

ANALIZA MECHANIZMÓW DEGRADACJI



MGR INŻ. TOMASZ KLINKOSZ

Ekspert Urzędzeń Ciśnieniowych
Dział Oceny Zgodności
Oddział w Gdańsku
Urząd Dozoru Technicznego



Utrzymanie bezpieczeństwa instalacji przemysłowej wymaga skoordynowania wielu obszarów wpływających na bezpieczeństwo i na ciągłość działania zakładu produkcyjnego. Jednym z głównych narzędzi stosowanych w celu zapewnienia bezpieczeństwa procesów przemysłowych jest skuteczny system zarządzania bezpieczeństwem procesowym, tzw. PSMs (Process Safety Management System).

Istotnym elementem zapewnienia bezpieczeństwa instalacji przemysłowej ujętym również w ww. systemie, jest integralność mechaniczna infrastruktury przemysłowej, w tym urządzeń służących do magazynowania, przesyłania lub prowadzenia procesu technologicznego, czyli zbiorników i rurociągów. Integralność tych urządzeń zależy między innymi od mechanizmów degradacji, które na nie oddziałują zarówno od strony wewnętrznej jak i zewnętrznej.

Czym zatem są mechanizmy degradacji i dlaczego ich prawidłowa identyfikacja oraz analiza ich aktywności przyczyniają się do zapewnienia bezpieczeństwa eksploatacji urządzeń?

MECHANIZMY DEGRADACJI

Istnieje wiele definicji pojęcia **mechanizm degradacji**, które zależnie od kontekstu, czy też branży dla której zostały sformułowane mogą być odmiennie rozumiane. W kontekście instalacji przemysłowych, w szczególności instalacji rafineryjnych, chemicznych i petrochemicznych właściwe wydaje się stosowanie definicji zaproponowanej przez Amerykański Instytut Naftowy API (American Petroleum Institute).

W standardzie API RP 581 [1] określającym zasady obliczeń w procesie RBI (Risk-based Inspection) mechanizm degradacji zdefiniowano jako proces, który z czasem powoduje zmiany materiału (w skali mikro i/lub makro), szkodliwe dla stanu materiału lub jego własności mechanicznych.

Mechanizmy degradacji mają zazwyczaj charakter narastający, kumulujący się, a w niektórych przypadkach niemożliwy do naprawienia. Typowe mechanizmy degradacji obejmują korozję, atak chemiczny, pękanie, erozję, zmęczenie, pękanie i starzenie termiczne [1]. Termin mechanizm degradacji stosowany jest już powszechnie w wielu obszarach przemysłu i został również zdefiniowany w polskich dokumentach.

Warunki Urzędu Dozoru Technicznego WUDT-RBI definiują mechanizm degradacji – jak poniżej.

Mechanizm Degradacji (Damage Mechanism) – mechanizm powodujący pogorszenie własności materiałów konstrukcyjnych urządzenia, który może wywołać powstawanie określonych typów uszkodzeń (damage modes) mogących wpływać na integralność urządzenia, takich jak:

- a) pocienienia (ogólne i miejscowe oraz pitting),**
- b) pęknięcia powierzchniowe,**
- c) pęknięcia podpowierzchniowe,**
- d) mikropęknięcia i mikropory,**
- e) zmiany struktury materiału,**
- f) zmiany wymiarowe,**
- g) pęcherze,**
- h) zmiany własności materiałowych [2].**

Jak wynika z powyższych definicji, mechanizmy degradacji obejmują szereg uszkodzeń identyfikowanych w urządzeniach. Aby skutecznie zarządzać tym obszarem bezpieczeństwa niezbędna jest wnikliwa analiza mająca na celu identyfikację mechanizmów degradacji, które mogą oddziaływać na konstrukcję podczas i w warunkach jej eksploatacji. Standard API RP 571 Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry [3] systematyzuje i określa podstawowy zbiór mechanizmów degradacji dla przemysłu. Poniżej przedstawiono wykaz mechanizmów degradacji ujętych w tym dokumencie.

Tablica 1. Wykaz mechanizmów degradacji wg API RP 571 [3]

KOROZJA OGÓLNA, LOKALNA I WZĘROWA	
1.	Korozja galwaniczna (Galvanic Corrosion)
2.	Korozja atmosferyczna (Atmospheric Corrosion)
3.	Korozja pod izolacją (Corrosion Under Insulation (CUI))
4.	Korozja spowodowana przez wodę chłodzącą (Cooling Water Corrosion)
5.	Korozja spowodowana przez wodę kotłową/kondensat (Boiler Water Condensate Corrosion)
6.	Korozja spowodowana przez CO ₂ (CO ₂ Corrosion)
7.	Korozja w punkcie rosy w gazach spalinowych (Flue Gas Dew Point Corrosion)
8.	Korozja mikrobiologiczna (Microbiologically Induced Corrosion (MIC))
9.	Korozja ziemna (gruntowa) (Soil Corrosion)
10.	Korozja kaustyczna (Caustic Corrosion)
11.	Ubytek pierwiastków stopowych (Dealloying)
12.	Korozja grafitowa żeliwa (Graphitic Corrosion)
13.	Korozja aminowa (Amine Corrosion)
14.	Korozja amoniakalna (Ammonium Bisulfide Corrosion (Alkaline Sour Water))
15.	Korozja spowodowana przez chlorek amonu (Ammonium Chloride Corrosion)
16.	Korozja spowodowana przez HCl (Hydrochloric Acid (HCl) Corrosion)
17.	Korozja w atmosferze H ₂ /H ₂ S (High Temp H ₂ /H ₂ S Corrosion)
18.	Korozja spowodowana przez kwas fluorowodorowy (Hydrofluoric (HF) Acid Corrosion)
19.	Korozja spowodowana przez kwas naftenowy (Naphthenic Acid Corrosion (NAC))
20.	Korozja fenolowa (Phenol (Carbonic Acid) Corrosion)
21.	Korozja spowodowana przez kwas fosforowy (Phosphoric Acid Corrosion)
22.	Korozja spowodowana przez kwaśną wodę (Sour Water Corrosion (Acidic))
23.	Korozja siarkowa (Sulfuric Acid Corrosion)
24.	Korozja spowodowana przez uwodniony kwas organiczny (Aqueous Organic Acid Corrosion)
KOROZJA WYSOKOTEMPERATUROWA	
25.	Wysokotemperaturowe utlenianie (Oxidation)
26.	Korozja siarkowa wysokotemperaturowa (Sulfidation)
27.	Nawęglanie (Carburization)
28.	Odwęglanie (Decarburization)
29.	Pylenie metalu (Metal Dusting)
30.	Korozja spowodowana przez gaz spalinowy (Fuel Ash Corrosion)
31.	Azotowanie (Nitriding)
PĘKANIE KOROZYJNE	
32.	Pękanie naprężeniowe chlorkowe (Chloride Stress Corrosion Cracking (CL-SCC))
33.	Zmęczenie korozyjne (Corrosion Fatigue)
34.	Pękanie naprężeniowe kaustyczne (Caustic Stress Corrosion Cracking (Caustic Embrittlement))
35.	Korozja naprężeniowa amoniakalna (Ammonia Stress Corrosion Cracking)
36.	Kruchość ciekłych metali (Liquid Metal Embrittlement (LME))
37.	Kruchość wodorowa (Hydrogen Embrittlement (HE))
38.	Pękanie naprężeniowe etanolowe (Ethanol Stress Corrosion Cracking)
39.	Pękanie naprężeniowe siarczkowe (Sulfate Stress Corrosion Cracking)

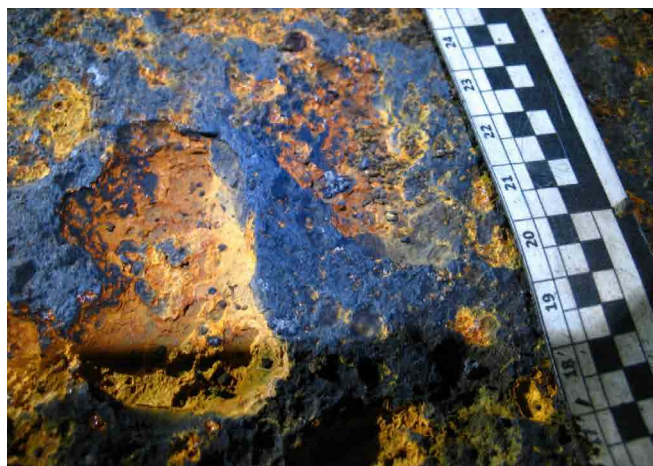
40.	Pękanie naprężeniowe w środowisku kwas wielotlenowego (Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking (PASCC))
41.	Pękanie naprężeniowe aminowe (Amine Stress Corrosion Cracking)
42.	Pękanie naprężeniowe siarczkowe (Pęcherze wodorowe / Pęknięcia typu HIC, SOHIC, SSC)) (Wet H ₂ S Damage (Blistering / HIC / SOHIC / SSC))
43.	Pękanie wodorowe naprężeniowe w środowisku HF (Hydrogen Stress Cracking – HF)
44.	Pękanie naprężeniowe węglanowe (Carbonate Stress Corrosion Cracking)
MECHANIZMY MECHANICZNE I METALURGICZNE	
45.	Grafityzacja (Graphitization)
46.	Sferoidyzacja (Softening (Spheroidization))
47.	Kruchość odpuszczenia (Temper Embrittlement)
48.	Starzenie po zgnioście (Strain Aging)
49.	Kruchość w temperaturze 474°C (885°F Embrittlement)
50.	Kruchość fazy Sigma (Sigma Phase Embrittlement)
51.	Kruchość pęknięcie (Brittle Fracture)
52.	Pełzanie + Pękanie wywołane pełzaniem (Creep / Stress Rupture)
53.	Zmęczenie termiczne (Thermal Fatigue)
54.	Krótkotrwałe przegrzanie (Short Term Overheating – Stress Rupture)
55.	Lokalne przegrzanie ścianki węzownic parowych (Steam Blanketing)
56.	Pękanie spoin różnoimiennych (Dissimilar Metal Weld (DMW) Cracking)
57.	Szoki termiczne (Thermal shock)
58.	Erozja/Erozja+korozja (Erosion / Erosion-Corrosion)
59.	Kawitacja (Cavitation)
60.	Zmęczenie mechaniczne (Mechanical Fatigue)
61.	Zmęczenie spowodowane drganiami (Vibration-Induced Fatigue)
62.	Degradacja wymurówki / powłoki ognioodpornej (Refractory Degradation)
63.	Pękanie przy ponownym nagrzewaniu (Reheat Cracking)
64.	Spalanie dyfuzyjne metalu w środowisku o podwyższonej zawartości tlenu (Gaseous Oxygen-Enhanced Ignition and Combustion)
INNE MECHANIZMY KOROZYJNE	
65.	Wysokotemperaturowy atak wodorowy (High Temperature Hydrogen Attack (HTHA))
66.	Nawodorowanie tytanu (Titanium Hydriding)

DO CZEGO SŁUŻY ANALIZA MECHANIZMÓW DEGRADACJI?

- Określenie potencjalnie aktywnych mechanizmów degradacji (damage mechanisms)
- Ocena ich aktywności w poszczególnych komponentach analizowanych urządzeń na podstawie analizy parametrów znaczących
- Określenie typów uszkodzeń (damage modes)

Analizę mechanizmów degradacji prowadzi zazwyczaj specjalista ds. korozji materiałów wspomagany przez zespół osób odpowiedzialnych za dostarczenie wiarygodnych danych służących do identyfikacji i oceny aktywności mechanizmów degradacji. Każdy mechanizm degradacji ma swoją specyfikę. Ustalenia, z jakim mechanizmem degradacji mamy do czynienia dokonuje się na podstawie analizy środowiska warunków pracy urządzenia oraz ich oddziaływania na materiał konstrukcyjny i analizy powodowanych typów uszkodzeń.

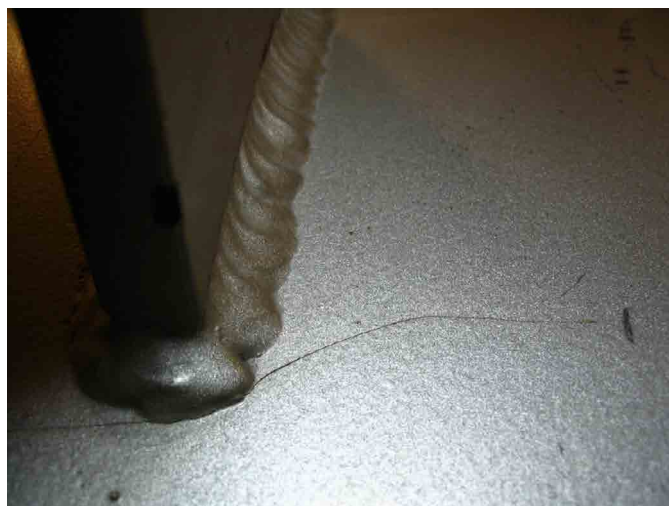
Ocenę aktywności poszczególnych mechanizmów degradacji wykonuje się na podstawie znanych kryteriów materiałowych (np. gatunek materiału, twardość, obróbka cieplna po spawaniu, skład chemiczny materiału itp.) i wartości parametrów procesowych (np. temperatura, skład chemiczny medium). Biorze się również pod uwagę obliczenia ich intensywności i podatności urządzenia na pojedyncze mechanizmy degradacji lub grupy tych mechanizmów [2].



Rys. 1. Obraz wżerów korozyjnych powstałych wewnątrz zbiornika ze stali niestopowej wskutek oddziaływania mechanizmów degradacji - korozji HCL oraz wody kwaśnej

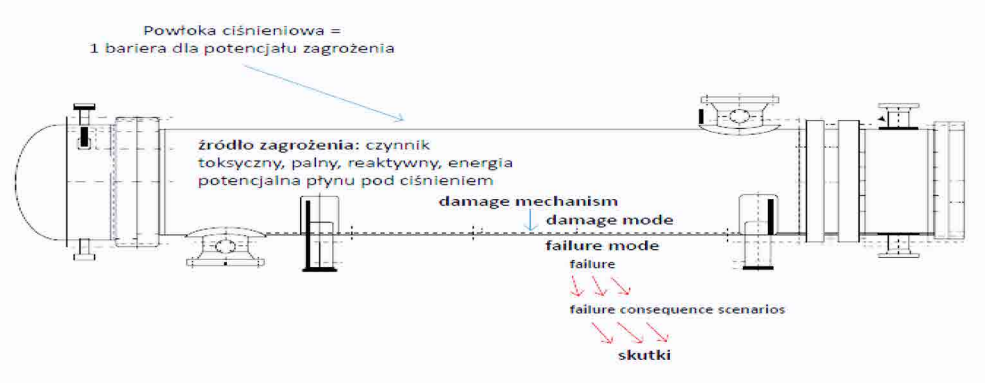


Rys. 2. Obraz lokalnej korozji powstałej na zewnątrz zbiornika ze stali niestopowej wskutek oddziaływania mechanizmu degradacji - korozja pod izolacją (CUI)



Rys. 3. Obraz pęknięć zbiornika ze stali niestopowej wskutek oddziaływania mechanizmu degradacji - zmęczenie spowodowane drganiami

Rolą urządzeń ciśnieniowych w instalacji procesowej jest między innymi utrzymanie przetwarzanego płynu wewnątrz urządzenia w zakresie projektowanych parametrów procesu, takich jak ciśnienie czy temperatura. Urządzenie stanowi zatem barierę ochronną, której kondycja istotnie wpływa na prawdopodobieństwo wystąpienia awarii przemysłowej. Skutkiem awarii tego typu mogą być pożar, wybuch czy skażenie toksyczne potencjalnie groźne dla otoczenia i ludzi. Rozwój takiego scenariusza zazwyczaj rozpoczyna się od perforacji ścianki urządzenia. W przypadku oddziaływania aktywnego mechanizmu degradacji perforacja może nastąpić podczas eksploatacji w zakresie normalnych parametrów procesu.



Rys. 4. Rozwój scenariusza awaryjnego w wyniku oddziaływania mechanizmu degradacji

IDENTYFIKACJA A OCENA PODATNOŚCI MECHANIZMÓW DEGRADACJI?

W procesie identyfikacji mechanizmów degradacji, które mogą wystąpić, kluczowe jest ustalenie czy konkretny element urządzenia może być narażony w toku eksploatacji, w tym w warunkach postępu lub odchyłań procesowych na oddziaływanie któregośkolwiek z mechanizmów degradacji.

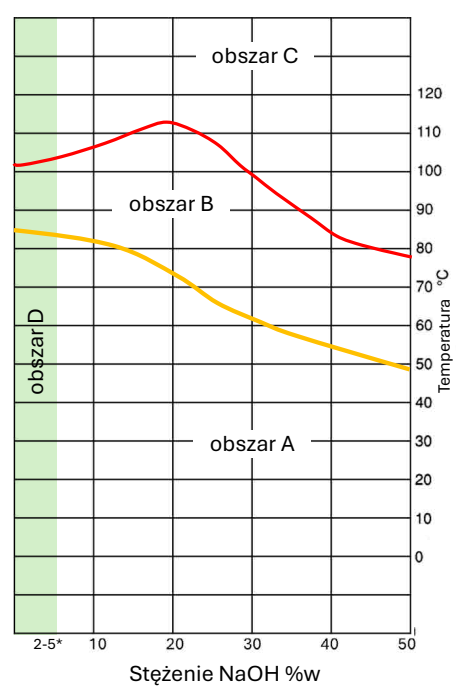
Niezbędne jest zweryfikowanie czynników krytycznych dla każdego z mechanizmów i ustalanie listy potencjalnych mechanizmów degradacji, które następnie należy poddać ocenie pod kątem ich aktywności, a inaczej mówiąc ustalić podatność elementu na dany mechanizm degradacji.

PRZYKŁAD KRYTERIÓW IDENTYFIKACJI MECHANIZMU PĘKANIA NAPRĘŻENIOWEGO KAUSTYCZNEGO

Kryteria te zawarte są w standardzie API RP 571 [3], jednakże do pełnej oceny rekomendowany jest przegląd dokumentów źródłowych. W przypadku rozpatrywanego mechanizmu pęknięcia naprężeniowego kaustycznego może to być standard NACE SP0403 Avoiding Caustic Stress Corrosion Cracking of Refinery Equipment and Piping [4], opublikowany przez NACE (National Association of Corrosion Engineers), towarzystwo które opracowuje i wydaje standardy i rekomendowane praktyki mające zastosowanie w analizie mechanizmów degradacji.

Obszary od A do D (rys. 5) są funkcją temperatury roboczej oraz stężenia wagowego ługu sodowego w strumieniu procesowym. Dla każdego obszaru wskazano rekomendowane wymagania materiałowe. Oczywiście w celu identyfikacji podatności na ten mechanizm degradacji niezbędna jest weryfikacja wszystkich wymagań zawartych w dokumencie.

Najogólniej można stwierdzić, że element wykonany ze stali węglowej i pracujący w temperaturze około 70°C w roztworze ługu sodowego większym niż 23% wymaga spełnienia kryteriów dla obszaru B. W przypadku nie spełnienia tych kryteriów należy uznać, że w elemencie mogą wystąpić pęknięcia naprężeniowe.



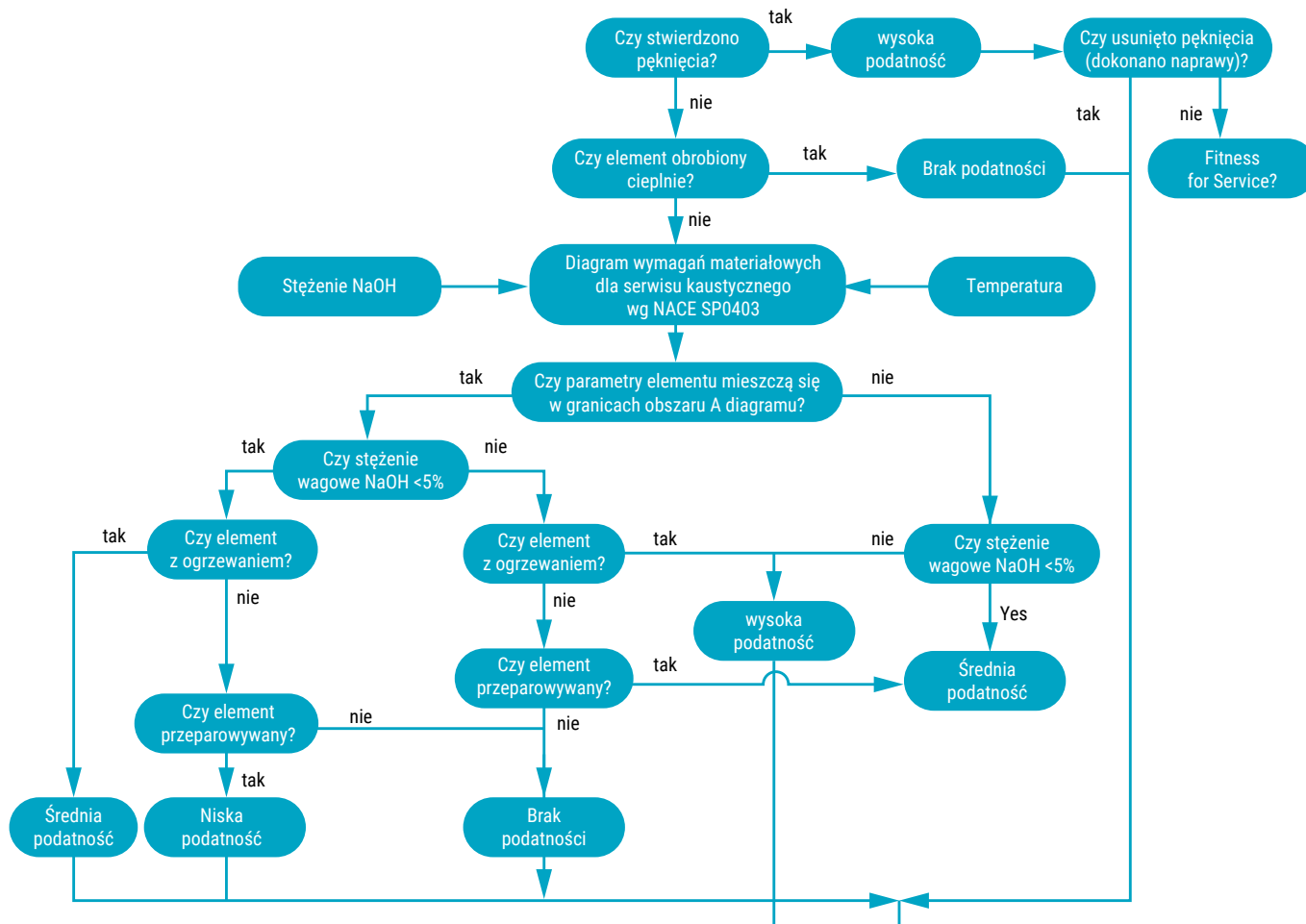
- obszar A**
Stale węglowe – obróbką cieplną nie jest konieczna
Obróbka cieplna wymagana, jeżeli element wyposażony w parogrzeyki
- obszar B**
Stale węglowe – z obróbką cieplną spoin i elementów giętych
Stopy niklu dla elementów współpracujących w zaworach
- obszar C**
Należy rozważyć zastosowanie stopów niklu
Stopy niklu dla elementów współpracujących w zaworach
- obszar D**
Stężenie ługu powyżej 5% może powodować pęknięcie naprężeniowe. Część użytkowników nie wymaga obróbki cieplnej w tym obszarze.

Większość użytkowników, niezależnie od temperatury, nie wymaga stosowania obróbki cieplnej stali niestopowej jeżeli stężenie ługu sodowego jest mniejsze niż 2% wagowo, natomiast niektórzy użytkownicy używają jako progu stosowania obróbki cieplnej 5% wagowo.

Należy jednak pamiętać, że czasami już od 50 do 100 ppm ługu sodowego w strumieniu może być przyczyną pęknięć, w przypadku możliwości wystąpienia jego lokalnego wzrostu stężenia.

Ocena podatności dla tego mechanizmu degradacji będzie koncentrowała się na ustaleniu wpływu aktywności tego mechanizmu na prawdopodobieństwo wystąpienia pęknięcia dla konkretnego komponentu i może być przeprowadzona wg metodologii opisanej w standardzie API RP 581 Risk-based Inspection Methodology [1].

Rys. 5. Diagram do określenia wymagań dla materiałów pracujących w środowisku kaustycznym (opracowano na podstawie NACE SP 0403 [4])



Rys. 6. Diagram oceny podatności dla mechanizmu degradacji- naprężeniowego pęknięcia kaustycznego [1]

Element, w którym stwierdzono pęknięcia w wyniku badań diagnostycznych będzie cechował się wysoką podatnością, również w przypadku przeprowadzenia naprawy polegającej na usunięciu pęknięć (rys. 6). W sytuacji wymiany całego elementu zarówno identyfikację jak i ocenę podatności należy przeprowadzić ponownie uwzględniając cechy nowego elementu.

Inaczej przebiega ocena podatności elementów na konkretny mechanizm degradacji dla mechanizmów powodujących ubytek materiału. W takim przypadku, w celu ustalenia podatności wyznaczamy szybkość korozji, tj. przewidywany ubytek materiału w procesie korozji wyrażany współczynnikiem CR (corrosion rate) w [mm/rok].

Zależnie od jakości dostępnych danych, w tym danych pochodzących z pomiarów grubości elementów ocenianych, szybkość korozji może być wyznaczona na kilka sposobów.

OBLICZONA (CALCULATED) – zgodnie z załącznikiem 2.B standardu API RP 581 zawierającym konserwatywne modele obliczeń CR w zależności od zmiennych warunków procesu

ZMIERZONA (MEASURED) – bazuje na CR określonym na podstawie zapisów z prowadzonych skutecznych pomiarów grubości w określonych CMLs (Condition Monitoring Locations)

SZACOWANA (ESTIMATED*) – bazuje na CR wyznaczonym przez doświadczony specjalistę ds. korozji CR określonym na podstawie dostępnych danych literaturowych lub danych pochodzących z innych urządzeń pracujących w podobnych warunkach

*** Miejsca monitorowania stanu technicznego CML [6, 7]**

Wyznaczone obszary na urządzeniach ciśnieniowych, w których przeprowadza się okresowe badania zewnętrzne w celu bezpośredniej oceny stanu technicznego. CML mogą zawierać jeden lub więcej punktów badania i wykorzystywać wiele technik inspekcyjnych zależnie od mechanizmów degradacji i przewidywanych typów uszkodzenia, aby zapewnić najwyższe prawdopodobieństwo wykrycia. CML mogą stanowić pojedynczy mały obszar na urządzeniu (np. punkt lub płaszczyznę 2 cali na obwodzie króćca, gdzie punkty rejestracji znajdują się we wszystkich czterech ćwiartkach płaszczyzny).

W przypadku szacowania szybkości korozji kluczowe jest również określenie poziomu ufności dla danych źródłowych, które wykorzystano do jej szacowania. Standard API RP 581 określa trzy kategorie ufności.

LOW CONFIDENCE - źródła informacji o niskim stopniu ufności dotyczące szybkości korozji – źródła takie jak opublikowane dane, tabele szybkości korozji i ekspertyzy

MEDIUM CONFIDENCE - źródła informacji o średniej ufności dotyczące szybkości korozji – testy laboratoryjne z symulowanymi warunkami procesu lub ograniczone testy próbek korozyjnych (in-situ)

Dane dotyczące szybkości korozji opracowane na podstawie źródeł, które symulują rzeczywiste warunki procesu, zwykle zapewniają wyższy poziom pewności co do przewidywanej szybkości korozji.

HIGH CONFIDENCE - źródła informacji o wysokim stopniu pewności o szybkości korozji – obszerne dane z wiarygodnych inspekcji.

Dane z kuponów korozyjnych, odzwierciedlające pięć lub więcej lat (przy założeniu, że nie nastąpiły znaczące zmiany procesu) zapewniają wysoki poziom ufności przewidywanej szybkości korozji. Jeśli dostępna jest wystarczająca ilość danych z rzeczywistego procesu technologicznego, rzeczywista szybkość korozji z dużym prawdopodobieństwem będzie zbliżona do wartości oczekiwanej w normalnych warunkach pracy.

Jakość wykorzystanych danych źródłowych przekłada się również na niepewność w oszacowaniu prawdopodobieństwa wystąpienia perforacji w wyniku oddziaływania danego mechanizmu degradacji.



ZARZĄDZANIE INTEGRALNOŚCIĄ MECHANICZNĄ

Właściwe, a przede wszystkim rzetelne podejście do identyfikacji mechanizmów degradacji oraz oceny podatności komponentów urządzeń na te mechanizmy jest fundamentem do zarządzania integralnością mechaniczną wyposażenia produkcyjnego, a tym samym zmniejszenia prawdopodobieństwa wystąpienia nieszczelności lub poważnej awarii przemysłowej. Wyznaczone w tym procesie szybkość korozji oraz podatność dla mechanizmów powodujących pęknięcia lub zmiany strukturalne materiałów konstrukcyjnych stanowią dane wejściowe do analiz niezawodności konstrukcji ciśnieniowych, w tym RBI. Pozwalają na dobór właściwych metod inspekcyjnych ukierunkowanych na poszukiwanie określonych w analizie mechanizmów degradacji typów uszkodzeń w zidentyfikowanych obszarach narażenia w urządzeniach.

Bezpośrednim wynikiem procesu identyfikacji mechanizmów degradacji jest określenie tzw. kluczowych czynników aktywności mechanizmów degradacji, których monitorowanie w toku eksploatacji urządzenia pozwala na identyfikację zmian i podejmowanie odpowiednich proaktywnych działań korygujących, o ile są możliwe.

W przypadku wspomnianego wcześniej mechanizmu naprężeniowego pęknięcia kaustycznego takimi czynnikami będą: temperatura, stężenie NaOH, rodzaj materiału konstrukcyjnego oraz to, czy został on poddany obróbce cieplnej. Będzie to również informacja o ogrzewaniu elementu lub jego przeparuwaniu w procesie przygotowania do napowietrzenia. Każdy z tych czynników może niezależnie wpłynąć na aktywację mechanizmu lub zmianę podatności elementu, np. poprzez dodanie ogrzewania w procesie modernizacji lub zmianę temperatur roboczych.

Jak widać istnieje szereg korzyści płynących z wnikliwej analizy mechanizmów degradacji nie tylko w przypadku prowadzenia tego procesu na potrzeby procesu RBI, ale również dla każdego urządzenia, którego trwałość zależy od warunków jego eksploatacji.

Literatura:

1. API RP 581 Risk-Based Inspection Methodology, THIRD EDITION, APRIL 2016, ADDENDUM 2, OCTOBER 2020
2. WUDT-RBI-2022 Planowanie inspekcji urządzeń ciśnieniowych w oparciu o analizę ryzyka RBI
3. <https://www.udt.gov.pl/ekspertyzy-techniczne/analiza-zagrozen-i-oceny-ryzyka>
4. API RP 571 Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry ANSI/API RECOMMENDED PRACTICE 571 THIRD EDITION, MARCH 2020
5. NACE SP0403-2015 Avoiding Caustic Stress Corrosion Cracking of Refinery Equipment and Piping, NACE International 1440 South Creek Drive Houston, Texas 77084-4906 ISBN:1-57590-179-X
6. API 510 Pressure Vessel Inspection Code: In-service Inspection, Rating, Repair, and Alteration 10th ed., May 2014
7. API 570 Piping Inspection Code: In-service Inspection, Rating, Repair, and Alteration of Piping Systems, 4th ed., February 2016

KONSULTACJA MERYTORYCZNA:

DR INŻ. MACIEJ SZWED

Kierownik Wydziału Badań Materiałowych i Ekspertyz
Centralne Laboratorium Dozoru Technicznego

DR INŻ. KRZYSZTOF SZYMLEK

Ekspert Urządzeń Ciśnieniowych
Oddział w Gdańsku
Urząd Dozoru Technicznego