

Hieronim KORZENIEWSKI

Politechnika Łódzka, Łódź

PRZYCZYNY KOROZJI LOKALNEJ RUROCIĄGU UZDATNIANIA WODY

Słowa kluczowe

Korozja stali, wymiana jonowa, temperatura szlifowania, naprężenia.

Streszczenie

W pracy opisano zjawisko korozji stali odpornej na korozję, odcinka rurociągu uzdatniania wody, używanej w przemyśle włókienniczym w procesie barwienia tkanin. Przedstawiono reakcje wymiany jonowej zachodzące w kationiach podczas zmiękczenia wody. Wykonano mikroanalizę stali odpornej na korozję zastosowanej w rurociągu oraz składu chemicznego produktów korozji.

Wskazano na synergię agresywnych oddziaływań jonów chloru jako pochodnych 22% roztworu NaCl użytego do regeneracji jonitów, zmiany kierunku przepływu medium, niedostatecznego przepłukania rurociągu po regeneracji kationitu oraz naprężeń, spowodowanych temperaturą w procesie szlifowania. Zmiany temperatury w warstwie wierzchniej rury szlifowanej bezkłowo, powodując naprężenia wewnętrzne w materiale przyczynia się do lokalnej korozji wżerowo-naprężeniowej na granicach ziaren.

Z użyciem mikroskopu metalograficznego wykonano fotografie lokalnej korozji wżerowo-naprężeniowej, którą zaobserwowano na badanym odcinku rurociągu ze stali odpornej na korozję z gatunku 1.4307 (PN-EN ISO 8044).

Wprowadzenie

Stal austenityczna AISI 304L (00H18N9, 1.4307, X5CrNi18 10) jest jednym z bardziej popularnych materiałów konstrukcyjnych, łączącym dobre wła-

ściwości antykorozyjne oraz zdolność do odkształceń plastycznych i dlatego znajduje powszechne zastosowanie [2, 3, 11, 14]. Jednakże użycie stali w środowisku, w którym występują jony chloru, wiąże się z ryzykiem lokalnej korozji wżerowej i naprężeniowej [1, 5, 7, 12], prowadzącej do perforacji i w efekcie końcowym do uszkodzenia rurociągu.

Autorzy pracy [5] opisują zjawisko korozji wżerowej w austenitycznych stalach nierdzewnych, wiążąc możliwość ich występowania z gładkością powierzchni. Pominięto w badaniach fakt, że istotne znaczenie ma temperatura, obniżając znacznie odporność na korozję wżerową.

Odporność stali nierdzewnych na korozję szczelinową i wżerową prowadzono w różnych roztworach wodnych zawierających jony chloru [5], przy czym najbardziej agresywnym okazał się 22% roztwór NaCl.

W pracach [1, 12] opisano korozję podosadową, która zachodzi w miejscu niecałkowitego przylegania do siebie dwóch powierzchni i wystąpienie między nimi gradientu stężeń roztworu przenikającego do szczeliny. Do czynników korozyjnych, wywołujących korozję szczelinową zaliczono nie tylko jony Cl^- , ale też SO_4^{2-} , NO_3^- i HCO_3^- . W układzie korozyjnym zainicjowanie korozji naprężeniowej odbywa się podobnie, jak korozji wżerowej w tych miejscach defektowych warstwy pasywnej, gdzie następuje przenikanie jonów Cl^- .

Katalogi hutnicze informują, że austenityczne stale chromowo-niklowe nie są odporne na działanie korozji naprężeniowej [2]. Podobnie uważają autorzy pracy [1] wyrażając pogląd, że stale nierdzewne nie są odporne na działanie środowisk zawierających jony agresywne, niszczące warstwę pasywną, takie jak: woda morska oraz środowiska wodne zawierające jony Cl^- przy równoczesnym występowaniu naprężeń.

Najbardziej rozpowszechnioną i uznaną teorią [1, 5, 12], wyjaśniającą zjawiska korozji międzykrystalicznej w austenitycznych stalach chromowo-niklowych jest teoria zubożenia w chrom na granicach ziaren. Podczas powolnego chłodzenia od wysokich temperatur, jak również przy ponownym podgrzaniu stali, wydzielają się z roztworu stałego na granicach ziaren węgliki bogatsze w chrom niż macierzysty roztwór stały. Tworzenie się węglików połączone jest z dyfuzją chromu i węgla z wnętrza ziaren ku ich granicom. Granice ziaren, z których wydzielają się węgliki [1], mają mniej chromu i tracą odporność na korozję. Węgliki chromu tworzą się w zakresie 500–800°C, a jeżeli na granicach ziaren są obecne zarodki węglików, to ich wydzielanie może mieć miejsce nawet przy temperaturze 300°C.

Przy prawidłowych warunkach technologicznych obróbki cieplnej stali chromowo-niklowych w temperaturze 1080–1150°C, cały węgiel przechodzi do roztworu stałego austenitu. Przy dostatecznie szybkim utrwaleniu tego stanu uzyskuje się jednorodność roztworu stałego, wykluczając prawdopodobieństwo pojawienia się skłonności do korozji międzykrystalicznej.

Niebezpieczeństwo korozji międzykrystalicznej jest szczególnie duże, gdy stal chromowo-niklowa zostanie ponownie podgrzana do temperatury

600–800°C. Skłonność do korozji międzykrystalicznej jest tym większa, im wolniej przebiega proces chłodzenia.

Występowaniu naprężeniowej korozji międzykrystalicznej w austenitycznych stalach nierdzewnych sprzyjają naprężenia wewnętrzne, której przyczyną może być temperatura powstająca w procesie szlifowania [6, 8].

1. Cel, teza i zakres badań

Celem badań była ocena potencjalnych przyczyn przyśpieszonej korozji wżerowej skorodowanego fragmentu rurociągu uzdatniania wody, stosowanej w przemyśle włókienniczym podczas barwienia tkanin.

Postawiono tezę badawczą, że przyśpieszona korozja fragmentu rurociągu uzdatniania wody jest efektem synergii reakcji chemicznych zachodzących przy wymianie jonowej, wydzielenie się węglików na granicach ziaren wywołanych temperaturą szlifowania bezkłowego austenitycznej stali kwasoodpornej oraz zmianą kierunku przepływającego medium przy regeneracji jonitu.

Dla oceny przyczyn korozji i poprawności przebiegu reakcji wymiany jonowej w kationitach [7] przy zmiękczeniu wody wykonano mikroanalizę składu chemicznego powstałych osadów korozji podczas eksploatacji rurociągu. Następnie przeprowadzono analizę metalograficzną składu chemicznego oraz struktury próbek pobranych z rurociągu wraz z oceną miejsc występowania korozji.

Mając na uwadze naprężenia wewnętrzne, które mogły wystąpić w materiale rury szlifowanej bezkłowo, rozcięto próbkę rury po tworzącej, wyzwalając istniejące naprężenia. W oparciu o rzeczywiste odkształcenia wykonano symulację komputerową stanu naprężeń metodą MES.

Rzeczywiste odkształcenia porównano z teoretycznym wydłużeniem cieplnym, które mogłoby powstać podczas szlifowania bezkłowego cienkościennej rury z austenitycznej stali nierdzewnej chromowo-niklowej. Wychodząc z wydłużenia cieplnego wyznaczono prawdopodobną temperaturę, która mogłaby wystąpić w procesie szlifowania austenitycznej stali nierdzewnej. Otrzymane wyniki obliczeń porównano z rezultatami badań doświadczalnych.

Zakresy temperatur występujących w procesie szlifowania austenitycznej stali nierdzewnej określono eksperymentalnie. Testy przeprowadzono na próbkach płaskich dla różnych grubości warstwy skrawanej w jednym przejściu oraz mierzono temperaturę w funkcji odległości od powierzchni.

2. Proces uzdatniania wody a czynniki korozyjne

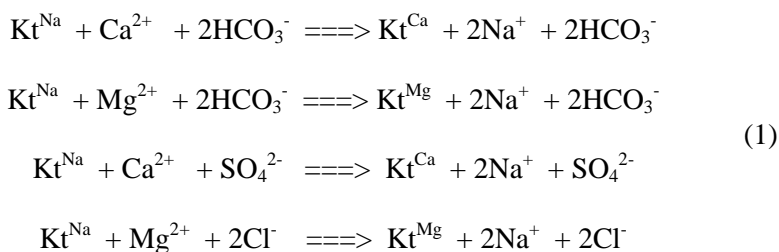
Do kationitu doprowadzana jest woda surowa – twarda. Twardość węglanowa wywołana jest głównie obecnością w wodzie węglanów wapnia i magnezu, natomiast twardość niewęglanowa – obecnością innych soli wapniowych

i magnezowych. Sole takich pierwiastków, jak np. sodu, żelaza, manganu występują w wodzie rzadko.

W procesie zmiękczenia wody metodą jonową następuje wymiana jonów wapniowych i magnezowych na jony sodowe. Jony wapniowe oraz magnezowe występują w wodzie jako kationy, zaś odpowiednimi anionami są najczęściej HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- i inne.

Po przepuszczeniu twardej wody przez kolumnę jonitową, w zmiękczonej wodzie będą sole sodu oraz kwaśne węglany, siarczki, chlorki itp., których zawartość zależy od składu chemicznego wody. Jeżeli woda surowa ma dużą twardość węglanową, to w wodzie zmiękczonej będzie dużo kwaśnego węglanu sodowego (NaHCO_3), który rozkłada się na wodorotlenek sodowy (NaOH) i dwutlenek węgla (CO_2).

Schematycznie proces zmiękczenia wody w kationitach przebiega według następujących reakcji:



Znane są zjawiska [7] występowania korozji międzykrystalicznej spowodowanej nadmierną ilością wodorotlenku sodowego (NaOH). Jeżeli woda zmiękczonej zawiera chlorek sodowy (NaCl), to przy istnieniu chromianu potasowego (K_2CrO_4), może zaistnieć lokalna korozja w pewnych punktach stali. Korozję lokalną, w postaci wżerów w niskowęglowych stalach chromowo-niklowych wywołuje również chlorek żelaza (FeCl_3) [10, 11]. Przedstawiony sposób zmiękczenia wody nie usuwa krzemionki (SiO_2).

Usunięcie tlenu z wody przez dodanie hydrazyny (N_2H_4) może zmniejszyć intensywność korozji szczelinowej.

Regenerację własności jonitu przeprowadza się poprzez przemywanie go roztworem chlorku sodu (NaCl), przepuszczanym w kierunku przeciwnym do procesu uzdatniania wody.

Z powyższych rozważań wynika, że w produktach korozji austenitycznej stali nierdzewnej można oczekiwać różnych pierwiastków sprzyjających jej rozwojowi.

3. Analiza składu chemicznego stali i produktów korozji

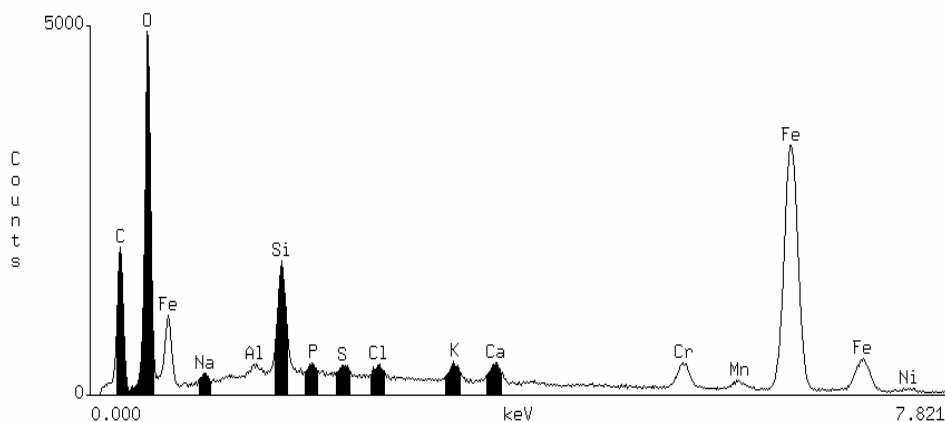
Próbki do badań metalograficznych pobrano ze skorodowanego odcinka rurociągu uzdatniania wody. Rurociąg składał się z rur o wymiarach $\text{Ø}76,2 \times 2 \times 600$,

szlifowanych bezkłowo na średnicy zewnętrznej. Badania składu chemicznego badanych próbek i produktów korozji przeprowadzono na analizatorze CAMECA SX 100. Wyniki analizy spektralnej zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Procentowy udział pierwiastków stopowych w składzie chemicznym próbek

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti
0,02	1,60	0,36	0,027	0,014	18,5	8,80	0,06	0,18	0,01

Badaną stal można zaliczyć do gatunku 00H18N9 stali chromowo-niklowej odpornej na korozję zawartość składników [1, 2, 3, 14] odpowiada stali chromowo-niklowej oznaczonej jako: 304L, 1.4307, X2CrNi18 9 w zależności od producenta.



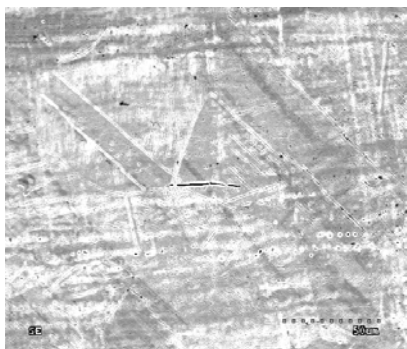
Rys.1. Wynik mikroanalizy osadu korozyjnego pokrywającego wewnątrz rury

Wykres (rys. 1) przedstawia wyniki mikroanalizy pierwiastków wchodzących w skład rdzy wewnętrznej powierzchni badanego odcinka rurociągu.

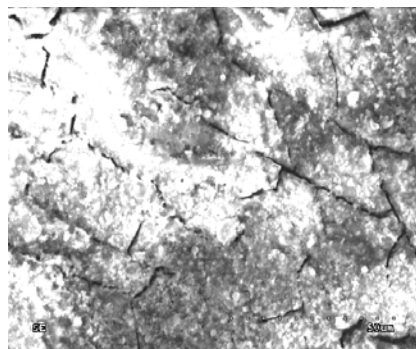
Z przedstawionego wykresu wynika, że oprócz pierwiastków stanowiących składniki stopowe stali chromowo-niklowej, występują pierwiastki pochodzące z procesu uzdatniania wody. Na rys. 1 zaznaczono kolorem czarnym pierwiastki przyczyniające się do korozji austenitycznej stali o składzie chemicznym podanym w tab. 1.

4. Obserwacje mikroskopowe

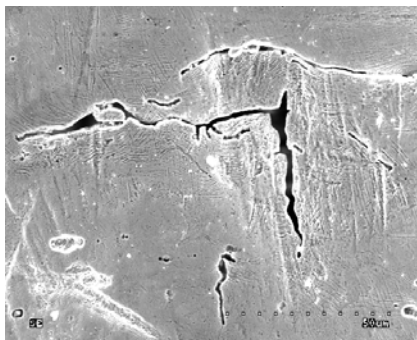
Fotografie badanych powierzchni próbek (rys. 2a–d) wykonano na mikroskopie metalograficznym firmy Olympus, aparatem cyfrowym przy różnych powiększeniach. Korozja wnętrza rury pokazana jest na rys. 2a.



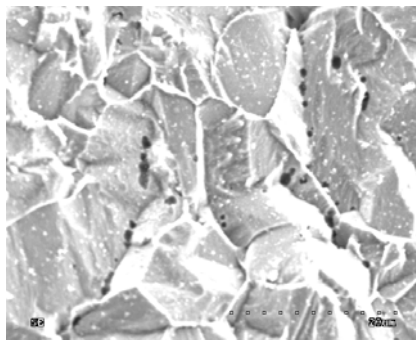
Rys. 2a. Powierzchnia stali 1.4307 pod warstwą korozji pow. 500×



Rys. 2b. Warstwa korozji na stali 1.4307 ze szczelinami pow. 1000×



Rys. 2c. Korozja szczelinowa stali 1.4307 – pow. 1000×



Rys. 2d. Korozja wżerowa stali 1.4307 – pow. 2500×

Produkty korozji nie tworzą jednolitej warstwy po pasywacji. Widoczne są głębokie szczeliny wiodące w głąb materiału podstawowego. Warunki sprzyjają rozwojowi korozji szczelinowej lub wżerowej, co ilustrują fotografie metalograficzne materiału pod warstwą korozji (rys. 2b).

Przy większych wartościach powiększenia widać wyraźnie:

- korozję szczelinową (rys. 2c),
- korozję wżerową usytuowaną na granicach ziaren (rys. 2d).

W badanym przypadku najbardziej niebezpiecznym rodzajem korozji okazała się korozja wżerowa, występująca na granicach ziaren austenitu. W wielu

miejskach wżery korozyjne przechodziły od wewnętrznej powierzchni rury przez całą jej grubość, zmuszając do wyłączenia skorodowanej części rurociągu z dalszej eksploatacji.

5. Analiza stanu naprężeń w rurze szlifowanej bezkłowo

W celu sprawdzenia czy w austenitycznej stali chromowo-niklowej z gatunku 1.4306 występują naprężenia wewnętrzne, przyspieszające korozję międzykrystaliczną, wycięto z badanej części rurociągu próbkę o szerokości 30 mm.

Ocenę stanu naprężeń wewnętrznych występujących w próbce pobranej z badanej rury, dokonano poprzez pomiar jej średnicy zewnętrznej przed ($\varnothing 76,19$) i po rozcięciu wzdłuż tworzącej. Wzrost wymiaru średnicy ($\varnothing 76,94$) zmierzonej prostopadle do rozcięcia świadczy o istnieniu technologicznych naprężeń wewnętrznych. Przyczyną naprężeń [8] mogą być termiczne naprężenia warstwy wierzchniej, wynikające z procesu szlifowania bezkłowego zewnętrznej średnicy rury.

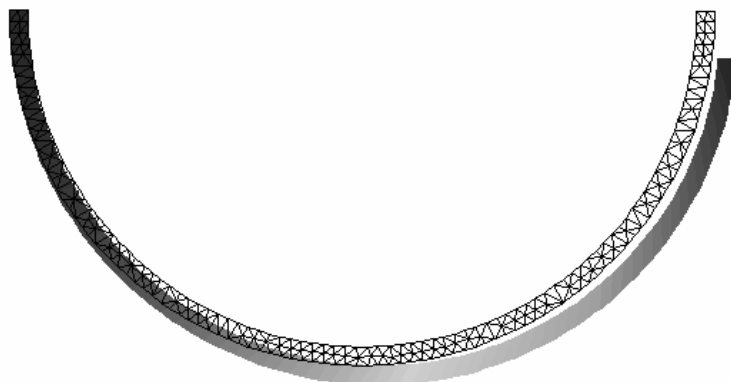
Przyпускаjąc, że w warstwie wierzchniej występują naprężenia wewnętrzne po szlifowaniu, wykonano obliczenia odkształceń rury, korzystając z programu MES "JL Analyzer" wersji 9.0 demo firmy AutoFEA Engineering Software Technology.

Analizę przeprowadzono przy następujących założeniach:

- siły wewnętrzne występujące w warstwie wierzchniej rozłożone są równomiernie,
- siły działają na średnicy zewnętrznej po krawędzi tworzącej walca prostopadle do rozcięcia,
- ze względu na istniejącą symetrię osiową, analizie poddano połowę pierścienia,
- przy nierównomiernym ogrzaniu, naprężenia sumowane w odpowiednich przekrojach rury, dają odpowiednie siły wypadkowe [6],
- w rozważanym przypadku wartość siły przyjęta do analizy – 0,127 daN/mm.

Na rys. 2 pokazano wyniki obliczeń odkształceń w formie wykresowej. Widoczna jest siatka elementów pierścienia przed i po odkształceniu (odcienie szarości). Otrzymano zgodność wartości odkształceń obliczonych i zmierzonych na średnicy zewnętrznej w rozpatrywanych punktach pierścienia.

Kierunek przemieszczeń związany z przyrostem średnicy po rozcięciu sugeruje występowanie naprężeń rozciągających w warstwie wierzchniej. Podobny stan naprężeń spowodowany jest wydłużeniem termicznym, które występuje przy szlifowaniu [8].



Rys. 3. Siatka MES połowy pierścienia przed i po odkształceniu

Znając przyrost średnicy rury po rozcięciu można określić szacunkowo temperaturę szlifowanej powierzchni na podstawie zjawiska rozszerzalności cieplnej ciał stałych. Przewidując występowanie znacznych temperatur przy szlifowaniu przyjęto, że współczynnik rozszerzalności liniowej zależy od temperatury [4, 9], tzn. $\alpha = \alpha(T)$.

Dla rozważanego przypadku wyznaczono temperaturę z następującej zależności:

$$\beta \Delta T^2 + \alpha \Delta T - \xi = 0 \quad (2)$$

gdzie:

- ΔT – przyrost temperatury powierzchni w procesie szlifowania [K],
- α – współczynnik rozszerzalności liniowej I stopnia [K^{-1}],
- β – współczynnik rozszerzalności liniowej II stopnia [K^{-2}],
- ξ – względny przyrost średnicy rury $\Delta d/d_0$, mierzony w kierunku prostopadłym do rozcięcia.

Wyznaczona z powyższej zależności prawdopodobna temperatura, która mogła wystąpić przy szlifowaniu bezkłowym rury, osiągnęła wartość około $640^{\circ}C$.

Obliczenia wykonano przy następujących założeniach liczbowych:

- średnica rury po rozcięciu $d_T = 76,94$ [mm],
- średnica rury przed rozcięciem $d_0 = 76,19$ [mm],
- współczynnik rozszerzalności liniowej I-go stopnia $\alpha = 1,145 \cdot 10^{-5}$ [K^{-1}]
- współczynnik rozszerzalności liniowej I-go stopnia $\beta = 0,71 \cdot 10^{-8}$ [K^{-1}]

Współczynniki rozszerzalności przyjęto z tabel zamieszczonych w pracy [3]. Brak dokładnych wartości współczynników rozszerzalności liniowej powoduje, że wyniki obliczeń obarczone są błędem. Porównując współczynniki rozszerzalności zamieszczone w publikacjach [3, 5], błąd względny oszacowano na 30–40%.

6. Pomiar temperatury przy szlifowaniu stali kwasoodpornej

Z uwagi na brak danych o przebiegu procesu obróbki, celem przyjętej metodyki nie było wyznaczenie rzeczywistych temperatur, które mogły wystąpić podczas bezkłowego szlifowania badanej rury. Poszukiwano odpowiedzi na pytanie, czy przy szlifowaniu stali 1.4307 mogą zaistnieć warunki, aby temperatura w warstwie wierzchniej osiągnęła wartości wyższe od 600°C.

Pomiar temperatury przy szlifowaniu płaskich próbek ze stali 1.4307 wykonano na stanowisku badawczym, które znajduje się w Instytucie Obrabiarek i T.B.M. Politechniki Łódzkiej [11]. Pomiar temperatury wykonano szlifując próbki płaskie ściernicą T1A 250x30x50 99A 46 K 6 V w jednym przejściu.

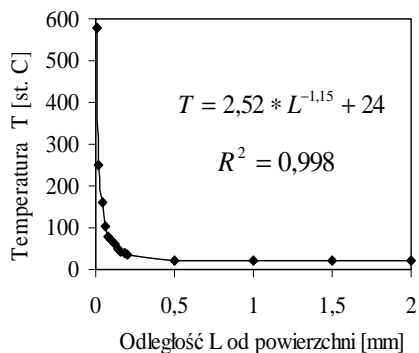
Przyjęto następujące parametry przy wgłębnym obwodowym szlifowaniu próbek:

- prędkość skrawania $v_s = 20$ m/s,
- prędkość przesuwu stołu $v_f = 7$ m/min,
- wartość dosuwu ściernicy $a \cong 0,01\text{--}0,04$ mm/skok,
- szlifowanie przeprowadzono bez użycia chłodziwa.

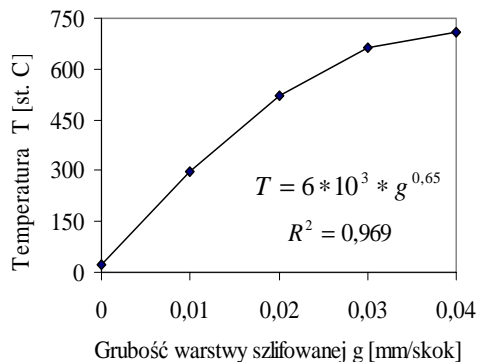
W próbce zamocowanej na stole szlifierki SPD 30, umieszczono termoparę płaszczową (NiCr-Ni) o średnicy $\varnothing 0,5$ mm.

Sygnal z termopary był przekazywany do wzmacniacza i następnie rejestrowany w pamięci komputera. Z użyciem programu TERMO opracowano wyniki, które wydrukowano w postaci wykresów.

Zmiany gradientu temperatury w głąb szlifowanej stali 1.4307 pokazano na rys. 4. Proces szlifowania powoduje gwałtowny wzrost temperatury w warstwie wierzchniej. Szczytowe temperatury występują na powierzchni próbki w momencie skrawania materiału przez ściernicę. Gradient zmian temperatury od powierzchni w głąb próbki zależy od przewodnictwa cieplnego materiału. Wartość temperatury maleje w kolejnych warstwach stali rozmieszczonych głębiej w rdzeniu materiału, aż do chwili osiągnięcia temperatury otoczenia. Dla przyjętych warunków szlifowania zmierzona temperatura na powierzchni próbki osiągała wartości wyższe niż 600°C.



Rys. 4. Zmiana temperatury w głąb materiału dla grubości warstwy skrawanej 0,04 mm przy szlifowaniu stali 1.4307



Rys. 5. Zależność temperatury powierzchni od grubości warstwy skrawanej przy szlifowaniu stali kwasoodpornej 1.4307

Istotny wpływ na szczytowe wartości temperatury szlifowanej powierzchni ma grubość zeszlifowanej warstwy w jednym przejściu, co ilustruje rys. 5. Większym dosuwom węgłnym odpowiadają wyższe wartości szczytowej temperatury na szlifowanej powierzchni. Dla dosuwu zmieniającego się w przedziale 0,01–0,04 mm, temperatura szlifowanej powierzchni osiągała odpowiednio wartości od 300 do 740°C.

Podsumowanie

Na podstawie obserwacji i przeprowadzonej analizy przyczyn przyśpieszonej korozji można twierdzić, że badana część rurociągu została wyłączona z eksploatacji wskutek występowania lokalnej korozji wżerowo-szczelinowej.

Dominujący wpływ na rozwój lokalnej korozji wżerowo-szczelinowej rurociągu ze stali odpornej na korozję wywierają między innymi jony pierwiastków tlenu oraz chloru, które wykryto w uzdatnianej wodzie po regeneracji jonitów.

Wyniki analizy nie dają podstaw do odrzucenia hipotezy o istotnym wpływie na lokalną korozję wżerową zjawisk cieplnych i naprężeń wewnętrznych, występujących w procesie szlifowania bezkłowego materiału rury wykonanej ze stali odpornej na korozję.

Bibliografia

1. Baszkiewicz J., Kamiński M.: Korozja materiałów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006.

2. Famuła J. i inni.: Tablice stali jakościowych. Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1974.
3. Hryniewicz T. i inni: Korozyjne zachowanie się stali AISI 304 w zróżnicowanych ośrodkach alkalicznych. Inżynieria Materiałowa 1-2009.
4. Herman M. i inni: Podstawy fizyki. PWN, Warszawa 1977.
5. Klimow I. J.: Korozja i tworzywa konstrukcyjne. WNT, Warszawa 1964.
6. Podziej A. W.: Technologiczne ostatocznije naprężenia. Maszynostroene. Moskwa 1973.
7. Praca zbiorowa pod redakcją Czermiński J.: Ochrona przed korozją. Poradnik. WKŁ, Warszawa 1986.
8. Praca zbiorowa pod redakcją Kruszyński B. W.: Laboratorium obróbki skrawaniem. Politechnika Łódzka, Łódź 2000.
9. Szymczyk T., Rabiej S., Pielesz A., Desselberg J.: Tablice matematyczne, fizyczne, chemiczne, astronomiczne. Świat Książki, Warszawa 2003.
10. Tatur H., Nowakowski W.: Jonity. Teoria i zastosowanie. PNT, Warszawa 1960.
11. Wegst C.W.: Stahlschlüssel. Verlag Stahlschlüssel Wegst KG. 1977.
12. Wendorff Z.: Korozja metali. Nakład Politechniki Łódzkiej, Łódź 1982.
13. Polska norma PN-EN ISO 8044. Korozja metali i stopów. Podstawowe definicje.
14. Polska norma PN- EN 10088-1. Stale odporne na korozję. Gatunki.

Recenzent:
Jacek BANASZKIEWICZ

The cause of localized corrosion a pipeline fertilise of water

Keywords

The corrosion of steel, conversion of ion, temperature of grinding, strain.

Summary

The reasons of corrosion the acid resistant steel, the section of pipeline water treatment, used in process the textile industry to fabrics material was described. The reactions of ion exchange drawing ahead inside cationic exchanger during softening the water were introduced. The microanalysis acid resistant steel of pipeline as well as the chemical analysis of corrosion products was executed.

The aggressive synergy interactions of chlorine, as derivatives 22% NaCl solution, where used to regeneration of ion exchanger and the inadequate flushing of pipeline as well as the gradient of temperature called out with grinding process were indicated. The gradient of temperature in top layer the pipe for centerless cylindrical grinding, it causes in material the internal stress and the pitting-crevice corrosion on grain boundary.

The bonfires of pitting-crevice corrosion, which it was observed on metallographic microscope near large increases, on studied section of pipeline from the acid resistant steel 1.4307 was introduced on photos.