

Določevanje korozijske odpornosti jekla NIOMOL 490K v medijih petrokemije

Determination of Corrosion Resistance of NIOMOL 490K Steel in Petrochemical Media

B. Godec, *Inštitut za metalne konstrukcije-Ljubljana*

L. Vehovar, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije-Ljubljana*

Določili smo korozijsko odpornost, predvsem odpornost na vodikovo napetostno pokanje mikrolegiranega konstrukcijskega jekla NIOMOL 490K v medijih petrokemije, v primerjavi z mikrolegiranim konstrukcijskim jeklom NIOVAL 47 in klasičnim konstrukcijskim jeklom Č.0562. Želeli smo poiskati metalurške vzroke različnega obnašanja navedenih jekel v teh medijih in najti enostaven kriterij za določevanje odpornosti NIOMOL 490K proti vodikovemu napetostnemu pokanju.

Ključne besede: korozija, jekla, vodikovo napetostno pokanje, medij petrokemije

Resistance to corrosion, and especially the resistance to the hydrogen induced stress cracking of low-alloyed NIOMOL 490K structural steel in the petrochemical industry media were determined and compared with those of low-alloyed NIOVAL 47 structural steel and ordinary Č.0562 structural steel. Metallurgical reasons for varying steel properties in these media were sought, and a trial was made to find a general criterion for determining the resistance of NIOMOL 490K to hydrogen induced stress cracking.

Key words: corrosion, steels, hydrogen induced stress cracking, petrochemical media

1 Uvod

Jeklo NIOMOL 490K je med drugim namenjeno tudi uporabi v petrokemiji. V teh medijih ima dominantno vlogo H_2S komponenta, ki lahko povzroča vodikovo napetostno pokanje. NACE standard TM-01-77 predpisuje postopek testiranja teh jekel, vendar je njegova izvedba težavna in dolgotrajna. Z raziskavanji smo želeli priti do enostavnega kriterija za določevanje odpornosti jekel v teh medijih.

V petrokemiji se srečujemo z zelo agresivnimi mediji, prisotnost H_2S , CO_2 , Cl^- , visoki pritiski in temperature, kar vodi do pogostih korozijskih poškodb^{1,2}. Prihaja do nenadnih zlomov posameznih delov konstrukcij, ki so posledica prisotnosti atomskega vodika, ki se sprošča pri elektrokemičnih procesih zaradi delovanja agresivnih medijev na kovino in na osnovi različnih mehanizmov povzroča poškodbe v materialu.

Eden temeljnih faktorjev, ki določa občutljivost železovih zlitin do poškodb zaradi vodika, se nanaša na fenomen pasti³. Pasti, na katere se lahko ujame atomarni vodik v kovini, predstavljajo napake v kristalni mreži, številne nečistoče ali določeni mikrostrukturni konstituenti. Te pasti so lahko gibljive (dislokacije^{4,5,6}, napake zloga⁴) ali stabilne (kristalne meje^{4,5,6}, karbidni delci⁴, določeni substitucijsko raztopljeni atomi v kristalni mreži⁴, praznine⁶, mikrorazpoke^{5,6}). Na teh pasteh se lahko atomarni vodik združuje v molekule (Zapffov mehanizem), večja lokalna koncentracija atomarnega vodika pa znižuje vezno silo med atomi železa (mehanizem Troiani-Oriani)⁷.

2 Eksperimentalni del

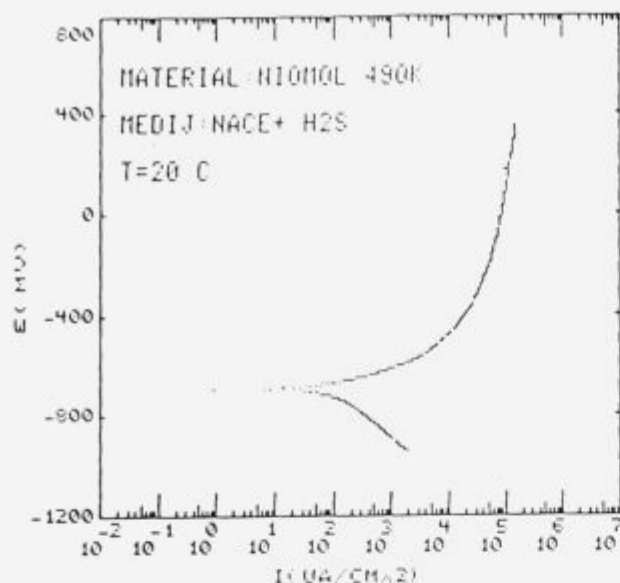
Jeklo NIOMOL 490K ima feritno bainitno mikrostrukturo z visoko mejo plastičnosti ($500 N/mm^2$) in kontrakcijo (80%).

Jeklo ima zelo nizko vsebnost C (0.08%), legirano je z majhnim deležem Mn (0.36%) in Mo (0.27%) in mikrolegirano z Nb (0.03%), ki kot karbidotvorni element povzroča izločevalno utrjevanje in zmanjšanje kristalnega zrna, kar zagotovi višje trdnostne lastnosti brez poslabšanja žilavosti in varivosti. Jeklo NIOVAL 47 ima trakasto feritno-perlitno mikrostrukturo z drobnim zrnom. Mikrolegirano je z V in ima v primerjavi z NIOMOL 490K enkrat višjo vsebnost C, precej več Mn, toda nižji delež Cr, Ni, Cu in Mo. Jeklo Č.0562 ima 0.16% C in 1.21% Mn, ostale vrednosti pa so zelo nizke.

S pomočjo elektrokemičnih raziskav, kjer smo uporabili metodo potenciodinamične anodne polarizacije, smo ugotovili, da do pojava napetostne korozije pri preiskanih jeklih ne bo prišlo, kajti polarizacijske krivulje ne vsebujejo za to potrebne cone pasivacije (slika 1). Nadaljne raziskave smo zato usmerili v dokazovanje vodikove krhkosti.

V nadaljnjih raziskavah smo simulirali le katodne reakcije. To smo dosegli s katodno polarizacijo z zunanjim izvorom istosmernega toka (potenciostat) in sicer pri potencialih, ki so značilni za katodno področje. Katodna polarizacija nudi intenzivno vodičenje, s čimer je omogočen študij vpliva pasti.

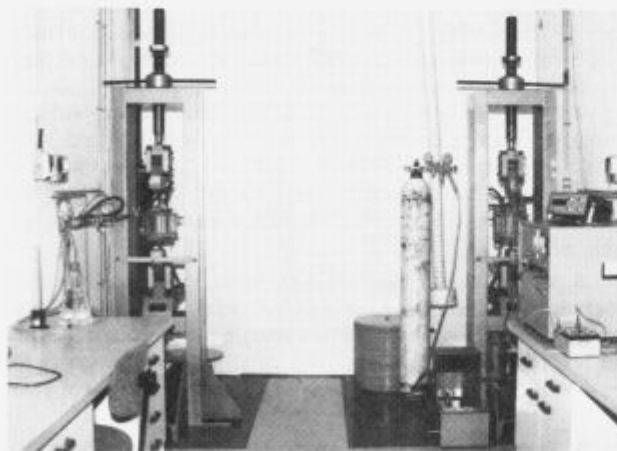
Preiskave smo opravili na gladkih nateznih preizkušanih s premerom 10 mm. Obremenitev je znašala 60% napetosti tečenja. Kot elektrolit smo uporabili $1N H_2SO_4 + 10 mg As_2O_3/liter$ raztopine, deaceriran s 30 min prepihovanjem z dušikom. Takšen medij nam omogoča hitro in učinkovito vodičenje. As_2O_3 je katodni strup, ki izrazito povečuje katodno prenapetost. H_{ads} ostane priklenjen na katodnih površinah, od koder na ugodnih mestih migrira v notranjost kovine. Osvojili smo gostoto toka polarizacije $3.7 mA/cm^2$. Velikost te je predstavljala tisti nivo, pri



Slika 1. Potenciodinamična anodna polarizacija NIOMOL 490K v NACE razt. + H₂S.

Figure 1. Potentiodynamic anodic polarization of NIOMOL 490K in the NACE solution + H₂S.

katerem so se pojavile med materiali dovolj velike razlike v žilavosti. Slednja je bila določena posredno preko kontrakcije pri normalnem nateznem preizkusu (hitrost natezanja 1 mm/min), ki je bil izveden po določenem času katodne polarizacije. Na sliki 2 je prikazana celotna naprava s potenciostatom za študij vodikovega napetostnega pokanja.

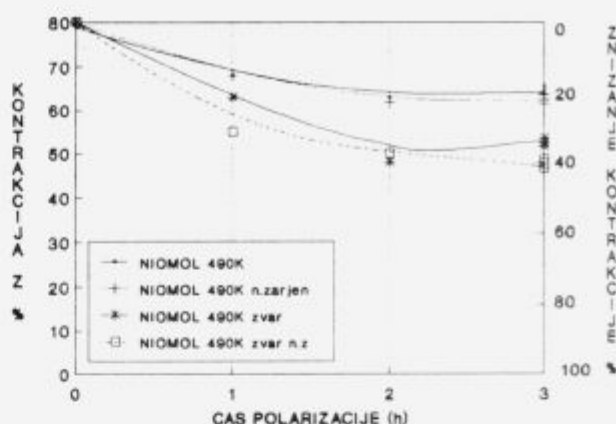


Slika 2. Naprava za študij vodikovega napetostnega pokanja.

Figure 2. Equipment for analyzing the hydrogen induced stress cracking.

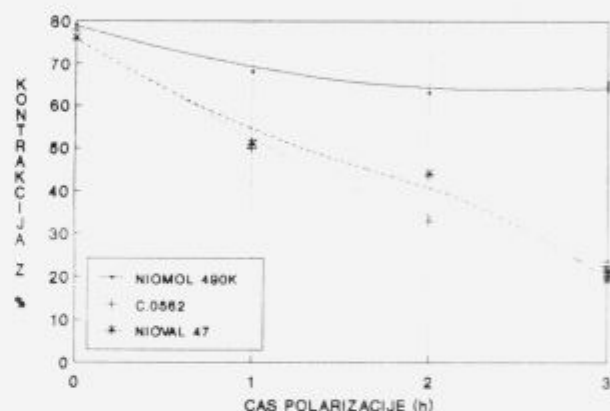
Pri odpornosti materiala proti vodikovemu napetostnemu pokanju ima pomembno vlogo kemična sestava in mikrostruktura, v kateri so prisotne številne pasti, na katere se ujame vodik. Destruktivno delovanje absorbiranega vodika je odvisno od vrste in količine različnih pasti, njihove energije aktivacije in energije interakcije med temi in vodikom. Pri enakih pogojih katodne polarizacije bo v istem elektrolitu prišlo pri različnih jeklih do različnega poslabšanja kontrakcije (sliki 3 in 4).

Za NIOMOL 490K lahko ugotovimo, da ni bistvene razlike med odpornostjo materiala proti vodikovemu napetost-



Slika 3. Diagram znižanja kontrakcije v odvisnosti od časa polarizacije za NIOMOL 490K.

Figure 3. Plot of reduced contraction depending on the polarization time for NIOMOL 490K.



Slika 4. Diagram znižanja kontrakcije v odvisnosti od časa polarizacije za NIOMOL 490K, NIOVAL 47 in Č.0562 v izhodnem stanju.

Figure 4. Plot of reduced contraction depending on the polarization time for NIOMOL 490K, NIOVAL 47 and Č.0562, in original state.

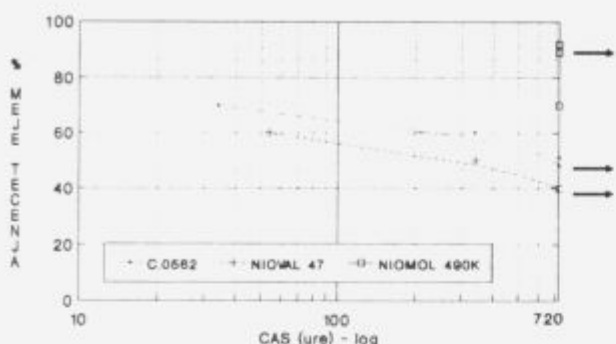
nemu pokanju, če izhajamo iz izhodnega ali napetostno žarjenega stanja. Izhodno stanje ima celo nekoliko boljše korozijsko odpornost. Podobno se obnašajo tudi varjenci.

Diagram kaže, da je poslabšanje kontrakcije pri NIOMOL 490K razmeroma majhno v primerjavi z ostalima dvema jekloma, med katerima se NIOVAL 47 obnaša slabše.

Te rezultate smo še potrdili z dolgotrajnim in izvedbeno zahtevnim testiranjem vseh treh materialov v NACE raztopini, nasičeni s H₂S⁸.

3 Analiza rezultatov

Pri preiskavah odpornosti jekel na vodikovo napetostno pokanje z metodo katodne polarizacije ugotovimo, da je atomski vodik priklenjen na pasti pri nateznem preizkusu vodičenih vzorcev povzročal, v odvisnosti od vrste materiala, določeno krhkost. Vodik se koncentrira v področju troosne napetosti in povzroča dekohezijo med atomi, kar vpliva na zmanjšanje kontrakcije pri nateznem preizkusu.



Slika 5. Rezultati NACE testa za vse tri vrste jekel podani grafično.
Figure 5. Results of the NACE tests for all the three steel types are plotted.

Raziskave dovolj prepričljivo kažejo, da je jeklo NIOMOL 490K najbolj odporno na vodikovo napetostno pokanje, saj izguba kontrakcije po vodičenju pade le za 20%. Pri NIOMOL 490K se zaradi ugodne mikrostrukture trend zniževanja kontrakcije po 2 urah katodne polarizacije ustavi, ker so pasti po kratkem času izčrpane. Medtem pa je trend upadanja kontrakcije pri ostalih dveh, tudi po 3 urah polarizacije, še vedno prisoten. Vzrok temu je ne le samo manj ugodna mikrostruktura, temveč tudi večje število učinkovitih pasti v obliki oksisulfidnih vključkov, številnih gnezd v trakasti mikrostrukturi in vanadijevega karbida pri kvaliteti NIOVAL 47, ki ima po literarnih podatkih precej veliko vezalno energijo za vodik.

Razmeroma dobro odpornost jekla NIOMOL 490K je prav tako potrdil NACE test.

4 Zaključki

V medijih petrokemije na preiskanih jeklih ne bo prišlo do napetostne korozije, temveč bodo jekla več ali manj podvržena vodikovemu napetostnemu pokanju.

Jeklo NIOMOL 490K je izmed treh preiskovanih jekel najmanj nagnjen k pojavom vodikovega napetostnega pokanja, saj ima ugodno mikrostrukturo, ki sicer kaže veliko propustnost za vodik, vendar pa ima malo pasti, v okolici katerih bi se nakopičila kritična količina vodika v prisotnosti katere nastopi nukleacija in rast razpoke. Kontrakcija po vodičenju 64–68% je vsekakor dovolj visoka, da predstavlja NIOMOL 490K še vedno žilav material v pogojih njegove eksploatacije, v prisotnosti tiste količine H_2S , ki je značilna za surovo nafto, oz. zemeljski plin.

Takšne preiskave nam lahko v bodoče služijo za hitro preverjanje kvalitete določenih skupin jekel glede odpornosti na vodikovo napetostno pokanje.

5 Literatura

- Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 13, Corrosion, 1989
- Tyler W. Hamby Jr., Development of High-Pressure Sour Gas Technology, Journal of petroleum technology, May 1981
- P. Lacombe, M. Aucouturier, J. Chene, Hydrogen Trapping and Hydrogen Embrittlement, Direct Observation of Hydrogen Trapping in Metals, Laboratoire de Metallurgie Physique-Universite de Paris-Sud
- L. Vehovar, Mehanizmi delovanja vodika v kovinah in vodikova krhkost, Železarski zbornik, Marec 1991
- J.B. Leblond, D. Dubois, A General Mathematical Description of Hydrogen Diffusion in Steels-I. Derivation of Diffusion Equations from Boltzman-Type Transport Equations, Perspectives in Hydrogen in Metals, 1986
- G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein, A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping, Metallurgical Transactions, Vol. 9A, 1978
- J.P. Hirth, Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel, Metallurgical Transactions, Vol. 11A, 1980
- Testing of Metals for Resistance to Sulphide Stress Cracking at Ambient temperatures, Nace Standard Tm-01-77
- L. Vehovar, Korozija kovin in korozijsko preizkušanje, Monografija, samoz. 1991