



FAILURE ANALYSIS OF A TUBE IN CONVECTION SECTION IN AN ETHYLENE FURNACE

J. Tristancho Reyes¹ <u>G. K. Pedraza-Basulto^{2*}</u>, A. Arizmendi², A. Borunda-Terrazas², F. Almeraya-Calderón², C. Gaona-Tiburcio², A. Martínez Villafañe². J. Cabral-Miramontes³. J. Chacón Nava²

¹Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia.

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Departamento de Integridad estructural y materiales compuestos/Grupo Corrosión, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih., México.

³Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I. P. N. Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente 2000, Fracc. Real de Juriquilla. Querétaro, Qro., México.

E-mail: gabriela.pedraza@cimav.edu.mx

ABSTRACT

A tube located at the convection section of an ethylene furnace at a petrochemical plant failed. The tube was manufactured from ASTM A335-P5 steel with fins made from a 12%Cr alloy. Optical and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, thickness measurements and section analysis were used to characterize the observed damage. The results showed that the cause of tube failure was high temperature oxidation (intergranular oxidation) leading to a severe wall thickness loss mainly at the bottom half. Over time, and due to the high oxidation potential in the internal flow, a thick internal oxide scale which acts as a heat transfer insulator was formed. This caused overheating and microstructural changes in the base steel diminishing its mechanical strength. Mild thermal fatigue conditions lead to the transversal cracks observed. Reasons to explain the several features observed are given.

Key words: ASTM A335-P5 , Failure Analysis, Oxidation Rate, Ethylene Furnace.

RESUMEN

En este trabajo, se realiza el análisis de falla en un tubo aleteado localizado en zona de convección de un horno de etileno de una planta petroquímica. El acero del tubo es una aleación que corresponde a la norma ASTM A335-P5, mientras que las aletas son de una aleación de 12% Cr.

Se realiza la selección de las muestras, se establecen las técnicas de caracterización que se emplearan tales como, microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB), energía dispersiva de espectroscopia de rayos X (EDS), Difracción de rayos X. Además se efectuó la medición de espesores.



De los resultados obtenidos, se revela que la causa de la falla del tubo es debido a oxidación en alta temperatura, (corrosión intergranular), observándose preferentemente en la mitad superior pérdida considerable en el espesor de la pared.

Debido al tiempo de operación y el alto potencial de oxidación en el flujo interno, se tiene la formación de una capa de óxido interno que actúa como un aislante de transferencia de calor, debido al espesor de dicha capa. Esto provocó sobrecalentamiento y como consecuencia cambios microestructurales en la base de acero disminuyendo su resistencia mecánica. Además de ello se presentan indicios de fatiga térmica al observarse grietas transversales, determinándose de esta manera las razones por la cual el tubo aleteado presento una falla durante su operación.

Palabras clave: ASTM A335-P5, Análisis de Falla, Velocidad de Corrosión, Horno de Etileno.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el cuidado y bienestar de las instalaciones que producen energía no renovable, es de suma importancia, por ello, el hecho que se presenten fallas que ocasionan paros no programados en la producción, representa pérdidas económicas, además de ocasionar daños al medio ambiente, si estas fallas ocurren en equipos que transportan o manipulan sustancias peligrosas.

La desintegración térmica del etano a través de hornos de pirolisis para obtener productos tales como: Etileno, Hidrógeno, Metano, Propileno e Hiodrocarburos pesados, es parte de las actividades que se realizan en la industria petroquímica[1].

Un horno de pirolisis está dividido en tres secciones: la de convección, cross over y radiación. La sección de convección comprende la parte de bancos de tubos para precalentar el agua y producir vapor de alta presión, denominándose sección de "Boiler Feed Water Coil", en este caso, el total de los tubos en todos los bancos son aleteados, otra parte del banco de tubos sirve para el precalentamiento del gas de carga denominándose esta sección "Mixed Preheat Coil", en este caso el primer bloque de tubos son aleteados, mientras que en el segundo banco, solo los primeros son de este tipo. La sección de cross over consta de tubos en un "U" que tienen la función de servir de unión a las secciones de convección y radiación, además de absorber las dilataciones y contracciones experimentadas por el serpentín de radiación. La sección de Radiación, es donde se localizan los serpentines.

En este caso, el tubo aletado que fallo fue de la sección de convección, observándose una deformación en el punto de falla tal como se muestra en la Figura 1.

La Figura 2 muestra una vista de la falla tomada desde la parte inferior antes de retiro del carrete para su análisis y la Figura 3 presenta otras vistas de la zona de convección donde es evidente la deformación de los tubos y falla de la soportería de los mismos. De lo anterior se establece que el objetivo de este trabajo es determinar las causas que originaron la falla del tubo aleteado en la sección de convección.



METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Preparación de las muestras

Uno de los aspectos fundamentales para efectuar un adecuado análisis es seleccionar las muestras que representen, la causa verdadera que origina la falla. En primer término la inspección visual y registro fotográfico, que permite de acuerdo a los antecedentes de la falla, ubicar el escenario donde ocurrió el incidente, posteriormente la selección de muestras para análisis de espesores, áreas de secciones transversales, análisis metalográfico y químico, con ello se establecen los criterios bajo los cuales será analizado el problema. La figura 4, muestra la totalidad de la pieza que fallo y se describe como: carrete de 45 cm. de longitud y presentó una falla de aprox. 28 cm. de abertura en sección transversal al tubo media y 14 cm. en sección longitudinal al tubo.

Puede observarse el adelgazamiento de los bordes de fractura, ocasionado por la deformación plástica, así como, el agrietamiento secundario, es decir zonas de fisuras en zonas cuya área tiene el espesor suficiente para no abrir como en los bordes transversales principales de ruptura, tal como se muestra en la figura 5 y 6.

También se notaron depósitos internos de espesor considerable y con un color superficial café. Estos depósitos presentaban fisuramiento de carácter irregular con evidencia de desprendimiento sobre todo en las zonas de mayor deformación. De acuerdo con información de diseño, el material del acero base en esa zona de convección, corresponde a la especificación ASTM A335 P5 con diámetro de 4 1/2" (114.3 mm) y 0.237" (6 mm.) de espesor. El aleteado es una aleación 12%Cr con dimensiones 3/8" de altura y 0.05" de espesor. En términos generales, el aleteado en toda la sección longitudinal y transversal del carrete se observó en buen estado.

Secciones Transversales

Se tomaron 3 secciones transversales para medición de espesores y dimensiones. La Figura 7 presenta una vista de las secciones ST1 y ST2. Esta última corresponde a un corte aprox. a la mitad de la falla, indicando también los sitios de toma de muestras FT1 y FT2 para metalografía y análisis químico del acero base. La sección ST3 se ubico a 16 cm. alejada del borde transversal de falla.

Sección Transversal ST1

La Figura 8 muestra una vista de la sección ST1 (de la fig. 6) se observan: la aletas en buen estado. La altura de diseño de aletas es de 3/8" (9.52 mm) y la altura medida con vernier digital en varios puntos arrojo un promedio de 9.10 mm, por lo que la



diferencia puede considerarse no relevante. Respecto al acero base del tubo, esta sección presentó fuerte adelgazamiento con valores del orden de 350 micras. El espesor del depósito interno tenía espesores por arriba de 4 mm.

Sección Transversal ST2

La Figura 9 muestra una toma de la huella (marcada en tinta) solo del acero base P5 en de la sección ST2 (ver Figura 6), donde puede verse la variación de espesores a lo largo de la misma.

Sección Transversal ST3

La Figura 10 es una vista en sección transversal de la sección ST3 tomada aprox. a 16 cm. del borde de falla, presentando espesores del depósito interno solamente. Por otra parte la Figura 11 presenta la huella del acero P5 con los espesores medidos y dimensiones.

Análisis Químico del Material Base

Se efectuó un análisis químico a una muestra limpia con área de 1 pulg² en un espectrómetro de chispa.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las secciones ST1, ST2 y ST3 muestran un marcado adelgazamiento de espesor sobre todo en la parte media inferior de las mismas. Con el fin de estimar la pérdida de material (área) en las secciones ST2 y ST3, se trabajo con relaciones huella real – peso de huella, tomando como referencia la impresión y peso de una huella del material con datos de Tubo nuevo, es decir, con diámetro de 4 1/2" (114.3 mm) y 0.237" (6 mm.) de espesor. La Tabla 2 presenta los resultados obtenidos.

Es interesante notar que el diámetro externo en la sección ST3 (115 mm) es muy similar al diámetro de un tubo nuevo (114.3 mm). Observaciones en bordes transversales de falla (Figura 4) indicaron que la deformación máxima es de alrededor de un 10%.

El resultado obtenido mediante el análisis químico, es comparado con la norma ASTM A335 P5, se muestra en la Tabla 3.

Los resultados anteriores confirman que el acero base del carrete recibido es de un acero A335 P5. Adicionalmente, para las aletas se efectuó un análisis mediante EDX en el microscopio de barrido de electrones. La Figura 12 muestra que el % cromo detectado (10%Cr) corresponde de manera muy cercana con una aleación 12%Cr especificada en la Figura 5. (Nota: el porcentaje de carbono no es correcto por limitaciones de la técnica, y en este caso el %Cr es el dato de interés).



La Figura 13 muestra una parte de la sección transversal ST2 donde se observa el depósito interno adherido al metal base. Se procedió a desprender por golpe un pedazo del depósito de aprox. 1 cm² el cual fue analizado bajo el MEB, tomando primero muestra la superficie del depósito y luego la superficie en la interfase depósito–metal base.

De la Figura 13 se observa una marcada diferencia en morfología. Para las áreas referidas, se efectuó un análisis químico semi-cuantitativo vía EDX. Los resultados de la Figura 14 muestran la presencia de elementos tales como cloro, magnesio, aluminio, potasio y sodio, en la superficie del depósito, lo cual muy posiblemente se deba a la exposición al medio ambiente atmosférico del carrete desde el momento de abertura de la zona de convección del horno hasta el envío del carrete para su estudio. Por el contrario, para la interfase deposito-metal, el análisis vía EDX indicó solo la presencia de hierro, cromo y silicio, todos provenientes del acero base.

Difracción de Rayos X

Para este estudio, se desprendieron varios pedazos del depósito, los cuales fueron pulverizados para su análisis en el equipo de difracción. Los resultados de la Figura 15 indican solamente la presencia de óxidos de hierro, principalmente magnetita (Fe₃O₄) y pequeñas cantidades de wustita (FeO) y hematita (Fe₂O₃). Aquí, es interesante notar que no se detecta presencia de ningún compuesto con cromo como pudiera ser una espinela tipo Fe-Cr-O u óxido de cromo (Cr₂O₃).

Muestras en Sección ST2:

Con referencia a la Figura 6, la Figura 16 indica los sitios de toma de muestras FT1, FT2 y SI para metalografía en la sección transversal ST2. La muestra SI corresponde a un sitio lateral interno muy cerca del borde de falla, la Figura 17 muestra una fuerte oxidación. La microestructura compuesta de granos de ferrita esta siendo atacada preferencialmente de manera intergranular por el medio ambiente interno del tubo. La Figura 18 presenta la microestructura en la muestra FT1, notando cambios a lo largo del espesor de la misma y preferencialmente precipitación de carburos hacia el lado externo, ver también Figura 19.

La Figura 20 presenta la microestructura en la muestra FT2, notando degradación microestructural a lo largo del espesor de la misma. La Figura 21, en el microscopio de barrido de electrones (MEB) es de la zona interna del tubo y podemos apreciar claramente una oxidación de tipo intergranular. Como información adicional, la Figura 22 presenta una imagen de electrones retrodispersados tomada en el MEB mostrando la punta de falla para el espécimen FT2 así como óxidos por la parte interna y externa.

Muestras en Sección ST3:



La Figura 23 indica los sitios de toma de muestras M1, M2 y M3 para metalografía en la huella de la sección transversal ST3. Con referencia a la Figura 23, la Figura 24 presenta microestructuras en ambos lados sobre el espesor de la muestra M1, siendo notorio el cambio microestructural en ambos casos. La Figura 25 presenta microestructuras en ambos lados sobre el espesor de la muestra M2, notando también cambio microestructural entre las dos zonas. La muestra M3 presento el mayor adelgazamiento de espesor. La Figura 26 presenta un aspecto de la microestructura observada, la cual muestra una degradación considerable. La Figura 27, tomada en el microscopio de barrido de electrones (MEB) corresponde al lado interno de la muestra donde, como en el caso de la muestra FT2, podemos notar una oxidación de tipo intergranular.

El acero ASTM A335 P5 es ampliamente usado en la industria petroquímica dadas sus buenas propiedades mecánicas y de resistencia química en varios ambientes de hidrocarburos incluso conteniendo H₂S. La Figura 28 presenta una microestructura en estado virgen compuesta por carburos fibrosos M2C de tipo irregular en una matriz ferrítica.

Tomando como referencia lo anterior, es evidente que las microestructuras obtenidas en las muestras FT1, FT2, M1,M2 y M3 indican cambios y degradación microestructural considerable. En general, se notaron diferencias de microestructura en los lados externo (expuesto a gases de combustión) e interno (expuesto al la corriente de etano). En el primer caso, se observo una fuerte precipitación de carburos en los bordes de grano. Estos carburos son muy posiblemente del tipo M23C6 formados por exposición de largo tiempo y temperaturas muy por arriba de 450 °C [2]. Información de la literatura [3] reporta que una posible secuencia de precipitación de carburos para el acero 5Cr-1Mo expuesto entre 450 °C-500 °C durante 172,000 hrs es como sigue:



$M_2C + M_3C + M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$

Ahora bien, por el lado interno las microestructuras en general mostraron esferoidización y aglomeramiento de carburos, y para el nivel de degradación observado, la temperatura de metal de la pared interna del tubo debió ser del orden de 550 °C y mayores. Por el lado externo la temperatura de metal debió ser más alta a juzgar por la masiva precipitación de carburos mencionada.

El área de falla presento un extremo adelgazamiento de espesor tanto en sección transversal como a lo largo de la misma, evidenciado por la Figura 4 y respaldado por las Figuras 5 y 6, las cuales muestran claramente agrietamientos secundarios en sentido transversal.

El tubo empezó a fisurarse de manera transversal en los bordes de falla principales (en particular en los agrietamientos secundarios) debido al efecto conjunto del fuerte adelgazamiento localizado en esas zonas en particular, y la generación de esfuerzos térmicos originados por fatiga térmica no muy severa debido a las condiciones de operación en la zona de convección. Esto explicaría el esfuerzo cíclico requerido para romper el material en forma transversal. Lo anterior, aunado con el fuerte adelgazamiento longitudinal (a lo largo de 14 cm. aproximadamente entre aberturas transversales) y el esfuerzo tangencial (hoop stress) proveniente de la presión propia de operación del tubo a lo largo de la boca de falla, explican el aspecto visual de la misma.

La deformación y flexionamiento longitudinal de los tubos es debido a la severa reducción de espesor de pared por el lado interno de los tubos, aunado seguramente a eventos de gradientes térmicos entre el interior y exterior del tubo debido a condiciones propias de operación. También debemos mencionar que, en general, si se establece un criterio diseño sobre vida de materiales a un tiempo de 100,000 hrs de operación, el acero del tubo fallado con alrededor de 20 años de operación (≈175,000 hrs) ya sobrepaso con mucho el tiempo establecido, lo cual de algún modo habla bien de la resistencia del material.

CONCLUSIONES

- a) El material del tubo fallado corresponde a un acero ASTM A335 P5 y el aleteado a un acero con alrededor de 12%Cr.
- b) Los perfiles de espesores medidos en las secciones transversales seleccionadas indican una dramática disminución de espesor de pared por efectos de oxidación debido al medio de flujo interior de los tubos. Luego, el potencial de oxidación es mucho mayor por el lado interno de los tubos que por el lado exterior (gases de combustión).



- c) El acero del tubo tiene una apreciable degradación microestructural originada por el largo tiempo de operación y una temperatura de operación del orden de 550 °C a 650 °C.
- d) El proceso de oxidación del acero A335 P5 es de tipo intergranular seguido de disolución de granos del metal base.
- e) La causa raíz en esta problemática de deterioro de materiales esta asociada con una severa reducción de espesor de pared por el lado interno de los tubos consecuencia de un proceso de oxidación, aunado a condiciones de gradientes térmicos entre el interior y exterior del tubo debido a condiciones propias de operación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Ing. Gregorio Vazquez Olvera y a Jair M. Lugo Cuevas por el apoyo otorgado para el desarrollo de esta investigación.

REFERENCIAS

[1] Congreso Internacional de Ductos, Mérida Yucatán, 2001.

[2] J. Botella, J. Almagro, E. Otercr, P. Hiernr, C. Merinc, "Revista de Metalurgia", Fenómenos de envejecimiento y oxidación a altas temperaturas en tres aceros inoxidables altamente aleados, (1998)

[3] N. Perez, Electrochemistry and corrosion, pg 365 Kluwer Academic Press, 2005

[4] Metals Handbook, Vol 9, 9 th Edition pp. 213

[5] S. Das and A. Joarder, Metall. and Mat Trans A, 48, p1607, 1997.

[6] D. A. Hansen, R. B. Puyear, Materials Selection for Hydrocarbons and Chemical Plants, pp 137, Ed. M. Dekker, 1996.

[7] Metals Handbook, Vol 1, 9 th Edition pp 636.

[8] G. C. Wood, T. Hodgkiess, D. P. Whittle, Corrosion Science, 6, p129, 1966.



FIGURA 1. Vista general del tubo fallado en zona de convección del horno.



FIGURA 2. Vista general de la falla ocurrida. Observe la gran deformación que presenta el tubo afectado.



C)

FIGURA 3. Vistas generales de la zona de convección del horno mostrando deformación de tubos y ruptura de soportería.





FIGURA 4. Aspecto general del carrete recibido la zona de falla.



FIGURA 5. Sección transversal con agrietamiento secundario. Puede observarse el adelgazamiento <u>del</u> material, se notan las líneas donde va sentado el aleteado por la parte externa.





FIGURA 6. Sección transversal agrietada mostrando el final de agrietamiento transversal (no longitudinal) en el punto señalado.



FIGURA 7. Vista de secciones ST1, ST2 y sitios de toma de muestras para metalografía y análisis químico del acero del tubo.





FIGURA 8. Medición de espesores (mm) en sección transversal ST1



FIGURA 9. Huella de la sección transversal ST2 mostrando el valor del ancho de la falla así como espesores del acero base medidos con el vernier digital en varios puntos.



FIGURA 10. Huella de la sección transversal 3 mostrando valores de espesor (mm) de depósito interno en varios puntos.



Έ

RNATIONAL

Mediciones en milimetros

FIGURA 11. Huella de la sección transversal 3 mostrando espesores (mm) del acero base medidos con el vernier digital en varios puntos y el diámetro externo.



FIGURA 12. Análisis químico vía EDX del material de las aletas.





Superficie del deposito interno

Interfase metal - oxido





FIGURA 14. Análisis químico vía EDX en dos zonas del depósito interno..





FIGURA 15. Análisis químico vía difracción de rayos X en el depósito interno.



FIGURA 16. Huella de la sección transversal 2 indicando los sitios de toma de muestras para metalografía.



FIGURA 17. Microestructura en metaloscopio óptico en el sitio SI donde se observa un alto grado de oxidación intergranular.





FIGURA 18. Microestructura en FT1 se indica también el espesor del acero en ese punto particular.



FIGURA 19. Magnificación de la anterior mostrando intensa precipitación de carburos hacia la parte externa del espesor de la muestra.



Lado interno

FIGURA 20. Microestructura en la muestra FT2 cerca del borde de falla mostrando el espesor total medido.





10 µm

FIGURA 21. Amplificación de la anterior sobre el lado interno, pero tomada en el MEB mostrando claramente un proceso de oxidación intergranular seguido de disolución del grano del material base.



FIGURA 22. Imagen de electrones retrodispersados en la punta de falla de la muestra FT2



FIGURA 23. Huella de la sección transversal 2 indicando los sitios de toma de muestras para metalografía.





FIGURA 24. Microestructura en zonas interna y externa para la muestra M1, observando diferencias importantes entre ellas.



FIGURA 25. Microestructura en zona interna y externa para la muestra M2, observando diferencias importantes entre ellas. Puede notarse en el lado interno un importante desprendimiento de granos del acero base debido a la oxidación del mismo.





Lado interno

FIGURA 26. Microestructura en la muestra M3 mostrando el espesor de la misma.



20 µm

FIGURA 27. Amplificación de la anterior sobre el lado interno, pero tomada en el MEB mostrando un proceso de oxidación intergranular seguido de disolución del grano del material base.



FIGURA 28. Microestructura virgen de un acero ASTM A335 P5 similar al del presente estudio, mostrando carburos en una matriz de ferrita [4]

TABLA 1. Matriz de muestras tomadas



Muestra	Descripción		
ST1	Sección transversal		
ST2	Sección transversal		
ST3	Sección transversal lejos de la zona de falla		
FT1	Análisis Metalográfico		
FT2	Análisis Metalográfico		
SI	Análisis Metalográfico		

TABLA 2. Porcentajes de pérdida de área para las muestras ST2 y ST3

Información	Peso(g)	Área (mm²)	%Pérdida área
Huella Tubo Nuevo	0.279	2041	
Huella ST2	0.108	790	61.30
Huella ST3	0.123	899	56.00

TABLA 3. Composición química (%) peso del material base del carrete recibido (Muestra) vs. composición especificada por la norma ASTM A335 P5.

Elemento	С	Mn	Si	Cr	Мо	Р	S
Muestra	0.09	0.44	0.30	4.62	0.60	0.021	0.019
A335P5	0.15 max	0.3-0.6	0.5 max	4.0-6.0	0.45-0.65	0.025	0.025