

Tesista: Uicich Julieta

Título al que aspira: Doctora en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Extensión de la vida en servicio de tubulares de materiales compuestos”

Director de tesis: Dr. Pablo Montemartini

Co-director: Dr. Gustavo Arenas

Lugar de Trabajo: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET-UNMdP)

Fecha de Defensa: 7 de marzo de 2025

Jurados:

Dr. Eneas Morel (UTN-FRD)

Dr. Walter Morris (YTEC)

Dra. Daniela Nassini (CNEA)

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es ampliar la ventana de operación de tubulares fabricados con materiales compuestos de matriz epoxi reforzada con fibra de vidrio (ERFV) en la industria petrolera, y consecuentemente, aportar elementos para la confección de un Plan de Gestión de Integridad. Este enfoque busca incrementar la confiabilidad en el diseño, construcción, operación y mantenimiento de instalaciones. Más específicamente se propuso avanzar en los tiempos de deterioro del ERFV en servicio, implementar técnicas de monitoreo e inspección para evaluar su estado en servicio y desarrollar estrategias para mitigar ciertas amenazas a su integridad. El trabajo se estructura en tres etapas, abordando los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar el comportamiento de degradación de tubulares de ERFV comerciales y comparar los resultados con los obtenidos en condiciones simuladas en laboratorio.
2. Avanzar en el estudio de una metodología no destructiva que permita evaluar el avance de los procesos de deterioro.
3. Desarrollar recubrimientos que minimicen la adhesión de parafinas

En la primera parte, se evaluó la degradación de tubulares comerciales de ERFV para diferentes orientaciones de fibra, a partir de esto se pudo ver que las muestras con las fibras expuestas presentaban un proceso de absorción más acelerado. Además, a estos materiales se los comparó con materiales análogos desarrollados en el laboratorio. Esto permitió detectar que el material comercial presenta un proceso de degradación por hidrólisis más acelerado que el obtenido para el material desarrollado en laboratorio. Adicionalmente, se analizó la absorción de agua de tuberías sometidas a difusión desde la cara interna, contrastándolas con probetas completamente sumergidas. En este caso los tiempos de absorción de los caños son mayores a los obtenidos para las probetas.

La segunda parte se centró en el desarrollo y optimización de la técnica de *shearografía* para inspección no destructiva. Se diseñó y ensambló un equipo experimental

con óptica discreta, que permitió establecer el conocimiento necesario sobre la técnica para poder determinar las condiciones óptimas de ensayo. En una segunda etapa, se optimizó el equipo de *shearografía*, logrando la implementación de un equipo portátil apto para inspecciones en campo. Por último, se modelaron mediante elementos finitos (FEM), los patrones de deformación que se pudieron correlacionar con las señales de *shearografía* obtenidas y así establecer una metodología para conocer el estado de deterioro de la matriz epoxi. Los resultados obtenidos demostraron el potencial de la técnica para detectar deterioro en materiales.

Finalmente, en la tercera etapa, se desarrollaron superficies súper-repelentes para minimizar la adhesión de parafinas. Se modificaron químicamente nanotubos de halloisita y fibras de sepiolita (nanoarcillas), mediante reacciones de co-condensación con agentes silanos fluorados. La caracterizaron mediante diferentes técnicas como SEM, TEM, FTIR y TGA demostraron la unión entre las nanoarcillas y los reactivos. Estas nanoarcillas funcionalizadas y mezcladas con material epoxi, fueron aplicadas por diferentes metodologías y evaluadas mediante mediciones de ángulos de contacto y pruebas de remoción de parafinas, donde ambos nanorellenos fluorados facilitaron la remoción de parafinas en presencia de agua tibia. Además, se exploró el uso de agentes libres de flúor para lograr propiedades autolimpiantes, reduciendo el impacto ambiental.

ABSTRACT

The goal of this Thesis is to expand the operational window of tubular structures made of glass fiber reinforced epoxy composites (GFRP) in the oil industry and to upgrade the development of an Integrity Management Plan. This approach aims to enhance asset reliability in the design, construction, operation, and maintenance. Specifically, the study focuses on extending the service life of GFRP materials, implementing monitoring and inspection techniques, and developing strategies to mitigate production impairment due to paraffin plugging. The research is structured into three main sections, addressing the following specific objectives:

1. Explain the degradation performance of commercial GFRP tubulars evaluating in service conditions simulated in laboratory.
2. Analyze a non-destructive methodology to evaluate the progression of degradation processes.
3. Develop coatings to minimize paraffin adhesion.

In the first section, the degradation of commercial GFRP tubulars with different fiber orientations was analyzed. Results showed that samples with exposed fibers exhibited a faster water absorption process. Additionally, commercial pipes showed a higher hydrolysis rate than the laboratory-developed samples.

The second section focused on evaluation and optimization of the shearography as a non-destructive technique for in line inspection. A laboratory-based experimental setup with discrete optics was designed and assembled. Experimental variables were evaluated in order to determine optimal testing conditions. Finite element modeling (FEM) was employed to simulate deformation patterns, and to correlate them with the shearography signals. Results show that shearography detects the effect of degradation in epoxy matrix. The results demonstrated the potential of the technique for detecting material deterioration. In addition, shearography equipment was optimized, leading to the implementation of a portable system suitable for in service inspections.

In the final stage, super-repellent surfaces were developed to minimize paraffin adhesion. Halloysite nanotubes and sepiolite fibers (nano-clays) were chemically modified through co-condensation reactions with fluorinated silane agents. Reaction between nano-clays and functionalized moieties were confirmed by different characterization techniques. Then, functionalized nano-clays were incorporated into an epoxy matrix and the effect of the surface performance obtained by different processing methods was evaluated through contact angle measurements and paraffin removal tests. Results show that both fluorinated nano-fillers facilitated paraffin removal. In order to reduce the environmental impact, the potential use of fluorine-free agents was explored.