

EVOLUCIÓN EN LA DETECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DAÑO POR H₂S HÚMEDO

Calvanese, Juan Martin, YPF S.A., juan.calvanese@ypf.com
Fausti, Javier, Grupo Tergo LAF, javier.fausti@grupotergolaf.com
Cuello, Alejandro, Grupo Tergo LAF, alejandro.cuello@grupotergolaf.com

Sinopsis

Existen una cantidad considerable de equipos de refinerías de petróleo que son susceptibles a fisuración inducida por hidrógeno (también conocido como HIC por sus siglas en inglés de Hydrogen Induced Cracking)

Este mecanismo de fisuración ocurre en servicio de H₂S húmedo, donde el hidrógeno atómico (producto de la corrosión) difunde en el acero alojándose en lugares de baja energía (mayormente inclusiones) y generando un agrietamiento interno paralelo a la superficie.

El método de Ensayos No Destructivos más efectivo para la detección de este mecanismo de daño es el Ultrasonido con arreglo de fases (o Ultrasonido Phased Array o UTPA). Uno de los principales problemas que presenta la técnica es la facilidad con la que pueden confundirse las indicaciones del daño por HIC con las indicaciones que generan las laminaciones y/o inclusiones presentes en los materiales de los equipos de la Refinería. Esto es más común en los equipos antiguos debido a la calidad de los aceros utilizados para la fabricación de estos.

En la refinería La Plata YPF se ha trabajado en los últimos años en la mejora del diagnóstico del daño por HIC evaluado con Ultrasonido a través de la comparación con macrografías, micrografías ópticas y electrónicas, de muestras extraídas de los equipos.

El objetivo del estudio es presentar las experiencias y las lecciones aprendidas en la detección y caracterización de daño por H₂S húmedo, en particular de daño por HIC, mediante el ensayo de Ultrasonido Phased Array y TFM (Total Focusing Method) y posterior comprobación a través de microscopía y macroscopía.

Introducción

La refinería La Plata cuenta con plantas de destilación atmosférica, destilación al vacío, craqueo catalítico, craqueo térmico, hidrotratamientos y unidades de recuperación de azufre. Algunas de estas plantas fueron inauguradas en la década de 1950 teniendo actualmente activos con más de 70 años en servicio.

En 2019 se comienza a gestionar los activos estáticos mediante metodología Inspección Basada en Riesgo por sus siglas en inglés RBI (Risk-Based Inspection) que consiste básicamente en priorizar las inspecciones de los equipos estáticos en función del riesgo. Este riesgo es el producto de la probabilidad de pérdida de contención debido a los mecanismos de daño que son susceptibles cada equipo y la consecuencia que esta pérdida de contención pueda generar (que pueden ser económicos, ambientales, de seguridad, etc)

Para poder implementar un programa de RBI es necesario primero realizar los lazos de corrosión de una planta para poder conocer los mecanismos de daño a los que pueden ser susceptibles cada uno de los equipos. Para esto es necesario contar con datos de diseño de los equipos, datos de procesos y concentraciones de contaminantes con los que el ingeniero de corrosión crea los lazos o actualiza en caso de existir. Posteriormente se realizan los análisis RBI donde se necesita evaluar por un lado la susceptibilidad de cada mecanismo de daño de cada equipo y, en base a esto, calcularle una probabilidad de falla y por otro lado la consecuencia ante un evento de pérdida de contención por acción de estos mecanismos.

La salida principal de los RBI son el tipo, alcance y frecuencia de las inspecciones que hay que realizarle al equipo para poder reducirle el riesgo.

Uno de los mayores inconvenientes que atravesamos durante la implementación del programa RBI fueron las inspecciones del mecanismo de H₂S húmedo mediante UTPA

Este trabajo aborda las experiencias y lecciones aprendidas en la detección y caracterización del daño por H₂S húmedo (en particular daño por HIC) durante la implementación del programa RBI.

Mecanismos de daño del H₂S húmedo

De acuerdo con API 571, el mecanismo de H₂S húmedo abarca cuatro tipos de daño que resultan en fisuración o ampollado:

Fisuración por hidrógeno en ambiente de H₂S húmedo (SSC por sus siglas en inglés Sulphide Stress Cracking): SSC es un mecanismo por el cual ocurre la fisuración de un metal susceptible por la combinación de la acción de una tensión aplicada (pueden ser tensiones residuales en una soldadura) en presencia de agua y H₂S. la fisuración es resultado de la absorción de hidrógeno atómico que se produce en la superficie metálica por el proceso de corrosión.

Este fenómeno ocurre en aceros de alta resistencia (alta dureza) pero puede iniciar en zonas muy localizadas como la zona afectada por el calor (ZAC) de una soldadura.

Ampollado por hidrógeno: es la formación de abultamientos principalmente en la superficie interna de recipientes a presión. El ampollado es producido por la acumulación de hidrógeno producido en la superficie del acero como resultado de reacciones de corrosión. El azufre actúa dificultando la combinación de átomos de hidrógeno en moléculas de gas hidrógeno (H₂), permitiéndole la difusión en el interior del acero. Estos átomos de hidrógeno que difunden en el acero se acumulan en discontinuidades como inclusiones o laminaciones, donde luego se combinan para formar gas H₂, porque no hay veneno de recombinación dentro del acero para inhibir la reacción. Estas moléculas de gas hidrógeno se encuentran atrapadas ya que son muy grandes para difundir en el acero, por lo que se empiezan a acumular y a generar presión produciendo una deformación plástica localizada formando una ampolla.

Fisuración inducida por hidrógeno (HIC, Hydrogen-Induced Cracking): la causa de esta fisuración es la misma que el ampollado, la difusión de átomos de hidrógeno en el interior del acero como resultado de la corrosión. Sin embargo, en vez de formar abultamientos, se forma un agrietamiento interno paralelo a la superficie. Nuevamente es la acumulación de presión resultante de la combinación de átomos de hidrógeno que causa este agrietamiento en el interior de la pared del recipiente. Cuando estas fisuras se encuentran en distintos planos y se interconectan el mecanismo se lo conoce como “Stepwise Cracking”.

Fisuración inducida por hidrógeno inducida en dirección de las tensiones (SOHIC, Stress-orientes Hydrogen-Induced Cracking): es el resultado de una serie de HIC apilados uno encima del otro. En zonas de altas tensiones (aplicadas o residuales) el HIC apilado se conectará y creará una fisura perpendicular a la superficie. Generalmente ocurre en el metal base adyacente a ZAC de soldaduras, siendo las tensiones residuales de la soldadura es el factor más común de SOHIC.

Análisis RBI y plan de inspección de equipos que presentan daño por H₂S húmedo

Siguiendo las instrucciones de API 581 se determinaron las severidades de los fluidos y la susceptibilidad de los equipos al mecanismo de H₂S húmedo en particular a daño por HIC.

Luego se realizó el análisis RBI y se modificaron los planes de inspección específicamente para este mecanismo de daño.

La mayoría de los equipos tienen más de 50 años de antigüedad contruidos con aceros con poco/nulo control de impurezas y fabricados sin tratamiento térmico post soldadura (PWHT, por

sus siglas en ingles Post Weld Heat Treatment). Este y otros factores como la concentración de H₂S o pH del agua fueron analizados para determinar la susceptibilidad.

Posteriormente se realizaron los análisis RBI de estos equipos y se generaron los nuevos planes de inspección de los equipos. En la Tabla 1 se muestran las efectividades de inspección recomendadas por API 581 para el mecanismo de HIC/SOHIC donde se observa que para las inspecciones más efectivas el método utilizado es el de Scan-C en el metal base.

Tabla 1. Efectividades de inspección para HIC/SOHIC según API 581.

Inspection Category	Inspection Effectiveness Category	Intrusive Inspection Example ^{a, b, c}	Non-intrusive Inspection Example ^{a, b, c}
A	Highly Effective	For the total surface area: — >95 % A or C scan with straight beam — Followed by TOFD/shear wave — 100 % visual	For the total surface area: — SOHIC: — >90 % C scan of the base metal using advanced UT — For the weld and HAZ— 100 % shear wave and TOFD AND — HIC: Two 1-ft ² areas, C scan of the base metal using advanced UT on each plate and the heads
B	Usually Effective	For the total surface area: — >75 % A or C scan with straight beam — Followed by TOFD/shear wave — 100 % visual	For the total surface area: — >65 % C scan of the base metal using advanced UT AND — HIC: Two 0.5-ft ² areas, C scan of the base metal using advanced UT on each plate and the heads
C	Fairly Effective	For the total surface area: — >35 % A or C scan with straight beam — Followed by TOFD/shear wave — 100 % visual OR — >50 % WFMT/ACFM — UT follow-up of indications — 100 % visual of total surface area	For the total surface area: — >35 % C scan of the base metal using advanced UT AND — HIC: One 1-ft ² area, C scan of the base metal using advanced UT on each plate and the heads

La técnica de ensayo no destructivo utilizada en Refinería La Plata para la detección de daño por HIC es Ultrasonido por Arreglo de Fases (UTPA por sus siglas en inglés), donde un transductor emite pulsos ultrasónicos y analiza la señal transmitida para inspeccionar el componente. Y en caso de encontrar indicaciones, se complementa con un ensayo con TFM, donde se utilizan todos los elementos del transductor para primero emitir y luego recibir la señal, generando una matriz de A-Scan que luego son convertidos en la imagen de TFM a través de un algoritmo.

Existen varios formatos para recopilar y mostrar datos de un ensayo de UTPA como son Scan-A, Scan B y Scan-C.

- **Scan-A:** es la representación más básica de los datos, provenientes de la forma de la onda del ultrasonido, con un diseño de pantalla de forma de onda, en donde la amplitud del eco y el tiempo de tránsito son trazados en una cuadrícula simple con el eje vertical que representa la amplitud, y el eje horizontal, el tiempo.
- **Scan-B:** es una combinación de Scan-A en tres dimensiones, donde la amplitud del Scan-A se ve en una escala de colores. De esta forma se genera una vista “de frente” al palpador en el sentido del avance del escaneo.
- **Scan-C:** es una de las formas más eficaces para visualizar los resultados de un ensayo de UTPA donde se utiliza una proyección de los datos de ultrasonido en una vista en planta del componente que se está ensayando para crear una imagen. Es especialmente útil para

poder determinar la distribución y alcance del daño, el tamaño y profundidad de las indicaciones. En la imagen 1 se puede observar una representación de este tipo de mapeo, donde los ejes X e Y indican las dimensiones/coordenadas de la zona ensayada.

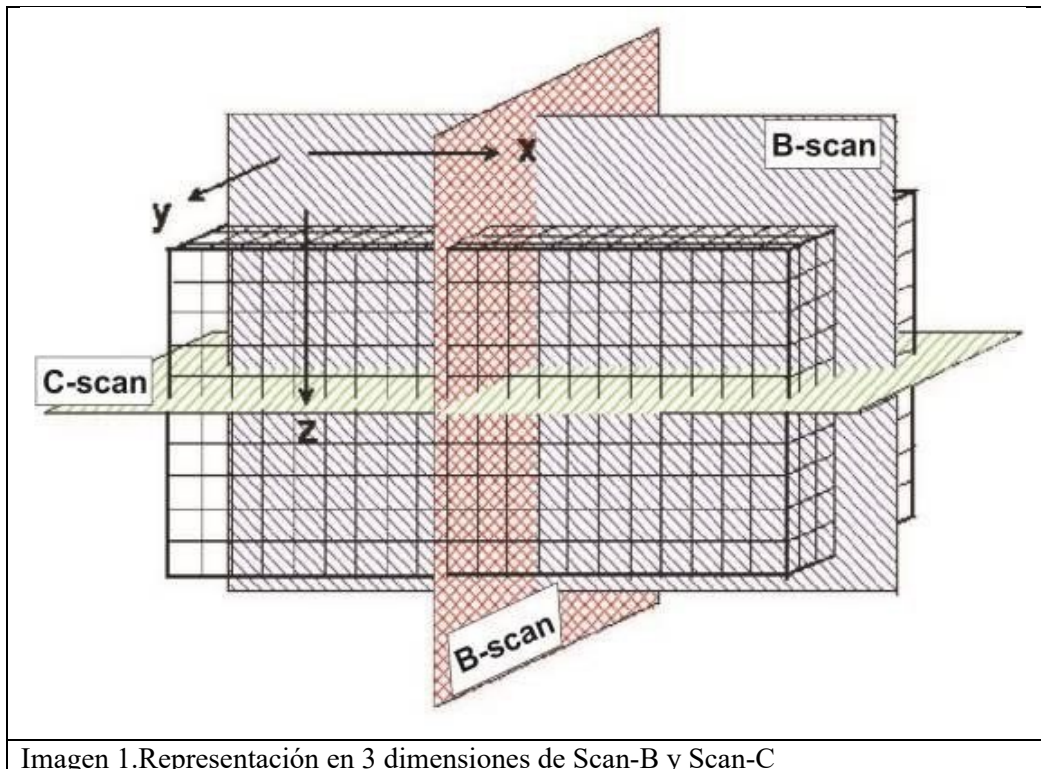


Imagen 1. Representación en 3 dimensiones de Scan-B y Scan-C

En la imagen 2 se muestra un ejemplo de cómo se visualiza un mapeo con Scan-A, Scan-B y Scan-C. Para el Scan-C se estableció una paleta de colores donde el color verde corresponde al espesor del componente ensayado, mientras que los demás colores de la paleta corresponden a zonas donde la señal rebota antes del espesor del componente, es decir, no existe un eco adicional al eco de fondo. El color negro corresponde a zonas donde no se tiene señal, por ejemplo por el mal contacto del transductor por la geometría de los refuerzos de soldadura.

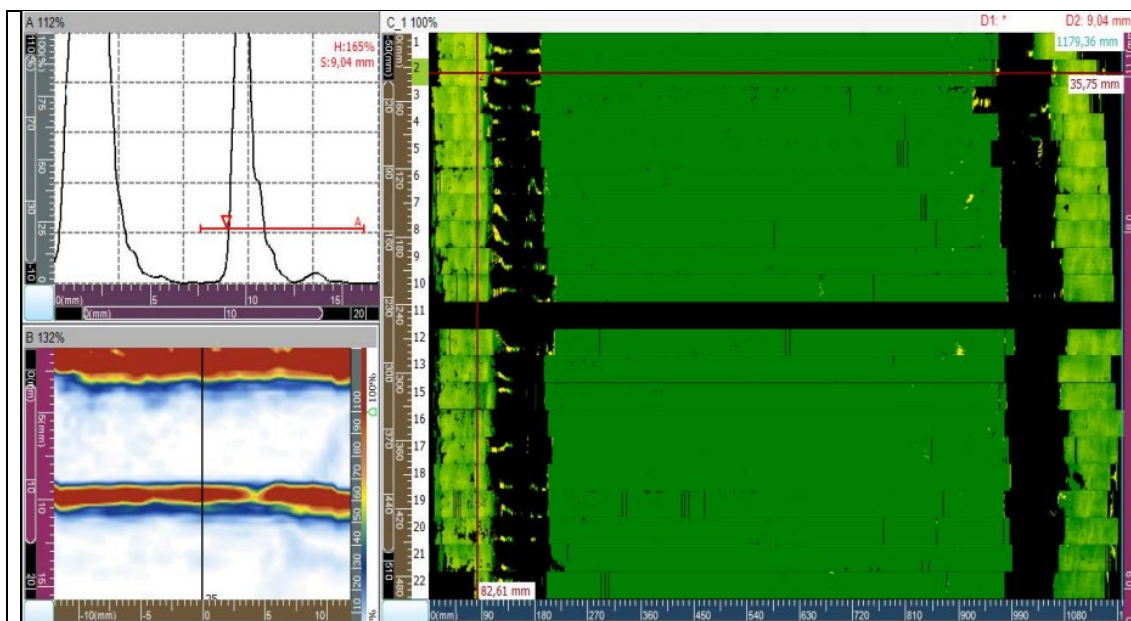


Imagen 2. Ejemplo de visualización de ensayo de UTPA. La imagen superior izquierda corresponde a Scan-A, la inferior izquierda a Scan-B y la derecha a Scan-C.

Metodología empleada para comprobar presencia de daño

La única forma de comprobar de manera 100% efectiva si las indicaciones encontradas en los ensayos de UTPA corresponden a daño por HIC o inclusiones no metálicas provenientes del proceso siderúrgico, es realizando un corte transversal a las probetas y observándolas mediante macroscopía/microscopía.

En todos los casos presentados se realizó ensayo de UTPA encontrándose indicaciones en el espesor de la chapa y se realizó la extracción de una probeta, a la que se le realizó nuevamente el ensayo de UTPA para poder seleccionar las zonas a cortar.

Los criterios para seleccionar la zona con indicaciones a cortar fueron los siguientes:

- La indicación de mayor extensión, es decir la que más área cubre en la pantalla de Scan-C.
- La indicación con mayor amplitud o reflexión de la onda ultrasónica. Esto significa que cuanto más energía de la onda “rebota” en la zona de la indicación, se puede relacionar a una mayor separación en la matriz metálica.

Una vez que se selecciona la indicación más relevante se marca en la probeta y se realiza el corte para poder observar el espesor. Posteriormente se realiza la preparación de la superficie para poder observar mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy). Esta preparación de superficie consiste en lijar la superficie en sucesivas etapas y con lijas cada vez de menor tamaño de grano para obtener una superficie lo más plana posible. Por último, se realiza el pulido con paño para terminar de eliminar imperfecciones y tener una superficie plana.

En algunas de las probetas se realizó un posterior ataque químico para poder revelar la metalografía. Este paso no es estrictamente necesario ya que el daño por HIC es posible verlo sin revelar la microestructura.

Resultados y comparación con ensayo de UTPA

Se analizaron 5 equipos ubicados en 3 diferentes unidades:

- Acumulador de cabeza de torre fraccionadora

La función de este acumulador es recibir la corriente de tope de una torre fraccionadora (perteneciente a la unidad de destilación atmosférica) principalmente gases livianos, agua y H_2S . En la imagen 3 se presentan los resultados del ensayo de UTPA, donde se puede observar en la pantalla de Scan-C un fondo verde que corresponde al espesor del equipo y “manchas” de color amarillo y naranja que son zonas donde las ondas ultrasónicas “rebotan” antes de llegar a la pared interna del equipo.

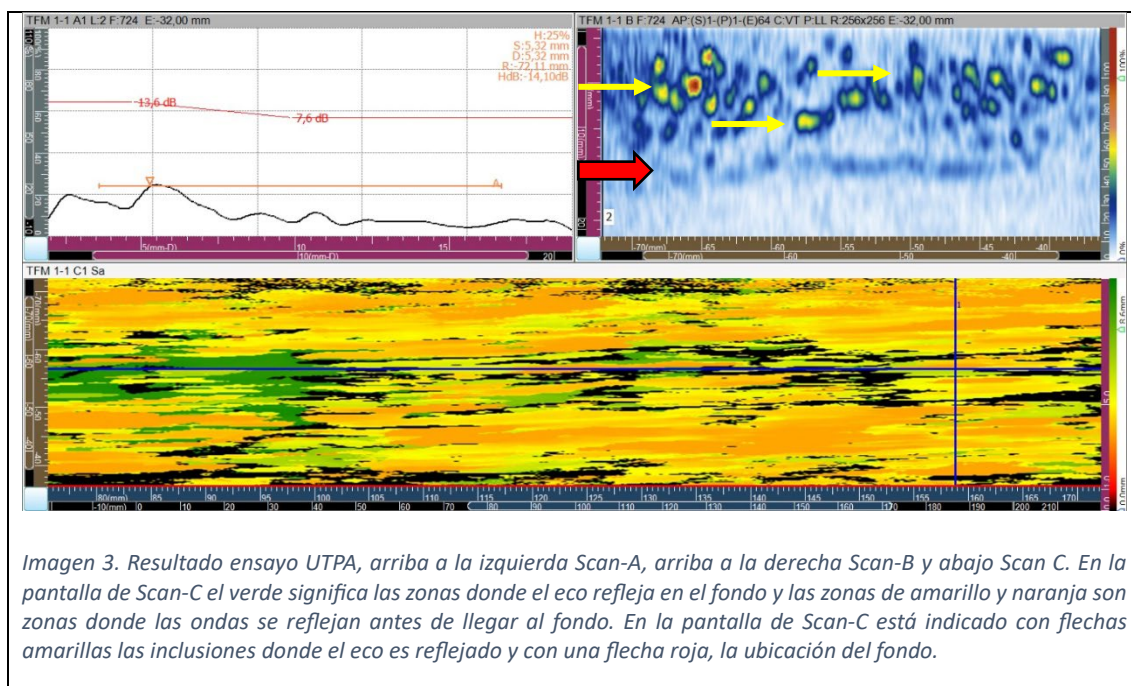
En la pantalla de Scan-B está indicado con una flecha roja el espesor de la chapa y se observa que no está bien definido, como algo continuo, sino que por partes no existe este eco de fondo. Esto es debido a que toda la energía de la onda es reflejada por defectos internos.

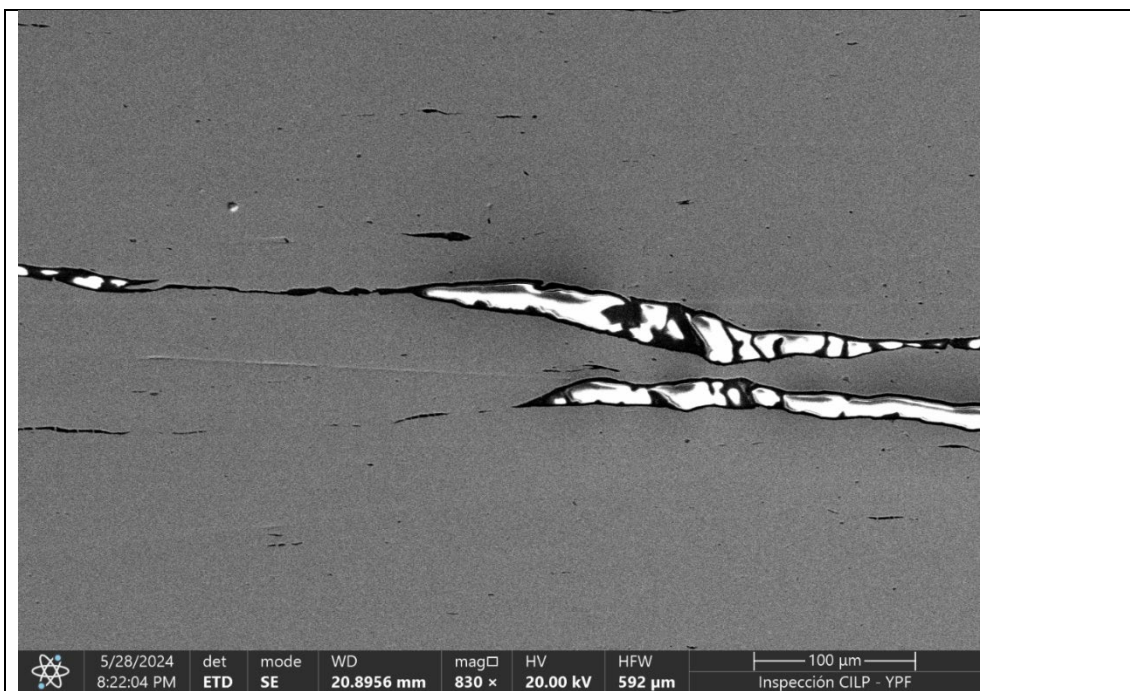
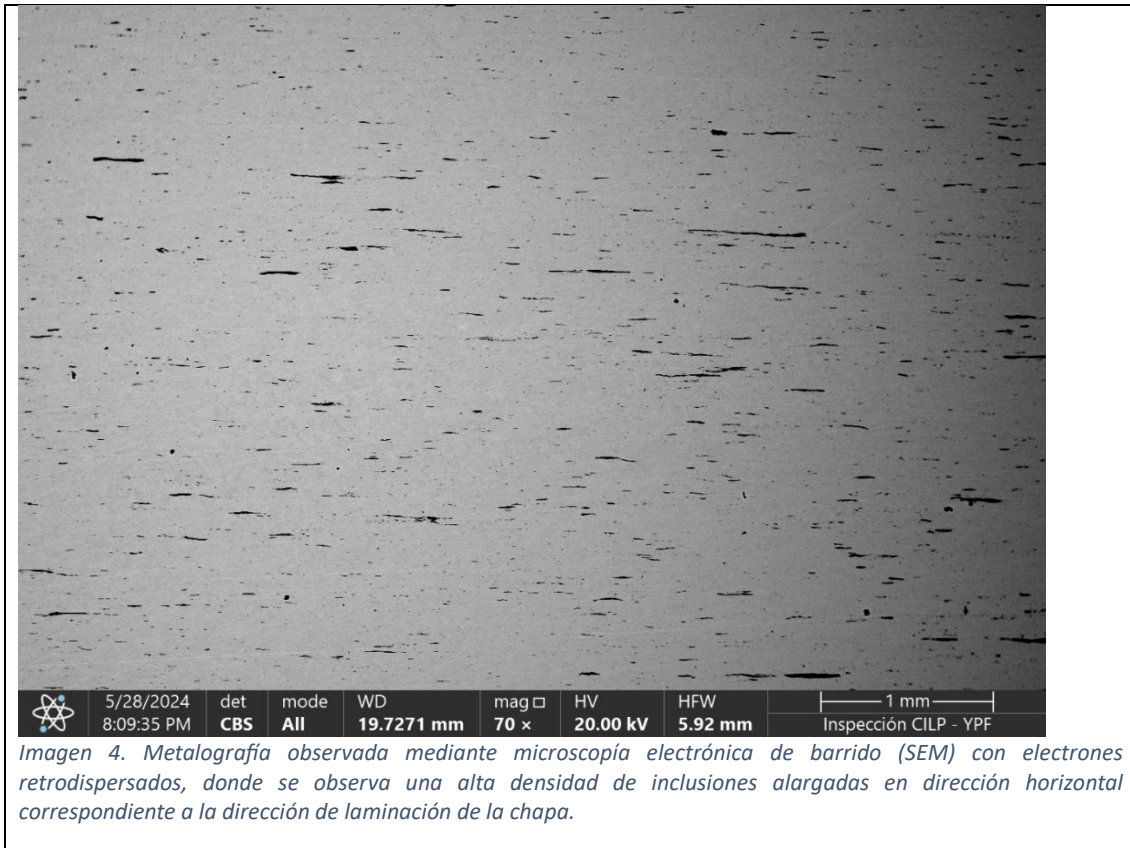
Cuando se realiza la metalografía de la probeta, se observa una alta densidad de inclusiones no metálicas como se observa en la imagen 4, que son las causantes de que la onda se refleje y no llegue a la superficie interna.

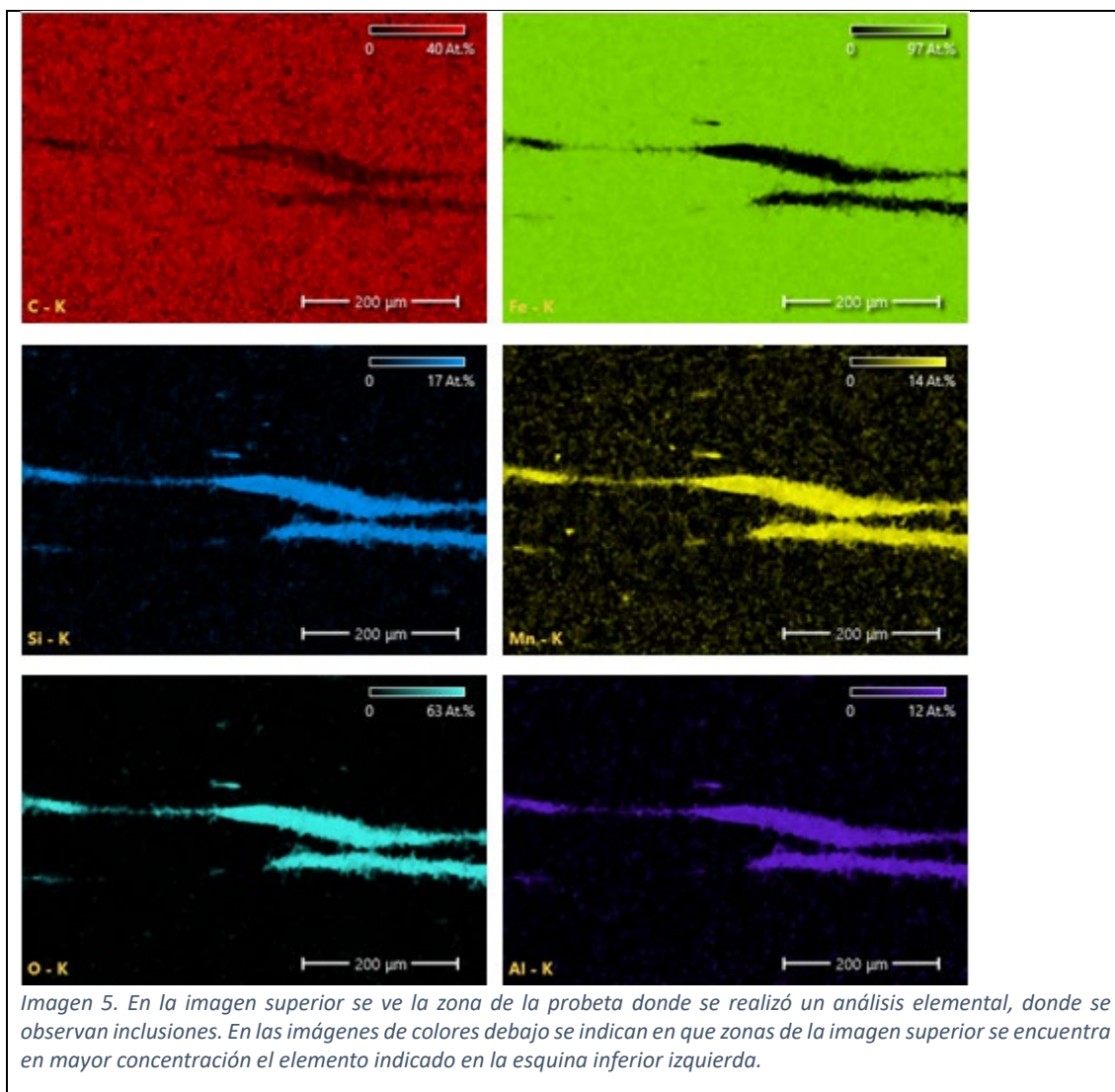
Al realizarle un análisis químico a estas inclusiones se observa la presencia de aluminio, silicio y manganeso en el interior de estas inclusiones, como se observa en la imagen 5. Se puede observar el resultado de la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS), donde en la imagen superior se ve la inclusión y en las imágenes siguientes en que zona se encuentran en mayor concentración los elementos indicados.

Estos elementos tienen origen en el proceso de fabricación del acero, donde no hubo un buen control de inclusiones. Esto muy probablemente sea por la fecha de fabricación de los aceros donde no se contaba con tecnología de metalurgia de cuchara.

También se puede observar que las inclusiones están rodeadas de acero, es decir que en principio no se observa acumulación de hidrógeno en la periferia de las inclusiones que generen una descohesión con la matriz metálica.







- Enfriador de cabeza de torre fraccionadora

Este intercambiador tiene la función de enfriar y condensar los gases de cabeza de una torre fraccionadora, que junto a estos gases condensa agua y H_2S .

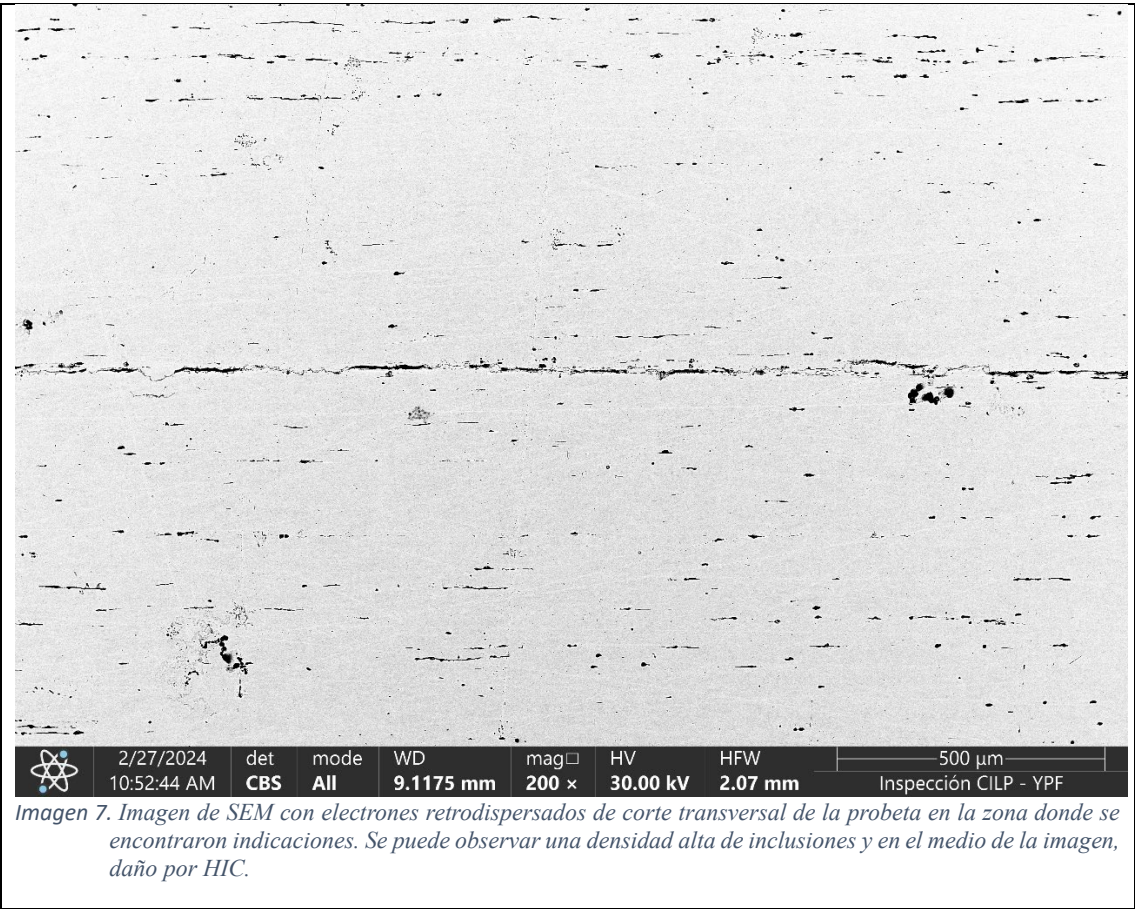
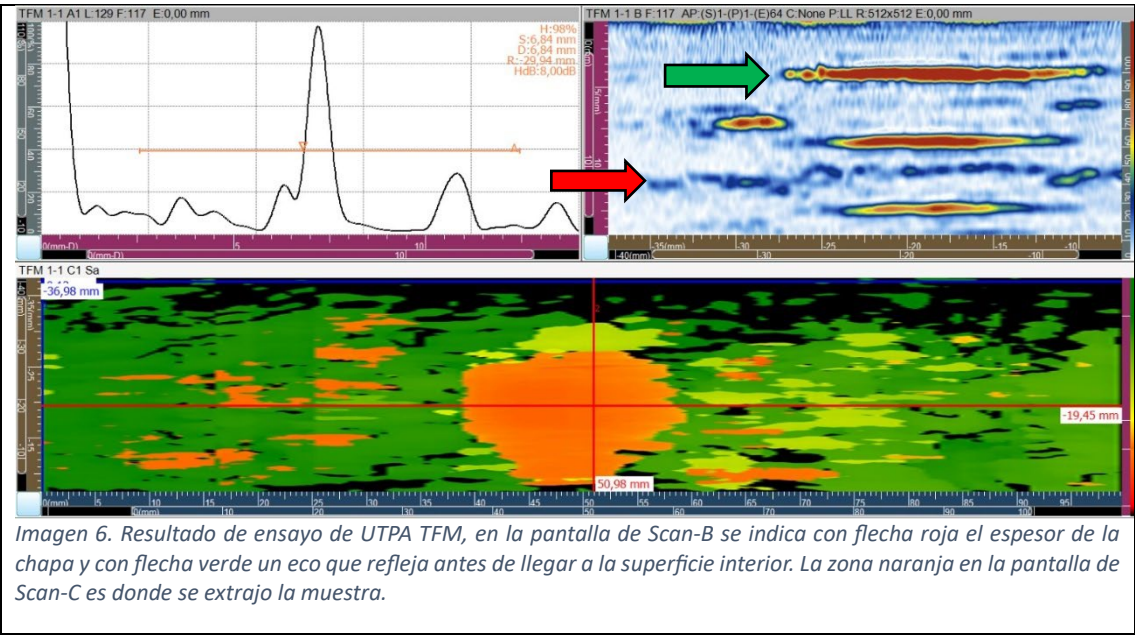
En la imagen 6 se puede observar el resultado de ensayo de UTPA TFM, en la pantalla de Scan-C, un fondo verde que corresponde al espesor del equipo y “manchas” de color amarillo y naranja. La zona naranja fue la zona de la que se extrajo y se preparó la probeta que se observa en la imagen 7.

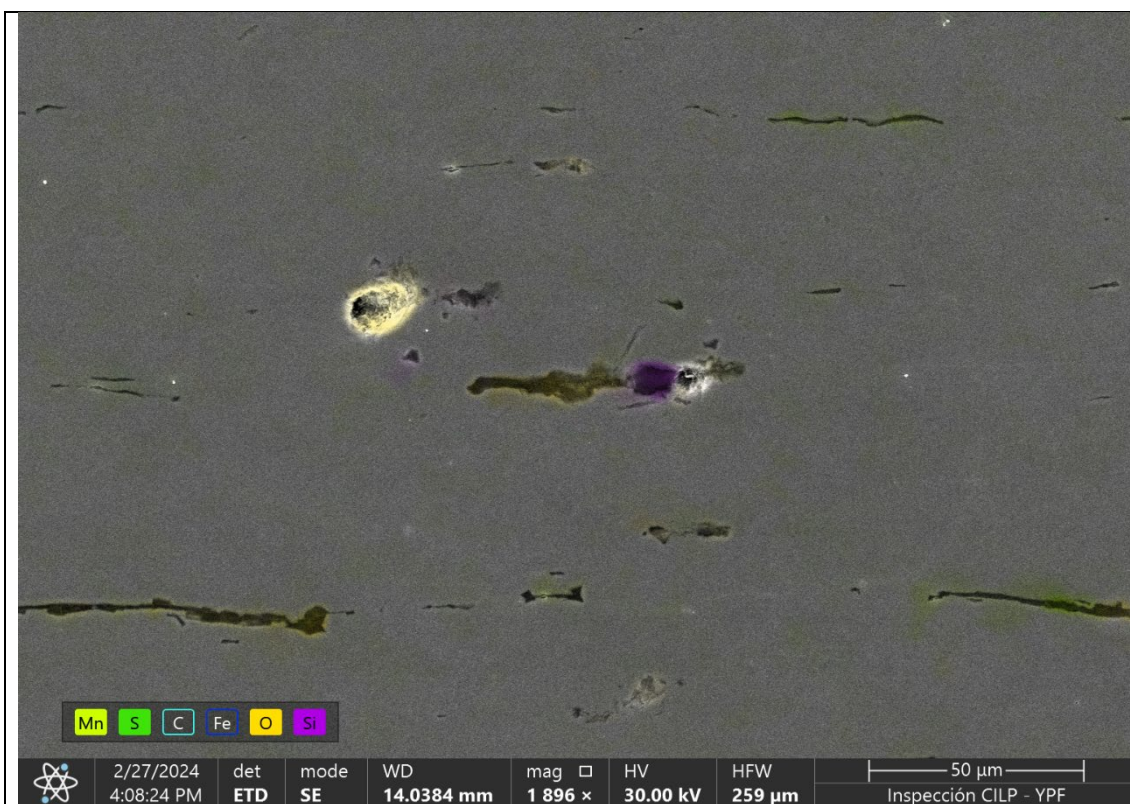
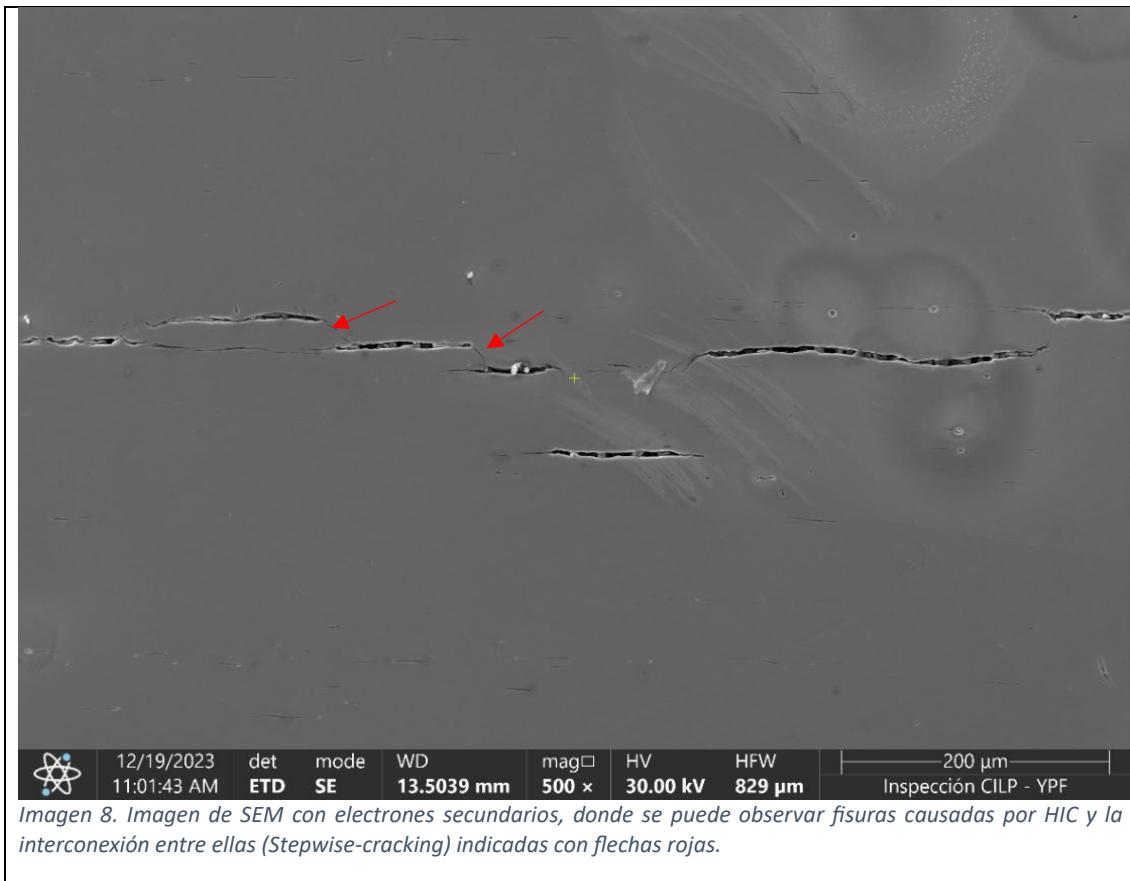
En la pantalla de Scan-B está indicado con una flecha roja el espesor de la chapa y se observa muy tenue. Con flecha verde se indica a que altura del espesor se refleja el primer eco.

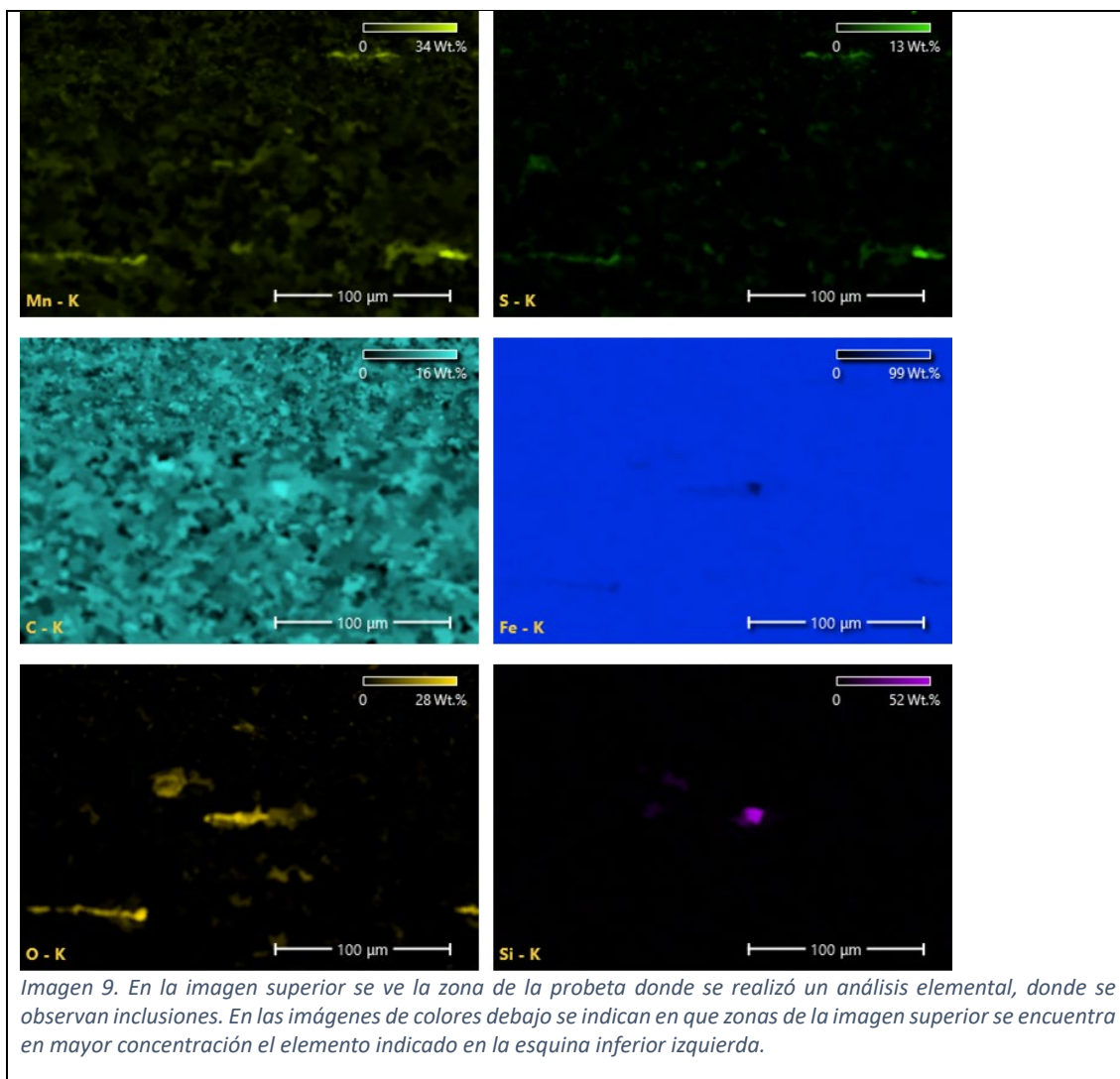
Cuando se realiza la metalografía de la probeta, se observa una alta densidad de inclusiones no metálicas como se observa en la imagen 7 y una fisura (ubicada en la mitad de la imagen) a una altura del espesor que coincide con la altura del Scan-B (4 mm de la superficie).

Cuando aumentamos la magnificación en la zona de la fisura (imagen 8) se puede observar claramente que corresponde a daño por HIC, donde se observan fisuras a distintas alturas y algunas interconectadas entre ellas, Stepwise-Cracking, indicadas con flechas rojas.

En la imagen 9 se observa una de las fisuras por HIC a la que se le realizó un análisis químico elemental mediante espectroscopia de energía dispersiva y se ve que hay partículas de óxido de silicio (color violeta) e inclusiones de MnS.







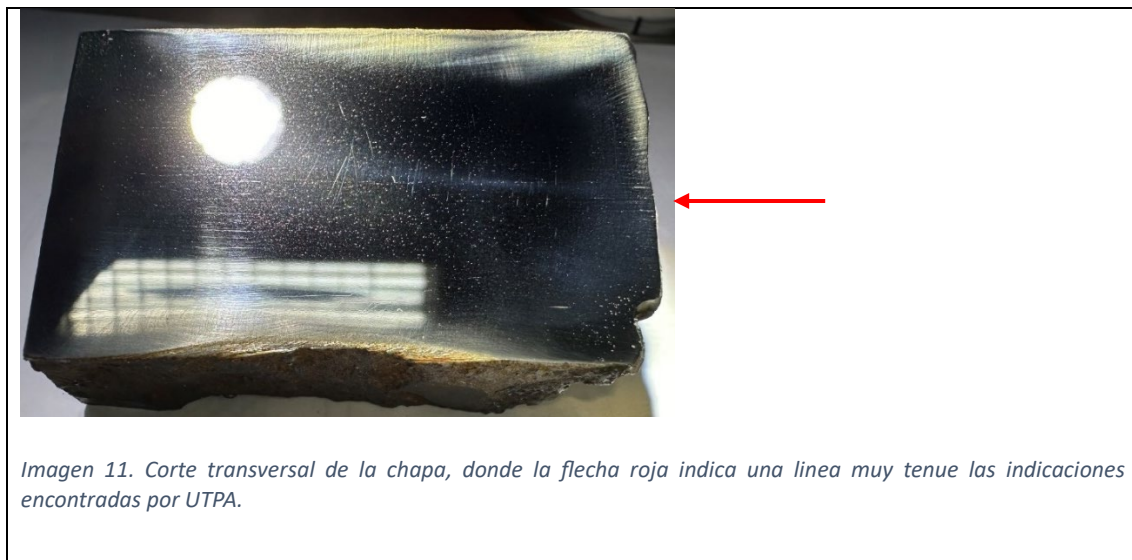
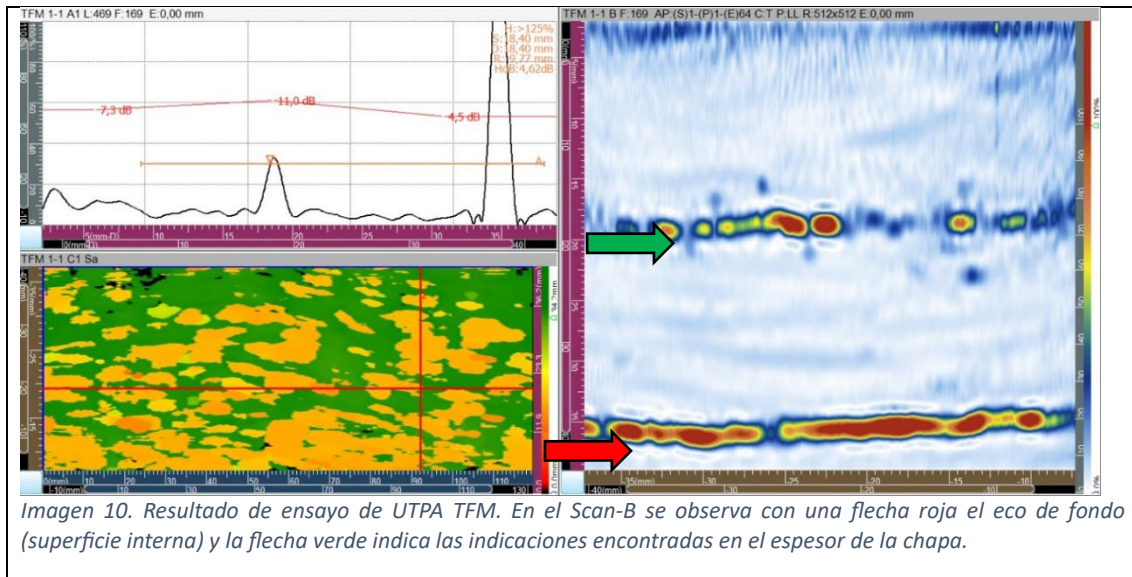
- Esfera de propano-butano

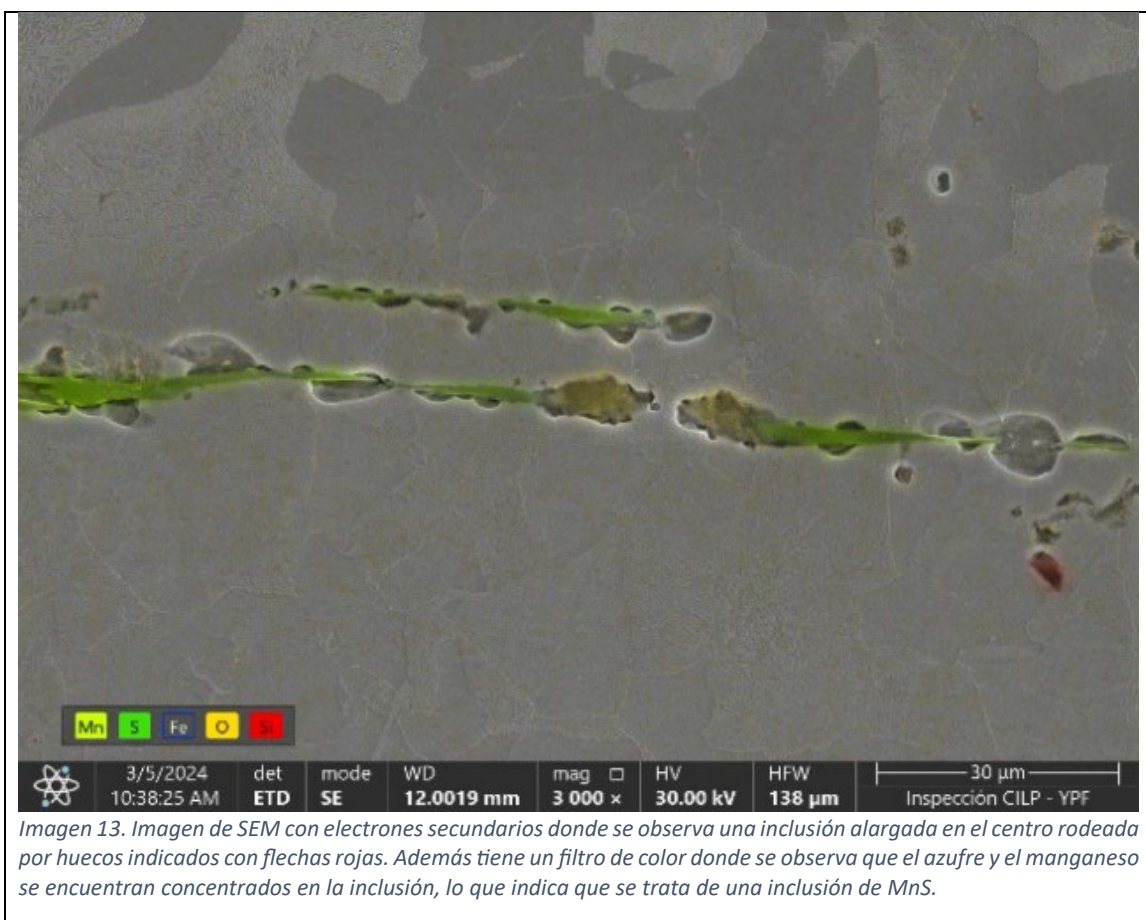
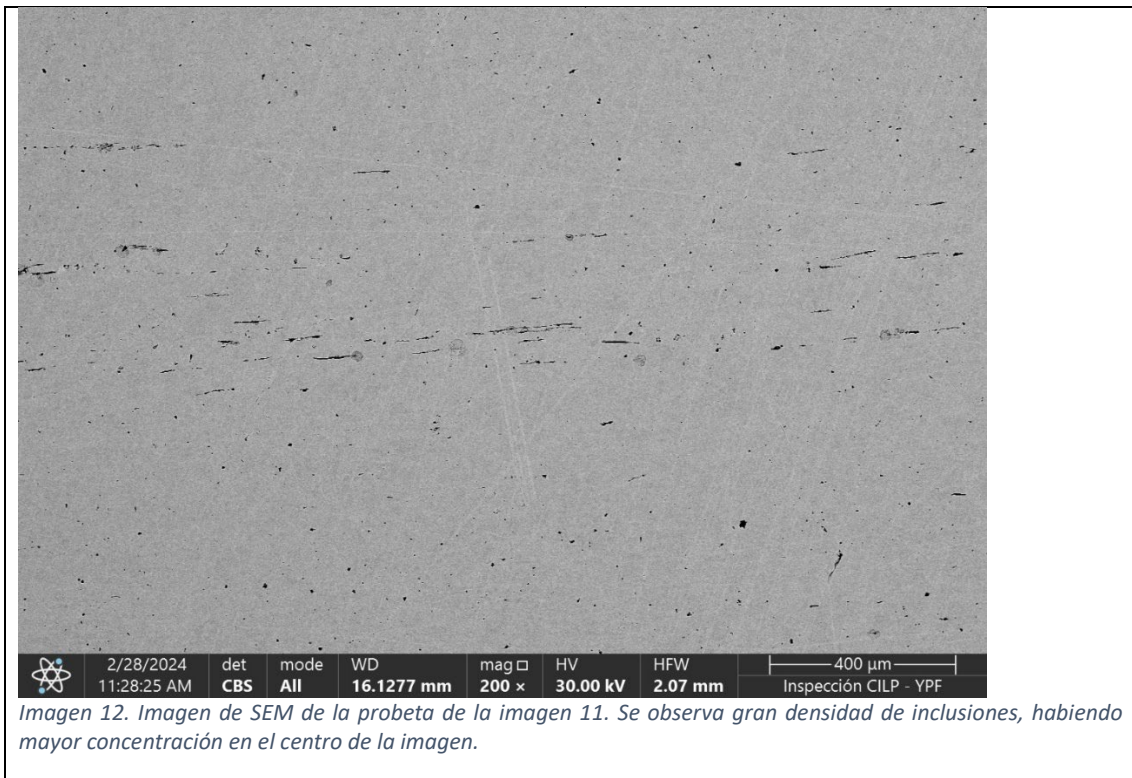
Esta esfera es utilizada para contener gases de propano y butano provenientes de la unidad de craqueo catalítico.

En la imagen 10 se puede observar, en la pantalla de Scan-C, un fondo verde que corresponde al espesor del equipo y “manchas” de color amarillo. En la pantalla de Scan-B se observa con una flecha roja el fondo y con una flecha verde indicaciones aproximadamente en la mitad del espesor.

La zona donde cruzan las dos líneas rojas en la pantalla de Scan-C es donde se realizó el corte para realizar la metalografía. En la imagen 11 se observa el corte y el espesor de la chapa (30 mm aproximadamente) e indicado con una flecha roja una pequeña línea que corresponde a la indicación encontrada con UTPA.

Al observar esta indicación en el SEM, se encuentra principalmente inclusiones no metálicas concentradas como se muestra en la imagen 12. En la imagen 13 se observan dos inclusiones con mayor magnificación, con huecos alrededor de estas indicados con flecha verde, signo de que se generó daño por HIC pero que no acumuló suficiente presión de H₂ para unir todos estos huecos y generar una fisura.





- Acumulador de cabeza torre fraccionadora

Este acumulador contiene la corriente de cabeza de la torre fraccionadora perteneciente a la unidad de craqueo catalítico.

En la pantalla de Scan-C de la imagen 14, se observa un fondo verde que corresponde al espesor del equipo y gran cantidad de “manchas” en distintos tonos de amarillo, naranja y rojo de un tamaño relativamente menor a los anteriores. En la pantalla de Scan-B se observa con una flecha roja el fondo y con una flecha verde indicaciones distribuidas a lo largo del espesor.

Se extrajo una muestra de la chapa para realizar una metalografía y se observan inclusiones alineadas a varias alturas del espesor (imagen 15). A mayores magnificaciones se puede observar que estas inclusiones estan compuestas por dos tipos de compuestos: uno mas duro que conserva la forma original (óxido de aluminio) rodeado de una inclusión no tan dura compuestas por silicio y manganeso que se logró deformar durante la laminación de la chapa (imagen 16).

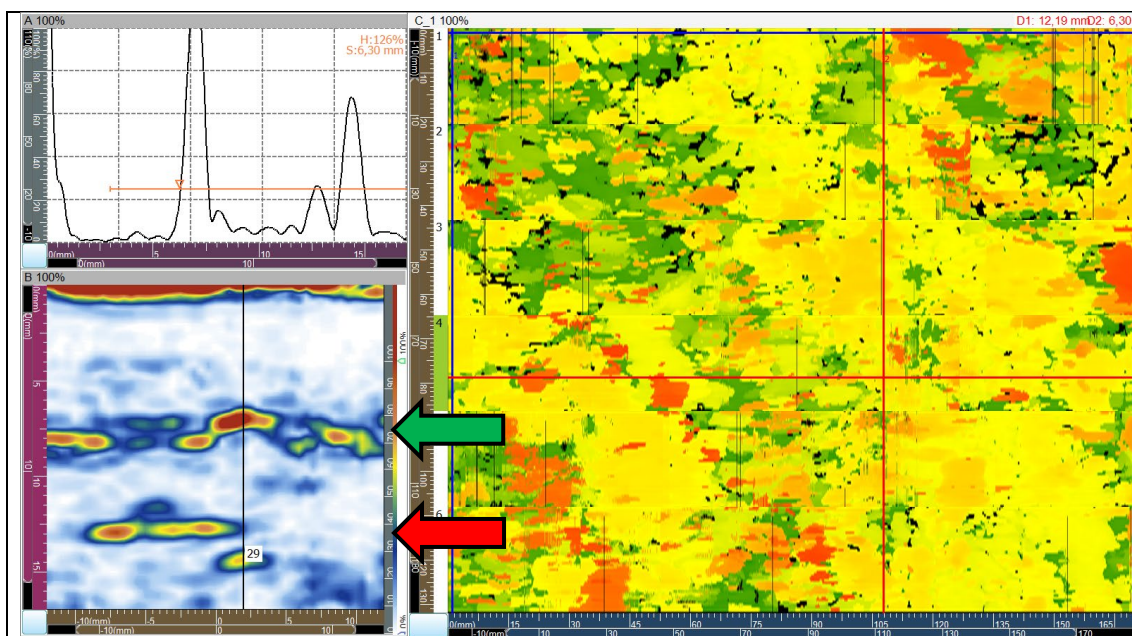
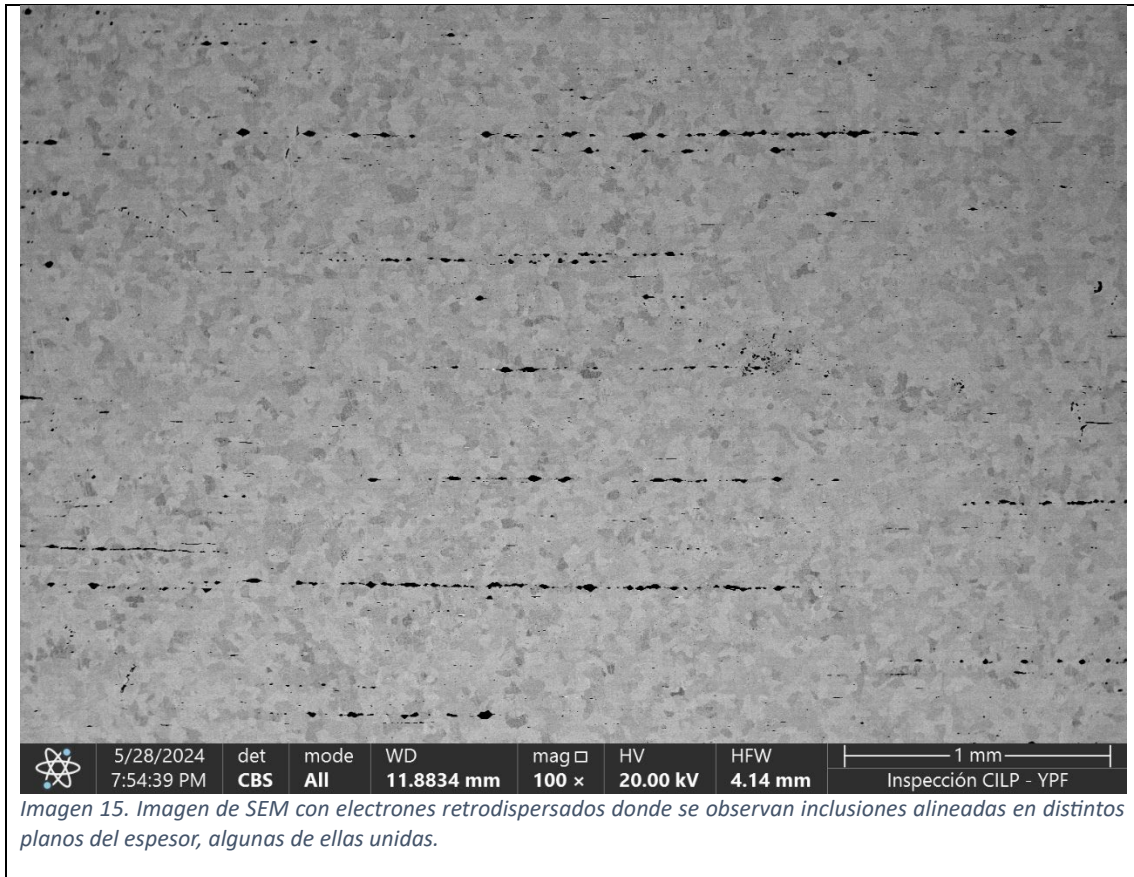
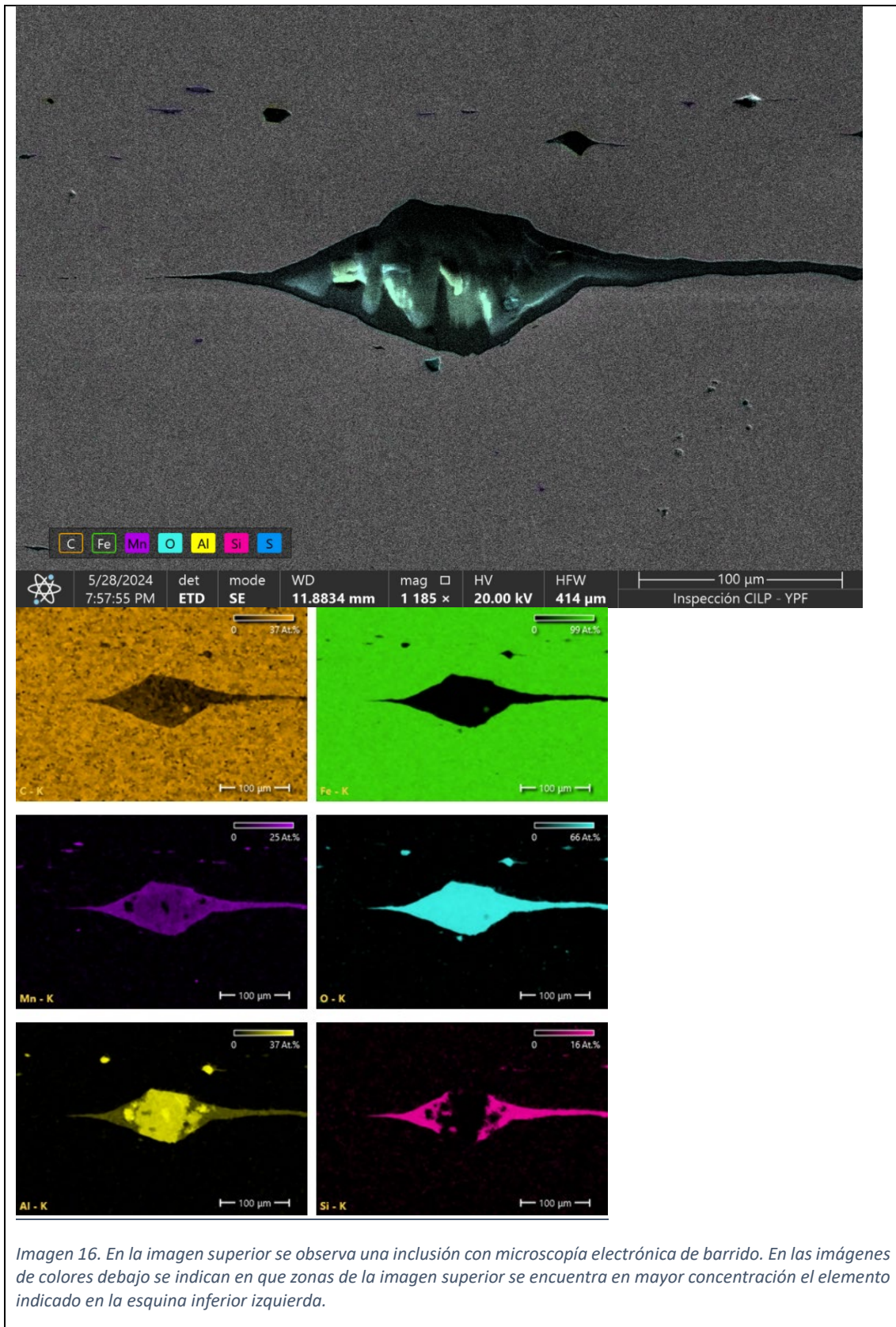


Imagen 14. Resultados del ensayo de UTPA; en la imagen de abajo a la izquierda se observa la pantalla de Scan-B donde se indica con una flecha roja el eco de fondo y con una flecha verde indicaciones en el interior de la chapa. En la pantalla de Scan-C (derecha) se observa el fondo de color verde y muchas indicaciones a distintas alturas que se visualiza como distintos tonos de amarillo y naranja





- Intercambiador de nafta-stripper C-460

Este equipo opera con nafta de la torre stripper de la unidad de craqueo catalítico.

En la pantalla de Scan-C de la imagen 17, se observa un fondo verde que corresponde al espesor del equipo y “manchas” de color naranja y amarillo. Se puede notar que el tamaño de estas indicaciones es relativamente mayor. En la pantalla de Scan-B se observa con una flecha roja el fondo y con una flecha verde las indicaciones a 6mm de la superficie.

Se extrajo una muestra de la chapa para realizar una metalografía (imágenes 18 y 19) y se observó daño por HIC en estado bastante avanzado con fisuras mayoritariamente interconectadas (Stepwise cracking).

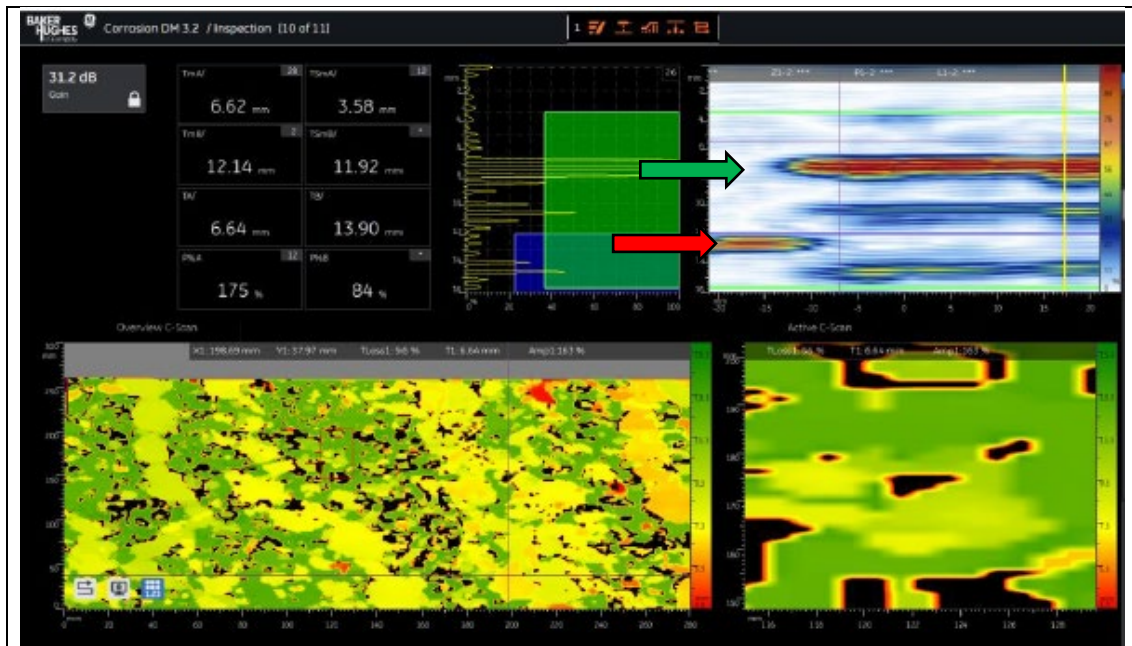
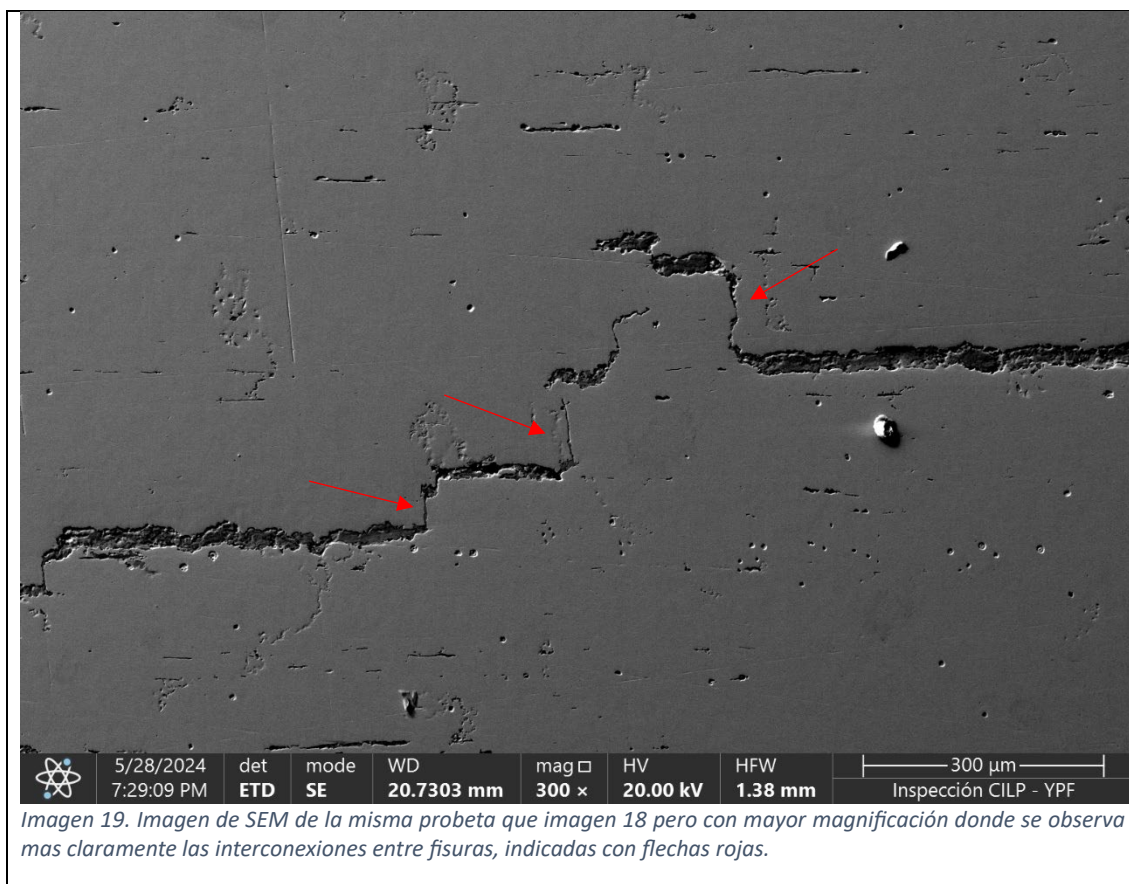
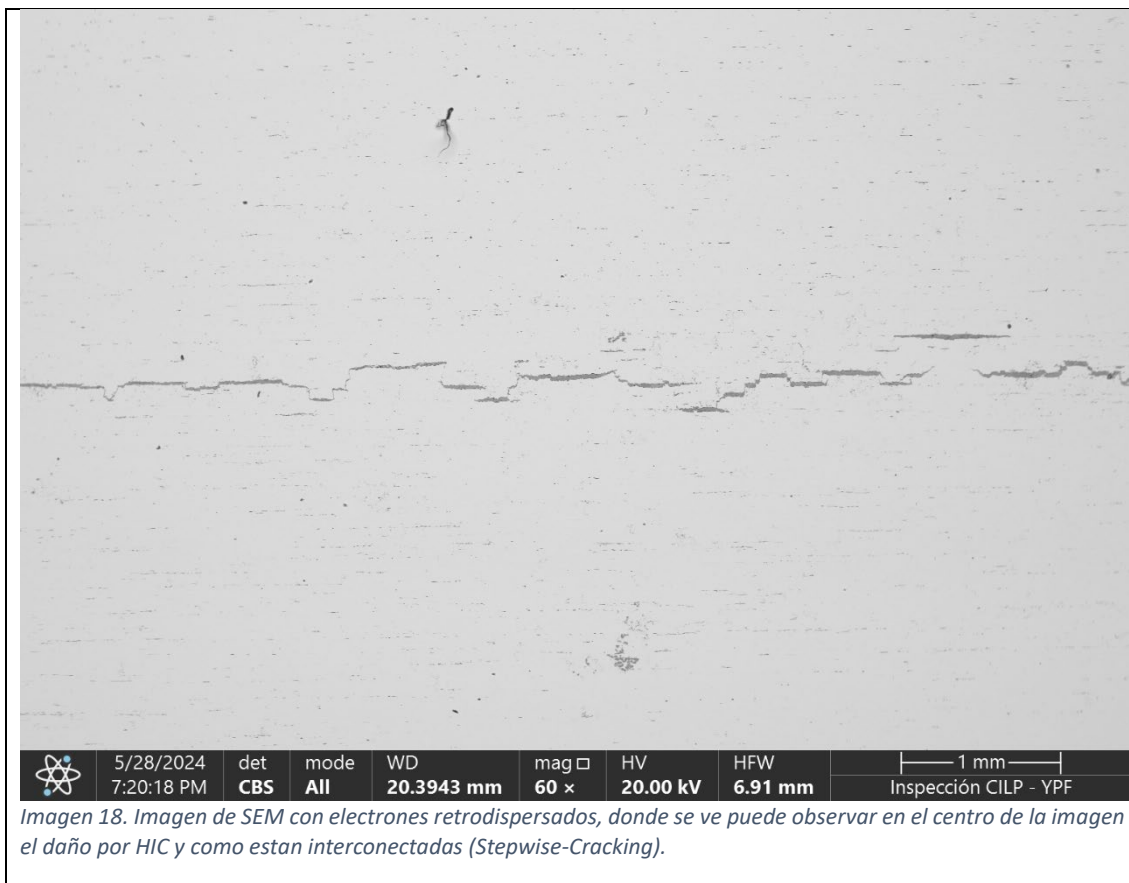


Imagen 17. Resultado de ensayo de UTPA, en la pantalla de Scan-B se indica con flecha roja el espesor de la chapa y con flecha verde un eco que refleja antes de llegar a la superficie interior. En la imagen inferior izquierda se observa el fondo de color verde y en amarillo las zonas del escaneo donde se encontraron indicaciones.



Conclusiones

La implementación de un programa de RBI basado en las prácticas recomendadas de API en combinación con inspecciones utilizando técnicas avanzadas de UTPA para la detección del mecanismo de daño de H₂S húmedo, ha sido fundamental para garantizar la integridad mecánica de los activos.

Las experiencias adquiridas han contribuido significativamente al entendimiento del mecanismo de daño y a su detección y caracterización. Esto, a su vez, ha permitido tomar decisiones más acertadas para reducir el riesgo en cada equipo.

Al analizar los resultados de los ensayos de UTPA en comparación con las observaciones realizadas mediante microscopía, se han identificado patrones importantes:

Reducción en el eco de fondo: Cuando se observa menos eco de fondo en los ensayos, esto sugiere que la onda se está reflejando antes, lo que podría indicar la existencia de una separación en el material.

Concentración del daño: El daño se encuentra en un estado más avanzado cuando las indicaciones no están distribuidas uniformemente, sino que se concentran en una franja específica del espesor del material.

Mejora con UTPA TFM: La técnica de UTPA TFM ha demostrado ser especialmente útil para caracterizar este mecanismo de daño.

En resumen, la combinación de RBI y técnicas avanzadas de inspección ha fortalecido la gestión de la integridad de los activos y ha proporcionado valiosa información para la toma de decisiones.

Bibliografía

API 571, Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry.

API 581, Risk-Based Inspection Methodology

Título y lugar de estudio:

Ingeniero en Materiales, Universidad Nacional de La Plata.

Trayectoria:

5 años de experiencia en Oil & Gas en activos estáticos.

Cargo actual en la empresa:

Ingeniero Integridad Mecánica