

CORROSIÓN BAJO TENSIÓN POR CÁUSTICOS EN LINEA DE TRANSPORTE DE VAPOR DEL CIEM

Mosqueira Martin. YPF. martin.mosqueira@ypf.com

Garro Santiago. YPF. santiago.garro@ypf.com

Sinopsis

Luego de una falla en una línea de vapor que provocó la pérdida al exterior, se llevó a cabo el análisis de los componentes afectados, tratándose en este caso de dos codos de acero al carbono de 12" identificados como "codo superior" y "codo inferior". Los resultados de la composición química revelaron la presencia de especies alcalinas. Además, se observaron fisuras a simple vista en el material base y, mediante el uso de microscopía electrónica de barrido, se identificaron fracturas frágiles en las soldaduras y en las zonas afectadas por el calor. Con estos hallazgos, se concluyó que el mecanismo corrosión bajo tensión por cáusticos fue la principal causa de la falla y, a partir de este estudio, se establecieron acciones para mitigar los factores que contribuyen a la degradación del material, siendo la principal, la identificación de la fuente de cáusticos. En paralelo, se estableció un plan para inspeccionar el resto de las líneas del sistema de vapor.

Introducción

Generalmente, las pérdidas de vapor en este tipo de líneas son localizadas y están relacionadas más bien a la corrosión bajo aislamiento, es decir, exteriormente. En algunos casos se han presentado pérdidas en líneas con varios años en servicio por corrosión interna que se pudo relacionar a la calidad del agua de alimentación de las calderas. La gestión de la integridad de estas líneas se basa en el conocimiento acerca de los mecanismos de daño que, hasta previo a esta falla, generaban pérdida de espesor siendo posible el monitoreo y cálculo de velocidad de corrosión. Luego de la falla de esta línea, la cual pertenece al sistema de alimentación de vapor a todo el Complejo Industrial Ingeniero Enrique Mosconi (CIEM. Refinería y Petroquímica), se identificó un nuevo mecanismo asociado a fisuración el cual debe ser mitigado, ya que, aplicar técnicas de ensayos para la búsqueda de este daño no es practicable en servicio. Por lo tanto, las acciones de mitigación que se establecieron fueron la identificación de las especies que generaron el mecanismo y evitar o minimizar su ingreso al sistema de vapor.

Desarrollo

Esta línea forma parte del sistema que distribuye vapor a distintas unidades dentro del CIEM, es decir, que tanto las plantas de la refinería como de petroquímica son abastecidas de vapor a través de este sistema.

En primer lugar, se procedió a identificar los tramos de cañerías y, posteriormente, se observaron y analizaron los distintos tipos de daño encontrados en el material de los codos mediante fotografía, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). También se realizaron ensayos de microdureza y espectroscopía de energía dispersada (EDS) para la detección de elementos químicos sobre las superficies de las muestras.

A continuación, se muestran las imágenes y resultados de los análisis en los componentes afectados:

Tabla 1. Datos técnicos de la línea.

Material	A-53 Gr.B
Diámetro	12" Sch 40
Producto	Vapor sobrecalentado
Presión de operación	35 kg/cm ²
Temperatura de operación	400°C

Tabla 2. Características del agua de caldera

Promedio pH (rango objetivo)	9.3 (8.3 – 10)
Concentración de oxígeno	Sin mediciones
Secuestrante de oxígeno*	Eliminox
Aditivo para tratamiento*	Nexguard

*Estos compuestos se agregan para minimizar la corrosión. El suministro es un valor fijo, pero puede aumentar si se observan valores altos de hierro en el agua.

Tabla 3. Características del vapor sobrecalentado

Tipo de flujo	Turbulento
Velocidad de circulación	10 m/s
Promedio pH (rango objetivo)	7.9 (7.8 – 8.8)
Concentración de oxígeno	Sin mediciones

Ensayos realizados en Codo Superior

Inspección visual

Se identificó el posible origen de la falla ocurrida en el codo superior, el cual se observó en el cruce de las soldaduras longitudinal y circunferencial.



Imagen 1 - Codo superior. Se indica en la imagen inferior derecha el posible origen de la falla.

Fractografías

Se tomó una muestra del cruce de las soldaduras y se la observó en el SEM. Las imágenes 2, 3 y 4, mostraron que la superficie de fractura presenta zonas de ruptura frágil y dúctil. La relación

entre las áreas dúctil y frágil varían en distintos lugares, pero no se determinó ningún patrón y, en general, el área frágil es mucho mayor a la dúctil. También se observaron fisuras que inician en la raíz de la soldadura (imagen 3).

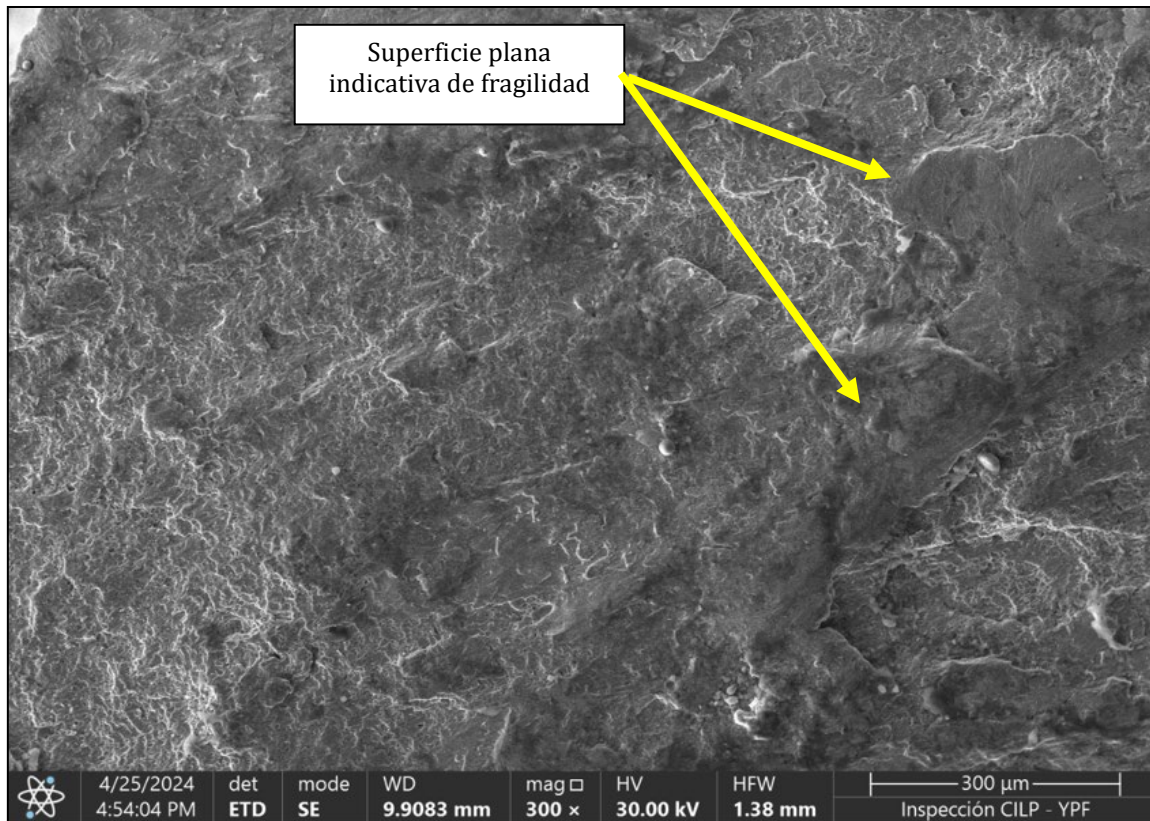


Imagen 2 - Superficie de fractura – Codo superior – Cordón circunferencial. Se observó a lo largo de todo el espesor de la soldadura este tipo de fractura.

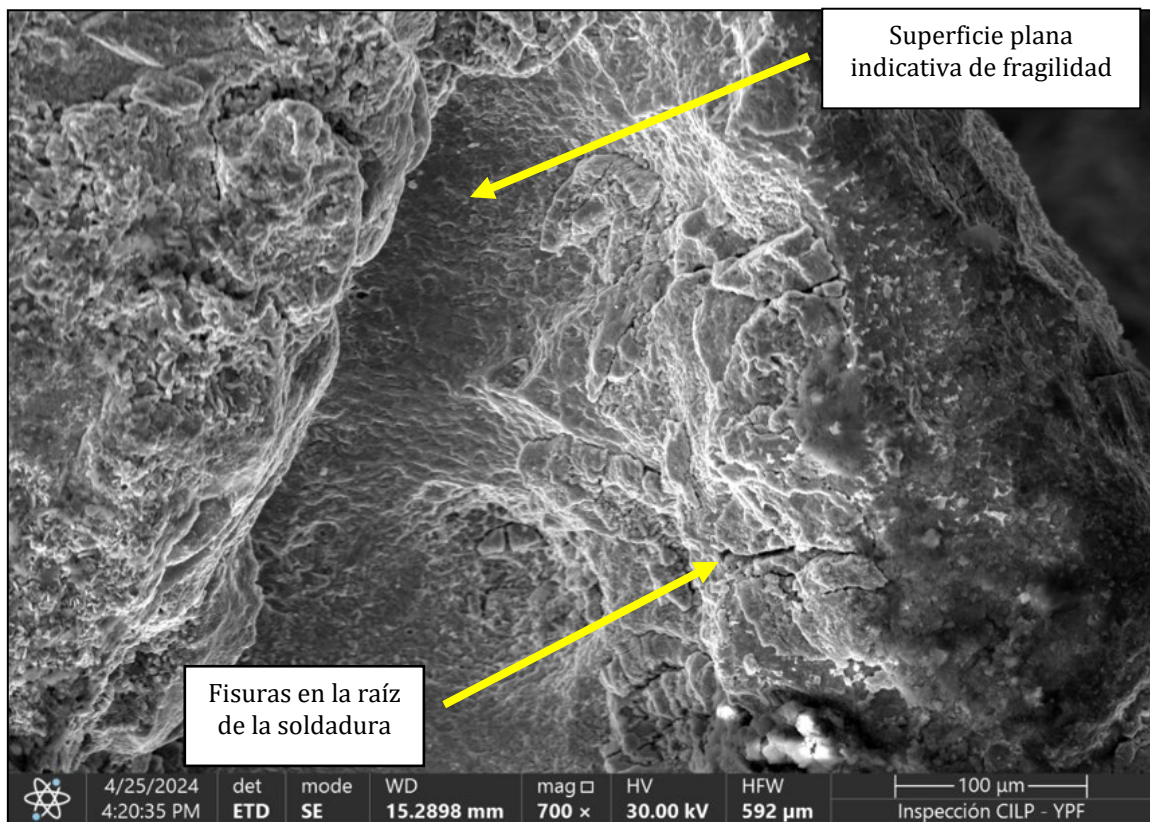


Imagen 3 - Superficie de fractura – Codo superior – Cordón circunferencial. Se observan fisuras que inician en la raíz de la soldadura, así como también, una superficie de fractura frágil.

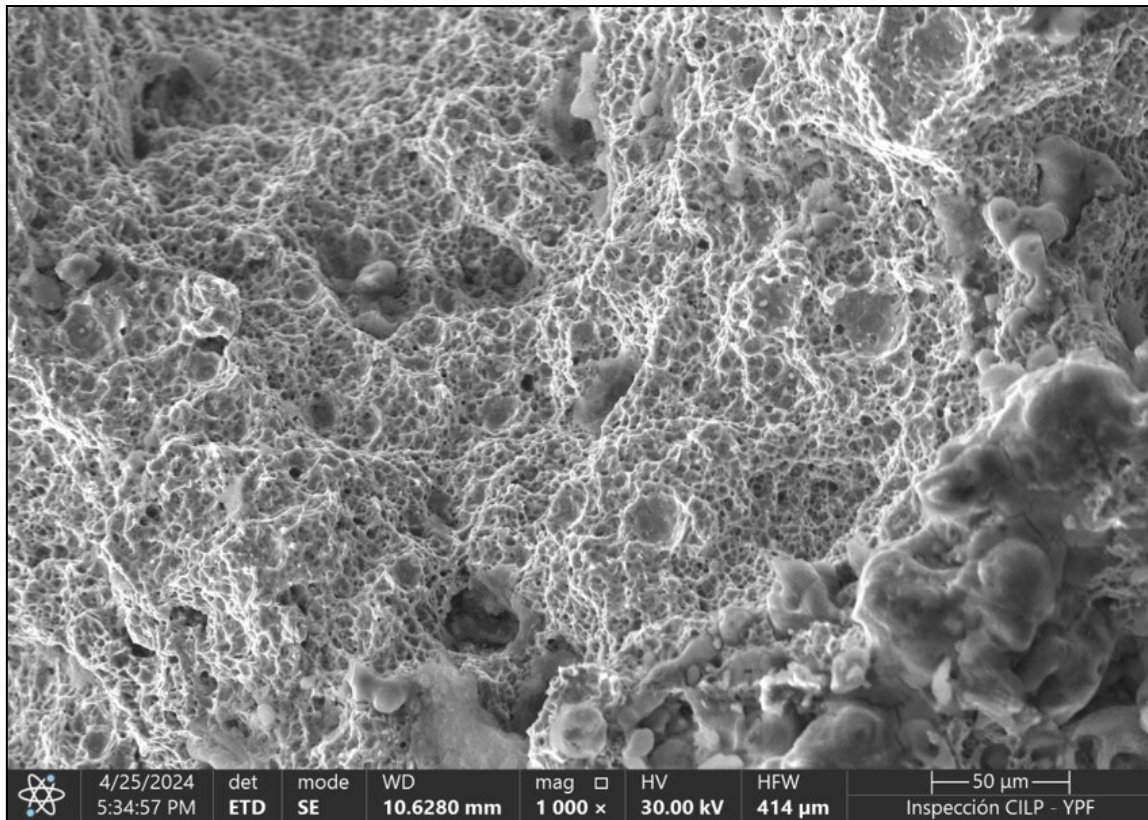


Imagen 4 - Superficie de fractura – Codo superior – Cordón circunferencial. Magnificación de una zona indicativa de fractura dúctil.

EDS

Se realizó un análisis de composición mediante EDS sin detectarse especies alcalinas.

Tabla 2. Composición en la superficie de fractura cruce de soldaduras longitudinal-circunferencial

Element	Atomic %	Atomic % Error	Weight %	Weight % Error	Net Counts
O	9.5	0.2	4.6	0.1	22 712
Si	2.1	0.0	1.8	0.0	25 375
S	0.1	0.0	0.1	0.0	1 126
C	41.6	0.3	15.1	0.1	47 286
Fe	46.0	0.1	77.8	0.2	1 206 499
Al	0.8	0.0	0.7	0.0	6 602

Ensayos realizados en Codo Inferior

Inspección visual y medición de espesores

Se observó que el codo inferior presentaba gran cantidad de fisuras en el metal base que iniciaron en la superficie interna del codo (imagen 5). La formación de estas fisuras se asoció a la presencia de especies cáusticas (más adelante, se verá la identificación de Na y K). También se midieron espesores mediante ultrasonido indicando valores entre 9 y 10 mm siendo la pérdida de espesor del tipo generalizada en toda la superficie, excepto en algunos tramos de soldaduras donde se evidenció corrosión localizada (socavación) de baja pérdida de material en los cordones.

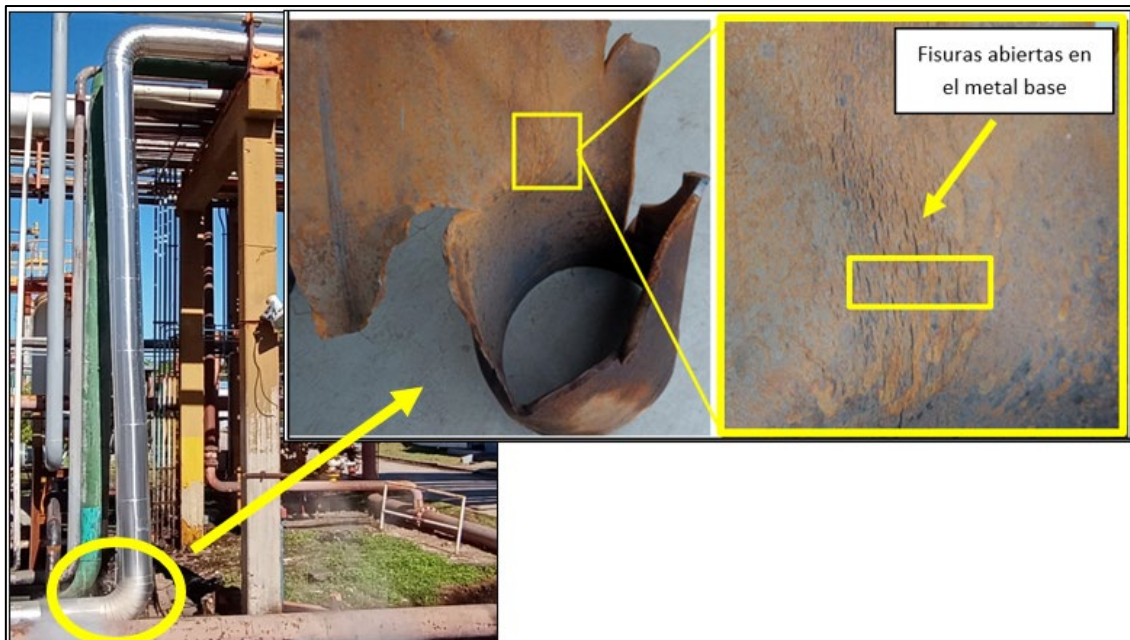


Imagen 5 - Codo inferior. Se observaron gran cantidad de fisuras preexistentes que se abrieron por la deformación.

Metalografías

Se tomó una muestra transversal del metal base y se observó que las fisuras iniciaron desde la superficie interna. Es decir que, en primer lugar, se dio origen a fisuras debido a un mecanismo de daño que avanzaron desde el interior hacia el exterior. Y, al momento de la ruptura, estas fisuras se abren debido a la deformación que sufrió el codo.

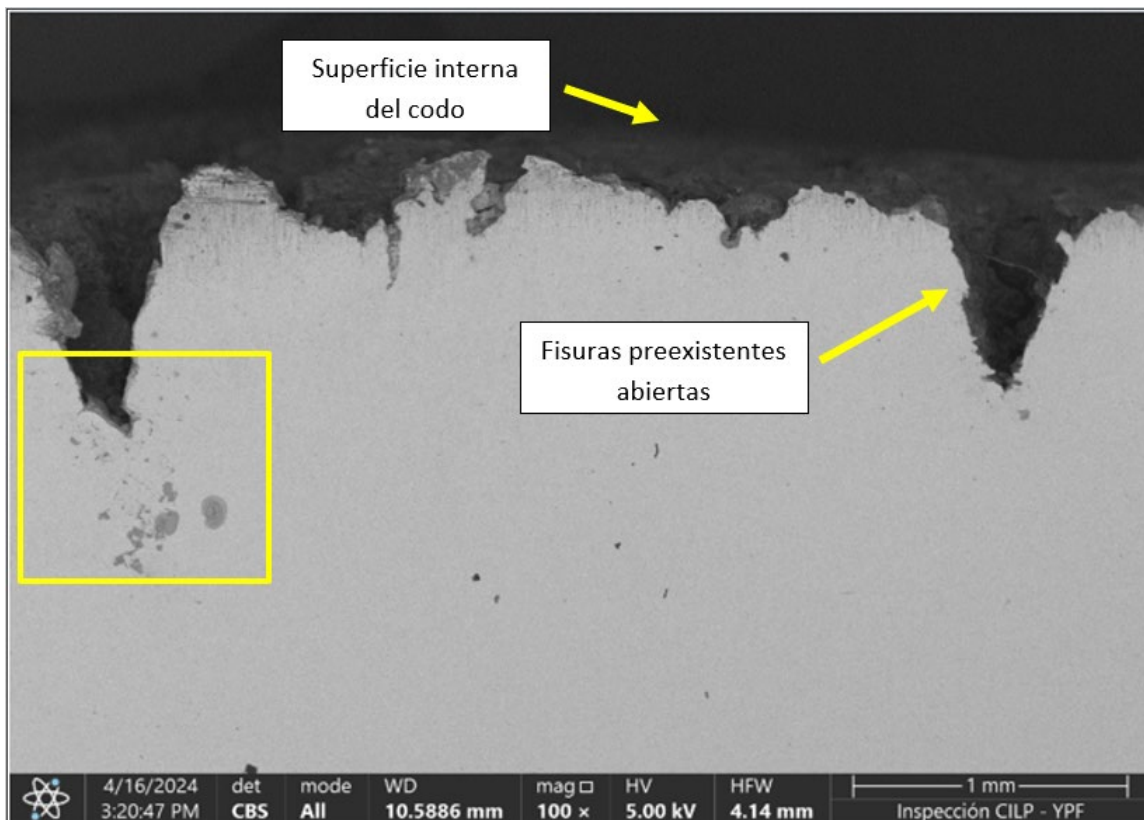


Imagen 6 - Metalografía del metal base. Se tomó una muestra transversal y se observaron las fisuras abiertas detectándose fisuras que continuaban introduciéndose dentro del material (ver imagen 7).

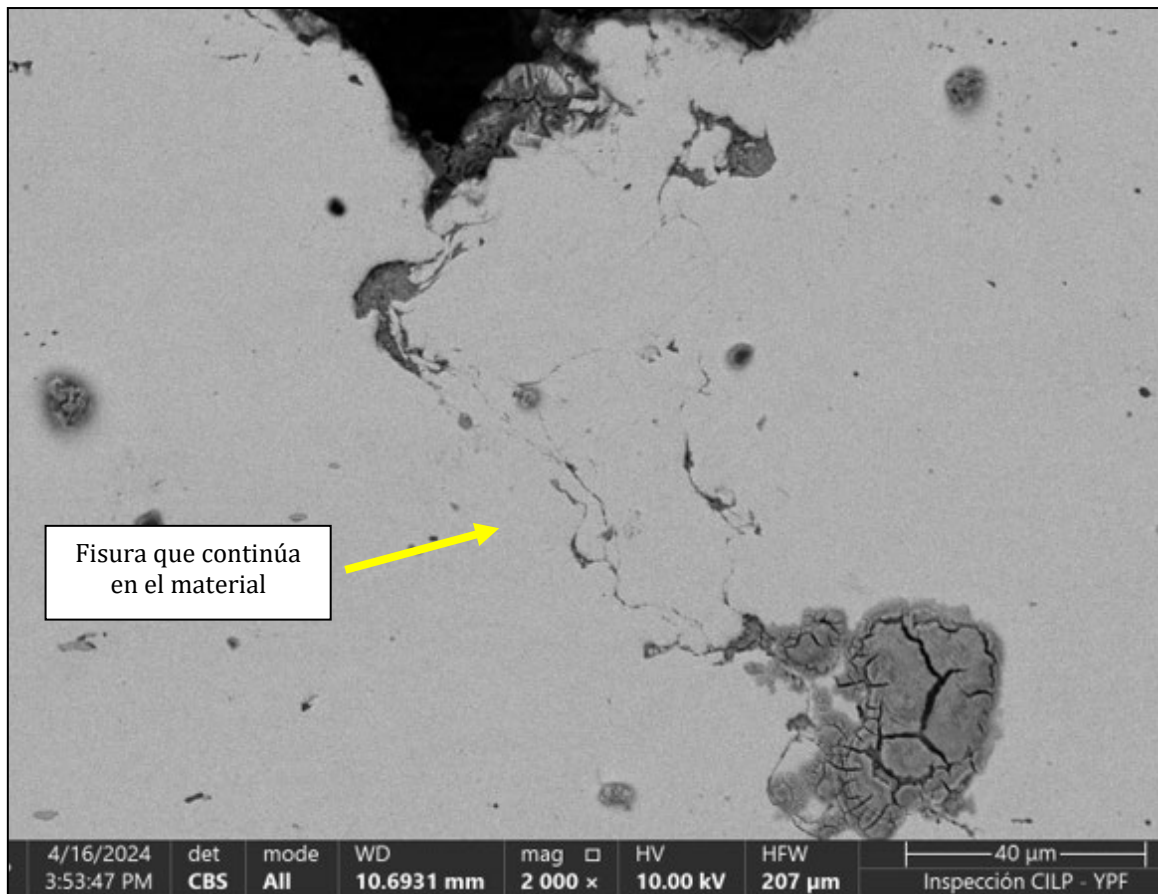


Imagen 7 - Metalografía – Codo inferior – Metal base. Se observó la fisura preexistente continúa introduciéndose en el material.

EDS

Se extrajo una muestra de la superficie interna donde se encontraban las fisuras y se las examinó mediante EDS encontrándose sodio (Na) y potasio (K), elementos que activan la corrosión cáustica. El daño producido puede ser tanto pérdida de espesor como fisuración.

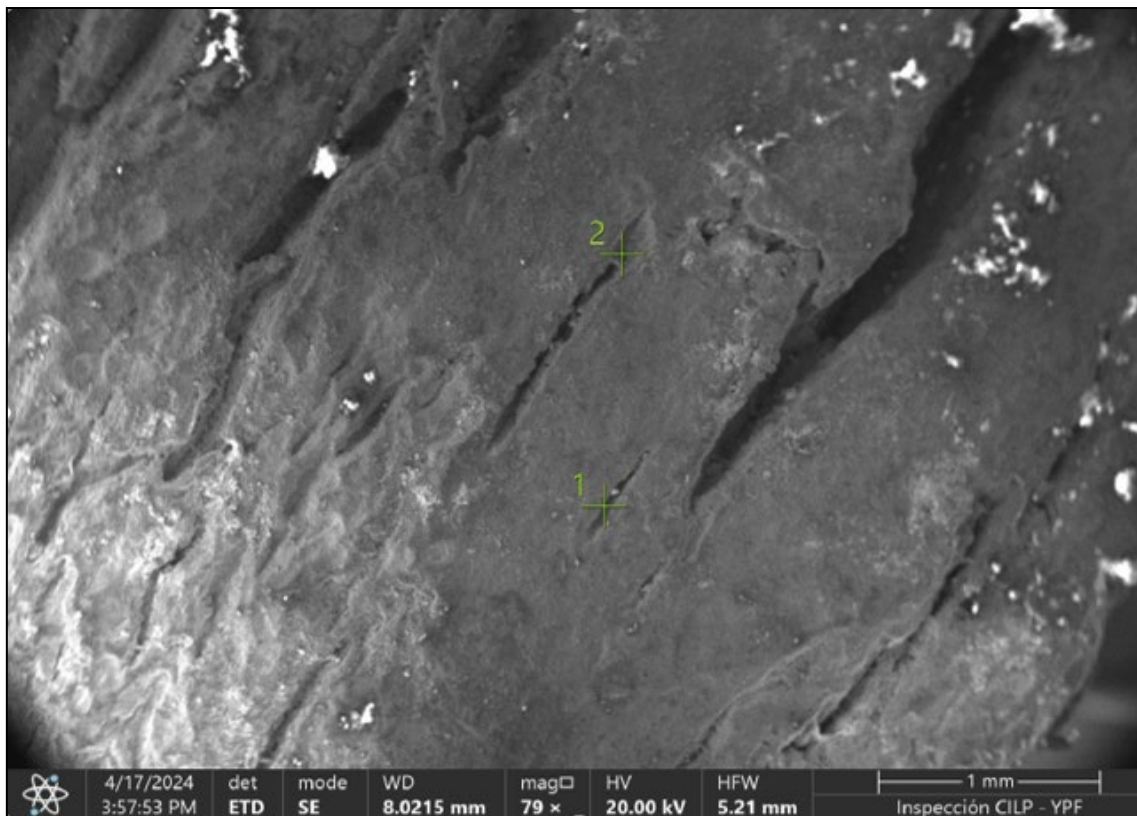


Imagen 8 – Codo inferior - Metal base. Se observó la superficie de la cara interna y se realizó un análisis químico mediante EDS.

Tabla 3. Porcentaje de elementos en puntos 1 y 2

Element	Weight %	
	Point 1	Point 2
O	12.1	30.7
Si	2.1	9.1
S	0.2	0.5
C	11.5	12.0
Fe	72.1	34.6
Na	0.4	1.7
Mg	0.3	1.0
Al	1.0	3.9
K	0.2	1.4
Ca	0.3	3.4
P	0.0	0.4
Cl	0.0	1.0
Ti	0.0	0.3

Fractografías

Se observó que en el codo inferior el cordón de soldadura longitudinal se encontraba fracturado de forma casi recta a lo largo de las líneas de fusión / ZAC indicando que la resistencia en esta área estaba disminuida. Al observar la superficie de fractura se pudo evidenciar una clara diferencia en la morfología de la fractura entre la mitad inferior y la mitad superior del espesor (aproximadamente) tal como se muestra en las imágenes 10, 11 y 12.

En la mitad externa del espesor, la superficie de fractura resultó ser dúctil, mientras que en la inferior no lo fue. Esto resulta en que debió ocurrir algún fenómeno de corrosión que avanzó desde la superficie interna hacia el exterior.



Imagen 9 – Codo inferior – Se observó que la soldadura longitudinal fracturó sobre la línea de fusión / ZAC.

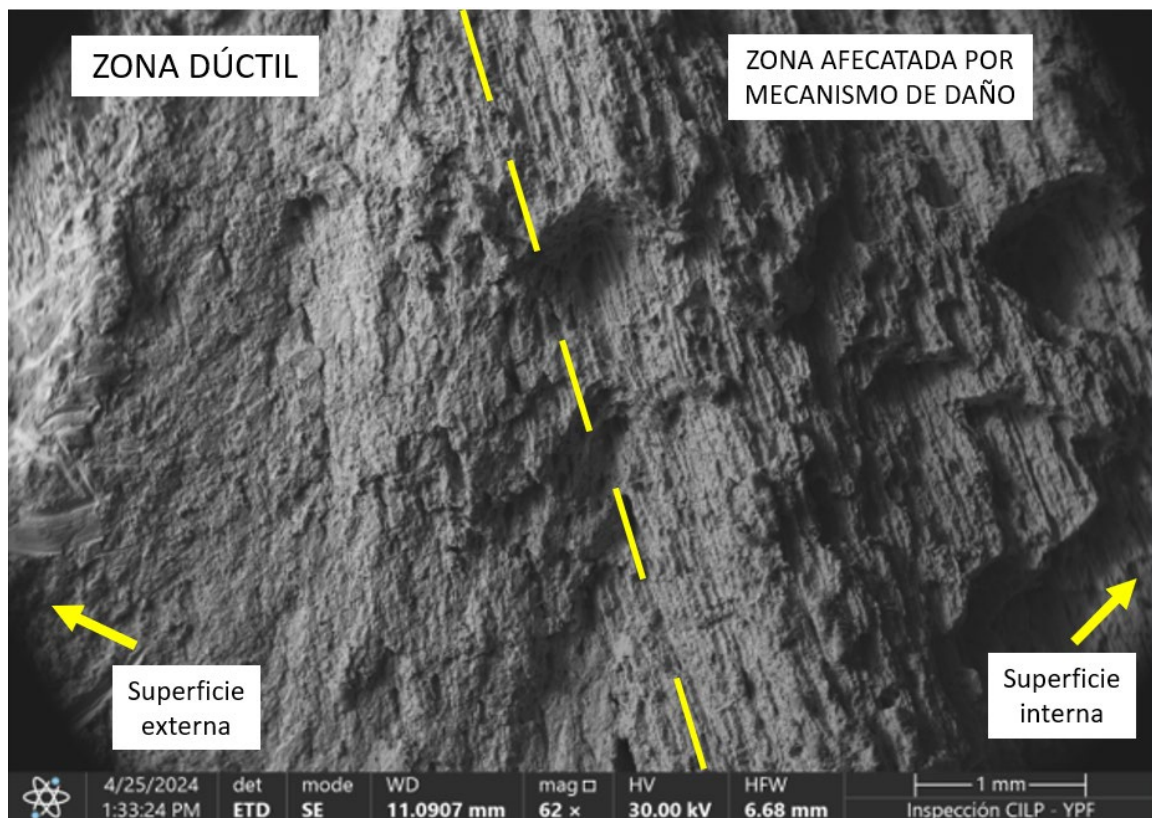


Imagen 10 - Superficie de fractura línea de fusión / ZAC – Codo inferior – Cordón longitudinal. Se identificó una zona dúctil y otra zona con daño que cambia aproximadamente en la mitad del espesor.

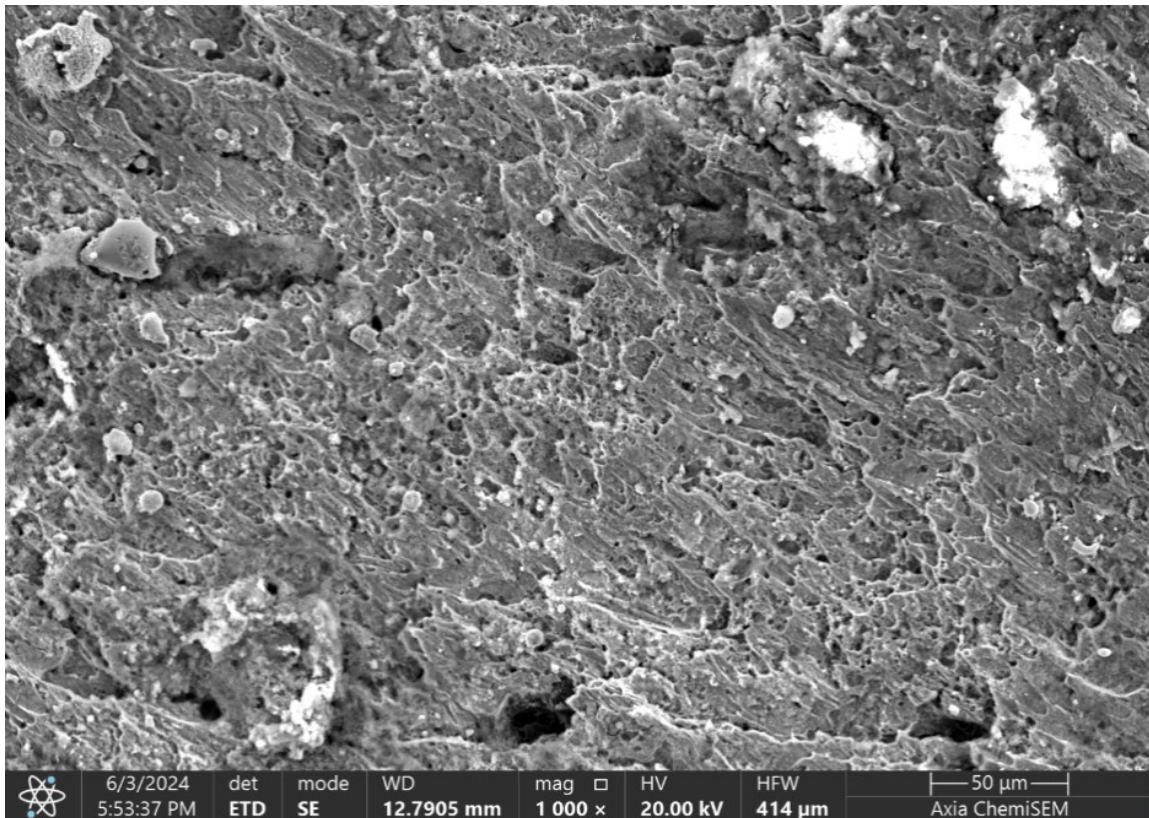


Imagen 11 - Superficie de fractura – Codo inferior – Cordón longitudinal – Línea de fusión lado metal base.
Imagen aumentada de la zona dúctil.

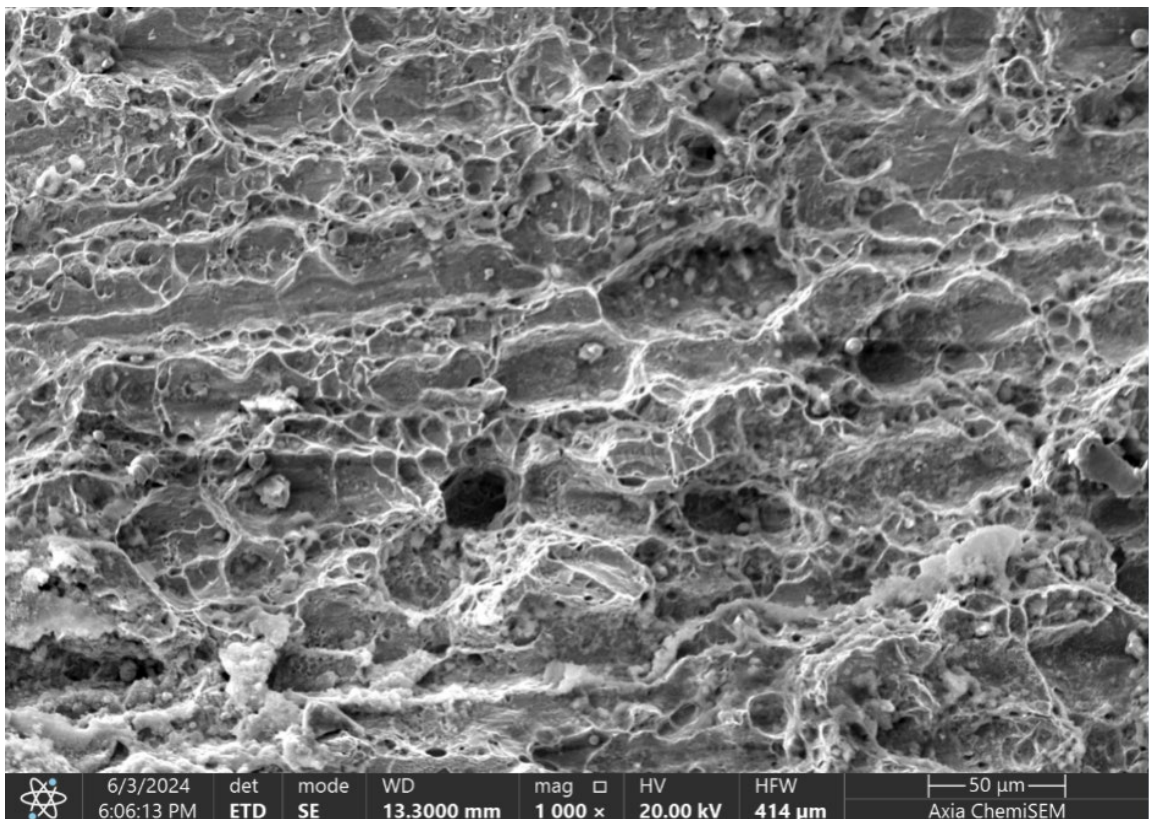


Imagen 12 - Superficie de fractura – Codo inferior – Cordón longitudinal – Línea de fusión lado metal base. Imagen aumentada de la zona con daño.

EDS

Se realizó un análisis de composición mediante EDS sobre la superficie de la imagen 10 detectándose potasio, pero en bajas concentraciones.

Tabla 4. Porcentaje de elementos de la imagen 10.

Element	Atomic %	Atomic % Error	Weight %	Weight % Error	Net Counts
C	19.7	0.1	7.8	0.0	169 992
O	39.6	0.2	21.0	0.1	848 854
Mn	0.4	0.0	0.8	0.0	27 789
Fe	35.7	0.1	66.1	0.1	2 142 160
Al	1.2	0.0	1.1	0.0	60 536
Si	3.0	0.0	2.8	0.0	201 310
K	0.1	0.0	0.2	0.0	13 005
Ca	0.1	0.0	0.1	0.0	8 191

Metalografías

Se realizó una extracción del cordón de soldadura que no sufrió deformación (imagen 13) y se la examinó mediante microscopía óptica, observando una microestructura acorde a la especificación de fabricación y sin cambios relacionados a temperatura o daño por creep.

También, se tomó una muestra de la soldadura longitudinal donde se vio una socavación y se observó con microscopio óptico y electrónico encontrándose corrosión localizada que inicia en la zona afectada por el calor (ZAC) y fisuras en el fondo de esta pérdida de espesor (imágenes 15 y 16).

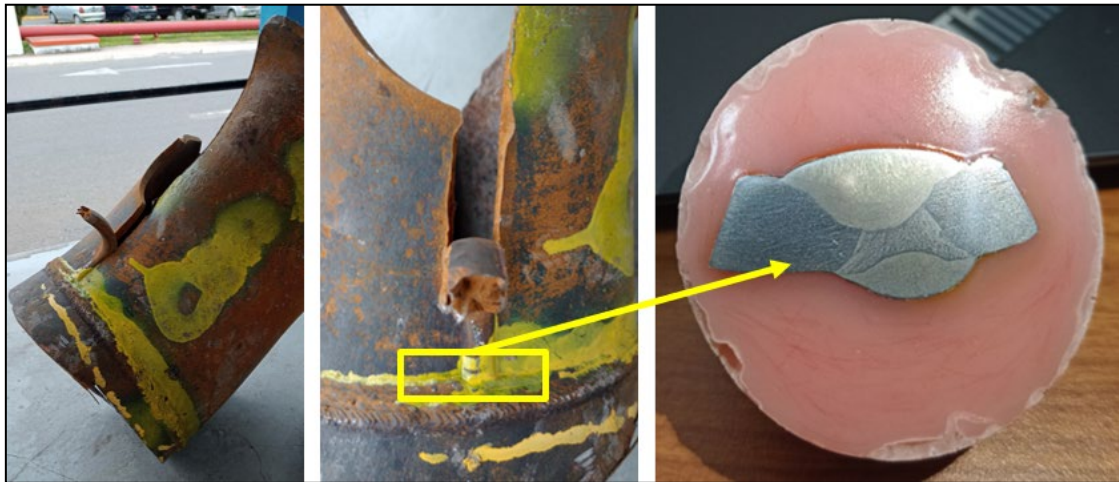


Imagen 13 – Muestra soldadura – cordón longitudinal – Codo inferior. Corte transversal sobre soldadura no deformada.

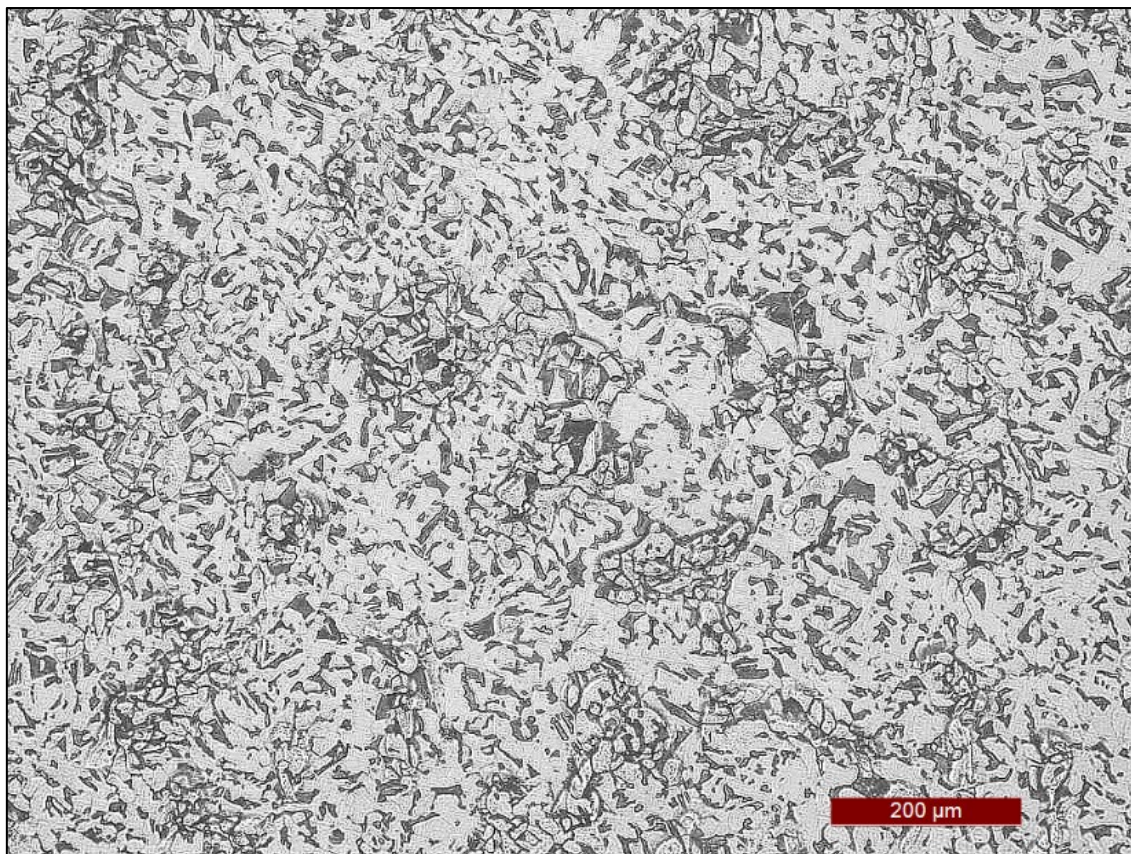


Imagen 14 - Muestra soldadura – cordón longitudinal – Codo inferior. Microestructura del metal base.

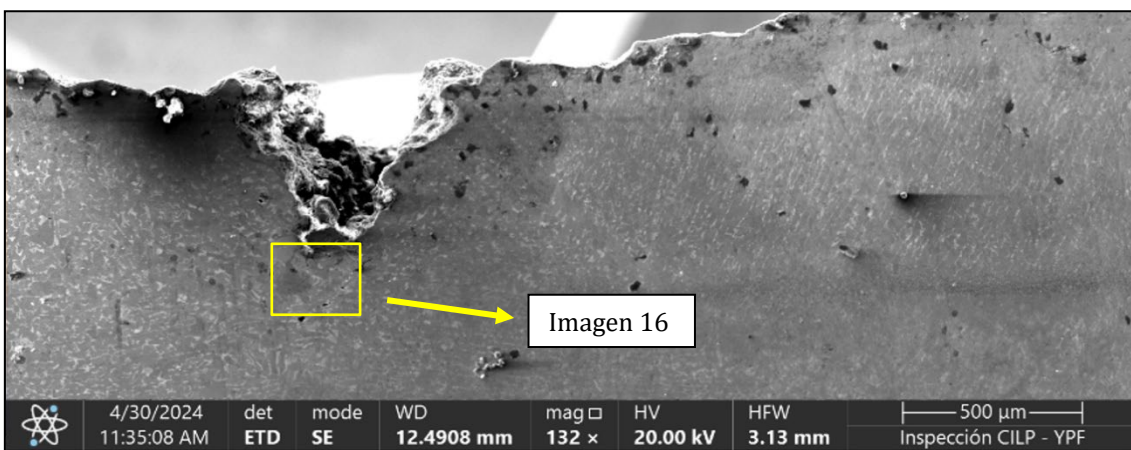


Imagen 15 - Codo inferior. Soldadura longitudinal con corrosión localizada en la ZAC.

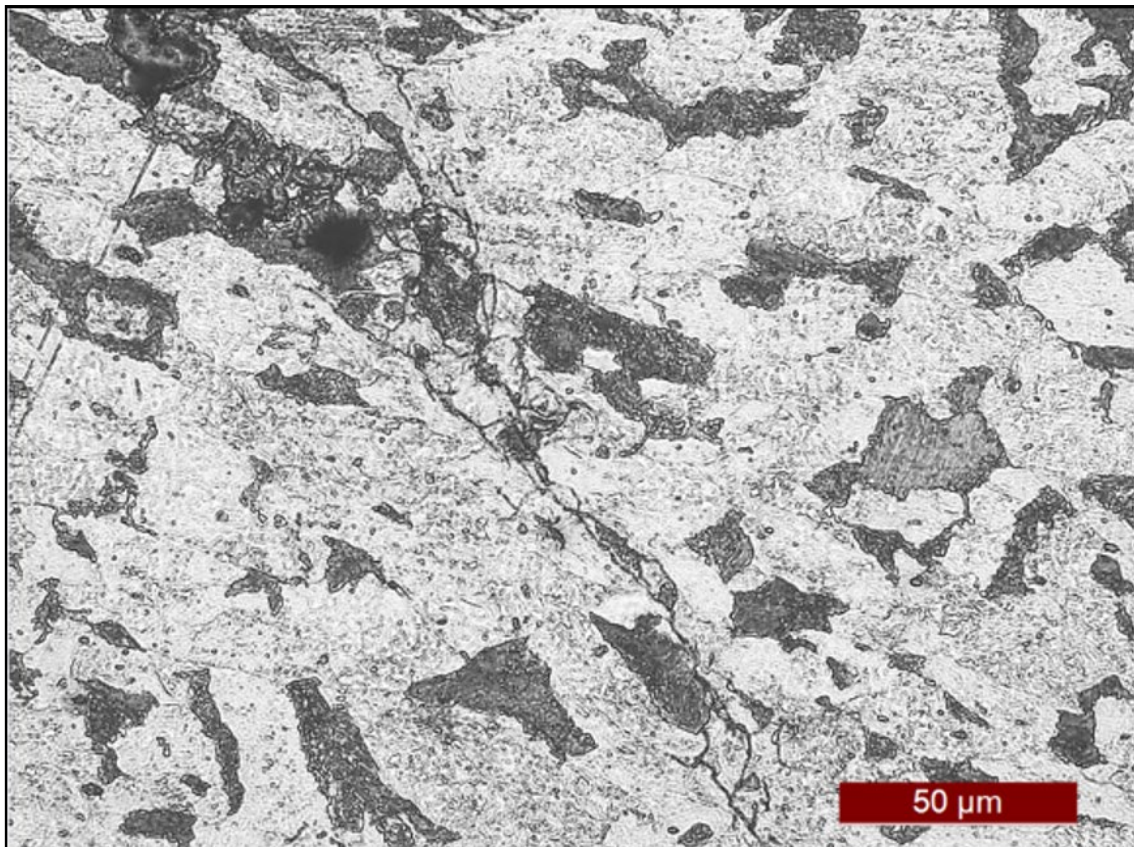


Imagen 16 - Codo inferior. Soldadura longitudinal. Aumento de la imagen anterior en recuadro amarillo. Se observa la fisura que inicia en el pitt.

Microdureza

Se realizaron mediciones de microdureza en las distintas zonas delimitadas por los sucesivos aportes de soldaduras, zonas afectadas por el calor y metal base. Los valores obtenidos son acordes al tipo de material y se realizó una estimación de la resistencia mecánica resultando en los valores que se muestran en las Tablas 5 y 6 que están por encima del mínimo especificado en la norma de fabricación ASTM A53.

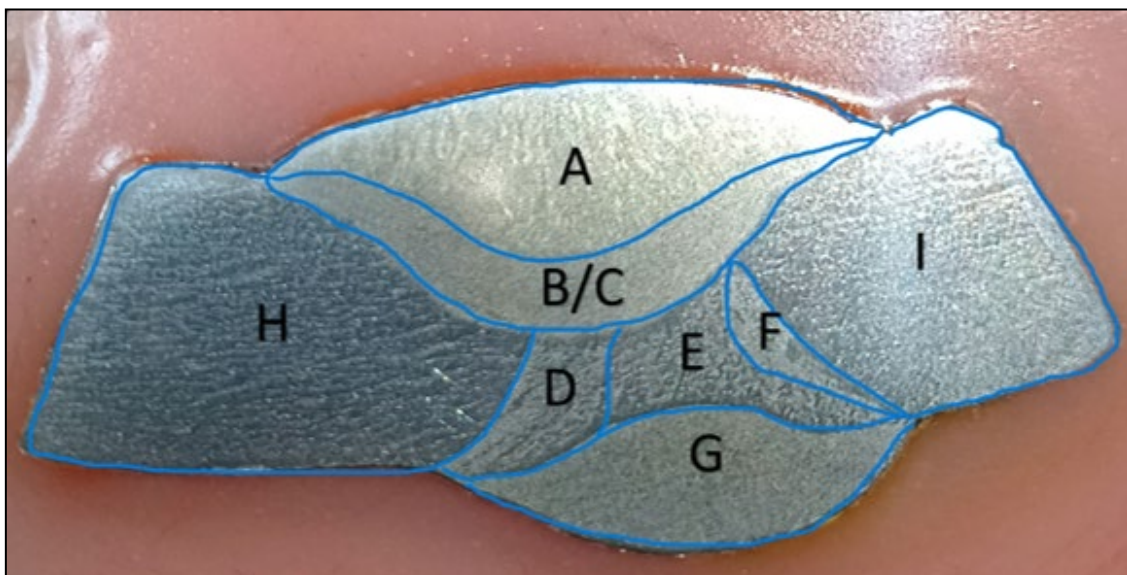


Imagen 17 – Muestra soldadura – codo inferior – cordón longitudinal. Se indican los sectores donde se tomaron los valores de dureza.

Tabla 5. Valores dureza y resistencia a la tracción aproximados.

Sector	Dureza [HV]	Dureza [HRB]	Estimación de la resistencia a la tracción [MPa]	Resistencia ASTM A53 [MPa] Min.
A	188,4	91,2	620	415
B/C	166,3	85,9	570	
D	157,7	82,5	550	
E	152,7	81,9	505	
F	151,1	81,6	503	
G	172,9	87,7	590	
H	141,3	78,8	470	
I	141,9	78,4	475	



Imagen 18 - Imagen microscopio óptico – soldadura - codo inferior – cordón longitudinal

Tabla 6. Valores de microdureza a través de la soldadura – ZAC – metal base

Sector	Dureza [HV]	Dureza [HRB]	Aprox. Resistencia a la tracción [MPa]	Resistencia ASTM A53 [MPa] Min.
1	179,2	89,3	605	415
2	183,1	90	610	
3	160,2	84,3	555	
4	142,4	78,5	473	
5	134,1	75,5	450	
6	127,5	74	428	

Tramo horizontal

Inspección visual

Este tramo de línea quedó sobre el parral y fue cortado para realizar la reparación. La parte fracturada que se observa en la imagen reveló una deformación plástica a través del material. También se observó corrosión localizada tipo pitting distribuidos sobre una franja del caño que, se supone, es el lecho de la línea por el color del óxido anaranjado indicando circulación de condensado (imagen 20).



Imagen 19 - Tramo horizontal. Esta parte de la línea quedó en el parral y fue cortado y retirado para la reparación. Se observó que hubo deformación plástica.



Imagen 20 - Tramo horizontal. Superficie interna de la línea. Se observa corrosión localizada tipo pitting ubicada sobre la franja anaranjada indicando que se trata del lecho.

EDS

Se realizó un análisis de composición mediante EDS detectándose especies alcalinas.

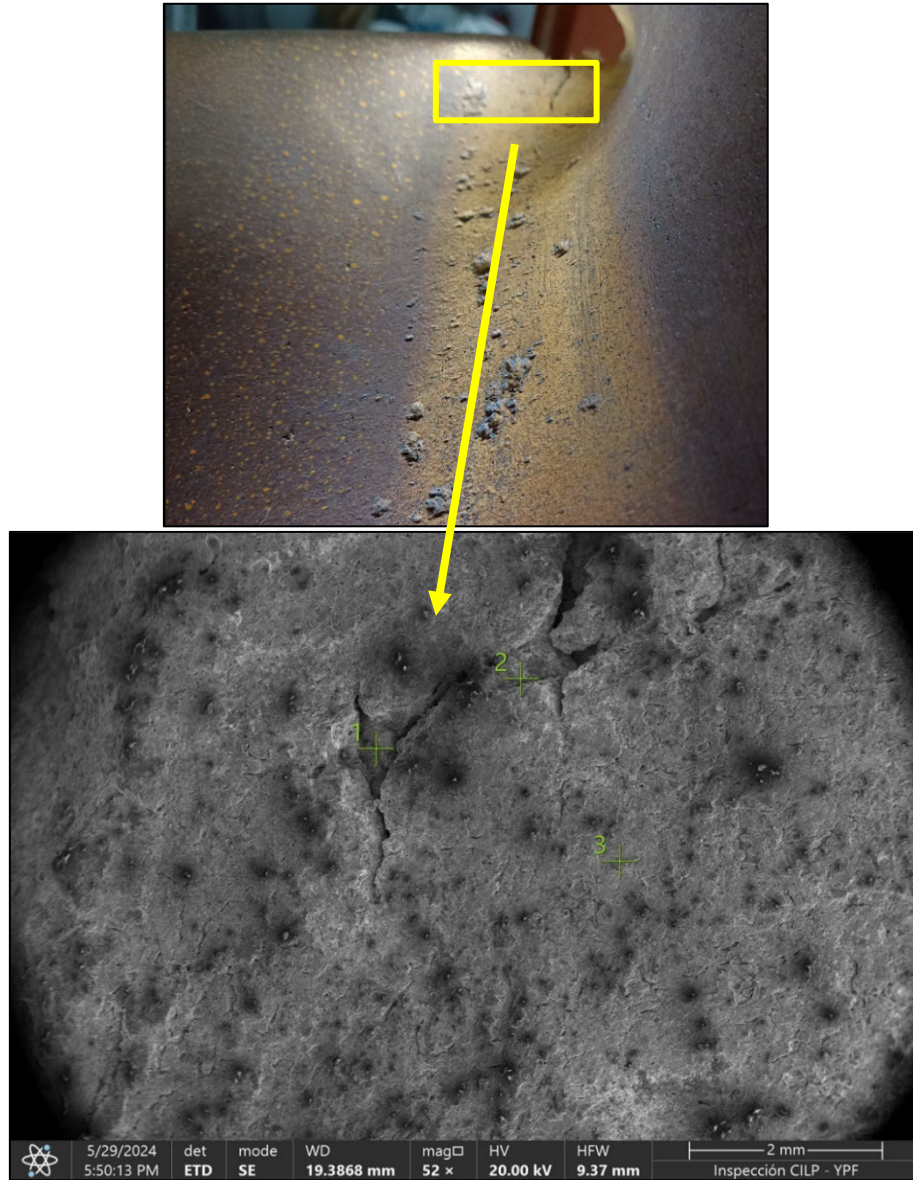


Imagen 21 - Superficie interna del tramo superior. Se observan fisuras cerca de los pitts.

Tabla 7 - Composición en la superficie de fractura del metal base del tramo horizontal.

Elemento	% en peso		
	1	2	3
C	1.9	8.7	9.5
O	2.6	34.2	26.7
Fe	93.1	52.4	61.2
Al	0.1	1.1	0.3
Si	0.1	0.7	0.7
Ca	0.1	0.4	0.0
Mn	1.5	0.8	0.0
Ni	0.5	0.0	0.0
Na	0.0	0.7	0.0
Mg	0.0	0.4	0.0
S	0.0	0.3	0.6
K	0.0	0.2	0.0
Cl	0.0	0.0	0.2
Cu	0.0	0.0	0.9

Análisis y discusión de los resultados

Codo superior

Visualmente, este componente evidenció una ruptura a lo largo de las soldaduras circunferencial y longitudinal (imagen 1) siendo la unión entre estas soldaduras, el posible origen de la falla, aunque, cabe aclarar que no se determinó en cuál codo se dio primero la ruptura.

La superficie de fractura en este cruce de soldaduras fue frágil en la mayor parte y a lo largo de todo el espesor (Imágenes 2 y 3). También se observaron fisuras en la raíz de la soldadura y el análisis mediante EDS (de la Tabla 2) no identificó ningún elemento contaminante que promueva algún mecanismo de daño. No obstante, se infiere que esta falla puede estar asociada a fisuración por cáusticos debido a que sí se encontraron especies alcalinas aguas arriba en el tramo vertical (Tabla 7) y aguas abajo en el codo inferior (Tabla 4).

Codo Inferior

Visualmente, se observó gran cantidad de fisuras preexistentes abiertas en el metal base (imagen 5). El hecho de que estuvieran abiertas es atribuible a la deformación que sufrió el codo al momento de la ruptura. Estas fisuras fueron analizadas mediante EDS y se identificaron especies alcalinas (sodio -Na- y potasio -K-, ver Tabla 3), por lo que, se pudo establecer que las fisuras estaban presentes con anterioridad a la ruptura a causa del mecanismo de daño “Corrosión bajo tensión por cáusticos (CBT Cáustico)”. Sumado a lo anterior, en las metalografías de las imágenes 6 y 7 se observó que las fisuras características del mecanismo CBT Cáustico continuaban introduciéndose en el material desde el final de la fisura abierta.

También se visualizó corrosión localizada tipo socavación en la zona afectada por el calor de la soldadura longitudinal, así como también, fisuras que inician desde el fondo de esta socavación (imágenes 15 y 16).

Por otro lado, se observó que un cordón de la costura longitudinal se deformó y arrancó tal como se muestra en la imagen 9. La forma de haberse arrancado, casi perfectamente, a lo largo de la línea de fusión / ZAC indica que hubo algún efecto de disminución en la resistencia en esta área. De hecho, esto se pudo evidenciar al momento de observar la superficie de fractura y determinar que casi la mitad del espesor (desde la superficie interna hasta la mitad) presentó un patrón de avance que se puede asociar a un daño existente, mientras que la otra mitad fue dúctil (imagen 10). En esta superficie se identificó baja concentración de potasio mediante EDS (Tabla 4), pero continúa siendo la principal hipótesis de la causa de este defecto en la superficie de fractura.

Del cordón de soldadura deformado y arrancado a través de la línea de fusión / ZAC se extrajo una muestra, pero de un sector donde estaba “sano”, es decir, de donde no sufrió daño aparente tal como se indica en la imagen 17. Las metalografías revelaron una microestructura acorde al

tipo de material y no se evidenció ningún defecto en los aportes de las soldaduras. Posteriormente, se realizaron mediciones de microdureza en varias zonas delimitadas como se muestra en la imagen 17 -y los valores se indican en las Tablas 5 y 6, sin detectar desvíos o anomalías. Con estos resultados se realizó una estimación de la resistencia mecánica dando valores por encima del mínimo especificado (415 MPa) por la correspondiente norma de referencia (ASTM A53).

Tramo horizontal

Se observó visualmente la presencia de corrosión localizada tipo pitting de alrededor de 1 a 2 mm en la superficie interna de este tramo de línea. Se extrajo una muestra de esta superficie y se observó en el SEM detectándose fisuras, tal como se muestra en la imagen 22. Se analizó mediante EDS y se detectó la presencia de especies alcalinas (Tabla 7), lo que permite decir que en este tramo de la cañería también hubo cáusticos y el consecuente daño asociado a este mecanismo. También se tomaron imágenes de la superficie de fractura observándose que en todo el espesor el comportamiento fue mayoritariamente dúctil. Esto indica que el daño por cáusticos en esta parte de la línea fue menor.

Conclusiones

Como conclusión general, la ruptura inició a partir de la preexistencia de un daño asociado a corrosión cáustica y corrosión bajo tensión por cáusticos (CBTC), mecanismos que no deben estar activos y, como consecuencia, afectan a la integridad de todo el sistema de cañerías de vapor. Hasta el momento de realizar este informe, no se pudo determinar con certeza la presión necesaria para que se llegue a la ruptura de los codos. La causa radica en que el daño preexistente que afecta desfavorablemente en la resistencia del material es difícil de cuantificar.

Se plantearon, además, las conclusiones por cada componente (codo superior, codo inferior, tramo horizontal):

Codo inferior

- La presencia de especies alcalinas (K y Na), las fisuras en el metal base y la corrosión localizada en la ZAC y continuación de fisura en el fondo del “pitt”, permitieron concluir que estuvo activo el mecanismo “Corrosión Cáustica” y “Corrosión bajo tensión por Cáusticos” (CBT Cáusticos) previo a la ruptura del codo.
- La manifestación del daño mencionado anteriormente favoreció la ruptura del componente. No se pudo cuantificar la pérdida de resistencia en el material, por consiguiente, tampoco se pudo determinar la presión necesaria para producir la ruptura.
- Lo observado en la microestructura de la muestra “sana” (que se extrajo de una parte sin daño o deformación visible) permitió descartar daño por creep o envejecimiento del material. Así mismo, los valores de dureza permitieron estimar la resistencia arrojando valores por encima del mínimo de lo indicado por la ASTM A53.

Codo superior

- Las superficies de fractura del cruce de las soldaduras longitudinal y circunferencial revelaron una característica mayoritariamente frágil, siendo este cruce el posible inicio de la falla en este codo.
- No se detectaron especies alcalinas (K y Na) sobre la superficie de fractura, por lo que, no se pudo afirmar que se trate de CBT Cáusticos. No obstante, por lo hallado aguas arriba en el tramo horizontal y aguas abajo en el codo inferior, se infirió que este mecanismo es el causante de la fisuración.

Tramo horizontal

- Las fisuras encontradas en la superficie interna de esta parte de la línea fueron causadas por la presencia de especies alcalinas (CBT Cáusticos)
- No se encontraron especies alcalinas sobre la corrosión localizada ubicada en el lecho de la línea, pero por la cercanía de las fisuras y el hecho de haber encontrado cáusticos, es atribuible a la corrosión por cáusticos.

Bibliografía

- API 571
- NACE SP0403 Avoiding Caustic Stress Corrosion Cracking of Refinery
- The Nalco Guide to Boiler Failure Analysis
- Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model

Mosqueira Martin

Ingeniero en Materiales UNLP.

Ingeniero en Corrosión en YPF.

Inspector de equipos estáticos en ITEM'S 2018 al 2019. Ingeniero en Corrosión en YPF desde 2019 al presente.

Garro Santiago

Ingeniería Aeronáutica - Universidad Nacional de La Plata

Ingeniero de Integridad Mecánica - YPF

Inspector de equipos estáticos - ITEM'S