

ANALISIS DEL DETERIORO DE UN DUCTO DE ACERO INOXIDABLE EN UN SISTEMA RECUPERADOR DE XILENO

José G. Chacón Nava^{1*}, Adan Borunda Terrazas¹, Víctor Orozco Carmona¹, Alberto Martínez Villafañe¹

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Av. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial, CP 31109
Chihuahua, Chih., Mexico.

jose.chacon@cimav.edu.mx

RESUMEN:

Se analiza el deterioro sufrido por un ducto de acero inoxidable el cual forma parte de un sistema de recuperación en xileno en una planta petroquímica. El ducto consta de tres secciones unidas por soldadura. Dos secciones son de acero inoxidable 316 y la tercera de acero 316L. La longitud total del ducto es de 40 plg con un diámetro de 16 plg, y presentó fuga debido a fisuramiento en sentido longitudinal conducente al desprendimiento de una ventana de forma trapezoidal. La corriente de flujo está compuesta por vapores de xileno, y compuestos minoritarios. Los análisis efectuados (visual, químico, metalográfico, en microscopio de barrido de electrones y microanálisis empleando EDX) indicaron que la razón de daño puede ser asociada a un fenómeno de corrosión asistida por esfuerzo. Se discute el posible mecanismo de daño y se acentúan recomendaciones para evitar en lo posible este tipo de falla de materiales.

Palabras Clave: Acero Inoxidable, Soldadura, Corrosión Asistida por Esfuerzo, Análisis de Fallas

I.- INTRODUCCION

En el presente trabajo se estudia la causa posible de falla de un ducto de acero inoxidable el cual es parte de un circuito de recuperación de xileno. De manera general, el proceso es el siguiente: al reactor oxidador de xileno entra una corriente de xileno, nitrógeno y aire. Al producirse la reacción de oxidación al producto principal se le denomina "producto oxidado", el cual es dirigido a otras operaciones del proceso petroquímico. Del oxidador sale también una corriente con vapores ricos en xileno, los cuales pasan a un condensador de superficie. El sistema de enfriamiento en el condensador proviene de agua de mar. Del condensador, la corriente de flujo es dirigida a un tanque de flotación, donde se produce una separación. Por la parte inferior sale una corriente de flujo denominada "agua orgánica", y por la parte superior sale un fluido consistente en

vapores de xileno y compuestos tales como nitrógeno, ácido acético, metanol, ácido fórmico, metilbenzoato y un cierto contenido de humedad, principalmente. Este flujo pasa por una válvula macho antes de entrar un ducto de acero inoxidable (objeto de este estudio) del cual salen dos desviaciones hacia los adsorbedores de xileno. El xileno aquí recuperado es enviado de nuevo al oxidador para repetir el ciclo. De acuerdo a la información recibida, los tramos del ducto son de acero inoxidable 316L de 16" y espesor nominal de 0.188". Las condiciones de trabajo en el ducto involucran un gasto de $30 \times 10^3 \text{ ft}^3/\text{h}$ a una temperatura de 105°F y una presión de 90 psi. La Fig. 1 muestra un diagrama simplificado del proceso, indicando la ubicación del ducto fallado.

II.- ANALISIS EFECTUADOS

A fin de dar un dictamen sobre la posible causa de la falla ocurrida, se efectuaron los siguientes análisis:

2.1.- Análisis visual.

2.2.- Análisis químico del material del ducto fallado en tres sitios diferentes. Se empleo un analizador elemental LECO CS 44, así como un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 5000.

2.3.- Microanálisis químico de depósitos. Se efectuaron para los depósitos encontrados en el lado interno del ducto, como en la superficie de fractura. El microanálisis se efectuó empleando un microscopio de barrido de electrones JEOL 5800 el cual tiene acoplado un sistema de microanálisis EDX.

2.4.- Análisis microestructural.- Se obtuvieron muestras en varios sitios representativos, las cuales fueron desbastadas con lijas de SiC hasta grado 1200, siendo pulidas a espejo posteriormente con pasta de diamante de 1. Posteriormente fueron atacadas electrolíticamente con una solución de ácido oxálico para revelar su microestructura. Las observaciones se hicieron empleando un metaloscopio Leica DMIRM.

2.5.- Microdurezas en sección lateral de falla en cordón de soldadura. Se efectuaron mediciones de microdureza Vickers tanto en metal base como en la soldadura empleando un microdureómetro Shimadzu.

III.- RESULTADOS

2a) Análisis visual.

Un esquema del ducto, las secciones de placa y la localización del agrietamiento observado se tiene en la Fig. 2. Los recuadros en línea punteada fueron cortes de placas para análisis.

La figura 3 muestra una placa que corresponde a una sección del ducto, vista desde el lado externo e interno. Se observan trayectorias de agrietamiento que coincidieron dando lugar a una fractura en forma de “ventana”. Por la parte interna, se observó la presencia de depósitos de color blanco-cafesoso adheridos a la superficie metálica, siendo vistos con mayor claridad en la figura 4.

La figura 5 presenta una vista típica de la superficie de fractura correspondiente a la ventana, (ver Fig. 3) dando evidencia de una fractura de tipo frágil (esto es, no existe deformación plástica apreciable). Un detalle importante de hacer notar es la presencia de depósitos a lo largo de las superficies de fractura.

En la figura 6 se tiene un corte de placa adyacente a la primera pero tomada en otra posición, de tal forma que se consideró el cordón de soldadura. Las vistas exterior e interior muestran una grieta atravesando el cordón de soldadura y propagándose hacia ambas secciones del ducto en sentido longitudinal, observando agrietamiento. Por el lado interno, se observó una cantidad considerable de depósitos de coloración café y blanco sobre y en ambos lados del cordón de soldadura.

Por otra parte, la Figura 7 presenta una vista en sección lateral longitudinal de la unión soldada en dos placas del ducto. La sección referida fue pulida y atacada químicamente, por lo cual es posible definir la unión de soldadura respecto al metal base. En primera instancia, es notorio el fuerte desalineamiento entre secciones, además de exceso de penetración de la soldadura al interior del ducto, Fig. 8.

2b) Análisis químico del material en las secciones de muestra

Este análisis se efectuó tomando rebaba en la parte interna de la “ventana” (fig. 1) y en las secciones superior e inferior respecto a la soldadura (Fig. 4). Se utilizó un analizador elemental LECO C-S 44 y un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 5000. El resultado de estos análisis en las zona referidas se tiene en Tabla 1, y se adjuntan la especificación química del acero SA 312 TP 316L de acuerdo a norma (1).

Tabla 1.- Composición química (% peso) de diferentes secciones de placa

	C	Cr	Ni	Mo	Mn
Secc. parte superior	0.023	18.52	11.5	2.5	1.39
Secc. parte inferior	0.024	18.82	11.3	2.33	1.49
Ref. TP 316L	.035 Max	16-18	10-15	2-3	2.0

2c) Análisis químico de depósitos

Estos análisis fueron efectuados para los depósitos encontrados en el lado interno del ducto así como en la superficie de fractura, (ver figuras 4 y 5).

El resultado de micro-análisis EDX en depósitos internos revelo una cantidad importante de elementos tales como Na, Al, S, Cl K y Fe principalmente, ver Tabla 2. En adición, el análisis en volumen para determinación de cloruros (Cl⁻, se efectuó empleando el método analítico de titulación, y mediante absorción atómica se determinó Na⁺ y K⁺. Los resultados de estos análisis se tienen en a Tabla 3.

Tabla 2. Análisis de depósitos en superficie interna

STANDARDLESS EDS ANALYSIS (ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)						
ELEMENT & LINE		WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
NA	KA	29.88	36.53	179.29	0.2932	
AL	KA	11.74	12.23	117.39	0.1045	
SI	KA	21.33	21.35	106.66	0.2020	
S	KA	16.32	14.31	81.61	0.1753	
CL	KA	17.80	14.11	88.99	0.1788	
FE	KA	2.93	1.47	71.45	0.0460	5
TOTAL	100.0					

Tabla 3. Análisis de depósito en superficie interna

%Na ⁺	-	0.16
%K ⁺	-	0.07
%Cl ⁻	-	11.95=119,500 p.p.m

Micro-análisis EDX en la superficie de fractura indicaron una presencia importante de elementos tales como Na, Al, Si, S, Cl, K y Fe principalmente, ver **Tabla 3.**

Tabla 3. Análisis de depósito en superficie de fractura

STANDARDLESS EDS ANALYSIS (ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)						
ELEMENT & LINE		WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
NA	KA	24.83	33.36	183.73	0.1402	
AL	KA	11.45	13.11	96.18	0.0869	
SI	KA	19.90	21.89	83.60	0.1704	
S	KA	7.85	7.57	56.56	0.0818	
CL	KA	6.16	5.37	60.39	0.0668	
K	KA	5.86	4.63	46.87	0.0778	
CA	KA	3.87	2.98	33.30	0.0547	
FE	KA	20.07	11.10	64.22	0.3216	5
TOTAL	100.0					

Un aspecto sobre la morfología superficial y sus correspondientes mapeos de rayos X para varios elementos se tiene en la Fig. 9, donde se observa una distribución general del elemento cloro.

2e) Análisis Microestructural.

La figura 10 presenta diversos aspectos de la microestructura austenítica típica de un acero tipo 316L. La Fig. 10 a) es tomada en la interfase metal base con línea de soldadura, observando recristalización en el metal base (debido al proceso de soldadura) y un cierto grado de bandeamiento en la microestructura (líneas de deformación) producidas por el efecto de trabajo mecánico (cold work) debido al rolado de las placas de acero inoxidable. La Fig. 10 b) es tomada en un sitio más alejado del cordón de soldadura, y las Figuras 10 c) y 10 d) muestran grietas de tipo ramificado propagándose de manera transgranular.

2f) Microdureza en la sección lateral de falla en el cordón de soldadura.

Con referencia en la Fig. 7, la determinación de microdureza promedio (escala Vickers) en la soldadura y cerca de ella en la parte superior e inferior del metal base dio el resultado se presenta a continuación:

Parte superior ----- 192 Hv
Soldadura -----220 Hv
Parte inferior -----230 Hv

III. DISCUSIÓN

De la figura 2 presenta un esquema general del ducto fallado, donde se nota con claridad la dirección de agrietamientos encontrados (los cuadros en línea punteada indican las placas mostradas en la figura 3 y 6), así como la posición de cordones de soldadura y una válvula macho. Con respecto a esta figura, la dirección de flujo es de arriba hacia abajo.

De la información proporcionada, el ducto trabaja a 105°F y 90 lb/plg². Una vez que conocemos de manera general el fluido de trabajo y sus condiciones en el ducto, debemos centrar nuestra atención en el tipo de compuestos (depósitos) encontrados en la parte interna de las placas estudiadas y sobre las superficies de fractura. Los resultados de los análisis químicos determinaron la presencia y concentraciones muy altas de cloro, sodio, potasio, aluminio, silicio, etc.

De manera particular, la presencia de Cl⁻ es determinante para el deterioro del material del ducto. Respecto a esto último, el análisis de material en zonas diferentes mostró que cumple con la especificación del acero inoxidable 316L, tal como se ve en la tabla I.

El análisis microestructural dio evidencia de agrietamiento ramificado en forma transgranular y esto es indicativo de un problema de corrosión asistida por esfuerzo (stress corrosión cracking, SCC).

El nivel de esfuerzos de tensión puede ser alto o bajo pero debe existir. Los esfuerzos introducidos al material básicamente son dos tipos:

- a) Esfuerzos aplicados (por golpe, etc...)
- b) Esfuerzos residuales, introducidos por:
 - El propio proceso de soldadura, siendo éste con frecuencia la principal fuente de problemas (2)

- Defectuosa unión soldada. En este caso, el fuerte desalineamiento entre placas (ver Fig. 7).
- El trabajo mecánico del material base, o cold work, (ver Fig. 10).

Es lógico suponer que en el interior del ducto existe un cierto contenido de humedad. Así pues, tenemos identificados los parámetros fundamentales necesarios para promover una fractura por SCG, los cuales con (3 – 5):

- 1) Un material susceptible (acero inoxidable 18-8).
- 2) Un electrolito específico (H₂O, conteniendo Cl⁻).
- 3) Esfuerzos aplicados y/o residuales.

La temperatura de trabajo también desempeña una función importante, ya que a temperatura arriba de 140°F (60°C) los problemas se agudizan porque existen dos efectos:

- Temperaturas elevadas pueden causar concentración de cloruros por evaporación de solventes.
- La velocidad de la reacción de corrosión se incrementa con la temperatura.

Sin embargo, no debe tomarse lo anterior como un concepto rígido, ya que han ocurrido fallas por SCG en materiales de acero inoxidable aún a temperatura ambiente en presencia de compuestos con cloro (6)

Por otra parte, las Figs. 4 y 6 dan una vista del interior del ducto donde se observan los cortes de placas, así como zonas con mayor cantidad de depósitos que otras. Respecto a esto, información proporcionada indico que en la válvula macho había problemas de control de flujo, con lo cual éste se cargaba hacia una zona preferencial orientada hacia el cordón de soldadura intermedio. Esta desviación de flujo probablemente tuvo alguna influencia con respecto a la concentración de cloruros en el área del cordón de soldadura.

Para determinar el problema de raíz existen varias opciones (o sus combinaciones):

- Identificar la entrada de Cl⁻, y eliminarla. Las fuentes de Cl⁻ pueden provenir del aire del medio ambiente el cual es introducido al oxidador, y fugas en el condensador, principalmente. Un estudio sobre la operación del último año del condensador revelo algunas fallas en el mismo, siendo esta situación directamente responsable de la entrada de contaminantes al proceso de recuperación de xileno.

- Minimizar en lo posible la presencia de esfuerzos aplicados o residuales en el material. El manejo adecuado de materiales así como una buena práctica (procedimiento) de soldadura sin duda puede ser útil. No se proporcionó ninguna información respecto al proceso de soldadura, pero la evidencia documentada en el presente estudio muestra que no hubo un control adecuado sobre esta operación.
- Una alternativa de solución en caso necesario sería seleccionar un material con mayor resistencia al fenómeno de SCC: Bajo las condiciones de operación actuales aleaciones con mayor contenido de Mo y/o Níquel serían recomendables (7).

IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En base a lo mencionado anteriormente, podemos emitir las siguientes conclusiones:

- 1) El mecanismo que provocó la falla del material (316L) del ducto fue el de corrosión asistida por esfuerzo (SCG).
- 2) Se detectó mediante análisis químicos en microsonda y analíticos, un contenido muy considerable de Cl^- , tanto en los depósitos adheridos a la superficie interna del ducto, así como en las superficies de fractura.
- 3) Es claro que el cordón intermedio de soldadura, que fue el afectado, había esfuerzos residuales importantes, provocados por el propio proceso de soldadura (el fuerte desalineamiento entre placas, exceso de penetración de soldadura) y el efecto de cold work en el material base.
- 4) Las fisuras iniciaron en la superficie interna del ducto, y es muy probable que su origen sea en el cordón de soldadura intermedio (zona de mayor concentración de esfuerzos).
- 5) Dada la longitud del ducto (36" \approx 1 mt) sería conveniente ver la posibilidad de construirlo con el cordón de soldadura intermedio, para minimizar riesgos.
- 6) En caso de colocar 2 o más secciones roladas para el ducto, es deseable que los diámetros internos coincidan (queden lo más alineado posible) y el diseño de la junta sea el adecuado.

- 7) Dada la evidencia respecto a la distribución de depósitos en la superficie interna del ducto, es lógico afirmar que hay desviación del chorro de fluido debido a la válvula macho. Sería más adecuado que el fluido se distribuyera lo más uniforme posible a través del diámetro interno del ducto. La desviación del flujo a una zona preferencial en el cordón de soldadura puede influir para que exista concentración de cloruros en el mismo.

REFERENCIAS

- 1) ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section II, Part A, Spec. SA312, July 1, 1986.
- 2) Manual del Ingeniero Químico, 2a. Ed. Esp., Pag. 23-3 Mc Graw-Hill, 1982
- 3) Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión CNIM, Cap. IX, pag. 256, Madrid, 1984
- 4) Metals Handbook, Ninth Ed. Vol 13, Pag. 1146
- 5) Preventing SCC of Austenitic Stainless Steels in Chemical Plants, N. Nakahara, NiDI Tech Services Rep. 10066.
- 6) B.F, Brown, NBS Monograph 156, Chapter 7, pg. 60, June, 1977
- 7) L.L. Shreir, Corrosion, V. 1, pb 8:56, Ed. Newnes-Butterworths, 1979

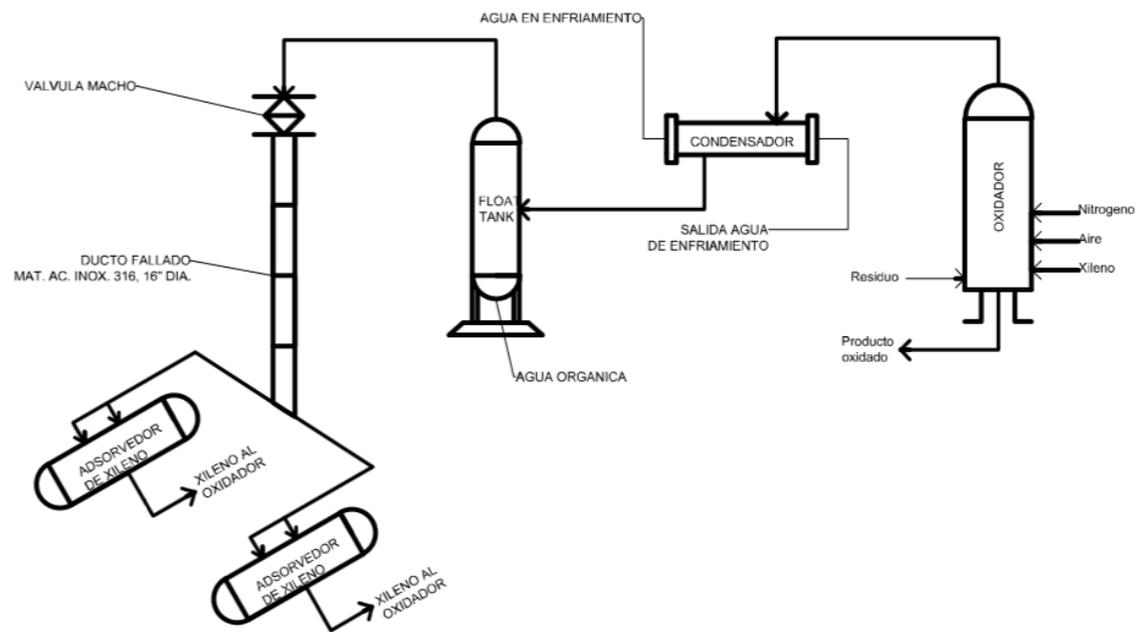


Fig. 1 Diagrama del proceso simplificado de recuperación de xileno, indicando la ubicación del ducto fallado.

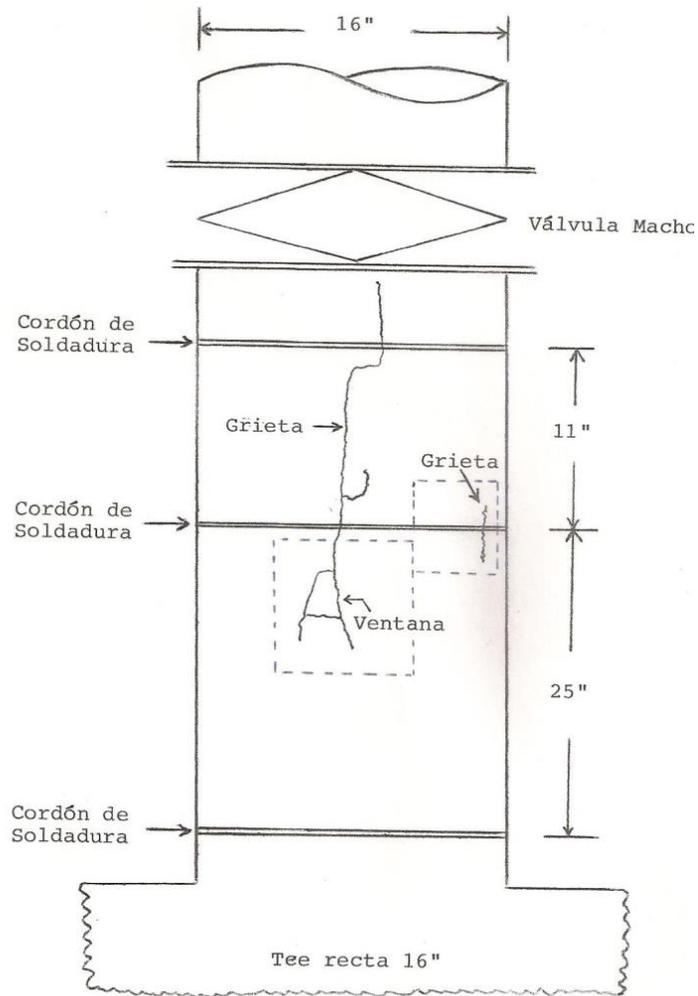


Fig. 2 Esquema general del ducto fallado, mostrando el agrietamiento encontrado y la posición de los cordones de soldadura.



a) Lado externo



b) Lado interno

Fig. 3 Aspecto de una sección del ducto visto por pare externa e interna. La propagación de agrietamiento formo una ventana. En b) se aprecia una zona con depósitos de color blancuzco.



Fig. 4 Acercamiento a la superficie interna en b) en la Fig. 3, mostrando en mayor detalle la presencia de depósitos internos. Análisis de estos depósitos indicaron presencia importante de cloro.



Fig. 5 Vista de la superficie de fractura de una sección de “ventana” mostrando un patrón de fractura frágil, Observe la presencia de depósitos superficiales



a) Lado externo

b) Lado interno

Fig. 6 Aspecto de otra sección de la placa del ducto vista por la parte externa e interna. En b) se aprecia una zona con depósitos de color café y blanco.

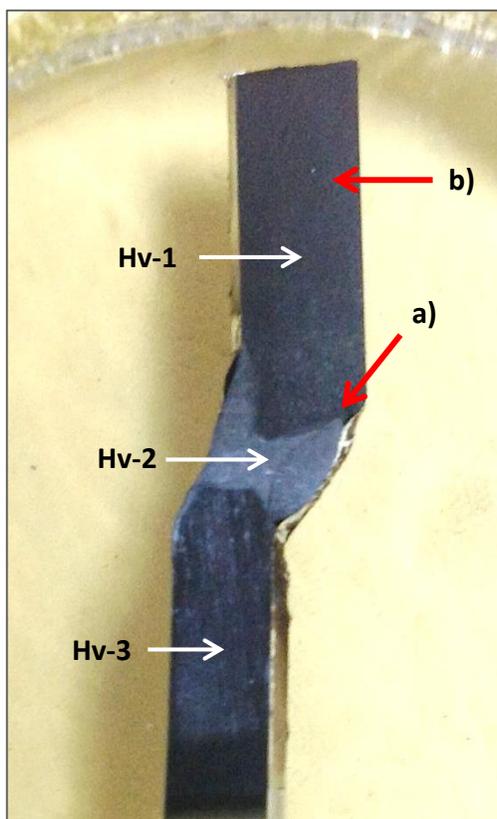


Fig. 7 Vista en sección longitudinal lateral de la unión de secciones de placa en el ducto. Observe el fuerte desalineamiento entre secciones.



Fig. 8 Vista interior del ducto en zona de unión de placas, donde se nota claramente un exceso de penetración de soldadura (indicaciones con flechas amarillas).

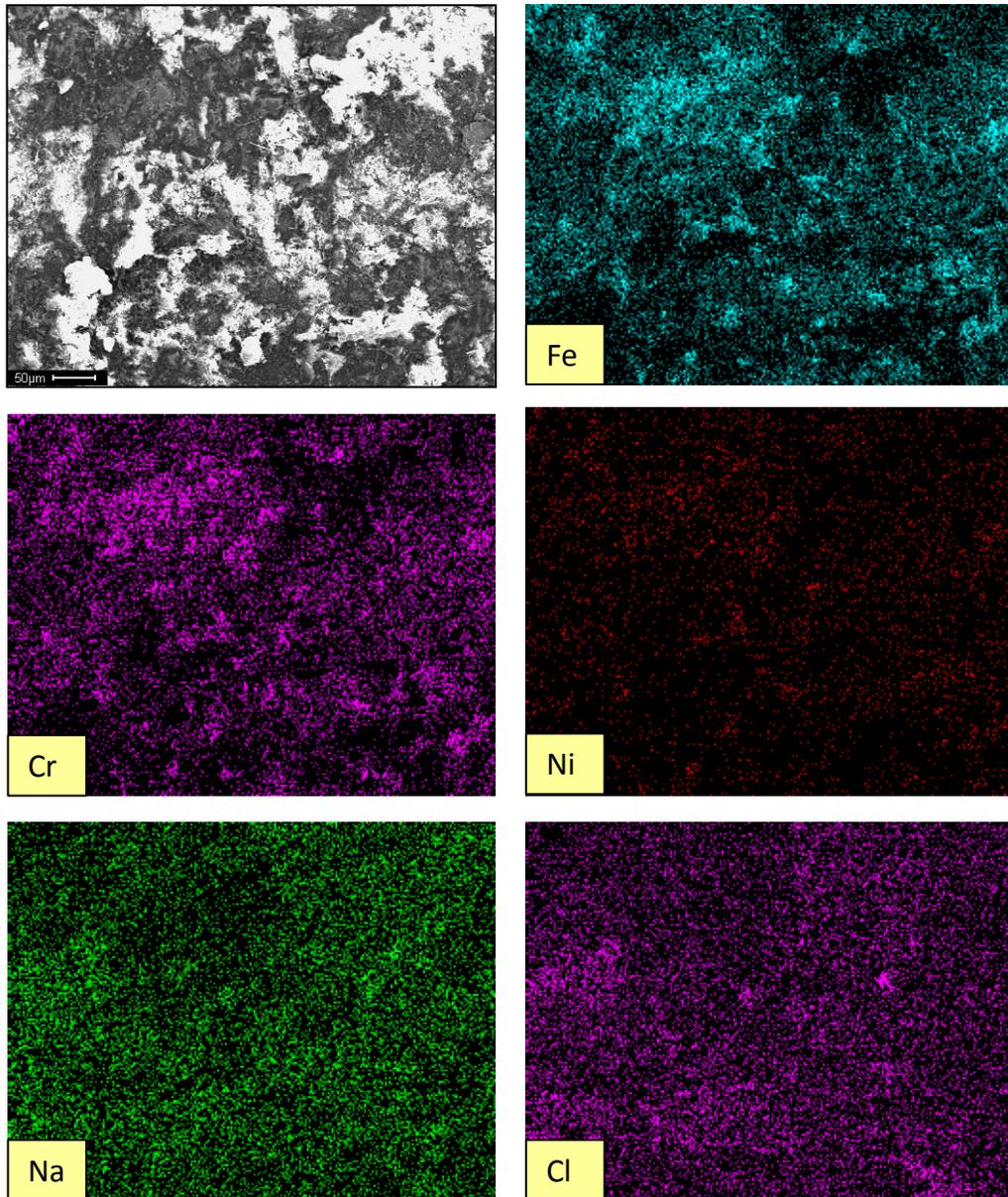
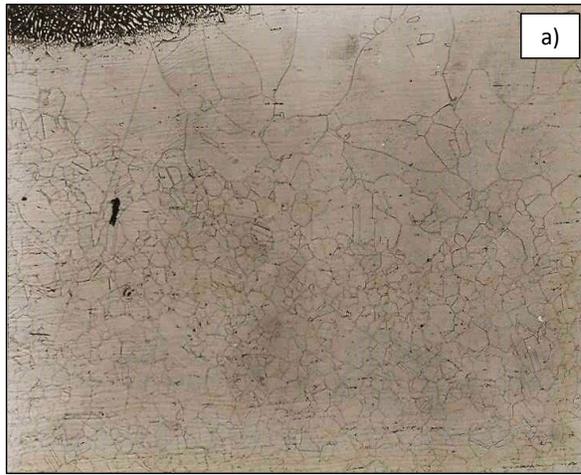


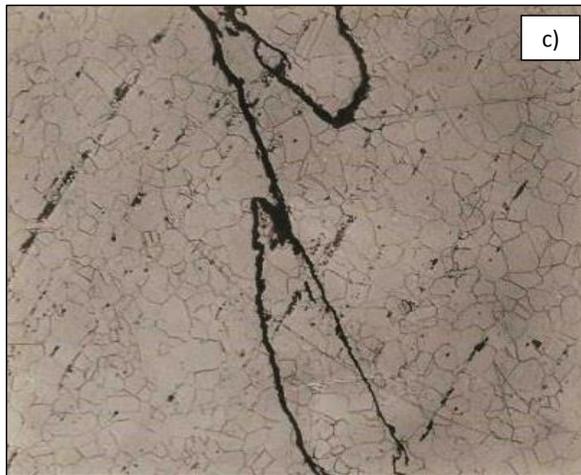
Fig. 9 Imagen a 200X de electrones retro dispersados en la superficie de fractura (Fig. 5) y mapeos de rayos x para los elementos Fe, Cr, Ni, Na y Cl.



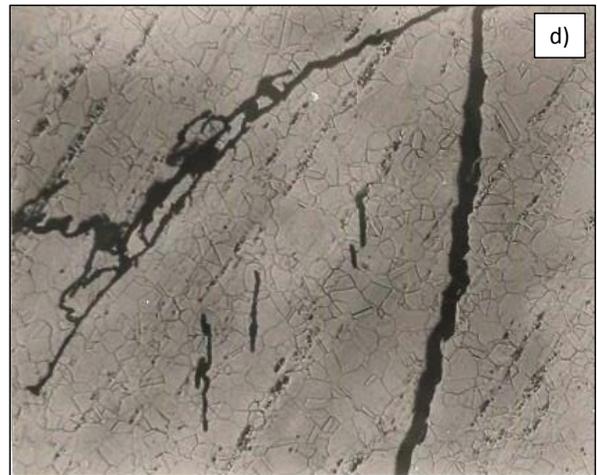
50X



50X



100X



100X

Fig. 10 Diversos aspectos microestructurales en muestras del ducto fallado.