

FISURACIÓN POR GRAFITIZACIÓN EN CAÑERÍAS DE ½ Mo. DE LA UNIDAD DE CRACKEO CATALÍTICO

Augusto Paolini
Shell CAPSA

Sinopsis

Durante la operación normal de la Unidad de Crackeo Catalítico (CCU), se detectó una fisura en una costura longitudinal del riser del stripper ($\phi 32''$ – Acero ½ Mo), parte de la construcción original de la planta con aproximadamente 40 años en servicio.

Durante la investigación de la falla, se encontraron mediante réplicas metalográficas, zonas de grafitización severa adyacentes a las ZAC de la soldadura longitudinal.

Se inspeccionaron con partículas magnetizables y réplicas metalográficas todas las soldaduras de la unidad consideradas susceptibles a este fenómeno de degradación no detectándose problemas en otros componentes.

Se colocaron refuerzos externos en las zonas fisuradas del riser del stripper para continuar la operación de forma segura hasta tanto se pudiera renovar el mismo.

Durante la marcha de la unidad, se produjo una nueva falla. En este caso, en un codo de la línea P-325 que sale del tope del reactor a la columna de destilación. Esta falla también fue atribuida a grafitización, confirmada luego de la extracción y análisis de una muestra, no habiéndose detectado previamente por réplicas metalográficas.

Se inspeccionaron, mediante ultrasonido angular, todas las costuras de los caños identificados como susceptibles a grafitización detectándose bandas de grafito en varios sectores de soldaduras. Se renovó el codo fisurado y se colocaron refuerzos al 100% de las soldaduras de la cañería P-325 para seguir operando la unidad de forma segura hasta tanto se pudieran reemplazar las cañerías grafitizadas, hecho que se concretó en la siguiente parada de planta de la unidad, luego de más de un año de operación.

Introducción

Grafitización en aceros ½ Mo

El fenómeno de grafitización es un cambio estructural que suele suceder en los aceros al carbono y de baja aleación que están sometidos a temperaturas moderadas por largos períodos de tiempo.

La formación de grafito generalmente ocurre en una zona muy localizada de la zona afectada por el calor (ZAC) de la soldadura. En las metalografías se observa este fenómeno como una cadena de nódulos de grafito a lo largo del límite de la ZAC. Este tipo de grafitización, no solo reduce el área resistente del material sino que también actúa como un concentrador de tensiones disminuyendo la resistencia mecánica, la resistencia a la fatiga y la ductilidad.

Si este fenómeno logra ser detectado en las etapas iniciales, el material puede ser recuperado mediante tratamientos térmicos, pero si la grafitización llegó a un estado avanzado, el material no puede ser recuperado y se debe remover la sección afectada.

La grafitización se genera como resultado de la descomposición de la perlita en ferrita más carbono (grafito) y puede fragilizar los aceros afectados especialmente cuando los nódulos de grafito se ubican alineados continuamente en alguna zona tensionada del material. Por otro lado, si las partículas de grafito se distribuyen aleatoriamente en el seno del material, este fenómeno no genera una gran disminución de la resistencia mecánica afectando principalmente la ductilidad.

En el proceso de descomposición de la perlita, la grafitización compite con la formación de carburos globulizados. La velocidad de descomposición de ambos mecanismos es dependiente de la temperatura y poseen distintas energías de activación. La grafitización es el mecanismo habitual de descomposición de la perlita hasta temperaturas por debajo de los 550 °C mientras que la formación de carburos globulizados es predominante a temperaturas más elevadas. Por lo tanto, componentes que estén operando por períodos prolongados entre 425 °C y 550 °C pueden sufrir fragilización por grafitización.

La tendencia a grafitización de los aceros al carbono y carbono-molibdeno aumenta cuando el contenido de aluminio supera los 0,025%, por este motivo los aceros desoxidados al silicio son menos susceptibles a este fenómeno de degradación aunque no están exentos de presentar problemas. La desoxidación con titanio produce aceros más resistentes a este fenómeno. El agregado de más de 0,5% Cr. en los aceros, estabiliza los carburos de hierro impidiendo su descomposición y transformación a grafito. Por lo tanto existe cada vez una tendencia de escoger aceros de baja aleación de cromo para este tipo de servicios.

Historia de diseño de la Unidad de Crackeo Catalítico

La unidad de Crackeo Catalítico de Shell CAPSA fue construida en 1962. La sección de reacción (Fig. 1) estaba originalmente compuesta por un reactor de pared caliente (R-301), un stripper (R-302), un regenerador (R-303) y las diversas cañerías conectando estos tres recipientes. Tanto el reactor como el stripper son de acero ½ Mo, material que fue elegido por poseer mayor resistencia al creep que el acero al carbono.

Por diversos motivos, este diseño original fue cambiando a lo largo de los años. Originalmente, el reactor era completamente de pared caliente pero debido a la fuerte erosión que sufrió el clad de acero inoxidable en la parte inferior, se revistió este sector con antierosivo refractario llevando la mitad inferior del recipiente a pared fría. Las cañerías de vinculación entre los 3 recipientes eran originalmente del tipo pared caliente de acero ½ Mo. En una primera instancia, por problemas de mantenimiento, el stand pipe del reactor y el stand pipe del stripper fueron renovados manteniendo el diseño original. Luego, en 1999 se reemplazó el diseño del stand pipe del regenerador y del riser del reactor llevándolos al tipo pared fría (Acero al carbono con revestimiento antierosivo/refractario). El tope del reactor, tope del stripper y el riser del stripper permanecieron con el diseño original con mínimos trabajos de mantenimiento.

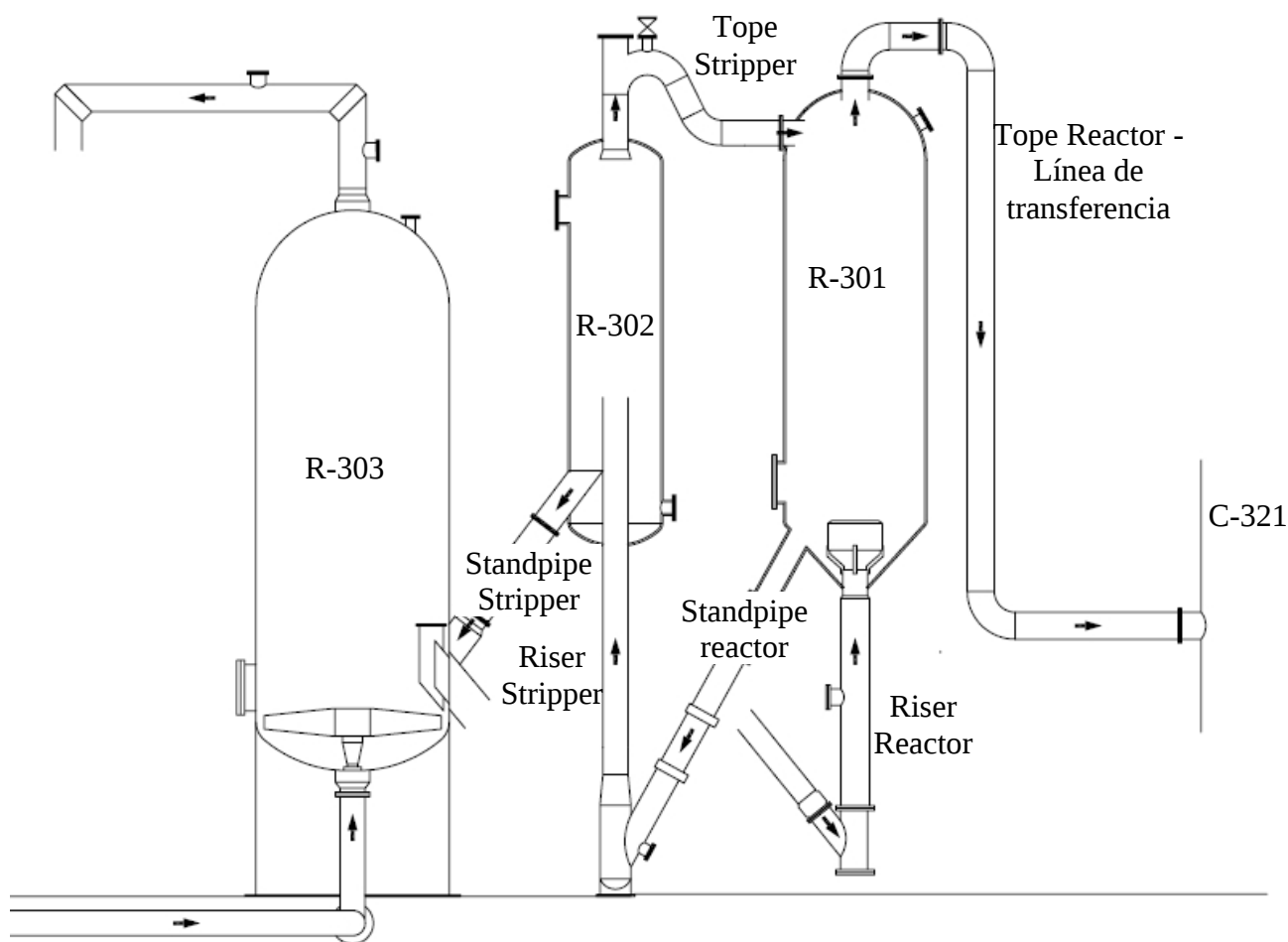


Fig. 1 – Esquema del sector de reacción de la unidad

Desarrollo

Historia de inspección

Para estudiar la vida remanente del reactor, en el pasado se habían realizado diversos controles de creep mediante la extracción de muestras de la envoltura arrojando resultados satisfactorios. Sin embargo, nunca se habían realizado controles de este tipo en las cañerías de vinculación entre los recipientes por considerar al reactor el más susceptible a este fenómeno. De esta manera se tomaban los resultados obtenidos para el R-301 como referencia para el resto de la estructura.

Por otro lado, no habían sido reportados casos de grafitización en componentes de unidades similares por lo que no se incluían técnicas específicas para la detección de este fenómeno en las inspecciones de la unidad.

1º Evento: Falla del riser del stripper

Dos días más tarde de la reparación de una pérdida en una brida del stand pipe del stripper, se detectó una fisura de 1 metro de longitud en la soldadura longitudinal del riser del stripper ($\phi 32''$) lo que motivó una parada no programada de la unidad.

Se efectuaron diversas maniobras operativas para bajar la presión del sistema y poder sellar la pérdida. Como consecuencia de estas maniobras, se enfrió la cañería hasta 350 °C. Luego de la reparación, la temperatura subió hasta la condición de operación normal (510°C) en pocos minutos.

Debido a la degradación del material de la cañería, las tensiones producidas durante esta maniobra operativa fueron suficientes para generar la fisura.

Inspección y reparación del riser del stripper

Se realizaron réplicas metalográficas en la punta de la fisura encontrándose el material en un estado de grafitización severa. También se inspeccionaron el 100% de las soldaduras de esta cañería con partículas magnetizables detectándose fisuras en todas las soldaduras, tanto longitudinales como transversales.

Se extrajo una muestra de la zona grafitizada para su análisis metalográfico (Fig. 2) donde se comprobó lo observado en las réplicas. Por otro lado, esta muestra sirvió para se desarrollar un procedimiento de ultrasonido que fuera capaz de detectar la presencia de este fenómeno en futuras inspecciones.

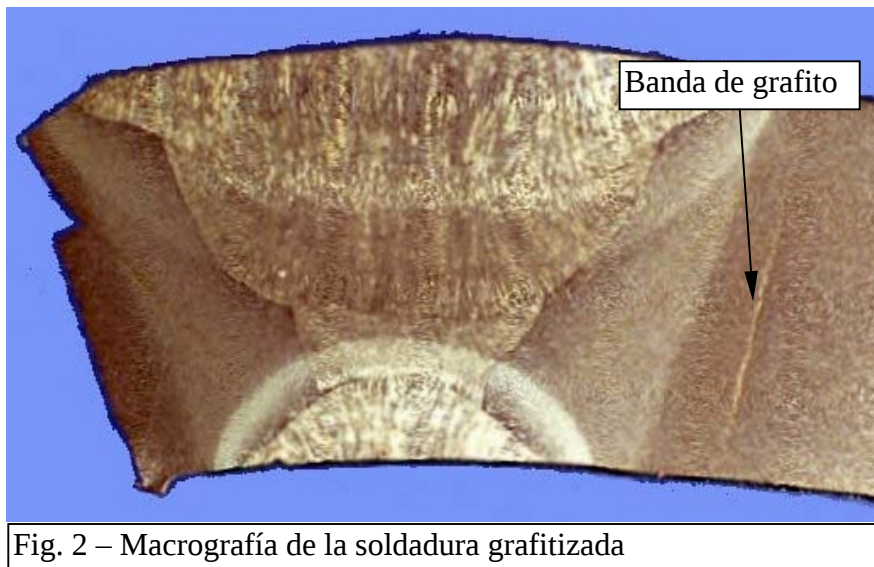


Fig. 2 – Macrografía de la soldadura grafitizada

La integridad de la cañería estaba comprometida a tal punto que fueron necesarios trabajos de reparación importantes.

Dada la incertidumbre sobre los resultados que arrojaría una reparación de las fisuras con soldadura por la severidad de la grafitización encontrada, se optó por reforzar con “parches” de chapa de acero al carbono el 100% de las soldaduras de esta cañería. Para garantizar el éxito de la reparación temporaria se tomó la precaución de verificar, mediante réplicas metalográficas, que en la zona de soldadura a filete de los parches no existía grafitización. Por otro lado, se realizaron cálculos de resistencia al creep de las chapas de acero al carbono del refuerzo y sus soldaduras para comprobar su aptitud para el servicio.

Estas reparaciones, permitían seguir operando la unidad de forma segura hasta tanto pudiera renovarse por completo la cañería en cuestión.

Inspección de los otros componentes de acero ½ Mo

Adicionalmente al trabajo de reparación, se realizaron réplicas metalográficas y partículas magnetizables en otras zonas de la sección de reacción de la unidad identificadas como susceptibles a grafitización. Se inspeccionaron la parte superior de la cañería de tope del reactor y las soldaduras de las conexiones del reactor y del stripper sin detectarse grafitización ni fisuras.

No se inspeccionó la parte inferior de la cañería de tope del reactor ya que, según los registros, esa cañería había sido renovada por completo en el pasado.

Para continuar con la investigación, se tomaron muestras del reactor y algunas soldaduras de las cañerías para su análisis.

2º Evento: Falla de la línea de transferencia

Luego de la reparación de la fisura del riser del stripper, se inició la puesta en marcha de la unidad. Durante la misma, se detectó una nueva pérdida provocada por una fisura pasante en la soldadura circunferencial del último codo de la cañería de tope del reactor antes de ingresar a la columna fraccionadota C-321 (Fig. 3).



Fig. 3a – Fisura en último codo línea de tope reactor



Fig. 3b – Fisura en ultimo codo línea de tope reactor

Mediante la extracción y análisis de muestras de las soldaduras y mediante la inspección con ultrasonido, aplicando el nuevo procedimiento desarrollado a tal fin, se verificó que esta nueva falla también se debía a grafitización severa.

Análisis posteriores demostraron que el codo fisurado era también original de la unidad contrariamente a lo que se especificaba en los registros de inspección.

Por otro lado, se inspeccionaron con el nuevo procedimiento de ultrasonido el 100% de las soldaduras de la cañerías de acero ½ Mo originales de la unidad. Como resultado de esta inspección, se detectaron zonas grafitizadas en diversos sectores, especialmente en las cañerías de tope del reactor y tope del stripper (Fig. 4).

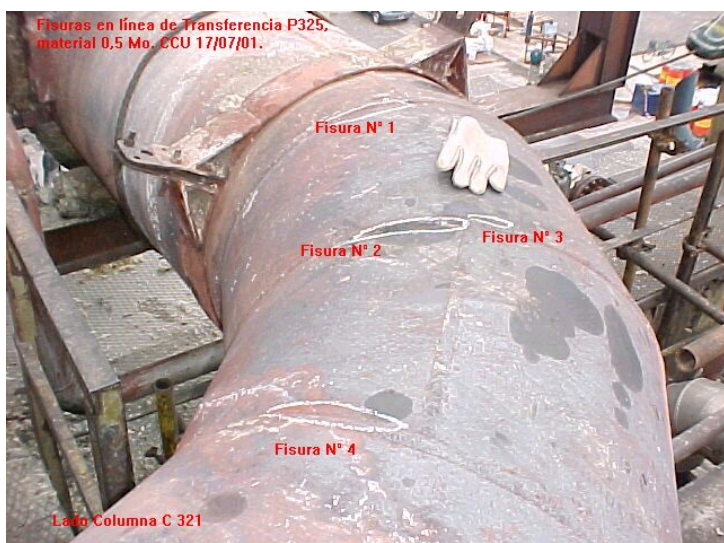


Fig. 4 – Fisuras en cañería de tope del reactor

Si bien estas cañerías habían sido inspeccionadas mediante réplicas metalográficas durante la parada de la unidad por el primer evento, no se había detectado la presencia de grafitización. Se confirmó después que esta no era la técnica adecuada para este caso ya que en la mayoría de los sectores el daño se encontraba en la zona interna de la pared del caño sin manifestarse en la superficie.

Para verificar el estado de los recipientes, se inspeccionaron con ultrasonido las soldaduras más tensionadas del reactor y del stripper sin detectarse problemas.

Al igual que la reparación del riser del stripper, se reforzaron el 100% de las soldaduras de las cañerías afectadas salvo el codo y la acometida a la columna fraccionadora, los cuales fueron reemplazados completamente en el mismo material.

Luego la primer reparación, se programó una parada de la unidad para renovar por completo las cañerías afectadas con aceros más resistentes al fenómeno de grafitización. La unidad operó normalmente por más de un año y se realizaron las renovaciones correspondientes sin problemas.

Conclusiones y recomendaciones

- Componentes de $\frac{1}{2}$ Mo en este tipo de unidades son susceptibles a grafitización severa dada las condiciones en que operan.
- Del análisis de los materiales afectados, se concluyó que el contenido de aluminio jugó un papel importante en la severidad en que se presentó este fenómeno en los distintos componentes.
- La inspección mediante réplicas metalográficas no es un método del todo confiable para detectar grafitización ya que esta puede encontrarse en el interior del material sin manifestarse en la superficie.
- Incluir en los planes de inspección de estas unidades el fenómeno de grafitización como un posible mecanismo de degradación en componentes de aceros $\frac{1}{2}$ Mo.
- La técnica de ultrasonido con cabezales angulares es efectiva para detectar las zonas grafitizadas.
- Aceros de baja aleación con Cr son más recomendables para nuevos diseños.

Bibliografía

- “CAPSA FCCU Metallurgical Integrity, Including Weldment Failures, Reactor / Stripper / Fractionator Vessels”. July 2001. Shell Global Solutions
- “Metallurgical Condition Assessment of CAPSA FCCU Reactor (R-301) and Stripper (R-302)”. December 2002. Shell Global Solutions
- Metals Handbook 9th edition, Vol. 1, “Properties and Selection: Iron and Steels”
- Metals Handbook 9th edition, Vol. 11, “Failure Analysis and Prevention”
- The National Board of Boiler and Pressure Vessel Inspector Classic Series: “Microstructural Degradation”
- “Graphitization of Steel Piping”. Annual meeting of ASME, November 1943

Información sobre los autores

Augusto Paolini

Ing. en Materiales

Dpto. de Inspección

Shell CAPSA – Refinería Buenos Aires

T: 5030-3779

Email: augusto.paolini@shell.com