

FORUM IBP

DETERIORAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

Norma API RP 941 – Falhas Recentes e suas
Consequências no Projeto, Montagem e Inspeção em
Serviço de Equipamentos de Processo

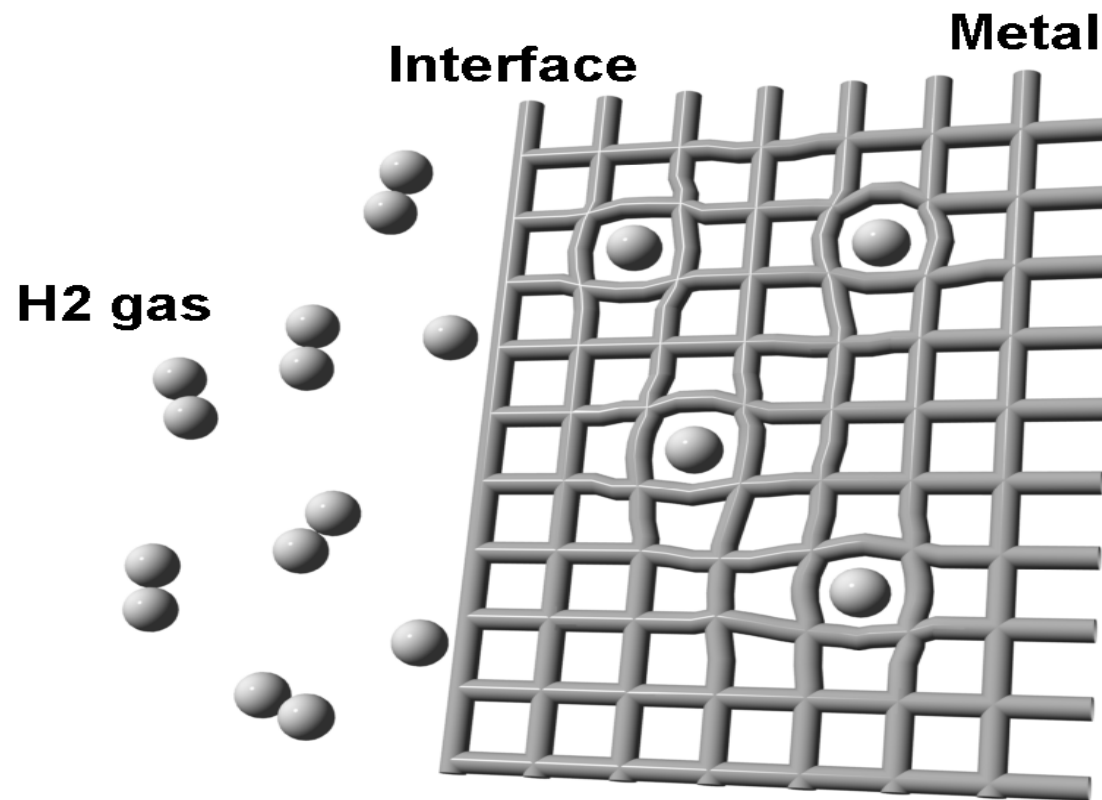
Carlos Bruno Eckstein

Assuntos abordados na apresentação

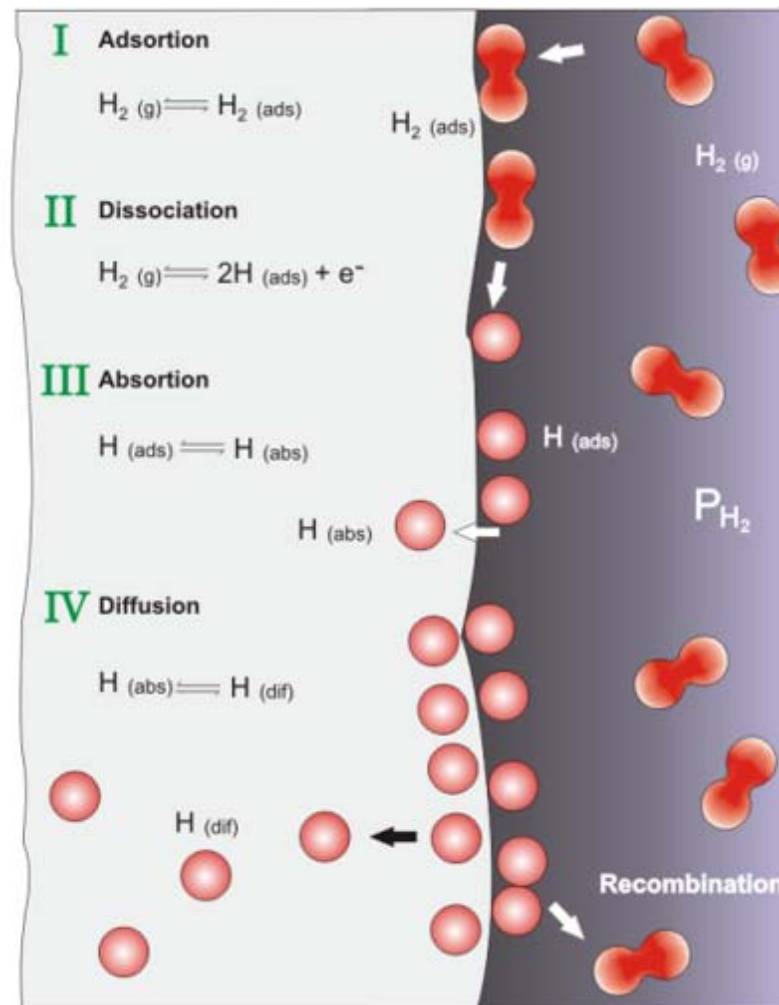
- **Interação entre Hidrogênio e os Aços para Equipamentos de Processo**
- **Danos Pelo Hidrogênio em Alta Temperatura – Norma API RP 941**
- **Efeito do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas dos Aços**
- **Aços Resistentes à HTHA**
- **Falha de Equipamentos em Aço Carbono Abaixo da Curva de Nelson**

Interação entre Hidrogênio e os Aços para Equipamentos de Processo

Como o Hidrogênio Penetra no Material

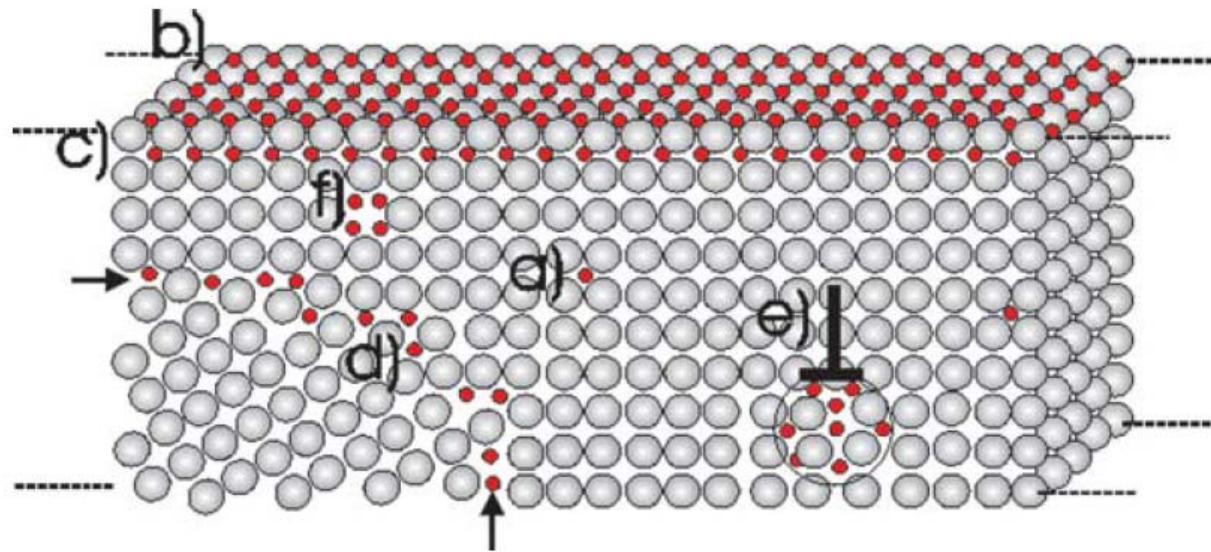


Como o Hidrogênio Penetra no Material - Etapas



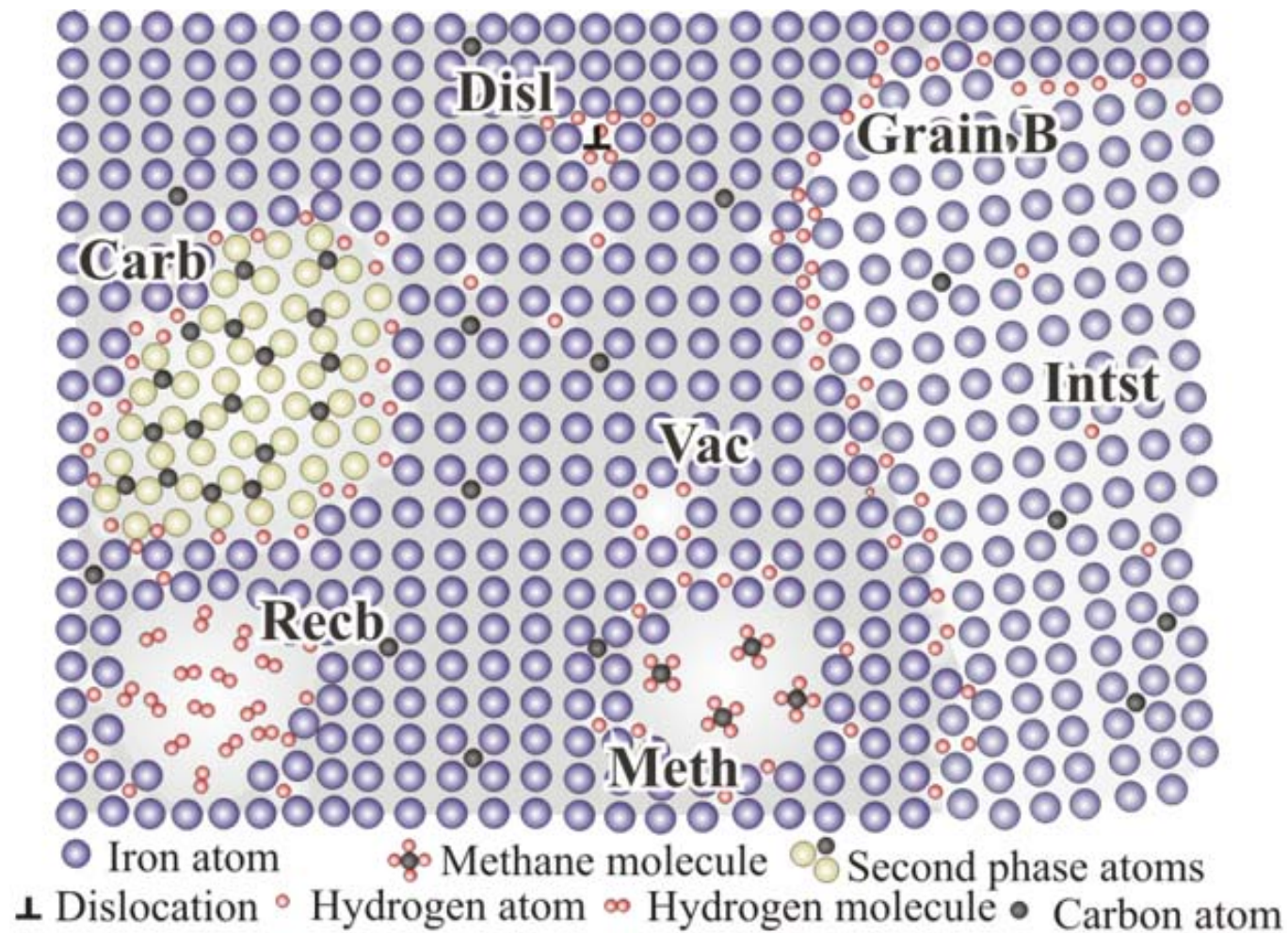
Onde o Hidrogênio é Aprisionado no Aço

segregação em defeitos



a) H-intersticial; b) H-adsorvido; c) H-diluído (absorvido);
d) H-contornos de grãos; e) H-discordâncias; e f) H-lacunas.

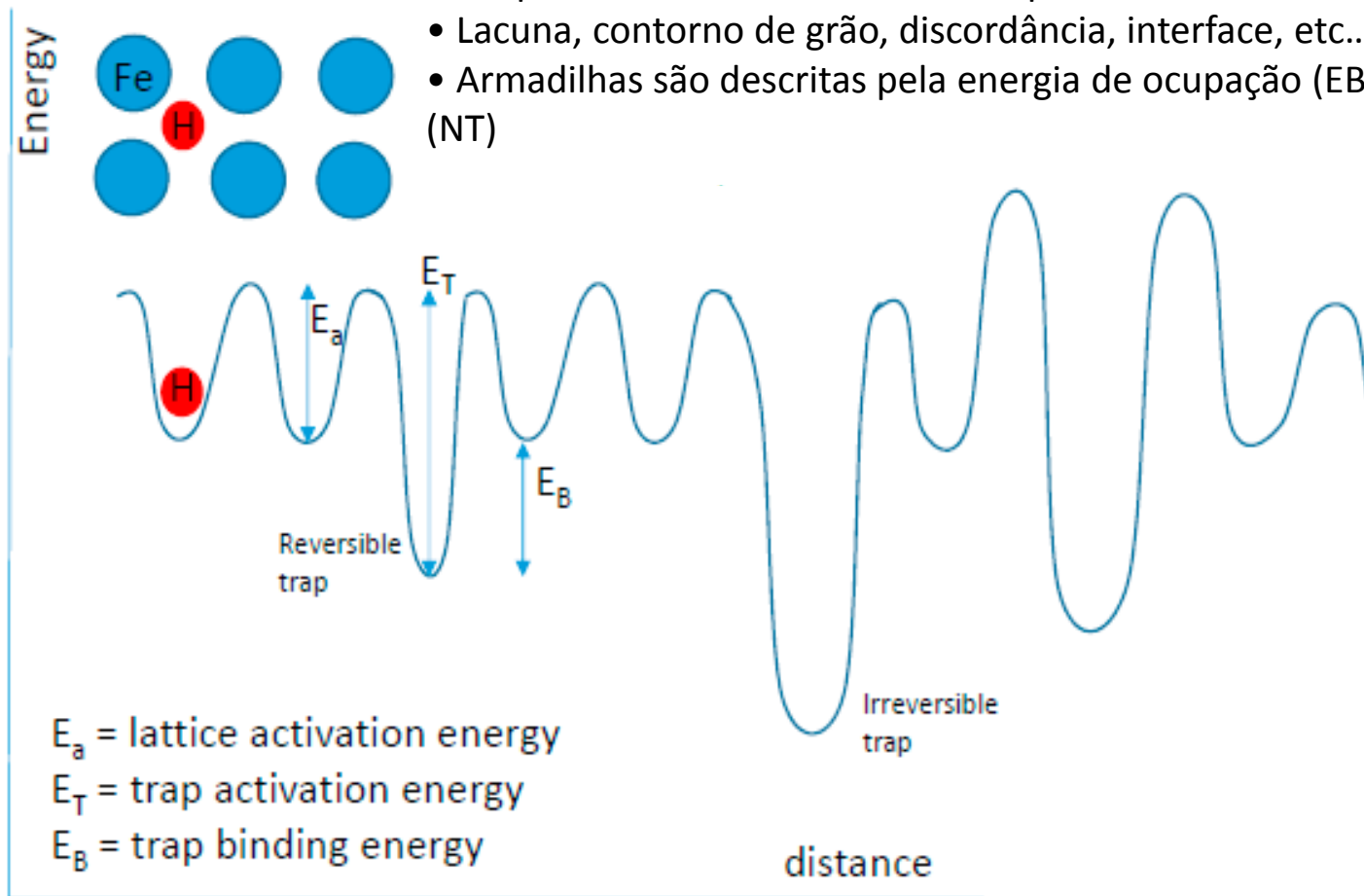
Armadilhas para Aprisionamento do Hidrogênio nos Aços



Energia de Armadilhas para o Hidrogênio

Qualquer defeito na microestrutura pode ser uma armadilha para H:

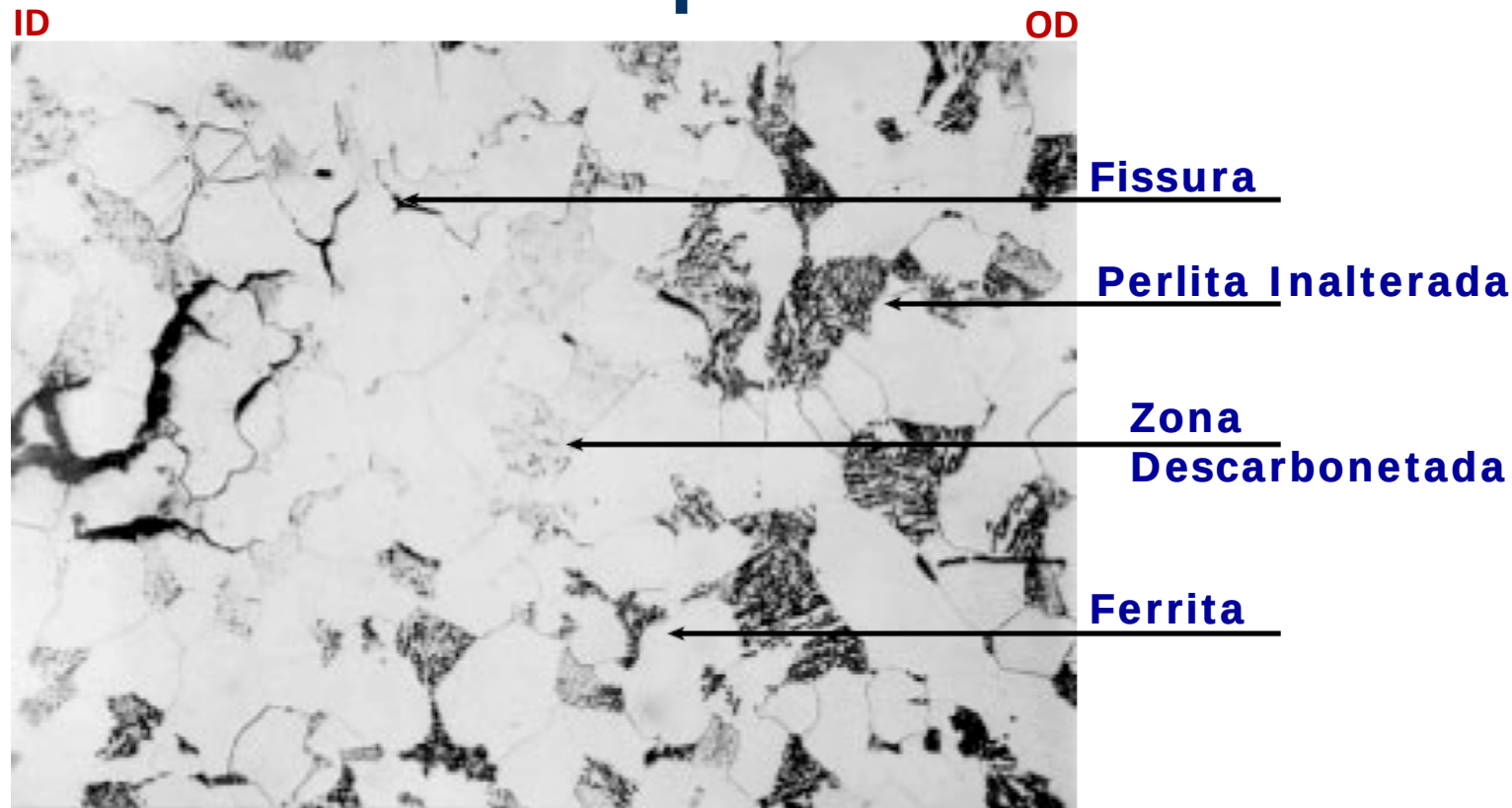
- Lacuna, contorno de grão, discordância, interface, etc...
- Armadilhas são descritas pela energia de ocupação (EB) e densidade (NT)



Danos Pelo Hidrogênio em Alta Temperatura

High Temperature Hydrogen Attack - HTHA

Ataque pelo Hidrogênio em Alta Temperatura



High Temperature Hydrogen Attack - HTHA

O American Petroleum Institute (API) resolveu emitir uma Norma para orientar a comunidade técnica em como projetar equipamentos de processo e acompanhá-los em serviço através de inspeções periódicas.

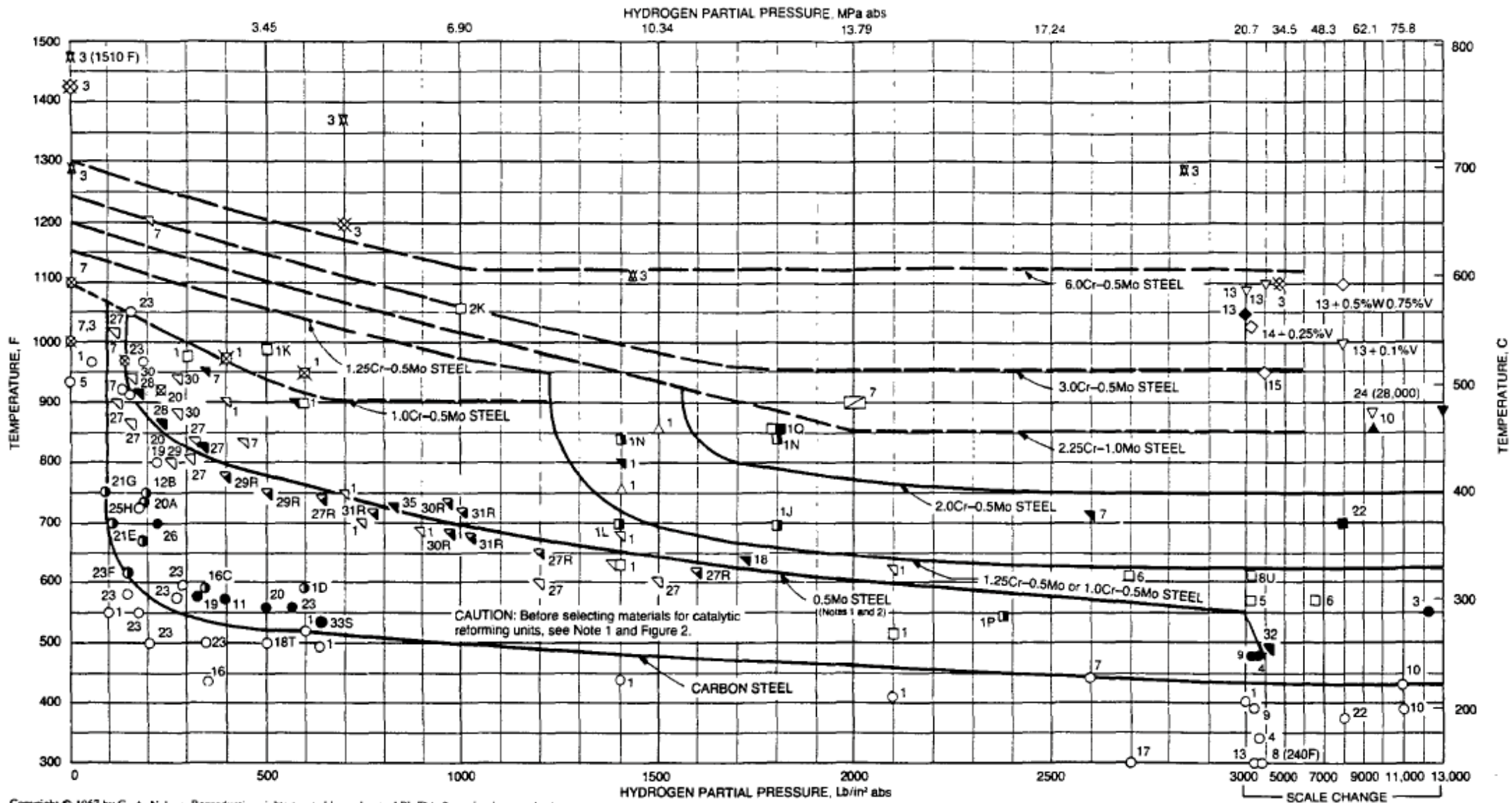
American Petroleum Institute cria API 941

1970 – Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants

1990 – Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, quando foi removida das Curvas de Nelson o aço carbono com $\frac{1}{2}$ Mo, pois este aço vinha apresentando diversas falhas.

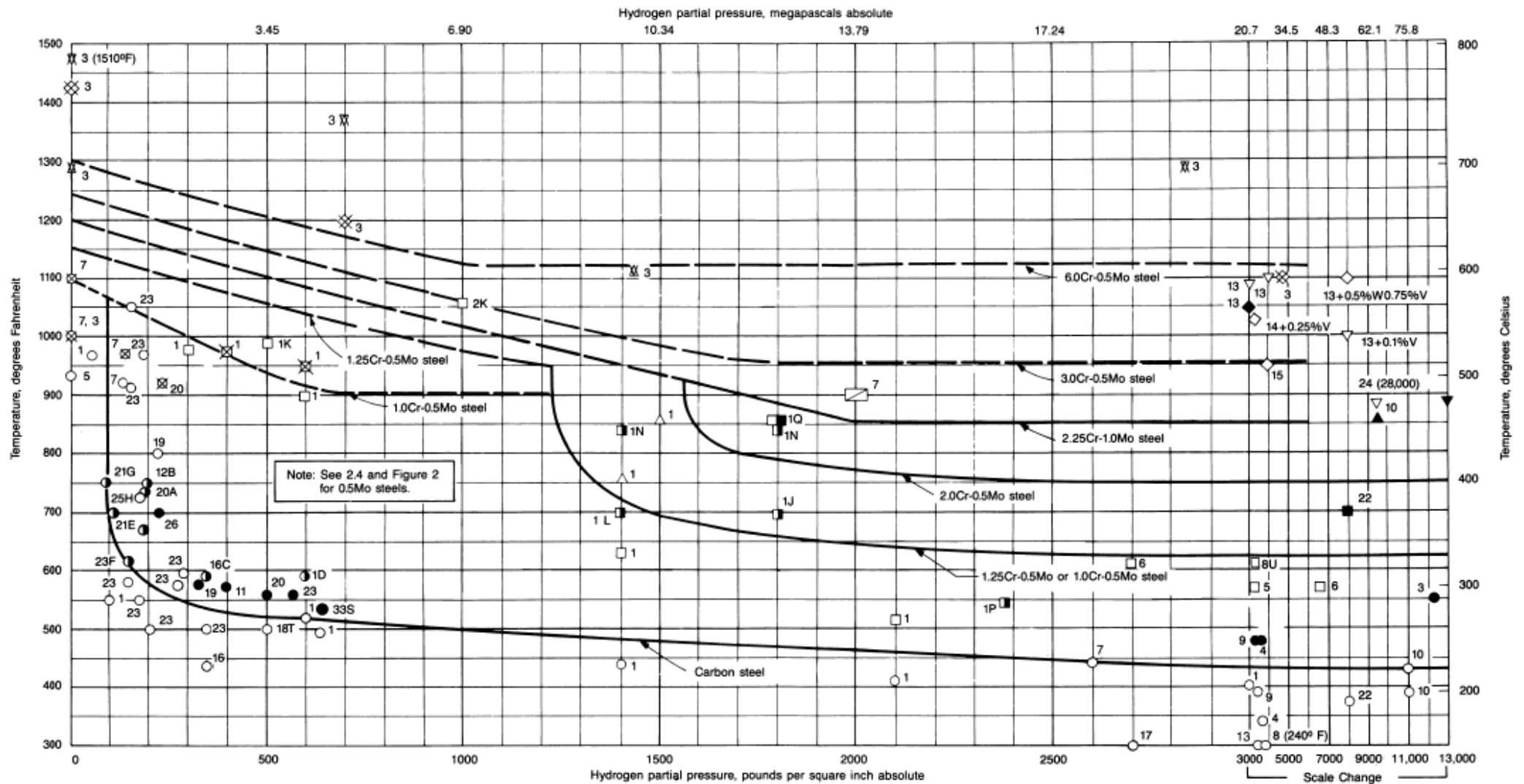
2016 – O API avaliou as ocorrências que vinham acontecendo e alterou mais uma vez as referidas curvas, pois verificou que o aço carbono estava apresentando diversas falhas, sendo que todas as falhas eram em soldas que não haviam sido submetidas a Tratamento Térmico de Alívio de Tensões (TTAT-PWHT).

Curvas de Nelson - 1970 até 1990

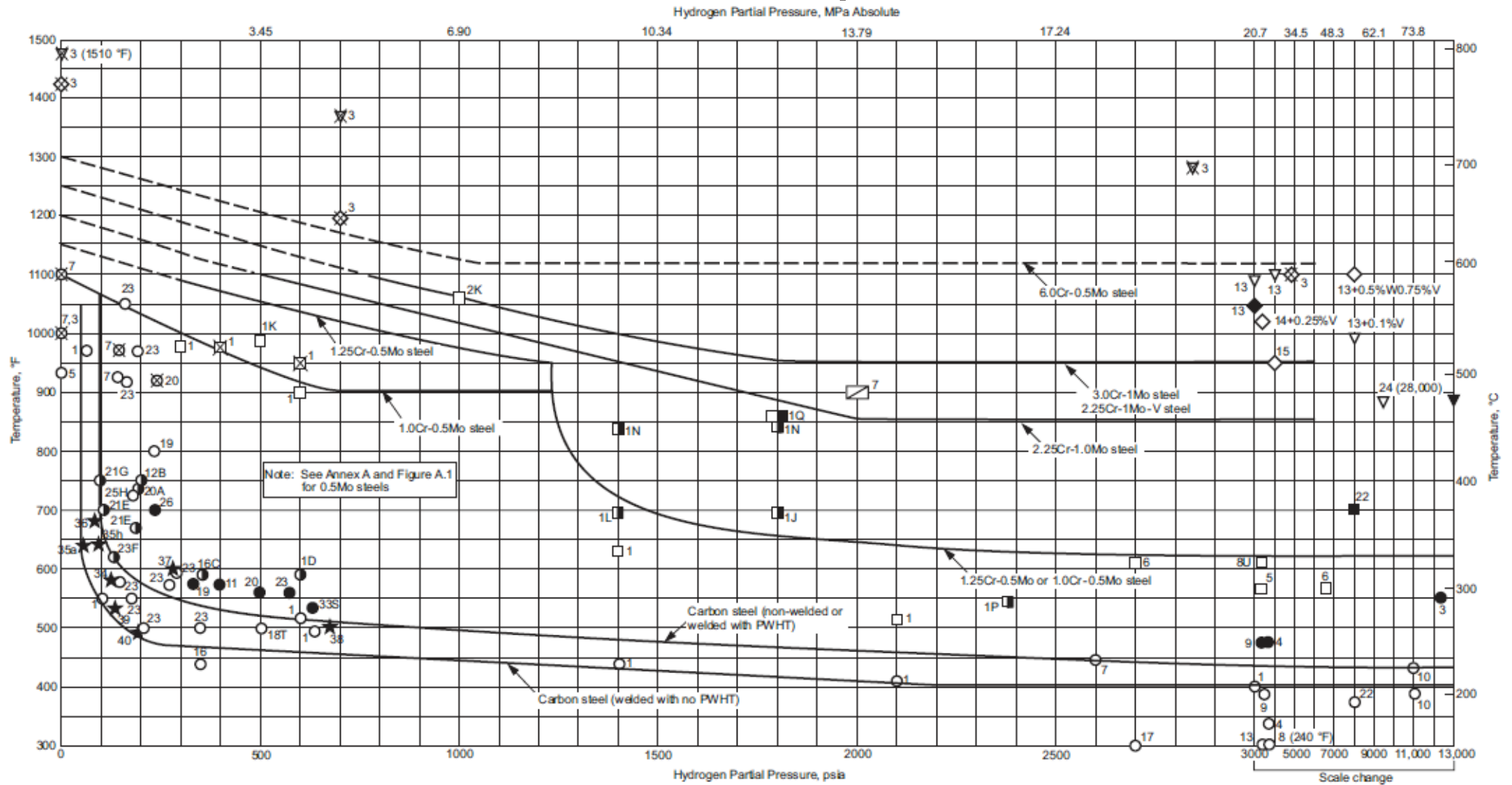


Copyright © 1967 by G. A. Nelson. Reproduction rights granted by author to ARI. This clause has been revised.

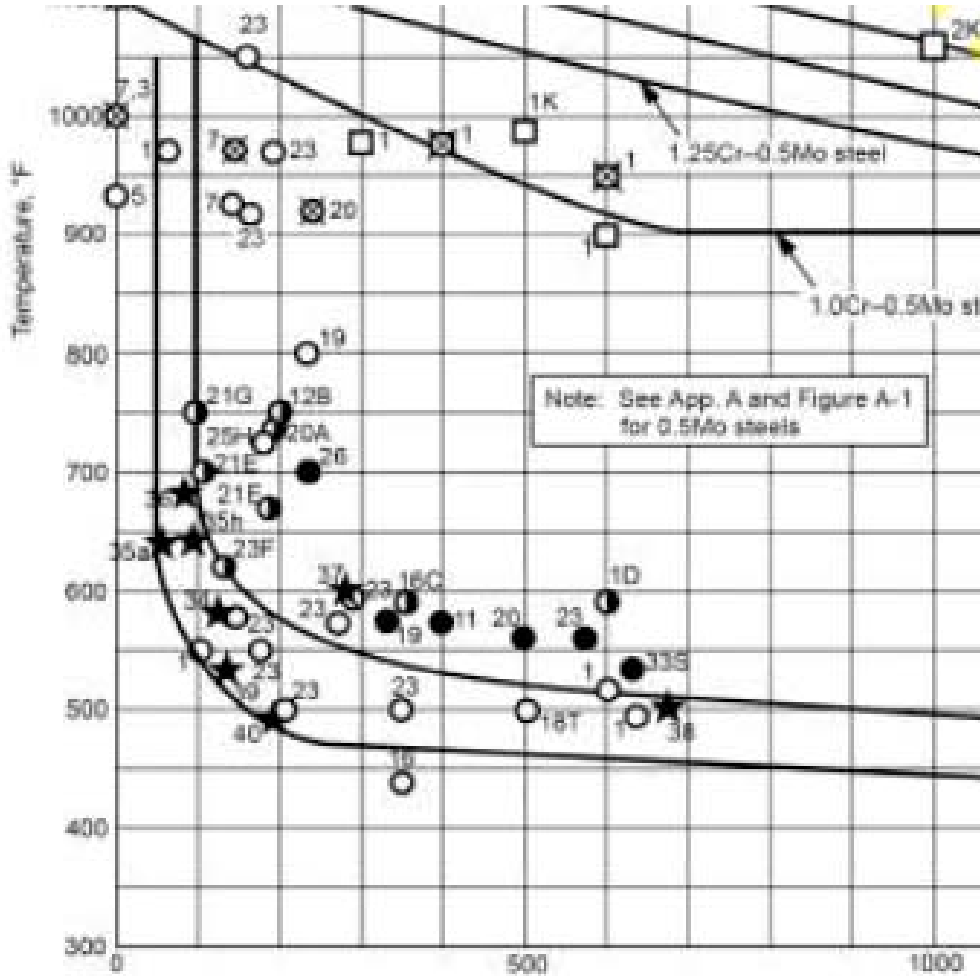
Curvas de Nelson – 1990 até 2008



Curvas de Nelson a partir de 2016



Detalhe das Curvas de Nelson a partir de 2016



Observar que os pontos representados com “estrelas” são aqueles que mostram o posicionamento no gráfico das tubulações e equipamentos que falharam recentemente.

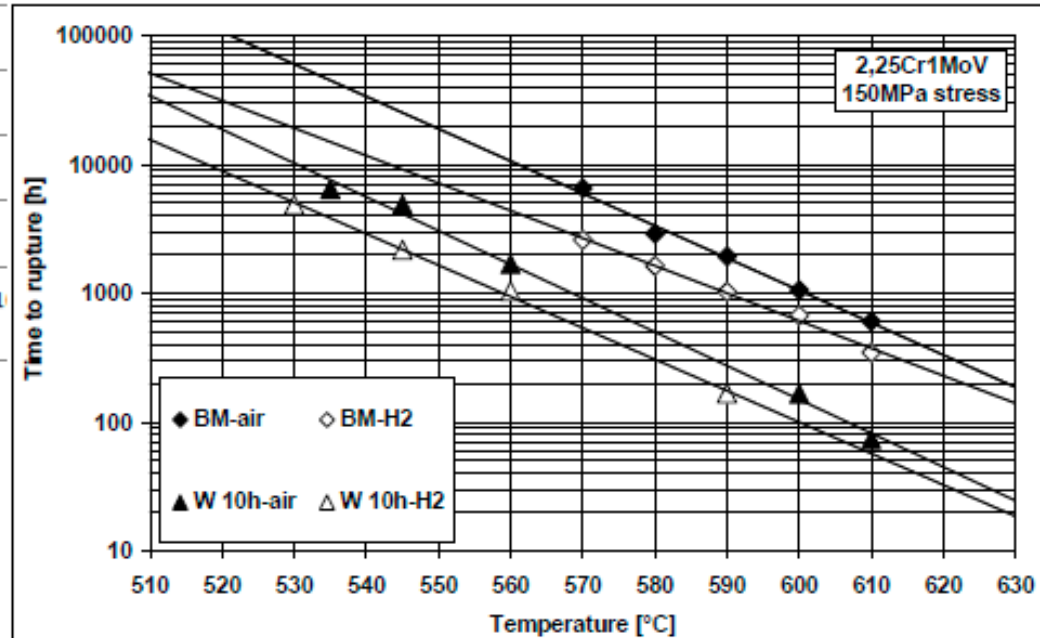
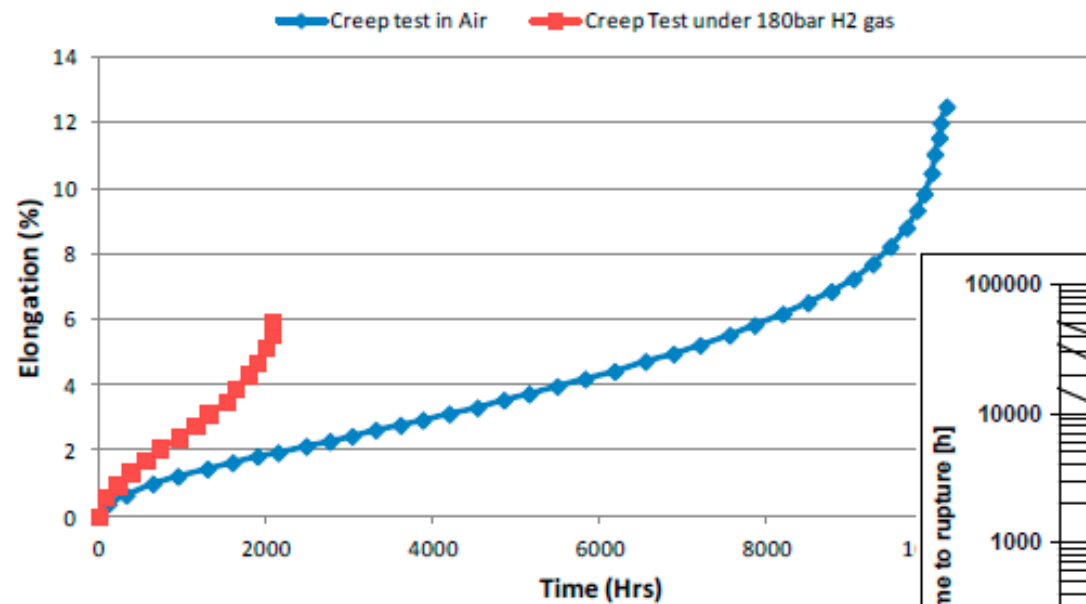
Todos estão abaixo da curva referente ao aço carbono no gráfico.

A Curva para o Aço Carbono original passou a ser chamada de Curva para Equipamentos em aço carbono que sofreram Tratamento Térmico de Alívio de Tensões (PWHT).

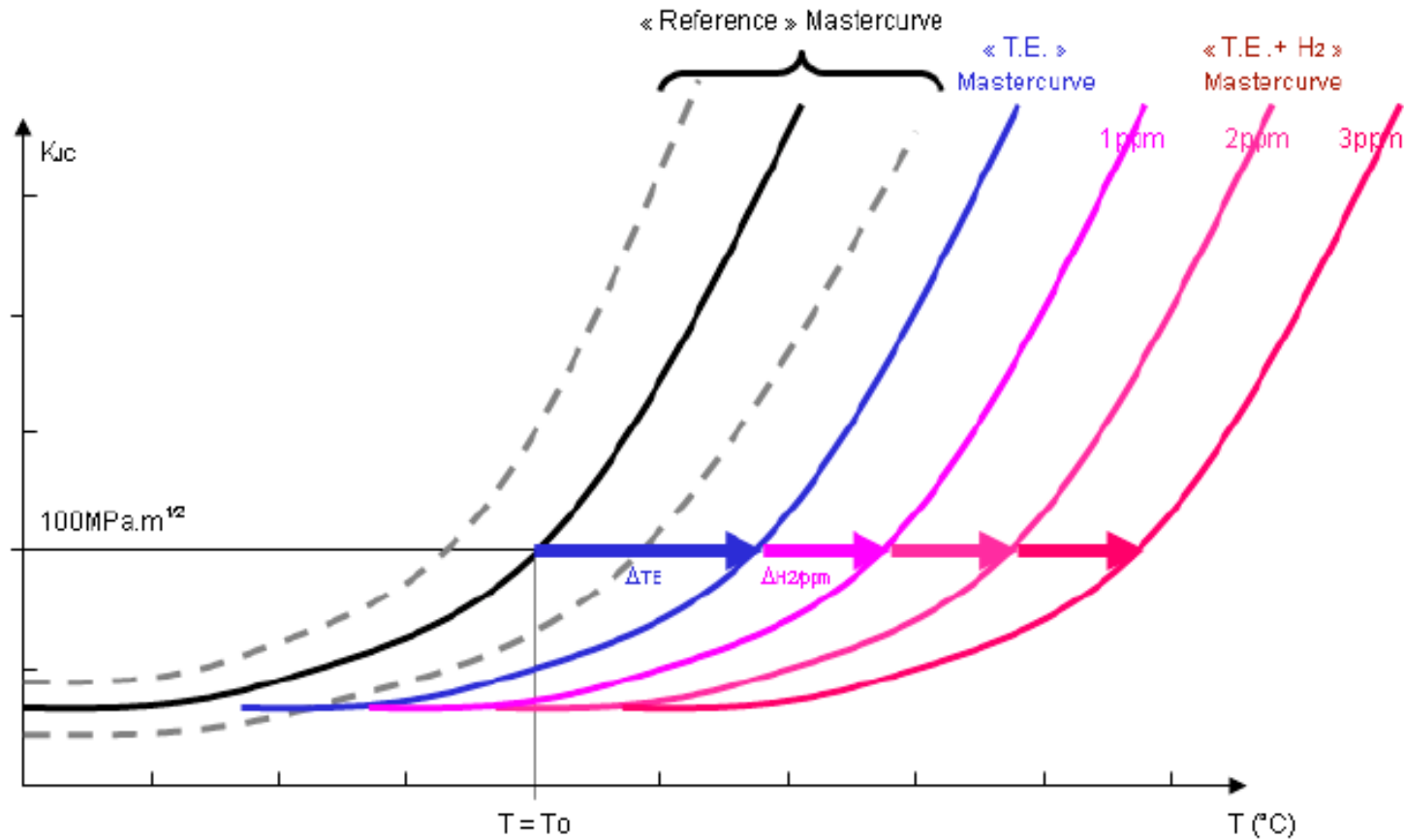
Efeito do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas dos Aços

Efeito nas Propriedades de Fluência

2,25Cr1Mo creep elongation - 100MPa - 575°C



Efeito do Hidrogênio na Tenacidade dos Aços



Hoje é utilizada uma redução de 10°C para cada 1ppm de H aprisionado

Aços Resistentes à HTHA

Por que os aços Cr-Mo são mais Resistentes à HTHA?

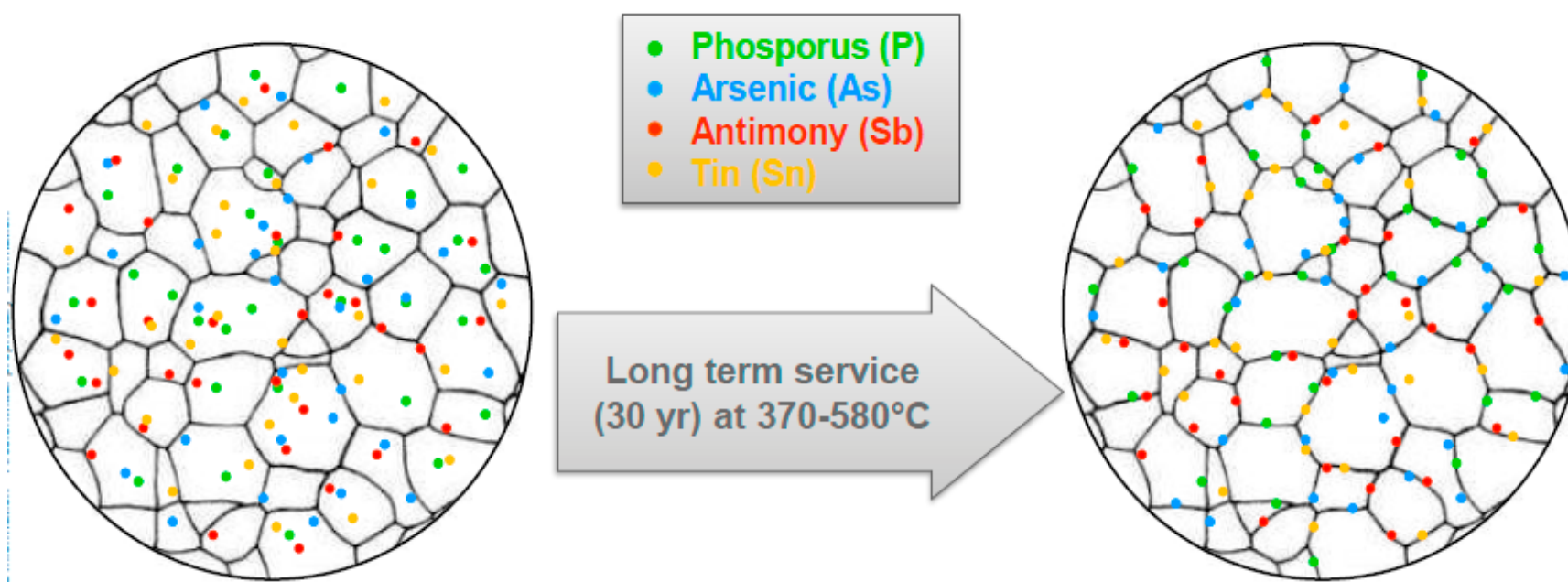
Estes aços são utilizados em ambientes com temperatura e pressão parcial de hidrogênio devido a formarem carbeto complexos (MC , M_2C , $M_{23}C_6$, M_6C) mais estáveis que a cementita (Fe_3C), o que tende a evitar a formação de metano no interior do aço.

Os aços hoje mais empregados são o $1\frac{1}{4}Cr-\frac{1}{2}Mo$, $2\frac{1}{4}Cr-1Mo$ e $2\frac{1}{4}Cr-1Mo-\frac{1}{4}V$.

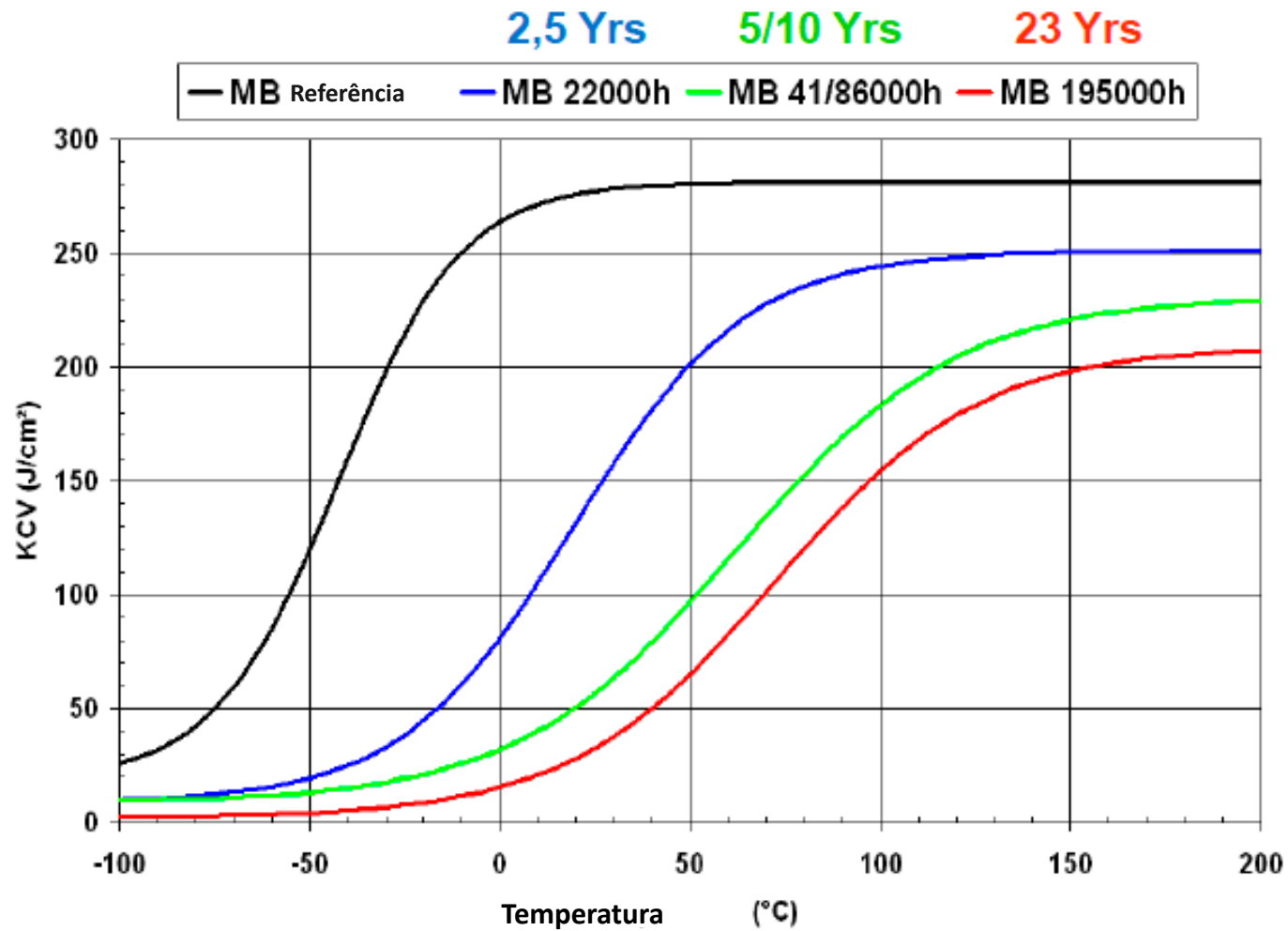
Para a próxima geração de reatores está sendo desenvolvido o aço $9Cr-1Mo-NbV$ (Gr91).

Nem são flores - Fragilização ao Revenido

Os aços Gr11, Gr22 e Gr22V, são suscetíveis à fragilização ao revenido.



Efeito da Fragilização ao Revenido



Fragilização ao Revenido

Para reduzir os efeitos deste fenômeno os aços são fabricados com controle do parâmetro J, que limita a concentração de P, Sn, Si e Mn no aço.

$$J = (P+Sn) \times (Mn+Si) \times 10^4 \text{ (in wt\%)}$$

$$\text{Gr11} \Rightarrow J < 150 \text{ e } X < 15$$

$$\text{Gr22 e Gr22V} \Rightarrow J < 100$$

Fragilização ao Revenido

Bruscatto estudou o fenômeno pelo lado do **metal de solda** e estabeleceu o controle de contaminantes pela equação:

$$X = (10P + 5Sn + 4Sb + As) / 100 \text{ (em ppm)}$$

$X \leq 15$ para Grau 11

$X \leq 12$ para Graus 22 e 22V

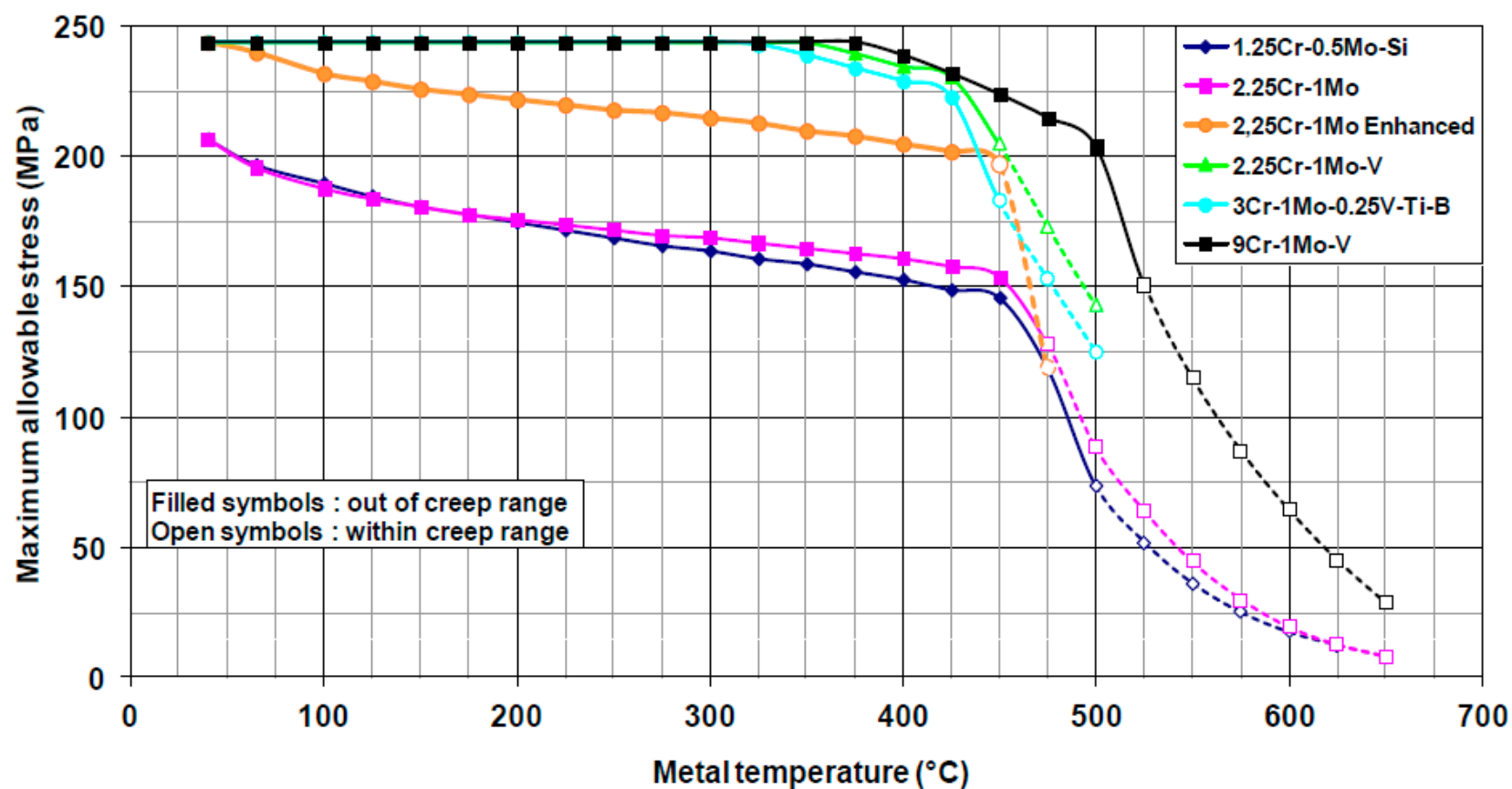
O Próximo aço para resistir à HTHA

- O T91 (9Cr1MoVNb) foi desenvolvido no Oak Ridge National Laboratories, USA, com base no aço T9 (9Cr1Mo).
- Foram adicionados ao T9 os elementos V, Nb e N, fazendo com que a resistência à fluência fosse melhorada quando comparado com o aço utilizado naquele momento, o conhecido aço Alemão X20CrMoV121 (12CrMoV) da Mannesman.

	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr
K90901	0.07- 0.14	0.30- 0.60	0.020	0.010	0.20- 0.50	0.40	8.0-9.5
Mo	V	B	Nb	N	Al	W	Outros
0.85- 1.05	0.18- 0.25	...	0.06- 0.10	0.030- 0.070	0.02	...	Ti 0.01 Zr 0.01

Variação das Tensões Admissíveis pelo ASME com a Temperatura para alguns Aços Cr-Mo

Maximum allowable Stress values S_m
(ASME VIII div. 2 & ASME II part D - Table 5A - 2013 edition)



Falha de Equipamentos em Aço Carbono Abaixo da Curva de Nelson

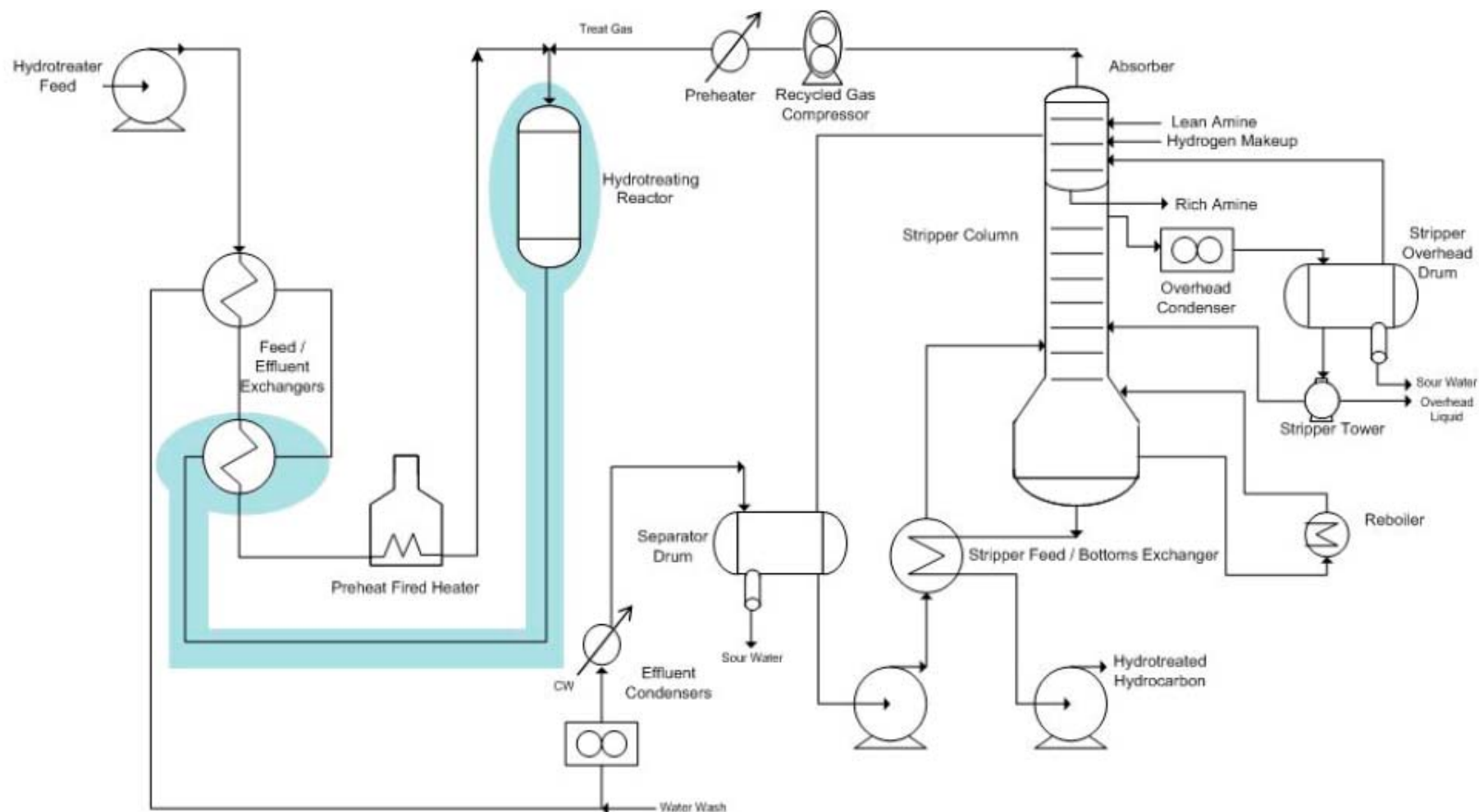
Investigação do Chemical Safety Board - CSB

- ***CSB Safety Guidance to Prevent HTHA Equipment Failure:***

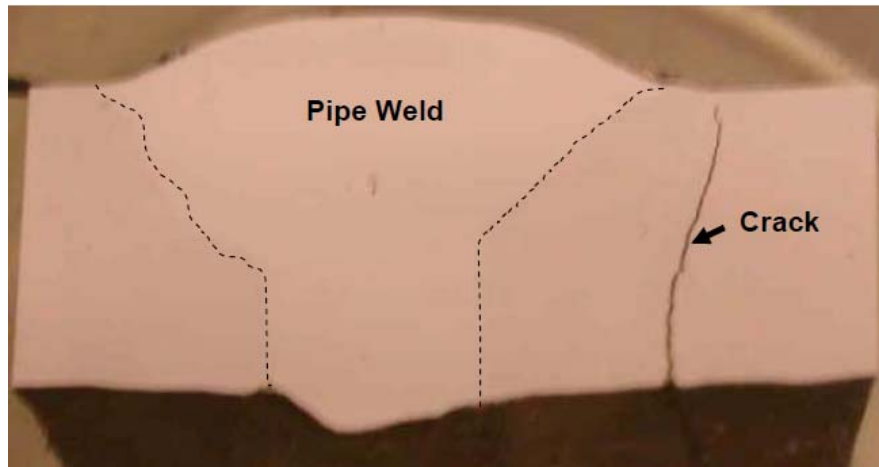
1. Identify all carbon steel equipment in hydrogen service that has the potential to harm workers or communities due to catastrophic failure;
2. Verify actual operating conditions (hydrogen partial pressure and temperature) for the identified carbon steel equipment;
3. Replace carbon steel process equipment that operates above 400 °F and greater than 50 psia hydrogen partial pressure; and
4. Use inherently safer materials, such as steels with higher chromium and molybdenum content.

Falha Recente de Equipamento em Aço Carbono

James McLaughlin, Joseph Krynicki, Thomas Bruno, ExxonMobil Research and Engineering Company, "Cracking of non-PWHT'd Carbon Steel Operating at Conditions Immediately Below the Nelson Curve", PVP2010-25455.



Falha Recente de Equipamento em Aço Carbono

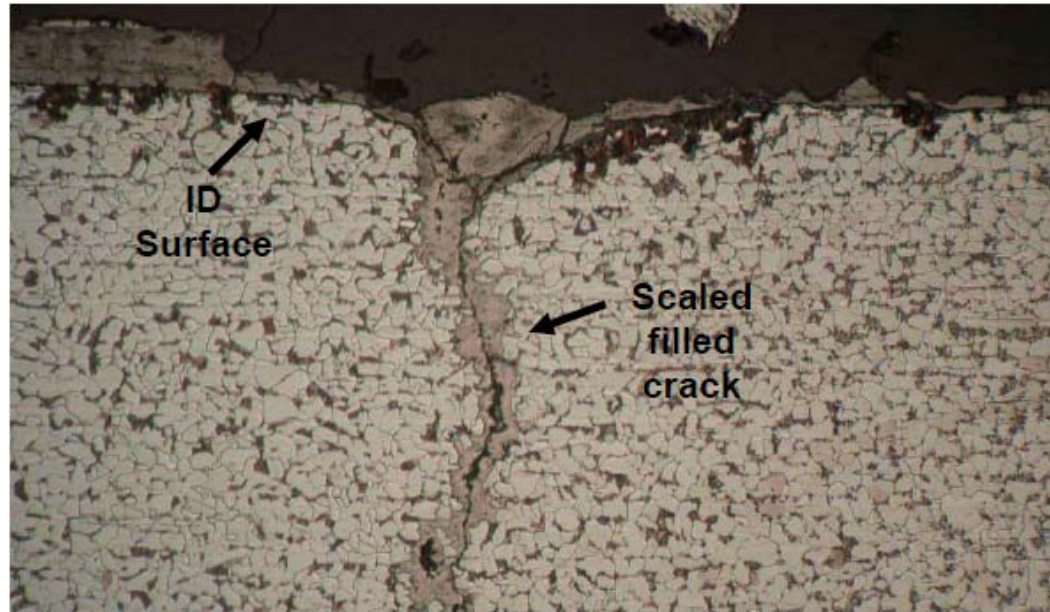


Trinca em tubulação
de aço carbono abaixo
da Curva de Nelson

Trinca em vaso de pressão
em aço carbono abaixo da
Curva de Nelson



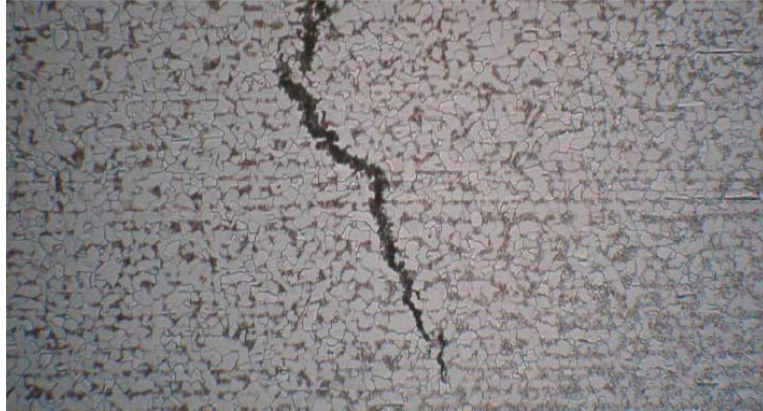
Falha Recente de Equipamento em Aço Carbono



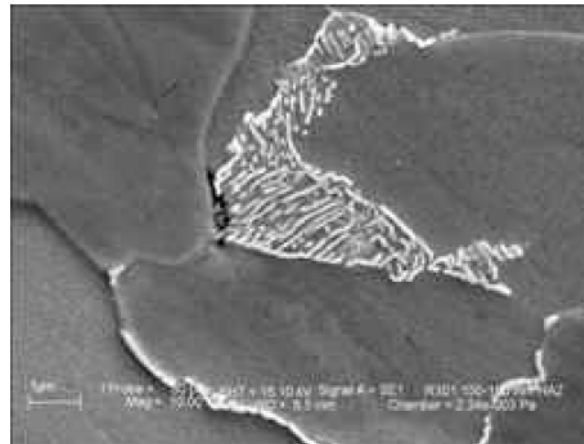
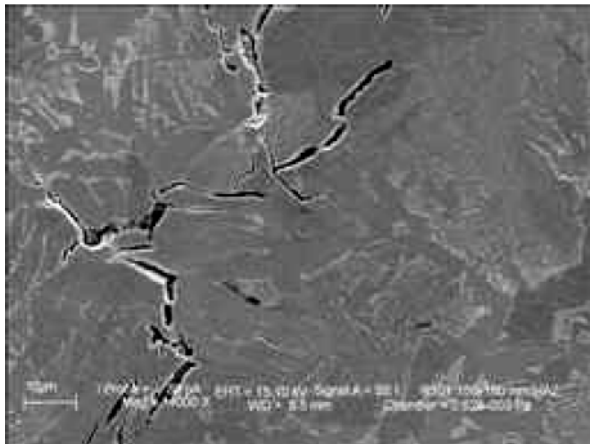
- Micro de trinca em tubulação de aço carbono abaixo da Curva de Nelson.
- Pode ser visto a formação de sulfeto de ferro no interior da trinca próximo ao diâmetro interno, e a sua morfologia intergranular.

O que estas **trincas** têm em comum é o fato das condições operacionais destes equipamentos estarem **abaixo da Curva de Nelson** do API 941, e todas **sem** terem sido submetidas ao **Tratamento Térmico de Alívio de Tensões** (PWHT), porque o Código de Projeto não requeria.

Falha Recente de Equipamento em Aço Carbono



Trincas em uma amostra de tubo perto da superfície interna, mostrando menos produto de corrosão, e em alguns casos nenhuma formação.



Detalhes em MEV, com trinca em contornos de grão perlíticos.

Falha Recente de Equipamento em Aço Carbono

O Comitê responsável pela atualização da norma API 941 deu início a estudos que possibilitassem avaliar as novas falhas e definiu a necessidade de revisão das Curvas de Nelson que compõem a referida norma, que gerou a modificação realizada em 2016.

Os pontos determinantes neste mecanismo foram o reconhecimento de que a existência de **campos de tensão** aumentam a ação do hidrogênio e que **há formação de uma pressão de equilíbrio de metano** no interior das trincas.

Para se lembrar

- AINDA HÁ UMA CONSIDERÁVEL LACUNA DE CONHECIMENTO PARA SER ESTUDADA NO CAMPO DOS DANOS ACUMULADOS PELO HIDROGÊNIO EM ALTA TEMPERATURA E PRESSÃO.

Obrigado pela Atenção

FIM