Vliv odstraňování korozních produktů na míru korozního poškození svarového spoje

Impact of corrosion product removal to depth of corrosion damage in weldment joint

Hodač J., Fulín Z.

Centrum výzkumu Řež

E-mail: jiri.hodac@cvrez.cz

Korozní vady v potrubních systémech způsobují velké finanční ztráty a mohou ohrozit bezpečnost provozu. Zejména oblast okolo heterogenních svarových spojů na potrubí je velice náchylná pro vznik korozních vad. Naším cílem je pochopit, jak se liší vady vzniklé pod vrstvou korozních produktů a bez nich. Tyto poznatky chceme využít pro výrobu zkušebních těles. Pro test jsme zvolili svarový spoj s kombinací materiálů běžně používaných v českých elektrárnách, oceli 08Ch18N10T a 22K (dle normy GOST). Svarový spoj byl rozdělen na 24 identických vzorků, které byly vystaveny 5% vodnému roztoku NaCl. Polovina vzorků byla pravidelně čištěna od vznikajících korozních produktů. Po testu byly vzorky metalograficky analyzovány a byla změřena hloubka průniku korozního poškození. Solný roztok během 31denního testu zvýšil pH z 7,25 na 7,86 při vodivosti okolo 74 mS cm⁻¹. Metalograficky bylo zjištěno, že vzorky pod nánosem korozních produktů vykazují intenzivnější lokální poškození ve formě důlkové koroze, zatímco očišťované vzorky projevují spíše plošnou korozi s rovnoměrnějším poškozením a nižší hloubkou průniku koroze. Tyto výsledky naznačují, že pod úsadami může docházet k lokálně urychlené korozi spoje a jsou dobře aplikovatelné pro výrobu zkušebních těles s realistickými vadami.

Corrosion flaws in pipelines can caused severe financial losses and also can be dangerous for people. One of the most frequently damaged parts are dissimilar pipe welds. We would like to understand how corrosion process reacts on corrosion product removal. Outputs from experiment will be used for production of test specimens. For testing we chose standard dissimilar weldment used in Czech power plants. It is joint with 08Ch18N10T and 22K (GOST) steel. Joint is cut to 24 same specimens. There are exposed to flowing water solution of 5% NaCl. Half of the specimens are regularly mechanically cleaned. The joint is metallographically observed and parts with and without corrosion products are compared. Water salt solution increased pH from 7,25 to 7,86 during 31 days test and conductivity varies around 74 mS cm⁻¹. Metallographic observation indicates that corrosion under corrosion products layer is locally speed up and causes pitting corrosion. Cleaned specimens indicate plane corrosion with lower depth. These results indicate that slag in pipeline could locally speed up corrosion depth penetration. On the other hand, solutions with abrasive particles (which can wipe out the corrosion product) will probably facilitate plane corrosion damage on pipeline walls. This test brings us another knowledge, how to simulate realistic corrosion damage for production of NDT qualification test pieces.

ÚVOD

Korozní napadení svarů je jednou z nejčastějších příčin selhání nosnosti či těsnosti konstrukcí a dílů v potrubních systémech. Působením koroze může dojít k narušení správné funkce dílu či k jeho úplnému selhání. Z pohledu možného vzniku závažných bezpečnostních rizik je snahou jim předcházet prováděním pravidelných nedestruktivních kontrol (NDT). U svařovaných ocelových konstrukcí se nedá korozním jevům zcela zabránit. Ve svarových spoích vznikají galvanické články, koncentrační gradienty, které mohou urychlovat průběh koroze. Korozní napadení bývá intenzivnější v místech s koncentrací mechanického namáhání od vnějšího i

vnitřního napětí. Ve vodných prostředích jsou korozní procesy výrazně ovlivněny rozpuštěnými chemickými látkami (plyny a ionty) či pevnými částicemi. [1-5].

Korozní vady se v průmyslové praxi hledají a sledují pomocí technik nedestruktivního zkoušení. Cílem je vytvoření realistických zkušebních těles pro kvalifikaci nedestruktivního zkušebního systému. Pomocí zkušebních těles se ověřují jednotlivé nedestruktivní metody, s jakou přesností a citlivostí jsou schopny vadu odhalit.

Níže popsán experiment nám pomůže určit jaký charakter a hloubku má korozní poškození vzniklé podél svaru pod korozními produkty a bez stabilní vrstvy korozních produktů. Takto vytvořená a analyzovaná korozní poškození je možné následně stejným postupem vytvářet na zkušebních tělesech.

EXPERIMENT

Celkem bylo testováno 24 vzorků se svarovým spojem uprostřed. Vzorky i korozní prostředí bylo navrženo tak, aby mohla nastat galvanická koroze podél svaru, která je jednou z nejčastějších příčin korozního poškození v provozu. Z pohledu prostředí se setkáváme nejčastěji s korozí v parách a v kapalinách, které lze nalézt například u trubek parogenerátorů. [4, 6]

Parametry korozivního média

Pro experiment jsme zvolili agresivní prostředí vodného roztoku s 5% NaCl (dle ČSN EN ISO 9227). Vodný roztok byl po celou dobu experimentu samovolně provzdušňován. Teplota lázně byla průběžně sledována a odpovídala teplotě prostředí laboratoře. Pohybovala se v rozmezí $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Vzorky

Vzorky byly vyrobeny z trubkového svařence z oceli 08Ch18N10T a 22K (označení dle norem GOST, chemické složení viz Tab. 1) svařováním v souladu s WPS č. 141BW8+1-1P1178-3, svařené přídavným materiálem GOST 2246-70 (Obr. 1)

Obr. 1. Schématický výkres vzorku
Fig. 1. Schematic drawing of sample

Popis experimentu

Vzorky byly rozděleny na dvě skupiny označené C (Clean-čistě) a D (Dirty-špinavé), kde skupina D byla ponechána v korozivním prostředí bez zásahu, zatímco skupina C byla obden mechanicky očištěna od korozních produktů silonovým kartáčkem. V experimentu jsme vzorky umístili do korozní cely s korozním roztokem a po předem stanovené expoziční době byly vzorky vyňaty, mechanicky očištěny a metalograficky analyzovány. Označení viz Tab. 2.

Tab. 1. Chemické složení použitých ocelí / Chemical composition of used steels

Typ oceli	Chemické složení								
	C	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	P	S	N
08Ch18N10T	max. 0,08	17 – 19	9 – 11	max. $5 \times C - 0,7$	1 – 2	max. 0,8	max. 0,035	max. 0,02	max. 0,05
22K	0,18 – 0,26	max. 0,4	max. 0,3	max. 0,05	0,7 – 1	0,17 – 0,4	max. 0,04	max. 0,04	–

Tab. 2. Označení vzorků a doba výdrže v korozní cele / Sample designation and corresponding time in corrosion cell

Skupina	Označení vzorku	Počet dní v korozní cele	Čištěny	Skupina	Označení vzorku	Počet dní v korozní cele	Čištěny
D	D12_1	12	Ne	C	C12_1	12	Ano
	D12_2	12	Ne		C12_2	12	Ano
	D12_3	12	Ne		C12_3	12	Ano
	D18_1	18	Ne		C18_1	18	Ano
	D18_2	18	Ne		C18_2	18	Ano
	D18_3	18	Ne		C18_3	18	Ano
	D24_1	24	Ne		C24_1	24	Ano
	D24_2	24	Ne		C24_2	24	Ano
	D24_3	24	Ne		C24_3	24	Ano
	D32_1	32	Ne		C32_1	32	Ano
	D32_2	32	Ne		C32_2	32	Ano
	D32_3	32	Ne		C32_3	32	Ano

Vzorky byly v korozní cele uloženy tak, aby simulovaly reálnou pozici na dně horizontálně uložené trubky a mohly se na hodnoceném povrchu usazovat korozní produkty [5, 6]. Byly uloženy samostatně bez vzájemného dotyku na nevodivé podložce. Čištění vzorky byly z roztoku vyjmuty pouze na dobu nezbytně nutnou k očištění a poté vráceny na původní místo.

PROVEDENÁ MĚŘENÍ

V průběhu experimentu byl zaznamenáván průběh teploty, pH (Graf 1), vodivosti roztoku (Graf 2) a potenciál na elektrodách z odpovídající oceli. Všechny vzorky byly po korozní expozici podrobeny metalografické analýze za účelem charakterizace typu a stupně korozního poškození. Vyhodnocení experimentu bylo zaměřeno na oblast svarového spoje a jeho okolí, kde jsme očekávali největší míru korozního poškození [5, 7].

Hodnocení potenciálu a proudové hustoty

Pro hodnocení byla použita metoda ZRA na potenciostatu Gamry Reference 600 s referentní chloridostříbrnou elektrodou. Materiál 22K byl zapojen jako pracovní elektroda, materiál 08Ch18N10T byl použit jako protielektróda. Záznam proudu metodou ZRA trval 300 s, záznam potenciálu 600 s. Vzorek pro měření byl sestaven z obou testovaných materiálů bez jejich vzájemného spojení, přičemž oceli byly izolovány zalitím v epoxidové pryskyřici a vodivé spojení zajišťoval drát sloužící k elektrochemickému měření, viz Obr. 2. Čištěný vzorek byl označen C a nečištěný D.

Potenciál naměřený na nečištěném vzorku D dosahoval nižších hodnot, s menšími odchylkami (Graf 3). U čištěného vzorku C byly naměřeny vyšší hodnoty a je patrný větší rozptyl hodnot.

Proud procházející galvanickým článkem mezi materiálem 22K a 08Ch18N10T kromě prvního měření mírně stoupal (Graf 4), změny v proudové hustotě jsou však malé a rozdíly mezi vzorky též.

Graf 1. Průběh změny pH v čase
Graph 1. pH progression in time

Graf 2. Průběh změny vodivosti v čase
Graph 2. Conductivity progression in time

Graf 3. Graf změny potenciálu v čase
Graph 3. Electrode potential change in time

Graf 4. Graf změny proudové hustoty v čase
Graph 4. Current density change in time

Obr. 2. Vzorek D pro měření potenciálu a proudové hustoty
Fig. 2. Specimen D for potential and current density measuring

Metalografické hodnocení

Pro metalografické hodnocení byl použit světelný mikroskop Axio Observer Z1 (Zeiss). Vzorky byly leptány pomocí leptací směsi kyselin Keller pro zvýraznění kontur svarového kovu. Při hodnocení metalografických výbrusů byla detailněji hodnocena oblast hrany svaru na straně přiléhající k oceli 22K. Tato ocel není korozivzdorná, a tak se zde v důsledku efektu galvanického článku očekával nejsilnější projev korozních procesů. Hodnocen byl charakter korozního poškození v okolí svaru a byla měřena hloubka maximálního průniku koroze od hrany svaru (Obr. 3).

Na styku uhlíkové oceli a svarového kovu vzniká galvanický článek a je zde patrný lokálně zvýšený korozní úbytek uhlíkové oceli. Přechod mezi svarovým kovem a nerezovou ocelí je bez známek koroze na rozhraní.

Obr. 3. Znárodnění způsob měření hloubky průniku koroze od hrany svaru (vzorek C18_1)
Fig. 3. Illustration of the method of corrosion penetration depth measuring from the weld edge (sample C18_1)

Na srovnávacím obrázku 4 jsou uvedeny detaily z metalografické analýzy čtyř vzorků, kde je zřejmý rozdílný průběh korozního procesu. Na vzorcích typu C je patrný plošný úbytek materiálu, zatímco vzorky

a) Typ C po 12 dnech

b) Typ D po 12 dnech

c) Typ C po 32 dnech

d) Typ D po 32 dnech

Obr. 4. Srovnání stavu korodovaného povrchu oceli 22K v okolí svaru
Fig. 4. Comparison of the surface condition of 22K steel next to the weld

typu D s korozi probíhající pod nánosem korozních produktů jsou napadeny kromě plošné koroze také lokálně zintenzivněnou korozi, již lze charakterizovat jako počínající důlkovou korozi.

Zhodnocení naměřených dat

Provedená metalografická měření ukazují postupující korozní poškození. Pro každý časový úsek byly vyhodnoceny 3 vzorky, z nichž byla spočtena průměrná hodnota hloubky průniku koroze a směrodatná odchylka.

Graf 5. Graf průměrné hloubky průniku koroze se směrodatnými odchylkami v čase

Graph 5. Graph of mean depth of corrosion penetration with standard deviations over time period

Z grafu 5 je patrný rozdíl v hloubce průniku koroze mezi skupinou vzorků C a D. Očišťované vzorky vykazují menší hloubku průniku koroze, která se ovšem projevuje na větší ploše. Hloubka průniku koroze má tendenci s postupujícím časem narůstat u obou skupin vzorků.

Pozastavení postupu koroze mezi 18. a 24. dnem mohlo být zapříčiněno poklesem teploty spolu s poklesem vodivosti korozního roztoku.

Naměřené hodnoty korozního potenciálu a proudové hustoty se v průběhu měření měnily v reakci na změny pH, teploty a složení prostředí.

ZÁVĚR

Z experimentu vyplývá, že korozní procesy u hodnoceného svarového spoje intenzivně probíhají na straně uhlíkové oceli 22K. Naměřené hodnoty naznačují, že se pod vrstvou korozních produktů koroze lokálně dostává do větších hloubek než u vzorků bez nánosu

korozních produktů. U vzorků čištěných je ovšem intenzivně napadena větší plocha, a tedy absolutní hmotnostní úbytek bude patrně vyšší. Strana svaru přiléhající nerezové oceli 08Ch18N10T nejeví známky korozního napadení.

Měření na elektrodách ukazují vyšší potenciál a nižší proudové hustoty na čištěném vzorku C, což může souviset s převládajícím charakterem plošného korozního poškození.

Tento experiment prokázal, že obdobnými postupy, jaké byly použity v experimentu, můžeme vytvořit realistické korozní vady podél heterogenních svarových spojů v rámci několika desítek dní. Takto vytvořené vady lze využít ve zkušebních tělesech pro kvalifikace NDT metod.

Poděkování

Presentované výsledky byly finančně podpořeny Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy - projekt LQ1603 Výzkum pro SUSEN. Práce byla realizována na velké infrastruktuře Udržitelná energetika (SUSEN) vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0108.

LITERATURA

1. ASM International, *Corrosion: Understanding the Basics*, 2000. ASM International. https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06691g_chapter_1.pdf (accessed Aug 18, 2018).
2. Arlt, N., Burkert, A., Isecke, B.: Korozivzdorné oceli ve styku s jinými kovovými materiály. *Euro Inox [Online]* **2011**, svazek 10. http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Euro_Inox/Contact_with_Other_CZ.pdf (accessed Aug 18, 20), ISBN 978-2-87997-324-1.
3. Novák, P.: Koroze kovů. *Konzervování a restaurování kovů*, **2011**, kap. 3, 136–198.
4. Sigmund, J.: Speciální případy korozního namáhání – chloridy. *Strojírenství* **2018**, 12 (4), 64–65.
5. Davis, J. R. et al.: *Corrosion of Weldments*, 1st ed.; ASM International – American Technical Publishers Ltd.: USA -Ohio, **2006**, ISBN-13: 978-0-87170-841-0.
6. Norek, M. Návrh a kvalifikace oprav svarových spojů na JE metodou WELD OVERLAY. Diplomová práce, Západočeská univerzita v Plzni, 2.6.2017.
7. Belkessa, B.; Miroud, D.; Ouali, N.; Cheniti, B.: Microstructure and Mechanical Behavior in Dissimilar SAF 2205/ API X52 Welded Pipes. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, [Online] **2016**, 29(7): 674–682, <http://www.amse.org.cn/article/2016/1006-7191/1006-7191-29-7-674.html> (accessed Aug 17, 2018).