

THE APPLICATION OF SOME METHODS FOR MATERIALS TESTING WITH AND WITHOUT DESTRUCTION

Vlatko Marušić, Amela Porobić, Ivo Đurić, Ilija Džepina, Ivan Opačak

Keywords: power plants, damage, test methods

Abstract:

This paper presents some characteristic examples of damage the parts of power plants. The causes of damage from smoke and water side were analyzed. Test methods with and without destruction were applied. On the example of new elements before installation, the importance of applying non-destructive methods was indicated, by taking the imprint of the structure by “replica” method, with measuring the hardness and wall thickness. It was concluded that selecting of “benchmarks” on which the condition of the embedded materials will be monitored, can significantly contribute to improving the efficiency of the power plant and the speed of problem solving.

1. UVOD

Visoke radne temperature, tlakovi i često korozivni medij parametri su koji u kotlovima, izmjenjivačima topline i drugim elementima energetskih i procesnih postrojenja (ne samo) u uvjetima dugotrajne uporabe, mogu izazvati promjene koje smanjuju pouzdanost rada. U cilju utvrđivanja uzroka lošeg funkcioniranja opreme prikupljeni su i analizirani rezultati dugogodišnjih laboratorijskih ispitivanja materijala i pojava havarije, a oblici pojedinih oštećenja su detaljnije razmatrani. Na novim dijelovima isparivača kotla odabrana su karakteristična mjesta koja će poslužiti kao kontrolna. Ti tzv. “reperi” trebaju pomoći u praćenju promjena u i na materijalu tijekom (dugogodišnje) uporabe.

2. PROBLEMI U PRISTUPU UTVRĐIVANJA OBЛИKA HAVARIJE I UZROKA OŠTEĆENJA

Postojanje brojne ekipe koja se bavi održavanjem posljedica je dijelom potrebe za postizavanjem ulazno-izlaznih parametara, ali i neminovnih promjena na ugrađenim materijalima - (posebno) u opterećenim dijelovima konstrukcija kao posljedica dugotrajne eksploracije pri visokim temperaturama, tlakovima i naprezanjima.

Ovlašteni Laboratorij, u pravilu tek kad dođe do havarije, bude angažiran da utvrdi uzroke i obim oštećenja te eventualno predloži način sanacije. To je naša stvarnost i dugogodišnja praksa: u

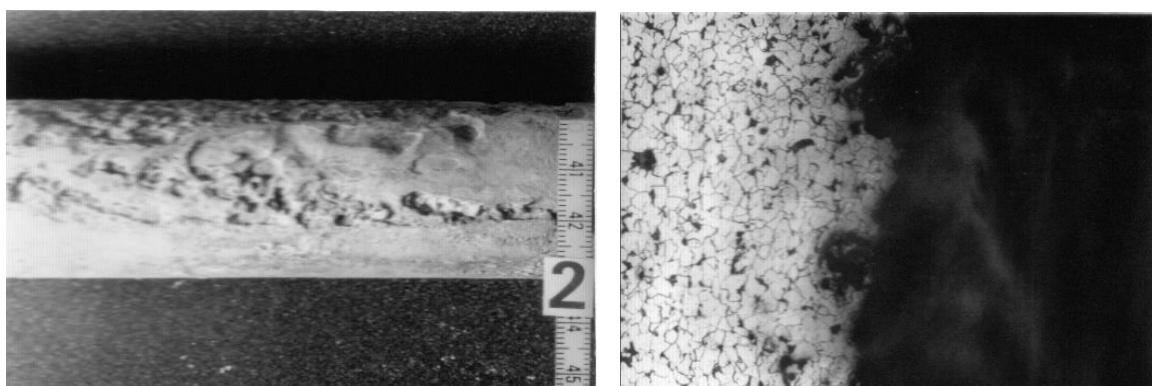
završnom izvještaju predložene mjere, opet uz pravdanje „hitnošću“ u najmanju ruku ne rezultiraju povratnom informacijom o prihvaćanju predloženih mjera, načinu sanacije i kontroli provedenih zahvata, pa se uporaba nastavlja do sljedeće havarije. Elementi energetskih postrojenja uglavnom su u domeni sektora održavanja koja je u pravilu tek segment u okviru procesa (proizvodnje). Taj proces ima za cilj gotovi proizvod pri čemu je sve „pod kontrolom“ dok se proces odvija. Veličina problema, u pravilu, do izražaja dolazi tek kad dođe do neplaniranog zastoja. U međuvremenu je, i uz uočavanje odstupanja, pod zahtjevom hitnosti (jer „proizvodnja ne smije stati“) uporaba postrojenja i dalje tekla. Karakteristike materijala, dijelova i energetskih postrojenja, te njihovo ponašanje u uporabi olakšani su ako su poznati:

- polazno stanje: osnovni materijal, dimenzije, sastav i deklarirana mehanička svojstva, te tehnologija ugradnje,
- uvjeti i propisani parametri uporabe te pogotovo njihovo praćenje do uočavanja problema.

3. PRIMJERI OŠTEĆENJA

3.1 Oštećenja s dimne strane

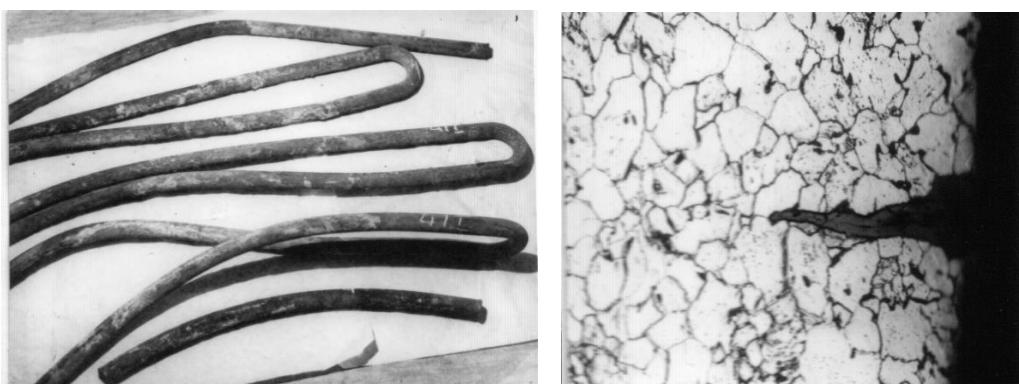
Prvi je primjer uočen na cijevima konvektivnog snopa izrađenog od čelika St 35.8/I (Č1214/I) vrelovodnog kotla loženog mrkim ugljenom. Koroziski proces se odvijao u dimnim plinovima s vrlo visokim udjelom sumpornih spojeva (46,73 % SO₃ u talogu) u području gdje su zbog pada brzine plinova i taloženja čestica pepela nastajale klice koje su pospešile kondenzaciju relativno hladnih plinova uz stijenknu cijevi (prema projektu temperatura vode se kreće od ulaznih 110 °C do izlaznih 140 °C). Ovdje su nataлоžene čestice pospešivale postizavanje rosišta zajedno s nižim brzinama i tlakovima na suprotnoj strani od naleta dimnih plinova, slika 1. Zaključeno je da temperatura vode na ulazu u konvektivni snop, za ugljen s ovako visokim udjelom S, ne bi smjela biti niža od 120 °C. Sličan problem goriva uočen je i na kutnocijevnom kotlu kapaciteta 6/8 t/h zasićene pare, loženog ugljenom, ali na cijevima predisparivača, čelik St 35.8/I (Č1214/I). Koroziska su oštećenja nastupila u uvjetima djelovanja visokotemperaturne korozije, u prisustvu kisika, koja je poslužila za nastajanje inicijalnih oštećenja.



Slika 1. Karakteristični primjeri korozijskih oštećenja uslijed djelovanja sumpornih spojeva na vanjsku (dimnu) stranu cijevi, povećanje 100:1, nagrivanje 3 % nital
a) makro izgled oštećenih cijevi;
b) mikro izgled oštećenja uslijed niskotemperaturne korozije

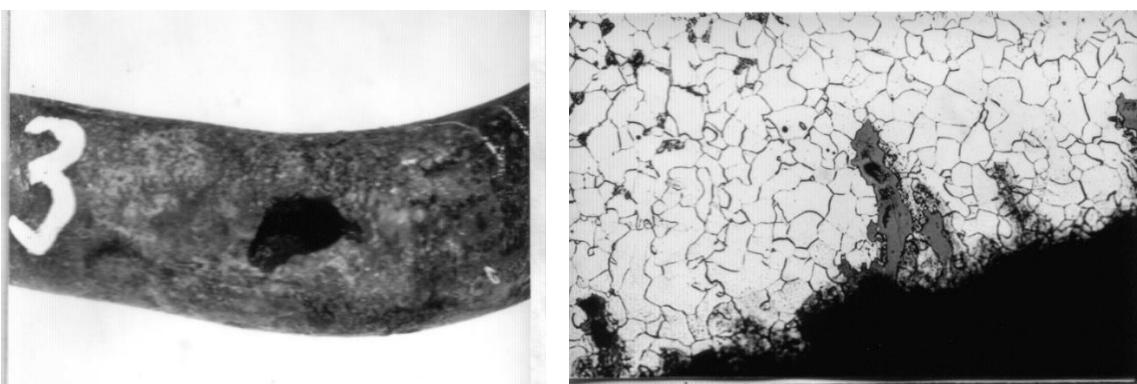
Ovdje je detaljnom analizom mikrostrukture poprečnog presjeka cijevi, rasporeda oštećenja (najintenzivnija su na mjestu zavješenja cijevi) i analizi taloga (udjel SO_3 34 %), zaključeno da su cijevi oštećene kombiniranim djelovanjem:

- visokotemperaturnom korozijom u prisustvu kisika koja je dovela do nastajanja inicijalnih oštećenja,
- niskotemperaturnom korozijom u vanpogonskim uvjetima uslijed komponente SO_3 iz dimnih plinova što je omogućilo daljnje propagiranje oštećenja – pukotina,
- preopterećenjem kotla, što je rezultiralo pogrubljenjem zrna, raspadom perlita i pojmom duplih granica zrna, te u konačnici (makro) savijanjem cijevi, slika 2.a, pa se može zaključiti da su prskotine nastupile pod naprezanjem, slika 2.b.



Slika 2. Oštećenja cijevi uslijed korozije pod naprezanjem
a) makro izgled savijenih-puknutih cijevi; b) mikro izgled oštećenja, povećanje 200:1, nagrivanje 3 % nital

Osim kod krutog goriva, problemi s korozijom pojavljuju se i kod primjene tečnog goriva. Karakterističan primjer je jedan strmocijevni kotao kapaciteta 36/45 t/h pregrijane pare na kojemu su za manje od godinu dana eksploatacije uočena oštećenja, prvo na cijevima pregrijača u području lukova, nešto kasnije na komorama konvektivnog snopa, pa potom i na ekranim. Kako su se prva oštećenja pojavila u području lukova pregrijača, sumnjalo se na utjecaj kvalitete materijala cijevi i tehnologije savijanja cijevnih lukova (osnovni materijal čelici 16 Mo 3 i 13 CrMo 4-5). Provedene analize taloga s vanjske (dimne) strane cijevi, nakupljenog samo u smjeru nastrujavanja dimnih plinova i na suprotnoj strani izmjerene debljine 2-3 mm (dok ih na bočnim stranama nije bilo) pokazale su visoke udjele Na_2O (26 %), SO_3 (25 \div 28 %) i V_2O_5 (11 %) te NiO (8 \div 12 %). Utvrđeno je da je talog dosta niskog tališta, 720 °C što je posljedica prisustva V_2O_5 i oksida alkalnih metala (Na_2O), te dosta kiseo (pH 3,5). Nastala korozionska oštećenja posljedica su kako korozije u uvjetima selektivne kondenzacije oksida vanadija (tzv. „vanadijska korozija“) tijekom redovitog pogona kotla, tako i niskotemperaturne korozije u prisustvu sumpora u tijeku zastoja u radu. Do zaključka u zastojima (vjerojatno izazvanih poremećajima u procesu) došlo se tek detaljnim pregledavanjem mikrostrukture poprečnog presjeka cijevi pri čemu je uočeno razugljičenje stijenke cijevi, prisustvo interkristalnih mikropukotina kao i pojave karbidne mreže, slike 3.a i 3.b.

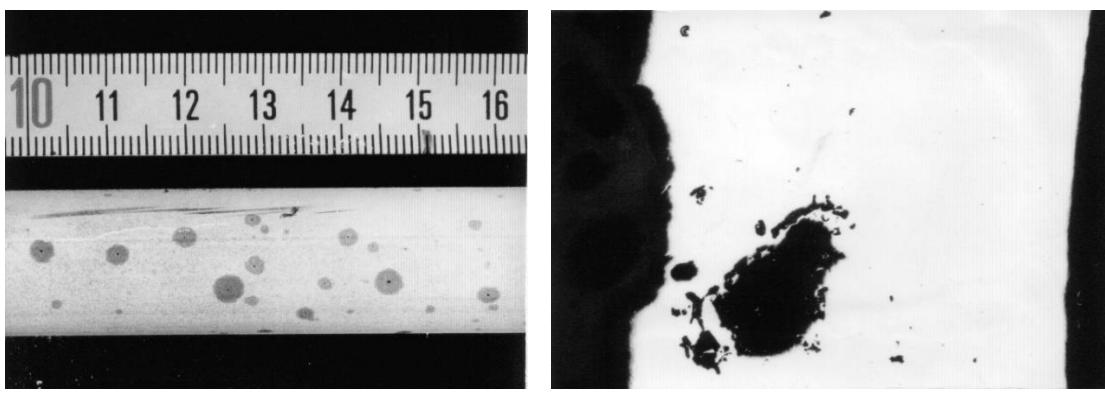


Slika 3. Primjer oštećenja dimne strane cijevi uslijed djelovanja „vanadijske“ korozije
a) makro izgled oštećene cijevi; b) mikro, povećanje 200:1, nagrizanje 3 % nital

Osim „crnih“, korozijom znaju biti oštećene i cijevi izrađene od nehrđajućeg materijala. Karakterističan je primjer oštećenja cijevi vakuum izmjenjivača, deklariranih dimenzija 19,05x1,65 mm, kemijskom analizom potvrđene deklarirane kvalitete A249 TP304 (19 % Cr i 9,5 % N). U taj vakuum izmjenjivač 914x4880 mm plašta izrađenog od čelika P265 GH (Č1204) ugrađene su 1182 cijevi, kroz koje struje heksanske pare (otrovne i eksplozivne).

Primjena nepripremljene sirove vode kao rashladnog medija (struji oko cijevi) vremenom je rezultirala slabijom izmjenom topline, pa je korisnik angažirao ovlaštenu ustanovu za kemijsko čišćenje. Kako prvo čišćenje rastvorom NaOH nije bitno popravilo stanje, u drugom je slučaju NaOH

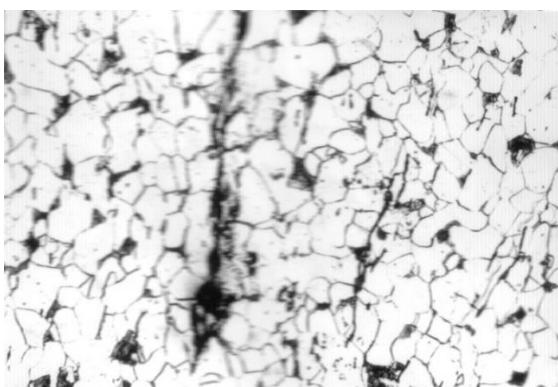
dodan određeni udjel HCl. Izmjena toplina se potom normalizirala, ali je nakon kraćeg perioda eksploatacije uočena pojava vode u kondenzatu heksana. Čepovanjem oštećenih cijevi udjel vode u kondenzatu se smanjivao, da bi nakon kraćeg perioda opet rastao, sve dok nije čepovano 150 cijevi, pa je “konačno” zatražena defektaža. Analizom taloga debljine 2-3 mm s (vanske) vodene strane cijevi potvrđeno je odsustvo pripreme vode (7% SiO; 17,5 % Al₂O₃; 16,5 % CaO itd.). Analiza makro rasporeda oštećenja, slika 4.a, i metalografskih pretraga, slika 4.b, te primjenjenog sredstva za čišćenje ukazuje na to da je do oštećenja cijevi došlo uslijed djelovanja HCl tijekom i nakon čišćenja. Točkasta oštećenja, vidljiva na makro snimku, uočena su još tijekom endoskopske kontrole ugrađenih cijevi (s unutarnje strane cijevi).



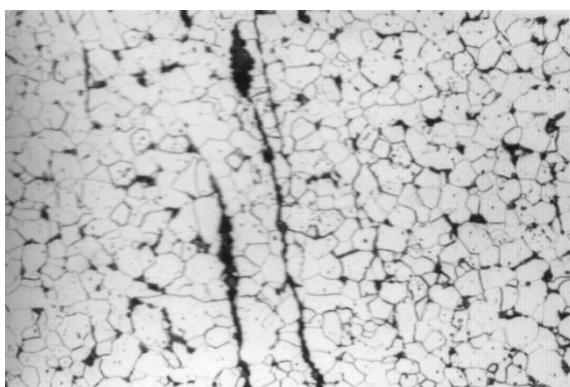
Slika 4. Karakteristični primjeri oštećenja nehrđajućih cijevi
a) makro izgled oštećene cijevi s vodene strane;
b) mikro izgled, poprečni presjek, povećanje 32:1

3.2 Oštećenja s vodene strane

Prvi primjer je karakterističan za Steamblock kotlove. Ispitivane su cijevi II promjaje kod kojih je pri krajevima (blizu uvaljivanja u cijevnu stijenu) došlo do propuštanja cijevi 57x3,2 mm izrađenih od čelika St 35.8/II (Č1214/II). Usmjerenost i utvrđena mala širina prskotina ukazuju na to da se uzrok havarije nalazi u koroziji uslijed zamora, slika 5.a. Drugi je primjer klasičnog odsustva pravilnog tretiranja vode. Analizom uzetog taloga utvrđeno je prisustvo uglavnog soli (SiO₂, CaO, MgO i Al₂O₃) koje uzrokuju povećanu tvrdoću vode. Međukristalne pukotine, slika 5.b, ukazuju na to da su cijevi oštećene uslijed djelovanja mehanizma “kaustične” krhkosti.



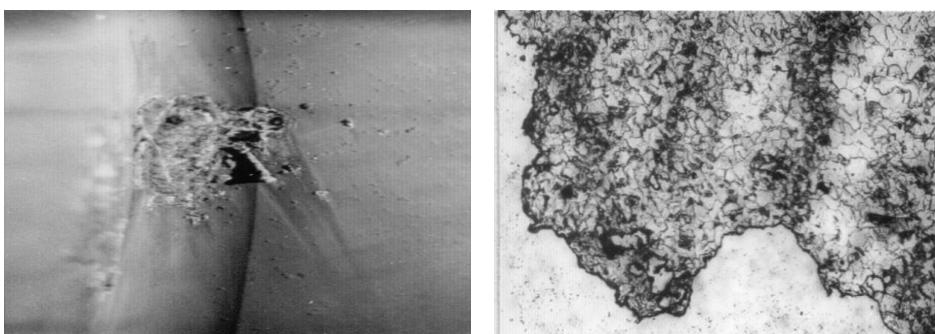
a)



b)

Slika 5. Karakteristični primjeri oštećenja Steamblock kotlova
a) korozija uslijed zamora, povećanje 200:1, nagrizanje 3 % nital;
b) korozija uslijed „kaustične“ krhkosti, povećanje 200:1, nagrizanje 3 % nital

Na slici 6 prikazan je primjer oštećenja plamenica, ali i cijevnih stijena, pa i cijevi II promaje uočen na primjeru 3 Steamblock kotla (paralelno vezana) svaki kapaciteta 25 t/h pare loženih zemnim plinom. Potrošnja pare u toj tvornici zahtjevala je stalni rad dvaju kotlova dok je jedan, zbog specifičnosti proizvodnog programa tek povremeno radio, odnosno služio je kao rezerva (sva su tri kotla napajana iz istog napojnog rezervoara uz zajedničku pripremu vode, ali su se periodički „izmjerenjivala“ u stanju „pogon-rezerva“). Kotao koji je ostajao u rezervi konzerviran je u periodu dužeg vanpogonskog stajanja (ali ne i kraćeg). Kod sva tri kotla je uočeno prisustvo korozijских oštećenja plamenica (ali i ZCS, PCS i nešto manje oku dostupnih dimnih cijevi) uz oformljivanje karakteristične sige, slika 6.a. Metalografske pretrage uzetih otisaka (replike) materijala plamenica ukazuje na dosta ujednačenu homogenu sitnozrnatu feritno-perlitnu strukturu uz lokalno izraženija korozijksa oštećenja duž granica zrna, slika 6.b. Nakon kemijske i rendgenske analize korozijskih produkata, uz praćenje rasporeda i oblika oštećenja, dalo se zaključiti da se proces korozije javlja u uvjetima relativno niske pH-vrijednosti kotlovske vode uz prisustvo O_2 i CO_2 , a dalje je napredovao uz povišeni udjel sulfita $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 , $7H_2O$. Sige su najvjerojatnije nastajale u periodu vanpogonskog stajanja kotla uz provedbu neadekvatne konzervacije – nasuprot dotoka vode i/ili doziranja kemikalija, u području viših temperatura kada je omogućena manja topivost plinova i brža reakcija. Izraziti primjeri korozijskih oštećenja „na granici faza“ uočavaju se kod izmjenjivača topline. Karakteristična su dva primjera iz prehrambene industrije. Primjer koji pokazuje utjecaj granice kapljevite i parne faze uočen je na vertikalnom izmjenjivaču s duplim plaštom, unutarnjeg promjera 2500 mm ukupne visine 4500 mm, pri čemu su se izrazita korozijksa oštećenja kretala od kote 600 do kote 700 od podnice. Postojanje „vijenca“ koroziskog oštećenja visine 100 mm, između unutarnjeg i vanjskog plašta, utvrđeno je ultrazvučnom kontrolom debljine stijenke.



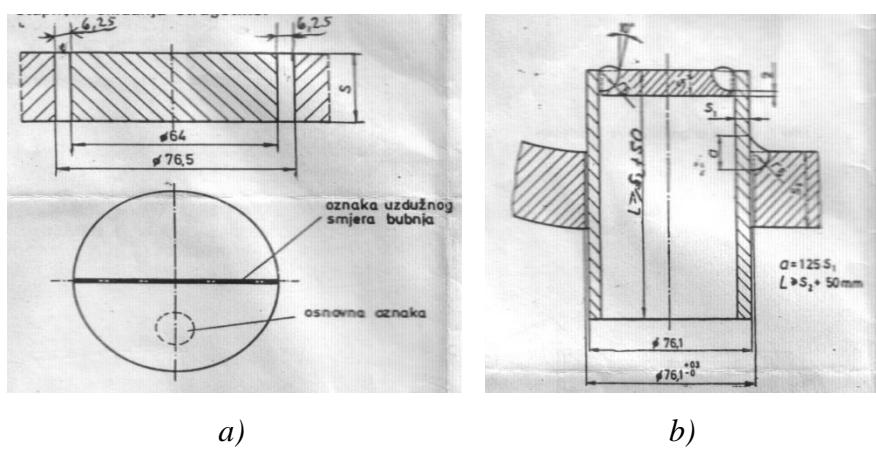
*Slika 6. Karakteristična oštećenja Steamblock kotlova uslijed nepravilnog konzerviranja
a) „siga” na mjestu koroziskog oštećenja; b) korozija duž granice zrna, povećanje 100:1,
nagrizzanje 2 % pikral*

Izgled oštećenja prikazan je na slici 7.a snimljenoj nakon izrezivanja dijela plašta postupkom “čepovanja” u području granice “vijenca”. Slična su oštećenja utvrđena i kod horizontalnih isparivača (sušara), dužine 5000 mm (dupli plašt: između unutarnjeg i vanjskog struji para, a unutra je pužnicom transportiran kruti medij s relativno visokim udjelom rastvorenog benzina). Kontrolom debljine stijenke unutarnjeg plašta (1200 mm) utvrđeno je drastično stanjenje gotovo cijelom dužinom sušara, na rastojanju od donje izvodnice po 350 mm na svaku stranu. Propuštanje stijenke rezultiralo bi isparavanjem izuzetno eksplozivnih benzinskih para koje bi, osim što su otrovne, uz pojavu i najmanje iskre mogle dovesti do eksplozije, čija bi se razornost odrazila ne samo na tvornicu, nego i na dobar dio grada u kojemu je postrojenje instalirano. U oba ova primjera kontrola debljine stijenke izvršena je ultrazvučnim aparatom, ali je provjera rezultata, zbog veličine sanacijskog zahvata, na inzistiranje korisnika opreme, izvršena i tzv. “čepovanjem”. Uzorkovanje materijala unutarnjeg plašta izvršeno je odgovarajućim alatom, postupkom skidanja strugotine uz odvođenje topline kako to propisuje standard za ispitivanje materijala kotlovnih bubenjeva u eksploataciji [1]. Na slici 7.b prikazan je položaj alata pri izrezivanju uzorka iz unutarnjeg plašta sušare.



*Slika 7. Uzorkovanje materijala plašta „čepovanjem“
a) izgled oštećenja nakon izrezivanja dijela plašta; b) položaj alata pri izrezivanju uzorka*

Skica izgleda uzorka i označivanja prikazana je na slici 8.a, dok je slijepi priključak pripremljen za zavarivanje prikazan na slici 8.b. Ovakav postupak uzimanja uzorka (pogotovo kod kotlovskeih bubenjeva), osim što omogućava provjeru svojstava osnovnog materijala (vlačna čvrstoća, radnja loma, mikrostruktura, tvrdoća HV10, kemijski sastav i zavarivost), ujedno pruža mogućnost jednostavne sanacije (odnosno nastavak rada postrojenja vrlo brzo nakon uzorkovanja) zavarivanjem slijepog priključka (izrađuje se od atestirane cijevi $76,1 \text{ mm}$ dužine = debljina plašta + 50 mm; i podnice debljine izračunate prema navedenom standardu).



Slika 8. Izgled uzorka i označavanje te dimenzije slijepog priključka

a) skica izgleda uzorka i njegovo označavanje; b) slijepi priključak pripremljen za zavarivanje

3.3 Primjena metoda bez razaranja na komorama isparivača kotla prije ugradnje

Svi dijelovi kotla su izloženi djelovanju povišene temperature, tlakova i medija. Kao karakterističan primjer odabrane su komore isparivača, zbog tehnologije izrade i uvjeta rada naročito opterećene. Na novim dijelovima isparivača kotla odabrana su karakteristična mjesta koja će poslužiti kao kontrolna. Ti tzv. "reperi" trebaju pomoći u praćenju promjena u i na materijalu tijekom (dugogodišnje) uporabe. S obzirom na specifičnosti tehnologije izrade, nakon zavarivanja svih priključaka primjenjene su sljedeće metode bez razaranja:

- kontrola kemijskog sastava materijala prijenosnim spektrometrijskim analizatorom,
- uzimanja otiska strukture („replike“) [2],
- dimenzionalna kontrola prijenosnim ultrazvučnim uređajem, i
- površinska tvrdoća, umjerenim prijenosnim tvrdomjerom [3].

Strukture na otisku se provjeravaju i potom snimaju na svjetlosnom mikroskopu. Ultrazvučni mjerač debljine stijenke se kalibrira na odabranom etalonu prema deklariranim debljinama stijenke komore. Tvrdomjer se prije mjerjenja kontrolira na odgovarajućim umjerenim etalonima.



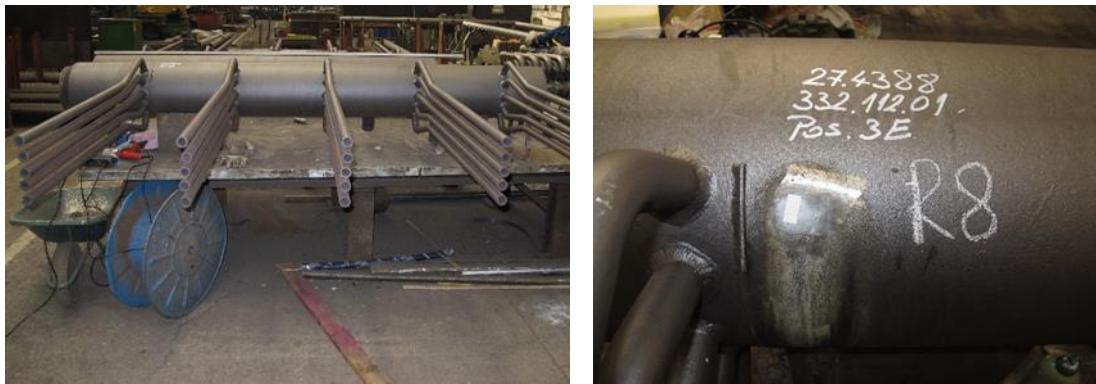
Slika 9. Uredaj za ispitivanje kemijskog sastava materijala

Fotografijom na slici 9 prikazan je spektrometrijski analizator na kojem je provedeno ispitivanje kemijskog sastava materijala korištenog u radu. Deklarirani i ispitani kemijski sastav prikazan je u tablici 1. Utvrđeno je da se radi o čeliku 13 CrMo 4-5.

Tablica 1. Kemijski sastav čelika 13 CrMo 4-5

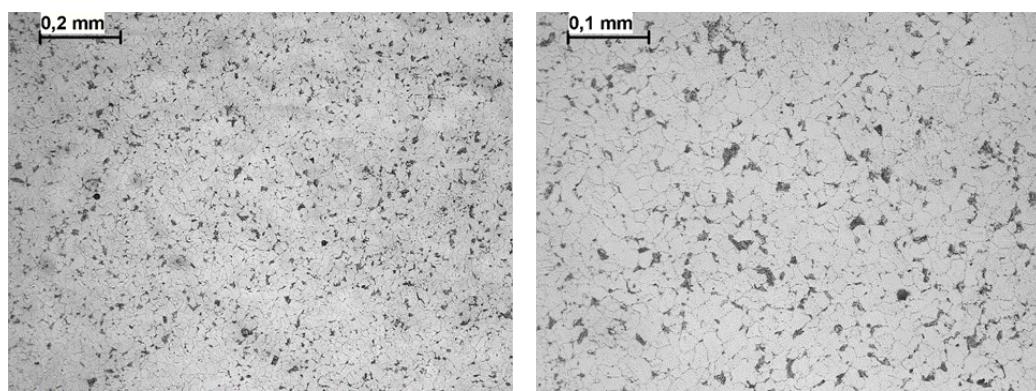
Kemijski sastav, %									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	Cu
Deklarirani [4]	0,08 ÷ 0,18	max. 0,35	0,4 ÷ 1	max. 0,025	max. 0,01	0,7 ÷ 1,15	0,4 ÷ 0,6	max. 0,012	max. 0,3
Ispitani	0,15	0,31	0,84	0,023	0,008	0,92	0,47	0,010	0,23

Karakterističnim fotografijama prikazane su komore odabranog isprivača i mjesto s kojega je uzet otisak strukture, slike 10.a i 10.b.



*Slika 10. Komora isparivača i mjesto uzimanja otiska strukture („reper”)
a) makro snimak komora isparivača; b) makro snimak mesta uzimanja metalografske replike*

Fotografijama na slici 11.a i 11.b prikazane su karakteristične mikrostrukture uz različita povećanja.



a) b)

Slika 11. Karakteristične mikrostrukture komora isparivača
a) povećanje 100:1; b) povećanje 200:1

Na slici 12.a prikazan je prijenosni ultrazvučni uređaj za mjerjenje debljine materijala, a na slici 12.b prijenosni tvrdomjer za mjerjenje tvrdoće materijala.



a) b)

Slika 12. Prijenosni uređaji za mjerjenje debljine stijenke i tvrdoće materijala
a) uređaj za mjerjenje debljine stijenke; b) uređaj za mjerjenje tvrdoće

U tablici 2 prikazani su rezultati mjerena debljina stijenke i tvrdoća HV10.

Tablica 1. Rezultati izmjerene debljine stijenke i tvrdoća na mjestu „repera“

R. b.	Debljina stijenke, mm	Tvrdoća, HV10
1.	24,4	139
2.	24,8	133
3.	24,6	126
Srednja vrijednost: $\approx 24,6$		Srednja vrijednost: ≈ 133

4. ZAKLJUČAK

Prihvaćajući postojeće stanje i uobzirujući dužinu eksploatacije objekata, pri čemu je kod većine projektirani vijek istekao ili je pri kraju, moguće je korisnicima opreme preporučiti sljedeće:

- čuvanje dokumentacije o ugrađenim materijalima, primjenjenim postupcima i uputama za rukovanje,
- kad god je to moguće, inzistirati na ugradnji „repera“ na kojima bi se (bez utjecaja na nastavak redovite uporabe opreme-postrojenja) pratilo stanje ugrađenih materijala (na nekim od, u ovom radu analiziranih objekata reperi su ugrađeni tijekom sanacijskog zahvata te je prikupljanje podataka – analiza u tijeku),
- redovito praćenje uvjeta uporabe s opisima uzroka zastoja i, ako je moguće, podacima o uočenim odstupanjima od tehničkom dokumentacijom propisanih parametara,
- ako je već došlo do oštećenja (havarije) tražiti od ovlaštenog Laboratorija ne samo da definira uzroke nego i da predloži obim sanacije te način uporabe kojim bi se slična oštećenja u nastavku eksploatacije izbjegla.

U procesnoj industriji, gdje indirektni troškovi (npr. zbog zastoja) često višestruko nadmašuju direktnе (izrada novih dijelova i rad pri zamjeni) do posebnog izražaja dolazi pristup koji će pomoći podizanju efikasnosti i brzine rješavanja problema (od uočavanja do puštanja u ponovni pogon).

5. LITERATURA

- [1] HRN M.E2.052/90: *Standard za ispitivanje materijala kotlovnih bubenjeva u eksploataciji.*
- [2] BAS ISO 3057:1998: *Ispitivanja bez razaranja - Metoda ispitivanja površine pomoću metalografskih replika.*
- [3] ASTM A1038-17: *Standard Test Method for Portable Hardness Testing by the Ultrasonic Contact Impedance Method.*
- [4] EN 10028-2-2003: *European Steel and Alloy Grades/Numbers – SteelNumber.*