

**Tópico: S08. Fractura, fatiga y análisis de falla.****Análisis de falla de una columna lavadora de CO<sub>2</sub>, perteneciente a una planta de amoníaco****Jorge E. Baldo<sup>a\*</sup>, Alejandro A. Dominguez<sup>a</sup>, Juan C. Gozalvez<sup>a</sup>, Daniel G. Montamat<sup>a</sup>**<sup>a</sup> Instituto Nacional de Tecnología Industrial INTI. Av. Vélez Sarsfield 1561, X5000JKC Córdoba, Argentina

\* Jorge E. Baldo. Dirección de correo electrónico: jbaldo@inti.gob.ar

**ABSTRACT**

*This paper details a failure analysis of a CO<sub>2</sub> absorber tower which belongs to an ammonia synthesis plant. The deterioration was detected during a periodic preventive maintenance inspection with conventional ultrasonic techniques, by using "B Scan" data presentation scanning from outside of the vessel wall. Once the damaged areas had been located, internal visual inspection was performed with the aim of focusing on localized corrosion, particularly at the bottom of the tower below working level where many deep pits were localized. Furthermore, in the areas where the process solution flows continuously over metallic surfaces, grooves and striations were found in the flow direction. Samples of the tower's sheet were taken and analyzed in laboratory in order to determine the material type and damage level, so as to then establish their correlation with the ultrasonic testing performed on field. Through destructive testing, particularly slow tension test, and an exhaustive metallographic analysis it was possible to verify the hydrogen damage, basically hydrogen induced cracking (HIC). This attack is related to surface acid corrosion and directly associated with cleanliness of steel, particularly with the high content of inclusions and the segregations oriented in the rolling direction. In addition, a finite elements study was conducted to identify areas potentially susceptible to the phenomenon of stress oriented hydrogen induced cracking (SOHIC). To conclude, failure analysis determined that the phenomenon of corrosion was hydrogen damage at low temperatures, where hydrogen induces cracks in wall thickness and in higher stress zones of the absorber tower.*

*Keywords: damage hydrogen, hydrogen induced cracking, CO<sub>2</sub> absorbers towers, ultrasonic test.*

**RESUMEN**

*En este trabajo se detalla un análisis de falla realizado sobre una columna de lavado de CO<sub>2</sub>, perteneciente a una planta de síntesis de amoníaco. Se detectó un deterioro durante una revisión periódica preventiva mediante técnicas ultrasónicas convencionales utilizando presentación de datos tipo "B Scan", a través de un barrido desde el exterior de la columna. Una vez individualizadas las zonas dañadas se procedió a realizar una inspección interna observando corrosión localizada particularmente en la zona inferior de la columna por debajo del nivel de trabajo con numerosas y profundas picaduras. También, se observó corrosión en zonas donde la solución de proceso circulaba continuamente sobre la superficie metálica, se apreciaron socavaduras y estrías en el sentido del flujo. Se extrajeron muestras de chapa de la columna, las que fueron sometidas a diversos análisis de laboratorio para determinar el tipo de material y nivel de daño y establecer su correlación con los ensayos no destructivos efectuados en campo. Por medio de ensayos destructivos, en particular, de tracción lenta, y un exhaustivo análisis metalográfico se pudo verificar el daño por hidrógeno, fundamentalmente la fisuración inducida por el mismo. Dicho ataque está relacionado con la corrosión ácida superficial y directamente asociado con el grado de limpieza del acero, en particular, con el alto contenido de inclusiones y segregaciones orientadas en el sentido de laminación. Además, se realizó un estudio de elementos finitos para determinar las posibles zonas susceptibles al fenómeno de fisuración inducida por hidrógeno orientada por tensiones. En conclusión, el análisis de falla determinó que el fenómeno de corrosión fue daño por hidrógeno a baja temperatura, que indujo fisuras en el espesor de pared y en las zonas de mayores tensiones de la columna.*

*Palabras claves: daño por hidrógeno, fisuración inducida por hidrógeno, columna lavadora CO<sub>2</sub>, ensayos ultrasónicos.*

**1. Introducción**

Se trata de la columna de lavado empleada para la eliminación de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) del gas proveniente del horno de reforming, durante la primera etapa del proceso de fabricación de amoníaco sintético (NH<sub>3</sub>).

El gas reformado esta fundamentalmente compuesto por hidrógeno, dióxido de carbono, nitrógeno, monóxido de carbono y agua (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>O). Ingresa a la columna por la parte inferior y atraviesa tres etapas de anillos raschig, cediendo en el trayecto la mayor parte del CO<sub>2</sub>, al entrar en íntimo contacto con agua que ingresa por la parte superior en contracorriente, eliminando por absorción (método físico) la mayor parte

del CO<sub>2</sub>. El gas ingresa a temperatura ambiente y comprimido a 12,5 kg/cm<sup>2</sup> mediante un compresor de tres etapas. El agua ingresa por la cabeza de la columna, impulsada por una motobomba-turbina, y sale por la parte inferior saturada en CO<sub>2</sub>, descomprimiéndose en la turbina a 1,5 kg/cm<sup>2</sup> ingresando a la cabeza de la torre de desgasaje liberando el CO<sub>2</sub> por caída libre recibiendo aire en contracorriente. El resto del CO<sub>2</sub> del gas reformado se elimina en dos columnas en serie mediante una solución al 12 % de hidróxido de sodio (método químico) por separación.

Según las especificaciones técnicas del plano del equipo, tanto el cuerpo cilíndrico como los cabezales de la columna están construidos con chapa de acero al carbono ACAL con un espesor especificado de pared de 21 mm. El acero ACAL es un acero al carbono de calidad soldable, que tiene una tensión de rotura de R = 42-50 kg/mm<sup>2</sup> (Ej. Aq.42 UNI).

La presión máxima de trabajo es de  $14 \text{ kg/cm}^2$ , la presión de prueba hidráulica es de  $21 \text{ kg/cm}^2$  y en servicio opera a  $12,5 \text{ kg/cm}^2$ .

La columna fue diseñada y construida en la década del 50 y quedó fuera de servicio después de trabajar 47 años de manera continua, teniendo en cuenta las paradas programadas y eventuales de la Planta.

## 2. Metodología

Sucesivas inspecciones no destructivas efectuadas mostraban ciertas anomalías del material de construcción de la columna; en aquellas oportunidades se efectuaron mediciones de espesores con técnicas ultrasónicas convencionales que evidenciaron un alto contenido de indicaciones producidas por discontinuidades internas, cuyo origen no fue plenamente establecido. En virtud de esto y ante la necesidad de determinar la confiabilidad y seguridad del equipo se decide realizar un estudio más minucioso que permita establecer el origen de estas discontinuidades y si existe relación con el proceso de absorción y/o el material de la chapa de construcción de la columna.

El estudio se dividió en dos etapas, la primera incluyó el análisis documental, descripción detallada del proceso químico que tuvo lugar en la columna y una inspección “in situ” del equipo (medición de espesores por ultrasonidos, exámenes con técnicas ultrasónicas para detectar discontinuidades, ensayos de durezas y una inspección visual interna).

La etapa siguiente consistió en la extracción de muestras de chapa de dos zonas diferentes de la columna para efectuar ensayos mecánicos, análisis químicos y metalográficos de laboratorio.

## 3. Procedimiento

### 3.1. Inspección de la columna

Se realizó “in situ” una inspección visual interna a toda la columna, luego que personal “vaciará” la misma, desmontando el cabezal superior y los tres lechos rellenos con anillos raschig. Sobre la superficie externa se efectuó medición de espesores de pared por ultrasonido, dureza con un durómetro portátil y determinación de discontinuidades internas por ultrasonido realizando scan B (figura 1).

En la cola de la columna, en particular sobre el cuerpo debajo del nivel de líquido, se ve un intenso ataque corrosivo, en forma de chorreaduras (figura 2), con estrías profundas (prof.  $\sim 2,5 \text{ mm}$ ). En este tramo de la columna también se observan numerosas picaduras (prof.  $\leq 3,8 \text{ mm}$ ) y las uniones soldadas severamente atacadas. Además, se



Figura 1 – Zonas ensayadas con técnicas ultrasónicas.

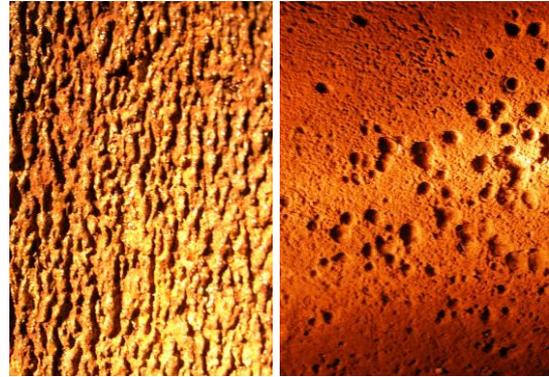


Figura 2 – Corrosión localizada, estrías y profundas picaduras. (magnificación  $\times 2,5$  y  $\times 5$ )

apreciaron muy corroídos el aro soporte del primer lecho, parte del piso y casi todas las soldaduras de los niples de conexiones.

El cabezal inferior, si bien el ataque generalizado es menor, presenta zonas con una intensa corrosión localizada, picaduras de prof.  $\leq 4,5 \text{ mm}$ . Aquí también se ven muy atacadas las zonas afectadas por el calor adyacentes a las soldaduras, en particular, la unión circunferencial y muy corroído el caño de purga, siendo lo más relevante las numerosas y profundas picaduras del fondo.

En la parte media y superior de la columna próxima a las bocas de hombre, la superficie presenta corrosión superficial generalizada con cascarillas de productos de corrosión (esp.  $\sim 0,5 \text{ mm}$ ) en las zonas con relleno de anillos raschig. Las uniones soldadas están ligeramente corroídas y los aros soportes del segundo y tercer lecho de anillos raschig también presentan corrosión localizada.

### 3.2. Análisis del material

Se tomaron dos muestras  $M_1$  y  $M_2$  del cuerpo de la columna, uno de la parte inferior severamente dañada y otra de la parte media levemente dañada. A partir de cada muestra, se prepararon probetas de tracción estándar, mini probetas de tracción lenta y probetas para análisis metalográficos, ultrasonidos y partículas magnetizables (figura 3).

Para el ensayo de tracción se confeccionaron por cada muestra, cuatro probetas de tracción según norma ASTM E8/E8M: dos longitudinales ML (sentido de laminación) y dos transversales MT. Mientras que para el ensayo de tracción lenta se construyeron dos mini probetas de tracción en sentido radial MR (figura 4). Por último, se hicieron también dos probetas MU por cada muestra, para realizar análisis (químico y metalográfico) y ensayos (ultrasonido, partículas magnetizables, etc.).



Figura 3 – Muestra  $M_2$  y zona de extracción en la columna.

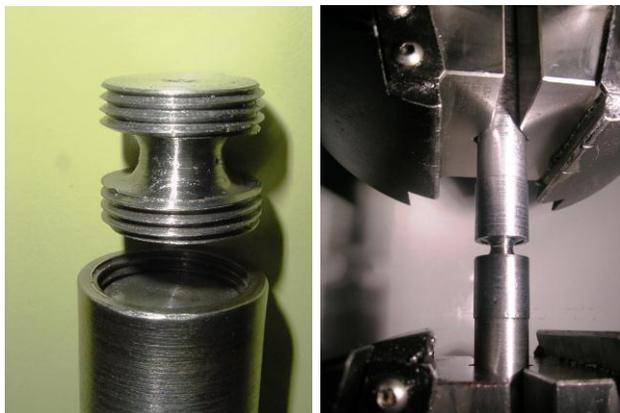


Figura 4 – Mini probetas M<sub>R</sub> para ensayos de tracción lenta.

Análisis químico

Con espectrometría de emisión óptica de acuerdo a la norma ASTM E415, se realizó un análisis químico (tabla 1) sobre las muestras M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> del cuerpo de la columna, para determinar la composición química del acero.

Tabla 1 – Análisis químico de las muestras M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>.

Muestra	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
M <sub>1</sub>	0,10	0,70	0,012	0,030	0,12	0,16	0,31	0,04	0,14	0,010
M <sub>2</sub>	0,11	0,43	0,005	0,027	0,13	0,06	0,15	0,04	0,14	0,051

Ensayos mecánicos y análisis metalográficos

Además, se realizaron ensayos de tracción para conocer las propiedades mecánicas del acero y otros ensayos de tracción con velocidad de deformación lenta, con la finalidad de evaluar el efecto de la fisuración inducida por hidrógeno HIC, con respecto a la ductilidad (tabla 2).

La pérdida de ductilidad es observada durante un ensayo de tracción lenta solamente, cuando es ensayado a velocidad de carga constante o con velocidad de deformación constante de acuerdo a la norma ASTM G129. En este caso en particular por tratarse de mini probetas no estandarizadas, se utilizó la velocidad más baja del equipo 0,05 mm/min.

Tabla 2 – Propiedades mecánicas por ensayos de tracción de las muestras M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>.

Muestra	Resistencia a la tracción, R	Límite convenc. de fluencia, R <sub>0,2</sub>	Alargamiento por. rotura, A	Reducción de área, Z	Módulo de tenacidad T
	R (MPa)	R <sub>0,2</sub> (MPa)	A (%)	Z (%)	T (MJ/m <sup>3</sup> )
M <sub>1</sub> TA	406,7	262,3	33,3	64,5	135,2
M <sub>1</sub> TB	401,5	268,8	35,8	70,0	143,6
M <sub>1</sub> LC	408,1	284,1	34,6	67,6	143,0
M <sub>1</sub> LD	406,8	281,0	33,8	68,3	138,8
M <sub>2</sub> TA	375,2	251,9	36,5	69,7	137,9
M <sub>2</sub> TB	375,4	244,6	32,1	68,4	121,5
M <sub>2</sub> LC	368,4	251,1	24,1	53,8	89,14
M <sub>2</sub> LD	374,6	253,6	35,1	68,3	132,8
M <sub>2</sub> RA	286,2	-----	-----	-----	-----
M <sub>2</sub> RB	74,3	-----	-----	-----	-----

También se efectuó un ensayo de dureza, determinación del contenido de inclusiones (tabla 3) y un análisis metalográfico para conocer la estructura y limpieza del acero. La estimación de inclusiones se realizó

Tabla 3 – Dureza superficial y contenido de inclusiones de las muestras M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>.

Muestra	Dureza HRB	Tipo Serie	A Sulfuros		B Alúminas		C Silicatos		D Óxidos	
			F	G	F	G	F	G	F	G
			M <sub>1</sub>	67	Nivel 4	----	----	----	----	----
M <sub>2</sub>	63	Nivel 1	3	----	4	----	----	----	1	2

según el método A (peor campo) de la norma ASTM E45 y la dureza Rockwell (HRB) se midió según la norma ASTM E18.

Sobre cortes realizados en el sentido longitudinal de las muestras (M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>), luego de una preparación metalográfica se pudieron apreciar en planos paralelos a la superficie de la chapa, numerosas inclusiones con forma de “cintas” orientadas todas en el sentido de laminación de la chapa (figura 5), en una estructura bandeada compuesta por granos ferríticos y colonias de perlita elongados en la dirección del conformado de la chapa.

Con mayores aumentos se pudieron apreciar descohesiones en la interfase entre las inclusiones y la matriz, con fisuras uniendo las inclusiones de sulfuros alineadas. Mientras que en inclusiones de óxidos se observaron microporosidades, con algunas microfisuras intergranulares, corroboradas luego del ataque metalográfico con nital (figura 5).

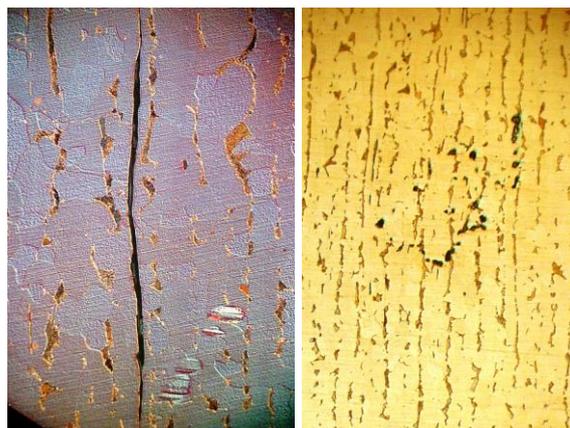


Figura 5 – Microestructura, inclusiones: sulfuros y óxidos. (magnificación x 500 y x 200)

Morfología de ataque

Sobre cortes longitudinales de la muestra M<sub>1</sub>, además se vieron en el fondo de algunas de las estrías ataque localizado en forma de grietas radiales, transgranulares de ~ 1,5 mm de largo y en otras estrías picaduras de tipo cavernizantes (figura 6).

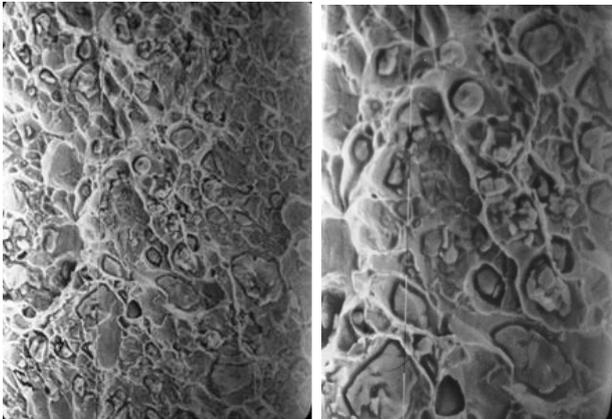


Figura 6 – Fisuras en estrías y picaduras cavernizantes. (magnificación x 50 y x 50)

Además, se inspeccionó microscópicamente la superficie de las distintas probetas de tracción, observando ampollas con grietas y en las mini probetas, fisuras escalonadas en la zona de estricción del área entallada de las mismas.

#### Superficie de fractura

Con microscopía electrónica de barrido MEB, en la mini probeta MR se observó la superficie apreciando una fractura de tipo dúctil con hoyuelos y numerosas inclusiones (figura 7), con pequeñas áreas con cuasi-cleavage.



**Figura 7 – Superficie de fractura con microscopía electrónica MEB.**

(Magnificación x 640 y x 1250)

#### Determinación de discontinuidades

Con la finalidad de cuantificar el ataque por hidrógeno sobre las muestras, se utilizó un método ultrasónico basado en la medición de la atenuación del eco de fondo debido a la presencia de fisuras.

Este procedimiento se aplicó “in situ” para establecer las zonas de riesgo de la columna, que había sido inspeccionada previamente por técnicas ultrasónicas convencionales tipo scan B, según norma ASTM E497, calificando el tipo de daño.

También, se analizaron con partículas magnetizables fluorescentes por vía húmeda, en el banco de ensayos según norma ASTM E709, todas las probetas, luego de un desbaste y pulido, observando la morfología y distribución de los defectos. Este ensayo en particular, fue realizado sobre el espesor de las chapas, sólo para poder comparar con la técnica ultrasónica utilizada y tener una magnitud macroscópica del daño.

### 3.3. Medio corrosivo

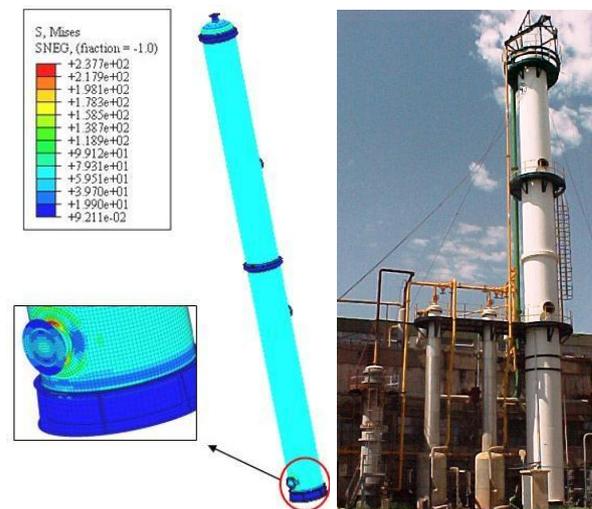
El medio corrosivo lo constituye el agua de lavado que es tomada de un depósito intermediario que se acidifica por la absorción del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a través de la columna, generando ácido carbónico; esta acidificación del agua produce un ataque localizado en picaduras y selectivo en estrías, oxidando al hierro como reacción anódica en ion ferroso ( $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$ ) y reduciendo los protones del medio a hidrógeno atómico como reacción catódica ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}^0$ ).

Parte del hidrógeno atómico se difunde en el acero y se combina para dar hidrógeno molecular en las inclusiones, en este caso en particular mayoritariamente en los sulfuros, provocando ampollado y fisuración inducida por hidrógeno HIC y por tensiones SOHIC. La corrosividad del agua está relacionada a la presión parcial del CO<sub>2</sub> que determina el pH de la solución; en condiciones normales en la parte superior de la columna la solución tiene un pH ~ 9 y en la parte inferior un pH ~ 8 debido a la mayor concentración de CO<sub>2</sub> en esta zona.

### 3.4. Análisis estructural

Se realizó una verificación de diseño de la columna determinando la presión máxima admisible del equipo, de acuerdo al Código ASME para recipientes sometidos a presión, Sección VIII, División 1, Edición 2007.

Además, se efectuó una determinación de tensiones por medio del método de elementos finitos (figura 8), considerando dos condiciones de carga, una a la presión de ajuste de las válvulas de seguridad (presión de 16 kg/cm<sup>2</sup>), y la otra a la acción del viento.



**Figura 8 – Distribución de tensiones (MPa).**

## 4. Discusión y análisis de resultados

- De acuerdo con la inspección de la columna se pudo corroborar una correspondencia directa entre la corrosión localizada en la superficie interna y los valores ultrasónicos registrados externamente debido al daño por hidrógeno.
- El ataque por hidrógeno HIC ocurre en zonas corroídas de la columna, particularmente las que están en contacto continuo (debajo del nivel de líquido) con la solución corrosiva.
- Otras superficies corroídas que presentan ataque por hidrógeno son las zonas rociadas periódicamente con la solución (lechos de relleno) o bien las zonas con presencia de solución estanca (pisos y aros soporte).
- Según la composición química y el análisis metalográfico, el material corresponde a un acero al carbono de baja resistencia, con alto contenido de inclusiones [1] y segregado en sentido de la deformación plástica del acero.
- Como consecuencia del grado de limpieza y el conformado de la chapa, este acero es susceptible a fisurarse por hidrógeno [2].
- El ataque por hidrógeno además de estar relacionado con la corrosión ácida superficial, está directamente asociado con el contenido, distribución y morfología de las inclusiones [3].
- El contenido de azufre, la distribución de las inclusiones y una estructura bandeada incrementan la susceptibilidad a la fisuración inducida por hidrógeno para este acero [4].
- El hidrógeno atómico se difunde en el acero y se combina para dar hidrógeno molecular en las inclusiones de sulfuros y en los óxidos [5], provocando fisuración inducida por hidrógeno.

- El hidrógeno causa la descohesión en la interfase matriz-inclusiones no metálicas [6], promoviendo la formación y crecimiento de ampollas, causando la pérdida de ductilidad, corroborada por los ensayos de tracción lenta.
- El aumento de presión por el hidrógeno [7], provoca tensiones internas, generando la formación de ampollas, fisuras longitudinales y fisuras escalonadas (stepwise cracking).
- Según los ensayos mecánicos, para esta chapa laminada de acero al carbono de baja resistencia ( $\sigma_R < 480$  MPa o 70 Ksi), el daño por hidrógeno ocurriría por pérdida de ductilidad en tracción lenta, debido a la formación de ampollas (hydrogen blistering) del acero [8].
- La superficie de fractura dúctil con hoyuelos, con zonas con cuasi-cleavage observadas con el microscopio electrónico de barrido, son típicas para esta clase de acero de baja resistencia con daño por hidrógeno HIC [9].
- Tanto la pérdida de ductilidad como el micro-ampollado, provocados por el ataque por hidrógeno, están asociados directamente con el contenido de inclusiones y las segregaciones orientadas en el sentido de laminación [10].
- Con respecto al análisis estructural de la columna, excepto la virola inferior con su boca de hombre, los espesores mínimos medidos verificarían.
- Según el cálculo por elementos finitos la torre soportaría las cargas y las condiciones de servicio consideradas. Sin embargo, se detectaron zonas susceptibles al SOHIC en las que las tensiones calculadas superaban a las umbrales para la aparición de este fenómeno.
- Las técnicas ultrasónicas utilizadas “in situ” son efectivas para detectar y monitorear la fisuración por HIC y SOHIC, mientras que las partículas magnetizables fluorescentes y el radiografiado industrial [11] no serían válidas para determinar este tipo de discontinuidades.
- En este caso en particular se puso a punto un método ultrasónico basado en la medición de la atenuación del eco de fondo debido a la presencia de fisuras [12], sobre las muestras y se aplicó “in situ” para corroborar las zonas dañadas por hidrógeno de la columna.
- Debido a la extensión y tipo de daño se recomendó el reemplazo total de los tramos (virolas) deteriorados. Es por ello que no se realizaron estudios de aptitud para el servicio de acuerdo con el estándar API 579-1/ASME FFS-1.

## 5. Conclusiones

- La causa fundamental de falla de la columna es “daño por hidrógeno a baja temperatura”, fenómeno de corrosión que induce fisuras por hidrógeno en el espesor de pared (HIC) y por tensiones orientadas en la zona de la boca de hombre (SOHIC).

- El medio corrosivo lo constituye el agua de lavado que se acidifica por la presencia del dióxido de carbono, por un descontrol en el proceso del agua de la columna.
- El método ultrasónico aplicado en la columna, basado en la atenuación del eco de fondo, como ensayo no destructivo es una valiosa herramienta para detectar este tipo de daño.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer por el aporte para la concreción de este trabajo y expresar su reconocimiento a las siguientes personas del INTI Córdoba:

- Téc. A. Duret, Laboratorio Químico, análisis por E.E.O.
  - Téc. A. Minghetti, Laboratorio Metalurgia, análisis con M.E.B.
  - Téc. J. Costa, Laboratorio Ensayos mecánicos, ensayos dureza y tracción.
  - Téc. N. Fiser, Oficina Diseño Mecánico, diseño del póster.
  - Biol. Esp. L. Burroni, compaginación y revisión del trabajo.
  - Lic. M. Salvai, Biblioteca, normas y referencias bibliográficas.
- Y de Fábrica Militar Río Tercero, especialmente a:
- Ing. Alberto J.C. Godoy, Jefe de Producción Química.

## REFERENCIAS

- [1] M. Louthan, *Journal of failure analysis and prevention*, **8**, (2008), 289.
- [2] G. Malaisi, *Revista SAM Argentina*, **4**, (2007), 14.
- [3] R. Dayal and N. Parvathavarthin, *Sadhana*, **28**, (2003), 431.
- [4] G. Domizzi, G. Anteri, J. Ovejero García, *Corrosion Science*, **43**, (2001), 325.
- [5] C. Ziobrowski, P. Bruzzoni, A. Hazarabedian, J. Ovejero García, *Jornadas SAM-CONAMET-AAS*, Posadas, Misiones, 2001, 299.
- [6] A. Barnoush, *Hydrogen embrittlement*, Saarland University, (2011).
- [7] G. Pressouyre, *Metallurgical Transactions A*, **10A**, (1979), 1571.
- [8] E. Shekari, M. Shishesaz, G. Rashed, M. Farzam and E. Khayer, *Iranian Journal of Oil & Gas*, No. 2, **2**, (2013), 65.
- [9] R. Siddiqui, S. Wahab, T. Pervez, S. Qamar, *Materials Science*, **28**, (2007), 136.
- [10] T. Helgesen, A. Tjernaes, G. Heiberg, H. Heier, *Engineering Failure Analysis*, **12**, (2005), 974.
- [11] R. Mostert and W. Sharp, *3rd MENDT, Conference and exhibition*, Bahrain, Manama, (2005).
- [12] F. Blanchard, D. Sourdillon, *2nd International Congress on Hydrogen in Metals*, Paris, France, (1977).