

RAZONES PARA EL DESHIDROGENIZADO (BACKE OUT)

La deshidrogenización (horneado) se incluye en el campo de los tratamientos térmicos, y este campo ha evolucionado como el resto de los tratamientos térmicos utilizados en la industria; En un esfuerzo por estar al día en este campo, Thermica Mexicana frecuentemente busca estar actualizada consultando diferentes medios, por eso presenta la traducción del artículo publicado por Marc McConnell, P.E en mayo / junio de 2013 en el "Inspectioneering Journal"

"DIARIO DE INSPECCIÓN

¡El alboroto sobre la remoción del hidrógeno!

1a Parte

Por: Marc McConnell, P.E., Coordinador de Ingeniería de Metalurgia y Equipo Fijo en Servicios Técnicos Pro-Surve. Este artículo aparece en la edición de mayo / junio de 2013 de Inspectioneering Journal

Introducción

Con 30 años de experiencia en refinerías, he pasado por muchos paros de planta y he estado involucrado en muchas reparaciones. Cuando comencé en el negocio, teníamos inspectores que "poseían" sus equipos específicos. Realizarían una inspección interna completa de todos los elementos del equipo en un intervalo fijo de cada dos años. En ese momento, el mismo Inspector ingresaría, inspeccionaría y "documentaría" el mismo equipo de manera regular. Ese inspector inevitablemente conocería sus equipos de principio a fin.

Después de una larga historia de participación, ese inspector estaría completamente familiarizado con su área / equipo específico, sin embargo, siempre había una pregunta que surgiría cuando se necesitaran reparaciones: "¿Necesitamos llevar a cabo un horneado de este equipo antes de realizar nuestras reparaciones de soldadura?" ¿Por qué se perpetúa esta pregunta? ¿Por qué era este tema tan difícil de entender? Hasta el día de hoy, esta pregunta todavía me sigue, así que déjame explicarte.

Se utiliza un horneado para expulsar el hidrógeno del acero, ya que el hidrógeno atrapado puede causar grietas en la soldadura. En realidad, el hidrógeno atrapado puede causar grietas en todo el recipiente, pero centrémonos primero en las reparaciones de soldadura. Este tipo de agrietamiento tiene muchos nombres, y a menudo se denomina agrietamiento retardado, agrietamiento en frío, agrietamiento asistido por hidrógeno, agrietamiento inducido por hidrógeno y fragilización por hidrógeno.

Es bien sabido que el agrietamiento puede ocurrir inmediatamente durante la soldadura, o puede haber algún retraso entre la finalización de la soldadura y la formación de grietas de hidrógeno, pero generalmente se da dentro de las 48 horas. Por lo tanto, si la inspección tradicional se lleva a cabo demasiado pronto después de soldar el material susceptible, es posible que no se detecten estas grietas y, como resultado, se pondrá en servicio una soldadura

THERMICA MEXICANA, S.A. DE C.V.

defectuosa. Por otro lado, los retrasos excesivos después de la soldadura antes de la inspección pueden afectar seriamente la planificación del proyecto y retrasar la devolución del equipo al servicio.

Actualmente, existen reglas generales y / o recomendaciones "internas" para retrasos en la inspección de soldaduras entre 16 y 48 horas en varios estándares, pero no existen bases firmes para estos tiempos. Además, generalmente no hay discriminación entre diferentes materiales, geometrías de juntas o condiciones de soldadura. Por simplicidad y falta de conocimiento detallado, la mayoría de las personas tienen un tiempo de retraso recomendado para todas las circunstancias.

Antecedentes.

El agrietamiento por hidrógeno en los aceros ferríticos solo ocurre cuando se excede una combinación crítica de los cuatro factores básicos involucrados. Estos factores son:

1. Contenido de hidrógeno
2. Microestructura susceptible,
3. Estrés (tensión/esfuerzos) y
4. Temperatura.

Hidrógeno Atómico.

En primer lugar, permítanme comenzar con una explicación del término "hidrógeno". Cuando pensamos en hidrógeno, pensamos en H_2 molecular. Este es el gas que está en la tubería. Sin embargo, el hidrógeno que nos da problemas en el acero es el hidrógeno atómico, ó H^+ . En la vida cotidiana en la Tierra, los átomos de hidrógeno aislados (generalmente llamados "hidrógeno atómico" o, más precisamente, "hidrógeno monoatómico") son extremadamente raros. En cambio, el hidrógeno tiende a combinarse con otros átomos en compuestos, o consigo mismo para formar hidrógeno gaseoso (diatómico o molecular) ordinario, H_2 . El problema que se presenta con el hidrógeno atómico (H^+) es que es un átomo pequeño y tiene la capacidad de viajar en el acero. Cuando el hidrógeno es hidrógeno molecular (H_2), se vuelve demasiado grande para migrar a través del acero. Por lo tanto, desde un punto de vista de agrietamiento, solo nos importa el hidrógeno atómico (H^+).

Entonces, esto es lo que sucede: en ciertas condiciones, el hidrógeno (hidrógeno atómico) puede difundirse en el acero. La absorción de hidrógeno por el acero puede ocurrir en condiciones específicas tanto a baja temperatura como a altas temperaturas.

• *Baja temperatura: a bajas temperaturas, se forma hidrógeno atómico como resultado de:*

1. Corrosión que involucra promotores de hidrógeno, como H_2S y ácido fluorhídrico (HF)
2. Limpieza y decapado.

• *Alta temperatura: a alta temperatura se forma hidrógeno atómico como resultado de:*

1. Soldadura: los electrodos húmedos cargarán el acero con hidrógeno
2. Servicio a altas temperaturas: una pequeña cantidad de hidrógeno gaseoso se disociará para formar hidrógeno atómico que puede difundirse en el acero.

Thermica Mexicana, S.A. de C.V.

Cuando el hidrógeno atómico ingresa al acero y causa grietas, se conoce como fragilidad por hidrógeno o grietas por tensión de hidrógeno. Este tipo específico de fragilidad se produce cuando el hidrógeno atómico (H^+) se difunde en el metal a sitios altamente estresados (por ejemplo, muescas, inclusiones, defectos de soldadura o grietas). Donde hay suficiente concentración, estos átomos de hidrógeno ejercerán tensiones dentro de la estructura metálica, reduciendo la tensión umbral para el inicio y la propagación de grietas y reduciendo la ductilidad (Referencia: Figura 1).

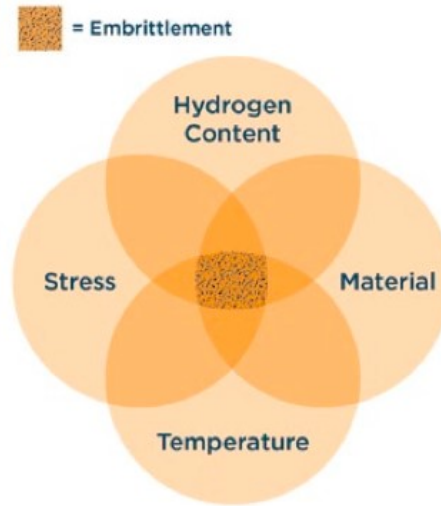


Figura 1

En referencia a la Figura 1, observe que el agrietamiento por hidrógeno en los aceros ferríticos solo ocurre cuando se excede una combinación crítica de los cuatro factores básicos involucrados. Los cuatro factores básicos tienen que combinarse en la banda muy estrecha para causar fragilidad.

Generación de Hidrógeno.

Ahora que tenemos una comprensión básica de cómo se puede generar hidrógeno atómico, profundicemos en un poco más de detalle.

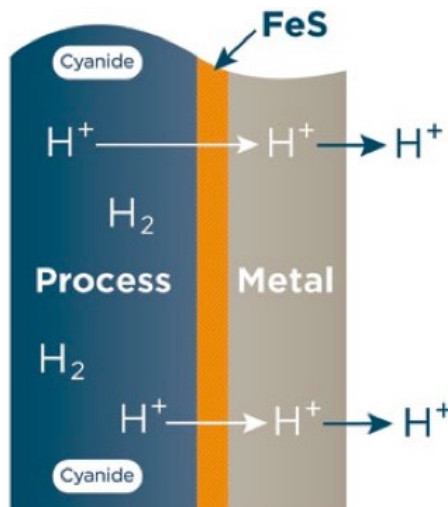
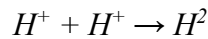


Figura 2

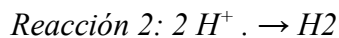
Generación de hidrógeno a baja temperatura.

En la mayoría de las condiciones y a bajas tasas de corrosión, el H₂ molecular se forma en la superficie del acero y se disipa inofensivamente en el entorno del proceso circundante. Sin embargo, cuando está presente la escala de sulfuro, el sulfuro actúa como un catalizador negativo y desalienta la reacción de dos moléculas de hidrógeno atómico unidas para convertirse en hidrógeno molecular.



Como resultado, el hidrógeno atómico penetra en el acero, acumulándose en la estructura cristalina y afectando las propiedades mecánicas del acero. Los compuestos, como el sulfuro, el cianuro (HCN), el fósforo, el antimonio, el selenio y el arseniato (que se denominan venenos de recombinación) también interfieren con la conversión de hidrógeno atómico en hidrógeno molecular. En presencia de un toxico de recombinación, la concentración de hidrógeno atómico aumenta y se produce un aumento correspondiente en la cantidad de hidrógeno atómico que se difunde en el metal.

El daño por hidrógeno en el servicio HS húmedo es causado por la generación de hidrógeno atómico como un subproducto de la reacción de corrosión, y la posterior difusión del hidrógeno atómico en el acero. El hidrógeno atómico (H⁺) y el hidrógeno molecular (H₂) se producen en la reacción de corrosión del acero con H₂S acuoso de la siguiente manera:



Como se muestra en la Reacción 1, se genera hidrógeno atómico. Dado que las aguas amargas de la unidad de Desintegración Catalítica (FCCU) y la Unidad de Coquización Retardada (DCU) contienen el cianuro nocivo de recombinación, estas aguas son propensas a producir una mayor cantidad de hidrógeno atómico y, por lo tanto, promueven el aumento de la cantidad de hidrógeno atómico que se difunde en el metal. Ahora la Reacción 2 continúa porque el hidrógeno naturalmente quiere existir como H₂, pero no tan rápido como lo haría normalmente si los nocivos de recombinación no estuvieran en la imagen. (Referencia: Figura 2) El cianuro puede considerarse como una barrera que impide que el hidrógeno atómico se combine. Como resultado, el hidrógeno atómico está disponible para migrar a través del acero.

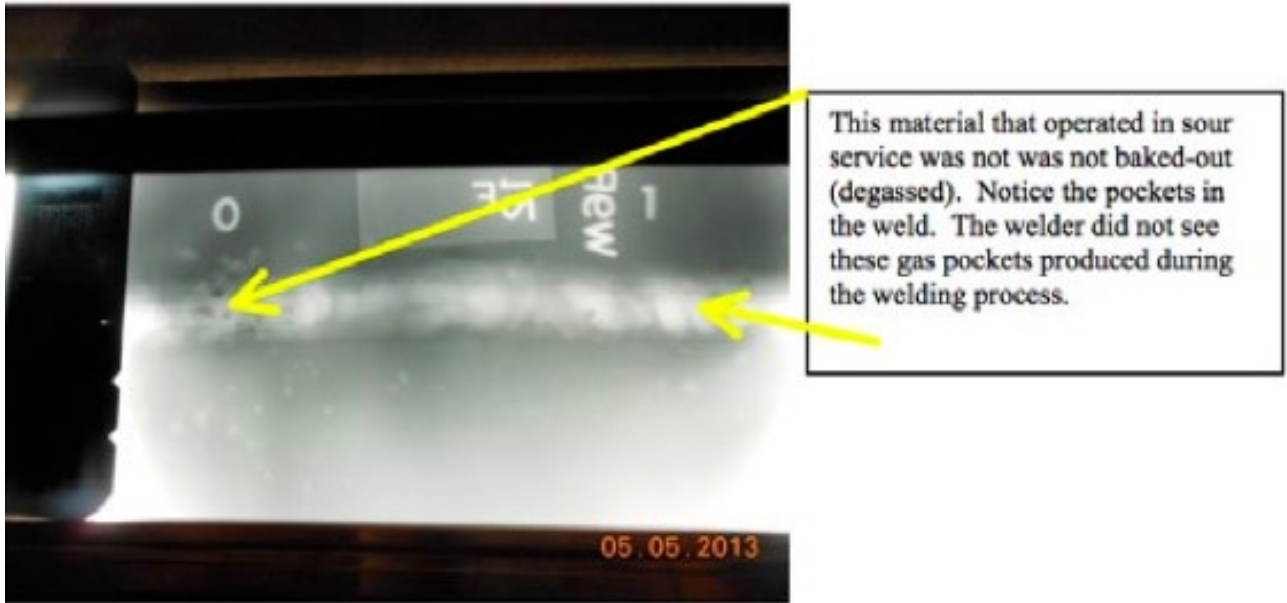


Figura 3

Traducción de la nota de la figura 3. Este material que operaba en servicio amargo no fue horneado (desgasificado). Observe los poros en la soldadura. El soldador no vio estas bolsas de gas producidas durante el proceso de soldadura.

| Bake-out Times for Carbon Steel | | |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| Thickness (in) | @800°F Time (hrs) | @600°F Time (hrs) |
| 0.375 | 0.5 | 1 |
| 0.5 | 1 | 2 |
| 0.75 | 2 | 3 |
| 1.0 | 3 | 6 |
| 1.5 | 7 | 12 |
| 2.0 | 13 | 25 |

Figura 4

Thermica Mexicana, S.A. de C.V.

Generación de hidrógeno a alta temperatura.

Es bien sabido que la generación de hidrógeno a altas temperaturas proviene de las dos fuentes que se mencionaron anteriormente. Estas son:

1. Soldadura: los electrodos húmedos cargarán el acero con hidrógeno, o
2. Servicio a altas temperaturas: una pequeña cantidad de hidrógeno gaseoso se disociará para formar hidrógeno atómico que puede difundirse en el acero.

Soldadura: el nivel de hidrógeno en el metal de relleno de soldadura es lo suficientemente bajo como para evitar efectos adversos en las soldaduras, pero pueden existir mayores cantidades de hidrógeno en la región de soldadura por la ruptura del agua (H₂O) en forma de humedad en los flujos de soldadura higroscópicos o por la absorción en superficies metálicas, si los flujos y superficies de soldadura no se han secado adecuadamente antes de la aplicación de la soldadura. El resultado es que el H₂O ahora formará moléculas de hidrógeno y oxígeno.

Servicio - Varias unidades de las refinerías operan en servicio de hidrógeno caliente y altas presiones. Estas unidades son hidrotratadores, reformadores y plantas de hidrógeno. Es en estas unidades, el hidrógeno es parte del proceso, y como resultado del proceso en sí, se genera el átomo de hidrógeno. Donde existe el átomo de hidrógeno, y hay una temperatura y presión adecuadas, el hidrógeno atómico tiene la oportunidad de abandonar el proceso y migrar al acero.

Fracturas en la soldadura como resultado del material cargado de hidrógeno.

Bien, entonces el acero ferrítico está cargado de hidrógeno; Esto es lo que sucede cuando se está soldado. El hidrógeno atrapado de cualquier fuente presenta una amenaza para la integridad de la soldadura, debido a los grandes gradientes de temperatura que prevalecen dentro de la soldadura. La energía térmica de la soldadura libera hidrógeno existente atrapado en el metal. Entonces el hidrógeno migra hacia el charco de soldadura debido a su solubilidad sustancialmente aumentada y a la difusividad aumentada a temperaturas más altas. El escape de hidrógeno de soldadura hacia el interior del metal base adyacente, hacia la zona afectada por el calor (ZAC) y hacia la atmósfera es lento en comparación con su velocidad de enfriamiento relativamente rápida, particularmente para soldaduras de más de 1 pulgada (25,4 mm) de espesor. En los puntos dentro del material de la soldadura y ZAC, particularmente aquellos bajo un alto estrés, el contenido de hidrógeno aumentará por un período de tiempo debido a la difusión asistida por la tensión. En consecuencia, dentro de una o dos horas después de la soldadura, una soldadura grande puede contener hidrógeno en concentraciones que exceden su baja solubilidad a temperatura ambiente, lo que conduce a grietas por tensión de hidrógeno o fragilidad de hidrógeno.

Prevención / Mitigación

El pre horneado de hidrógeno en la soldadura de hidrógeno (des hidrogenación) se considera una medida necesaria para eliminar el hidrógeno del acero que ha sido sometido a la absorción de hidrógeno difusible durante el servicio anterior. La pregunta es, ¿qué temperatura se requiere y cuánto tiempo se debe mantener para eliminar todo el hidrógeno atómico? La fragilidad del acero cargado puede evitarse mediante un tratamiento térmico de "baja temperatura" una vez que el componente se retira de la fuente generadora de hidrógeno. El hidrógeno molecular (H₂) atrapado en el acero no se puede eliminar a menos que se usen temperaturas muy altas.

Thermica Mexicana, S.A. de C.V.

Los métodos tradicionales para hornear varían, pero el procedimiento típico es "hornear" el hidrógeno atómico residual en el acero calentándolo a 400-600 ° F (204-315 ° C) y manteniéndolo durante 2-4 horas, dependiendo del espesor del material para la severidad de la exposición. Las temperaturas de horneado hasta las requeridas para el tratamiento térmico completo posterior a la soldadura (PWHT) se pueden usar para tiempos de retención más cortos que los especificados para PWHT

Entonces, con el fin de eliminar el hidrógeno del acero ferrítico para hacer reparaciones, veamos y abordemos lo que puede y no puede necesitar horneado de hidrógeno. Una manera fácil de determinar si el acero se agrietará es simplemente ejecutar un cordón de soldadura y esperar 24 horas para evaluar con END y determinar si el material está sujeto a grietas. Si el acero ferrítico está cargado de hidrógeno del proceso en sí (no de la soldadura), entonces hay un par de cosas que determinarán la necesidad de hornear (calentar):

1. ¿El acero está en un servicio cargado de hidrógeno, como se define en el servicio de baja temperatura o alta temperatura descrito anteriormente? Si no, no se requiere horneado.

2. Si el acero está en un servicio cargado de hidrógeno, ahora tenemos que tomar varias decisiones para determinar nuestro curso de acción; decisiones que se basan principalmente en el tipo y grosor del material.

- Es poco probable que se recomiende un horneado para una tubería ASTM A-106 de menos de 1/2 pulgada (12.7 mm) de espesor, incluso si está en servicio de H₂S húmedo. Simplemente no ha habido un problema con esto en la industria, porque rara vez se acumula suficiente hidrógeno para convertirse en un problema.

- La tubería soldada hecha de placa, como la tubería A-516, es diferente. Este material es un poco más "sucio" y, como resultado, se recomienda una horneada.

- En general, siempre planifique recipientes de paredes gruesas para ser horneados, o al menos incorpore ese paso en el plan de reparación. NOTA: El mantenimiento será mucho mejor si está integrado en el plan, en lugar de agregar este paso que lleva mucho tiempo durante la reparación.

Los recipientes de paredes delgadas, por otro lado, requieren más de un juicio. Las preguntas que se hacen son: ¿son lo suficientemente delgadas, están en servicio moderado con carga de hidrógeno? Diferentes aguas amargas tienen diferentes propensiones para promover la carga de hidrógeno.

Entonces, ahora que hemos determinado que necesitamos hornear, echamos un vistazo a los detalles en esta gráfica. Esto se desarrolló utilizando la Ley de Fick para calcular la velocidad de difusión. Todavía hay algunas incertidumbres y algunas suposiciones en esta gráfica de "talla única", pero pondrá al lector en el rango donde sea necesario.

Observe que aumentar de 600 ° F a 800 ° F (315 a 426 ° C) acorta el tiempo requerido. Esto se debe a que la energía térmica libera hidrógeno. El aumento de la temperatura aumenta la solubilidad y la difusividad del hidrógeno. Observe cómo esta tabla comienza a 600 ° F (315 ° C) y, sin embargo, el pensamiento predominante es usar 400 ° F (204 ° C) "o más". No hay duda de que calentar a 400 ° F puede hacer algo bueno, pero calentar a temperaturas más altas asegura que se haya eliminado suficiente hidrógeno para que la reparación se pueda hacer.

Conclusión

El horneado para la remoción de hidrógeno en preparación para reparaciones de soldadura no siempre es necesario. Cuando se recomienda, el "estándar" tradicional de 400 a-600 ° F (204-315 ° C) no necesariamente se lograrán los resultados deseados. Al elevar la temperatura del metal hasta 600 - 800 ° F (315 - 426 ° C) se logrará la desgasificación. A 800 °F (425 °C), el hidrógeno se moverá a través del acero a casi el doble de la velocidad que a 600 °F (315 °C).

La placa rolada como la A 516 que se usa para formar tubería, es candidata para hornearse cuando se usa en servicio amargo. Sin embargo, cuanto más delgada se vuelve, es menos probable que necesite esta eliminación de hidrógeno.

Recuerde siempre que el agrietamiento por hidrógeno en los aceros ferríticos solo ocurre cuando se excede una combinación crítica de los cuatro factores básicos involucrados. Cuando eliminas el contenido de hidrógeno de la ecuación, su material no se agrietará. La Figura 1 ilustra los cuatro factores básicos necesarios para el agrietamiento.

1. Contenido de hidrógeno
2. Material: microestructura susceptible (dureza, tamaño de grano)
3. Estrés y
4. Temperatura.

Como comentario final, algunas personas sugieren que, en caso de duda, ejecute una probeta de prueba.

Sobre el autor:



Marc McConnell, P.E., Coordinador de Ingeniería de Metalurgia y Equipo Fijo en Servicios Técnicos "Pro-Surve"

Marc McConnell tiene más de 30 años de experiencia en refinación de petróleo crudo como ingeniero de corrosión en mantenimiento / confiabilidad, ingeniero de procesos, ingeniero de proyectos, gerente de proyectos, experto en integridad mecánica y gerente comercial. Es miembro activo de varios grupos de la industria, incluida la Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos, la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión, y el Instituto Americano del Petróleo, donde ha dirigido iniciativas clave. Marc enseña cursos relacionados con NACE y API en los EE. UU. E internacionalmente, y es reconocido mundialmente como un experto en integridad de activos. Marc es actualmente presidente de los documentos "API 939C Sulfidation" y "API 970 Corrosion Control".