

NOWOCZESNE METODY BADAŃ NIENISZCZĄCYCH W OCENIE DEGRADACJI WODOROWEJ

Maciej SZWED*, Wojciech MANAJ*, Grzegorz WOJAS*, Jan PŁOWIEC*, Tomasz LUSA*, Krystian PARADOWSKI*,
Marcin CIESIELSKI*, Andrzej ZAGÓRSKI*, Wojciech L. SPYCHALSKI*, Krzysztof J. KURZYDŁOWSKI*

*Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

mszwed@inmat.pw.edu.pl

Streszczenie: Postęp technologiczny w dziedzinie badań nieniszczących oraz rozwój wiedzy o degradacji wodorowej pozwalają na ocenę stanu technicznego instalacji lub urządzenia, szacunkową ocenę czasu ich bezpiecznej dalszej eksploatacji oraz ciągły monitoring pracy elementu. W artykule przedstawiono badania ultradźwiękowe, za pomocą których wykryto, zlokalizowano oraz określono głębokości zalegania wewnętrznych nieciągłości materiałowych rurociągu. Zostały one zinterpretowane jako rozwarstwienia przebiegające wzdłuż kierunku obróbki plastycznej, co zostało następnie potwierdzone za pomocą badań niszczących po wycięciu uszkodzonego fragmentu rurociągu. Pokazano, że tego typu uszkodzenia, będące przykładem zniszczenia indukowanego wodorem, mogą być skutecznie wykrywane za pomocą metod nieniszczących. Jednocześnie zastosowanie kilku z nich umożliwia ponadto śledzenie rozwoju rozwarstwień oraz określenie czasu bezpiecznej eksploatacji.

1. WPROWADZENIE

Na korozję wodorową składa się zespół zjawisk wpływających głównie na obniżenie właściwości plastycznych oraz wytrzymałościowych metali pod wpływem wodoru.

Korozja wodorowa jest zjawiskiem często spotykanym w praktyce przemysłowej, gdzie istnieje wiele możliwości absorbowania wodoru przez metale. Wodór pochłaniany przez stal z mediów technologicznych ma na nią destrukcyjny wpływ. W zależności od rodzaju stali i środowiska, temperatury i wartości naprężeń, może przejawiać się pękaniem metalu, powstawaniem wewnętrznych pęcherzy wodorowych, obniżeniem właściwości mechanicznych metalu i wykonanych z niego konstrukcji, odwęglaniem stali oraz w powstawaniu wewnętrznych pęcherzy wypełnionych metanem lub siarkowodorem (Timmins, 1997; Śmiałowski, 1961).

W wyniku tych procesów, nawet w stosunkowo niskich temperaturach, może dochodzić do zniszczeń wodorowych na skutek pułpki wodoru na defektach strukturalnych (Timmins, 1997). Wodorownie metalu w niskich temperaturach zachodzi podczas procesów technologicznych, w których zachodzi katodowa polaryzacja powierzchni metalu z zewnętrznego źródła prądu. Czynnikiem, który wywołuje nasycenie stali wodorem mogą być również procesy korozyjne zachodzące z depolaryzacją wodorową.

Praca instalacji przemysłowych w warunkach możliwie najwyższego ich obciążenia stwarza konieczność monitorowania zagrożenia instalacji degradacją wodorową. Zagadnienie to jest niezwykle ważne, gdyż mimo mnogości prac badawczych i zebranego doświadczenia nie można z dużą dokładnością określić realnego czasu pracy tego typu instalacji ze względu na działanie szeregu czynników. Względny bezpieczeństwa oraz ekonomiczne aspekty przymusowego przestoju instalacji nakazują ciągłe

monitorowanie stanu materiału konstrukcji. W pracy pokazano zastosowanie nowoczesnych badań ultradźwiękowych w ocenie stopnia degradacji wodorowej materiałów stosowanych w instalacjach petrochemicznych.

Przedmiotem badań był rurociąg instalacji Hydrokrakingu. Medium przesyłanym rurociągiem były pozostałości poreakcyjne (węglowodory), woda, wodór oraz siarkowodór o temperaturze ok. 54°C i ciśnieniu 13MPa. Siarkowodór oraz siarka obecna w stali pod postacią siarczków manganu stworzyły warunki sprzyjające zachodzeniu niskotemperaturowej korozji wodorowej. Nawodorowanie zachodziło w wyniku korozji wewnętrznej powierzchni rurociągu w obecności wody znajdującej się w przesyłanym medium, a zawartość siarkowodoru powodowała wielokrotny wzrost nawodorowania stali (Łunarska, 1993). Wodór dyfundujący do stali jest pułpkiowany na granicy rozdziału faz wtrącenie niemetaliczne-osnowa, następnie w wyniku wzrostu ciśnienia wtrącenie zostaje oddzielone od osnowy i powstaje pęcherz wodorowy. Ciśnienie wodoru w pęcherzu może osiągać wartości rzędu kilku tysięcy atmosfer, co powoduje wzrost i łączenie się nieciągłości, a w konsekwencji powstanie rozwarstwienia (Timmins, 1997).

Kształt i rozmieszczenie siarczków w stali ma bardzo istotny wpływ na zachodzenie korozji wodorowej. Najbardziej niepożądany jest kształt wydłużony, ze względu na koncentrację naprężeń na końcach pułpki. Stąd, najbardziej pożądanym jest kształt okrągły, który można osiągnąć poprzez redukcję rozmiarów wtrącenia lub odpowiednią obróbkę cieplno-plastyczną. Najprostszym i zarazem najbardziej skutecznym sposobem minimalizacji rozmiarów wtrąceń jest redukcja zawartości siarki. Poniżej 0,002% wtrącenia MnS są bardzo małe i mniej skłonne do wydłużeń. Należy unikać również niejednorodnego rozkładu wtrąceń, gdyż może to powodować powstawanie lokalnej koncentracji wodoru i szybką propagację pęknięcia (Timmins, 1997).

2. OPIS BADAŃ

Omawianym przykładem zniszczeń wywołanych niskotemperaturową korozją wodorową jest rozwarstwienie kolana rurociągu instalacji Hydrokrakingu. Medium przesyłanym rurociągiem były węglowodory (pozostałości poreakcyjne), woda, wodór i siarkowodór. Nawodorowanie zachodziło w wyniku korozji wewnętrznej powierzchni kolana. Siarkowodór, jako silny promotor wnikania wodoru, spowodował wielokrotny wzrost nawodorowania stali (Śmiałowski, 1961; Lunarska, 1993).

Okresowa kontrola grubości ścianki rurociągu instalacji Hydrokrakingu wykazała występowanie pocienień, które po dokładnej analizie zostały zinterpretowane jako rozwarstwienia wodorowe. Oględziny wnętrza rurociągu przeprowadzone po jego rozszczelnieniu wykazały występowanie pękniętego pęcherza w miejscu wskazanym przez badania ultradźwiękowe. Pojawiła się konieczność analizy stanu elementu pod kątem oceny możliwości dalszej jego bezpiecznej eksploatacji. Przeprowadzono badania nieniszczące metodą emisji akustycznej, badania tensometryczne oraz badania ultradźwiękowe. Badanie metodą emisji akustycznej miało na celu ciągły monitoring pracy kolana, w którym zostały wykryte uszkodzenia. Dzięki badaniom tensometrycznym uzyskano dodatkowe informacje o propagacji uszkodzeń kolana rurociągu. Za pomocą badań ultradźwiękowych wykryto, zlokalizowano oraz określono głębokości zalegania wewnętrznych nieciągłości materiałowych, które zostały uznane za rozwarstwienia przebiegające wzdłuż kierunku obróbki plastycznej (Rys.1).



Rys. 1. Rozwarstwienie materiału kolana; przekrój poprzeczny

Po wycięciu kolana wykonano badania składu chemicznego oraz obserwacje mikrostruktury materiału w celu potwierdzenia genezy powstania rozwarstwień.

2.1 Badania składu chemicznego

Za pomocą spektrometru iskrowego ARC-MET 930 wykonano analizę składu chemicznego materiału kolana. Badanie potwierdziło gatunek stali, z którego wg dokumentacji było wykonane kolano. Poniżej w Tabeli 1 przedstawiony został skład chemiczny stali wg normy ASTM A 106-99. Maksymalna zawartość siarki wg normy sięga 0,048%. Siarka w postaci siarczków wewnątrz materiału tworzy pułapki wodorowe, co prowadzi do powstawania pęcherzy i rozwarstwień. Dlatego

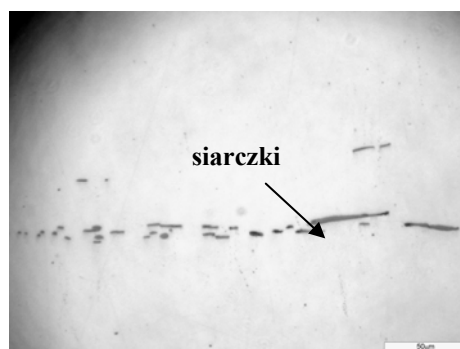
też powinno się zastosować w tym przypadku stal o obniżonej zawartości siarki (poniżej 0,002%).

Tab. 1. Skład chemiczny materiału rurociągu [%]

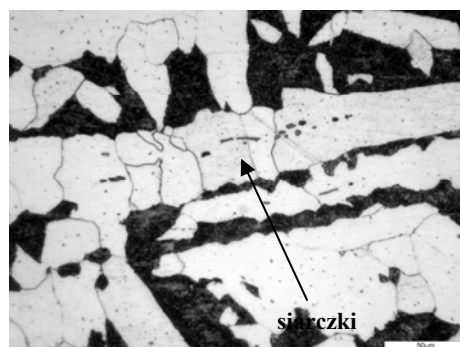
Pierwiastek	C	Si	Mn	S	P
Wartość zmierzona	0,15	0,24	1,08	0,029	0,016
ASTM	max	min	0,29 -	max	max
A 106 gr. B	0,3	0,1	1,06	0,058	0,048

2.2 Obserwacje mikrostruktury

Badania mikroskopowe, przeprowadzone za pomocą mikroskopu Nikon, na przekroju poprzecznym ukazały ferrytyczno - perlityczną strukturę z charakterystycznymi pasmami, będącymi efektem obróbki plastycznej. Zauważono również wydłużone wtrącenia siarczków występujące w pasmach (Rys.2a i 2b), które mogły stanowić pułapki dla wodoru i być przyczyną rozwarstwiania się materiału.



Rys. 2a. Materiał rurociągu: polerowany, nie trawiony; widoczne wydłużone siarczki (pow. 200x)

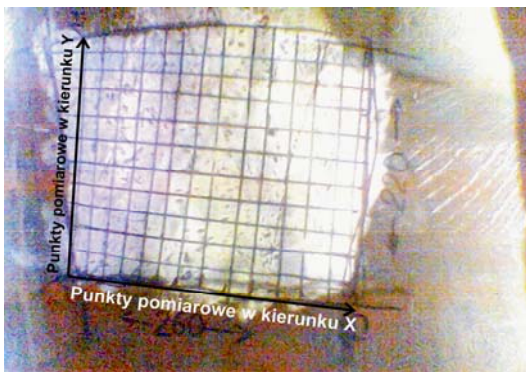


Rys. 2b. Mikrostruktura materiału rurociągu; widoczne wydłużone siarczki (pow. 200x)

2.3 Badania ultradźwiękowe

Badania ultradźwiękowe są jedną z kluczowych metod oceny stanu technicznego urządzeń i ich elementów. Wykorzystanie zautomatyzowanego systemu pomiarowego oraz zastosowanie specjalistycznego oprogramowania do analizy i zobrazowania wyników badań, umożliwiające ciągłą rejestrację wyników pomiaru grubości, pozwala na graficzne przedstawienie wyników badań z dużą dokładnością, w postaci map grubości, ubytków korozyjnych i rozwarstwień.

W ramach kontroli wykonywano badania ultradźwiękowe aparatem USN 60 firmy Krautkramer, przy użyciu głowicy MB4F o częstotliwości pomiarowej 4MHz. Do pomiarów stosowano kontaktową metodę echa (Deputat, 1979). Przed wykonaniem pomiarów defektoskop skalowano na próbce odniesienia nr 2. Pomiary wykonano wg siatki pomiarowej, gdzie punkty pomiaru były równo oddalone od siebie o 20 mm. Pierwsze badania przeprowadzono w trakcie postępu awaryjnego instalacji, na obszarze 260x200 mm, zwanym dalej obszarem reprezentatywnym – rysunek 3. W trakcie kolejnych kontroli, zakres obszaru objętego monitoringiem powiększono ze względu na obserwowane duże obszary rozwarstwień. Drugi pomiar podczas rozruchu instalacji na obszarze 400x340 mm. Kolejne badania przeprowadzono w trakcie eksploatacji. Kontrola była przeprowadzana w odstępach jednotygodniowych.



Rys. 3. Obszar objęty pierwszym badaniem – obszar reprezentatywny 260x200 mm

Tabela 2 oraz wykres na rysunku 4 przedstawiają statystyczną analizę wyników pomiarów grubości dla obszaru reprezentatywnego wykonanych w kolejnych tygodniach kontroli.

Stwierdzenie obecności charakterystycznych punktów na obrazie – mapie grubości, powstałej na podstawie wyników pierwszych pomiarów – dla obszaru reprezentatywnego, pozwoliło na śledzenie jej zmian uzyskiwanych podczas następnych badań. Wykonano analizę obwiedni echa powstałego po odbiciu wiązki fali ultradźwiękowej – pod kątem amplitudy echa oraz jego szerokości i położenia. Badania prowadzono z zachowaniem tych samych parametrów badania – zakres obserwacji 125mm i stałe wzmocnienie ok. 80dB, można zatem uznać, że parametry badania oraz układ aparat-głowica nie wpływały na zmiany wyników.

Tab. 2. Statystyczne opracowanie wyników badań – pod kątem głębokości [mm] zalegania rozwarstwienia w obszarze reprezentatywnym

Numer kolejnego badania \ Głębokość zalegania rozwarstwienia	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Średnia [mm]	36,0	37,1	36,7	30,7	35,3	36,7	36,0	35,8	35,9
Odchylenie stand.[mm]	3,32	4,89	3,81	4,78	6,03	5,24	10,53	6,94	8,77
Błąd standardowy	0,27	0,39	0,29	0,38	0,48	0,42	0,84	0,55	0,43
Min [mm]	18,4	18,4	30,5	13,0	19,7	17,8	11,0	7,9	8,7
Max [mm]	44,1	59,1	58,0	52,9	57,8	57,8	63,7	58,2	59,0



Rys. 4. Średnia głębokość zalegania rozwarstwienia w kolejnych badaniach, w obszarze reprezentatywnym

3. ANALIZA WYNIKÓW POMIARÓW ULTRADŹWIEKOWYCH

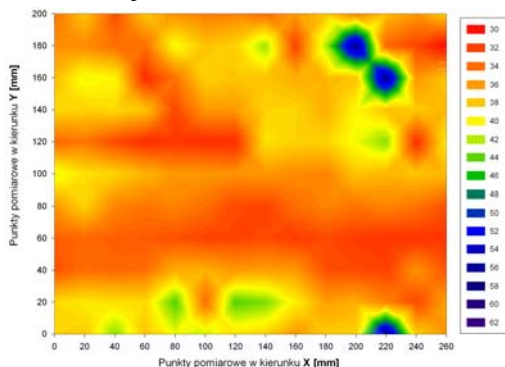
Wyniki pomiarów, w postaci map grubości, oraz analiza obrazów defektoskopowych pozwoliły wskazać nieciągłości określić mianem echa od rozwarstwień. Analiza wyników badań wykonanych podczas postępu instalacji i po rozruchu pozwala na stwierdzenie, że w okresie między badaniami, zasięg pękniętego rozwarstwienia materiału uległ zmniejszeniu, co pozwala przypuszczać, że rozwarstwienie było domykane na skutek oddziaływania ciśnienia medium na ściankę wewnętrzną rury. Podczas kolejnych kontroli zasięg siatki pomiarowej systematycznie powiększano,

w celu określenia granic obszaru zajętego przez wykryte nieciągłości. Kolejne badania, poza stwierdzeniem o postępującej propagacji nieciągłości w kierunku powierzchni badanego elementu – zmiany intensywności barw i ich odcieni na mapach pełnych obszarów, pokazują powiększanie się powierzchni nieciągłości.

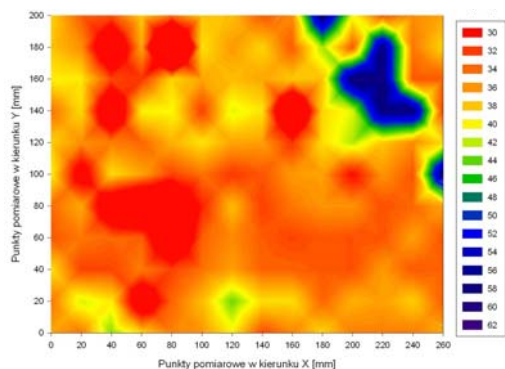
Badania ultradźwiękowe i wizualne, przeprowadzone w laboratorium, na materiale wyciętym z monitorowanego kolana potwierdziły istnienie i lokalizację stwierdzonych, we wcześniejszych badaniach, nieciągłości, właściwie określonych jako rozwarstwienie. Mapa głębokości zalegania nieciągłości dla wyników pierwszych badań, potwierdza zgodność z wynikami uzyskanymi w trakcie ciągłego monitoringu stanu materiału w kolejnych dniach kontroli ultradźwiękowej.

W obszarze reprezentatywnym otrzymano wartość średniej głębokości zalegania nieciągłości 35,9 mm (rys.5), natomiast dla całego obszaru objętego badaniem 39,0 mm.

Stwierdzono zmiany w kolorystyce obszarów określonych jako markery, przy porównaniu map powstałych po pierwszym i po ostatnim badaniu, co świadczy o zmianie geometrii nieciągłości – rys.6. Prawdopodobną przyczyną nieznacznych zmian głębokości zalegania rozwarstwienia może być zmiana parametrów obciążenia materiału.



Rys. 5. Mapa grubości - obszar reprezentatywny 260x200 mm. Wyniki pierwszego badania



Rys. 6. Mapa grubości - obszar reprezentatywny 260x200 mm. Wyniki końcowego badania

3.1. Analiza czynników wpływających na wyniki pomiarów ultradźwiękowych

Zgodnie z algorytmem doboru techniki pomiarowej, rysunek D.4, normy PN-EN 14127:2004/2006, parametry badania zostały dobrane prawidłowo, przy zachowaniu wymagań norm dotyczących badań ultradźwiękowych. Stosowana technika pomiarowa jest zgodna z warunkami określonymi dla ultradźwiękowego pomiaru grubości.

Rozszerzenie się wewnętrznej nieciągłości w płaszczyźnie równoległej do powierzchni elementu, powoduje wystąpienie dodatkowych wskazań w kolejnym badaniu. Nastawy aparaturowe były podczas wszystkich dni kontroli bezpośrednio wykonywane przez certyfikowany personel oraz sprawdzane zgodnie z wymaganiami odpowiednich norm. Były one kontrolowane w trakcie badania i po jego zakończeniu, zgodnie z określoną procedurą postępowania z aparaturą w trakcie i po zakończeniu badania.

Kolejnym parametrem mogącym mieć wpływ na pomiary była temperatura badania. Pierwszy pomiar wykonano podczas postoju instalacji – wewnątrz nie było podwyższonego ciśnienia, a obiekt miał w przybliżeniu tę samą temperaturę co otoczenie. Badania kolejne wykonywano przy rozruchu instalacji – obiekt był

przdmuchiwany ciepłym medium gazowym, co spowodowało wzrost temperatury obiektu do około 40°C. Następne badania natomiast, wykonywano na obiekcie w pełnym ruchu technologicznym, gdzie od wewnątrz na ściany badanego kolana działa ciśnienie wewnętrzne, a temperatura procesu powoduje wzrost temperatury badanego obiektu do około 54°C. Zwiększenie parametrów temperaturowych dotyczących badanego obiektu wpływa na prędkość rozchodzenia się fali w materiale, dlatego powodować może zmiany w rozkładzie wewnętrznych nieciągłości materiału i zwiększoną wykrywalność lub detekcję ich obecności na większym obszarze, niż badania przy niższej temperaturze obiektu (Deputat, 1979).

Temperatura pomiaru wpływa także na pomiary grubości. W analizowanym przypadku zmiana odczytu grubości związana z różnymi temperaturami nie powinna być większa niż 0,25mm (PN-EN 14127:2004/2006).

4. WNIOSKI

Badania ultradźwiękowe doskonale sprawdzają się w monitorowaniu rozwarstwień po ataku wodorowym. Jednoczesne zastosowanie kilku metod badań nieniszczących umożliwia ponadto śledzenie rozwoju rozwarstwień oraz określenie czasu bezpiecznej eksploatacji. W przypadku zastosowania pomiarów ultradźwiękowych do monitorowania rozwoju rozwarstwień wodorowych, niezbędne jest wykonywanie kolejnych badań przy tych samych ustawieniach aparatury oraz dokładnie w tych samych miejscach. Niezależnie od tego należy brać pod uwagę fakt, że na wyniki pomiarów wpływ mogą mieć zmienne warunki pracy urządzenia – ciśnienie oraz temperatura pracy.

LITERATURA

1. **Deputat J.**, (1979), *Badania ultradźwiękowe*, Zeszyt 1 – Badania nieniszczące wyrobów i półwyrobów hutniczych, IMŻ Gliwice
2. **Lunarska E.**, (1993), *Zagrożenie korozją wodorową w instalacjach przemysłowych, jego monitorowanie i zapobieganie korozji*, *Materiały IV Krajowej Konferencji Korozyjnej KOROZJA '93*, IChF PAN, Warszawa
3. **Śmiałowski M.** (1961), *Wodór w stali*, WNT, Warszawa.
4. **Timmins P.F.**, (1997), *Solutions to Hydrogen Attack in Steels*, ASM, Materials Park, USA.
5. PN-EN 14127:2004/2006 – *Badania nieniszczące. Ultradźwiękowe pomiary grubości*

MODERN NDT METHODS FOR HYDROGEN DEGRADATION ASSESSMENT

Abstract: Technological progress in NDT as well as hydrogen degradation knowledge advancement make the vessel condition and on-line control feasible. The detection and localization of defects with ultrasonic method is presented. Those were suspected as a delamination arose up to the plastic forming direction and confirmed by the destructive examination after cutting defected element from the pipeline. This paper shows that kind of failure induced with hydrogen may be detected with non-destructive methods. Parallel usage of some NDT techniques allow to follow delamination growth and assess the safety exploitation period.