

Efectos del hidrógeno en las propiedades de los aceros.

Normativa para evaluarlos en hidrógenoductos y ductos de gas natural reconvertidos

Ing. Teresa E. Pérez (TEP Consultora SRL, Instituto Sabato)

Dr. Mariano A. Kappes (CNEA-CONICET-UNSAM- Instituto Sabato)

Introducción

- “Hidrógeno” puede referir tanto al **átomo (H)** como a la **molécula H₂**.
- **Aceros** y otros metales pueden **disolver H**, que **difunde a temperatura ambiente en aceros**.
- H puede ingresar por **diversas fuentes (H₂ gaseoso, reacciones de corrosión o con vapor de agua)** y generar diversos mecanismos de daño en aceros.

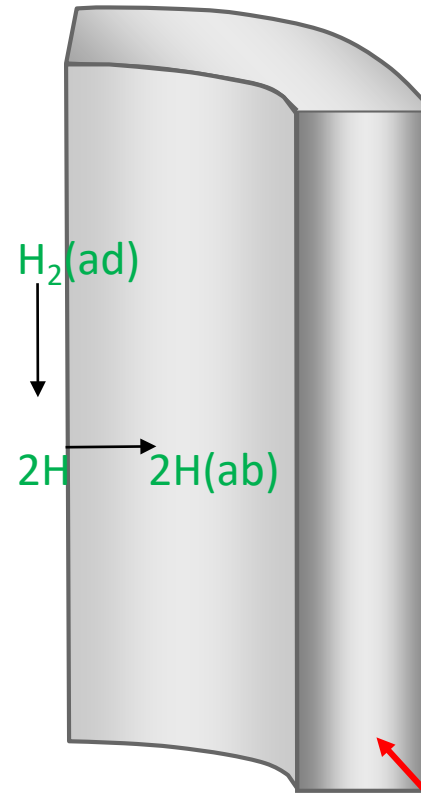
Formas de penetración de hidrógeno en ductos

- Descomposición de humedad/compuestos hidrogenados a alta temperatura
 - Procesos de acería
 - tratamiento térmico
 - soldaduras longitudinales, circunferenciales, de reparación.
- Procesos con fase acuosa presente:
 - Reacciones de corrosión (interna/externa)
 - Protección catódica
- Disociación H₂ gaseoso

Formas de penetración de hidrógeno en ductos

Hidrógeno Atómico
puede disolverse y difundir en el metal

Gas H_2



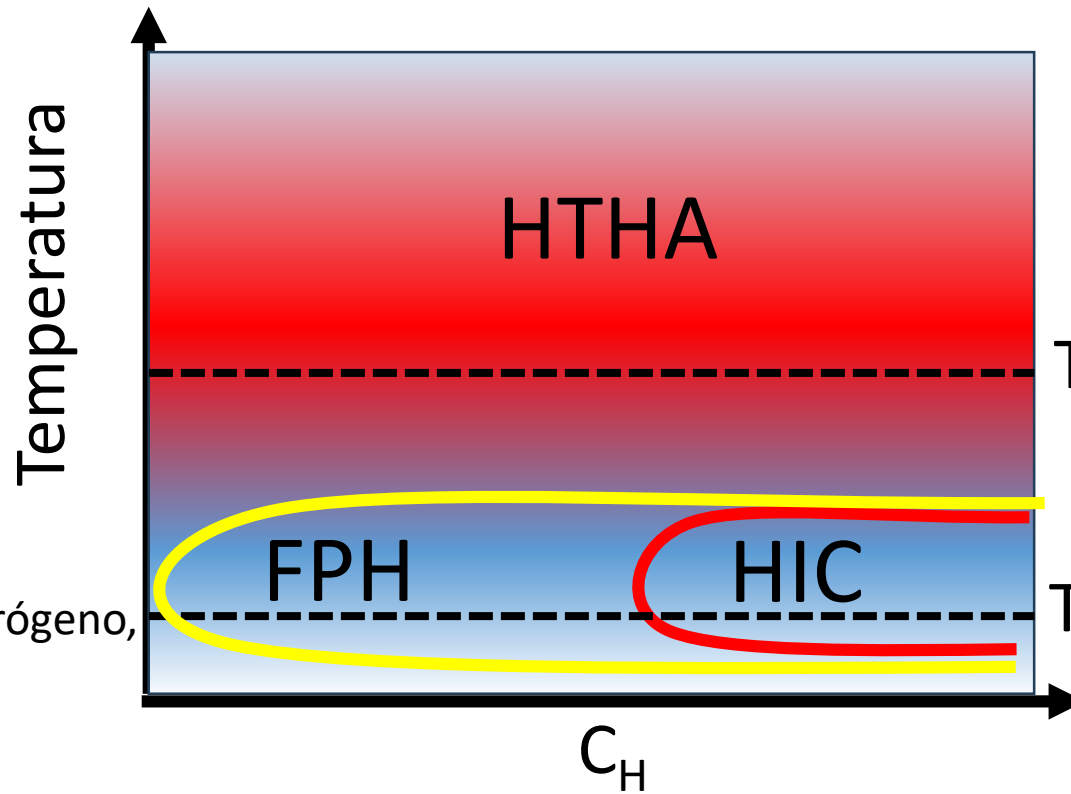
Cinética de reacciones controlada por

- Presión parcial del H_2 gaseoso
- Temperatura
- Estado de la superficie
- Presencia de contaminantes

- Disociación H_2 gaseoso

$$C_H \propto \sqrt{p_{H_2}}$$

Mecanismos de daño por hidrógeno en aceros al carbono y de baja aleación



HTHA (high temperature hydrogen attack)
Ataque por hidrógeno a alta temperatura
 $T > 200^{\circ}\text{C}$
Requiere H_2 gaseoso a alta presión o corrosión en agua presurizada (tubos de caldera)

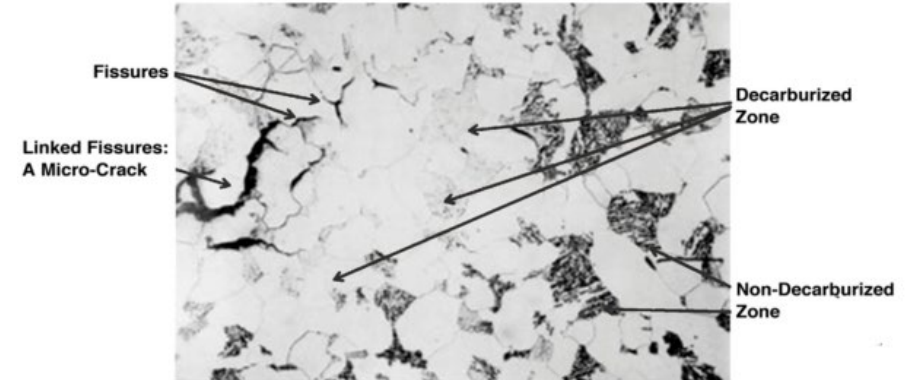
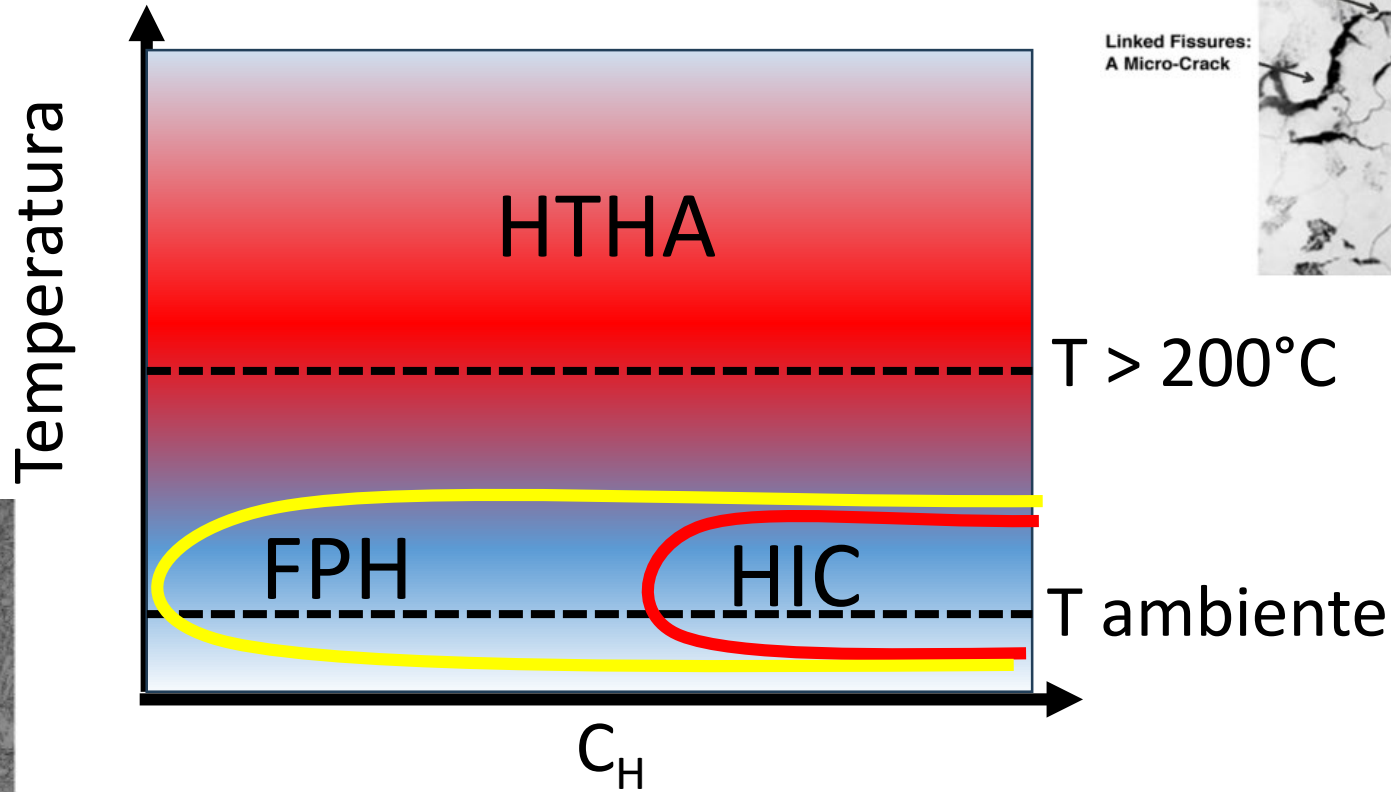
$T > 200^{\circ}\text{C}$

HIC (hydrogen induced cracking)
Fisuración inducida por hidrógeno
Problema típico de aceros con alto contenido de inclusiones/microestructuras bandeadas que sufren corrosión/CP en medios agrios (con H_2S disuelto)

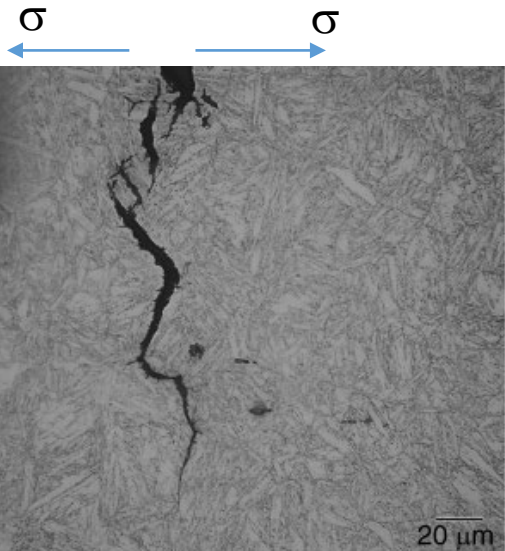
T ambiente

FPH (fragilización por hidrógeno, hydrogen embrittlement)
Requiere tensiones aplicadas/residuales.
Se presenta en gran variedad de medios.

Mecanismos de daño por hidrógeno en aceros al carbono y de baja aleación



Source: API RP 941, Figure 2



Chalfoun et al. 2023.

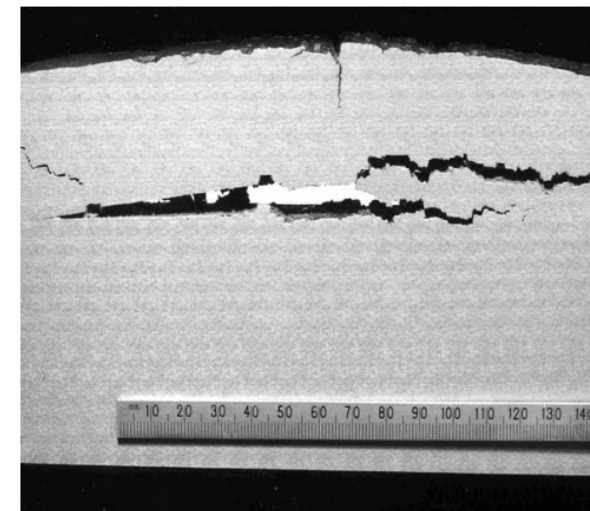
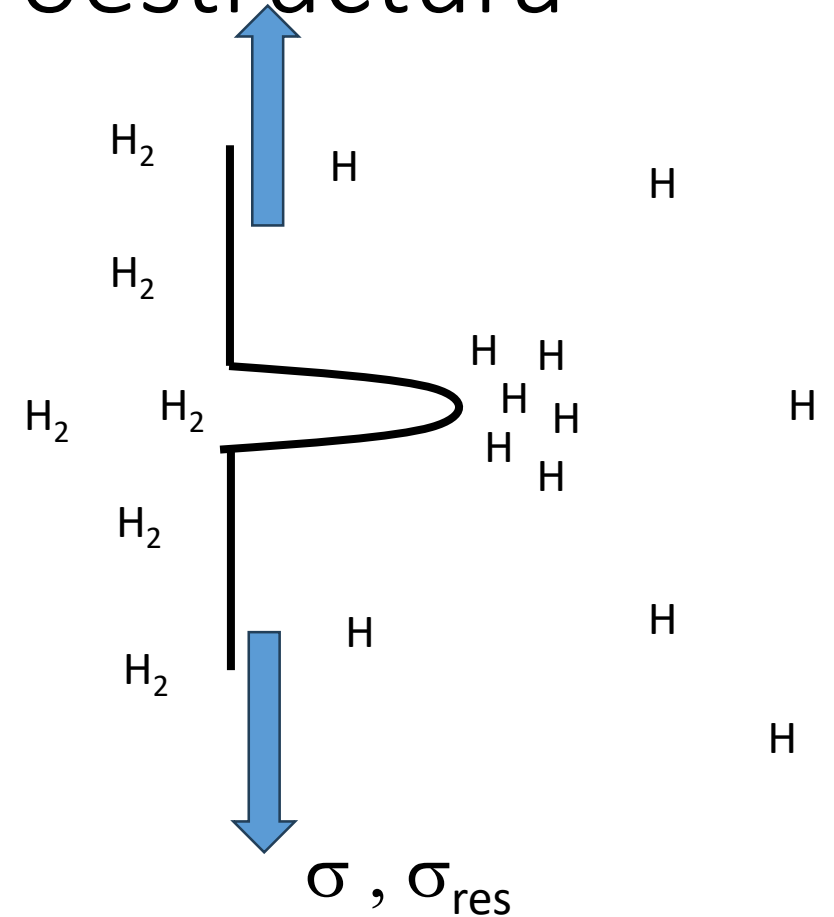


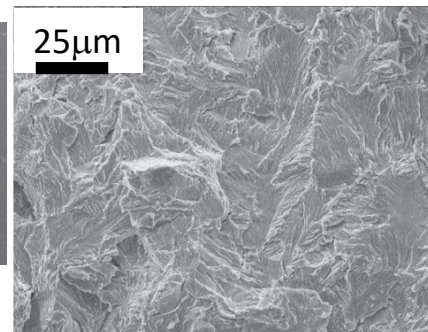
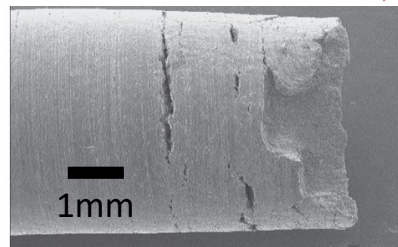
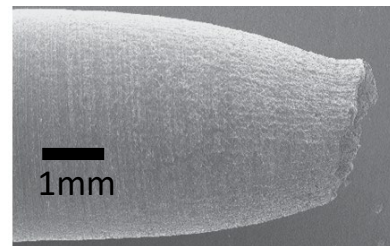
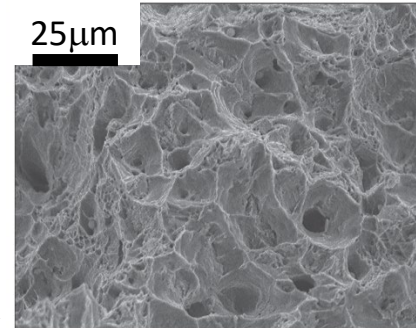
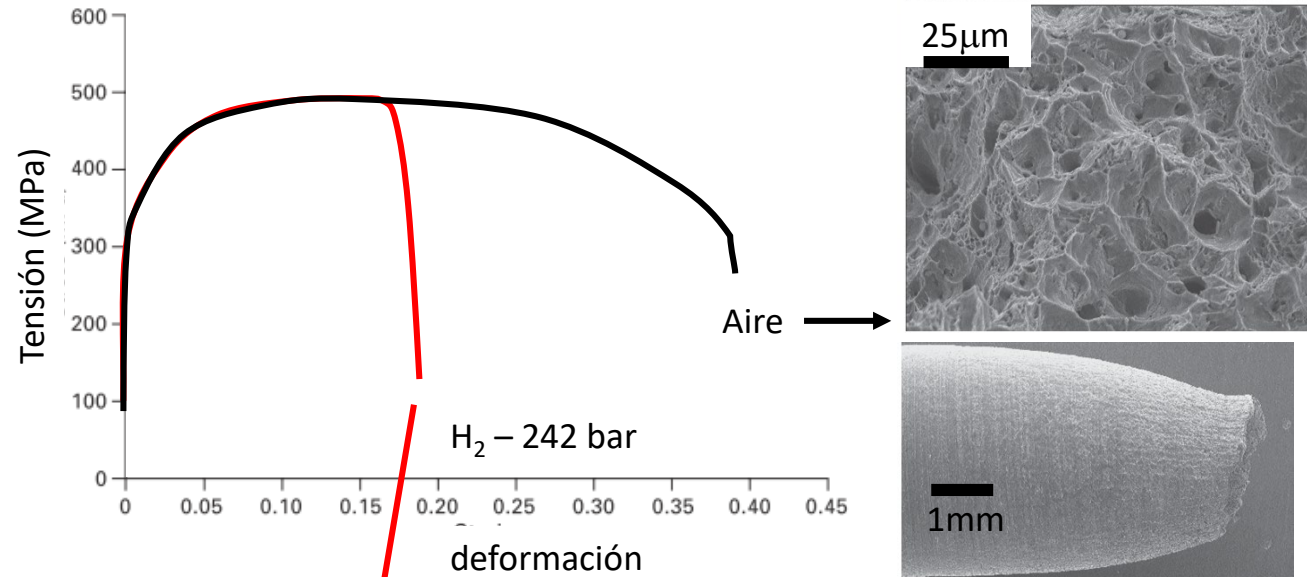
Figure 2 Example of HPIC in Plate Steel (courtesy Hay, M. Shell Canada).

FPH - Interacción hidrógeno- microestructura

- Todo componente estructural posee concentradores de tensiones, defectos, fisuras incipientes/macroscópicas.
- El estado triaxial de tensiones que se genera en el vértice de ellos atrae al hidrógeno disuelto.
- Las tensiones triaxiales son tanto mayores cuanto mayor es la resistencia mecánica del acero, aumentando la concentración local de hidrógeno.

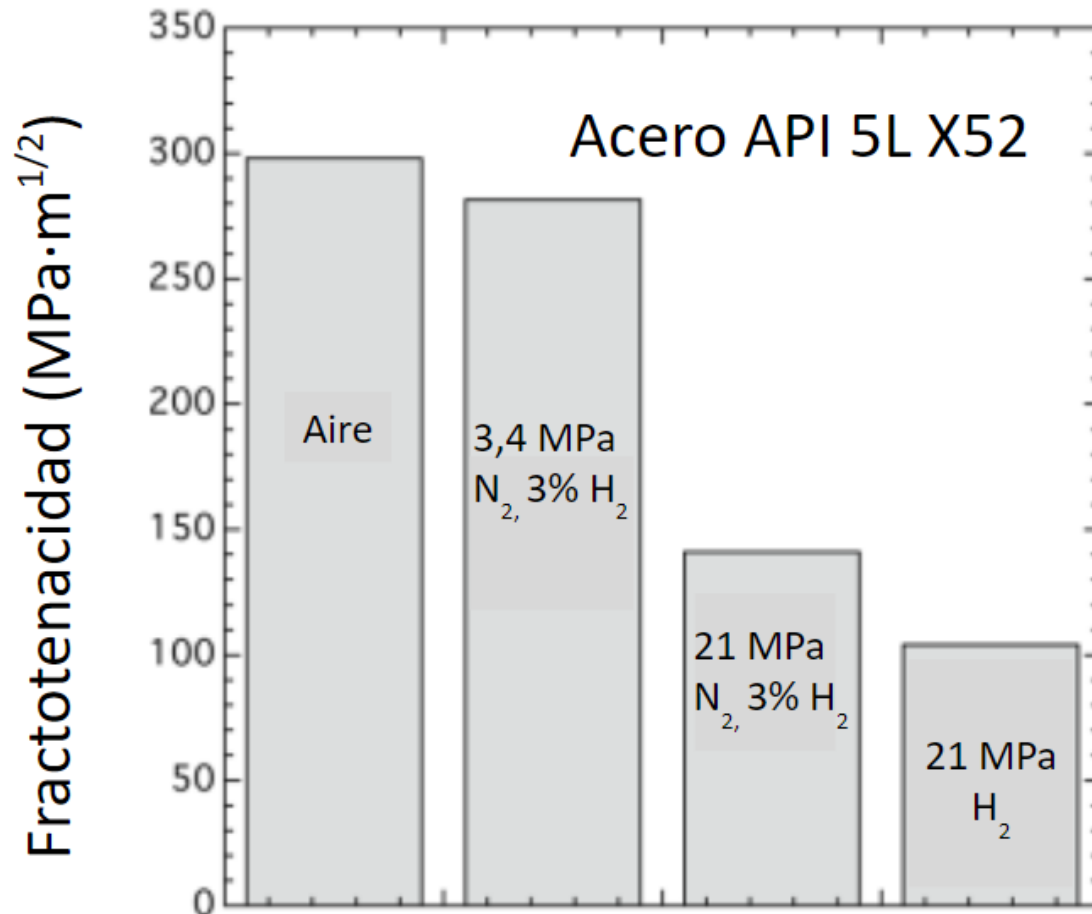


Consecuencias macroscópicas - FPH



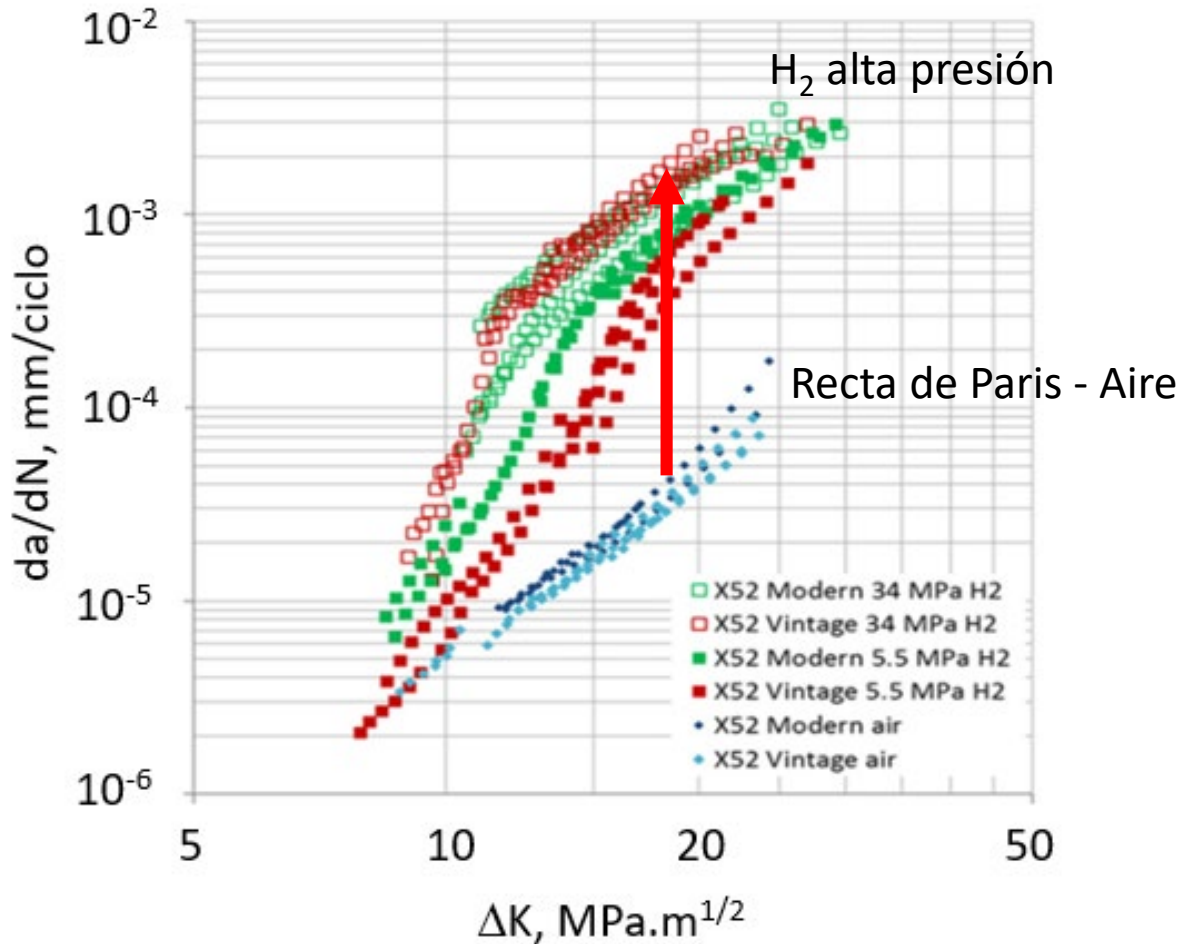
Pérdida de ductilidad

Consecuencias macroscópicas – FPH



Reducción en fractoténacidad

Consecuencias macroscópicas – FPH



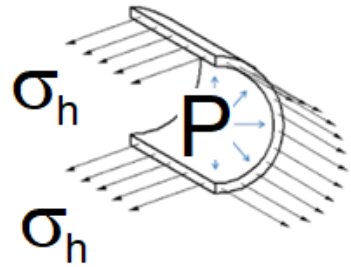
Aumento de velocidad de propagación de fisuras por fatiga

FPH – consecuencias para integridad de ductos

- Aumentos en presión parcial H_2 , resistencia mecánica, y nivel de tensiones tracción agravan efectos H en propiedades mecánicas.
- Numerosos estudios confirman que estos efectos persisten a bajas presiones parciales incluso en los aceros de menor grado.
- ¿Cómo garantizar integridad de ductos en el nuevo servicio?

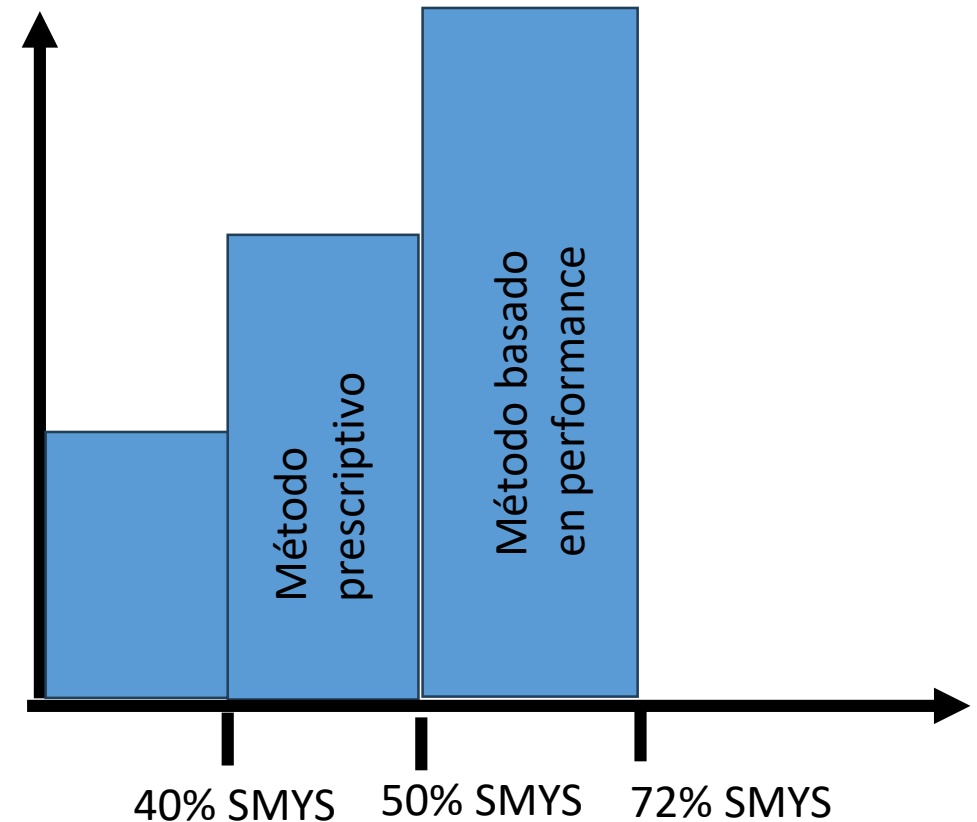
ASME B31-12 Código para diseño y construcción de hidrogenoductos y reconversión de gasoductos/oleoductos.

Información / ensayos requeridos



σ_h - Tensión circunferencial

- Dureza ZAC, cordón < 235 HV
- PWHT para espesor superior a 20 mm
- $P < 100$ bar para X65 o superiores
- Ductos calidad PSL 2
- ~~UTS \leq 100 ksi , SMYS \leq 70 ksi~~
- UTS \leq 110 ksi , SMYS \leq 80 ksi
- Requisitos Charpy para soldaduras
- Requisitos de fractoténacidad en hidrógeno gaseoso
- Fósforo $P < 0,015\%$



Grados API 5L en ductos existentes

API 5L X52 predomina en la infraestructura existente en Argentina.

El grado más alto utilizado es el API 5L X70, representa aprox. un 10% en kms instalados.

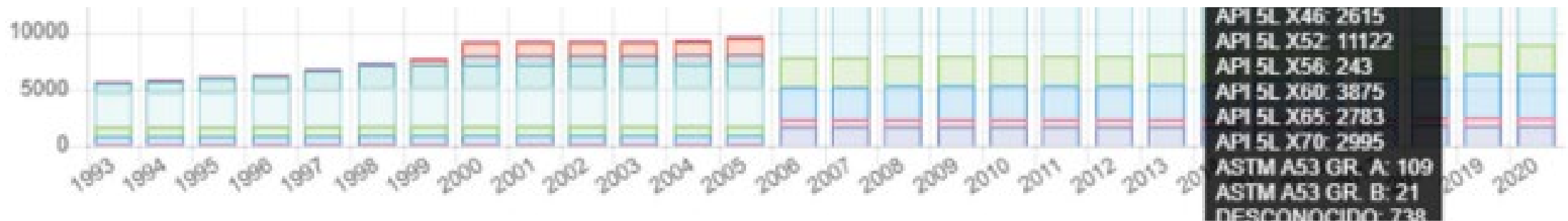
Longitud total (km) por grado



Para **PSL 1** grado API 5L sólo fija **tensión de fluencia mínima**

Susceptibilidad a **FPH** depende de **tensión de fluencia REAL** y **dureza** en cordón y ZAC.

km de ducto instalados

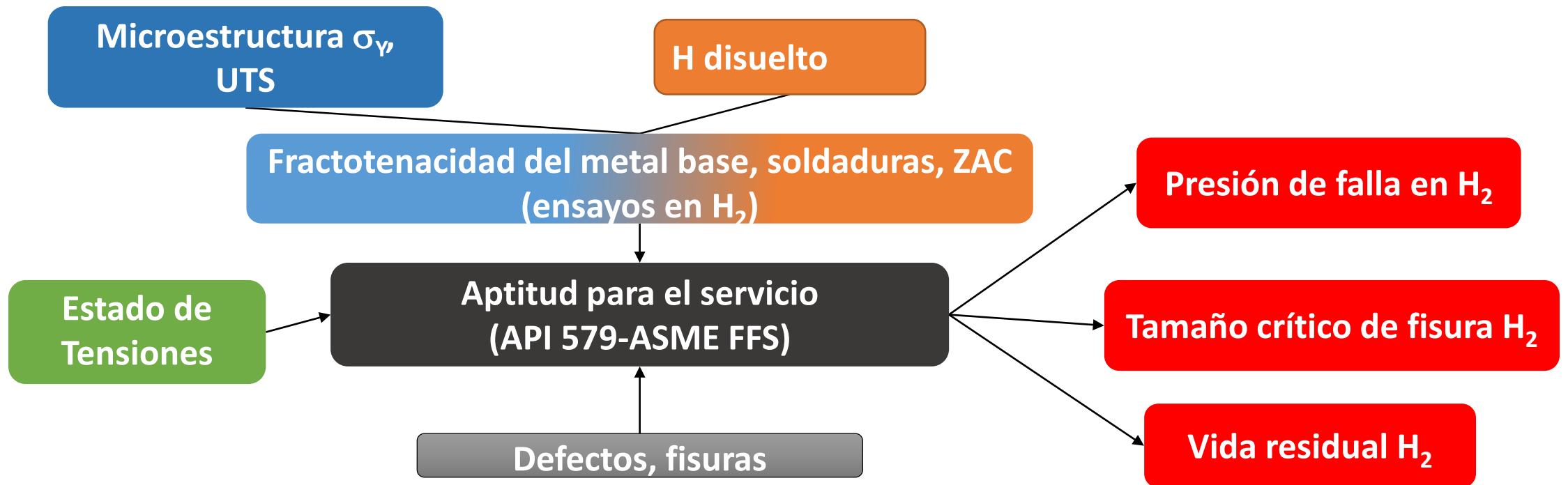


Reconversión de gasoductos/oleoductos existentes según ASME B31.12

- El procedimiento, requiere un análisis de documentación, y ensayos mecánicos destructivos a una tasa de muestreo mínima de 1 muestra por milla (1.6 km).
- Es laborioso y no conservativo:
 - El hidrógeno interacciona con la microestructura a nivel atómico
 - Basta una zona susceptible de dimensiones micrométricas para nuclear una fisura
 - Detectar dichas zonas en ductos con extensión de varios miles de km desafía a las técnicas de inspección actuales.
- La complejidad de evaluación aumenta con el grado de desinformación sobre el ducto.
 - Recién en el 2000 se incorporaron ensayos Charpy a API 5L.
- Muchos ductos operan a tensiones de 72% SMYS – se requieren ensayos de mecánica de fractura en H₂ para mantener la MAOP en presencia de hidrógeno.

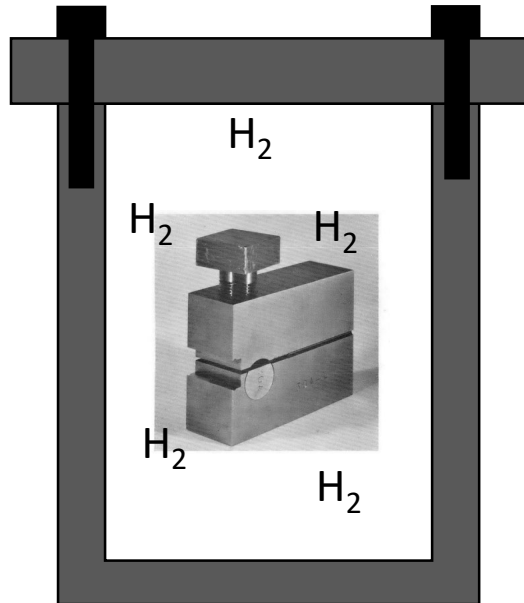
Compatibilidad con hidrógeno

- La aptitud para transporte de H₂ debe ser analizada caso por caso, considerando características inherentes al ducto.
- Enfoque basado en tolerancia a defectos/fisuras:



Fractotenenacidad en hidrógeno (K_{IH})

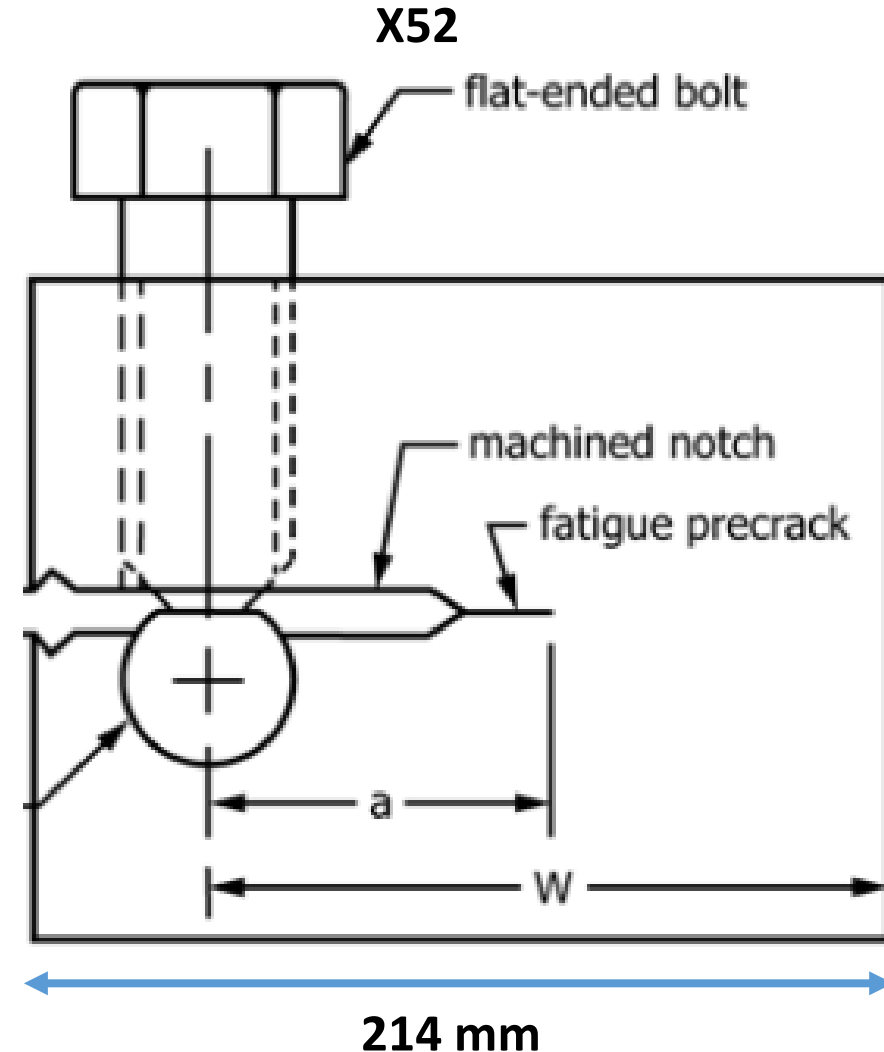
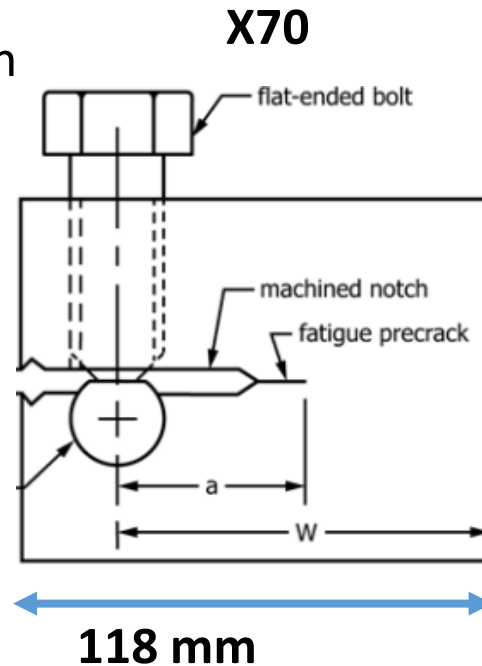
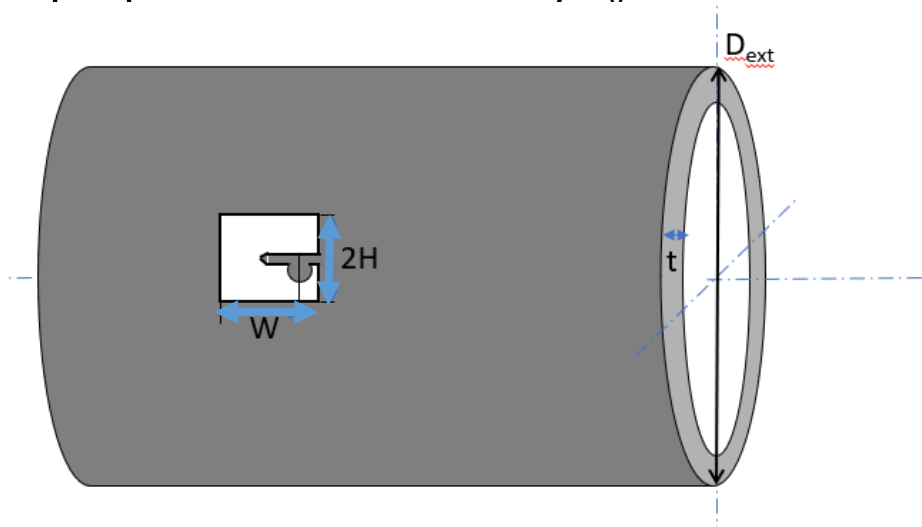
- Input clave para análisis de tolerancia a defectos.
- Procedimiento de medición descrito en ASME B31.12, Artículo KD-10 en ASME VIII-3 y ASTM E1681 (Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials)



- Mediciones requeridas en metal base, soldadura y ZAC.
- Probeta con entalla mecanizada y prefisura por fatiga.
- Ensayos a desplazamiento constante. Solicitación por acción de un bulón.
- Exposición por 1000 h en autoclave con hidrógeno presurizado a MAOP del ducto.
- Ecuaciones en ASTM E1681 y análisis post exposición permiten determinar K_{IH} .

Limitaciones – ensayo actual propuesto por ASME B31.12

- ASTM E1681: Basada en mecánica de fractura lineal elástica. Las dimensiones requeridas para las probetas no son aplicables a ductos con espesores delgados (típicamente del orden de 6-8 mm) y resistencia mecánica baja.
- Dimensiones de requeridas de probeta crecen proporcionalmente a $1/\sigma_c^2$.



Limitaciones – ensayo actual propuesto por ASME B31.12

- ASTM E1681: Basada en mecánica de fractura Algunos laboratorios están usando modelado por elementos finitos para reducir el carácter conservador de las restricciones de tamaño impuestas por los estándares de prueba
- Diversos laboratorios internacionales están adoptando ensayos elastoplásticos (J, CTOD).

Conclusiones

- Inyección de hidrógeno en ductos genera riesgo de fragilización por hidrógeno, incluso a muy bajas presiones parciales de H₂.
- La compatibilidad ducto – H₂ se debe evaluar caso por caso, la complejidad de la tarea aumenta con el grado de desinformación.
- Para operar ductos a > 50 % SMYS hay que aplicar metodologías de mecánica de fractura, que requieren mediciones confiables de fractoténacidad afectada por hidrógeno.

Muchas Gracias !!

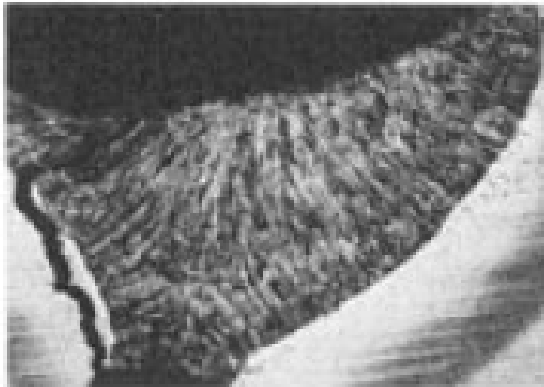
Dimensionar una muestra WOL modificada de acuerdo con ASTM E1681, usando Klapp =110 MPa.m^{1/2} es un desafío debido al bajo límite elástico, la alta tenacidad, el bajo espesor y la curvatura de las tuberías de gas natural existentes. Se concluye que no se pueden extraer muestras con el tamaño estándar de tamaños de tubería comúnmente utilizados.

- y podría ser una solución para evitar los problemas de tamaño detectados en este documento en futuros programas de prueba de desplazamiento constante en tuberías. Sin embargo, debe hacerse caso por caso, añadiendo costos y tiempo al proyecto.

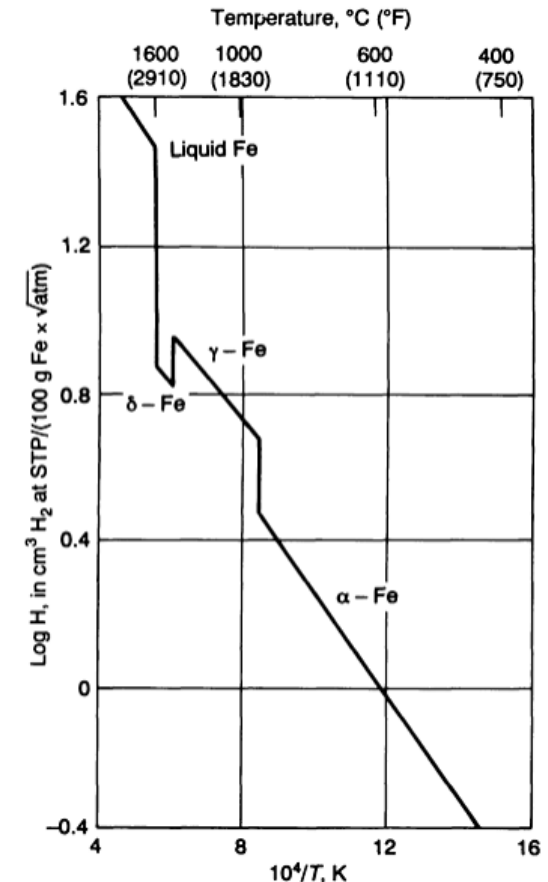
Open in Google Tra

Formas de penetración de hidrógeno en ductos

- Descomposición de humedad/compuestos hidrogenados a alta temperatura
 - Procesos de acería
 - tratamiento térmico
 - soldaduras longitudinales, circunferenciales, de reparación.

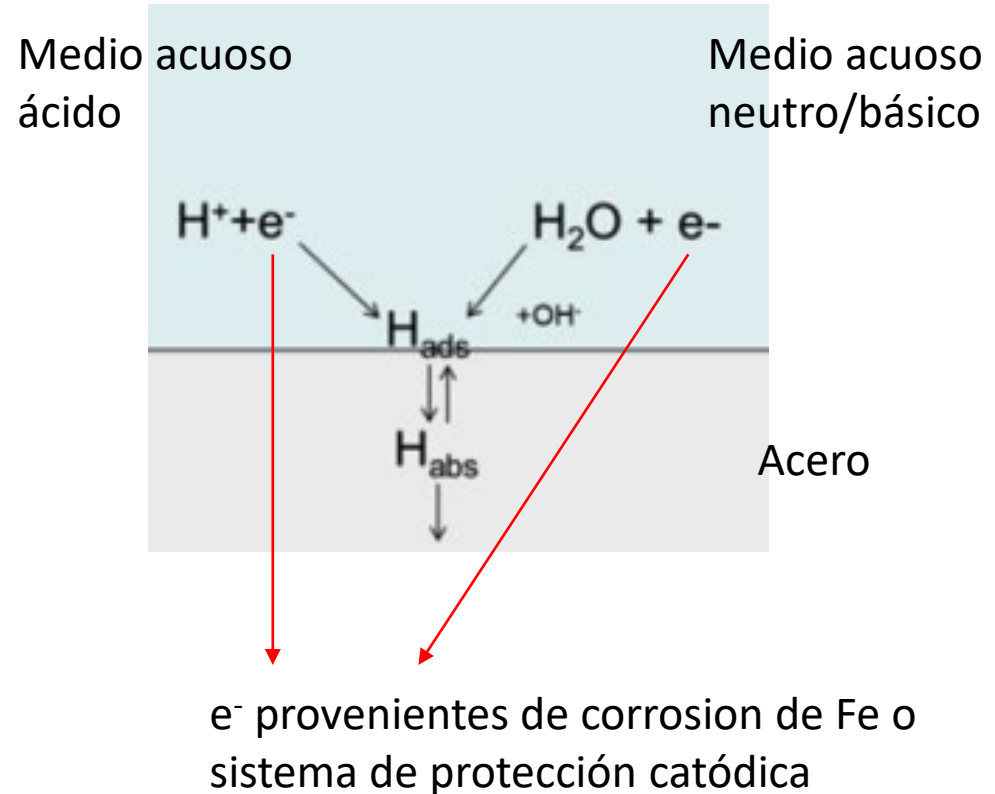


Fisuración en frío (cold crack) en zona afectada por el calor – caso particular de fragilización por hidrógeno

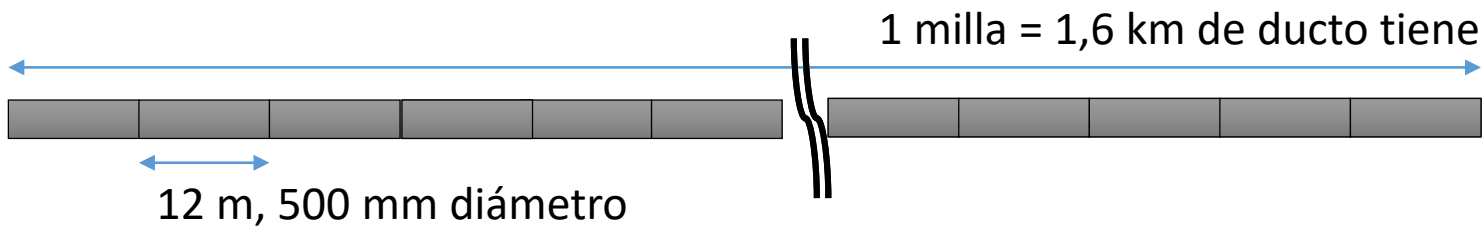


Formas de penetración de hidrógeno en ductos

- Procesos con fase acuosa presente:
 - Reacciones de corrosión (interna/externa)
 - Protección catódica



Es laborioso y no conservativo muestrear a razón de 1 muestra por milla



134 caños individuales
1600 m de soldadura longitudinal
3200 m de HAZ
~210 m de soldadura circunferencial
~420 m de HAZ circunferencial
¿Soldaduras de reparación?
¿Defectos, fisuras?

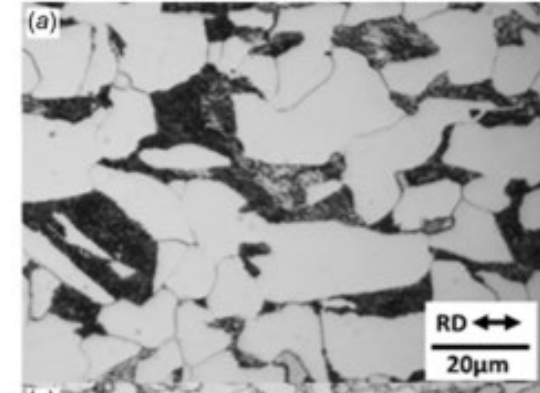
30000 km de extensión de la red de ductos existentes.

El transporte de H₂ en ductos existentes vuelve indispensable el desarrollo de criterios para priorizar inspecciones.

Características ductos existentes

- Gran diversidad, caracterizada por:
 - Fecha de instalación (Década del 60 - actualidad)
 - Composición química (menor C, Mn, S, P en ductos nuevos)
 - Grados (API 5L A, B, X42 hasta X70)
 - Microestructura (ferrítico-perlítica hasta década 90, ferrita poligonal/acicular en ductos modernos)
 - Procedimientos de soldadura (ASME B31.12 requiere menos que 235 HV - hay códigos de ductos que permiten hasta 350 HV)
 - Historial de servicio (corrosión, SCC, CP, coating ...)

X52 vintage (1964)



X52 modern (2011)

