

# STUDIUM ODOLNOSTI MATERIÁLŮ

pro potrubní systémy proti koroznímu praskání

**RNDr. Petr Sajdl, CSc., Ing. Radek Novotný, PhD.**

**Jan Racek, Martin Žáček**

Ústav energetiky VŠCHT

**Prof. Ing. Petr Buryan, DrSc., Ing. Jiří Malecha, CSc.**

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší VŠCHT Praha

**Ing. Petr Crha, CSc.**

CEPS, a.s., Praha

*Prezentovaná práce se zabývá podmínkami expozice oceli třídy 11 a identifikací kritických látek vyskytujících se v potrubí. Metodou tahových experimentů s pomalou rychlostí deformace v modelových prostředích byly testovány vzorky vyříznuté z tepelně ovlivněných zón šroubovicových svarů. Vyvinuté modelové roztoky a získané výsledky pokusů umožnily modelově vyvolat destruktivní účinky koroze pod napětím – „Stress Corrosion Cracking“.*

## Úvod

Potrubní systémy plynovodů jsou konstruovány z oceli třídy 11, zejména z materiálu 11353. Hlavním korozním problémem zůstává napadení z vnějšího povrchu. V některých případech se k těmto problémům řadí i napadení korozním praskáním z vnitřní strany potrubí. Toto poškození bylo lokalizováno pod vrstvou úsad, které pocházejí z předcházejícího dlouhodobého rozvodu svítiplynu.

Řešení problému korozního praskání z vnitřní strany potrubí spočívá v identifikaci agresivních složek úsad pomocí experimentálního ověření výskytu korozního praskání za daných podmínek a v navazujícím návrhu opatření ke snížení jejich vlivu.

Prezentovaná práce představuje první část uvedeného postupu. Zabývá se podmínkami expozice materiálu potrubí a identifikací kritických látek vyskytujících se v potrubí. Metodou tahových experimentů s pomalou rychlostí deformace v modelovém prostředí byly testovány

vzorky vyříznuté z tepelně ovlivněných zón šroubovicových svarů.

Provedené experimenty ukázaly náchylnost sledovaného materiálu ke koroznímu praskání v prostředí výluhu úsady z plynovodu. Získaný charakter povrchu odpovídá charakteru skutečného napadení na plynovodu. Jedná se o systém drobných trhlin, které se následně mohou propojovat. Experimenty v modelových prostředích vedou zatím k závěru, že nejpodstatnější úlohu při napadení materiálu třídy 11 v daných podmínkách hrají v úsadách některé přítomné kationty. Zároveň experimenty ukázaly, že rozsah podmínek příznivých pro korozní praskání je relativně úzký, tj. systém relativně snadno přechází do stavu, kdy dochází k plošné korozi.

Problematika korozního napadení potrubních kovových materiálů plynárenského systému a jejich odolnosti proti účinkům agresivního prostředí s možností vzniku korozního praskání se týká především konvergováných plynovodů, plynovodů, u nichž může nastat kontaminace přenosem úsad dopravovaných již zemním plynem, jakož i rozvodů a technologických systémů používaných při skladování v podzemních zásobnících plynu. Hodno-

cení vhodnosti materiálů do diskutovaných podmínek je zaměřeno na běžné konstrukční materiály a nízkolegované oceli. V našich experimentech jsme se zabývali příčinami koroze pod napětím („Stress Corrosion Cracking“ – SCC) z vnitřní strany potrubí plynovodu s ohledem na analýzu výluhu úsad, které s velkou pravděpodobností pocházejí ze svítiplynu.

První část prací byla věnována vypracování metodiky měření a vyvolání takového poškození oceli, které by bylo srovnatelné s provozními podmínkami. Dalším krokem pak byla identifikace látek, které nejvíce přispívají k vyvolání jevu korozního praskání v daném prostředí. K dosažení tohoto cíle byly prováděny experimenty v různých modelových prostředích [1].

Vyhodnocovanými veličinami používanými pro posouzení míry náchylnosti k SCC byly mez kluzu, mez pevnosti, tažnost, kontrakce a rychlost šíření trhliny.

## Testovaný materiál

Zkoumané vzorky odpovídají normám běžně užívaným při zkouškách mechanických vlastností materiálů v tahu. Vzorky byly vyrobeny z konstrukční oceli 11353 (ČSN 411353). Pro naše vzorky byl materiál vyříznut z plynárenského potrubí z oblasti tepelně ovlivněné zóny, což je v potrubí oblast nejčastějšího výskytu praskání.

Sledovaný materiál, ocel 11353 (viz tabulka 1), se řadí mezi oceli s mezí kluzu do 500 MPa [2]. Jedná se o oceli s feritiko-perlitickou strukturou. Proces svařování u této oceli je ovlivňován mj. fyzikálními a chemickými vlivy, které určují vlastnosti svarového spoje.

Zkoumaný materiál je tedy velmi vhod-

**Tabulka 1. Složení a vlastnosti materiálu oceli 11353**

Prvek	% hm	Mechanická vlastnost	Hodnota
C	max. 0,17	d (mm)	< 16
P	max. 0,045	mez kluzu (MPa) min.	235
S	max. 0,045	mez pevnosti (MPa)	340-470
N	max. 0,007	tažnost (%) min.	24

ný pro svařování. Avšak oceli, které obecně nepodléhají koroznímu praskání, prokázaly v oblastech svarů až 70% výskyt trhlin, které vznikají právě v oblasti termického ovlivnění.

K mechanickým tahovým zkouškám testovaného materiálu byl použit trhací stroj CORTEST, který je určen především pro zkoušky s konstantní rychlostí deformace.

### Experimentální část

K sledovní možných vlivů na vznik SCC byla použita metoda s konstantní rychlostí deformace [3]. Povrchy vzorků byly upraveny brusným papírem a poté byly odmaštěny etanolem. Nicméně na povrchu vzorků zůstaly stopy po obrábění, které mohou být iniciačními místy pro korozní praskání. Tuto skutečnost je třeba brát v úvahu při hodnocení iniciace trhlin. Je vhodné zde upozornit, že takový povrch je bližší reálnému stavu než leštěný povrch bez potenčních iniciačních míst. Pak byl vzorek nasazen do autoklávu, který byl pomocí dávkovacího čerpadla napuštěn předem připraveným testovacím roztokem.

Pro experimenty (viz tab. 2) jsme připravili modelové vodné roztoky, jejich složení je uvedeno v tab. 3.

K natlakování autoklávu byla použita směs plynů složená z 15 % objemu CO<sub>2</sub> a 85 % objemu Ar. Autokláv byl tlakován na konstantní tlak 25 bar. V průběhu experimentu, který trval 6 až 7 dnů, byl sledován pokles tlaku a dle potřeby byl autokláv průběžně dotlakováván.

Délka experimentu byla závislá na samotném průběhu vznikající koroze s ohledem na předem definované podmínky, zejména na složení, koncentraci a pH modelových roztoků.

### Výsledky měření

Digitalní snímač stroje Cortest během všech pokusů snímal hodnoty síly a posuvu. K odečtené síle bylo nutno ještě připočít korekci na tlak v autoklávu, který nebyl konstantní. Z naměřených dat byla zpracována závislost napětí–deformace. Příklad výsledné závislosti napětí–deformace je na obr. 5.

První charakteristikou vlastností testované oceli je křivka závislosti napětí–deformace, kde jsou odečteny hodnoty meze kluzu *R<sub>p</sub>*, hodnoty meze pevnosti v tahu *R<sub>m</sub>* a tažnost *A*.

Dále byly změřeny průměry vzorků na mikroskopu v místě zaškrcení vzorku a spočtena jejich kontrakce *Z*.

Tabulka 2. Přehled experimentů

Experiment č.	Prostředí Odkaz	Rychlost deformace	Kontrakce (Z) [%]	Tažnost (A) [%]	R <sub>m</sub> [MPa]	Koroze
1	tab. 4 sl. A	10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	66	20	394	plošná
2	tab. 3	10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	67	21	376	SCC
3	tab. 3	10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	56	20	380	SCC
4	tab. 4 sl. B	10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	58	18	381	plošná
5	tab. 4 sl. C	10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	22	11	374	plošná
6	tab. 3	10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	65	17	408	SCC
7	tab. 4 sl. D	10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	40	11	348	plošná
8	tab. 4 sl. E	5x10 <sup>-7</sup> s <sup>-1</sup>	33,5	24	393	SCC
9	tab. 3	5x10 <sup>-7</sup> s <sup>-1</sup>	63	30	368	SCC

Tabulka 3. Kompletní složení vodního výluhu úsady z DN 700 [1, 4]

Aniont	Koncentrace [mg/l]	Parametr	Hodnota
F <sup>-</sup>	101,9	pH	3,7
Cl <sup>-</sup>	25,6	fenolový index [mg/l]	63
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	294,5	NEL [mg/l]	605
NO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	578,2		
CN <sup>-</sup>	2		
Prvek	Koncentrace [mg/l]	Prvek	Koncentrace [mg/l]
Fe	189	Ba	<0,15
Al	4,98	Tl	<0,15
As	<0,5	Cu	0,07
Ca	74,5	Cr	0,06
Sb	<1	Pb	<0,1
Mg	3,02	Zn	0,42
Mn	9,1	Ni	0,56
V	<0,33	Hg	0,0035

Tabulka 4. Složení modelových roztoků

Složení A	Složení B	Složení C	Složení D	Složení E
0,5 g/l NaHCO <sub>3</sub> 0,1 g/l KCl	0,3 g/l NaHCO <sub>3</sub> 0,1 g/l KCl	0,3 g/l NaHCO <sub>3</sub> 0,1 g/l KCl	0,3 g/l NaHCO <sub>3</sub> 0,1 g/l KCl	roztok VŠCHT 1 pH 3,6
0,15 g/l CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 0,1 g/l MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,15 g/l CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 0,3 g/l MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,15 g/l CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 0,3 g/l MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,15 g/l CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 0,3 g/l MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	
0,04 g/l NaF	0,1 g/l NaF	0,1 g/l NaF	0,1 g/l NaF	
0,2 g/l NaNO <sub>3</sub>	0,55 g/l NaNO <sub>3</sub>	0,55 g/l NaNO <sub>3</sub>	0,55 g/l NaNO <sub>3</sub>	
0,03 g/l Na <sub>2</sub> S <sub>9</sub> H <sub>2</sub> O pH 7,7	0,4 g/l Zn pH 3,9	0,1 g/l Na <sub>2</sub> S <sub>9</sub> H <sub>2</sub> O 0,4 g/l Zn pH 3,9	0,4 g/l Zn 0,09 g/l As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,002 g/l CN <sup>-</sup> pH 3,9	

Údaje (*A*, *Z*) charakterizují plasticitu materiálu a spočítají se ze vztahů:

$$A = L - L_0 / L_0 \cdot 100 \quad [\%]$$

$$Z = S_0 - S / S_0 \cdot 100 \quad [\%]$$

K vyhodnocení povrchů materiálů byl použit mikroskop, s jehož pomocí byly prostřednictvím digitálního fotoaparátu získány snímky jednotlivých vzorků po experimentech; z nich je zřejmé, že každý sledovaný povrch materiálu měl jiný charakter výsledného korozního napadení. Příklady snímků jsou uvedeny na obr. 1 až 4. Na obr. 1 a 2 jsou vidět trhliny vzniklé korozním praskáním. Na obr. 3 a 4 potom rozdíl mezi stavem napadení plošnou

korozí a SCC. Na obr. 4 jsou vidět trhliny jen v bezprostřední blízkosti lomu, kde dochází k nestabilitě z důvodu vysoké deformace, nikoli v důsledku napadení materiálu SCC. Vyhodnocené povrchy vzorků pod mikroskopem umožňují určit druh korozního napadení na zkoumaném materiálu. Na snímcích 25x zvětšených je patrné, o jaké korozní napadení v jednotlivých případech jde.

Po experimentech č. 2, 3 a 6 (v prostředí vodného výluhu) byla provedena vyhodnocení na metalografickém mikroskopu s výsledkem určení lokálního korozního napadení s výskytem SCC.

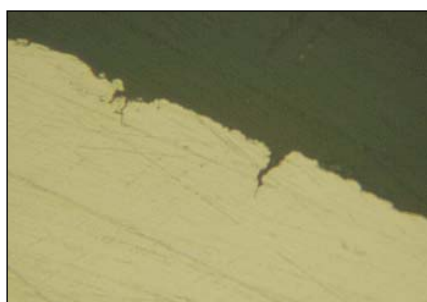
Při experimentu č. 8, kde byl vzorek exponován v modelovém prostředí o kon-

**Tabulka 5. Hloubka a rychlost šíření trhlin**

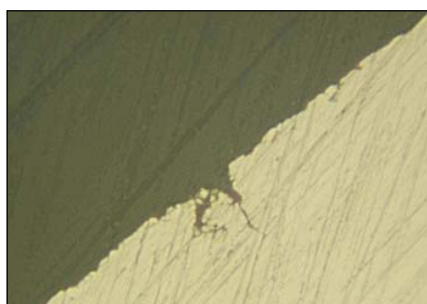
Hloubka trhliny [μm]	Rychlost šíření trhliny da/dt [m.s <sup>-1</sup> ]
20	3,7.10 <sup>-11</sup>
24	4,5.10 <sup>-11</sup>
19,5	3,6.10 <sup>-11</sup>
36,2	6,8.10 <sup>-11</sup>
17	3,2.10 <sup>-11</sup>
17	3,2.10 <sup>-11</sup>

průměrná hloubka trhlín	22 μm
minimální hloubka trhlín	17 μm
maximální hloubka trhlín	36,2 μm
průměrná rychlost šíření trhlín	4,2.10 <sup>-11</sup>
da/dt	(m.s <sup>-1</sup> )



**Obr. 1. SCC, experiment č. 8, 1 000x zvětšeno**



**Obr. 2. SCC, experiment č. 8, 1 000x zvětšeno**



**Obr. 3. Povrch po experimentu č. 8 SCC, 25x zvětšeno**

centraci solí 2,5 g/l a hodnotě pH 3,6, se průkazně jedná o napadení lokální korozí za vzniku trhlin v důsledku korozního praskání pod napětím.

Při experimentech č. 1, 4, 5 a 7 byly vzorky napadeny plošnou korozí, která byla patrná po prozkoumání povrchu pod optickým mikroskopem.



**Obr. 4. Povrch po experimentu č. 4, plošná korozie, 25x zvětšeno**

U vzorků po experimentech č. 2, 3, 6, 8 a 9 byly na metalografickém výbrusu vyladěny trhliny. Byla provedena fotodokumentace trhlin, z nichž se určila jejich hloubka a rychlost jejich šíření. V tabulce 5 jsou uvedena měření trhlin po experimentu č. 8.

**Diskuze**

Zvolená metodika měření pomocí tahových zkoušek pomalou rychlostí deformace v testovaných prostředích v autoklávu pod atmosférou Ar + CO<sub>2</sub> se ukázala jako vhodná. Pouze bylo nutné upravit rychlost deformace oproti běžně používanému postupu tak, aby korozní procesy se uplatnily ve větší míře. Zvolená rychlost deformace 5x10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup> je kompromisem mezi zvětšující se časovou náročností experimentu a požadovanou průkazností výsledků.

Vlastní hodnocení uváděné v tabulce 2 je založeno na optickém pozorování povrchu a řezu vzorků. Vzhledem k charakteru vznikajících trhlin, tj. krátkých a četných, nejsou ostatní parametry jako kontrakce a tažnost tak jasně vypovídající o náchylnosti k SCC za daných podmínek.

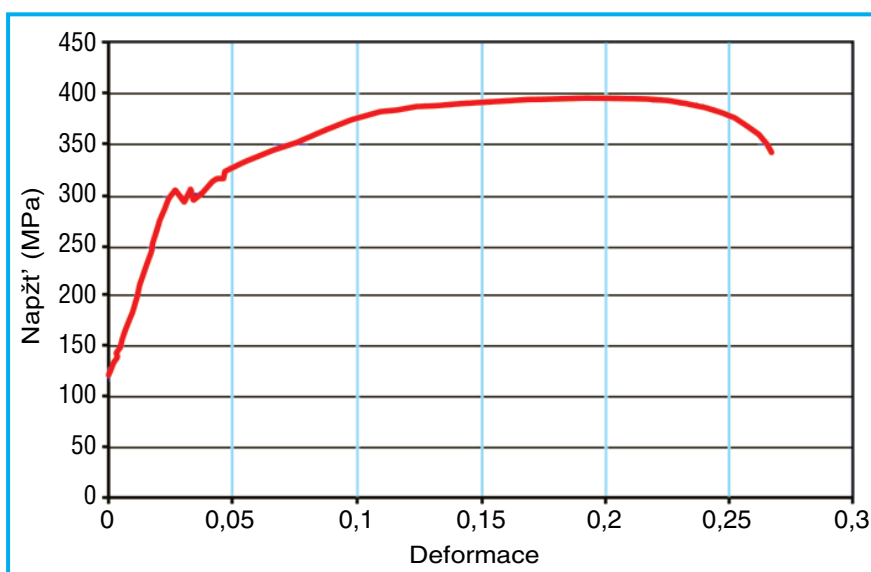
Korozní praskání se vyskytovalo u testů s výluhem úsady a při testu s modelovým roztokem VŠCHT, který plně respektuje složení úsady a odpovídající podmínky jejího vzniku. U prvních testů s výluhem nebylo napadení SCC tak jednoznačné jako u experimentu s nižší rychlostí deformace. Při ostatních experimentech vedly podmínky k různě intenzivnímu plošnému napadení bez vzniku trhlin.

V experimentech bude dále pokračováno a budou hledány další složky výluhu ovlivňující korozní praskání. Lze předpokládat, že těchto složek může být několik. Zároveň bude nutné ještě uvážit, zda a v jakých koncentracích může sledovaný děj ovlivňovat sulfan [3, 5].

V případě svítíplynu přítomnost sulfanu (i když v malém množství) by totiž mohla vytvořit za přítomnosti chloridů a CO<sub>2</sub> ve vlhkém prostředí dostatečné podmínky pro vznik poškození korozí pod napětím, protože zejména prostředí s nízkým pH vytváří předpoklady pro korozí pod napětím transkrystalického typu. Obsah sulfanu ve svítíplynu se pohyboval v rozmezí do 20 mg/m<sup>3</sup>, ale krátkodobě, v době najíždění a při havarijním výpadku technologie vypírky Rectisol, se jeho koncentrace mohla zvýšit na 30 mg/m<sup>3</sup> i výše. Obsah CO<sub>2</sub> ve svítíplynu dosahoval běžně až 15 % obj.

Z porovnání naměřených a tabulkových hodnot meze kluzu a pevnosti lze soudit, že při experimentech dochází ke koroznímu praskání jen při napětích, která se pohybují kolem meze kluzu a výše.

Pro tento typ materiálů lze předpokládat, že se zvyšující se pevností roste náchylnost ke koroznímu praskání. Je to jeden z důvodů, kvůli kterým pak je náchyl-



**Obr. 5. Závislost napětí–deformace pro vzorek č. 8**

nější ke koroznímu praskání tepelně ovlivněná zóna kolem svarů.

### Závěr

Na studovaném materiálu bylo laboratorně dosaženo poškození velmi blízkého skutečnému a byla identifikována složka prostředí, která je pravděpodobně nejvíce odpovědná za napadení korozním praskáním. Pokračování prací bude zaměřeno na detailnější studium prostředí a možnosti omezení náchylnosti studované oceli ke koroznímu praskání.

Měření odolnosti konstrukčních materiálů proti účinkům agresivního prostředí, které způsobuje výskyt korozního praskání, přineslo ověření náchylnosti oceli 11353 ke koroznímu praskání v podmínkách vodného výluhu z úsady v plynovodu vzniklé během přepravy svítiplynu.

Významným výsledkem práce je zjištění, že v modelovém prostředí, které je blízké prostředí pod úsadami v plynovodu, lze reprodukovat vyvolat korozní praskání i v laboratorních podmínkách. Charakter napadení rozsáhlejším systémem malých trhlin se blíží stavům pozorovaným na potrubí.

Během experimentů se podařilo upravit metodiku tak, aby dávala prokazatelné výsledky. Pozorované trhliny jsou nepochybně důsledkem korozního praskání.

Přestože jsme se přiblížili reálným podmínkám, stále zůstává otázka přesnějšího poznání kinetiky rozvoje poškození i detailnějšího poznání chemických podmínek. Zejména to platí o vztahu naměřených rychlostí šíření trhlin ke skutečným kinetikám rozvoje korozního praskání na vnitřních stěnách plynovodů.

### Literatura

[1] *Přiškinová, M.*: Diplomová práce, VŠCHT, Praha 2001

[2] *Fürbacher, I., Macek, K., Steidl, J.*: Lexikon technických materiálů, Praha 2000

[3] *Vošta, J., Pelikán, J., Hlucháň, V., Cimická, H.*: Koroze konstrukčních ocelí v prostředí s CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S, VŠCHT, Praha 1983

[4] *Buryan, P.*: Protokol z rozboru úsady z plynárenského potrubí, Praha 2000

[5] *Horák, Z., Bystrianský, J.*: Otázky odolnosti konstrukčních materiálů proti účinkům agresivního prostředí s možností vzniku korozního praskání, IX. mezinárodní kolokvium „Rehabilitace vysokotlakých plynovodů po dlouhé době jejich provozu“, Praha, 14. až 15. 3. 2000