



2º Concurso de
Jóvenes Profesionales
de la Industria de los Hidrocarburos

4º Congreso de Integridad
y Corrosión en la Industria
del Petróleo y del Gas 
31 Mayo al 02 Junio 2021 - Congreso Virtual

Técnicas experimentales para determinación de resistencia a *Sulfide Stress Cracking* (SSC) mediante el estudio de parámetros relacionados con la microestructura de aceros de baja aleación de uso en la industria del Oil & Gas (O&G)

Dannisa R. Chalfoun, Mariano A. Kappes, José Luis Otegui



Y-TEC
YPF TECNOLOGÍA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
SABATO



 UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN



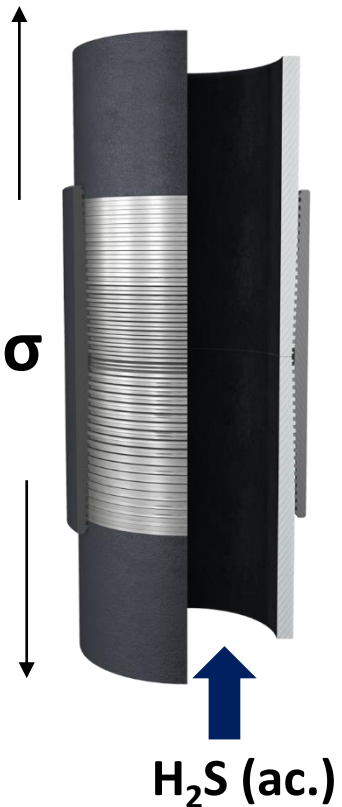
MOTIVACIÓN

- La selección de **materiales metálicos** para su uso en producción de **hidrocarburos con contenidos de H₂S** está regulada por las **normas ISO 15156-2 y 15156-3**.
- **Filosofía actual: impone límites de resistencia mecánica y composición.**
- Permitió **disminuir drásticamente la ocurrencia de fallas** asociadas a daño por hidrógeno, sulfide stress cracking (SSC) o fisuración bajo tensión en medio agrio.



INTRODUCCIÓN

Sulfide Stress Cracking (SSC)

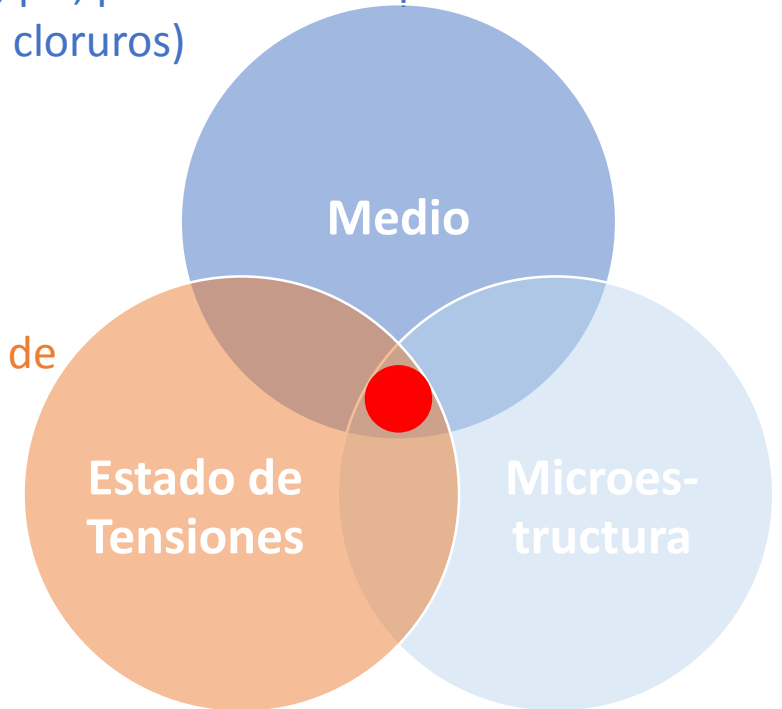


veneno para la recombinación de
 $2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$



presión parcial de H_2S , presión total
temperatura, pH, presencia de especies
agresivas (ej: cloruros)

Tipo y nivel de
esfuerzos
aplicados y
tensiones
residuales



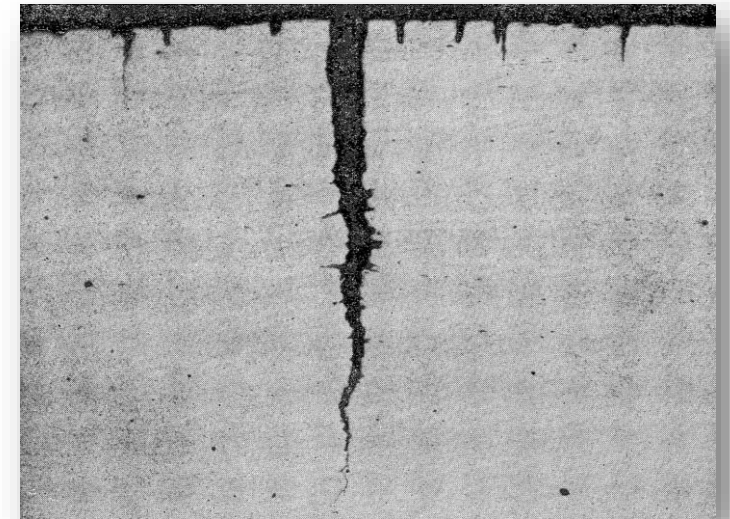
Composición química, Tratamiento térmico,
Tensión de fluencia, Dureza,
Tipos de fases presentes y nivel de inclusiones.



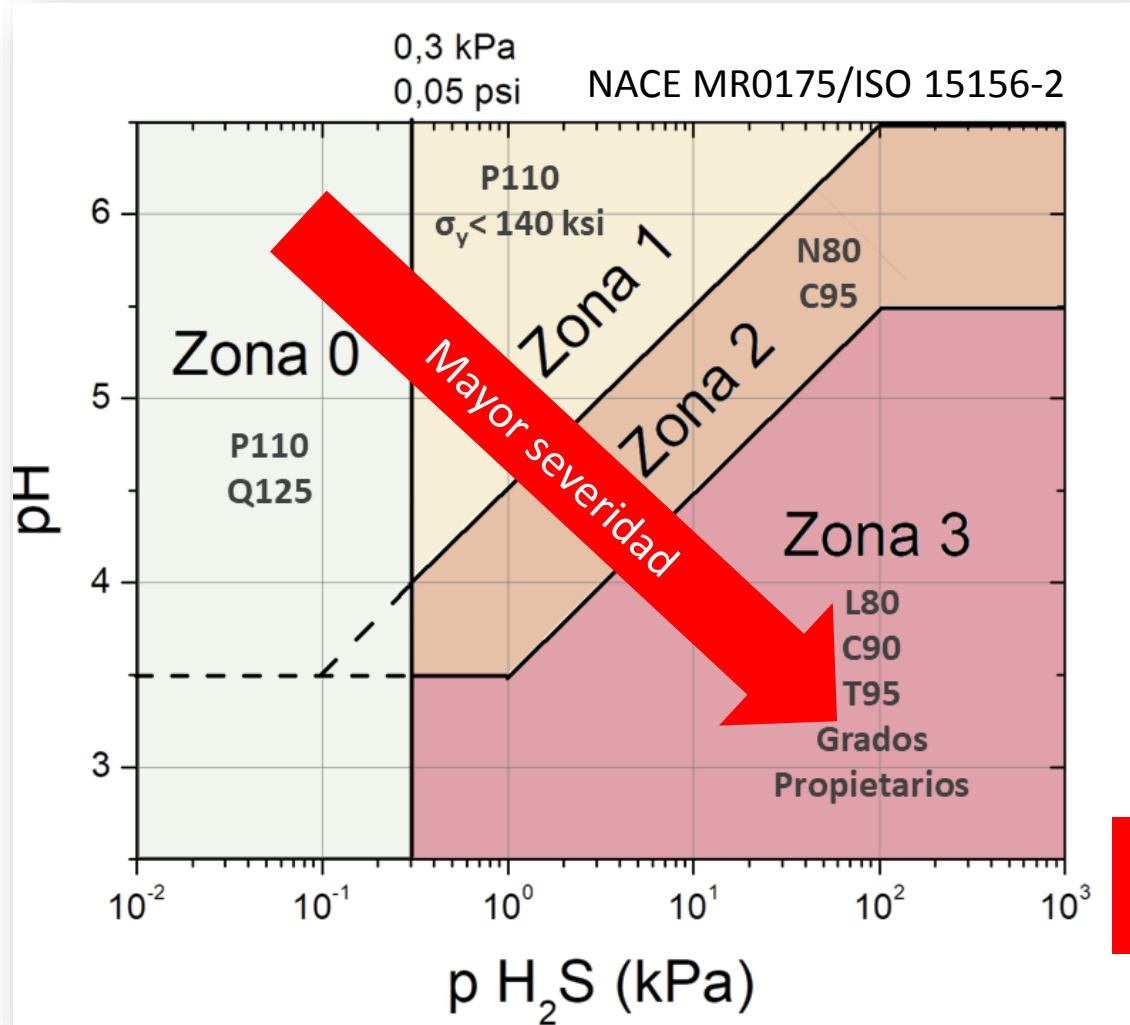
INTRODUCCIÓN

Sulfide Stress Cracking (SSC)

- Modo de falla: **fractura frágil intergranular o transgranular**
- Ocurre en medios con presencia de **soluciones acuosas de H₂S**
- Es aceptado como un caso de **fragilización por hidrógeno**
- Afecta a **aceros al carbono y de baja aleación (LAS)** de media y alta resistencia
- Mayor severidad a **temperatura ambiente**



Fraser, 1952



Desafíos actuales en O&G:

Condiciones de operación cada vez más extremas:

- Mayor presión (> 103 Mpa)
- Muy altas y muy bajas temperaturas (177 °C a -60°C)

Cumplir criterios: *zero-leakage* y *maintenance-free*

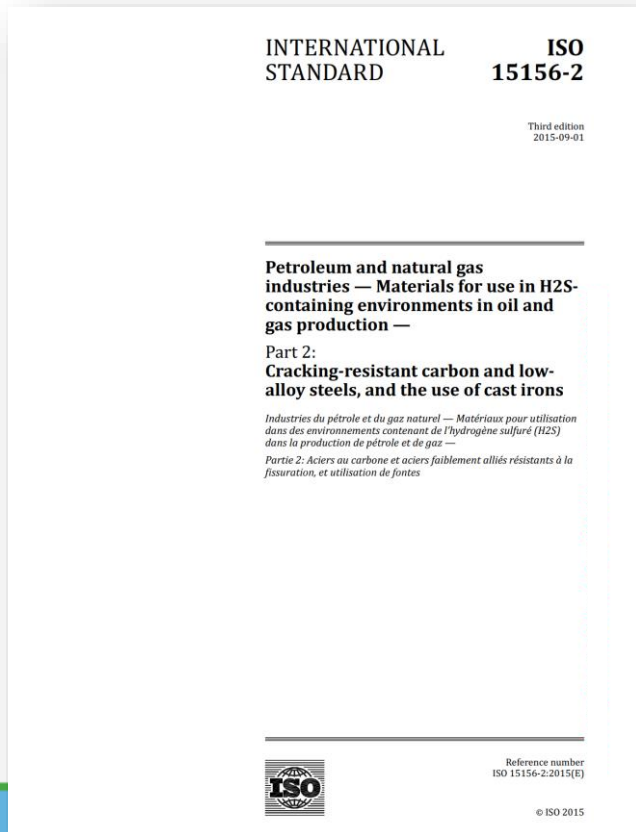
Implica la utilización (y desarrollo) de aceros de baja aleación cada vez más resistentes.

A una dada T, al aumentar la severidad del medio, disminuye la Resistencia mecánica de los aceros que pueden utilizarse.



INTRODUCCIÓN

Guías para la Selección de Aceros en O&G (Upstream)



Opción 1: Selección de aceros resistentes al SSC de acuerdo a Anexo A A.2

- CS y LASs normalizados, templados y normalizados y templados y revenidos
- Dureza menor o igual a 22 HRC
- %Ni máximo = 1% p/p
- Precalificados en las tablas A.2, A.3 y A.4

Opción 2: Selección de aceros para un servicio agrío específico o dentro de un rango de condiciones

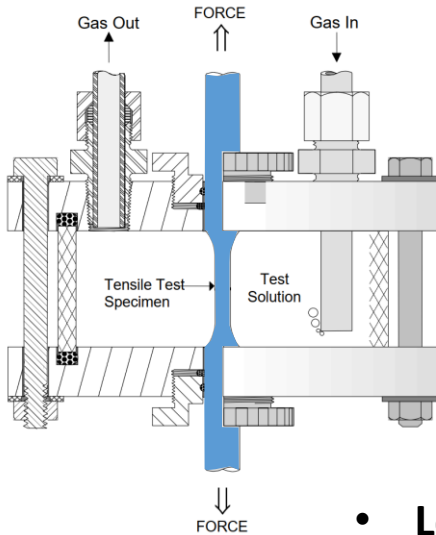
- Grados propietarios desarrollados por cada fabricante que pueden encontrarse por fuera de los requerimientos dados por A.2
- FFS de equipamiento sometido a un servicio más severo que el de diseño
- **Requieren de una calificación exhaustiva y bien documentada (ANEXO B)**



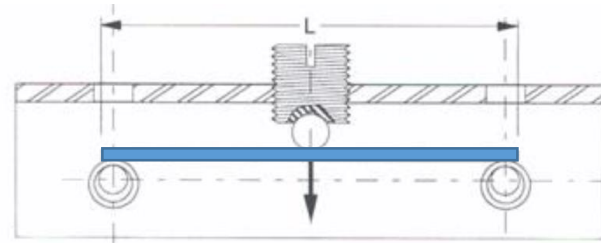
INTRODUCCIÓN

NACE TM 01 77 - Técnicas de Laboratorio para determinar SSC y SCC en presencia de H₂S

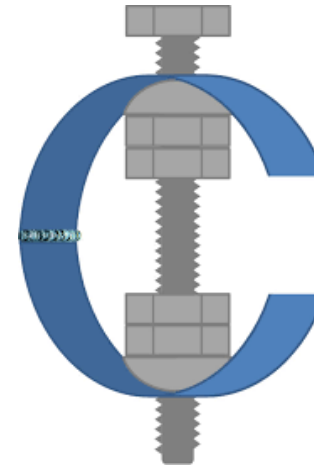
Método A



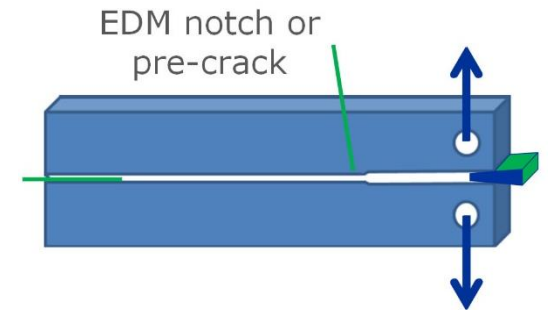
Método B



Método C



Método D



- Los ensayos requieren entre 14 a 30 días (en laboratorios especiales para el manejo de H₂S)
- Del tipo falla/no-falla (Métodos A, B, C)
- El criterio de falla aún continua discutiéndose



OBJETIVO

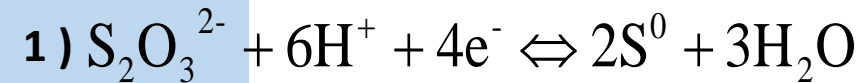
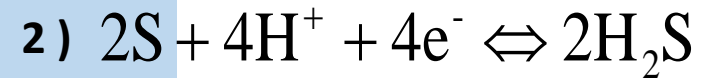
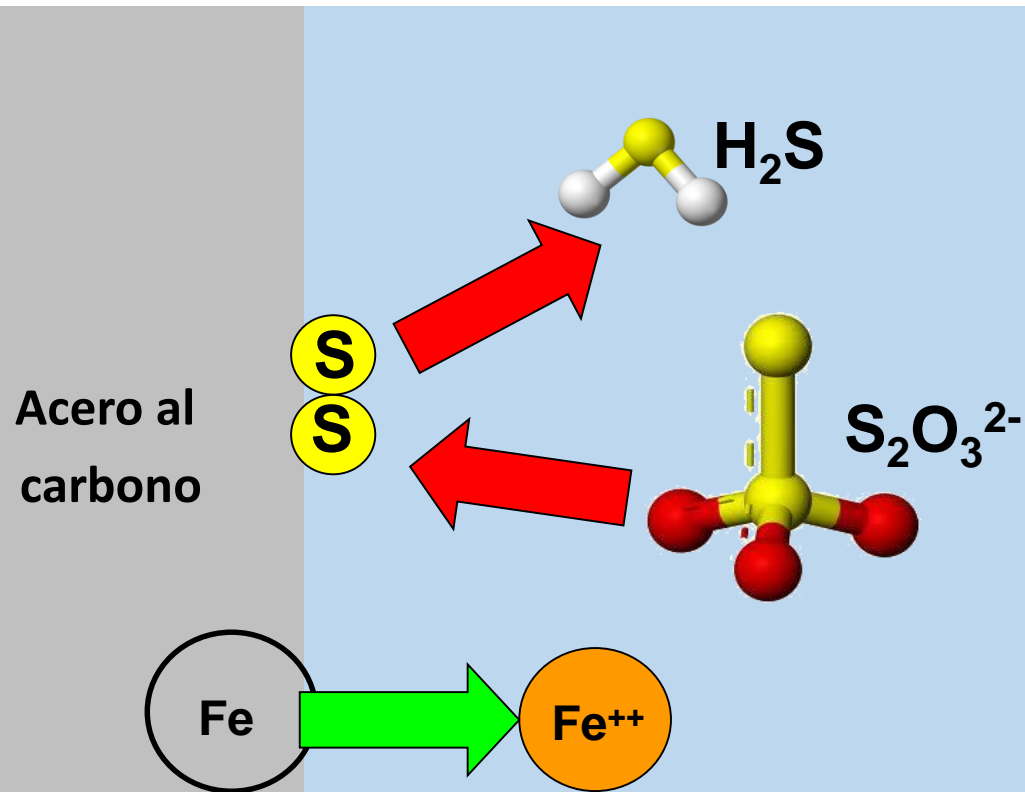
Analizar de manera separada las variables más importantes que influyen en SSC y relacionarlas con la microestructura de los aceros y el tipo de capa de sulfuros formada mediante ensayos:

- *de tracción a velocidad de deformación lenta (SSRT), [TENSIONES]*
 - *permeación de hidrógeno [DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO]*
 - *de polarización electroquímica [CORROSIÓN]*

Simulando un medio agrio mediante adiciones de tiosulfato de sodio como sustituto del burbujeo de H₂S (método de Tsujikawa).

MÉTODO DE TSUJIKAWA

Solución NACE A: 0,5 % p/p HAc + 5 % p/p NaCl + 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$
Desaireada, pH=2.7



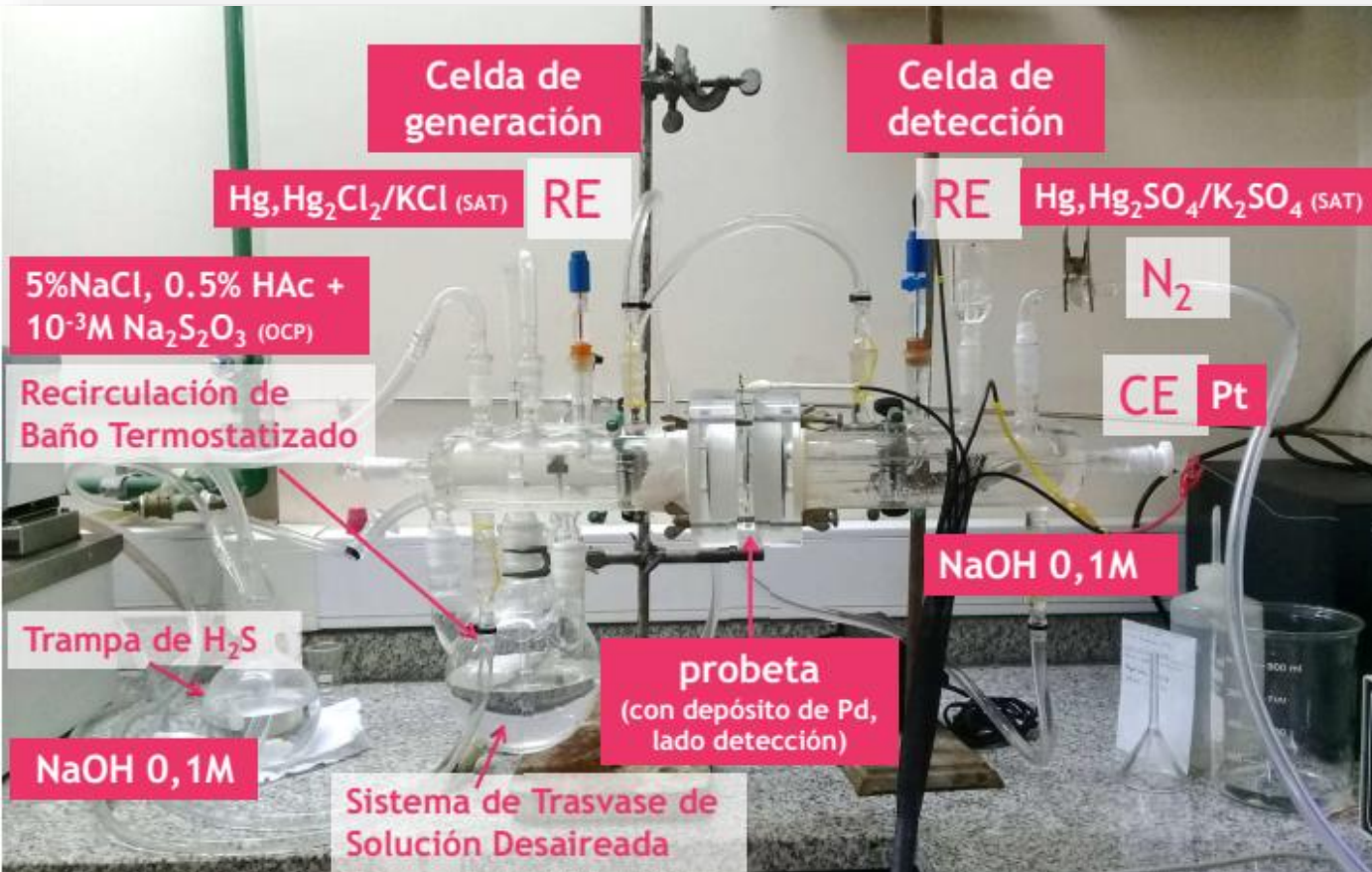
Tsujikawa et al. Corrosion, 1993
Kappes et al. JES, 2012

ENSAYO DE SSRT (ASTM G129, NACE TM 0198)



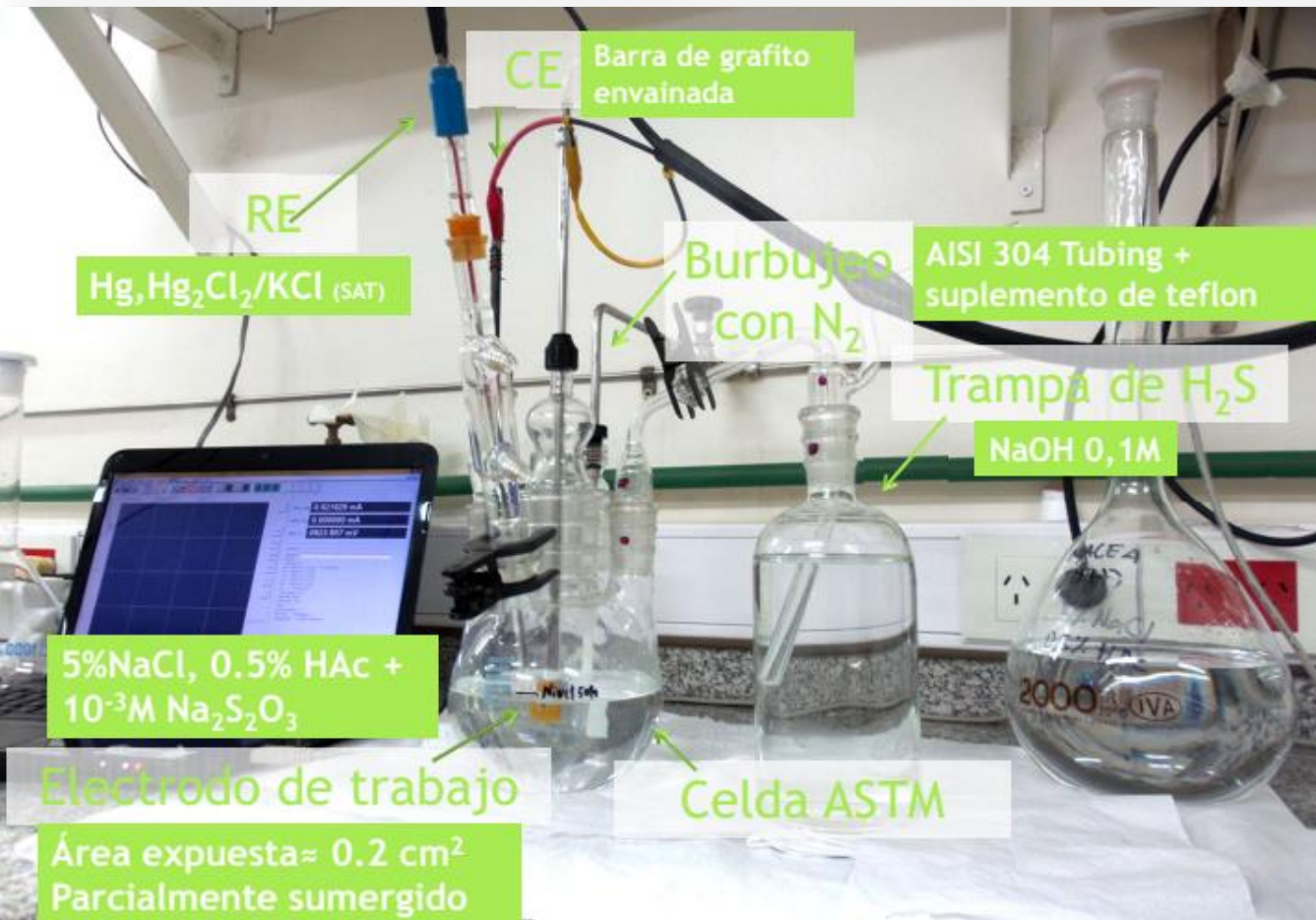
- La deformación dinámica permite mantener la superficie de la probeta en un estado “activo”.
- Asegura la falla de la muestra en un tiempo razonablemente corto (entre 2 y 3 días).
- Se evita la falta de repetitividad y no requiere del uso de probetas especiales.
- Se obtiene un grado de fragilización (pérdida de ductilidad) que permite evaluar un orden de mérito en los materiales de acuerdo a sus características microestructurales.
- La elección adecuada de la velocidad de deformación es el factor más importante.

ENSAYO DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO (ASTM G148)



- Permite determinar la presencia de trampas de hidrógeno a nivel microestructural.
- Determinar la naturaleza de las trampas y su efecto en la difusión del hidrógeno.
- Evaluar el efecto del atrapamiento de hidrógeno en la fragilización por hidrógeno.
- Versatilidad para la generación de hidrógeno
- El método de detección de hidrógeno difundido mediante técnicas electroquímicas es accesible comparado a otro tipo de sondas y/o equipos.

ENSAYO DE POLARIZACIÓN ELECTROQUÍMICA



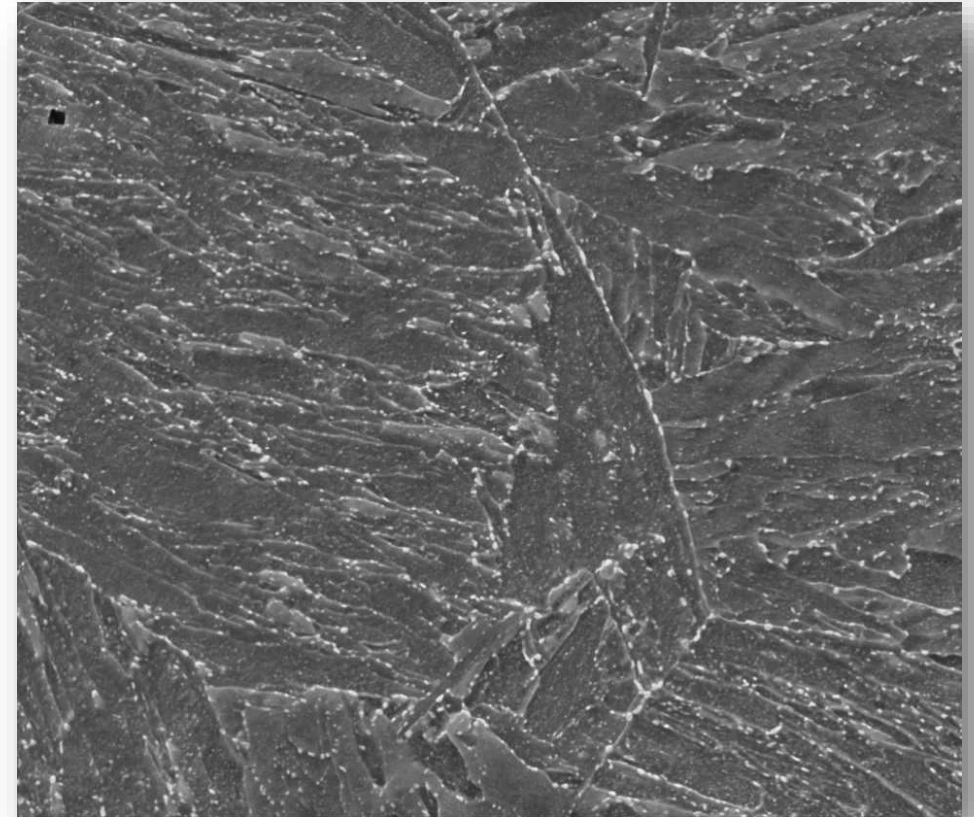
- Permite estudiar la respuesta anódica y catódica de un material en una solución que simula las condiciones de operación, o incluso, más agresivas.
- Determinar rangos de potenciales en que se presentan procesos de disolución activa y/o si es posible o no la formación de una película protectora o “pseudo-protectora” en dichas condiciones.
- Determinar la naturaleza de las reacciones catódicas y si se encuentran controladas por transferencia de carga o por difusión de las especies.

Estudio de caso:

*Acero al carbono 0,16%C,
templado y revenido, de muy bajo
contenido inclusionario*

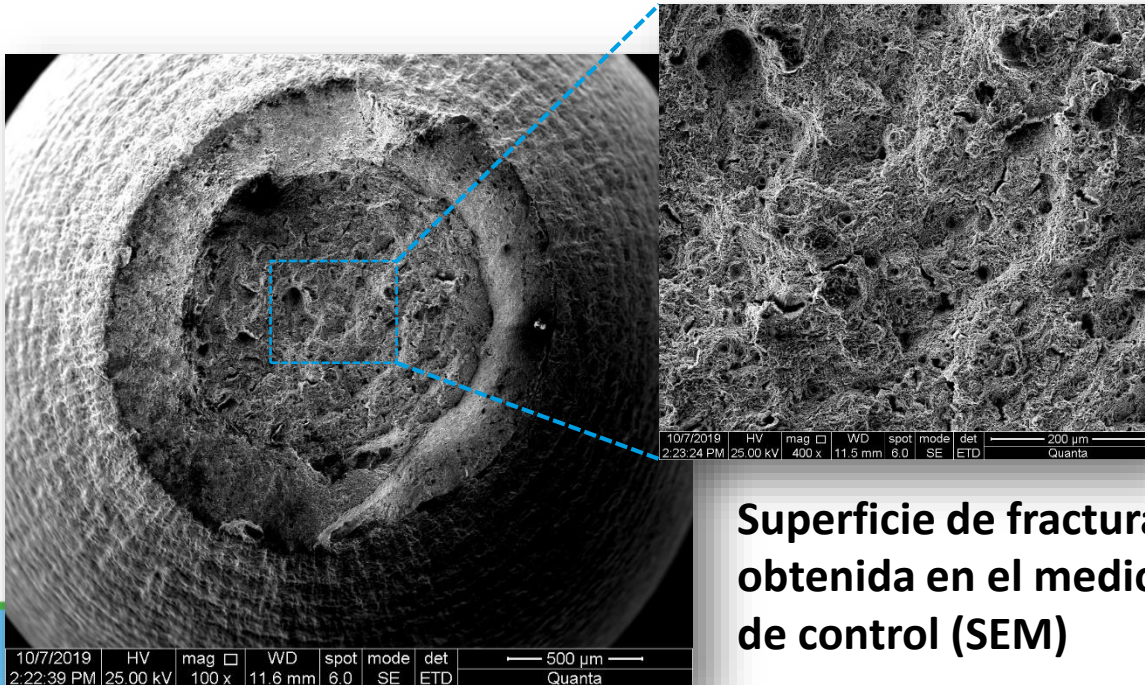
- Ensayos complementarios:
 - Análisis de la microestructura en SEM
 - Dureza menor a 20 HRC
 - Ensayo de tracción al aire (medio de control)
 - YS ($R_{p0,2\%}$): 600 MPa

| % | C | Mn | Si | S | P | Fe |
|-----|------|------|------|--------|---------|------|
| p/p | 0,16 | 1,24 | 0,25 | 0,0010 | 0,00060 | Bal. |

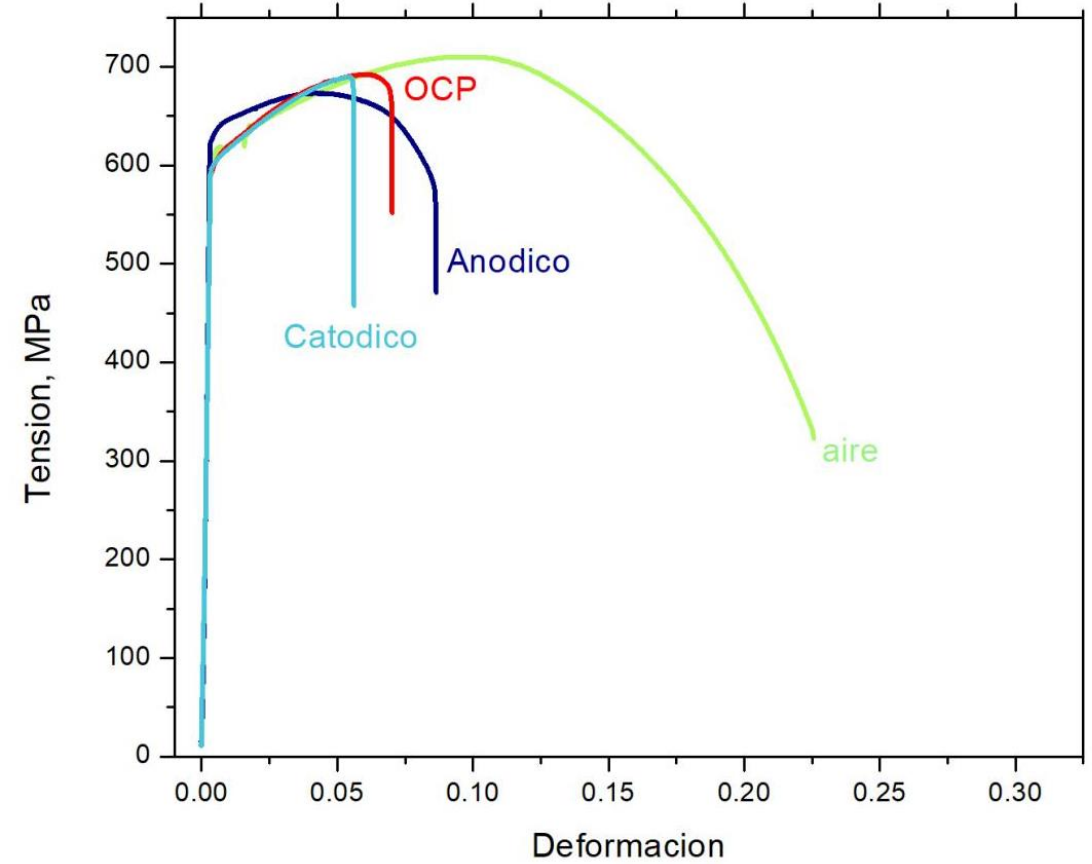


SSRT

| Condición | Aire | OCP | Polarización Anódica | Polarización Catódica |
|-----------|------|------|----------------------|-----------------------|
| PER (%) | 100 | 31,2 | 37,4 | 24,9 |

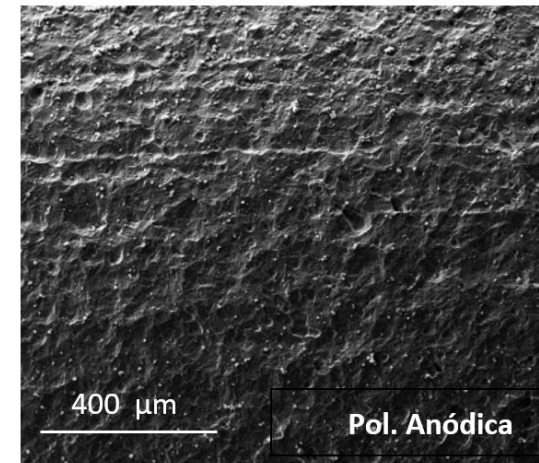
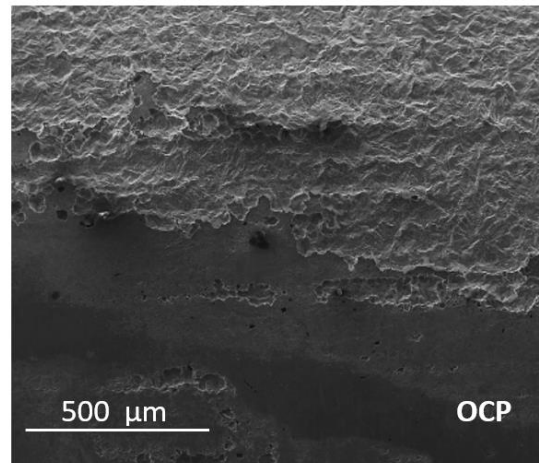
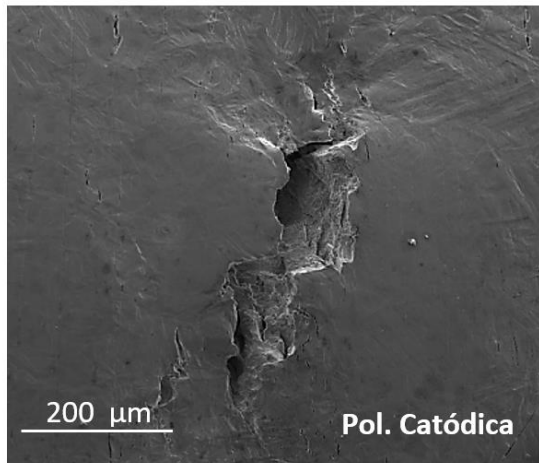
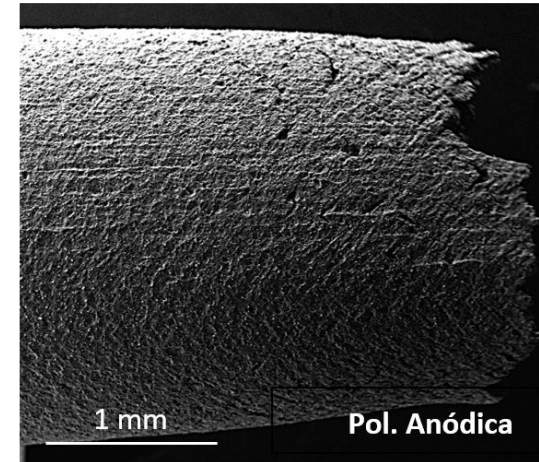
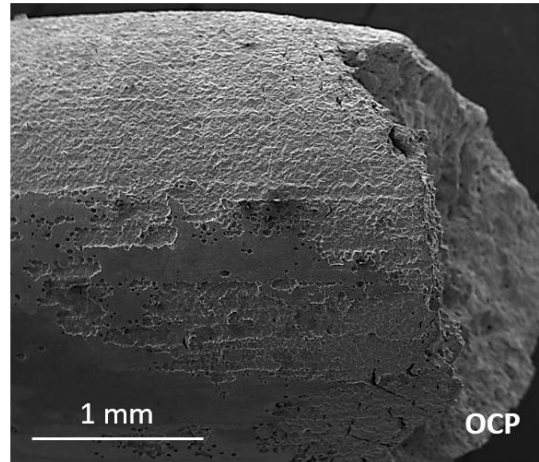
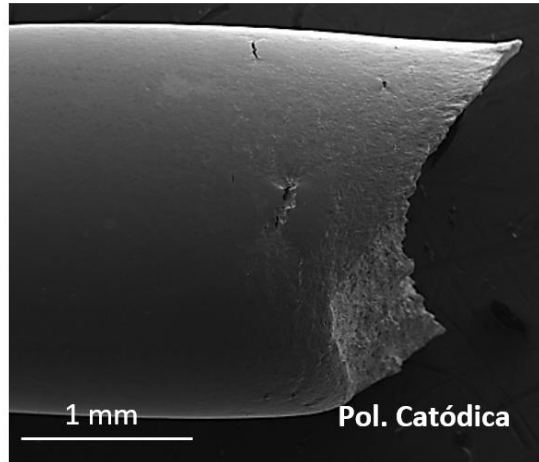


Superficie de fractura obtenida en el medio de control (SEM)



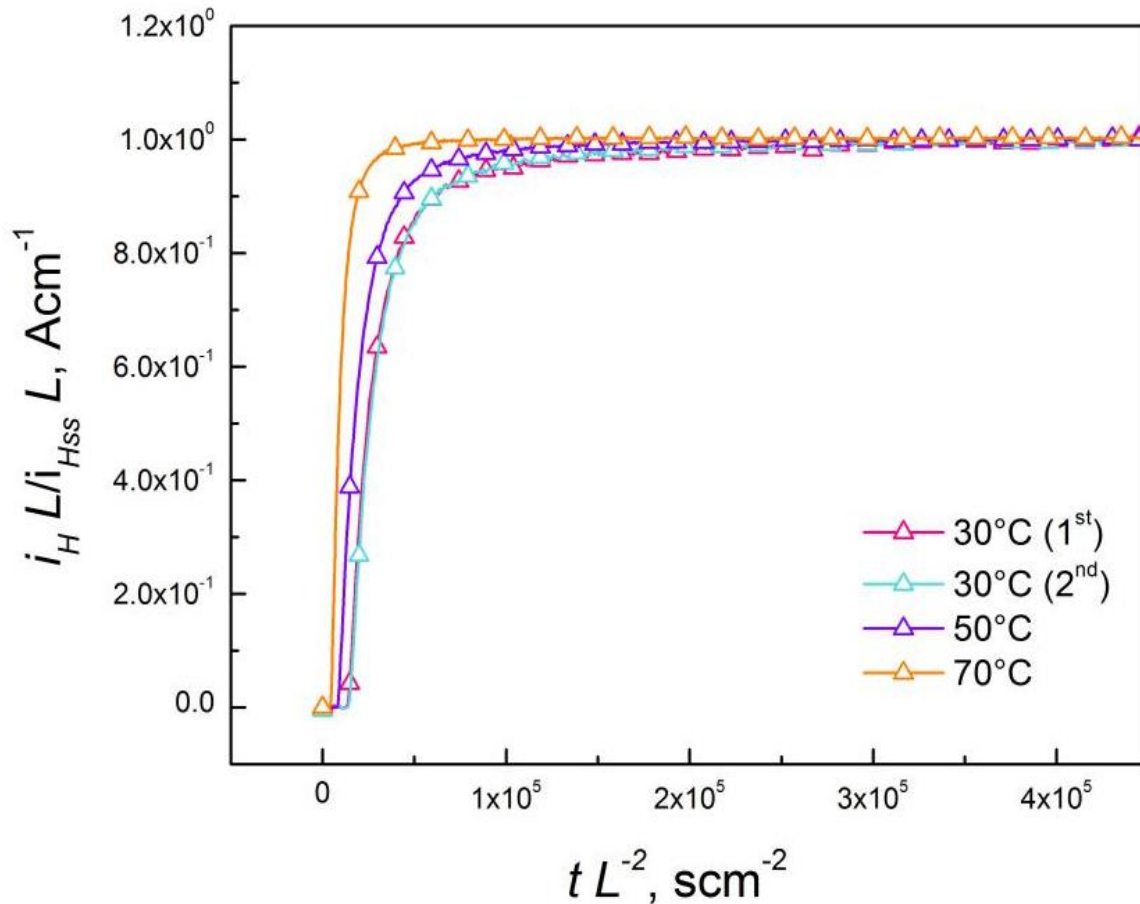


Caracterización de la zona calibrada



Permeación de hidrógeno

Transitorios Crecientes a 30°C, 50°C y 70°C

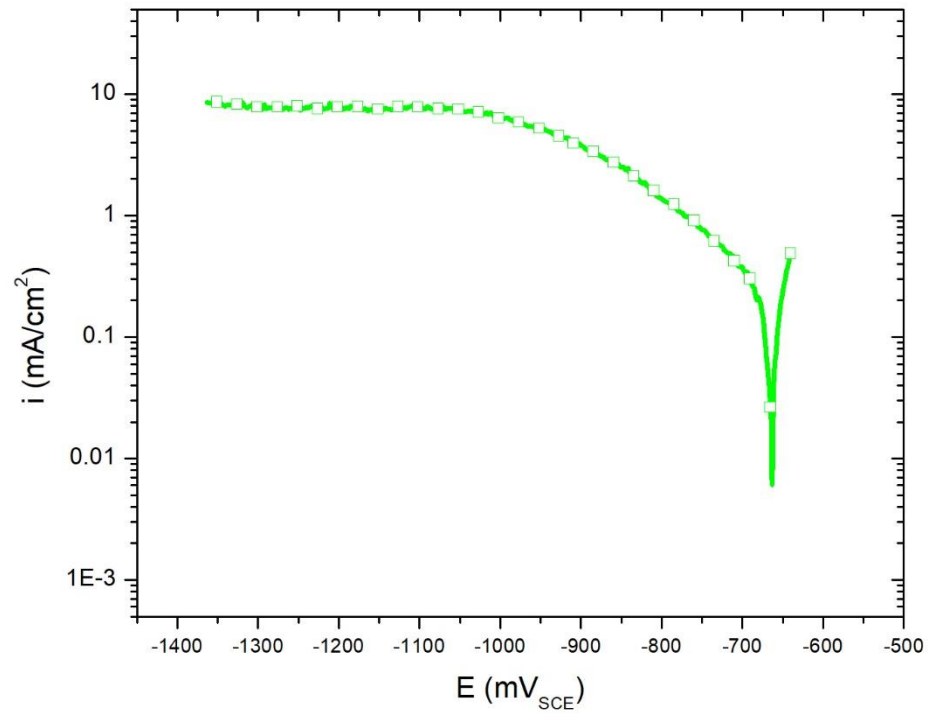


Condiciones de ensayo:

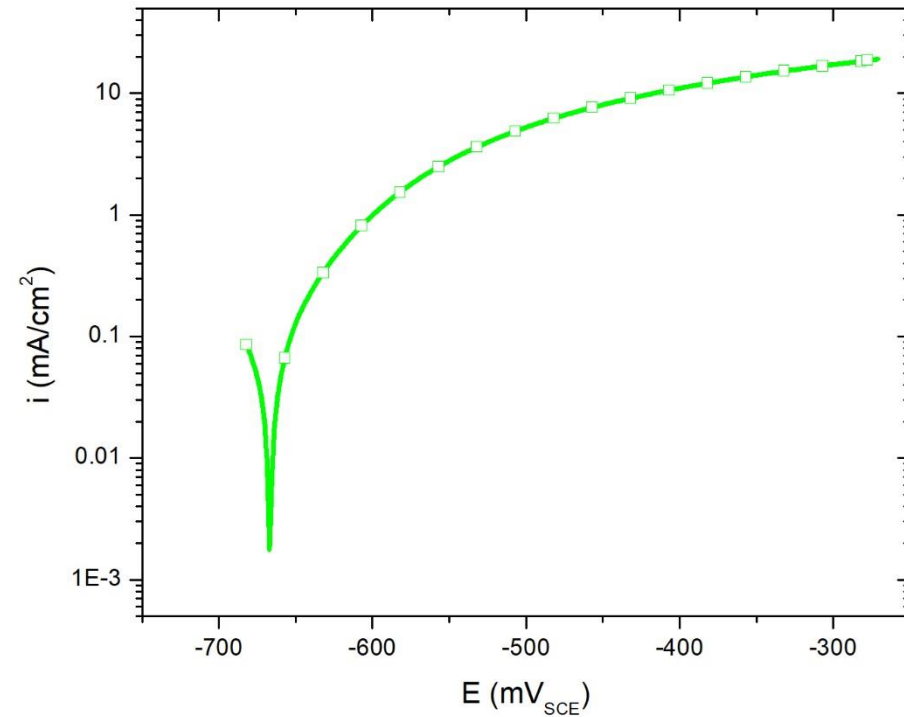
- Celda de generación: H₂ (g) 99,999% 1 bar
- Celda de detección: NaOH 0,1 N, +200 mV vs. HER
- El solapamiento de los transitorios consecutivos a 30°C indica atrapamiento irreversible despreciable.

Polarización Electroquímica

Comportamiento catódico



Comportamiento anódico





CONCLUSIONES

- Abordar el estudio de SSC a través del análisis de las variables que influyen en el mismo de forma separada permite evaluar el efecto de modificaciones en la composición química del material, su microestructura y/o variaciones en el medio.
- La técnica de SSRT permite conocer el comportamiento de un material en tiempos relativamente cortos.
- En el acero estudiado se verificó una **disminución en la elongación plástica** en tres condiciones electroquímicas ensayadas. Se observó corrosión generalizada en la zona calibrada a OCP y a potenciales anódicos. **No se evidenciaron fisuras originadas por picaduras u otros fenómenos de corrosión localizada.**
- A potenciales catódicos se verificó la máxima pérdida de ductilidad y un examen de la superficie de la probeta evidenció **presencia de fisuras secundarias debidas a fragilización por hidrógeno.**



CONCLUSIONES

- Las técnicas de permeación de hidrógeno y polarización electroquímica fueron utilizadas para caracterizar el comportamiento del material en ausencia de tensiones aplicadas.
- Se verificó ausencia de atrapamiento irreversible en el acero, lo cual es consistente con la composición química del acero utilizado en este estudio.
- Mediante los barridos dinámicos de potencial en sentido catódico y anódico se caracterizó el comportamiento del acero en una solución NACE A sustituida con tiosulfato. A potenciales cercanos al de corrosión, los procesos que ocurren en la superficie del acero se encuentran controlados por transferencia de carga. No se observaron potenciales característicos de corrosión localizada.
- Los resultados obtenidos mediante el reemplazo del gas H_2S por adiciones de tiosulfato en la solución NACE A son alentadores ya que se encuentran en línea con los reportados en la bibliografía para aceros con una composición química y microestructura similar a la utilizada en este trabajo.



2º Concurso de
Jóvenes Profesionales
de la Industria de los Hidrocarburos

Agradecimientos

Los autores agradecen a Y-TEC, Tenaris, Curtin Corrosion Centre y CNEA por permitir el desarrollo de este proyecto. En especial a GE por proveer el material, a la Dra. Carolina Hurtado Norueña y al Dr. Pablo Bruzzoni por su valiosa ayuda con los ensayos de permeación, al Sr. Claudio Lafont y al personal del Taller Mecánico, Metalografía y Microscopía del Centro Atómico Constituyentes (CNEA), al Dr. Walter Morris y al Ing. Luis Alberto Aguirre de Y-TEC por el soporte brindado.

MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN!

¿ Preguntas ?



dannisa@gmail.com

kappes@cnea.gov.ar

jotegui@fi.mdp.edu.ar