

KORÓZNE POŠKODENIE VPLÝVOM POLYTHIONOVÝCH KYSELÍN A CL IÓNOV PRI ODSTÁVKACH ZARIADENIA

P. BERNASOVSKÝ, J. ORSZÁGHOVÁ, J. KUDLIČKA, T. ŽÁČEK

V procese hydrogennačnej rafinácie palív dochádza ku koróznemu pôsobeniu zmesi vodíka a sírovodíka na materiál radiačných rúr, ktoré sú vystavené teplotám 350–400 °C. Začiatkom 80-tych rokov sa začala v Česko-slovensku na výrobu týchto rúr presadzovať vtedy novovyvinutá chróm-mangánová oceľ 17 482 (typu O1Mn18Cr11VO, 6), ktorá patrila k tzv. úsporným austenitickým oceliam, v ktorých deficitný nikel bol nahradený lacnejším mangánom. Dlhodobé prevádzkové skúsenosti ukazujú, že to neboli najšťastnejší krok. Svedčí o tom aj nedávny prípad porušenia radiačnej rúry, ktorý sa zistil pri tlako-

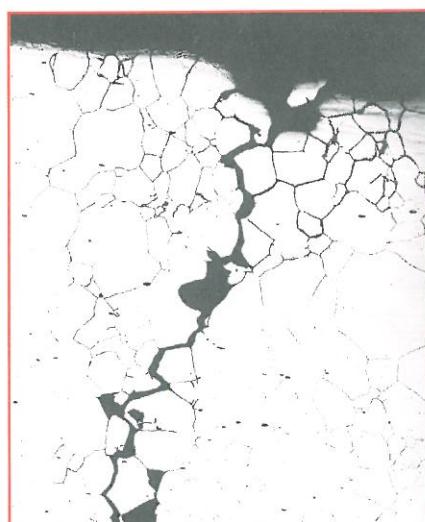
vej skúške. Išlo o bezošvú rúru rozmeru Ø 219 x 14 mm, ktorá bola prevádzkovaná cca 12 rokov.

Porušenie rúry nastalo v oblasti obvodového zvarového spoja v teplom ovplyvnenej oblasti (TOO) vedľa hrani-

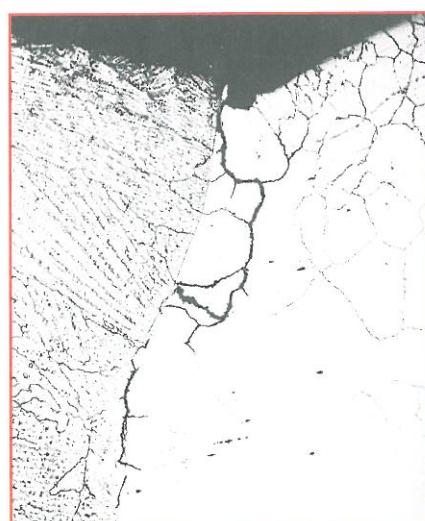
ce stavenia. Havarijná trhlina sa šírila z vnútorného povrchu cez celý prierez až na vonkajší povrch rúry (obr. 1 – priečny rez). Na detailnejšom zábere vidieť, že ide o interkryštalické korózne praskanie pod napätiom (obr. 2). Na vnútornej strane obvodového spoja bolo možné pozorovať celú sieť trhlín podobného charakteru šíriacich sa z hranice stavenia do základného materiálu (obr. 3). Zvarový kov, ktorý bol vyhotovený niklovou elektródou typu ENiCrFe3 nevykazoval žiadne stopy korózneho napadnutia.

Analýza EDX (od atómového č. 11) koróznych splodín na interkryštalickom povrchu dolomenej trhliny (obr. 4) ukázala na zvýšený obsah S a čiastočne aj Cl, čo svedčí o koróznom pôsobení polythionových kyselín a iónov Cl⁻:

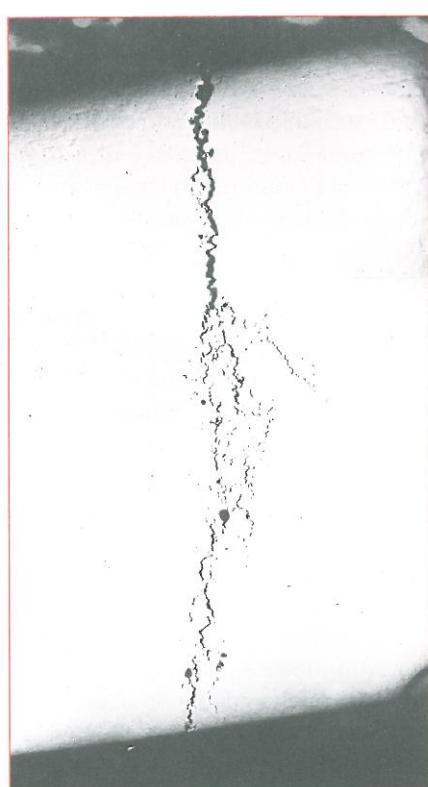
Prvok	EDX 1 (hm.%)	EDX 2 (hm.%)
S	39,568	23,856
Cl	–	4,187
V	0,532	–
Cr	3,921	2,456
Mn	6,950	7,049
Fe	49,029	62,452



Obr. 2
Trhlina na prechode do zvaru (50 x)



Obr. 3
Interkryštalický charakter v stene rúrky (100 x)

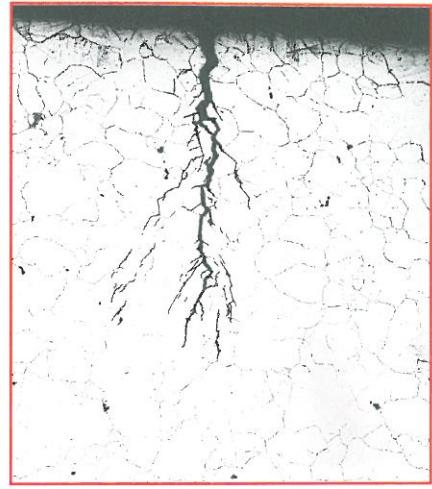
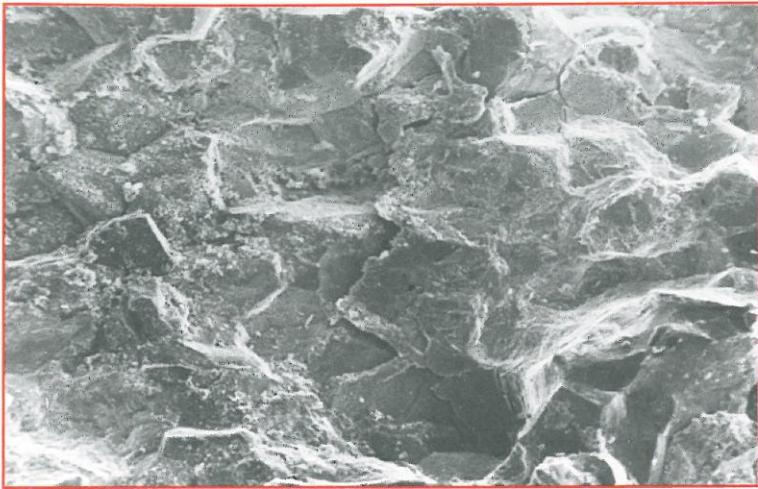


Obr. 1
Havarijná trhlina (10 x)

Síra aj chlór môžu pochádzať zo suroviny, ale aj z technologického procesu regenerácie.

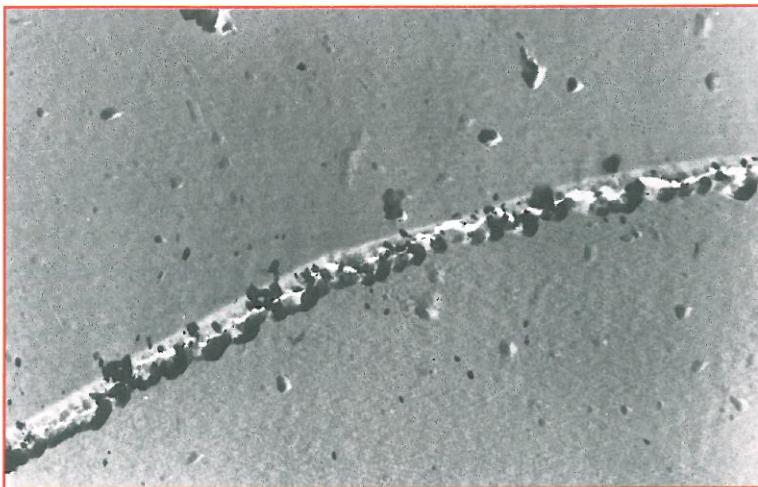
Predpokladáme, že k interkryštalickému koróznemu napadnutiu došlo vplyvom kondenzátu polythionových kyselín, ktoré sa vytvárali spolupôsobením sulfidov, vlhkosti a vzdušného kyslíka pri odstávkach zariadenia. Podľa prevádzkovateľa bolo na peci od jej spustenia vykonaných 11 generálok a asi 20 generácií katalyzátora.

Okrem uvedených trhlín v obvodovom spoji rúry s rúrou sa pozorovali aj



Obr. 4
Interkryštalický povrch trhliny (100 ×)

Obr. 5
Vylúčenie vysokoteplotného d - feritu na hranici stavenia (50 ×)



Obr. 6
Karbidy $M_{23}C_6$ na hranici zrn (10 000 ×)

Obr. 7
Transkryštalická trhliny v prírube (200 ×)

kratšie trhlinky v spoji rúry s prírubou, ktoré však mali charakter transkryštalického korózneho praskania. Trhlinky boli lokalizované do TOO materiálu rúry aj príraby (vyrobenej tiež z ocele 17 482.4), pozri obr. 5. Charakter trhlin aj prítomnosť chlóru v koróznych splodinách (EDX 3) svedčí o tom, že ide o chloridové korózne praskanie pod napäťom.

Prvok	EDX 3 (hm. %)
Cl	4,555
S	3,067
V	0,770
Cr	10,934
Mn	17,850
Fe	62,023
Ni	0,911

Prečo sa v oblasti príraby vyskytlo len transkryštalické praskanie a nie interkryštalické, by sa dalo vysvetliť len nižším scitlivéním hraníc zrn v prírube v dôsledku jej nižšej teploty (cca 350 °C). Totiž základný materiál aj TOO obvodového spoja exponovanej rúry sa vyznačovali výraznou precipitáciou karbidov na hraniciach austenitických zrn (obr. 6). Selekívna elektrónová difrakcia a mikroanalýza potvrdili, že ide o karbidy $(Cr, Mn, Fe)_{23}C_6$.

Z interpolácie Rollasonovej krivky ocele 03Mn19Cr13 [1] vychádza, že po dlhodobejšej expozícii môže dôjsť k jej scitliviu aj pri teplote 400 °C.

To, že interkryštalické trhliny iniciovali z vysokovyhriateho pásma TOO, by mohlo okrem scitlivenia zváraním (precipitácia karbidov) a napäťových

pomerov súvisieť aj s prítomnosťou vysokoteplotného δ -feritu na hraniciach, ktorý sa obohacuje chrómom na úkor austenitu (obr. 7).

Hranice austenitických zrn v TOO zvarového spoja príraby boli relatívne čisté bez precipitátov a priblížili sa stavu dodanému po rozpúšťacom žíhaní 1050 °C/30 min, ktorý sa overil na neexponovanej rúre zo skladu.

Aby sa overila náhylnosť rúrovej ocele 17 482.4 na korózne praskanie, podrobili sa vzorky exponovanej aj neexponovanej rúry a ich zvarových spojov koróznym skúškam. Potvrdila sa náhylnosť rúrovej ocele a jej TOO na medzikryštálovú koróziu (MKK). Skúšky MKK sa museli robiť v zriedennom roztočku podľa Straussa vzhľadom na to, že obsah Cr v oceli 17 482 je na

TABUĽKA 1
VÝSLEDKY SKÚŠKY MEDZIKRYŠTÁLOVEJ KORÓZIE

Stav	Č. vz. (mm)	Max. hĺbka napadnutia		Stupeň napadnutia		Poznámky
ZM-neexp.	1	0,2755		d	d	na vz. po skúške vyred. Cu
	1.1	0,3543				
ZM-exp.	2.1	0,5118*		d	d	na vz. po skúške vyred. Cu
	2.2	0,5118				
ZK	TOO	ZM	ZK	TOO	ZM	
ZS-neexp.	3	0	0,4330	0,3149	a	d
	3.1	0	0,4330	0,3543	a	d
ZS-exp.	4.1	0	0,5511	0,3937	a	d
			0,5118*	0,4330*		d
	4.2	0	0,5118	0,3543	a	d
			0,4330*	0,3937*		d

* - povrch vzorky vykazoval vypadávané zrná, takže hĺbka napadnutia môže byť zaťažená chybou

TABUĽKA 2
VÝSLEDKY SKÚŠKY KORÓZNEHO PRASKANIA POD NAPÄTÍM

Stav	Č. vz.	Prostredie	Čas sk. do vzniku 1. Trhliny (h)	Poznámky
ZS-neexp.	3.1	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	168	trhliny v ZM a TOO
	3.3	168	trhliny v ZM a TOO	trhliny v ZM
	3.2	MgCl_2	21	trhliny v ZM
	3.4	21	trhliny v ZM	lom v TOO
ZS-exp.	4.1	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	16	trhliny v ZM
	4.3	16	lom v TOO	trhliny v ZM
	4.2	MgCl_2	16	trhliny v ZM
	4.4	16	trhliny v ZM	

hranici pasívacie a dochádzalo k vyredukovaniu medi na vzorkách (korózia v aktívnom stave).

Scitlivenie hraníc zín sa preukázalo aj skúškou korózneho praskania pod napätiom (KPN) v roztoku $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (tzv. U-bend test), ktorá najviac vystihuje podmienky polythionových kyseľín. Expozíciou scitlivený zvarový spoj praskal interkryštalický v TOO už po 16 hodinach a spoj neexponovaný transkryštalický v základnom materiáli po 168 hodinách.

Zvarové spoje exponované aj neexponované sú veľmi citlivé na transkryštalické KPN v 35 % MgCl_2 (U-bend test),

čo vyvracia skorší predpoklad o odolnosti tejto ocele proti chloridovému KPN. Výsledky skúšok medzikryštalovej korózie a korózneho praskania pod napätiom sú obsahom tabuľiek 1 a 2.

Porušená radiačná rúra bola hned' vymenená, ale podobný charakter korózneho napadnutia v ostatných častiach rúrkového systému pece nemožno vylúčiť. Ide o selektívnu formu korózie, ktorej priebeh sa nedá predvídať. Z toho dôvodu bolo odporučené vymeniť celý rúrkový systém z ocele 17 482 za ocel' 17 248, ktorá je už overená v systémoch hydrogeneračných pecí doma aj v zahraničí.

LITERATÚRA

1. V. Číhal a kol.: Kovové materiály 5, 17 s. 528, Bratislava 1979

Doc. Ing. Peter Bernasovský, CSc.,
Ing. Jana Országhová, CSc.,
Výskumný ústav zváračský,
Račianska 71, 832 59 Bratislava

Ing. Jaroslav Kudlička,
VÚCHZ, a.s., Křížíkova 70,
660 89 Brno

Ing. Tomáš Žáček, Slovnaft, a.s.,
Vlčie hrdlo, 824 12 Bratislava