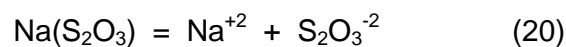
Figura 9. Diagrama E-pH solución tiosulfato



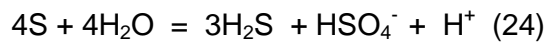
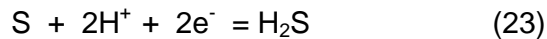
Fuente: Programa HSC

La generación de H₂S a partir del ion tiosulfato no es muy clara, y para que este cambio se genere, hay involucradas reacciones intermedias las cuales no están aun definidas, por ello se tiene dos posibles mecanismos:

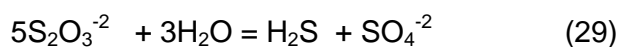
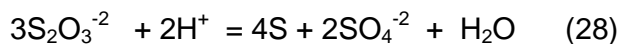
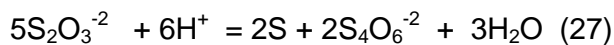
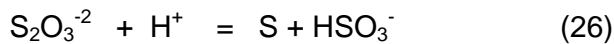
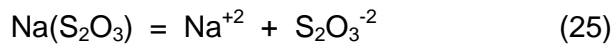
❖ Según Guedes^[*]



* GUEDES, F.M.F.Scannig photoelectrochemical analysis of hydrogen permeation on ASTM A516 grade60 steel welded joints in H₂S containing solution. En: Corrosion science Vol. 45, 2003; p. 2129-2142



❖ Según Gomez Durán^[*]



Los inconvenientes que se presenta por este método, es que no se conoce con claridad cual es la reacción que genera H_2S , además se suma que las reacciones no son totalmente eficientes y para encontrar cual es la proporción de H_2S formado se debería realizar ensayos para determinar ésto. Además de estos inconvenientes, se le suma que el pH se debe mantener en el rango de formación de H_2S aq (0-6.5) lo que implicaría estar midiendo constantemente el pH por el tiempo que dure el ensayo (máximo 30 días).

3.1.2. Solución de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$

Según todos lo inconvenientes descritos anteriormente se optó por utilizar una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ en una concentración baja (150ppm), teniendo en cuenta la peligrosidad del gas, además contando con disponibilidad de un detector de H_2S y la experiencia de trabajos anteriores en el Grupo de Investigación en Corrosión (UIS, Guatiguará) y la asesoría del grupo de laboratorio del Instituto Colombiano de Petróleo (ECOPETROL-ICP).

* GOMEZ, M., MACDONALD, D. Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in thiosulfate solution: fate of the coupling current. En: Corrosion Science, Vol. 45 (2003); p. 1455-1471.

3.2 EQUIPOS EMPLEADOS

3.2.1 Durómetros. La dureza se describe como la capacidad de oposición que un material ofrece a ser deformado plásticamente.

3.2.1.1 Durómetro de pedestal. Las Pruebas Rockwell constituyen el método más común para medir la dureza porque son muy simples de hacer y no requieren aptitudes especiales. Muchas escalas diferentes pueden ser utilizadas de entre una combinación de varios indentadores y diferentes cargas, las cuales permiten la prueba de, virtualmente, todos los metales y aleaciones, desde la más dura hasta la más suave. Los indentadores incluyen bolas esféricas endurecidas de diámetros de 1/16, 1/8, 1/4, y 1/2 pulgadas (1.588, 3.175, 6.35, y 12.70 mm), y un indentador de diamante cónico (Brale), que es usado para los materiales más duros; existen dos tipos de pruebas: Rockwell y Rockwell superficial. Para el caso nuestro tomamos dureza superficial Rockwell 15N, el cual posee un indentador de diamante cónico y aplica una carga de 15Kgf.

3.2.1.2 Microdurómetro SHIMADZU HVM-2000. Los microdurometros se utilizan para determinar la dureza de las fases presentes en la microestructura de una aleación o de un material. El microdurometro Shimadzu HVM-2000, se puede determinar dureza Vickers, Knoop, Brinell, pirámide triangular y longitudinal, además se pueden utilizar tanto probetas planas, como cilíndricas y esféricas, las cargas que se le pueden aplicar van desde 5 gf hasta 2000 gf y el tiempo de penetración del indentador va desde 5 a 60 s. El penetrador que utiliza este microdurometro para determinar dureza Vickers, es pirámide de diamante con una base cuadrada que tiene un ángulo entre los lados opuestos de 136°.

3.2.1.3 Durómetro de campo Krautkrämer MIC 10. El durómetro de campo utiliza el método UCI (Ultrasonic Contact Impedance) con un indentador de diamante Vickers. El método UCI es un método comparativo (contribución del módulo de Young a la medida), con una alta reproducibilidad de las mediciones. El método UCI no

reemplaza la clásica prueba de acuerdo a Vickers, pero es una forma rápida y confiable complementaria a ésta. El diamante Vickers es fijado a la punta de una barra redonda de metal. Esta barra de metal es excitada, a su frecuencia de resonancia de aproximadamente 78 kHz, dentro de oscilaciones longitudinales. Cuando el diamante vickers toca el material, la frecuencia de resonancia cambia, este cambio sucede en relación a el tamaño del área indentada del diamante vickers. El tamaño, en cambio, es una medida para la dureza del material probado.

La frecuencia de resonancia puede ser medida con buena precisión. Este es el porqué el método UCI es apropiado para hacer la evaluación de indentaciones vickers, y así completar el procedimiento de prueba, es mucho mas fácil y rápido. Como la medida de dureza esta basada en el área de la indentación y no en la longitud de la diagonal de la indentación, la medida es menos afectada por superficies rugosas.

3.2.2 Espectrómetro de emisión óptica “SPECTROVAC 1000 MODELO DV-4”.

Este es un instrumento eléctrico-óptico que proporciona análisis cuantitativos, a alta velocidad, de muestras sólidas o polvos compactos. La operación está basada en el principio de lectura directa de la emisión atómica, como técnica analítica. La técnica de emisión atómica depende de los átomos de elementos que pueden ser energizados (excitados) para emitir radiación cuando son expuestos a una fuente de excitación. Cuando esta energía radiante se dispersa, por medio de un prisma de difracción, ésta emerge como un espectro de luz característica de la estructura del átomo que ha sido excitado. Átomos de elementos diferentes poseen diferentes configuraciones de electrones y por lo tanto, cada elemento posee un espectro característico de radiación, con líneas de diferentes longitudes de onda. En el análisis cuantitativo, la intensidad de radiación representa la concentración del elemento en la muestra.

3.2.3 Microscopio electrónico de barrido (SEM). La función fundamental de un microscopio electrónico de barrido es producir imágenes de alta resolución y gran profundidad de campo, y puede identificar los elementos existentes en las áreas de

observación. Su funcionamiento se basa en la incidencia de una haz de electrones sobre la muestra a investigar, que provoca la emisión, entre otras señales, de electrones secundarios y rayos X característicos. Los primeros, por su sensibilidad topográfica y alta resolución espacial, dan lugar a la formación de imágenes microscópicas, mientras que los rayos X proporcionan información sobre la composición elemental de la muestra. Como componentes principales, cabe citar la cámara de vacío en la que se introduce la muestra, el filamento que genera el haz de electrones, el detector de electrones secundarios y el detector de rayos X (EDX). Las muestras a estudiar pueden ser conductoras o no conductoras. Las primeras no requieren ningún tipo de preparación especial, mientras que las segundas deben recubrirse, para su observación, con una fina capa de oro o carbón. El tamaño máximo de muestra que se puede introducir en la cámara es de 20 cm.

3.2.4 Microscopio metalográfico. Con ellos, es posible realizar mediciones en los componentes mecánicos y electrónicos, permite además efectuar el control de superficie y el análisis óptico de los metales. De acuerdo al propósito de uso, existen multitud de variedades dependiendo del tipo de objetivos, oculares, aumento máximo permitido, enfoque, etc. Este tipo de microscopio difiere de los biológicos en que el objeto a estudiar se ilumina con luz reflejada, ya que las muestras cristalográficas son opacas a la luz. Su funcionamiento está basado en la reflexión de un haz de luz horizontal que proviene de la fuente, dicha reflexión se produce, por medio de un reflector de vidrio plano, hacia abajo, a través del objetivo del microscopio sobre la superficie de la muestra. Parte de esta luz incidente, reflejada desde la superficie de la muestra se amplificará al pasar a través del sistema inferior de lentes, llegará al objetivo y continuará hacia arriba a través reflector de vidrio plano; después de nuevo se amplificará en el sistema superior de lentes (ocular).

3.3 SELECCIÓN DEL ACERO

Los materiales más comunes utilizados para los recipientes a presión en la industria de refinación y petroquímica en Colombia, son los aceros ASTM A515 y A516. Según la norma ASTM, el acero ASTM A515 es empleado en media y alta temperatura y el acero ASTM A516 se emplea en baja y media temperatura. En donde la escogencia del acero se debió a la disponibilidad de este en la ciudad, el cual fue el acero ASTM A516-70.

3.4 CARACTERIZACION DEL ACERO

Fue utilizado como material de prueba un acero ASTM A 516 grado 70, este acero es ampliamente utilizado en los equipos de las refinerías de petróleo.

3.4.1 Generalidades. Estas láminas de acero al carbono son usadas en recipientes a presión a media y baja temperatura, fabricados por soldadura, por los métodos tradicionales; poseen buena maquinabilidad y ductilidad. Estas láminas son fabricadas de acero calmado (acero desoxidado) y tiene estructura de grano fino (5 o mayor). Son susceptibles a los tratamientos térmicos de recocido y revenido. En el recocido se enfría en el horno desde 1600 °F hasta temperatura ambiente y para el revenido se realiza desde 1200°F, y si además se requiere mejorar los niveles de dureza se puede optar por un revenido. Son disponibles en el mercado tanto laminados en caliente como normalizados o con alivio de tensiones; tiene una microestructura compuesta por ferrita y perlita, y esta distribución depende de la manera como se adquieran, por ejemplo los aceros laminados en caliente poseen granos elongados, y la temperatura de austenización posee una gran influencia en el tamaño de grano. Disponible en rollo o en láminas, los requerimientos técnicos exigidos por la norma se encuentran en la tabla 2 y 3.

Tabla 2. Requisitos Químicos del acero A516-70

Elementos	Composición, %, Grado 70 [Grado 485 MPa]
Carbono, max ^A:	
1 / 2 in. [12.5 mm] e inferiores	0.27
Sobre 1 / 2 in. to 2 in. [12.5 to 50 mm]	0.28
Sobre 2 in. to 4 in. [50 to 100 mm]	0.30
Sobre 4 to 8 in. [100 to 200 mm]	0.31
Sobre 8 in. [200 mm]	0.31
Manganeso:	
1 / 2 in. [12.5 mm] e inferiores	
Análisis de calor	0.85–1.20
Análisis de producto	0.79–1.30
Sobre 1 / 2 in. [12.5 mm]:	
Análisis de calor	0.85–1.20
Análisis de producto	0.79–1.30
Fósforo, max ^A	0.035
Azufre, max A	0.035
Silicio:	
Análisis de calor	0.15–0.40
Análisis de producto	0.13–0.45
^A se aplica al calor y a los análisis de producto	

Fuente: Norma ASTM A516/A516M-03

Tabla 3. Requisitos mecánicos del acero A516-70

CARACTERISTICAS MECANICAS	Grado 70 [485]
Resistencia última, ksi [MPa]	70–90 [485–620]
Límite de fluencia, min, ksi [MPa]	38 [260]
Elongación en 8 pulgadas. [200 mm], min, %	17
Elongación en 2 pulgadas. [50 mm], min, %	21

Fuente: Norma ASTM A516/A516M-03

3.4.2 Composición química. La composición química del acero usado como material de estudio fue determinada mediante espectroscopia de emisión óptica, los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Composición química del acero

%C	%Mn	%P	%Si	%Cu	%Cr	%Al	%Co	%Sn	%Ti	%Zr	%Nb
0.172	1.017	0.004	0.312	0.024	0.017	0.084	0.004	0.001	0.002	0.002	0.004

Fuente: Los autores

3.4.3 Características mecánicas. Las propiedades mecánicas del acero usado para los ensayos fueron determinadas por un ensayo convencional de tensión en donde se utilizó una muestra y una contra muestra, los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Características mecánicas

Resistencia última		Limite de fluencia		% de elongación		Dureza	
MPa	Ksi	MPa	Ksi	%e	T (°C)	HR 15N	HV
562.25	81.53	369.22	53.54	30.25	23	61	161

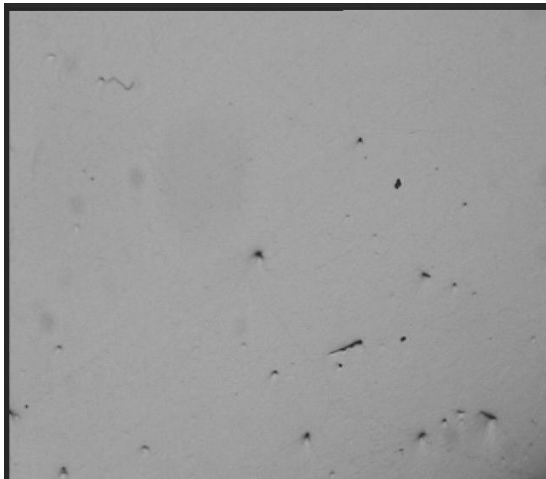
Fuente: Los autores

3.4.4 Metalografía. El análisis microestructural del material se realizó por microscopia óptica. Antes de realizar el ataque químico para revelar la microestructura se examinó la superficie para determinar el grado de impurezas, donde se encontró que este acero poseía inclusiones de óxidos y sulfuros, como se puede observar en la figura 10.

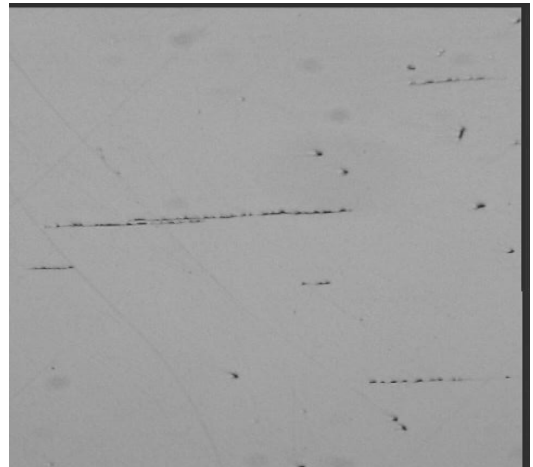
Después del ataque (nital al 2%) se observó que la matriz del ASTM A516-70 estaba constituida por granos de ferrita y perlita, ver figura 11, 12 y 13; la microestructura es bandeada sugiriendo que el laminado fue realizado por debajo de la temperatura de recristalización en la fabricación del producto final.

❖ Inclusiones no metálicas

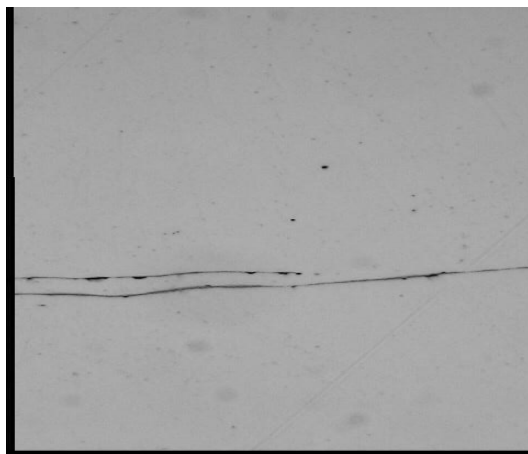
Figura 10. Inclusiones no metálicas; (a) inclusiones de óxido a 100X, (b) inclusiones de sulfuros 100X, (c) inclusiones de sulfuros 500X y (d) inclusiones de óxidos y sulfuros 100X



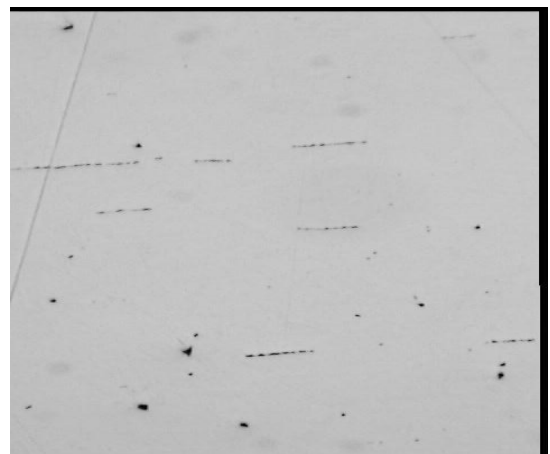
(a)



(b)



(c)

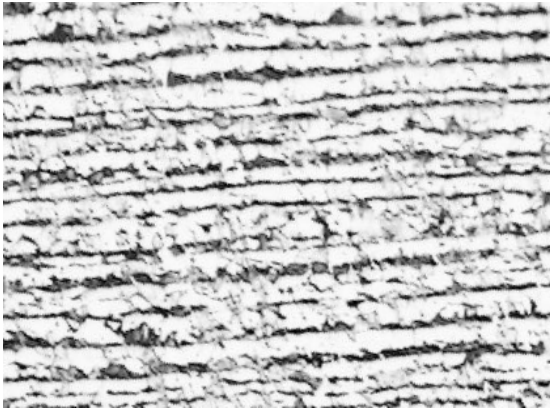


(d)

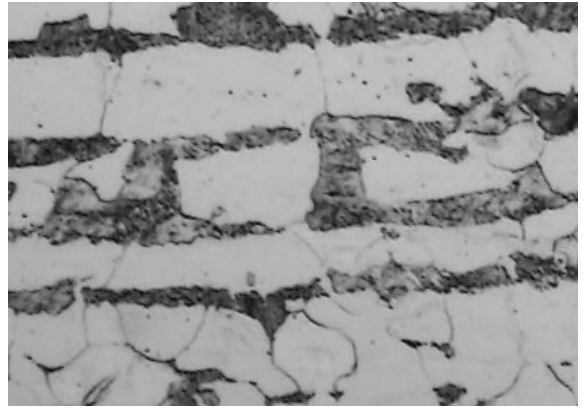
Fuente: Los autores

❖ Transversal

Figura 11. Microestructura del acero ASTM A516-70 (transversal), (a) 100X y (b) 500X



(a)

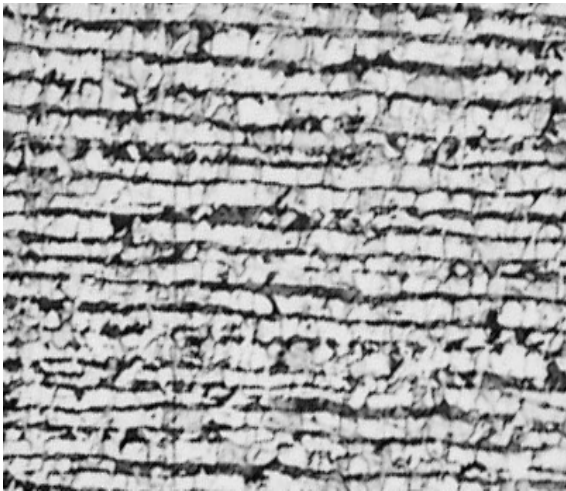


(b)

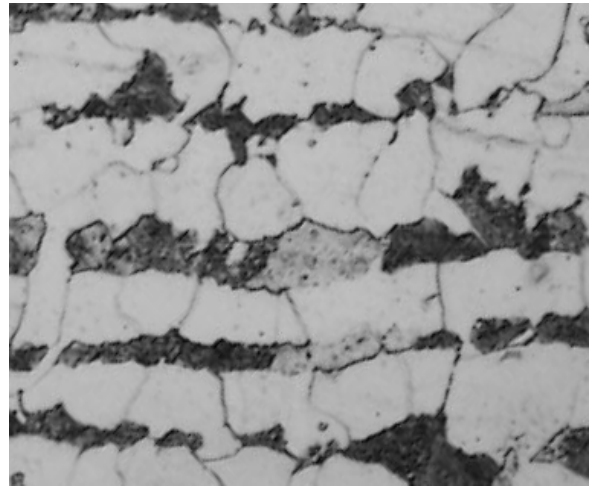
Fuente: Los autores

❖ Longitudinal

Figura 12. Microestructura del acero ASTM A516-70 (longitudinal), (a) 100X y (b) 500X



(a)

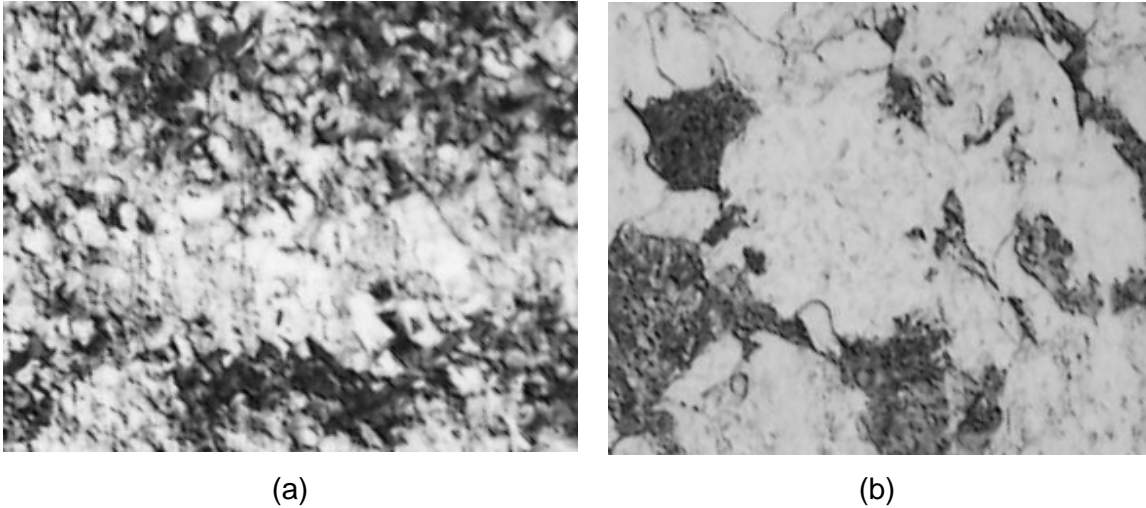


(b)

Fuente: Los autores

❖ Superior

Figura 13. Microestructura del acero ASTM A516-70 (superior), (a) 100X y (b) 500X



Fuente: Los autores

3.5 PRUEBAS DE SOLDADURA

Se realizaron pruebas de soldadura variando espesor del electrodo, la corriente y la velocidad de disipación de calor entre pases; después se realizaron ensayos de dureza, para determinar posibles transformaciones en estado sólido de la zona afectada térmicamente.

3.5.1 Procedimiento de soldadura escogido. Las especificaciones del procedimiento de soldadura se mostraran a continuación por medio de las tablas de la 6 a la 8 y la figura 14.

Tabla 6. Características del procedimiento de soldadura

Proceso	SMAW
Tipo de electrodo (AWS)	E7018
Diámetro del electrodo	3/32"
Metal depositado	1.508"
Diseño de junta	A tope, bisel en V
Posición de soldadura	Horizontal plana

Fuente: Los autores

Tabla 7. Características del proceso de soldadura (SMAW)

Cordón continuo o en Zig-Zag	Continuo
Limpieza inicial y entre pases	Disco abrasivo (1er pase), grata metálica (2do a último pase)
Distancia entre el punto de trabajo y el tubo de contacto	5/32"
Paso único o múltiples	Múltiples
Electrodo sencillo o múltiple	Sencillo
Manual, semiautomático o automático	Manual
Martilleo	No, el necesario para remover la escoria
Pre calentamiento	No
Post-calentamiento	No

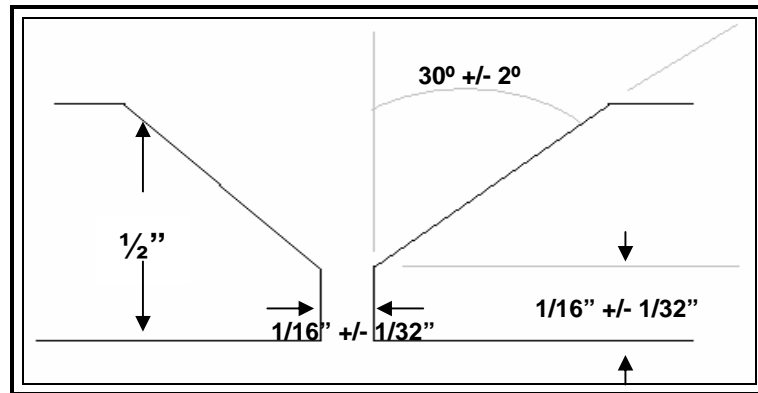
Fuente: Los autores

Tabla 8. Características eléctricas del procedimiento

CAPA DE SOLDADURA (SECUENCIA)	TIPO DE CORRIENTE Y POLARIDAD	CORRIENTE (A)	VOLTAJE EN CIRCUITO CERRADO (V)	VELOCIDAD DE AVANCE (P. P. M.)	CALOR DE ENTRADA (J/PUL)
1	DC (+)	70-114	16-19	1.5-2.5	44800-51984
2	DC (+)	70-100	15-19	2.0-5.0	31500-22800
3	DC (+)	70-100	15-19	2.0-5.0	31500-22800
4 y 7	DC (+)	70-100	15-19	3.0-4.0	21000-28500

Fuente: Los autores

Figura 14. Forma del bisel



Fuente: Los autores

3.6 CARACTERIZACION DE LA SOLDADURA

3.6.1 Características mecánicas. Las propiedades mecánicas de la soldadura usada para los ensayos fueron determinadas por un ensayo convencional de tensión en donde se utilizó una muestra y una contra muestra, los resultados se muestran en la tabla 9.

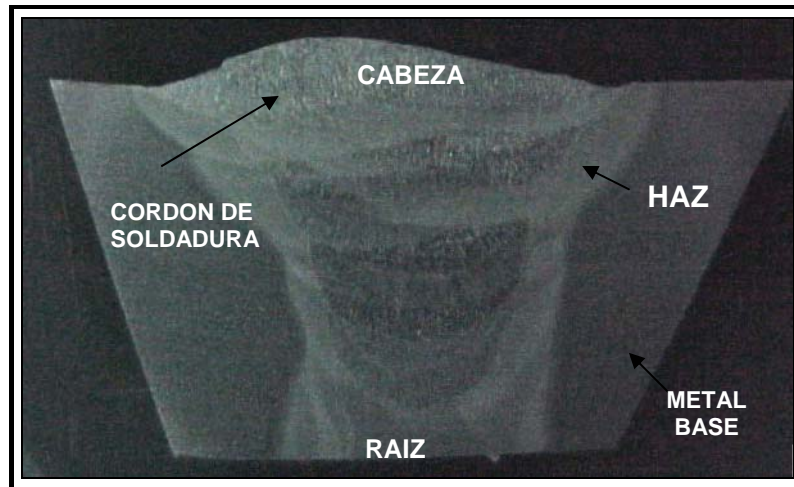
Tabla 9. Propiedades mecánicas de la soldadura

RESISTENCIA ÚLTIMA		LIMITE DE FLUENCIA	
MPa	Ksi	MPa	Ksi
562.63	81.80	336.38	48.93

Fuente: Los autores

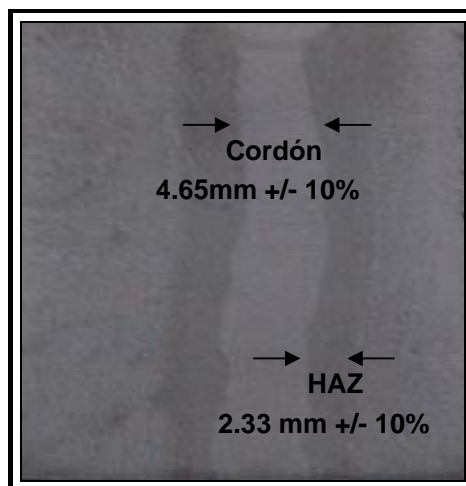
3.6.2 Macrografía. Para tomar las fotografías las probetas escogidas fueron previamente preparadas metalográficamente hasta pasta de diamante ($1\mu\text{m}$) y atacadas con nital al 2%, para revelar la zona afectada térmicamente (HAZ) y cordón de soldadura, como se puede ver en las figuras de la 15 hasta la 17.

Figura 15. Vista frontal de la soldadura



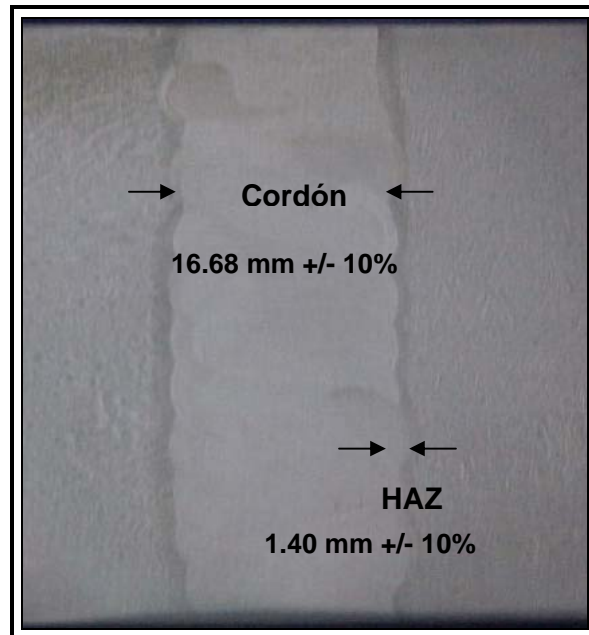
Fuente: Los autores

Figura 16. Vista de la raíz del cordón



Fuente: Los autores

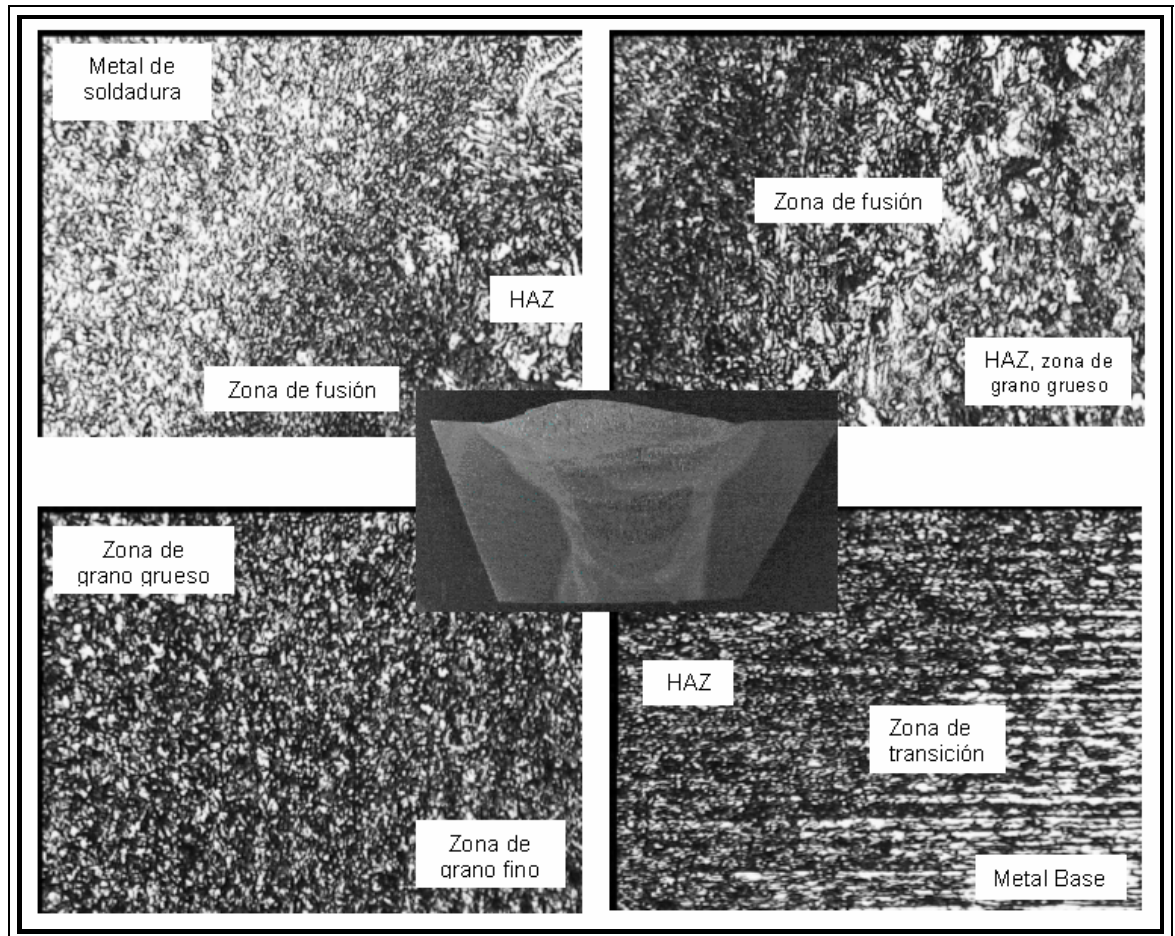
Figura 17. Vista de la cabeza del cordón



Fuente: Los autores

3.6.3 Micrografía. El análisis microestructural de la junta soldada se realizó por microscopía óptica. Se observó las diferentes microestructuras adyacentes al metal de soldadura, como son la zona de fusión, la zona afectada térmicamente (HAZ) y el metal base; la zona afectada térmicamente no mostró un cambio de microestructura debido a que el carbono equivalente ($CE = 0.356$) no es lo suficientemente alto para alcanzar la velocidad crítica de temple durante el enfriamiento después del proceso de soldadura, dando como resultado una recristalización de la estructura; ésto se puede observar en las figura 18.

Figura 18. Metalografía del cordón de la soldadura y las zonas adyacentes, 100X

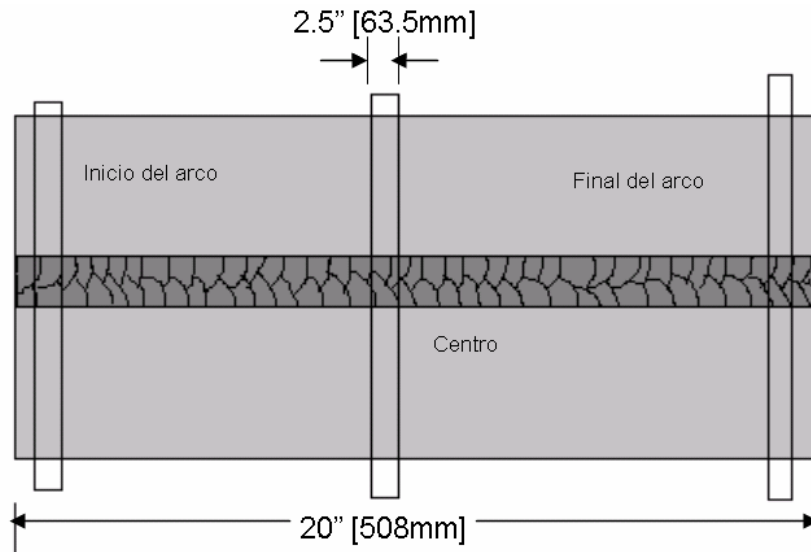


Fuente: Los autores

3.7 ENSAYOS DE DUREZA

Para los ensayos de dureza se tomaron tres partes representativas de la placa soldada, ver figura 19. Se caracterizó la soldadura tomando cuatro diferentes tipos de dureza, los cuales fueron Rockwell C, Rockwell 15N, Vickers 200g y Vickers (durómetro de campo). Los valores de dureza Rockwell C no están consignados debido a que estos no fueron representativos (inferiores a 15 HRC en casi su totalidad).

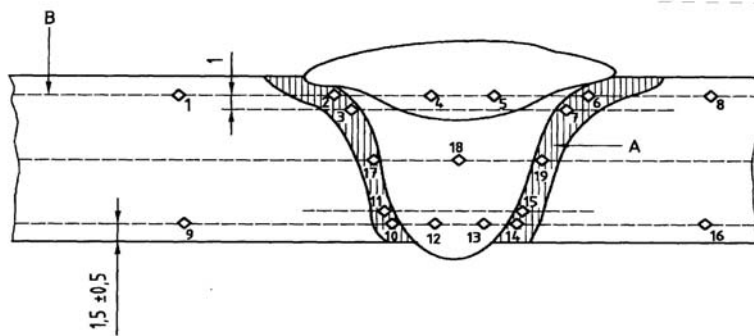
Figura 19. Esquema de la placa soldada



Fuente: Los autores

3.7.1 Dureza HR 15N. Los valores de dureza superficial Rockwell 15N fueron tomados según la figura 20 y están reportados en las tablas 10, 11 y 12.

Figura 20. Método para tomar dureza Vickers o HR 15N (Distancia en milímetros)



Fuente: Norma NACE MR0175/ISO 15156-1

Tabla 10. Dureza HR 15N, L1 (iniciación del cordón)

METAL BASE		METAL DE SOLDADURA			HAZ	
IZQUIERDO	DERECHO	CABEZA	RAIZ	CENTRO	IZQUIERDO	DERECHO
1. 59.8	8. 61.2	4. 62.8	12. 63.4	18. 62.8	2. 68.0	6. 65.8
9. 58.8	16. 59.8	5. 63.8	13. 62.6		3. 66.4	7. 64.2
					17. 63.4	9. 63.6
					11. 63.4	15.65.0
					10. 62.0	14. 64.0

Fuente: Los autores

Tabla 11. Dureza HR 15N, centro

METAL BASE		METAL DE SOLDADURA			HAZ	
IZQUIERDO	DERECHO	CABEZA	RAIZ	CENTRO	IZQUIERDO	DERECHO
1. 59.6	8. 60.6	4. 61.8	12. 60.8	18. 59.2	2. 62.2	6. 64.8
9. 58.8	16. 58.8	5. 63.4	13. 62.0		3. 59.4	7. 63.8
					17. 65.2	9. 60.8
					11. 63.8	15.63.4
					10. 54.2	14. 61.0

Fuente: Los autores

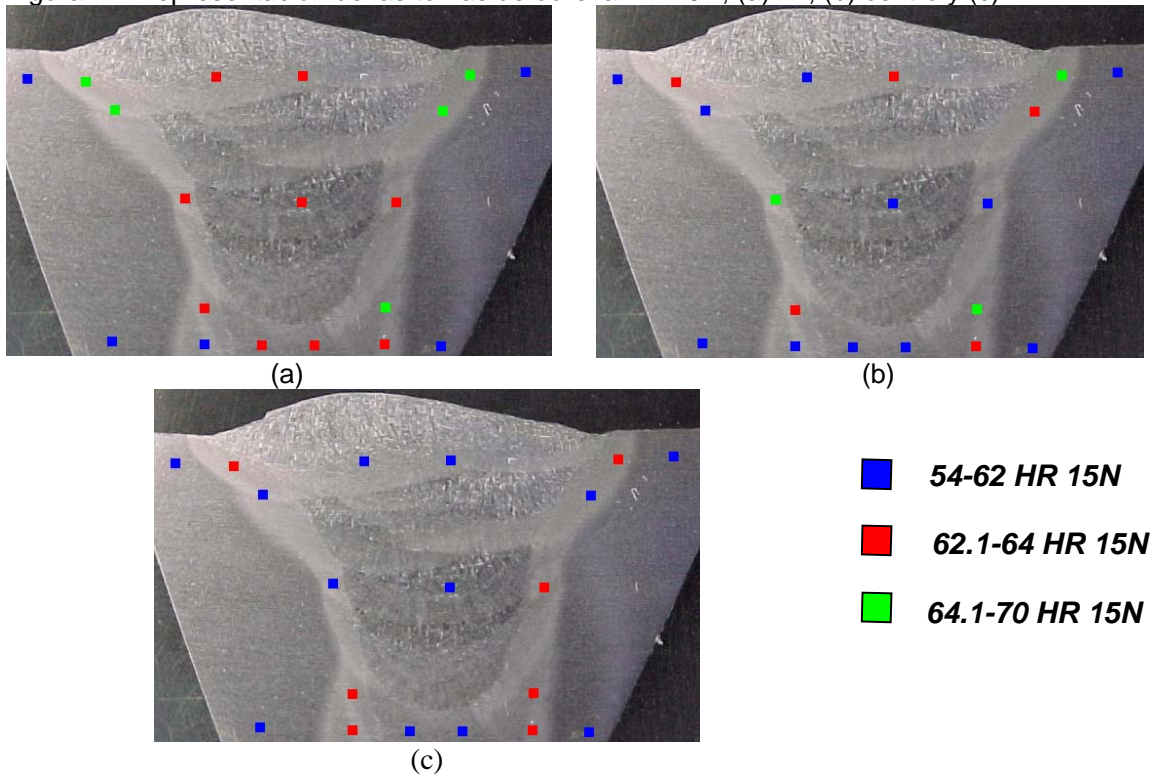
Tabla 12. Dureza HR 15N, L2 (final del cordón)

METAL BASE		METAL DE SOLDADURA			HAZ	
IZQUIERDO	DERECHO	CABEZA	RAIZ	CENTRO	IZQUIERDO	DERECHO
1. 59.2	8. 60.8	4. 52.6	12. 61.4	18. 56.8	2. 62.6	6. 62.8
9. 58.0	16. 59.4	5. 59.4	13. 62.0		3. 61.4	7. 61.2
					17. 61.8	9. 62.2
					11. 62.4	15.62.6
					10. 62.4	14. 62.4

Fuente: Los autores

La figura 21 representa los puntos donde se tomaron las durezas y el rango en el cual se encuentran, para identificar posibles zonas, probablemente susceptibles a este tipo de daño.

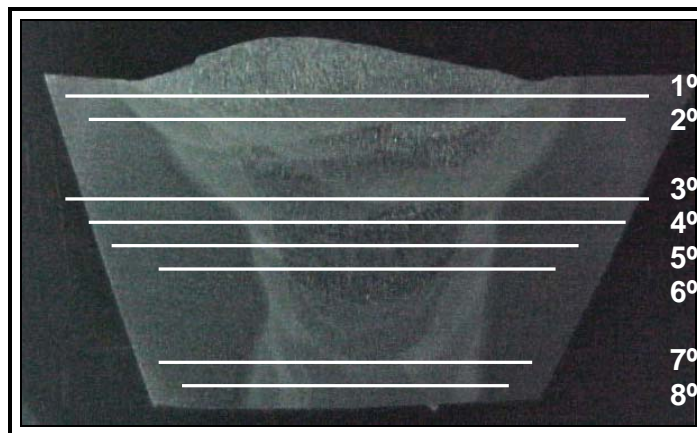
Figura 21. Representación de las tomas de dureza HR 15N, (a) L1, (b) centro y (c) L2



Fuente: Los autores

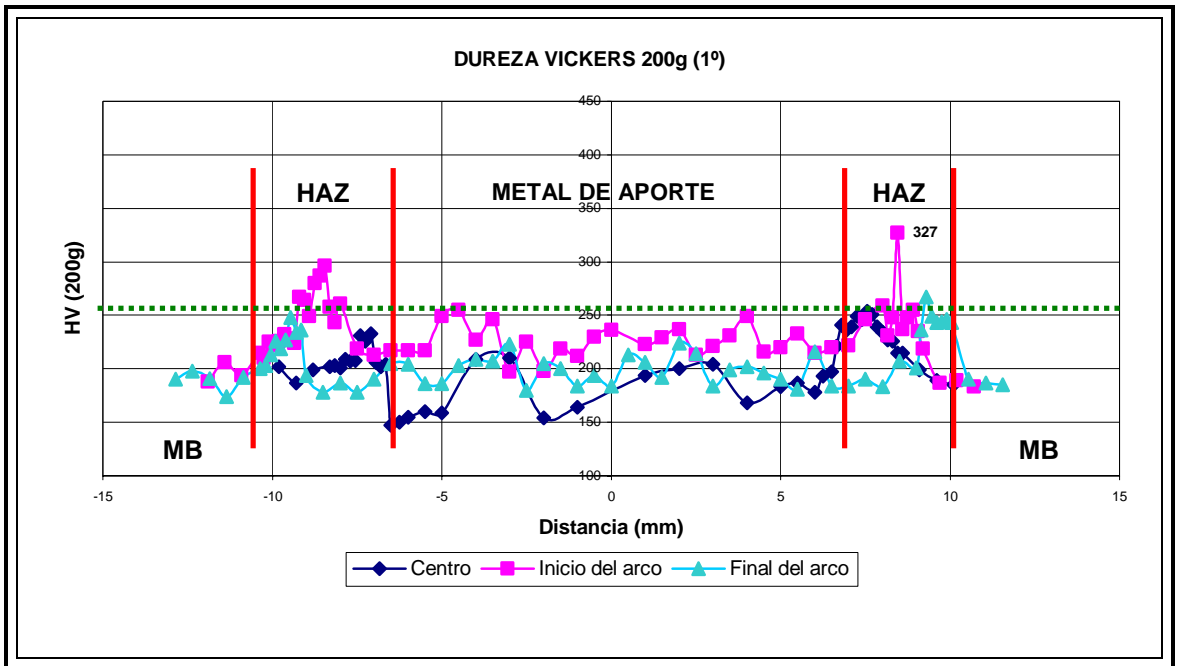
3.7.2 Microdureza Vickers 200g. Los barridos de microdureza Vickers 200g fueron tomados según la figura 22, en cada una de las tres secciones descritas anteriormente (L1, centro y L2) y están reportados en las figuras de la 23 a la 30.

Figura 22. Lugares de los barridos de microdureza



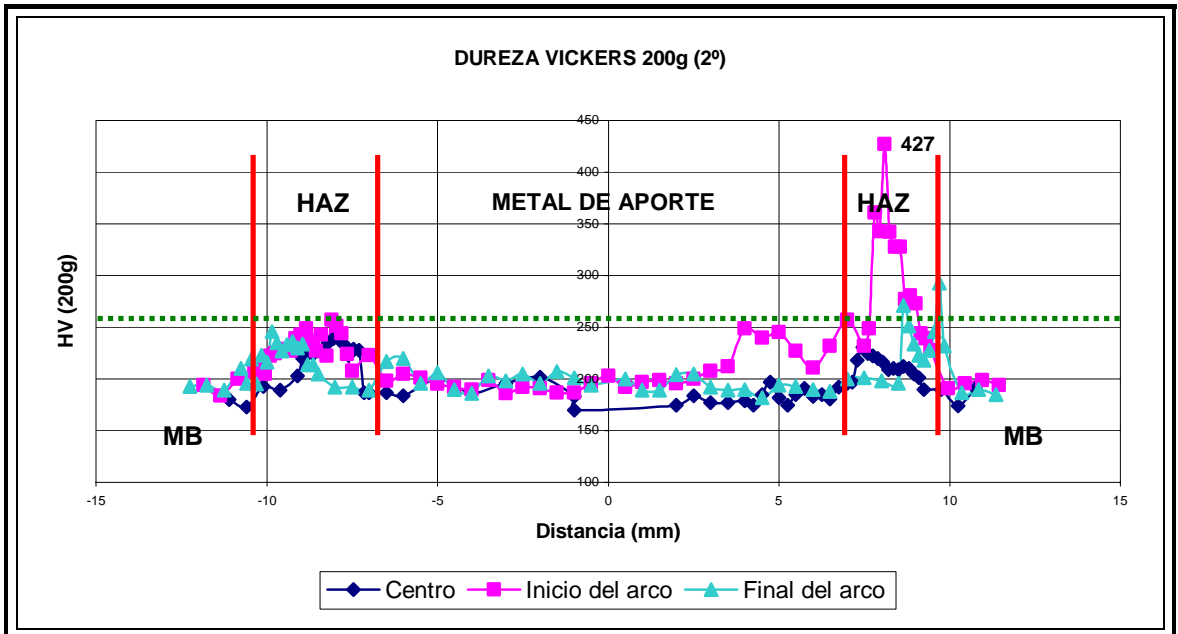
Fuente: Los autores

Figura 23. Barrido de microdureza 1°



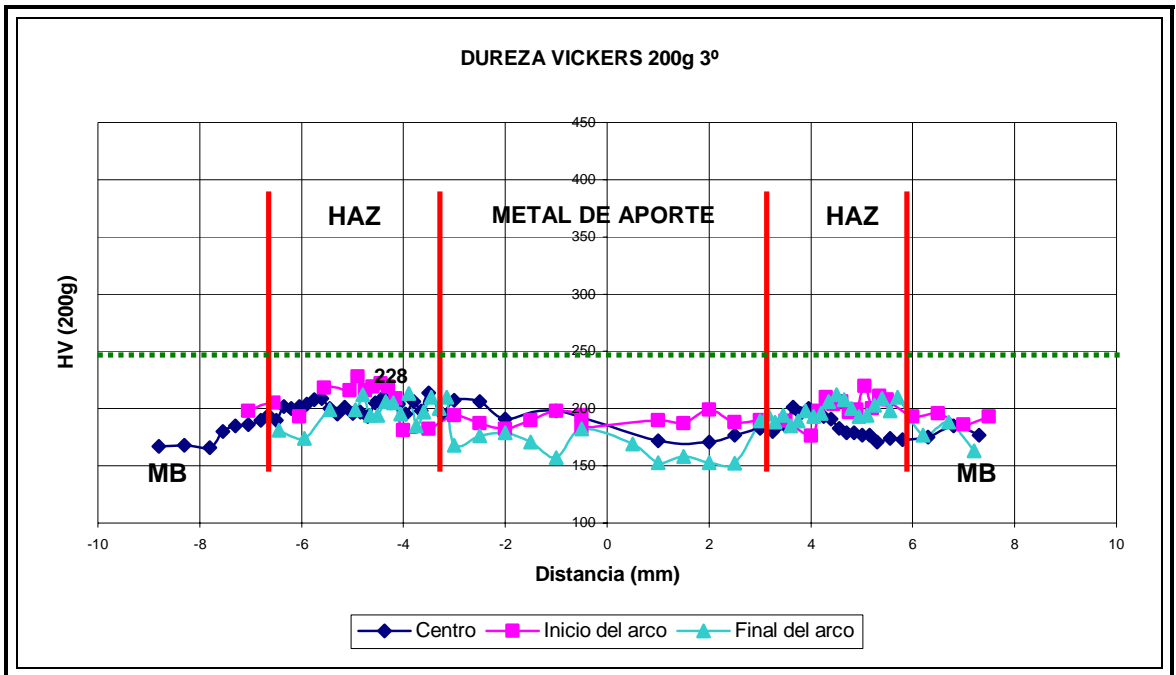
Fuente: Los autores

Figura 24. Barrido de microdureza 2°



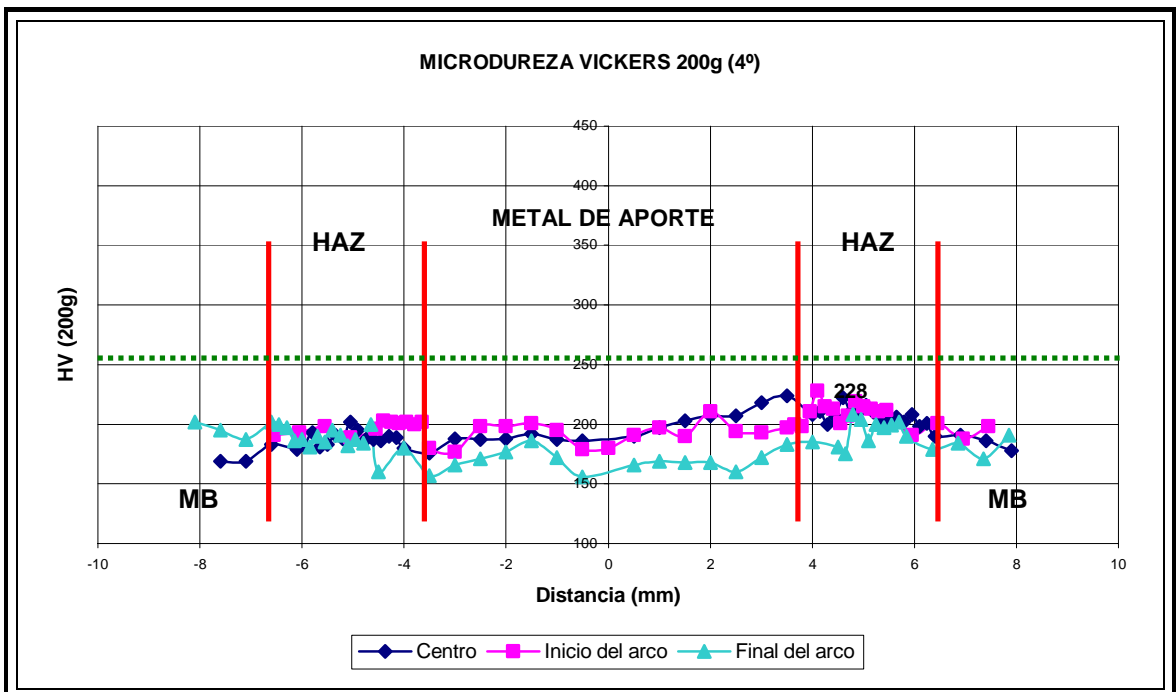
Fuente: Los autores

Figura 25. Barrido de microdureza 3°



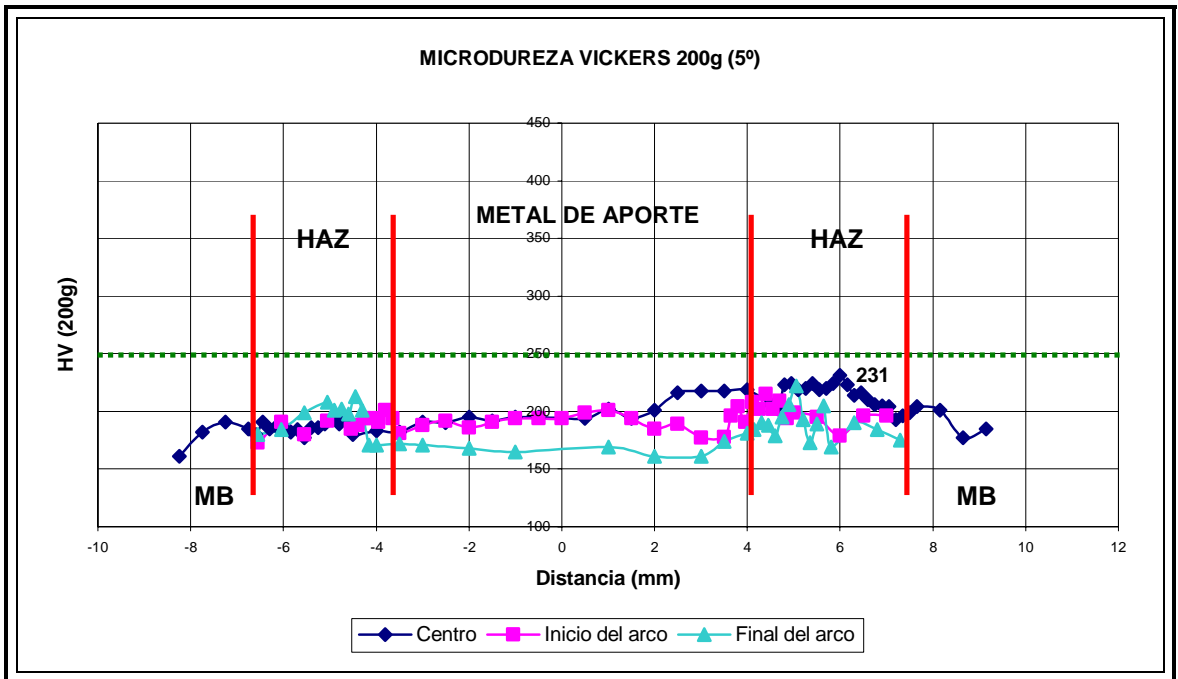
Fuente: Los autores

Figura 26. Barrido de microdureza 4°



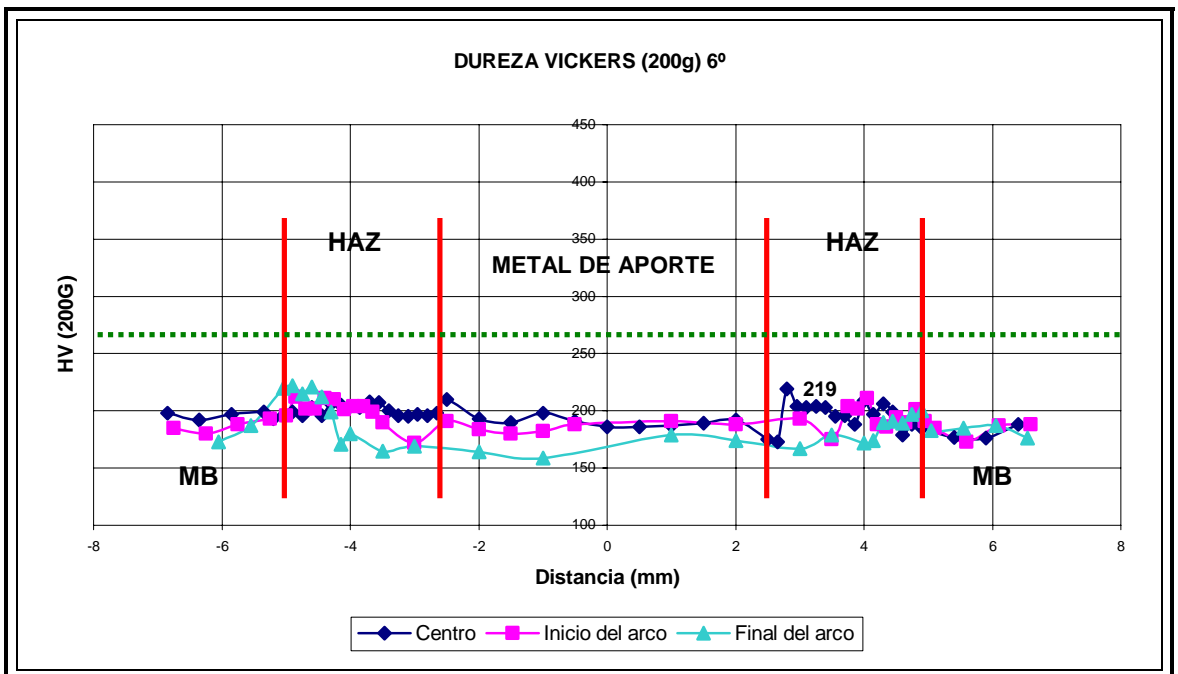
Fuente: Los autores

Figura 27. Barrido de microdureza 5°



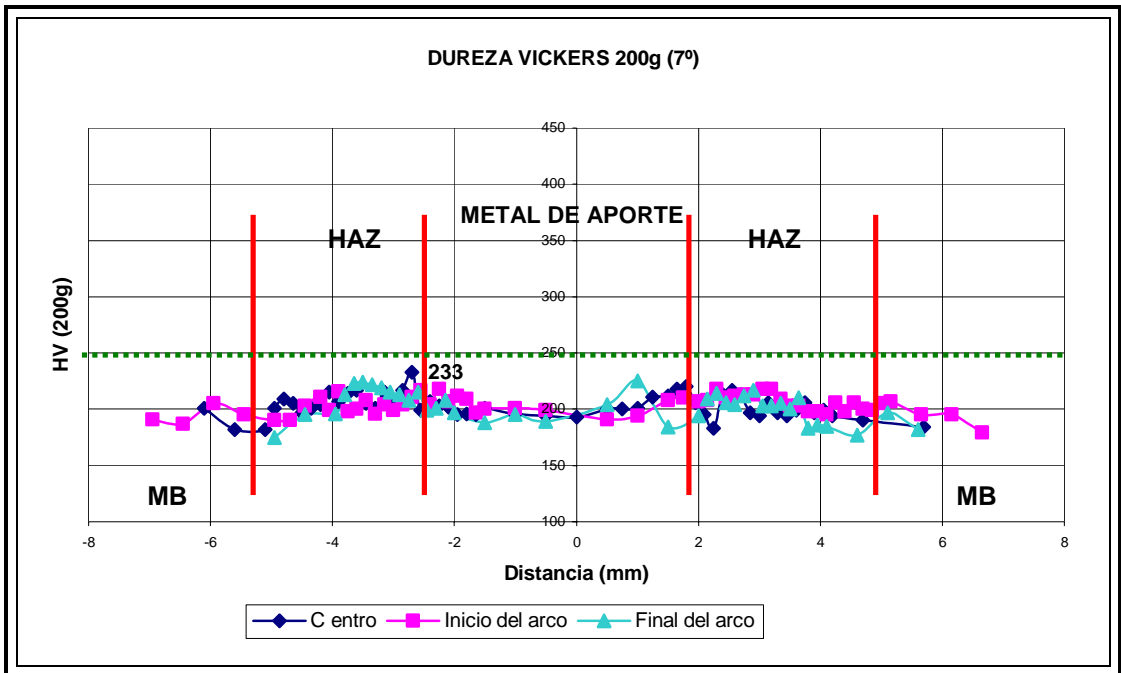
Fuente: Los autores

Figura 28. Barrido de microdureza 6°



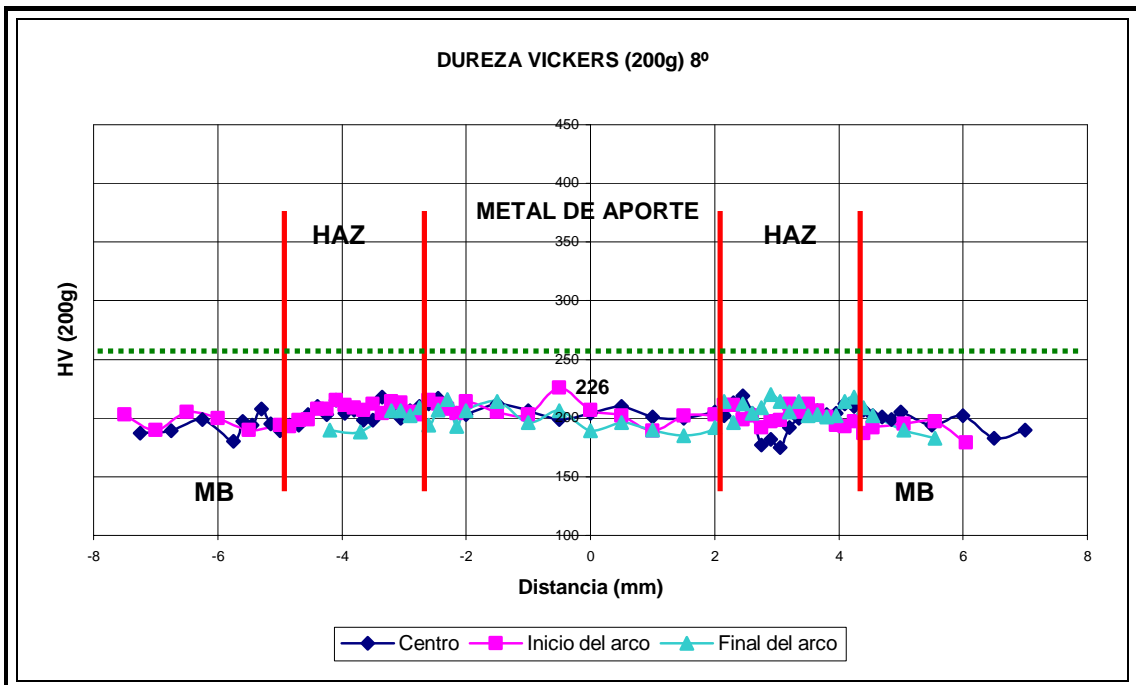
Fuente: Los autores

Figura 29. Barrido de microdureza 7°



Fuente: Los autores

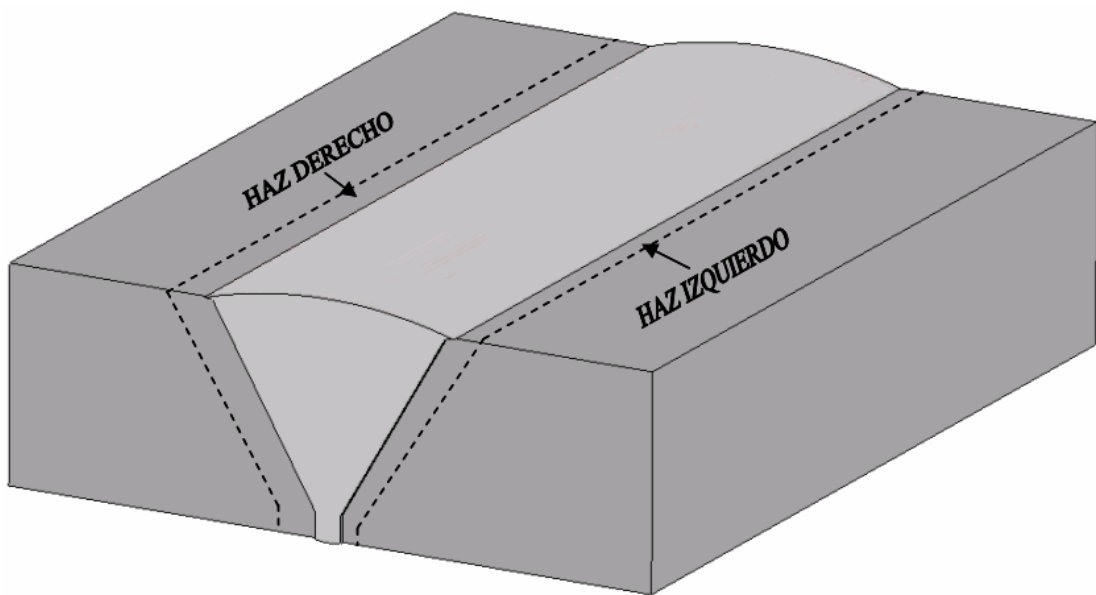
Figura 30. Barrido de microdureza 8°



Fuente: Los autores

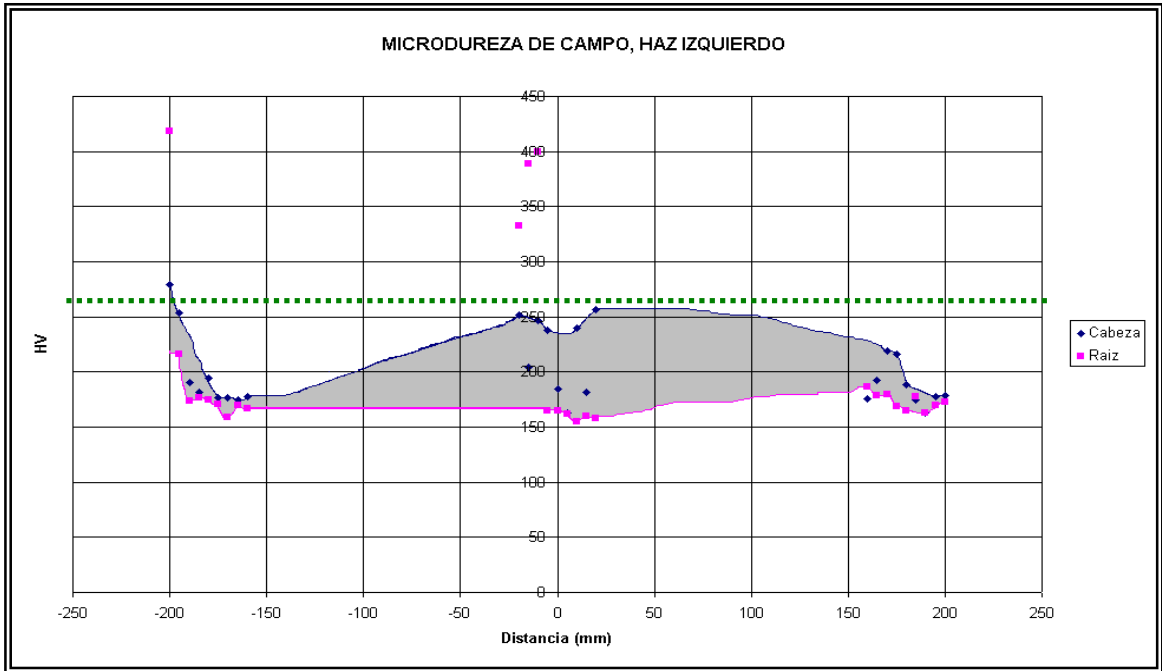
3.7.3 Microdureza de campo. Debido a que en campo solo se pueden tomar durezas ya sea en la cabeza o en la raíz de la unión soldada, se tomaron durezas en estas dos zonas para observar como variaban estos valores y además para compararlos con los del durómetro de pedestal, en la figura 31 se puede ver claramente como fueron tomados estos valores; la variación de la dureza se puede observar en las figuras 32 y 33, la zona sombreada es la variación de durezas entre la cabeza y la raíz.

Figura 31. Esquema del cordón de soldadura y la zona adyacente



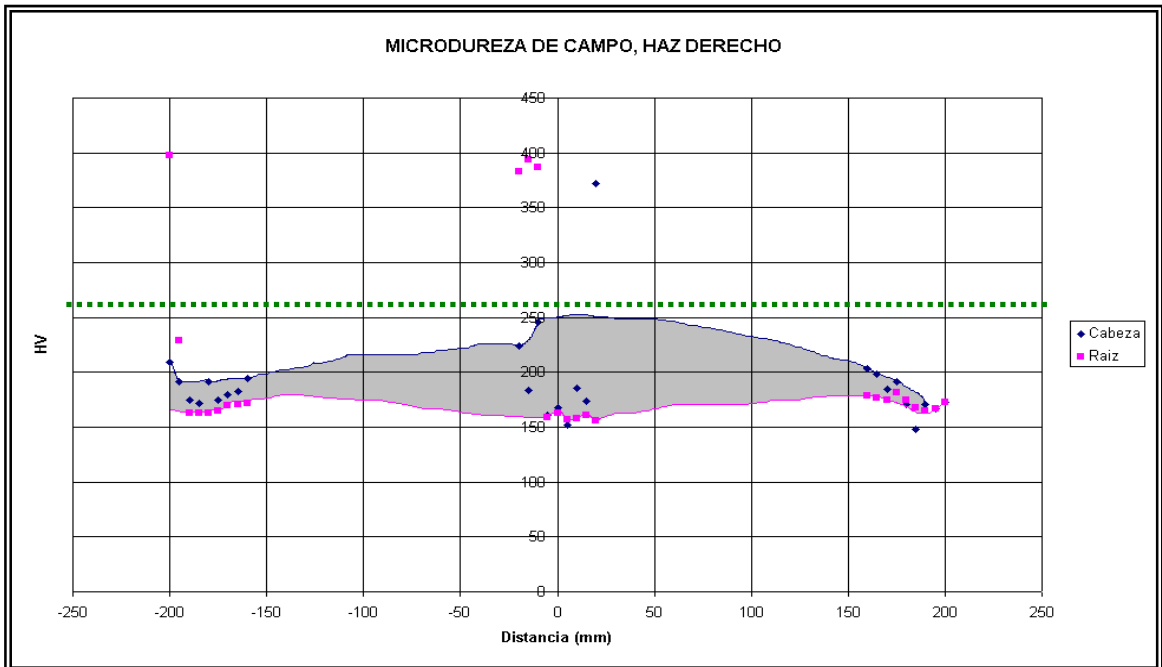
Fuente: Los autores

Figura 32. Microdureza de campo, tomada en el HAZ izquierdo



Fuente: Los autores

Figura 33. Microdureza de campo, tomada en el HAZ derecho

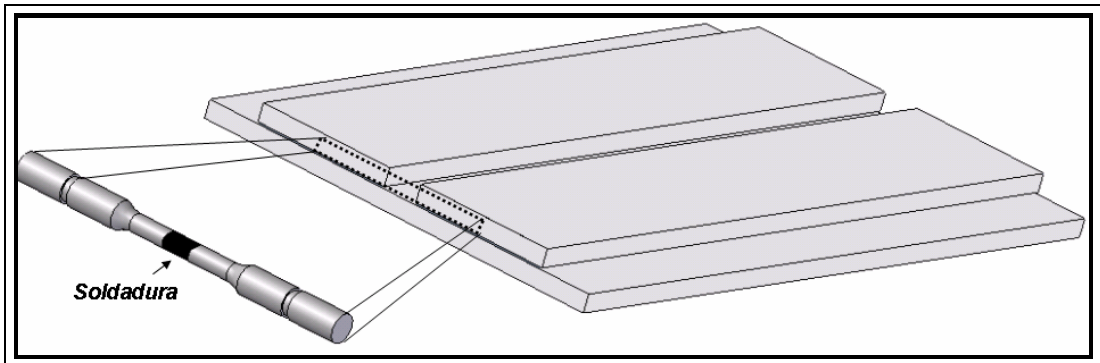


Fuente: Los autores

3.8 PREPARACIÓN DE PROBETAS DE ENSAYO PARA SSC

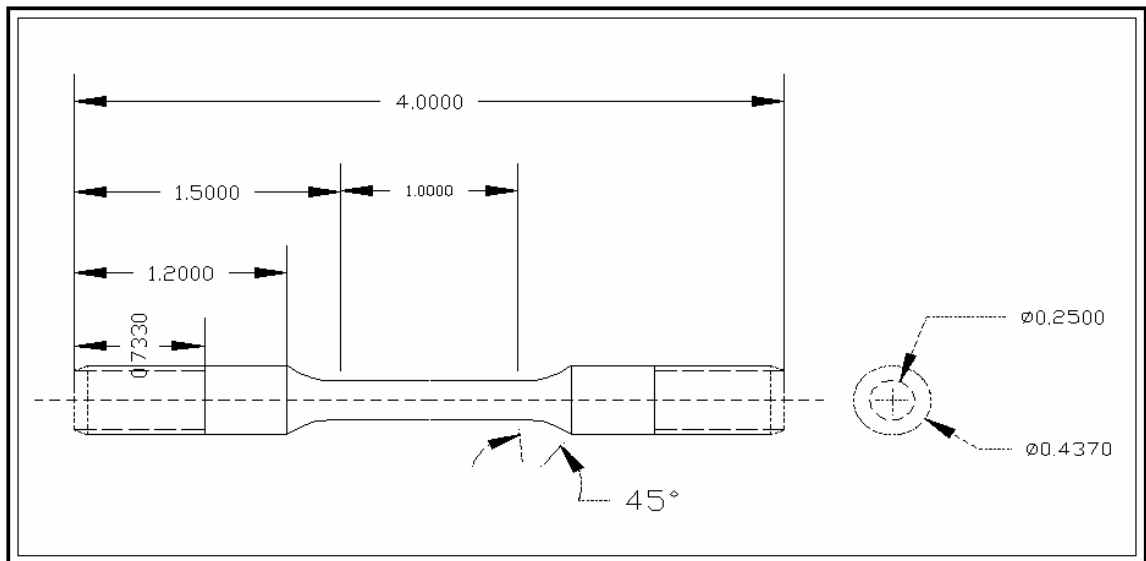
Las muestras fueron tomadas de dos láminas de dimensiones 10.16cm X 50.8cm X 1.27cm (4" X 20" X 0.5"), las cuales se soldaron perpendicularmente a la dirección de laminación, ver figura 34. Las probetas fueron extraídas perpendicular a la aplicación del cordón de soldadura, es decir, paralelas a la dirección de laminación, posteriormente maquinadas para dar las condiciones requeridas para el ensayo, como se puede ver en las figuras 35 y 36.

Figura 34. Esquema de la manera como se extrajo la probeta



Fuente: Los autores

Figura 35. Plano de la probeta



Fuente: Los autores

Figura 36. Fotografía de la probeta



Fuente: Los autores

Las probetas se acondicionaron superficialmente mediante pulimento con un juego de lijas, hasta una rugosidad de lija 1000, y para darle un acabado superficial óptimo, se terminó el pulido con pasta de diamante ($1\mu\text{m}$) y después se limpiaron con ultrasonido

para eliminar cualquier impureza. Finalmente se pesaron antes de introducirlas en las celdas de ensayo.

3.9 ENSAYO DE SSC

El ensayo se realizó según lo establecido en la norma NACE TM 0177-96 en el método A.

3.9.1 Solución de Ensayo. Las soluciones escogidas consisten en: una solución acidificada compuesta por 5.0% p/p de cloruro de sodio (NaCl) y 0.5% p/p de ácido acético (CH₃COOH) disueltos en agua destilada (solución A), saturada con una solución de H₂S de 150 ppm (H₂S/N₂); y otra que consiste en una solución acidificada y una solución buffer compuesta por 5.0% p/p de cloruro de sodio (NaCl), 0.23% p/p de ácido acético (CH₃COOH) y 0.40% p/p acetato de sodio (CH₃COONa) disueltos en agua destilada (solución B), saturada de con una solución de H₂S de 150 ppm (H₂S/N₂).

3.9.2 Equipos de ensayo. Se eligió un dispositivo con sostenimiento de carga (esfuerzo constante) y por disponibilidad del equipo y confiabilidad de este se escogieron los anillos tensores, los cuales se pueden observar en la figura 37.

Figura 37. Anillos tensores

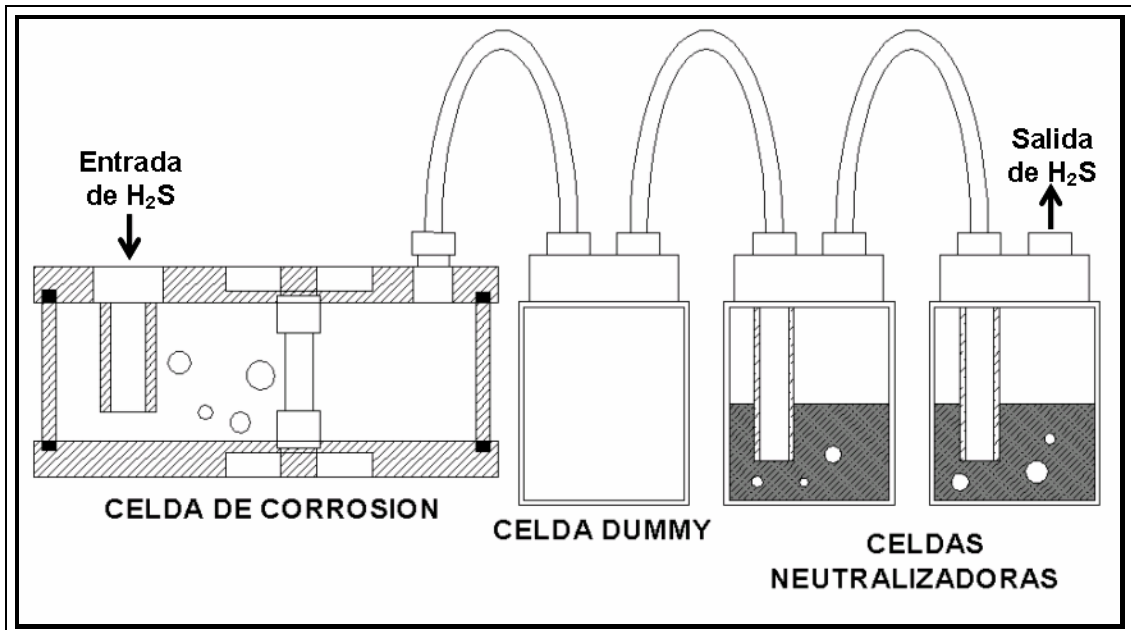


Fuente: Los autores

3.9.3 Concentración del gas. La concentración de H_2S usada es 150ppm de H_2S con gas de balance nitrógeno. Esta concentración fue escogida teniendo en cuenta la norma API 581-2000 H9, la cual especifica que 50-1000ppm con pH menor de 5.5 se tiene un medio con severidad moderada, además que esta concentración no representa un riesgo demasiado alto en caso de una eventual fuga.

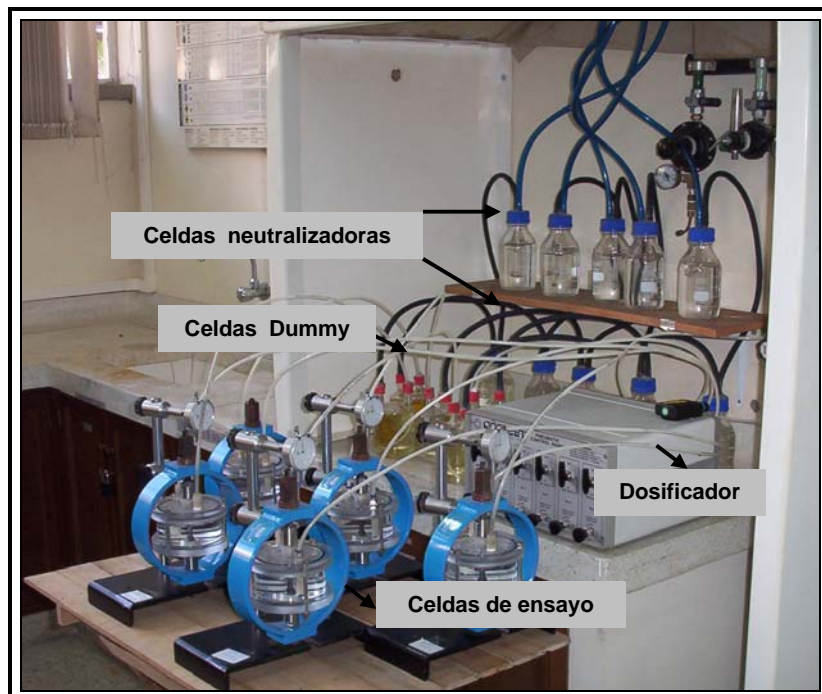
3.9.4 Celdas neutralizadoras y solución. Según el ensayo, hay que mantener burbujeando constantemente el gas lo que hace conveniente que el gas saliente de la celda de ensayo sea indispensable neutralizado, para lo cual se usa una primera celda de seguridad la cual garantizará que no habrá un refluo que contamine la celda de ensayo, seguida de esta dos celdas de neutralización con solución de NaOH concentración 15 p/p. La solución de estas celdas se deberá renovar después de que alcance su saturación, y esta solución saturada se almacenará adecuadamente para su eliminación, el montaje de se puede observar en las figuras 38 y 39.

Figura 38. Montaje detallado



Fuente: Los autores

Figura 39. Montaje general

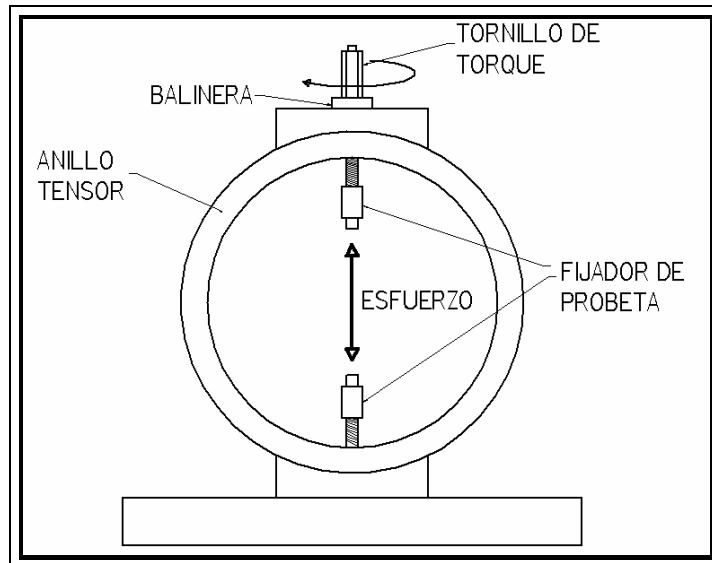


Fuente: Los autores

3.9.5 Montaje y carga aplicada. A continuación se describe el procedimiento seguido para el montaje de cada equipo de corrosión bajo esfuerzos:

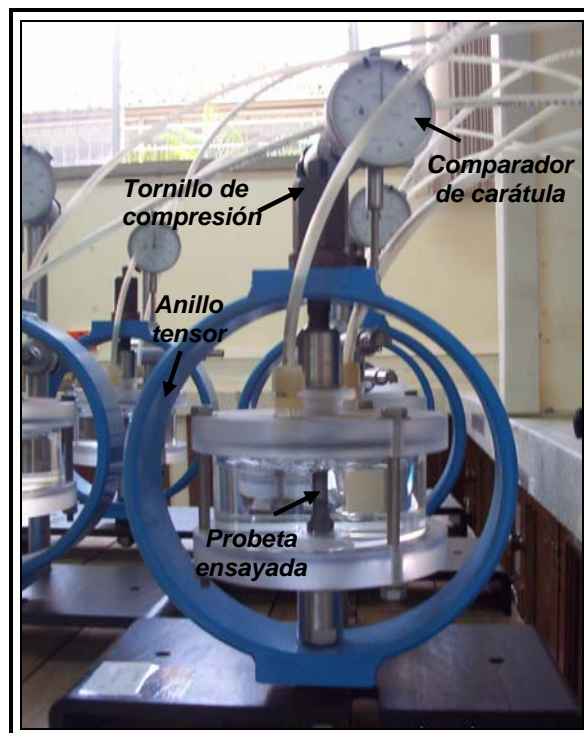
- ❖ Armar la celda de PVC, con las tapas de acrílico, la muestra de ensayo y los acoples para sujeción de la muestra y sello de la celda.
- ❖ Conectar el sistema acoplado anteriormente a los anillos tensores mediante el enrosque con el tornillo de compresión y con el tornillo inferior, que se encuentra bajo la base de los anillos. Durante el enrosque del tornillo compresor al sistema acoplado, se debe evitar que el anillo tensor se comprima. Para esto, la conexión del tornillo compresor al sistema de acople se debe hacer con la mano y sin la ayuda de herramientas.
- ❖ Ubicar el comparador de carátula sobre la superficie plana del anillo, teniendo en cuenta que este marque inicialmente el valor que se va a desplazar el anillo durante la compresión, este valor es calculado mediante las curvas de calibración correspondiente a cada anillo, la carga aplicada en los ensayos fue del 90% del esfuerzo de fluencia obtenido del ensayo de tensión de las probetas soldadas.
- ❖ Comprimir el anillo, con ayuda de herramientas (llaves fijas u otras), hasta que el comparador de carátula registre un valor de cero en su escala; el montaje se puede ver terminado en la figura 40 y 41.

Figura 40. Esquema de la celda de carga



Fuente: Los autores

Figura 41. Fotografía de las celdas cargadas



Fuentes: Los autores

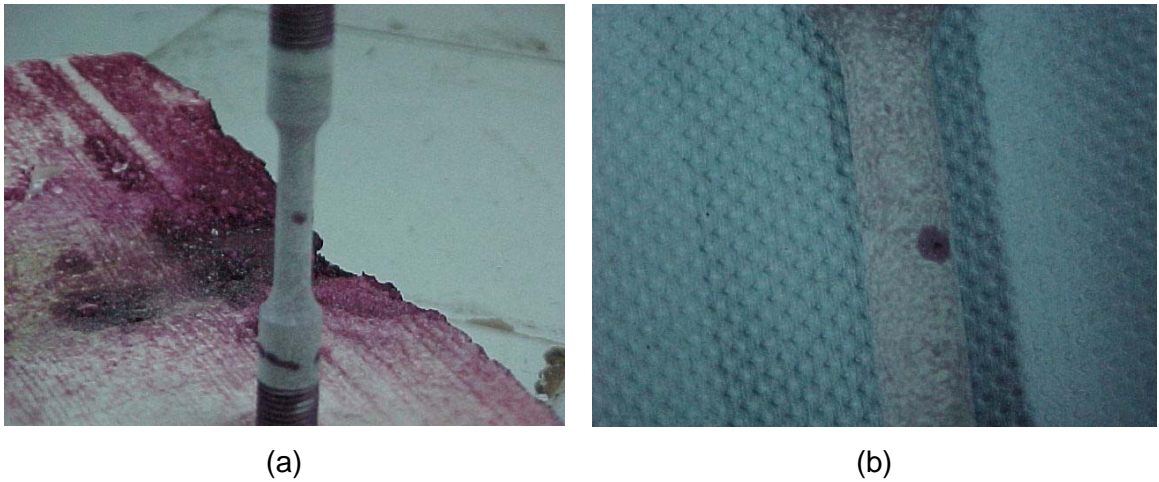
4. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para determinar la susceptibilidad al corrosión bajo esfuerzos en ambientes de H₂S húmedo (NACE TM0177-A modificada) desarrolladas en cuatro probetas soldadas del acero ASTM A516-70; de las cuatro probetas, dos fueron ensayadas en la solución A y las otras dos en la solución B. Debido a que no se presentó fractura en ninguna de las probetas ensayadas, estas se examinaron de acuerdo al criterio de norma NACE TM0177, el cual requiere que la naturaleza de la grieta observada a 10X, se determina usando metalografía, microscopia de barrido electrónico o pruebas mecánicas. Se determinó la velocidad de corrosión por el método de pérdida de peso.

4.1 INSPECCION VISUAL

Finalizadas las 720 horas del ensayo, y no se observó una falla aparente, se procedió a limpiar las probetas para su inspección visual, se realizaron también ensayos de partículas magnéticas y líquidos penetrantes, los cuales mostraron la presencia de una cavidad aparentemente asociada a una falta de fusión en el proceso de soldadura en una de las probetas ensayadas en la solución A, como se puede observar en la figura 42 y 43.

Figura 42. Identificación de la falta de fusión con tintas penetrantes, (a) y (b)



Fuente: Los autores

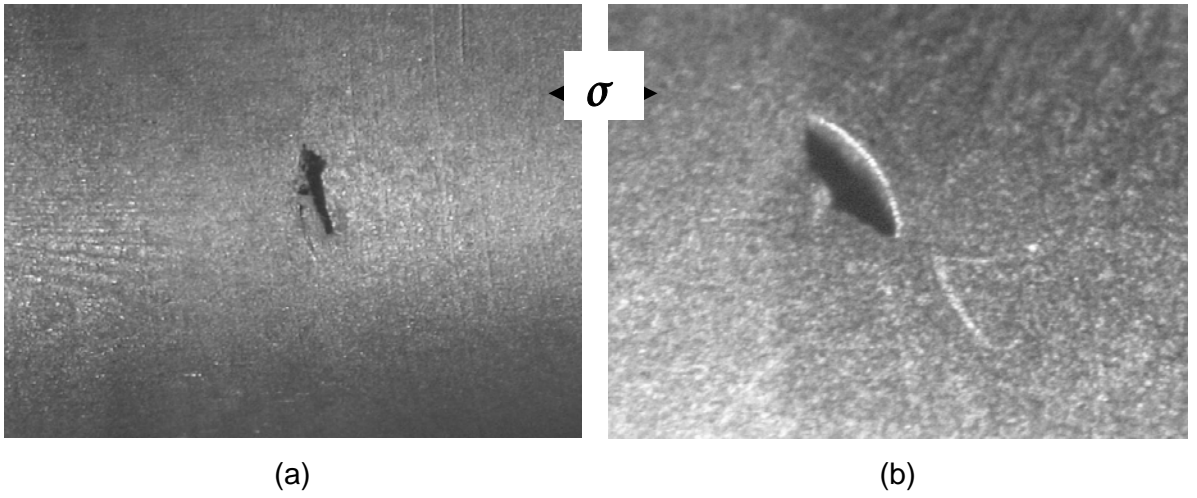
Figura 43. Identificación de la falta de fusión con partículas magnéticas fluorescentes



Fuente: Los autores

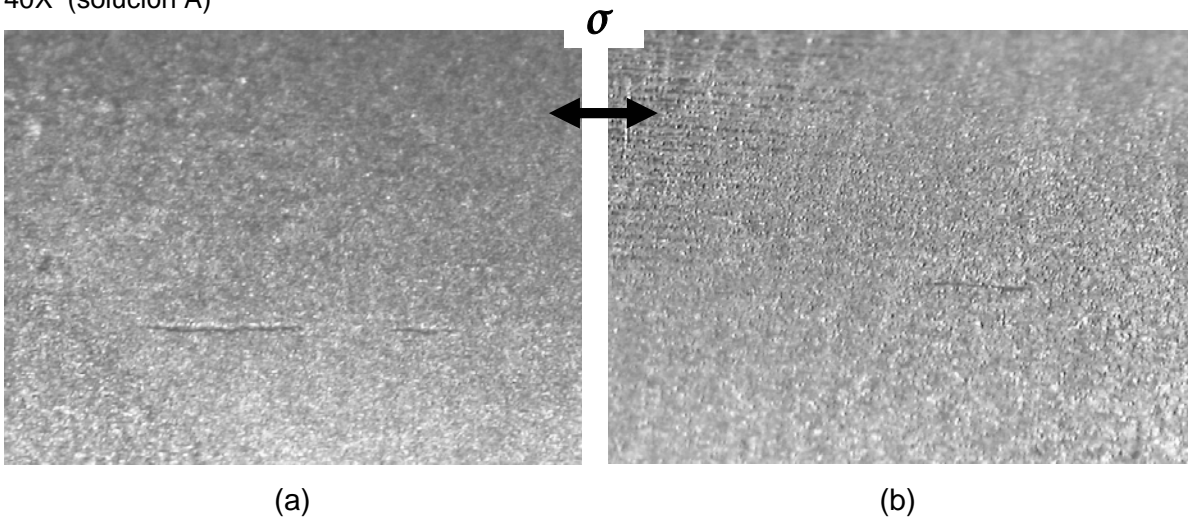
Se realizó una inspección visual con la lupa a bajos aumentos, corroborando la no presencia de grietas en la superficie asociadas a SSC, se observó de nuevo la falta de fusión con más resolución, ver figura 44, además se observaron grietas asociadas a agrietamiento inducido por hidrogeno (HIC), en probetas sometidas a diferentes medios, ver figura 45.

Figura 44. Falta de fusión, (a)10X y (b)40X



Fuente: Los autores

Figura 45. Inicio de posibles grietas de HIC, (a) Probeta 6, 40X (solución B) y (b) Probeta 4, 40X (solución A)

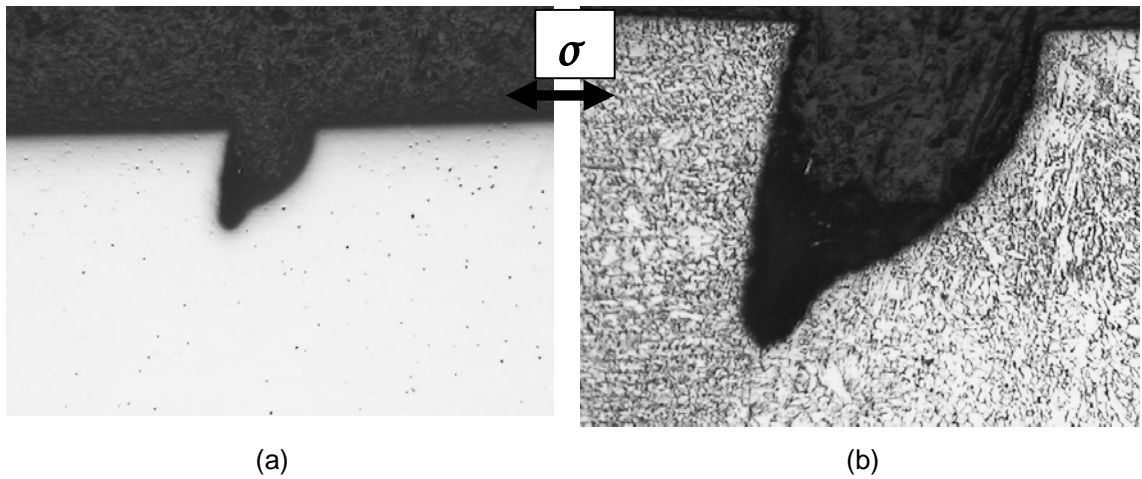


Fuente: Los autores

4.2 ANÁLISIS METALOGRAFICO

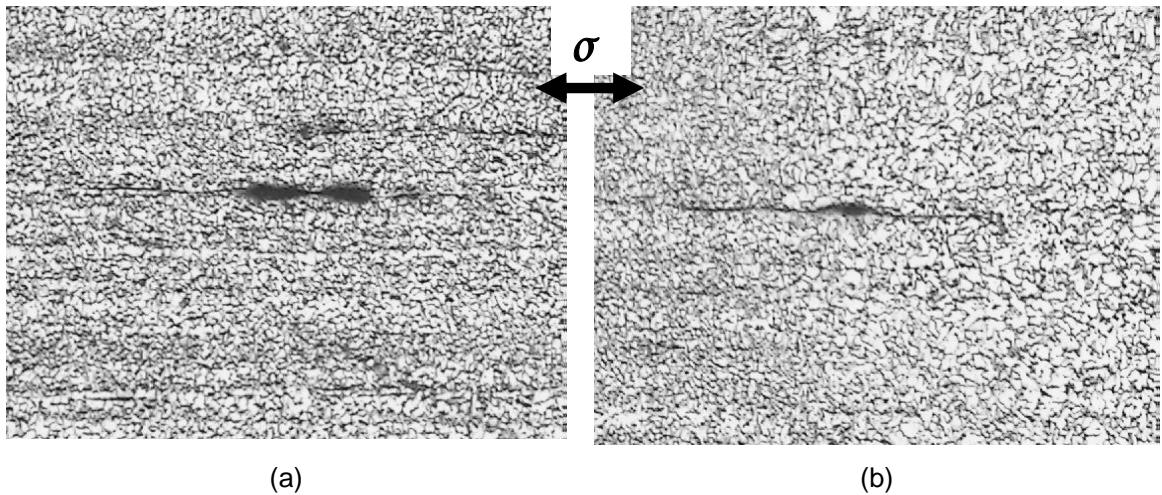
Continuando con la inspección de las probetas, se procedió a su observación; unas a 2.5X y otras a 10X como lo recomienda la norma NACE TM 0177 (10X), se cortaron las probetas mediante la cortadora de precisión obteniéndose las siguientes indicaciones que podemos ver en las figuras 46 y 47.

Figura 46. Fotografía de la falta de fusión en la probeta 2, (a) sin ataque químico a 25X y (b) con ataque químico a 100X



Fuente: Los autores

Figura 47. Fotografía de las grietas de HIC en el HAZ a 100X en la probeta 2



Fuente: Los autores

Bajo las condiciones de soldadura, el acero ASTM A516-70, no sufrió ningún daño por SSC, por lo que se procedió a realizar pruebas con parámetros extremos para alcanzar el valor de dureza crítica indicado en la norma NACE MR-0175 para presentar susceptibilidad; los detalles de estas pruebas y los resultados obtenidos se encuentran descritos en el anexo C.

4.3 DATOS DE VELOCIDAD DE CORROSION

La velocidad de corrosión en milímetros por año (MPY) fue determinada para cada probeta mediante el uso del método de pérdida de peso:

$$MPY = \frac{534 * W}{D * A * T} \quad (30)$$

donde W es el peso perdido en miligramos, D es la densidad en gramos por centímetro cúbico, A es el área expuesta en pulgadas cuadradas, y T es el tiempo de exposición en horas. Los valores de la velocidad de corrosión están consignados en la tabla 13.

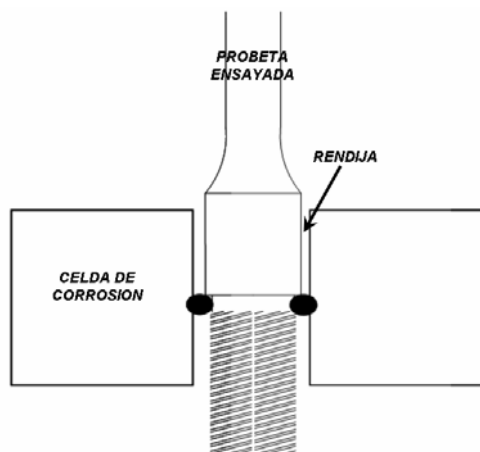
Tabla 13. Velocidad de corrosión por pérdida de peso

PROBETA No.	pH	MEDIO	PESO INICIAL (g)	PESO FINAL (g)	DIFERENCIA DE PESO (mg)	VELOCIDAD DE CORROSION (MPY)
1	4,02	B	55.4916	55.4752	16,4000	0,4256
2	2,85	A	55.3176	55.2202	97,4000	2,5277
4	2,85	A	55.6094	55.5412	68,2000	1,7699
6	4,02	B	55.4055	55.3502	55,3000	1,4351

Fuente: Los autores

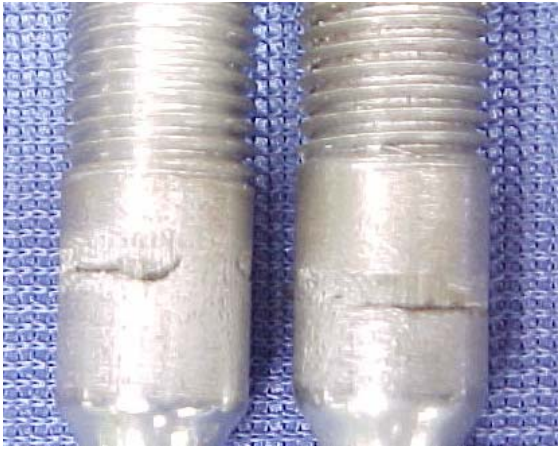
En las probetas sometidas a la solución A, fue observado un ataque por rendija entre la zona roscada y la zona de ensayo, este ataque sólo fue observado claramente en la zona inferior de la probeta, la que estuvo en contacto con la solución, ya que la zona superior de la probeta estuvo en contacto sólo con gas durante el desarrollo del ensayo debido a la formación de un área gaseosa entre la tapa superior de la celda y la solución en el momento de aplicar inicialmente el flujo de N_2 y se mantuvo durante la aplicación del flujo de H_2S , ver figura 48 y 49, cabe anotar que la zona efectiva de la probeta se encontró totalmente cubierta por la solución durante las 720 horas del ensayo.

Figura 48. Esquema de la rendija creada por la celda de corrosión



Fuente: Los autores

Figura 49. Fotografía del ataque por rendija, (a) y (b)



(a)



(b)

Fuente: Los autores

5. DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 APLICABILIDAD DE LA NORMA NACE TM0177 EN PROBETAS SOLDADAS

La norma NACE TM0177-A no especifica ensayos con probetas soldadas, la norma sin embargo menciona que materiales no homogéneos, tales como soldaduras y segregación, pueden afectar los resultados. La norma básicamente esta orientada a la prueba con materiales homogéneos.

Las probetas soldadas difieren de las probetas homogéneas debido a las variaciones locales en microestructura y composición de sus fases. La microestructura de la soldadura puede variar considerablemente en pequeñas áreas, especialmente en la zona afectada térmicamente (HAZ). El agrietamiento por SSC es usualmente asociado a zonas afectadas térmicamente debido al endurecimiento de esta zona durante la aplicación del proceso de soldadura. Sin embargo, como la zona afectada térmicamente esta rodeada de zonas con microestructuras más blandas, las grietas pueden iniciar en la zona afectada térmicamente, pero su crecimiento puede ser detenido por el metal base o una microestructura menos susceptible. Para casos en donde no ocurra una rotura total de la probeta, la norma NACE TM0177 menciona un procedimiento para determinar la susceptibilidad, el cual menciona una revisión de la probeta a 10X para determinar la existencia de grietas que no se propagaron, además menciona la ayuda de ensayos metalográficos y el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM).

5.2 CONSERVATISMO DE LA NACE MR0175 Y MR0103

Los resultados de este trabajo ratifican los requerimientos estipulados en la NACE MR0175 y MR0103, cuando estas normas son aplicadas a estructuras soldadas en ambientes ácidos (H_2S) de laboratorio. Los mapas de dureza mostrados en la sección 3.6 muestran que en la zona media del espesor de la lámina, en donde se extrajeron las probetas no se encontraron puntos que superen los valores críticos de dureza, especificados en las normas NACE MR0175 y MR0103 de 70.3 y 73 HR 15N para raíz y cabeza respectivamente de la soldadura (250 y 275 HV); por lo cual el resultado obtenido en este estudio del acero ASTM A516-70 ratifica el requerimiento de aceptación para el servicio de materiales expuestos a H_2S húmedo sugerido en las normas NACE MR0175 y MR0103.

La norma NACE MR0175 y MR0103 hacen también referencia al uso de dureza Rockwell C como requerimiento de aceptación para el empleo de materiales en ambientes de H_2S húmedo, el valor crítico en este criterio es 22HRC tanto en la raíz como la cabeza de la soldadura, sin embargo, debido a la composición química del acero A516-70 con carbono equivalente igual a 0.356 utilizado en este estudio, los valores de dureza obtenidos en Rockwell C fueron demasiado bajos lo que hizo imposible una comparación con valores en dureza Rockwell 15N.

Debido que al aplicar un proceso de soldadura se producen cambios microestructurales propios del proceso, afectando la dureza del metal adyacente al cordón de soldadura, estas zonas generalmente son pequeñas lo que dificulta determinar un claro comportamiento de dureza en éstas, por lo cual se optó por tomar microdurezas (HV 200g), las que permite un mayor número de identaciones, facilitando el comportamiento de dureza en esta zona.

La dureza Vickers depende de la carga aplicada y de la indentación que esta deje sobre el material, como se observa en la ecuación 31.

$$HV = \frac{1,72 * P}{d^2} \quad (31)$$

Donde **P** es la carga aplicada y **d** es la diagonal de la indentación

Por tal motivo, se puede considerar que la dureza HV 10Kg es equivalente a la HV 200g. La norma relaciona valores de dureza VH 10Kg para indicar susceptibilidad al SSC, pero para conocer un mejor comportamiento de la dureza en la zona afectada térmicamente se decidió tomar dureza HV 200g y como se puede ver en la sección 3.6, no se obtuvo ningún valor por encima del valor crítico sugerido por la norma NACE MR0175.

5.3 ESFUERZOS RESIDUALES

Para la ocurrencia de SSC, tres requerimientos son necesarios: susceptibilidad del material, el medio agresivo (H₂S húmedo) y un esfuerzo a tensión (aplicado o residual); la norma NACE TM0177-96 especifica que las soldaduras interfieren en el resultado del ensayo, pero no determina cual es su influencia directa sobre éste. En el cordón de soldadura y en el HAZ existen esfuerzos residuales a tensión propios del proceso, los que incrementan el esfuerzo resultante (aplicado + residual) en esta zona; sin embargo, es difícil cuantificar la cantidad de esfuerzos residuales, y por lo tanto su influencia sobre el fenómeno. En este caso debido a que las probetas se extrajeron del centro del espesor de la lámina y en esta zona los múltiples pases de la soldadura reducen los esfuerzos residuales; por lo que se cree que este efecto sobre el esfuerzo resultante aplicado fue mínimo ($\sigma_t \approx \sigma_{aplicado}$).

5.4 INFLUENCIA DEL TIPO DE CARGA

Los defectos de soldadura tales como falta de fusión e inclusiones pueden afectar el resultado de la prueba, debido a que estos son concentradores de esfuerzo que afectan la aplicación homogénea de la carga a lo largo de la probeta. Antes de maquinadas las probetas, se le realizó un ensayo radiográfico a la lámina soldada teniendo como guía la norma ASME sección IX, según esta norma la defectología encontrada en el cordón de soldadura fue irrelevante, sin embargo, como ya se mencionó, se encontró una porosidad en la superficie de una de las probetas, pero esta no causó la rotura de la probeta al momento de estar sometida a la carga debido a la forma redondeada de la punta del defecto, ya que esta forma tiene un menor efecto en el aumento del esfuerzo que una punta aguda.

El tipo de carga es también importante cuando se desarrolla la prueba según la norma NACE TM0177 método A. Una carga constante (como un peso muerto) es más adecuada para causar la falla completa de la probeta que un esfuerzo constante. Con una carga constante, la intensidad del esfuerzo en la punta de la grieta siempre incrementará con el crecimiento de la grieta. Este no es el caso del esfuerzo constante (anillos tensores) utilizados en este estudio, por que la carga es dependiente de la deflexión aplicada sobre el anillo, la punta de la grieta causa un desplazamiento asociado con el crecimiento de la grieta, lo que puede causar un relajamiento del aro y con esto una disminución en la carga aplicada, lo que no ocasiona un crecimiento constante del esfuerzo en la punta de la grieta.

5.5 OCURRENCIA DE OTRO TIPOS DE DAÑO POR HIDROGENO

En los equipos de refinería expuestos a H₂S húmedo se pueden presentar los siguientes daños por hidrogeno: ampollamiento, agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC), agrietamiento inducido por hidrógeno mediante esfuerzos orientados (SOHIC), corrosión bajo esfuerzos en ambientes de H₂S húmedo (SSC).

Debido a que las probetas fueron sometidas a ambientes agresivos con H_2S , se podía presentar cualquiera de los otros tipos de daños por hidrógeno, como se puede ver en las figura 45 y 47, se tiene el inicio de la formación de una ampolla, ya que la susceptibilidad de este tipo de daño esta relacionada con las inclusiones no metálicas y la forma alargada de estas por la laminación como se puede ver en la figura 10.

6. CONCLUSIONES

La compleja interacción entre microestructura, corrosión, fragilización por hidrógeno y estados de esfuerzos mecánicos, hace las investigaciones de corrosión bajo esfuerzo en ambientes de H₂S húmedo (SSC) en uniones soldadas muy complicadas. Las mayores limitantes de la reproducibilidad del ensayo estuvo en la relación no conocida entre la concentración de H₂S y la cantidad de hidrógeno absorbido, y el duplicado de los esfuerzos residuales en la soldadura, a pesar de estas dificultades se pudo concluir de este estudio lo siguiente:

- El presente estudio mostró que la unión soldada realizada en el acero ASTM A516-70 con CE igual a 0.356, no es susceptible a la corrosión bajo esfuerzos en ambientes de H₂S húmedo.
- La composición es un parámetro importante a la hora de conocer la susceptibilidad al SSC de las zonas adyacentes al cordón de soldadura, debido a que el carbono equivalente determina la posibilidad de formar estructuras duras que superen los valores recomendados por las normas.
- Los criterios de dureza recomendados por las normas NACE MR0175 y MR0103 son efectivos para determinar la susceptibilidad de un material al SSC y realizar este tipo de ensayos (dureza) es sencillo en campo, lo que ratifica la facilidad de aplicación de la norma.
- El ensayo de dureza por el método Rockwell C, no es adecuado para caracterizar las zonas afectadas térmicamente (HAZ), debido a que estas zonas son muy estrechas y la indentación dejada por este método es de gran tamaño comparada con el espesor del HAZ, además de que la escala es restringida para valores elevados de dureza.

- La dureza determinada por los instrumentos de campo son equivalentes a las durezas determinadas por los instrumentos de laboratorio, lo que proporciona una gran confiabilidad de los primeros.
- Las normas recomiendan el uso del método de dureza Vickers 10 Kg, sin embargo, el uso de microdureza Vickers 200 g es similar y cumple con los requerimientos de las normas.

7. RECOMENDACIONES

Para los otros posibles trabajos referentes a la corrosión bajo esfuerzo en ambientes de H₂S húmedo (SSC) en uniones soldadas, se deben tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

- El acero ASTM A516-70 tiene un amplio rango de composición, lo que permite obtener diferentes valores de carbono equivalente para la misma designación, por lo que se sugiere que se estudie este efecto en la susceptibilidad al SSC en las uniones soldadas de este acero.
- Se recomienda mejorar las condiciones de seguridad, para obtener condiciones de trabajo más severas (mayor concentración de H₂S), y así aumentar la posibilidad de la ocurrencia del fenómeno.
- Se recomienda realizar un estudio que relacione la concentración de H₂S y la cantidad de hidrógeno absorbido.
- Buscar otros métodos alternativos que muestren resultados similares a los de la norma NACE TM0177, para disminuir costos y riesgos.
- Determinar la influencia del tipo de carga sobre la ocurrencia del fenómeno.
- Las recomendaciones para industria de la refinación del petróleo se encuentran en el anexo D.

BIBLIOGRAFIA

SMITH, J.S., MILLER, J.D.A. , 1975, "Nature of sulphide and their corrosive effect on ferrous Metals: a review". Corrosion Journal, v.10, n.3

FRANKEL, G.S., OMWEG, G.M.. Performance of welded high-strength low-alloy steels in sour environments. En: Corrosion: corrosion engineering section. Vol. 59 No. 7(jul. 2003); p.640-653.

KANE, R.D., CAYARD, M.S.. Roles of H₂S in the behavior of engineering alloys: a review of literature and experience. Corrosion/98, paper No. 274, NACE. Houston, 1998.

QUIROGA, Néstor. Diseño y construcción de una máquina para ensayos de susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones tipo carga constante. Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad Industrial de Santander, 2003.

AZEVEDO, C, "Avaliação corrosão e do trincamento induzido por hidrogênio em aço C-Mn utilizando as técnicas de permeação de hidrogênio e de impedância electroquímica", Tese Msc, CEMM, Rio de Janeiro, RJ-Brasil, 1998

CRUZ ESTEVES, FLAVIA., "Alguns Resultados sobre Corrosão Do Aço-Carbono pelo H₂S: medidas de impedância e permeação Ao hidrogênio". Tese Msc CEMDM, Rio de Janeiro, 1998

MORAES, F. D., Estudo dos efeitos da fragilização pelo hidrogênio nos Aços UNS-G41300 e UNS-S3803 Através de Ensayos de Tração com Baixa Taxa de Deformação em Soluções de Tiosulfato de Sódio . Tese de M Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Rj Brasil, 1994.

JONES, Denny. Principles and prevention of corrosion, second edition. Prentice-Hall, Inc. United States of American, 1996.

VARGAS, Fabio. Estudio del comportamiento de recubrimientos termorociados expuestos a ambientes hidrogenados. Tesis de maestría. Escuela de ingeniería metalúrgica, Universidad Industrial de Santander, 2003.

Standard RP0296-2000, item No. 21078. Guidelines for detection, repair, and mitigation of cracking of existing petroleum refinery pressure vessels in wet H₂S environments. NACE, International, Houston, Texas.

Standard RP0472-2000, item No. 21006. Methods and controls to prevent in-service environmental cracking of carbon steel weldments in corrosive petroleum refining environments. NACE, International, Houston, Texas.

Standard TM0177-96, item No. 21212. Laboratory testing of metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H₂S environments. NACE, International, Houston, Texas.

Standard MR0175/ISO 15156-1, item No. 21306. First edition. Petroleum and natural gas industries-Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. NACE, International, Houston, Texas.

KANE, R.D., WILHELM, S.M. Test procedures for evaluation of resistance of steels cracking of steels in wet H₂S environments. CLI International, Inc. Houston, 1989.

KANE, R.D., WILHELM, S.M. Review of Hydrogen Induced Cracking of steels in wet H₂S refinery service. En: PRAGER, Martin. Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service. The Materials properties council, INC. U.S.A., 1993.

CAYARD, M.S., KANE, R.D. and PRAGER, M.. Research report on characterization and monitoring of cracking in wet H₂S service. American Petroleum Institute. Washington, D.C.,1994.

MERRICK, R. D. Refinery experiences with cracking in wet H₂S environments. Materials Performance, 1988

ELBOUJDAINI, M.. Effects of metallurgical parameters and non-metallic inclusions on behavior for oil and gas industry steels on hydrogen induced cracking. Corrosion/2003, paper No. 03528, NACE. Houston, 2003.

LEE, H. I., LEE, C. H., BAEK, K. K.. Technical review on the welding condition of steel pipes for sulfide stress cracking resistance. Corrosion/2003, paper No. 03531, NACE. Houston, 2003.

MERRICK, R. D., CORROSION/87, preprint No. 190. NACE. March, 1987

RICHERT, W.R., CORROSION/87, preprint No. 187. NACE. March, 1987

Mc HENRY,H.I.. Examination of a pressure vessel that ruptured at the Chicago Refinery of Union Oil Company on July 23, 1984. U.S. Commerce Department, NBSIR-86/3049, March, 1986.

Metal Handbook, ninth edition. Volume 9, Metallography and microstructures. American Society for Metal (AMS), 1988.

Metal Handbook, ninth edition. Volume 11. Failure Analysis and Prevention. American Society for Metal (AMS), 1988.

ASTM A20/20M-04. Standard specification for: General requirements for steel plates for pressure vessels

ASTM A515/A515M-03. Standard specification for: Pressure vessel plates, carbon steel, for intermediate and higher temperature service.

ASTM A516/A516M-03. Standard specification for: Pressure vessel plates, carbon steel, for moderate and lower temperature service.

BAILEY, N. Welding steels without hydrogen cracking. AMS International, the Materials Information Society. England, 1973.

Ficha de características del producto MDS Baso 78 MR. LINCOLN ELECTRONIC KD,S.A.

HORTIALIES, Miguel. Procesos de manufactura, FIME, UANL. México, 2003.

www.drweld.com

www.weldingpro.com/Techpage4a.htm

www.myh.cl/soldaduras.htm

www.suppliersonline.com/propertypages/A51660.asp

www.suppliersonline.com/propertypages/A51570.asp

www.alta-steelco.com/plate_article.html

ANEXO A: NACE TM0177-96. ENSAYO DE LABORATORIO PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA DE LOS MATERIALES AL AGRIETAMIENTO EN MEDIOS CON H₂S

Esta norma proporciona directrices para los ensayos que determinan la resistencia de los metales a la falla por grietas bajo la combinación de esfuerzos de tensión y un ambiente corrosivo acuoso que contenga sulfuro de hidrógeno (H₂S). Estos fenómenos son generalmente conocidos como corrosión bajo esfuerzos en ambientes de H₂S húmedo (SSC) cuando operan a temperatura ambiente y corrosión bajo esfuerzo (SCC) cuando operan a altas temperaturas. El principal propósito de esta norma es facilitar el ajuste de los ensayos, para que diferentes ambientes puedan ser comparados sobre una base común. Además esta norma ayuda a la evaluación y selección de todo tipo de metales y aleaciones, sin tener en cuenta la forma o aplicación, para servicio en ambientes de H₂S.

Para determinar la susceptibilidad la norma sugiere cuatro tipos de ensayos diferentes (probetas):

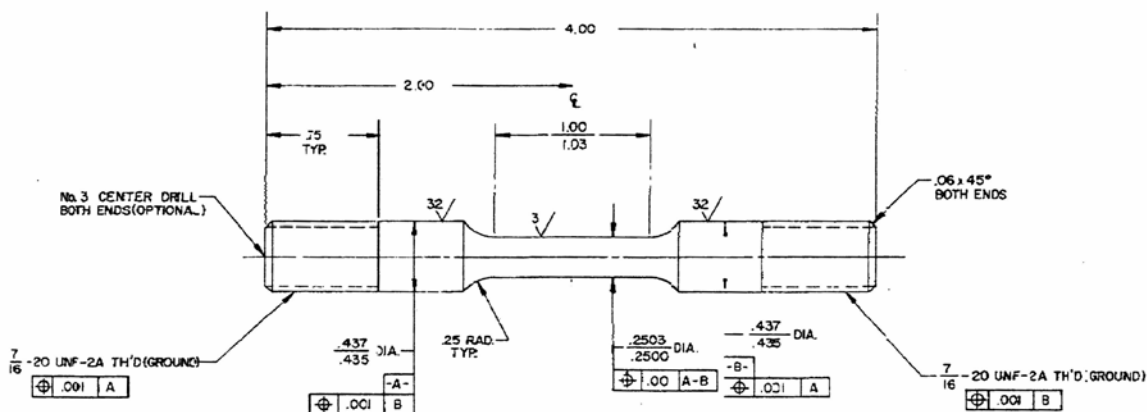
- Método A: Ensayo de tensión
- Método B: Ensayo de viga doblada
- Método C: Ensayo de anillo en C
- Método D: Ensayo de viga de doble voladizo

MÉTODO A. ENSAYO DE TENSIÓN

Este ensayo promueve evaluar la resistencia de los materiales al SSC bajo carga uniaxial, la susceptibilidad es usualmente determinada con el tiempo de falla o fractura, el ensayo se realiza a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

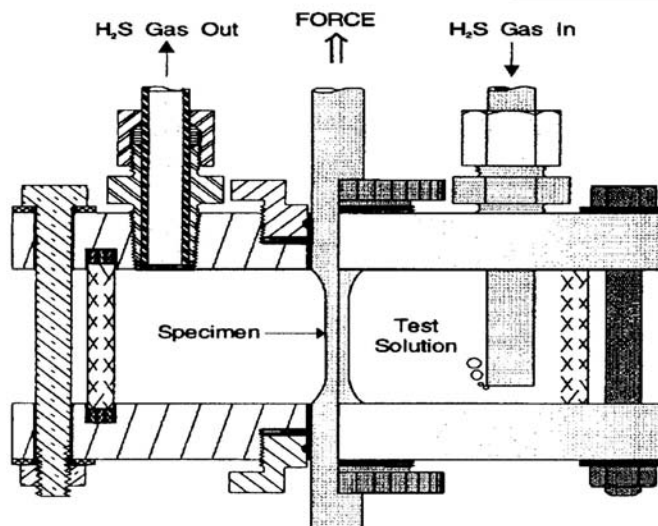
1. Probeta. La forma y las dimensiones de la probeta se pueden ver en al figura A1, los extremos de la probeta deben ser lo suficientemente largos para acomodar los sellos del recipiente y hacer conexión con las mordazas, ver figura A2.

Figura A1. Esquema de la probeta redonda estándar



Fuente: NACE TM0177-96

Figura A2. Probeta de tensión inmersa en la solución de interés



Fuente: NACE TM0177-96

2. Solución de Ensayo

- Solución A: consiste en una solución acidificada compuesta por 5.0% p/p de cloruro de sodio (NaCl) y 0.5% p/p de ácido acético (CH₃COOH) disueltos en agua destilada, saturada de H₂S; el pH de esta solución al inicio del ensayo debe ser 2.6 a 2.8, y durante todo el ensayo no se debe incrementar por encima de 4.0.
- Solución B: consiste en una solución acidificada y una solución buffer compuesta por 5.0% p/p de cloruro de sodio (NaCl), 0.23% p/p de ácido acético (CH₃COOH) y 0.40% p/p acetato de sodio (CH₃COONa) disueltos en agua destilada, con un pH entre 3.4 a 3.6 después de saturada con H₂S y durante todo el ensayo no se debe incrementar por encima de 4.0.

3. Equipos de ensayo. Para este método se pueden utilizar dispositivos de carga constante o dispositivos con sostenimiento de carga (esfuerzo constante), estos dispositivos deben garantizar que no se le aplica carga de torsión. Para el caso de carga constante se tiene la máquina de peso muerto, ver figura A3 y para esfuerzo constante se tiene los anillos tensores y una maquina por resortes, ver figura A4.

Figura A3. Máquina de peso muerto



Fuente: Los autores.

Figura A4. Anillos tensores



Fuente: Los autores

Cuando los materiales son susceptibles se usan preferentemente los dispositivos de esfuerzo constante, si es posible se inicia la grieta y se propaga solo parcialmente, no total; la determinación de la susceptibilidad requiere una examinación visual de la probeta, esta determinación puede ser difícil si la grieta es pequeña y dispersa o si está obstruida por un depósito de corrosión, en cambio para el ensayo con carga constante si el material es susceptible se separa completamente. Para el caso de los dispositivos de esfuerzo constante para mantener el esfuerzo constante en las probetas la carga decrece con el tiempo.

4. Secuencia del ensayo

1. Medir el diámetro de la probeta y calcular los esfuerzos
2. Limpiar la probeta y fijarla en el recipiente de ensayo, sellar el recipiente de ensayo para prevenir fugas de aire durante el ensayo.
3. La carga de la probeta se puede hacer antes o después de purgar el recipiente.
4. La carga debe ser aplicada con cuidado.

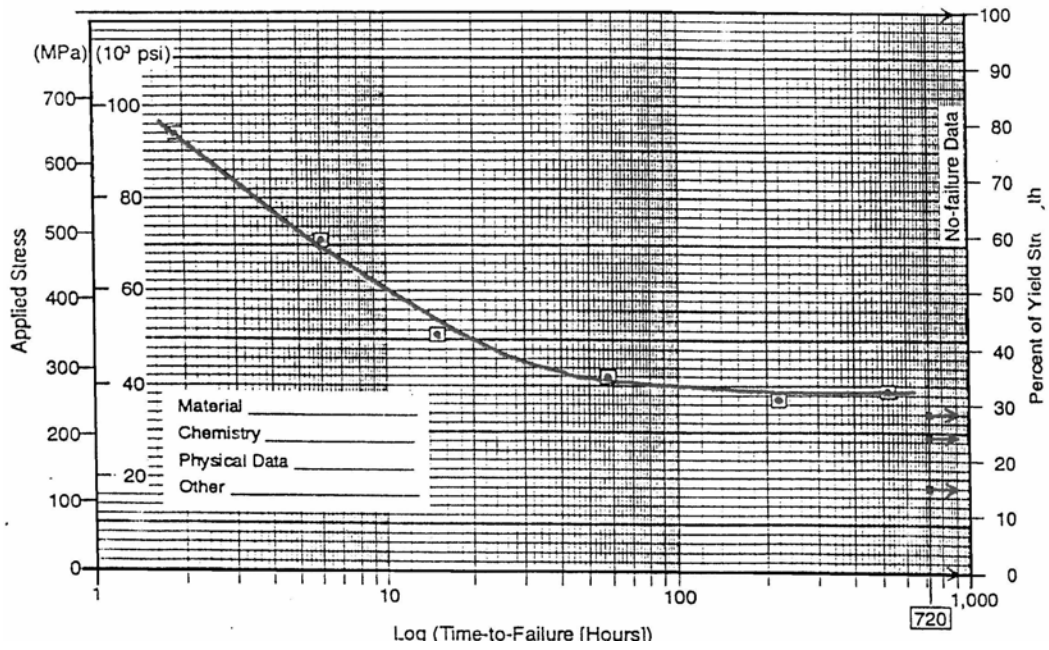
5. El recipiente de ensayo debe ser inmediatamente llenado con la solución, esta solución debe ser purgada con gas inerte a una velocidad menor de 100ml/min y para una solución menor que 1h/l.
6. La solución debe ser saturada con H₂S a una velocidad de 100 a 200ml/min en una solución 20min/l; es necesario mantener el flujo continuo de H₂S durante la prueba a una velocidad baja, esto mantiene la concentración H₂S y una leve presión positiva que previene la entrada de aire (oxígeno).
7. La terminación del ensayo es hasta que la probeta falle o hasta completar 720h.

5. Detección de la falla

- Material que no falle: debe ser limpiado e inspeccionado para buscar posibles grietas, porque estas pueden ser no notorias.
- Material que falle: la grieta se debe observar a 10X después de completar el ensayo.

6. Reporte de resultados. Se debe reportar el tiempo de falla, la observación visual, el nivel de los esfuerzos, composición química, tratamientos térmicos, propiedades mecánicas y ente otras características; los datos del ensayo pueden ser reportados en una grafica semilogarítmica como muestra la figura A5.

Figura A5. Gráfico semilogarítmico del esfuerzo aplicado vs tiempo de falla



Fuente: NACE TM0177-96

**ANEXO B: NACE MR0715/ISO 15156-2:2003. MATERIALES PARA USO EN
AMBIENTES QUE CONTENGAN H₂S EN LA INDUSTRIA DE PRODUCCION DE
GAS Y DE PETROLEO**

Esta norma establece las limitaciones de la presión parcial de H₂S para la cual se deben tomar precauciones debido a la ocurrencia de SSC, provee una guía para la selección y especificación de materiales resistentes al SSC cuando el H₂S excede los umbrales, también proporciona los límites aplicables para algunas aleaciones resistentes a la corrosión en términos de la composición y pH del ambiente, temperatura y presión parcial de H₂S.

1. Factores que afectan el comportamiento de aceros al carbono y baja aleación en ambientes que contienen H₂S. El comportamiento de aceros al carbono y de baja aleación en ambientes que contienen H₂S es afectado por complejas interacciones de parámetros, incluyendo los siguientes:

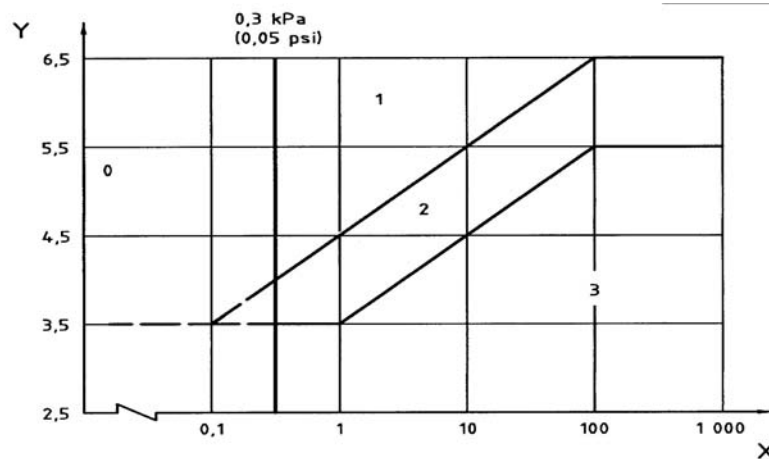
1. Composición química, método de fabricación, forma del producto, resistencia, dureza del material y su variación local, cantidad de trabajo en frío, condición de tratamiento térmico, microestructura, uniformidad microestructural, tamaño de grano y limpieza del material.
2. presión parcial de H₂S o concentración equivalente en fase acuosa.
3. concentración del ion cloruro en fase acuosa
4. acidez (pH) de la fase acuosa
5. presencia de sulfuro o de otros oxidantes
6. exposición a fluidos no producidos
7. temperatura de exposición
8. esfuerzo a tensión total (aplicado mas residual)
9. tiempo de exposición.

2. Calificación y selección de aceros al carbono y de baja aleación con resistencia a SSC

2.1 Selección de aceros resistentes a SSC. Para $P_{H_2S} < 0.3 \text{ KPa}$ (0.05 Psi). Normalmente, no se requieren precauciones especiales para la selección de aceros para uso bajo estas condiciones, no obstante, aceros altamente susceptibles pueden agrietarse.

2.2 Sulfide stress-cracking (SSC). Se puede requerir el conocimiento del pH in situ y de P_{H_2S} y su variación en el tiempo; esto define unas regiones de SSC y severidad ambiental. La severidad del ambiente ácido, determinado en acuerdo con NACE MR0175/ISO 15156, con respecto a SSC de aceros al carbono y de baja aleación sería señalado usando la figura B1.

FIGURA B1. Regiones de severidad del ambiente con respecto a SSC en aceros al carbono y baja aleación



Fuente: Norma NACE MR0175/ISO 15156-1

DONDE:

X: presión parcial de H₂S, Kpa

Y: pH in situ

0: region 0

1: region 1

2: region 2

3: region 3

- Región 0, $P_{H_2S} < 0.3$ KPa (0.05 Psi). Normalmente no se requieren precauciones para la selección de aceros para usos bajo estas condiciones. No obstante, un número de factores que pueden afectar el desempeño del acero en esta región serán considerados, como sigue:
 - Aceros que son altamente susceptibles a SSC pueden agrietarse
 - Propiedades físicas y metalúrgicas afectan si inherente resistencia a SSC y HSC.
 - Varios aceros de alta resistencia pueden sufrir HSC en ambientes acuosos sin H₂S. alrededor de 965 MPa (140 Ksi) de esfuerzo de fluencia, pueden requerir atención al procesamiento y composición del acero para asegurar que no presente SSC o HSC en la región ambiental 0.
 - Concentradores de esfuerzo aumentan el riesgo de agrietamiento.
- SSC, regiones 1, 2 y 3. En estas regiones se recomienda el uso de aceros resistentes al fenómeno listados en esta norma.

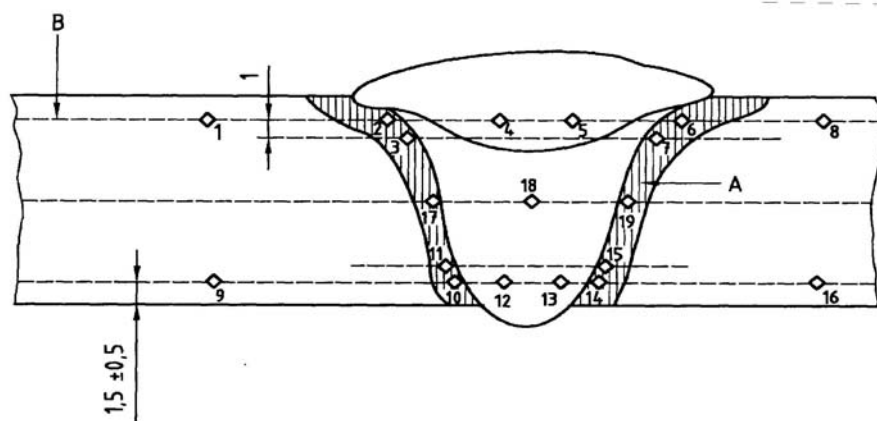
3. Aceros al carbono y de baja aleación resistentes al SSC. Después de extensivas correlaciones de fallas/sucesos de campo y datos de laboratorio, el límite de dureza debe ser de 22 HRC aplicado basándose sobre correlaciones de tratamientos térmicos, composición química, endurecimiento y fallas de campo.

Los aceros al carbono y de baja aleación son aceptables en una dureza máxima de 22 HRC conteniendo menos de 1% de níquel y sin tratamientos de maquinado, son usados en uno de los siguientes tratamientos térmicos:

- Laminado en caliente (solo para aceros al carbono)
- Recocido
- Normalizado
- Normalizado y revenido
- Normalizado, austenizado, templado y revenido
- Austenizado, templado y revenido

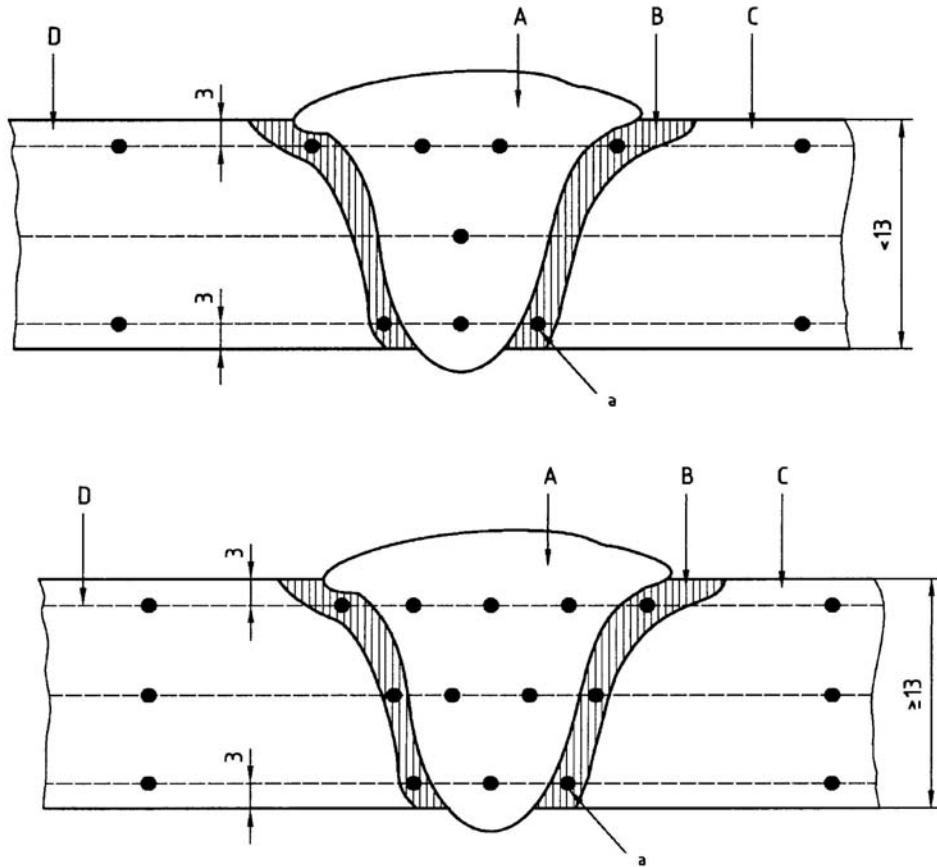
4. Soldaduras. Los máximos valores de dureza para aceros al carbono, carbono-molibdeno y aceros de baja aleación son dados en la tabla 15. Las durezas pueden ser tomadas según las figura B2 para microdurezas Vickers y B3 para durezas Rockwell.

Figura B2. Método para tomar dureza Vickers (Distancia en milímetros)



Fuente: Norma NACE MR0175/ISO 15156-1

Figura B3. Método para tomar dureza Rockwell (Distancia en milímetros)



Fuente: Norma NACE MR0175/ISO 15156-1

Aceros al carbono, carbono molibdeno y de baja aleación en condición soldada, que cumplan con los requerimientos de dureza de la tabla B1 no requieren tratamiento térmico post-soldadura. Soldaduras en aceros al carbono y de baja aleación que no cumplan con los parágrafos deberán aliviarse térmicamente a una temperatura mínima de 620°C (1150°F) después de aplicada la soldadura. La máxima dureza será de 250 HV (o 22 HRC).

Tabla B1. Durezas máximas aceptables para acero al carbono y baja aleación.

METODO DE ENSAYO DE DUREZA	LOCALIZACION DE LA PRUEBA DE DUREZA	DUREZA MAXIMA ACEPTABLE
Vickers HV 10 o HV 5 ○ Rockwell HR 15N	Raíz de soldadura: Metal base, HAZ y raíz del metal de soldadura	250 HV 70.6 HR 15N
Vickers HV 10 o HV 5 ○ Rockwell HR 15N	Capa de soldadura: Metal base, HAZ y capa del metal de soldadura	275 HV 73.0 HR 15N
Rockwell C	Ver figura B3	22 HRC

Fuente: Norma NACE MR0175/ISO 15156-1

ANEXO C: DETERMINACION DE LA SUCEPTIBILIDAD AL SSC DE ESTRUCTURAS TEMPLADAS Y BONIFICADAS

1. TEMPLE

1.1 GENERALIDADES

El material utilizado para realizar el tratamiento térmico de temple fue un acero ASTM A516-70, soldado según las especificaciones mostradas en trabajo base, las características del tratamiento están consignadas en la tabla C1.

Tabla C1. Características del tratamiento térmico

Nombre del tratamiento térmico	Temple
Temperatura de austenización	835°C
Tiempo de sostenimiento	30 minutos
Medio de enfriamiento	Agua

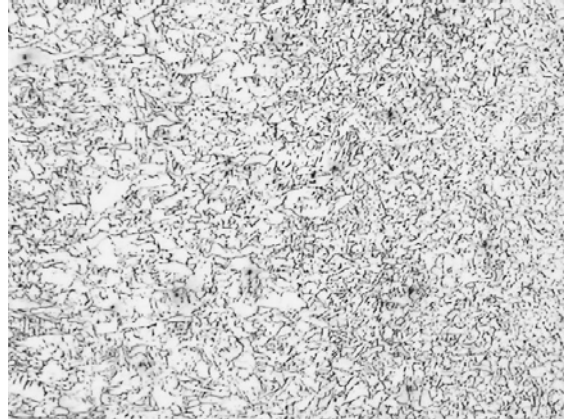
Fuente: Los autores

Este tratamiento térmico alcanzó la velocidad crítica de temple reflejan esto, en un cambio de estructura como se puede observar en las figuras C1, C2 y C3.

Figura C1. Microestructura del metal de aporte, es una estructura matriz ferrítica con carburos, (a) 500X y (b) 100X



(a)



(b)

Fuente: Los autores

Figura C2. Microestructura del metal base, es una estructura martensítica con agujas gruesas, (a) 500X y (b) 100X



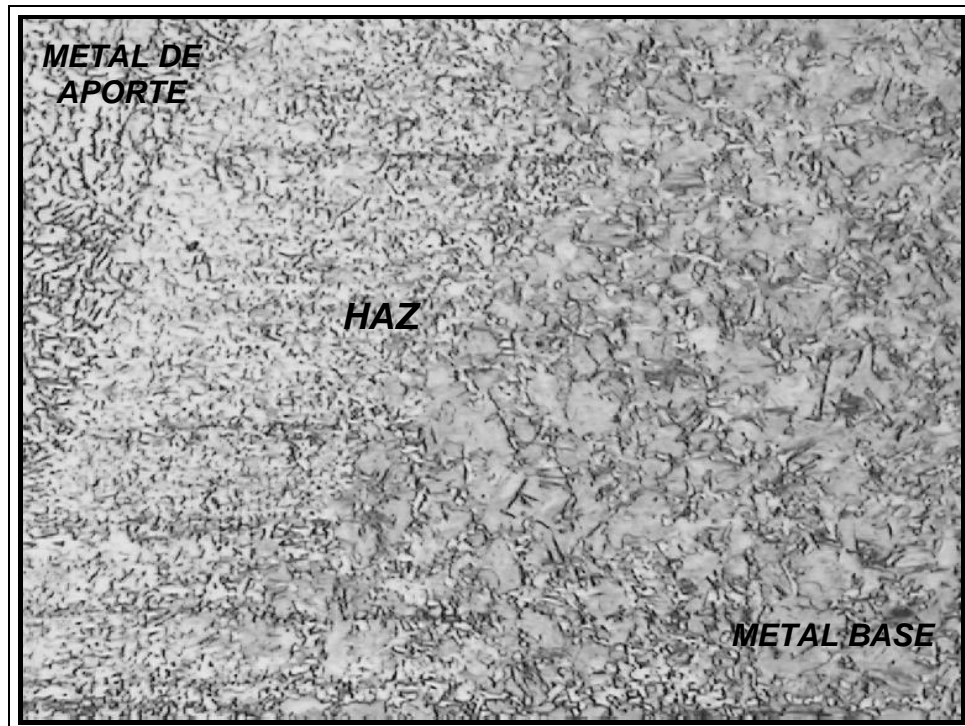
(a)



(b)

Fuente: Los autores

Figura C3. Transición entre el metal base y el metal de aporte, 100X



Fuente: Los autores

Las características mecánicas del metal se pueden apreciar en la tabla C2.

Tabla C2. Características mecánicas después del TT

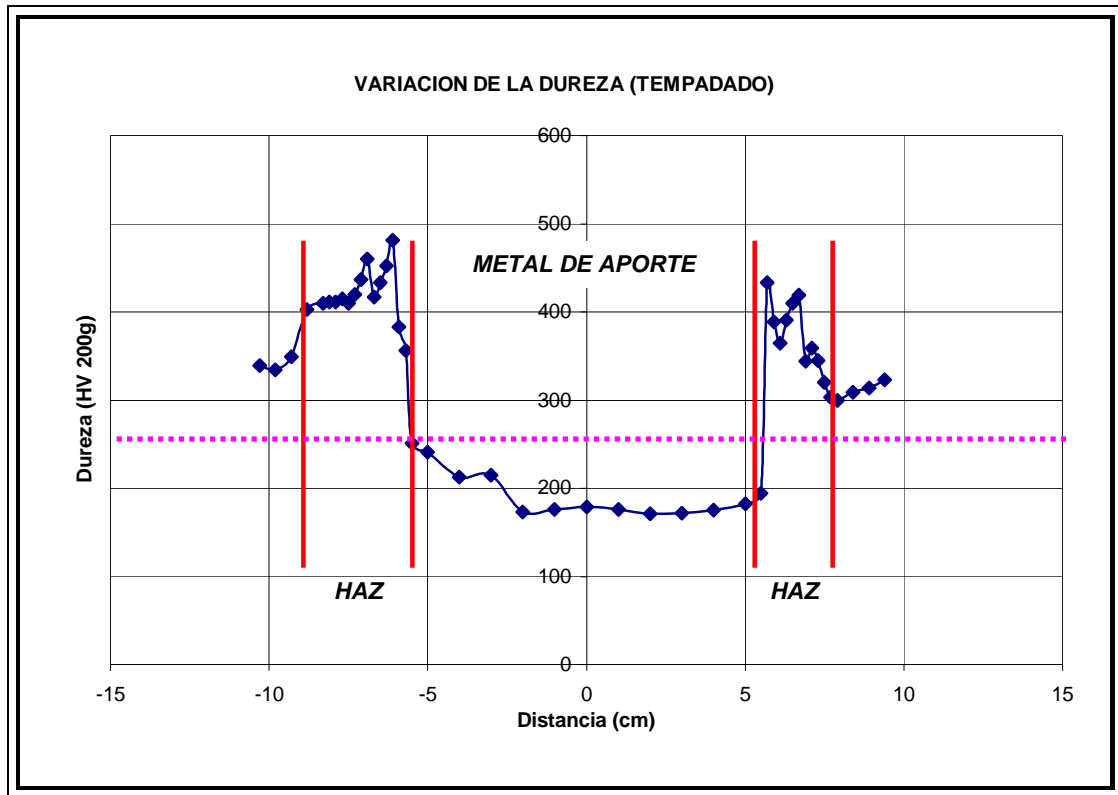
Resistencia última UTS		Limite de fluencia YS		Elongación (23°C)
MPa	KSI	MPa	KSI	%
937.22	135.90	778.51	112.88	6.14

Fuente: Los autores

1.2 REQUERIMIENTOS DE DUREZA

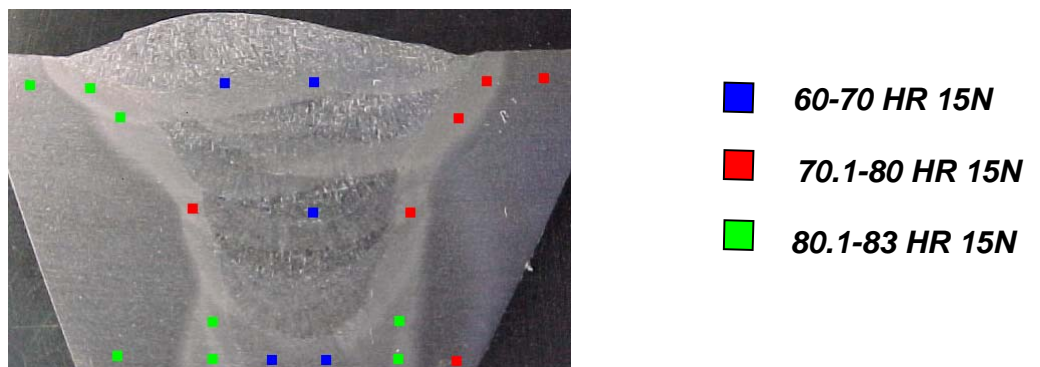
La norma NACE MR-0175, establece las limitaciones de dureza, (máximo 22 HRC, 245 HV o 70.6 HR 15N) en el material para el cual se deben tomar precauciones debido a la ocurrencia de SSC, por eso es importante determinar la variación de dureza a lo largo de la estructura, como se muestra en la figura C4 y C5.

Figura C4. Gráfica de microdureza del acero templado



Fuente: Los autores

Figura C5. Representación de las durezas HR 15N



Fuente: Los autores

1. 3 ENSAYO DE SSC

El ensayo de SSC se realizó según la norma NACE TM0177-96 método A, utilizando anillos tensores para este fin. Se ensayaron dos probetas redondas, cargadas 90% del límite de fluencia en un medio, solución A que consiste en 5.0% p/p NaCl y 0.5% p/p CH₃COOH por 720 horas o hasta ruptura, burbujeando una solución de H₂S/N₂ (150 ppm de H₂S). Las probetas fueron extraídas y preparadas según lo indicado en la sección 3.7.

1.4 RESULTADOS

Las probetas ensayadas se examinaron de acuerdo al criterio de la norma NACE TM0177, la cual indica la búsqueda de grietas a 100 aumentos y determinación de la naturaleza de estas, usando microscopia óptica, y/o microscopia electrónica de barrido.

Pasadas 17 horas de iniciado el ensayo, las probetas fallaron por ruptura completa, una en la zona afectada térmicamente y la otra en el metal base, como se muestra en la figura C6, por lo cual el burbujeo fue suspendido, se procedió al desmonte y a la limpieza de las probetas, tomando registro de la superficie de fractura, ver figura C7, procediéndose entonces a la determinación del tipo de falla de las mismas.

Figura C6. Apariencia de la fractura.

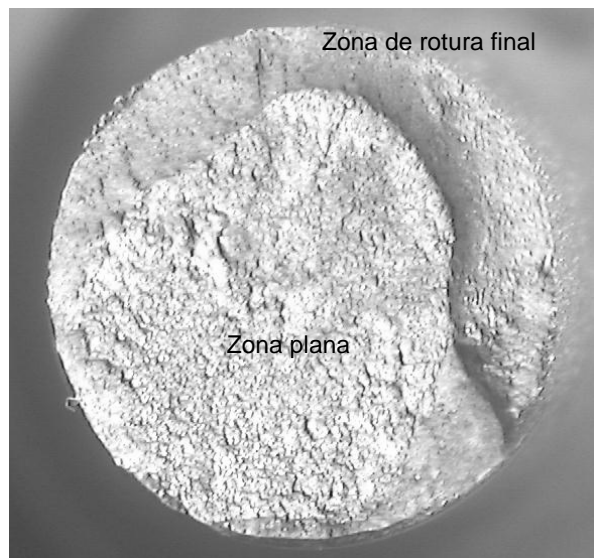


Fuente. Los autores

Figura C7. Superficie de fractura. (a) Macrografía. (b) 7.5X



(a)

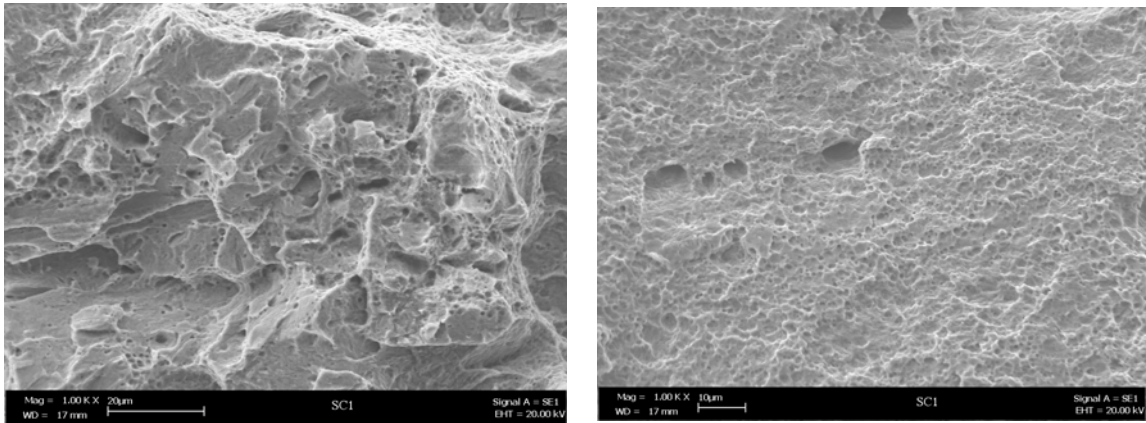


(b)

Fuentes: Los autores

Para asegurar el tipo de falla presentado por las probetas se realizó un barrido electrónico, en donde se obtuvo las imágenes de la figura C8.

Figura C8. Fotografías de un barrido electrónico a 1000X. (a) Zona plana. (b) Zona de rotura final



(a)

(b)

Fuente: los autores

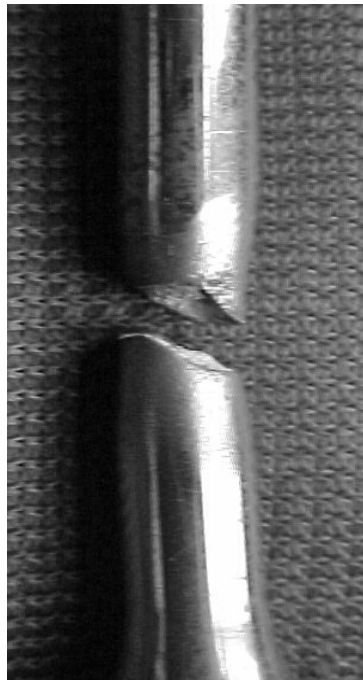
1.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

La norma NACE TM0177-A no especifica ensayos con probetas soldadas y posteriormente templadas, la norma sin embargo menciona que materiales no homogéneos, tales como soldaduras y segregación, pueden afectar los resultados.

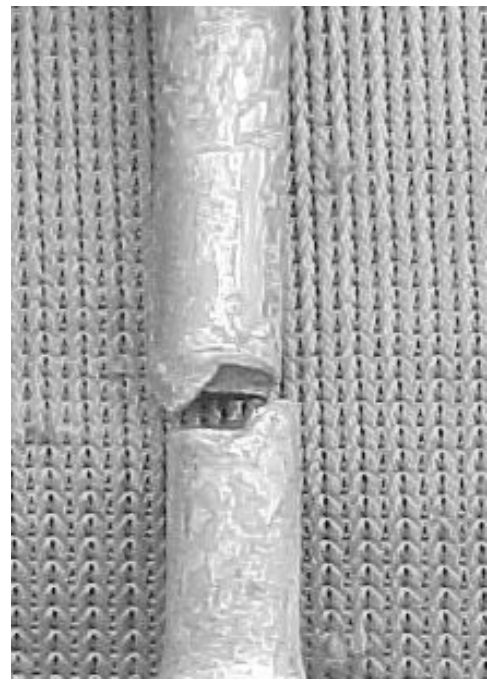
A pesar de ser una prueba sobre un material fuera del estándar recomendado para su uso industrial, ya que en este no se realizó ninguna clase de alivio térmico posterior al temple, se alcanzaron los valores críticos de dureza indicados en la norma NACE MR0175 lo que hizo susceptible el material al mecanismo de daño por SSC. Esto se ve reflejado en la superficie de falla presentada en las probetas ensayadas, la cual difiere claramente de la presentada en las probetas en que se realizó el ensayo de tensión como se puede apreciar en la figura C9, en donde se observa deformación sobre las probetas de tensión, típico de una fractura donde domina una morfología

dúctil, mientras en las probetas ensayadas en el medio no se aprecia deformación aparente, típico de una fractura frágil.

Figura C9. Comparación de fracturas. (a) Tensión. (b) Prueba de SSC



(a)

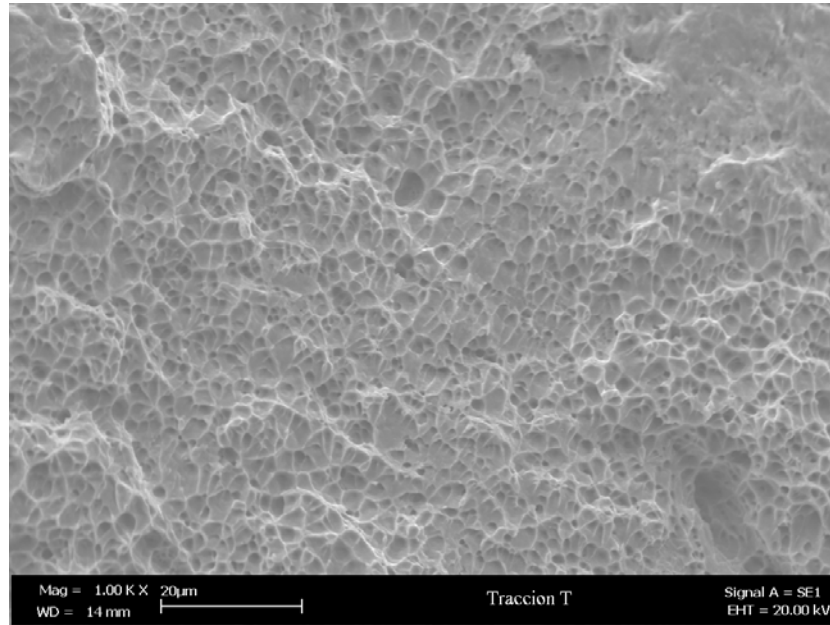


(b)

Fuente: Los autores

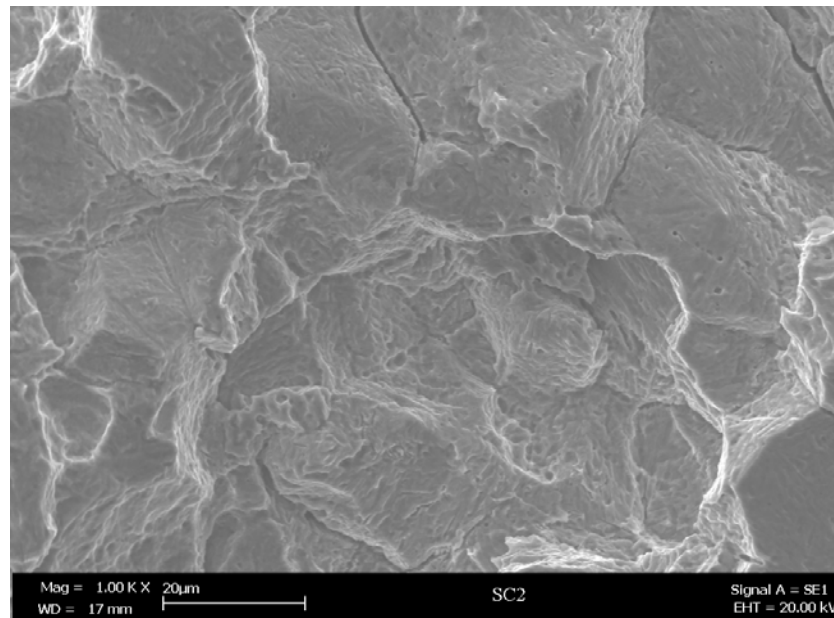
Esto es ratificado en las imágenes del microscopio electrónico de barrido, en donde se aprecia claramente la formación de un gran número de cavidades en la superficie de las probetas de tensión, lo usual en las fallas dúctiles, ver figura C10; mientras que en las probetas sometidas al ensayo de SSC se observa la presencia de clivaje en la probeta fallada en la zona afectada térmicamente, típico de fracturas frágiles transgranulares, ver figura C11, y en la probeta fallada en el metal base se observa una morfología conocida como *rock candy* típica de una fractura frágil intergranular, como se observa en la figura C12.

Figura C10. Morfología de la fractura de un ensayo de tensión de una probeta templada. 1000X



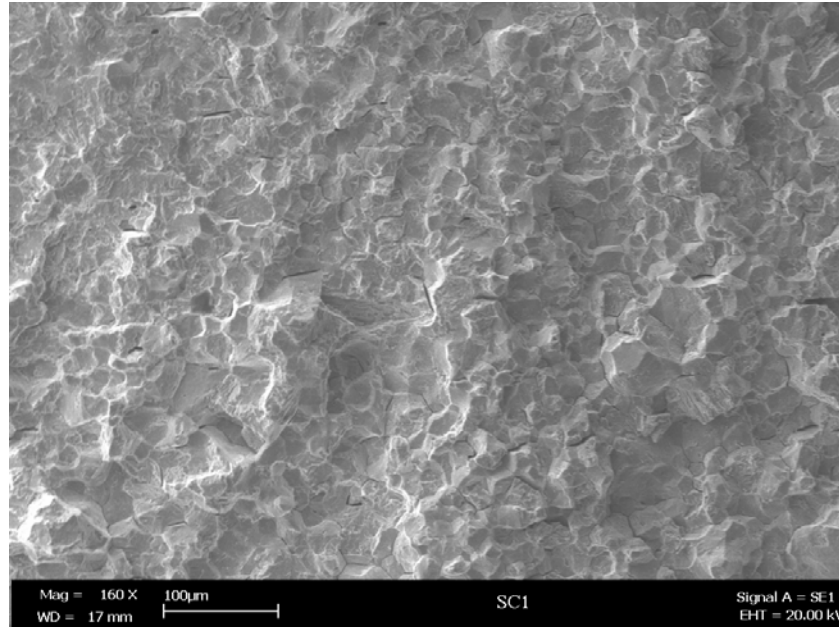
Fuente. Los autores

Figura C11. Morfología de la fractura de un ensayo de SSC de una probeta templada. 1000X. Clivaje.



Fuente. Los autores

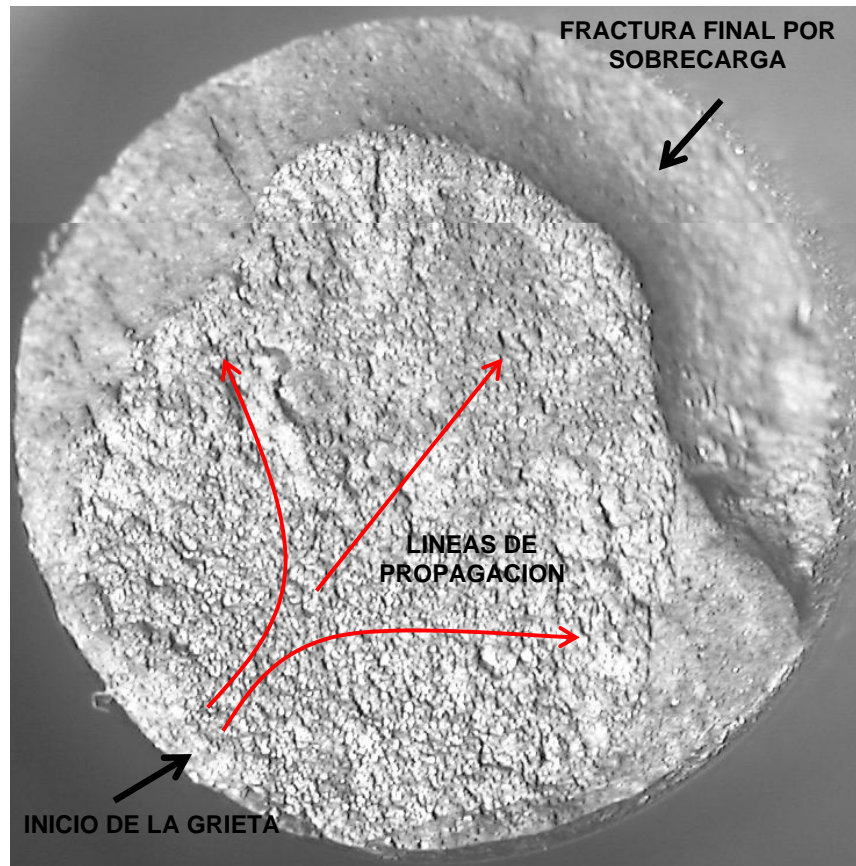
Figura C12. Morfología de la fractura de un ensayo de SSC de una probeta templada. 160X. *Rock Candy*.



Fuente. Los autores

En la superficie de falla se aprecia la zona donde se inició y propagó la grieta que finalmente produjo la rotura de la probeta, esta primera zona presenta una morfología frágil, y finalmente se aprecia la zona donde la sobrecarga produjo la rotura propagación dúctil, como se aprecia en la figura C13.

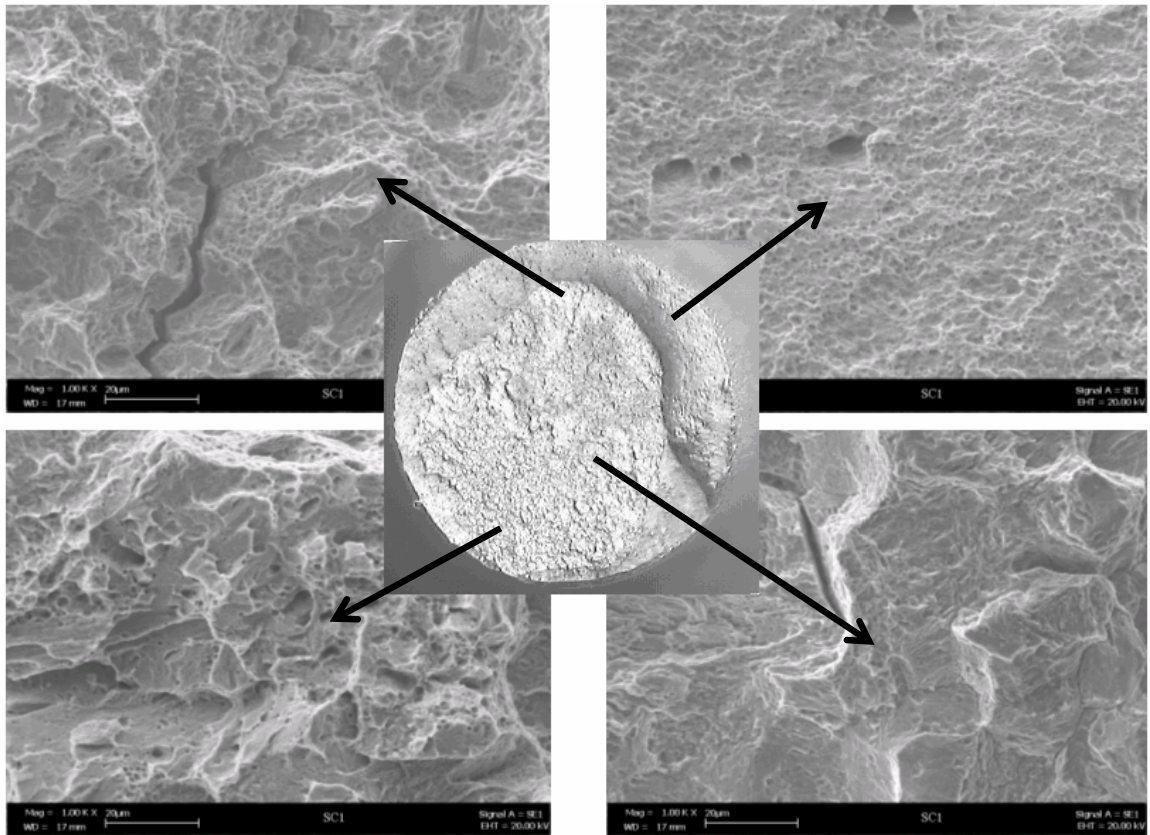
Figura C13. Esquema de inicio y propagación de la grieta.



Fuente. Los autores

En la figura C14 se aprecia con mayor detalle, la morfología de la superficie fallada, se aprecia como la grieta inicia y propaga de una forma frágil, la zona de transición de frágil a dúctil y finalmente, la zona de desgarramiento por sobrecarga donde la propagación es totalmente dúctil.

Figura C14. Detalle de la morfología de la superficie fallada.



Fuente. Los autores

1.6 CONCLUSIONES

- El presente estudio mostró que el acero ASTM A516-70 en condición soldada y templada con CE igual a 0.356, es susceptible a la corrosión bajo esfuerzos en ambientes de H₂S húmedo.
- A pesar de que el acero se encontraba en condición templada, la morfología de la rotura de las probetas ensayadas en tensión mostraron una morfología de tipo dúctil, no obstante, las probetas sometidas al ensayo de SSC revelaron una morfología de tipo frágil, lo que comprueba que el material sufrió una fragilización a causa del H₂S presente en el medio de prueba.

- En las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido se observa que el inicio de la grieta es de forma frágil transgranular, sin embargo las imágenes muestran que en el centro de la probeta una propagación frágil intergranular, propia de los procesos de fragilización de los aceros, lo que ratifica que el acero ensayado si sufrió una fragilización debido al hidrógeno.

2. BONIFICADO

2.1 GENERALIDADES

El material utilizado para realizar el tratamiento térmico de temple fue un acero ASTM A516-70, soldado según las especificaciones mostradas en trabajo base, las características del tratamiento están consignadas en la tabla C3.

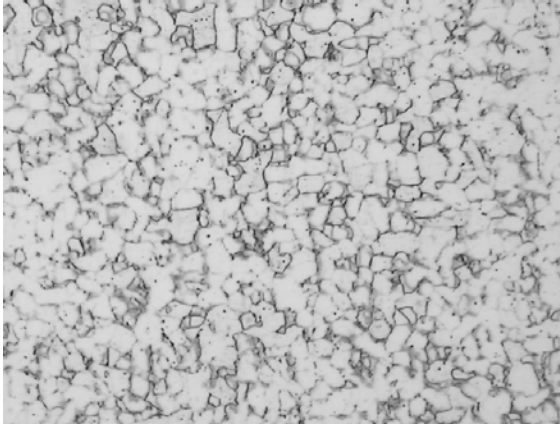
Tabla C3. Características del tratamiento térmico

Nombre del tratamiento térmico	Temple
Temperatura de austenización	835°C
Tiempo de sostenimiento de austenización	30 minutos
Medio de enfriamiento	Agua
Temperatura del revenido	250°C
Tiempo de sostenimiento del revenido	1h

Fuente: Los autores

Este tratamiento térmico alcanzó la velocidad crítica de temple resultan un cambio de estructura como se puede observar en las figuras C15 y C16. La figura C15, muestra que el tiempo de revenido no fue suficiente para permitir la formación de granos, por lo cual se observan en algunas zonas los granos bien definidos y en otras zonas los carburos se encuentran aún dispersos.

Figura C15. Microestructura del metal de aporte, es una estructura matriz ferrítica con carburos, (a) 200X y (b) 100X



(a)

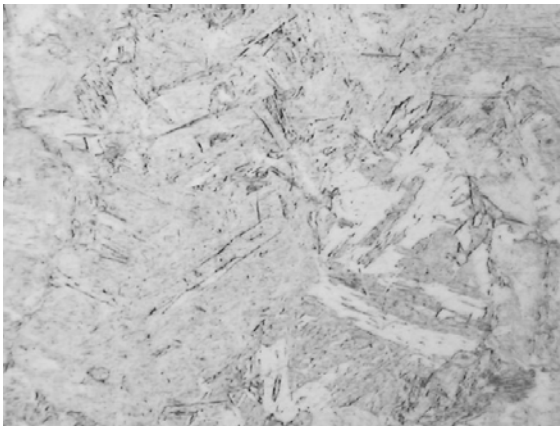


(b)

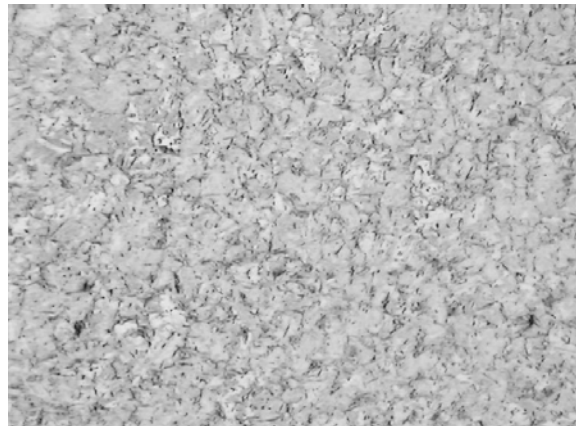
Fuente: Los autores

En la figura C16, se observa que el revenido no fue total y aún se observan las agujas de martensita residual.

Figura C16. Microestructura del metal base, es una estructura martensítica con agujas gruesas, (a) 500X y (b) 100X



(a)



(b)

Fuente: Los autores

Las características mecánicas del metal se pueden apreciar en la tabla C4.

Tabla C4. Características mecánicas después del TT

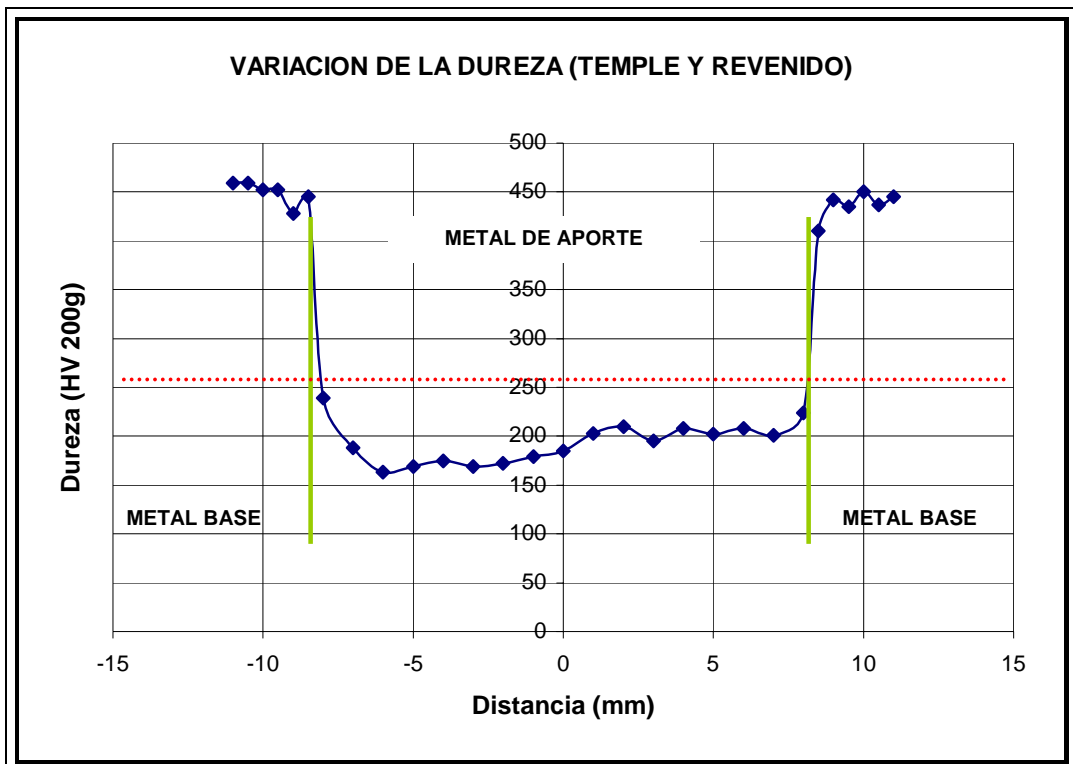
Resistencia última UTS		Limite de fluencia YS		Elongación (23°C)
MPa	KSI	MPa	KSI	%
672.75	97.55	427.74	62.03	13.4

Fuente: Los autores

2.2 REQUERIMIENTOS DE DUREZA

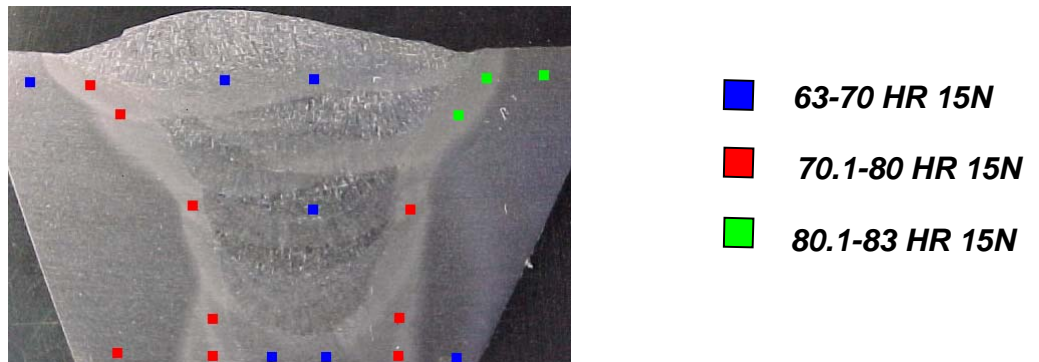
La norma NACE MR-0175, establece las limitaciones de dureza, (máximo 22 HRC, 245 HV o 70.6 HR 15N) en el material para el cual se deben tomar precauciones debido a la ocurrencia de SSC, por eso es importante determinar la variación de dureza a lo largo de la estructura, como se muestra en la figura C17 y C18.

Figura C17. Gráfica de microdureza del acero templado y revenido



Fuente. Los autores

Figura C18. Representación de las durezas HR 15N



Fuente: Los autores

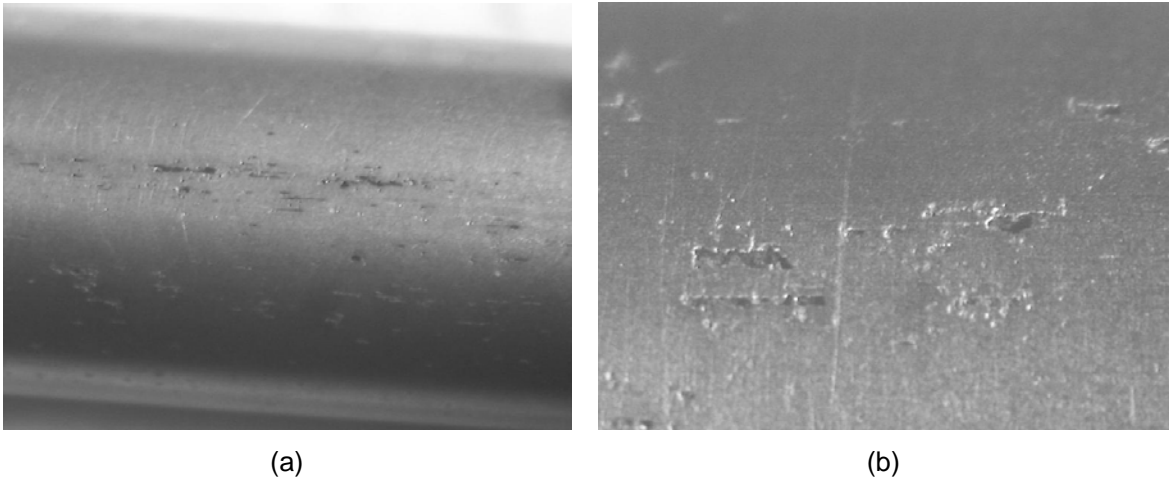
2.3 ENSAYO DE SSC

El ensayo de SSC se realizó según la norma NACE TM0177-96 método A, utilizando anillos tensores para este fin. Se ensayaron dos probetas redondas, cargadas 90% del límite de fluencia en un medio, solución A que consiste en 5.0% p/p NaCl y 0.5% p/p CH₃COOH por 720 horas o hasta ruptura, burbujeando una solución de H₂S/N₂ (150 ppm de H₂S). Las probetas fueron extraídas y preparadas según lo indicado en la sección 3.7.

2.4 RESULTADOS

Finalizadas las 720 horas del ensayo, se limpiaron las probetas para una inspección visual, en la cual no se observó ninguna grieta, sin embargo se observó picado en las zonas del metal base de la probeta soldada. Para eliminar cualquier error durante la observación, se realizó un pulido hasta pasta de diamante (1µm), la cual no mostró ningún tipo de indicio de agrietamiento por SSC. En la figura C19 se puede apreciar el picado observado en las probetas sometidas al ensayo de SSC.

Figura C19. Presencia de picado en la probetas ensayadas, (a) 7.5X y (b) 20X



Fuente. Los autores

En las probetas ensayadas, fue observado un ataque por rendija entre la zona roscada y la zona de ensayo, este ataque sólo fue observado claramente en la zona inferior de la probeta, la que estuvo en contacto con la solución, ya que la zona superior de la probeta estuvo en contacto sólo con gas durante el desarrollo del ensayo, como se observa en la figura C20.

Figura C20. Fotografía del ataque por rendija



Fuente: Los autores

2.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

La norma NACE TM0177-A no especifica ensayos con probetas soldadas y posteriormente templadas y revenidas, la norma sin embargo menciona que

materiales no homogéneos, tales como soldaduras y segregación, pueden afectar los resultados.

A pesar de que el acero ASTM A516 grado 70 es usualmente utilizado en estado normalizado, después de aplicado un proceso de soldadura, normalmente se aplica un tratamiento térmico de alivio de tensiones, sin embargo en esta prueba lo que se realizó fue un cambio y una posterior homogenización de la microestructura adyacente al metal de soldadura mediante un temple seguido de un revenido, eliminándose por completo la zona afectada térmicamente, dando como resultado la microestructura que se observan en las figuras C15 y C16. A pesar del revenido realizado sobre las probetas, la dureza del material no fue afectada notoriamente, 38HRC en el material templado y 32 HRC en el material templado y revenido.

Según la norma NACE MR0175 a estos niveles de dureza, el material presentaría susceptibilidad al daño por SSC, sin embargo finalizadas las 720 de horas de ensayo, no se presentó agrietamiento debido a este mecanismo, observándose solo un picado sobre el metal base de las probetas como se observa en la figura C19.

2.6 CONCLUSIONES

- A pesar de superar los valores de dureza recomendados por las normas MR0175 y MR103, el acero ASTM A516 grado 70 en condición de temple y revenido, no es susceptible a la corrosión bajo esfuerzos en ambientes de H₂S húmedo.
- Los resultados obtenidos se debieron seguramente a que la martensita revenida es la microestructura más tenaz de los aceros, además, que es la que presenta mayor resistencia al SSC^[*], debido a la presencia de carburos de

[*] Metal Handbook, ninth edition. Volume 11, Failure Analysis and Prevention. American Society for Metal (AMS), 1988.

manganeso, los cuales atrapan y aumentan la solubilidad del hidrógeno en la estructura.

- La fragilización por hidrógeno depende de la concentración de éste en el acero, y debido a la mayor afinidad del hidrógeno por ubicarse en los carburos de manganeso, disminuye su interacción con el hierro, disminuyendo la probabilidad de que se presente el daño*.
- Las probetas presentan un picado en el metal base, daño que no se presentó en la prueba con el material sin ningún tratamiento, esto debido posiblemente a que la martensita es una microestructura de alta energía y más susceptible a la corrosión que la ferrita y perlita.

* YAMASAKI, S. COLLEGE, D. Modelling Precipitation of Carbides in Martensitic Steels. Thesis Doctor of Philosophy at the University of Cambridge, February 2004

ANEXO D. CORROSION BAJO ESFUERZO EN AMBIENTES DE H₂S HÚMEDO EN LA INDUSTRIA DE REFINACION DE PETROLEO

El problema de la corrosión bajo esfuerzo se ha constituido en un grave inconveniente para las industrias del sector petrolero, comprometiendo la integridad de los equipos debido a las condiciones variables y adversas de operación. Muchos equipos de este sector se exponen a ambientes de procesos acuosos que contienen H₂S. Los programas de inspección dirigidos por las compañías de petróleo, han mostrado que se ven obligados a manejar volúmenes de H₂S >50 ppm en una fase acuosa, en tales condiciones el hidrógeno penetra en el acero llevando a la formación de grietas en los equipos de las refinerías.

Las unidades donde frecuentemente se presenta la corrosión bajo esfuerzo en ambiente de H₂S húmedo se describen a continuación y se resaltan en rojo las zonas más susceptibles de los equipos.

1. UNIDAD DE CRUDO / VACCUM

El crudo debe ser primero tratado para remover sales corrosivas, algunos metales y sólidos en suspensión, este proceso consiste en mezclar el crudo caliente con agua en un tanque cilíndrico largo. El agua es separada del crudo en un recipiente de separación por adición de un demulsificador químico para asistir en el rompimiento de la emulsión y/o, más comúnmente, por aplicación de un campo eléctrico de alto potencial a través de un recipiente para coalescencia de pequeñas gotas polares de agua.

El crudo desalado es calentado sobre 398.88°C (750°F) y alimentado dentro de una columna de destilación a presión atmosférica, "Torre atmosférica". El crudo calentado es vaporizado y separado dentro sus varias posibles fracciones, condensándose

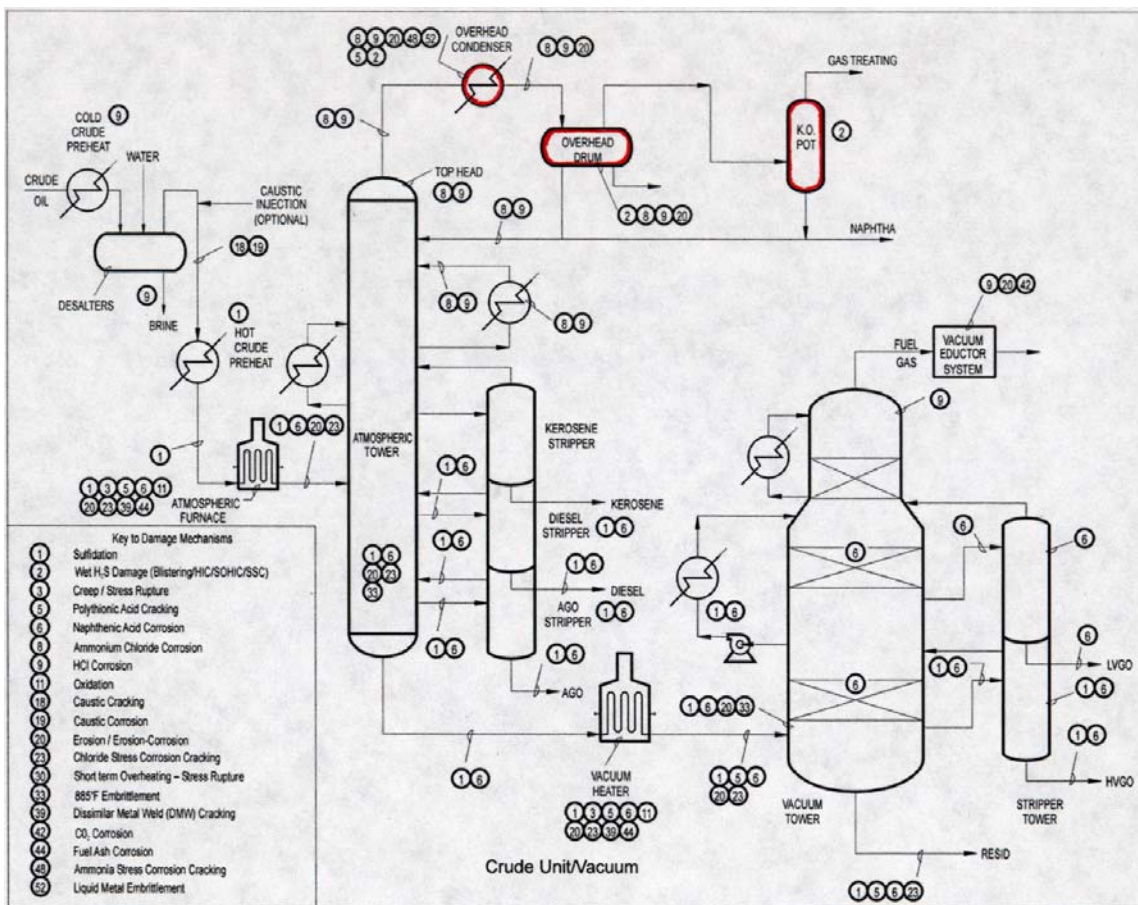
sobre 30 a 50 bandejas de fraccionamiento, las cuales corresponden a diferentes temperaturas de condensación. Las fracciones livianas condensadas son recogidas en la parte superior de la columna. Las fracciones pesadas, las cuales pueden no evaporizarse en la columna son más tarde separadas por destilación al vacío.

Las fracciones obtenidas de la torre atmosférica incluyen el naphtha, gasolina, kerosén, diesel, gas, lubricantes destilados y fondos pesados. Muchos de estos pueden ser sólidos de productos finales, o mezclados con productos de procesos de downstream. Además otros productos producidos en la destilación atmosférica, tan bien como muchos otros procesos de refinería, los livianos, gases combustibles no condensables (principalmente metano y etano). Normalmente estos gases contienen H_2S y gases de amonio, la mezcla de estos gases es conocida como “gas agrio” o “gas ácido”. El gas agrio es enviado a los sistemas de tratamiento en donde se separa el gas combustible y este puede ser posteriormente utilizado.

Las fracciones pesadas de la unidad de destilación atmosférica que no pueden ser destiladas sin rompimiento bajo condiciones de presión y temperatura son destiladas al vacío. La destilación al vacío es simplemente la destilación de fracciones de petróleo a muy bajas presiones (0.2 a 0.7 psi) para incrementar la volatilidad y separación. En muchos sistemas, el vacío dentro del fraccionador se mantiene con eyectores de flujo y bombas de vacío, condensadores barométricos o condensadora de superficie. Las fracciones pesadas de la columna de destilación al vacío son procesadas en downstream.

Ocurrencia del daño. Debido a que el H_2S es un gas volátil, se mezcla fácilmente con los productos livianos, los cuales llevan vapor de agua. Posteriormente estos productos son condensados y los equipos que expuestos a este flujo son susceptible a la ocurrencia del daño, como se muestra en la figura D1.

Figura D1. Unidad De Crudo / Vaccum



Fuente: Standard API RP-571. American Petroleum Institute, December, 2003.

2. DELAYED COKER

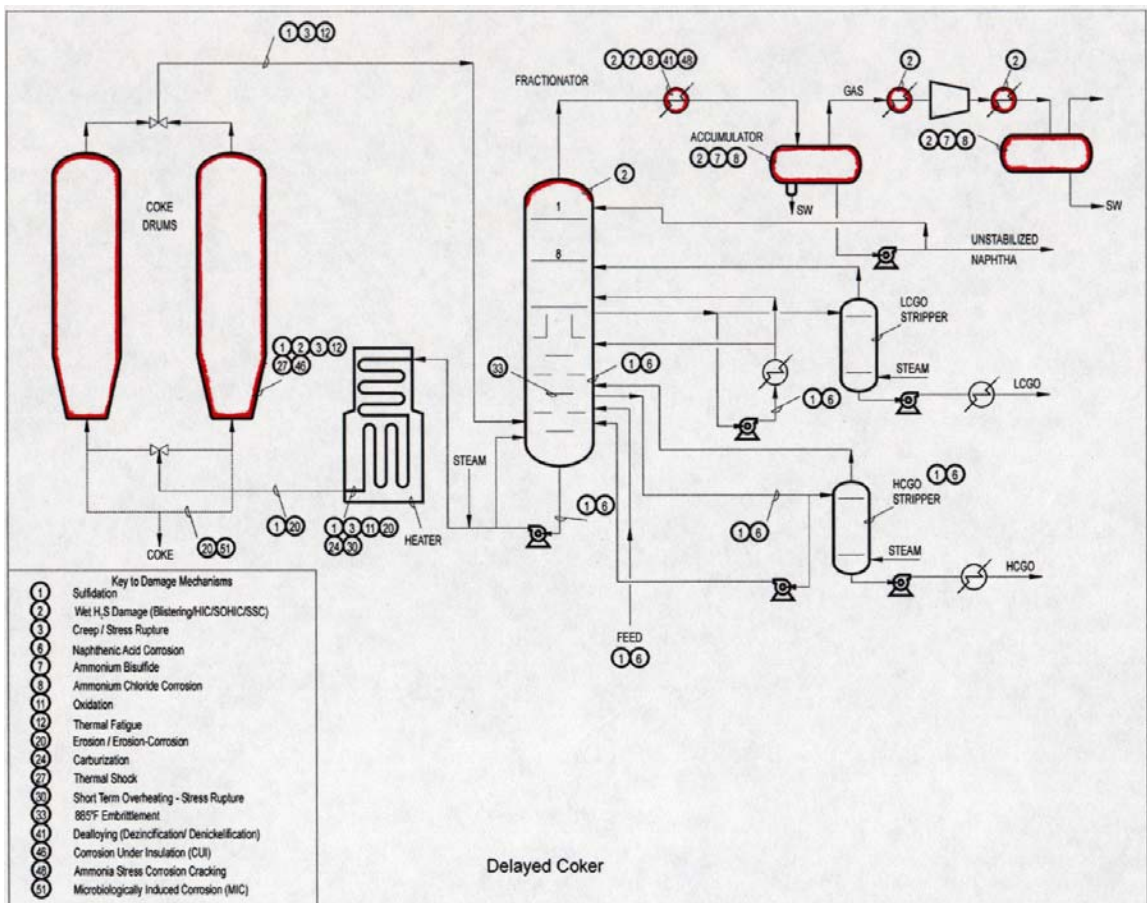
Es un proceso de usado principalmente para reducir la producción de aceites residuales de bajo valor y mejorando el transporte de combustible, tales como gasolina y diesel. Como parte del proceso de mejoramiento, este produce coke petróleo, el cual es esencialmente carbono sólido con impurezas y es usado como un combustible para plantas térmicas si el contenido de sulfuro es bajo, el coke también tiene aplicaciones no combustibles como materia prima de muchos productos de carbono y grafito.

Para este proceso se utiliza una unidad llamada "Delayed Coker". El alimento es aceite residual de varios procesos de upstream y es introducido a una torre fraccionadora donde los materiales residuales ligeros son arrastrados afuera y las colas pesadas son condensadas. Las colas pesadas son removidas y calentadas en un horno alrededor de 482.22°C a 537.77°C (900°F a 1000°F) y entonces alimentados a un recipiente aislada llamado tambor de coke, donde el coke es formado; cuando el tambor de coke esta lleno, el alimento es cambiado a un tambor paralelo vacío. Los vapores calientes de los tambores de coke conteniendo productos hidrocarbonados livianos, H₂S y amoniaco, son alimentados de vuelta al fraccionador donde ellos pueden ser tratados en el sistema de tratamiento de gas agrio y llevado afuera como un producto intermedio. Para extraer el coke de los tambores se inyecta agua para enfriarlo y finalmente removerlo por la parte inferior.

Ocurrencia del daño. En los tambores de coke se presenta este daño debido a que para remover el coke, se inyecta agua para enfriarlo y debido a que presencia de H₂S en este, se tiene las condiciones para la ocurrencia del daño.

En cambio en los equipos de tratan flujos livianos, se presenta el daño debido a que el H₂S es un gas volátil, y este se mezcla fácilmente con los livianos, los cuales llevan vapor de agua; posteriormente estos productos son condensados, y así se puede presentar el daño, como se muestra en la figura D2.

Figura D2.Unidad Delayed Coker



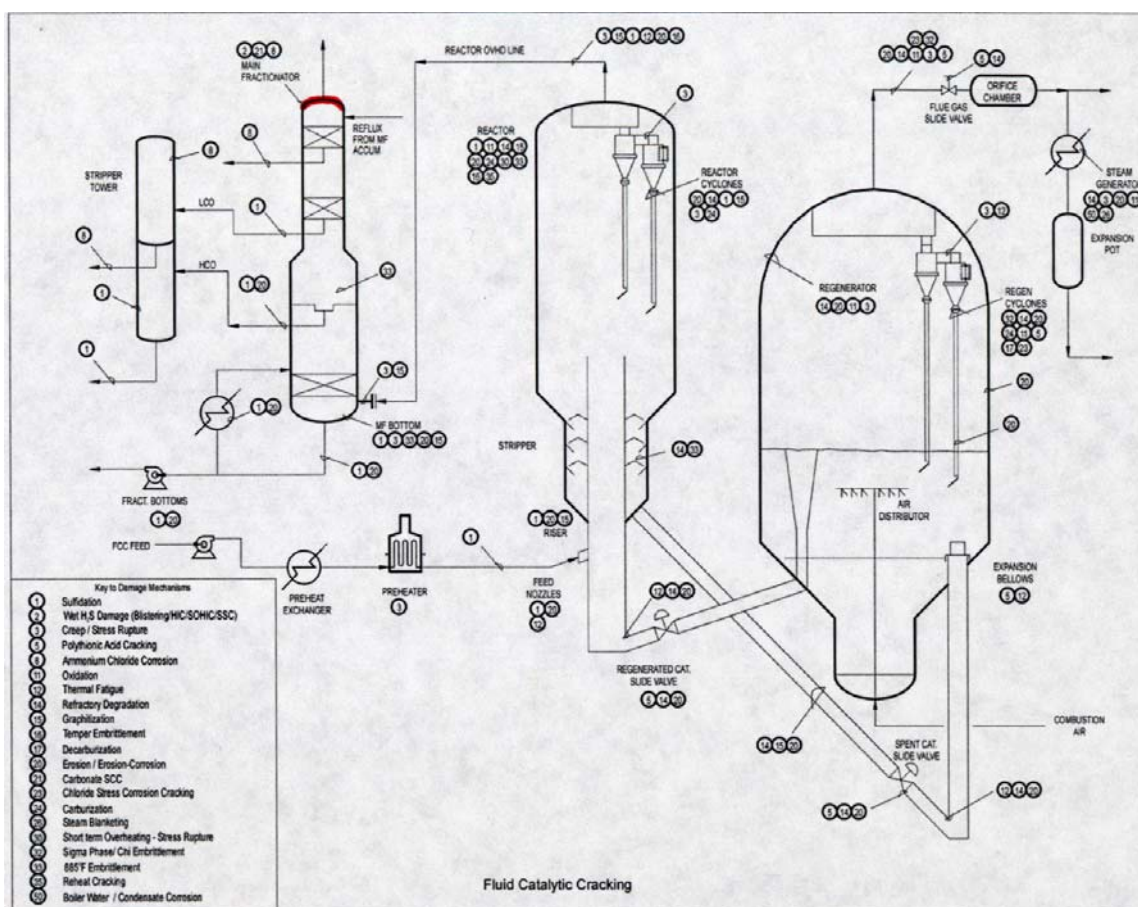
Fuente: Standard API RP-571. American Petroleum Institute, December, 2003.

3. FRACCIONADORA DE FLUJO CATALITICO (FCC)

Esta unidad utiliza presión, calor y un catalizador, para romper largas moléculas hidrocarbonadas en pequeñas y livianas moléculas. Esta unidad es capaz de producir gasolina con alto octanaje, menos aceites de pesados y gases livianos. El alimento son aceites livianos y pesados procedentes de la unidad de destilación de crudo, los cuales son procesados principalmente como la gasolina tan bien como algunos combustibles aceitosos y gases livianos.

Ocurrencia del daño. Este tipo de daño en esta unidad sólo se presenta el fraccionador principal, debido el vapor de agua se localiza en el techo de este equipo, acompañado del H₂S (procedente del alimento) y si da lugar a la ocurrencia del daño, ver figura D3.

Figura D3. Unidad Fraccionadora de Flujo Catalítico (FCC)



Fuente: Standard API RP-571. American Petroleum Institute, December, 2003.

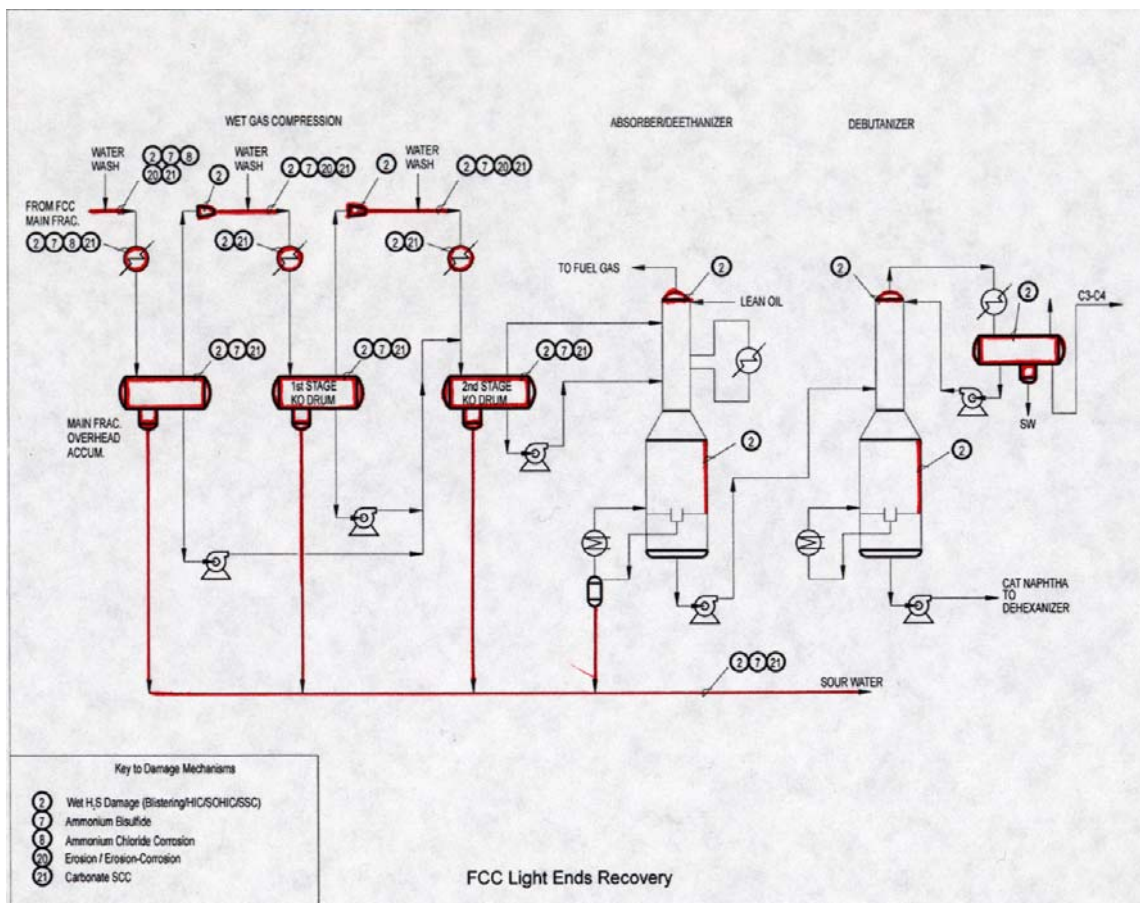
4. UNIDAD DE PRODUCTOS LIVIANOS

La función de esta unidad es recoger la mayor cantidad de de alimento de de polimerización y gasolina liviana. Los gases y el destilado de bajo presión de la unidad fraccionadora de flujo catalítico son llevados a un proceso de absorción, el cual

produce una gasolina ligera. Un flujo rico en propano, propileno butano y butanos producidos por el estabilizador es usado como alimento para polimerización, mientras que la gasolina ligera debutanizado es enviada a un contenedor de gasolina antes de tratamiento MEROX.

Ocurrencia del daño. Debido a que el alimento de esta unidad es proceden de la FCC, trae H₂S mezclado con el producto liviano, y al ingresar a esta unidad el alimento es pasado por una corriente de agua, lo que proporciona las condiciones para la ocurrencia del daño en todo los equipos de la unidad, ver figura D4.

Figura D4. Unidad de Productos Livianos



Fuente: Standard API RP-571. American Petroleum Institute, December, 2003.

5. HIDROPROCESADORES

5.1 HIDROTRATADOR

Esta unidad tiene como función principal eliminar impurezas tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y trazas de metales que puede desactivar el proceso del catalizador. El hidrotratador también aumenta la calidad de las fracciones convirtiendo olefinas y diolefinas a parafinas con el propósito de reducir la formación de un pegamento en los combustibles. Los hidroprocesadores generalmente usan los residuos de las unidades de la destilación de crudo, también fragmentan estas moléculas pesadas en productos livianos más solubles. El hidrotratador y el hidroprocesador usualmente son ubicadas en upstream de estos procesos en los cuales el azufre y el nitrógeno podrían tener los efectos adversos en el catalizador, tal como el cambio de la función de los catalizadores y unidades de hidrofraccionadora. Los procesos utilizan catalizadores en la presencia de hidrógeno, bajo alta temperatura y presión, en donde reacciona el alimento y las impurezas con el hidrógeno. Los productos del proceso son gas combustible liviano, H₂S y amoníaco. El producto tratado y el gas rico en hidrógeno son enfriados, ellos después dejan el reactor antes de ser separados. El hidrogeno se recicla al reactor.

Ocurrencia del daño. El daño se presenta debido a la adición de agua, la cual se utiliza para enfriar el producto, y de ahí en adelante los equipos son susceptibles a la presencia de este tipo de daño (SSC), ver figura D5.

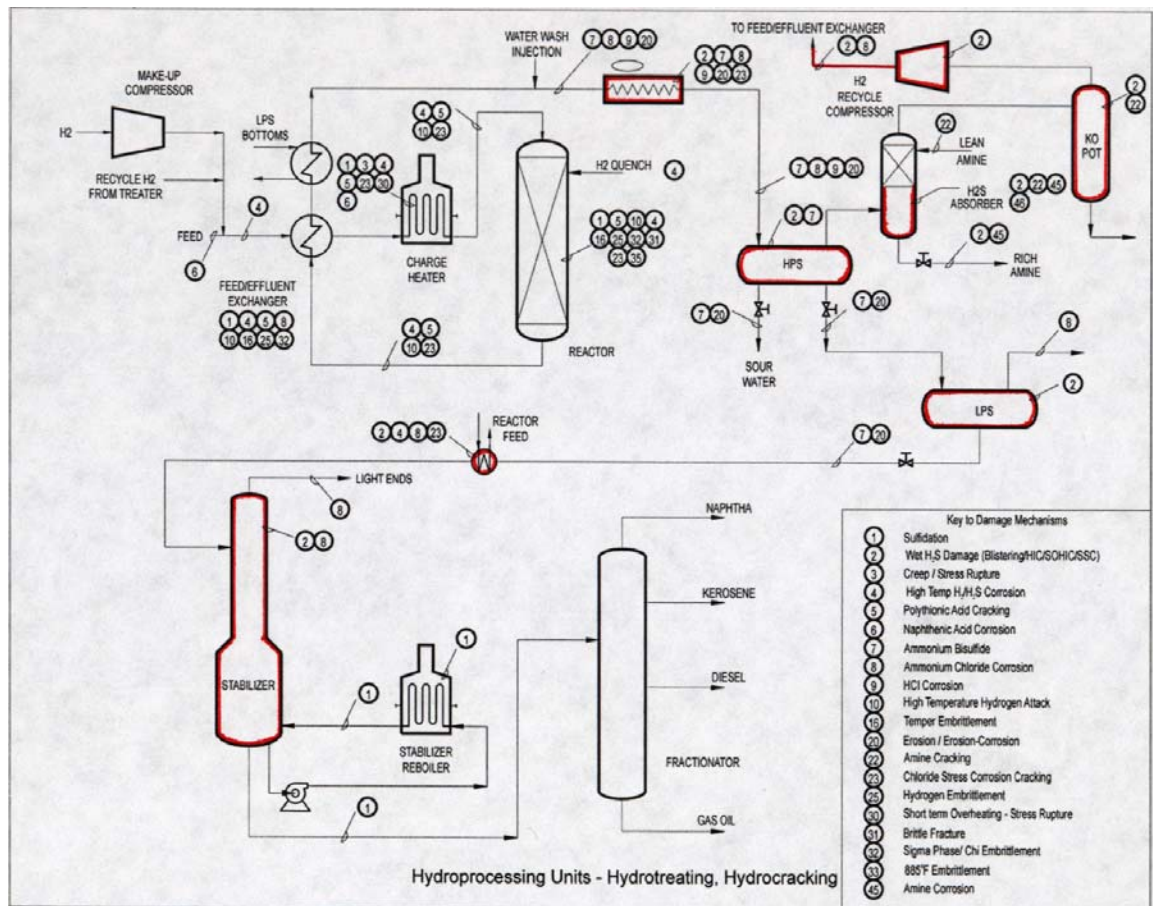
5.2 HIDROFRACCIONADOR

El hidrofraccionador catalítico normalmente se utiliza un catalizador bajo presión (1200 a 2000psi) en presencia de hidrógeno. El alimento de estas unidades son a menudo fragmentos que son las más difíciles de romper y no pueden ser divididos efectivamente en la unidad fraccionadora catalítica, estos incluyen: destilados medio, aceites recirculados, aceites combustibles residuales y crudos reducidos. El alimento

es pasado primero por el hidrocaldentador para eliminar las impurezas antes de enviarlo al hidrofraccionador catalítico. El agua tiene un efecto perjudicial en algunos hidrofraccionadores catalíticos y debe retirarse antes de que alimente al reactor. El agua es removida por paso del alimento a través de un gel de sílice o de unas moléculas secadoras.

Ocurrencia del daño. El daño en esta unidad se presenta en los equipos que están ubicados antes del reactor, debido a que la corriente en estos equipos contiene trazas de agua, ver figura D5.

Figura D5. Unidades Hidroprocesadoras: Hidrotreatador y Hidrofraccionador



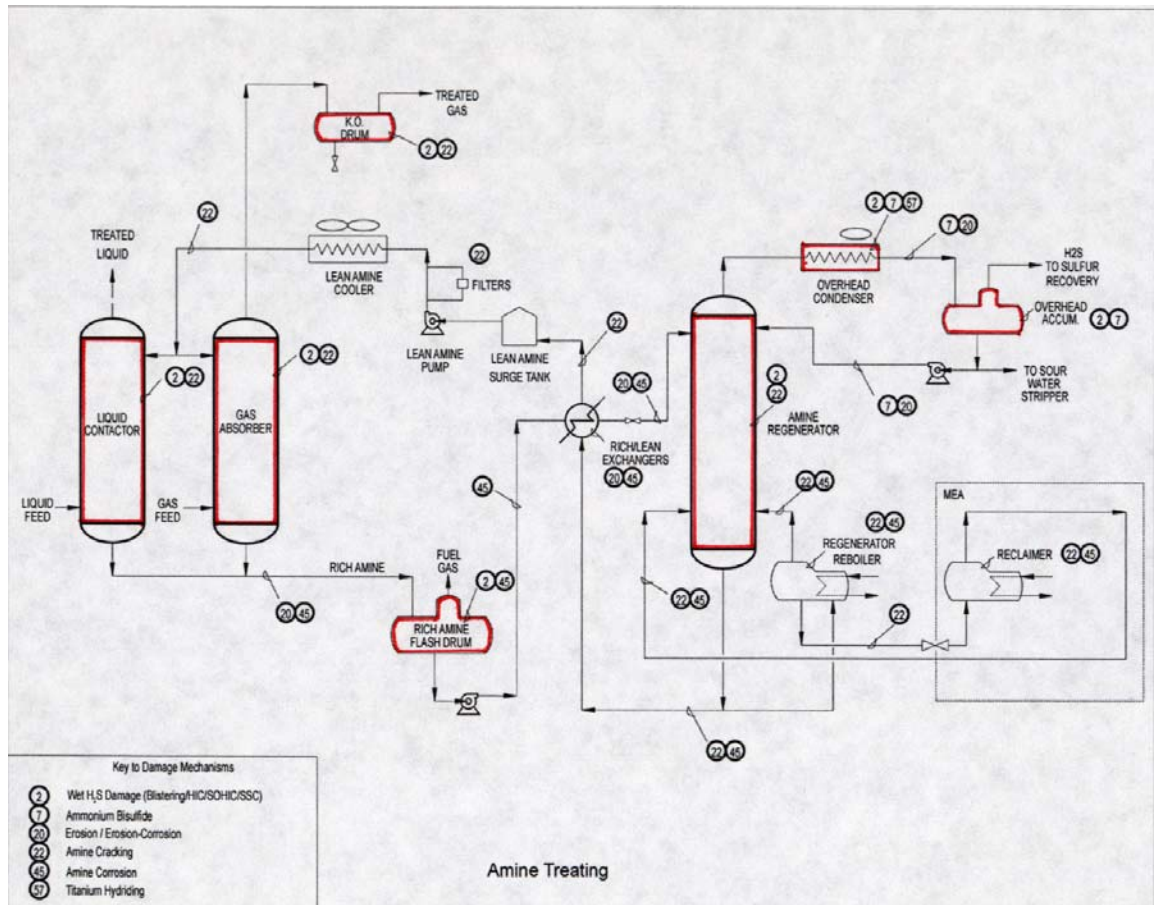
Fuente: Standard API RP-571. American Petroleum Institute, December, 2003.

6. TRATADOR DE AMINAS

La función de estas unidades de purificación es tomar el flujo despojarlo del H₂S. Estas operación es realizada por un componente llamado mono-etanol-amina (MEA), el cual tiene la propiedad de atrapar el H₂S cuando este es enfriado y esta lo libera cuando se calienta. El H₂S liberado se para a la unidad de sulfuro, y el gas combustible retorna al proceso.

Ocurrencia del daño. En esta unidad el daño se presenta porque el flujo de entrada contiene H₂S, el proceso se realiza a temperatura ambiente y la presencia de agua, lo hacen propicio para la ocurrencia del daño, ver figura D6.

Figura D6. Unidad Tratadora de Aminas



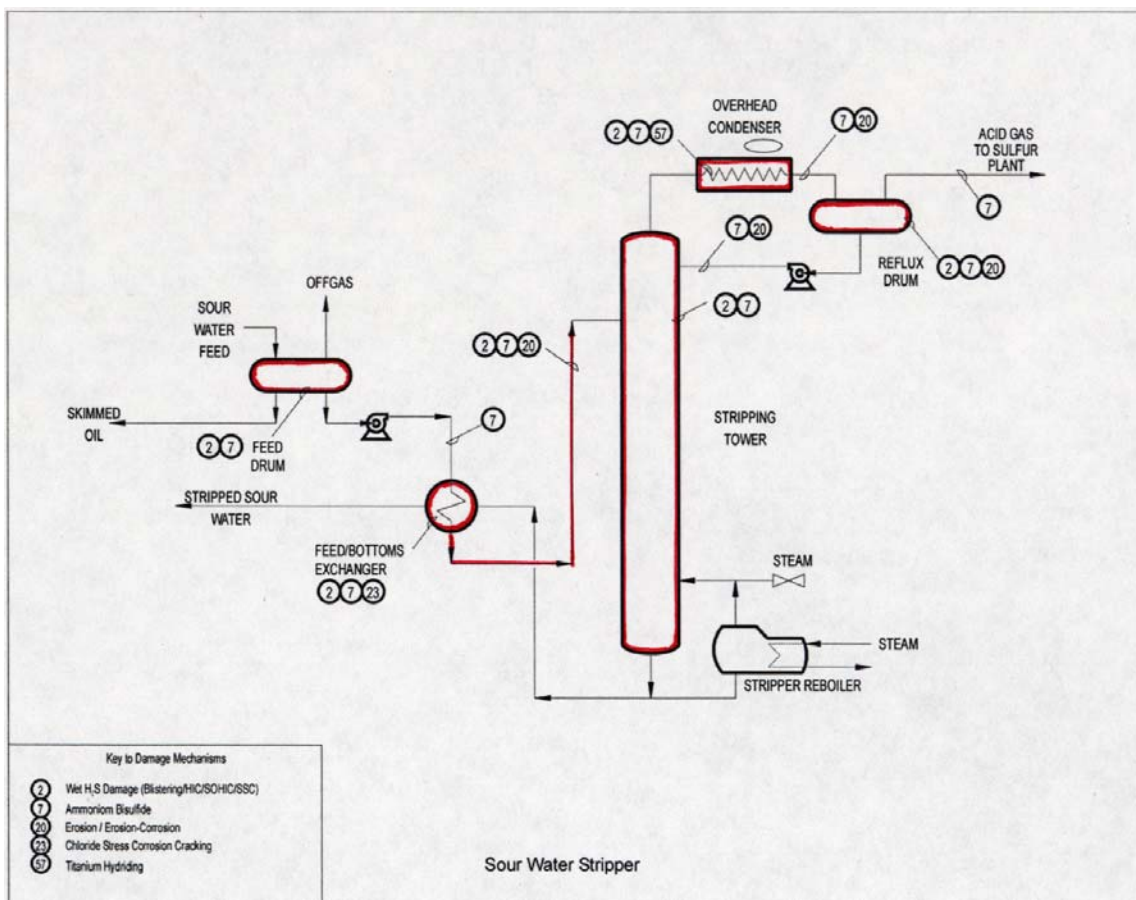
Fuente: Standard API RP-571. American Petroleum Institute, December, 2003.

7. DESPOJADOR DE AGUAS AGRIAS

Esta unidad tiene como objetivo separar el agua ácida, aceites y sólidos. Debido que el agua y el aceite tienen diferentes densidades se puede separar en la primera etapa del proceso, después el agua pasa a la torre despojadora, en donde se separa el gas ácido que luego es llevado a la planta de sulfuro.

Ocurrencia del daño. En esta unidad el H₂S siempre esta presente en condición húmeda lo que hace posible el daño en toda la unidad, ver figura D7.

Figura D7. Unidad Despojadora de Aguas Agrias



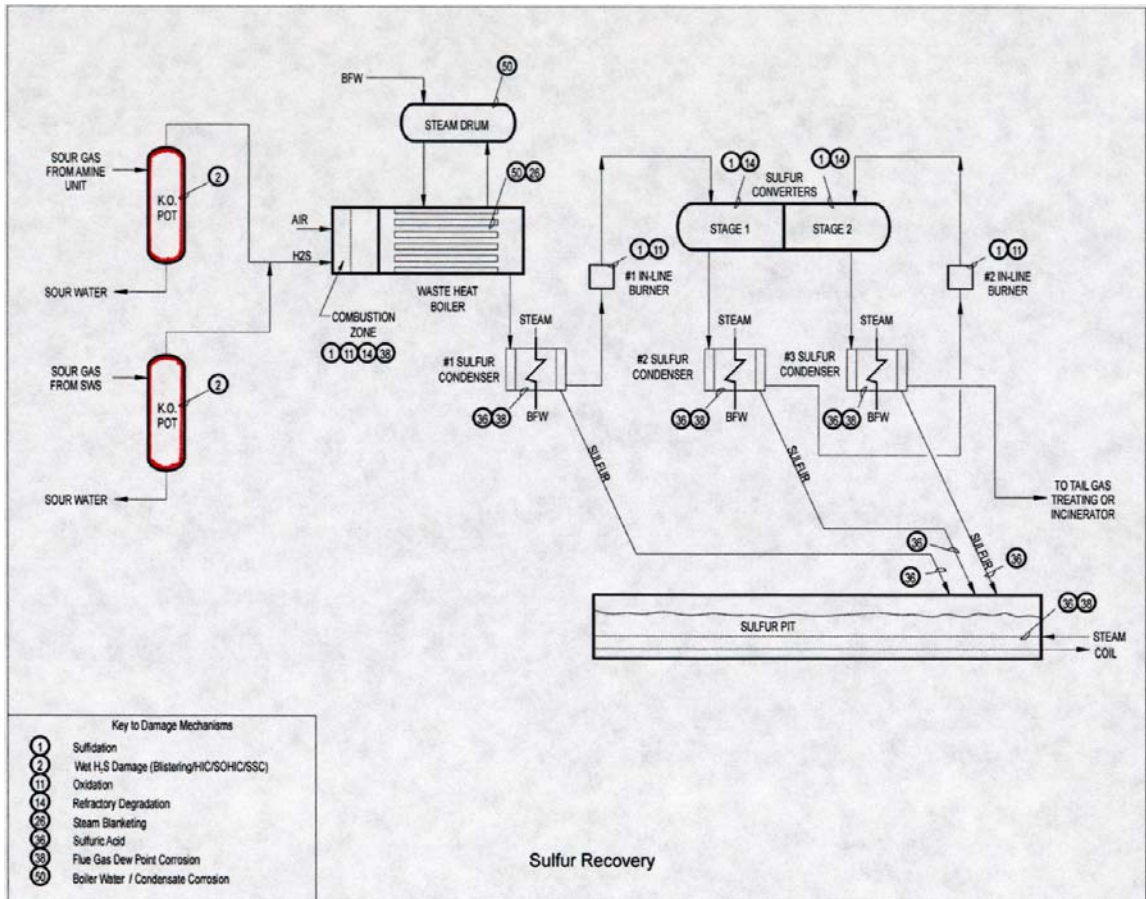
Fuente: Standard API RP-571. American Petroleum Institute, December, 2003.

8. RECUPERADOR DE SULFURO

Esta unidad recupera el sulfuro procedente de los gases ácidos de la planta de amina, la cual trata el gas combustible y el alimento de polimerización. Se puede utilizar procesos tipo CLAUS con una eficiencia del 99%. El proceso consiste en un horno de reacción, dentro del cual el gas ácido es alimentado y es sujeto a combustión con aire. Después de esto, el flujo de gases pasa a través de una serie de condensadores para condensar los vapores de sulfuro producido a través de convertidores, donde ocurre la principal reacción para formar sulfuro libre.

Ocurrencia del daño. El daño se presenta en los dos primeros contenedores debido a que ellos reciben corrientes ricas en H₂S, a temperatura ambiente, donde el agua se encuentra presente, y así se puede aparecer el SSC, ver figura D8.

Figura D8. Unidad de Recuperación de Sulfuro



Fuente: Standard API RP-571. American Petroleum Institute, December, 2003.

Según los resultados obtenidos en este estudio, se hacen las siguientes recomendaciones.

Debido a que el fenómeno es básicamente una fragilización por hidrógeno, la raíz del problema es la permeación de este en la red cristalina del acero, para lo cual, según

la bibliografía consultada para el desarrollo de este trabajo, la permeación del hidrógeno disminuye bajo ciertos parámetros del ambiente al que esta sometido el acero, estos son:

- Temperatura: la permeación del hidrógeno es mayor a temperatura ambiente y se ve reducida cuando la temperatura es mayor a 80°C.
- pH: la permeación de hidrógeno en la red cristalina del acero se reduce y por tanto la posibilidad de la ocurrencia del daño también en un rango de pH de 6 a 7,5.
- Concentración de H₂S: la permeación del hidrógeno se ve reducida con la reducción de la concentración de H₂S y por lo tanto del azufre que es el causante de retardar la reacción de recombinación del hidrógeno permitiéndole a este difundir en la red cristalina del acero.
- Concentración de cianuros: la presencia de estos puede desestabilizar la capa protectora de productos de corrosión formada en la superficie del acero, aumentando la formación de hidrógeno atómico el cual puede difundir en este, por lo tanto, a menor concentración de cianuros disminuye la susceptibilidad a la ocurrencia del fenómeno.

Existen otros parámetros propios del acero que ayudan a disminuir la susceptibilidad a la ocurrencia del daño, estos son:

- Esfuerzo: entre mas bajo sea el esfuerzo; sea residual o aplicado, menor es la posibilidad de la ocurrencia del fenómeno.
- Microestructura: no es recomendable tener microestructuras bainíticas o martensíticas, las que se pueden formar en la zona adyacente al cordón de

soldadura, ya que estas aumentan la susceptibilidad al fenómeno, partiendo que el metal base no sea susceptible.

- Composición del acero: aceros con carbono equivalente bajo disminuyen la susceptibilidad a la ocurrencia del fenómeno ya que se disminuye la posibilidad de formar estructuras duras durante la aplicación del cordón de soldadura.
- Dureza: es una característica propia del material, y esta depende de la composición química, procesos de conformado y microestructura, valores de dureza bajos representan menor susceptibilidad del material a la ocurrencia del daño.

La forma más común para el control de las zonas adyacentes al cordón de soldadura (HAZ) es mediante la toma de dureza, para lo cual se recomienda tener valores inferiores a 250 HV ó 70.6 HR 15N. Para la toma de los valores de dureza en estas zonas se recomienda:

- Preparar mecánicamente la superficie en donde se va a realizar la medida con juego de lijas hasta un mínimo de finura de grano de 600.
- Atacar la superficie preparada con nital al 2%, para diferenciar el metal base, zona afectada térmicamente y el metal de aporte.
- Calibrar el durómetro con el patrón apropiado, según lo recomendado por el manual de operación del equipo.
- Tomar el valor de dureza, teniendo en cuenta que el indentador debe estar perpendicular a la superficie y mantener este firme durante la aplicación de la presión momentánea sobre el indentador para realizar la medida.

- Registrar el valor indicado por el equipo y compararlo con los valores recomendados por la norma NACE MR0175 (Anexo B, tabla B1).

Si el valor de dureza registrado es igual o inferior a los recomendados en la tabla B1, no hay necesidad de realizar tratamientos posteriores a la aplicación del cordón de soldadura, por el contrario, si los valores de dureza son superiores a los recomendados, es necesaria la aplicación de un adecuado tratamiento de alivio de tensiones.

ANEXO E: CONSIDERACIONES DE SEGURIDAD PARA EL MANEJO DE H₂S EN ENSAYOS DE SSC

1. Generalidades. El ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno (H₂S), es un gas incoloro, transparente y altamente venenoso con una característica de olor a huevo podrido a bajas concentraciones y no perceptible por el olfato a altas concentraciones, muy tóxico por inhalación y extremadamente inflamable; el gas es más pesado que el aire y generalmente se acumula en espacios confinados como al nivel del suelo o en sótanos; sus propiedades químicas y físicas se pueden ver en la tabla E1.

Tabla E1. Propiedades químicas y físicas del H₂S

PROPIEDAD	VALOR
Peso molecular	34
Temperatura de fusión	-86°C
Temperatura de ebullición	-60°C
Temperatura crítica	100°C
Densidad relativa del gas (aire=1)	1.2
Densidad relativa del líquido (agua=1)	0.92
Presión de vapor a 20°C	18.8 bar
Solubilidad en agua (mg/l)	3980
Apariencia y color	gas incoloro
Temperatura de ignición	260°C
Temperatura de auto ignición	270°C
Rango de inflamabilidad (% de volumen en aire)	4.3 a 45.5

Fuente: Ficha de datos de seguridad del sulfuro de hidrógeno. Número de producto: 073_AL. AIR LIQUIDE. Paris, Francia.

2. Riegos de salud. Puede ser fatal si se ingiere o inhala. La inhalación puede ser fatal como resultado de espasmos, inflamación y edema en la laringe y bronquios, neumonitis química y edema pulmonar. Los síntomas a la exposición pueden incluir sensación de quemadura, tos, estornudos, mareos, laringitis, falta de aire, dolor de

cabeza, náusea y vómitos. Puede crear disturbios en el sistema nervioso. El consumo o exposición al alcohol puede incrementar los efectos tóxicos. Su reacción con las enzimas en el flujo sanguíneo puede inhibir las células de respiración y puede provocar parálisis pulmonar, colapso repentino y muerte. La irritación de los ojos es la más común efecto de la exposición y se caracteriza por la irritación de los ojos con fotofobia a keratoconjuntivitis, lave por 15 minutos en caso de contacto, ver tabla D2.

3. Almacenamiento y manejo. Purgar el ambiente antes de introducir el gas, no permitir el retroceso de gas hacia el interior del recipiente, utilice solo equipos específicamente apropiados para este producto y para su presión y temperatura de suministro, mantener lejos el cilindro de las fuentes de ignición, incluyendo descarga estática, almacenar por debajo de 50°C y en un lugar bien ventilado. Puede formar mezclas explosivas con el aire, en contacto con el agua produce una rápida corrosión en algunos metales y puede reaccionar violentamente con compuestos oxidantes.

3.1 Controles de exposición y protección personal. Los valores límites para una exposición no debe superar los 10 ppm (sin respirador), utilizar guantes resistentes a químicos, lentes de seguridad y bata de laboratorio. Utilice solamente en la campana. En el laboratorio debe haber duchas de seguridad y baño de ojos. No lo ponga en contacto con los ojos, piel o ropa. Evite la exposición prolongada y repetida. No fumar cuando se manipule el producto. Disponer de detectores de gas para niveles superiores a los permisibles (10ppm), y además tener a la mano aparatos de respiración autónoma para el caso de una emergencia.

3.2 Medidas en caso de escapes y derrames accidentales. Evacuar el área, eliminar las fuentes de ignición, asegurar la adecuada ventilación de aire, utilizar equipos de respiración autónoma cuando entren en el área a menos que este probado que la atmósfera es segura. Prevenir la entrada en alcantarillas, sótanos, fosos de trabajo o en cualquier otro lugar donde la acumulación pueda ser peligrosa.

4. Consideraciones sobre la eliminación. Evitar la descarga en la atmósfera. No descargar dentro de ningún lugar donde su acumulación pudiera ser peligrosa. Los

gases tóxicos y corrosivos formados durante la combustión deben ser lavados antes de ser descargados en la atmósfera. No descargar en áreas donde hay riesgos de que se forme una mezcla explosiva con el aire. El gas residual debe ser quemado a través de un quemador adecuado que disponga de antirretroceso de llama o neutralizarlo con una solución adecuada.

Tabla E2. Toxicidad del sulfuro de hidrógeno para el hombre (VER PAGINA SIGUIENTE)

TOXICIDAD DEL SULFURO DE HIDROGENO 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				Irritacion suave del tracto respiratorio, conjuntivitis	Graves síntomas de fatiga, dolor de cabeza	Empeoramiento de sintomas	
100-150		Tos, irritacion y dolor en ojos, somnolencia, perdida del sentido del olfato	Irregularidad respiratoria	Irritacion de garaganta	Salivación y secreción de mucosas, dolor de ojos, tos	Aumento en los sintomas	Muerte
150-200		Perdida del sentido del olfato	Irritación de ojos y garganta	Irritacion de garganta y ojos	Vision borrosa, ausencia suave	Muerte	
200-350	Irritación de los ojos y perdida del olfato	Irritación de los ojos	Fatiga, lagrimeo, dolor	Secreciones nasales, dolor en los ojos, dificultad respiratoria, ausencia suave	Sofocamiento, envenenamiento de sangre, muerte.		
350-450	Perdida del sentido del olfato	Irritación en los ojos, mareo	Dificultad al respirar, tos, irritación de ojos, fatiga, nausea	Muerte			
450-700	Irregularidad respiratoria, irritación de ojos, colapso, inconciencia	Tos, colapso, inconciencia	Palpitación del corazón, muerte				
Sobre 700	Colapso, inconciencia, muerte						

