

INTEGRITET KOTLOVA IZLOŽENIH VODONIČNOM OŠTEĆENJU INTERGRITY OF BOILERS EXPOSED TO HYDROGEN DAMAGE

Originalni naučni rad / Original scientific paper

UDK /UDC: 620.193: 621.1

Rad primljen / Paper received:

Adresa autora / Author's address:

¹ Mašinski fakultet Univerziteta u Beogradu,

mdjukic@mas.bg.ac.yu

² Tehnički fakultet u Čačku Univerziteta u Kragujevcu

Ključne reči

- komponente termoenergetskog postrojenja
- kotlovska postrojenja
- isparivačke cevi
- vodonična oštećenja
- korektivno-preventivne mere

Izvod

Vodonična oštećenja metala, kao opšti pojam, podrazumevaju mehanička oštećenja, degradaciju mehaničkih svojstava i mikrostrukturne promene izazvane prisustvom i efektima vodonika u metalu, najčešće uz istovremeno dejstvo zaostalih i/ili eksploatacionih zateznih napona. Nezavisno od izvora vodonika, vodonična koroziona oštećenja kotlovskih cevi, učestalo se javljaju čak i kod termoenergetskih postrojenja najrazvijenijih zemalja. Na osnovu rezultata eksperimentalnih ispitivanja uzoraka isparivačkih cevi termoelektrane, koje su tokom eksploatacije pretrpele vodonična oštećenja kao i teorijskih saznanja, u ovom radu je izvršeno multidisciplinarno sagledavanje mogućih mehanizama interakcije metala sa vodikom i to sa aspekta uslova za nukleaciju oštećenja i poremećaja u hidrodinamici radnog fluida.

UVOD

Vodonična korozija je jedan od osnovnih vidova korozijskog razaranja cevnih sistema kotlova termoenergetskih postrojenja. Mehanizmi oštećenja vodoničnom korozijom su vodoničnu krtost, razugljeničenje površinskog sloja i vodonični atak, a mogu delovati pojedinačno i kombinovano /1/. Vodonična korozija se javlja kod parnih kotlova radnog pritiska iznad 6 MPa, uglavnom na isparivačkim cevima, a ređe i na pregrejačkim cevima. Iako su mehanizmi ovih oštećenja poznatim, u mnogim elektroprivredama se vodonična korozija često javlja.

VODONIK

Vodonik se obično nalazi u molekularnom obliku. Pri jonizaciji atom vodonika može da primi elektron prelazeći u jon H^+ , odnosno da otpusti elektron, prelazeći u jon H^- .

Vodonik prodire u metal kada je koncentracija disosovanog vodonika u spoljnoj sredini uz površinu metala veća od ravnotežne koncentracije vodonika rastvorenog u kristalnoj rešetki metala. Kroz kristalnu rešetku može da difunduje samo atomarni (nascentni) ili jonizovani vodonik, što znači da molekularni vodonik mora prethodno da disosuje.

U idealnoj kristalnoj rešetki metala vodonik se rastvara formirajući intersticijske čvrste rastvore. Kako je polupreč-

Keywords

- power plant components
- boiler installation
- water wall tubes
- hydrogen damage
- corrective and preventive measures

Abstract

Hydrogen damage of metal as a general concept implies mechanical damage, degradation of mechanical properties and microstructural changes caused by the presence and effects of hydrogen in the metal, mostly accompanied by simultaneous action of residual and/or exploitation tensile stresses. Independent of the hydrogen source, the hydrogen corrosion damages in boiler tubes occur frequently even in power plant installations of the most developed countries. Based on experimental results of tested water wall tube samples that sustained hydrogen damage in exploitation, and based on theoretical knowledge, a multidisciplinary survey is given on possible interacting mechanisms of metal and hydrogen from a point of view of prerequisites for damage nucleations and perturbations in hydrodynamics of the operating fluid.

nik atoma vodonika mali (0,028 nm) on se lako smešta u intersticijske rupe kristalne rešetke.

Vodonik se u metalu razlikuje od njegovih pojava oblika u gasovitom stanju, gde se može nalaziti u vidu jona H^+ , H^- , atoma H i molekula H_2 , /2/. U metalu se vodonik nalazi u pobuđenom stanju, što i uslovljava njegovu reakciju na promenu temperature i naponsko stanje metala i na različite legure. Vodonik u metalu je slobodan ili hemijski vezan, a prema sklonosti ka difuziji u obliku, /2/:

1. negativnih jona H^- , koji su rastvoreni u kristalnoj rešetki metala (sklonost ka difuziji je najveća);
2. pozitivnih jona H^+ , rastvorenih u kristalnoj rešetki metala, pri čemu se formiraju intersticijski čvrsti rastvori;
3. atomarnom, atomi vodonika su smešteni u tačkastim i linijskim greškama kristalne rešetke i u prazninama kada ne postoje uslovi za njegovu molarizaciju;
4. atomarnom ili molekularnom, smešten na nehomogenostima strukture (granice zrna, međufazne granice);
5. molekularnom, molekuli vodonika su blokirani u prostornim greškama i greškama mikrostrukture (nakupine, uključci, mikropore, mikroprrsline);
6. hemijskih jedinjenja sa metalima, čineći hidride različite termičke postojanosti;
7. hemijskih jedinjenja sa nemetalima koji nisu samostalna čvrsta faza, već višeatomni gasovi CH_4 , H_2S , PH_3 ;

8. hemijskih jedinjenja sa solima, koje čine u metalu samostalnu čvrstu fazu (sklonost ka difuziji je najmanja).

OBOGAĆIVANJE METALA VODONIKOM

Obogaćivanje metala vodonikom je složen proces koji se odvija tokom proizvodnje, obrade i montaže metala („unutrašnji“ izvori vodonika), ili tokom njegove eksploatacije („spoljni“ izvori vodonika), sl. 1.

Prekomerna količina vodonika od unutrašnjih izvora spada u grupu tehnoloških grešaka. Vodonik se rastvara u metalu tokom metalurških procesa na visokim temperaturama. Ako je brzina hlađenja metala pri livenju velika, vodonik ne stiže da difunduje iz rastopljenog metala, već se u njemu zadržava. Veliki uticaj ima i vlažna atmosfera, koja je izvor vodonika u procesu topljenja.

Atomarni vodonik može dospeti u metal i tokom tehnoloških procesa, kao što su termička obrada u atmosferi bogatoj vodonikom, plastična obrada, kiselinsko čišćenje, elektroprevlačenje, katodna zaštita, zavarivanje, /4/. Važno je istaći značaj zavarivanja na termoenergetskoj opremi, pri kome može doći do značajnog obogaćivanja metala vodonikom, što se može se svrstati i u grupu tehnoloških i u grupu montažnih grešaka. Izvori vodonika su vlaga, organska jedinjenja na površini metala, vlažna elektroda.

Rastopljeni metal u procesu zavarivanja apsorbuje prisutni vodonik. Tokom hlađenja metal šava se obogaćuje vodonikom, koji lako difunduje u napregnutu zonu uticaja toplote, /2/. Vodonik u zavarenom spoju se izbegava sledećim merama: propisnim skladištenjem elektroda, suvim elektrodama, čišćenjem i odmašćivanjem pre zavarivanja, predgrevanjem i odgovarajućom naknadnom termičkom obradom zavarenog spoja, prema standardima i preporukama.

Spoljni izvori vodonika tokom eksploatacije, atomarnog ili jonizovanog, su /2/:

1. izlaganje metala dejstvu gasovitog molekularnog vodonika, koji se na površini metala razlaže na atomarni vodonik;
2. gasovi ili tečnosti koje sadrže vodoniksulfid (H_2S);
3. korozijski procesi metala u kontaktu sa vodom ili razblaženim vodenim rastvorima;
4. proces zavarivanja;

5. proces termolize – razlaganja u kontaktu sa metalom organskih materija rastvorenih u radnoj tečnosti;

6. katalitičkog razlaganja radnog medijuma (vode ili pare) na nezaštićenim delovima metala.

Faze procesa obogaćivanja kotlovskih cevi vodonikom tokom eksploatacije prikazane su na sl. 2, /3/. Dominantni spoljni izvor vodonika su korozijski procesi u graničnom sloju čelik–agresivni dvofazni fluid koji ključa na površini.

Glavni izvor obogaćivanja metala kotlovskih isparivačkih cevi je proces vodonične korozije, koja se po mehanizmu nastanka može svrstati i u elektrohemijsku i u hemijsku koroziju, sa učešćem nascentnog vodonika.

Hemijski mehanizam vodonične korozije je reakcija vodonika i ugljenika u čeliku, pri čemu nastaje metan, /1–4/.

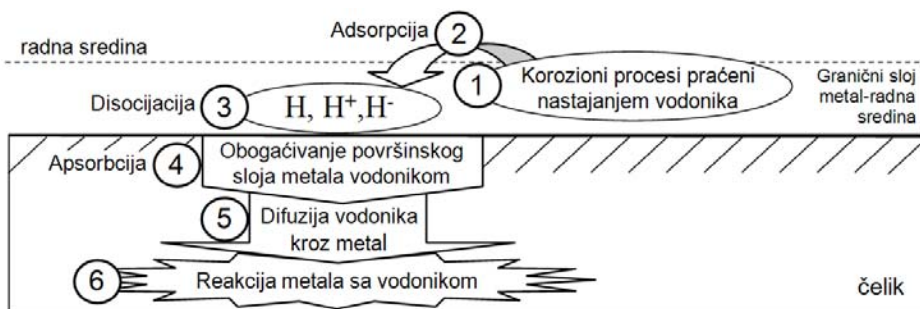
Elektrohemijski mehanizam vodonične korozije, pri niskoj pH vrednosti radnog fluida, podrazumeva jonizaciju atoma železa i proces depolarizacije vodonika pod dejstvom mikrogalvanskog (korozijskog) sprega na graničnoj površini čelik–radni fluid, sl. 3, /1, 4/.

Proces obogaćivanja metala vodonikom još uvek nije dovoljno razjašnjen, i pored obimnih eksperimentalnih istraživanja i objavljenih teorijskih radova. Osnovni problem je nemogućnost tačnog definisanja procesa rastvaranja i difuzije vodonika u realnoj kristalnoj rešetki metala. Eksperimentalna istraživanja sa ciljem utvrđivanja međusobnog dejstva grešaka u kristalnoj rešetki – ponora vodonika sa nascentnim i jonizovanim vodonikom rastvorenim u metalu, pružila su samo okvirne smernice o dejstvu i reakciji sa vodonikom pojedinih tipova ponora vodonika.

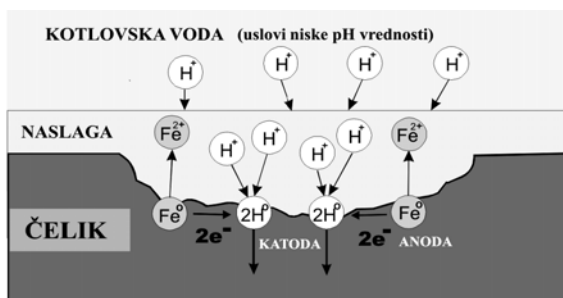
Kako je koncentracija grešaka u kristalnoj rešetki metala velika i kako pri promeni spoljnjih uslova eksploatacije pojedini tipovi vodoničnih ponora, u zavisnosti od energije veze sa atomima vodonika, postaju aktivni ili neaktivni, u uslovima eksploatacije teško je predvideti dinamiku procesa obogaćivanja vodonikom. Pri tom je važan faktor dinamički karakter temperaturnog i naponskog polja u metalu tokom eksploatacije. Zbog ovih uticaja u metalu se vodonik lokalno preraspoređuje, stvarajući oblasti povišene rastvorljivosti u metalu, koje su prezasićene vodonikom. /1–6/.



Slika 1. Najznačajniji izvori obogaćivanja vodonikom metala kotlovskih cevi



Slika 2. Faze procesa obogaćivanja kotlovskih cevi i doboša kotlova vodonikom, /3/



Slika 3. Elektrohemijski korozijski spreg na graničnoj površini čelik–naslaga kod kotlovskih isparivača pri vodoničnoj koroziji u uslovima snižene pH vrednosti kotlovske vode, /1/

MEHANIZMI VODONIČNIH OŠTEĆENJA

Vodonična oštećenja se mogu podeliti na četiri grupe, iako se u literaturi sreću i podele, /2, 4/, koje uključuju i specifične tipove oštećenja, usko vezane za pojedine legure. Prikladna podela vodoničnih oštećenja čelika, /1, 3/ je na vodonične blistere (plikove) i vodoničnu koroziju, u koju se ubraja vodonična krtost, razugljeničenje i vodonični atak.

Vodonični blisteri

Vodonični blisteri se najčešće javljaju kod čelika niske čvrstoće, u tesnoj vezi sa metalurškim faktorima. Ovaj tip oštećenja spada u kategoriju niskotemperaturskih vodoničnih oštećenja i posebno je izražen kada je temperatura metala tokom eksploatacije manja od 150°C. Vodonični blisteri nastaju usled penetracije vodonikovih atoma u metal i njihove rekombinacije do molekularnog vodonika koji se izdvaja po granicama zrna, sl. 4 i 5, /1, 4, 5/. Na temperaturama nižim od 200°C atomi vodonika pokazuju tendenciju ka rekombinaciji pri čemu nastaje molekularni vodonik. Ovaj proces molarizacije vodonika se može odvijati u svim greškama kristalne rešetke sa dimenzijama dovoljnim za smeštanje molekularnog vodonika.



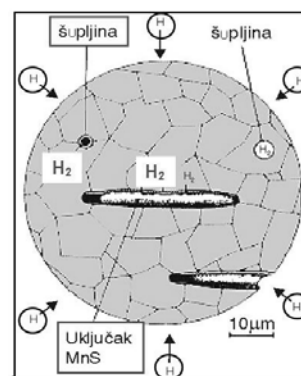
Slika 4. Makro izgled vodoničnog blistera

Parcijalni pritisak tako nastalog molekularnog vodonika u određenom temperaturskom intervalu je nekoliko stotina MPa, sl. 6, /6/. Potencijalno opasna mesta u strukturi čelika su šupljine, mikropore, uključci i sekundarne faze izdvojene po granicama zrna, kao i drugi ponori vodonika.

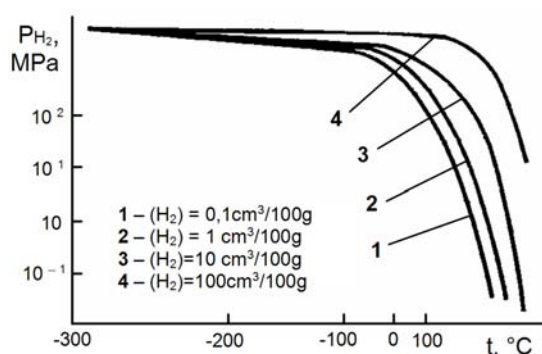
Mehanizam nastajanja vodoničnih blistera prikazan je na sl. 7. Molekul H_2 , nastao molarizacijom vodonika, usled visokog parcijalnog pritiska izaziva pojavu mikropslina po granicama zrna, njihov dalji razvoj i otvaranje prsline na površini. Kao rezultat javlja se plastična deformacija metala na površini u vidu lokalnog plika – blistera.

Hladne interkristalne prsline su karakterističan oblik prsline indukovanih vodonikom, koje se javljaju kod završenih spojeva zbog razdvajanja slojeva metala. Ovo oštećenje je posledica pritiska molekularnog vodonika, nastalog

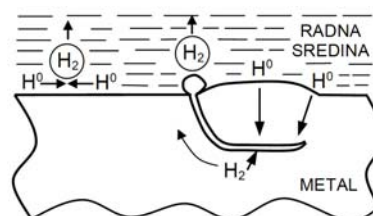
zbog molarizacije vodonika, koji je dospao u zonu uticaja toplote iz vlažne atmosfere pri zavarivanju.



Slika 5. Izdvajanje molekularnog vodonika u pojedinim oblastima mikrostrukture čelika, /1/



Slika 6. Promena parcijalnog pritiska vodonika u mikro porama sa temperaturom čelika, /6/



Slika 7. Mehanizam razvoja i makro izgled vodoničnog blistera, /6/

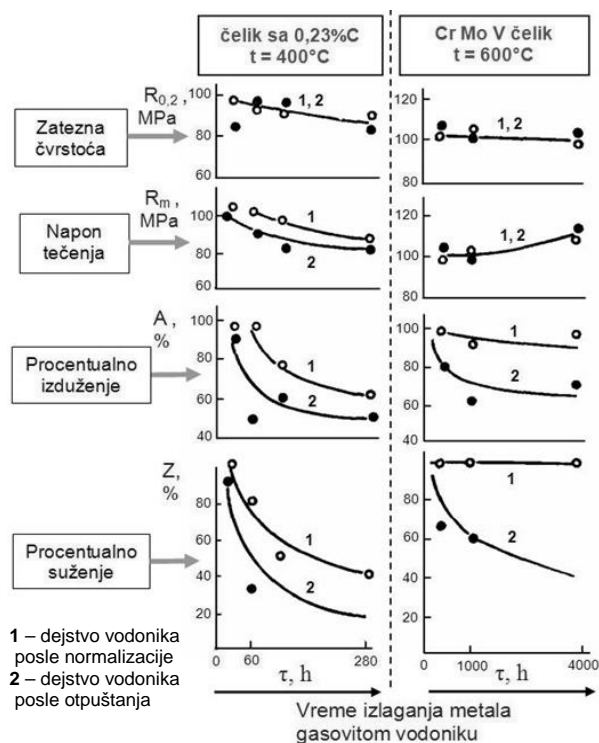
Vodonična krtost

Vodonična krtost je izazvana prodorom atomarnog ili jonizovanog vodonika i njegovom reakcijom sa metalom, uz pad plastičnosti i porast krtosti metala, sl. 8. Proces se odvija u širokom dijapazonu temperatura, ali nije uočen na niskim i visokim temperaturama kod ugljeničnih čelika.

Specifičnosti vodonične krtosti su uslovljene, /3/:

- vrstom izvora vodonika;
- količinom i oblikom vodonika rastvorenog u metalu;
- specifičnostima međusobnog dejstva metala sa vodonikom,
- karakterom, veličinom i raspodelom napona u metalu; i
- vrstom, količinom i raspodelom grešaka u rešetki metala.

Vodonična krtost metala zbog vodonika iz spoljnjih izvora se javlja na povišenim temperaturama (intenzivno na 300°C), dok se zbog unutrašnjih izvora vodonika ne javlja na temperaturama iznad 100°C. Za ovu vrstu vodonične krtosti odgovoran je vodonik u metalu razmešten po rupama kristalne rešetke i smešten po granicama zrna, /2, 6/.



Slika 8. Zavisnost mehaničkih svojstava čelika od vremena dejstva vodonika, /6/

Znatna količina vodonika se u čeliku izdvaja po granicama zrna posebno pod velikim uglom, a takođe i na koherentnim međufaznim granicama koje predstavljaju jake ponore vodonika. Stoga, segregacije sumpora i fosfora, kao i nagomilavanje sulfidnih nemetalnih uključaka po granicama zrna pospešuju vodoničnu krtost, /7/. Izduženi uključci MnS, kao i drugi uključci u čeliku, predstavljaju nepovratne ponore vodonika i stoga izazivaju nepovratnu krtost. Na uključcima se odvija i proces molarizacije vodonika, koji takođe doprinosi sniženju plastičnosti čelika.

Definisanje procesa dejstva metala sa vodonikom, koje uslovljava lokalnu promenu mikrostrukturnih karakteristika i promenu mehaničkih svojstava čelika, zbog pojave različitih tipova vodoničnih oštećenja, je izuzetno složeno, a stepen lokalnog pada plastičnosti zavisi od međudejstava brojnih faktora. Do danas nije razvijen univerzalni model – mehanizam koji uzima u obzir sve oblike nastajanja i razvijanja vodonične krtosti.

Dva eksperimentalno potvrđena mehanizma vodonične krtosti su poslednjih godina usvojena u literaturi kao važeći za većinu metala i legura ugrađenih u postrojenjima:

- mehanizam dekohezije;
- mehanizam vodonikom izazvane lokalne plastičnosti (HELP–mehanizam).

Prema mehanizmu dekohezije, vodonična krtost čelika je rezultat smanjenja kohezivne čvrstoće granica kristalnih zrna u odnosu na zrna, uz istovremeni pad plastičnosti, zbog izdvajanja vodonika duž granica zrna, /8, 9/.

S druge strane, HELP mehanizam je zasnovan na eksperimentalno potvrđenom dokazu da vodonik rastvoren u metalu pospešuje pokretljivost dislokacija i uslovljava formiranje lokalnih plastično deformisanih zona u strukturi metala, /10–12/. Prema ovom mehanizmu submikroskopskog

skog karaktera, makro pojava krtosti metala je rezultat lokalnog prisustva i preraspodele izrazito plastičnih i susednih krutih zona u materijalu na mikro nivou.

Može se zaključiti da u razvoju vodonične krtosti metala značajan uticaj imaju dislokacije i njihova pokretljivost, odnosno, transport vodonika vezanog za dislokacije.

Vodonični atak i razugljeničenje

Razugljeničenje i vodonični atak su visokotemperaturna vodonična oštećenja i javljaju se kod kotlovskeg cevi kod kojih je temperatura metala 350°C, /2, 4, 5/. Ova dva tipa vodoničnih oštećenja javljaju se kod čelika pod dejstvom spoljnog izvora vodonika, radna sredina u kontaktu sa metalom ili hemijski proces u graničnom sloju metal – radna sredina, na povišenom pritisku i temperaturi.

Proces vodoničnog ataka nastaje reakcijom rastvorenih atoma vodonika sa karbidom železa (Fe_3C), uz pojavu gasovitog metana (CH_4) u porama i na granicama zrna, sl. 9. Pritisak na granice zrna velikih i slabo pokretljivih molekula metana izaziva pojavu interkristalnih mikroprrlina po granicama zrna i drugim delovima mikrostrukture. Parcijalni pritisak nastalog metana raste dok ne dostigne ravnotežni nivo vrlo visoke vrednosti.

Do razvoja interkristalnih mikroprrlina i razaranja metala dolazi pri uspostavljanju kritične kombinacija lokalnog sadržaja rastvorenog vodonika, zatezних napona u materijalu i mikrostrukturnih karakteristika, sl. 9, /3/. Proces nastajanja metana je praćen još jednim tipom vodoničnih oštećenja – razugljeničenjem, koje je posledica uklanjanja ugljenika neposredno uz zonu reakcije. Proces razugljeničenja predstavlja još jedan aspekt apsorpcije vodonika u metal na povišenim temperaturama, iznad 200°C. Razugljeničenje čelika je posledica reakcije vodonika sa nestabilnim karbidom železa – cementitom pri vodoničnom ataku, /1–6/, sl. 9. Intenzitet osiromašenja čelika u ugljeniku zavisi i od pritiska metana, izdvojenog po granicama zrna, u porama i ponorima vodonika.

Pri razvoju metana u površinskim slojevima metala, zbog difuzije atoma vodonika iz spoljnih izvora na manju dubinu, dominantan je proces površinskog razugljeničenja, uz odsustvo mikroprrlina po granicama zrna. Površinsko razugljeničenje je potpomognuto i procesom kontinualne difuzije ugljenika iz čelika ka spoljnoj površini metala. Kao rezultat javlja se strukturna nehomogenost, praćena padom čvrstoće površinskih slojeva metala.

Skлонost niskougljeničnih čelika ka razugljeničenju se smanjuje legiranjem hromom, molibdenom i vanadijumom /4, 13/. Prisustvo termodinamički stabilnijih karbida hroma i vanadijuma u odnosu na karbide železa u čeliku smanjuje i skłonost čelika ka vodoničnim oštećenjima uopšte.

Razugljeničenje se javlja kada su površinski slojevi čelika izloženi povišenoj temperaturi i oksidacionoj atmosferi. To znači da ovaj proces nije vezan samo za vodonični atak, pa su za određivanje pravog porekla razugljeničenja i procenu njegovog značaja potrebna dalja istraživanja, /14/.

PRIMER VODONIČNIH KOROZIJSKIH OŠTEĆENJA CEVI KOTLOVSKIH ISPARIVAČA

Posle 73 000 pogonskih sati eksploatacije kotla termoelektrane Pljevlja, snage 210 MW, došlo je do intenzivnog

pucanja isparivačkih cevi, što je uslovalo učestale havarijske ispadne. Oštećenje cevi se javljalo u dve zone: u zoni gorionika (U1 – kota 18 m) i u zoni na visini za 6 m iznad prethodne (U2 ~ 24 m). Isparivačke cevi, Ø60×6 mm, su izrađene od čelika St.20 (GOST), a radni parametri su pritisak $p = 15,5 \text{ MPa}$ i temperatura $t = 350^\circ\text{C}$. Iz obe zone, U1 i U2, su uzeti uzorci radi eksperimentalne analize i utvrđivanja uzroka oštećenja, sl. 10, /3, 15–17/.

Rezultati ispitivanja

Vizuelnim pregledom uzoraka uočen je karakterističan „prozorski“ tip oštećenja na plamenoj strani cevi, sa prozorom manjih dimenzija kod uzorka U1, sl. 10a, a kod uzorka U2 je prozor veći i proteže se od jednog do drugog membranskog zavarenog spoja, sl. 10b. Lom obe cevi je krt, kao kod debelih zidova, sa malim smanjenjem debljine zida cevi, bez uočljive plastične deformacije i sa neznatnim povećanjem prečnika cevi. U blizini oštećenja na uzorku U1 uočava se zavareni spoj sa greškom tipa prokapljine sa unutrašnje strane cevi. U okolini ovog zavarenog spoja je

prisutan prstenasti pojas taloga po čitavom obimu, do visine prokapljine, dok je na ostalom delu površine uglavnom očuvan neoštećeni zaštitni oksidni (magnetitni) sloj, sl. 10a.

Na unutrašnjoj površini cevi uzorka U2, sa delimično oštećenim magnetitnim slojem, prisutna su plitka udubljenja nepravilnog oblika, a na pojedinim delovima površine, u blizini prozora i tanke, vrlo kompaktne naslage, sl. 10b.

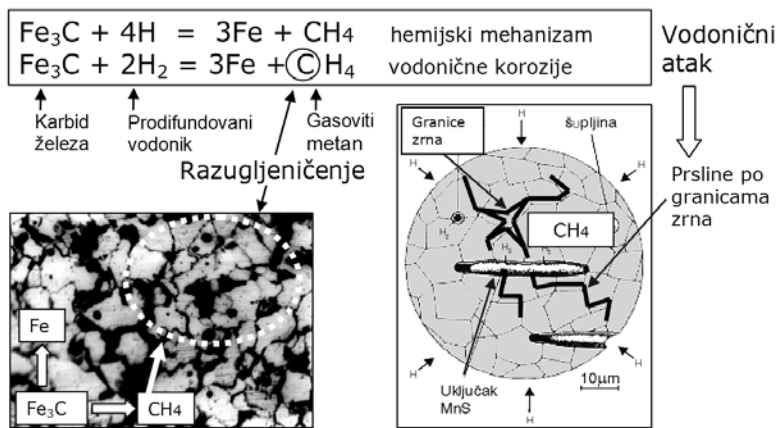
Tvrdoća i debljina zida cevi su izmereni u oštećenoj i neoštećenoj zoni oba uzorka, sl. 11. Izvan oštećenih zona oba uzorka su debljine zida ~ 6,0 mm, što je nominalna debljina zida, dok je u zonama oštećenja debljina promenljiva, uglavnom manja od 6,0 mm (najmanja 2,90 mm – merno mesto br. 6, uzorak U2). Rezultati ispitivanja tvrdoće prikazani su u tab. 1.

Sve vrednosti tvrdoće su iznad 145 daN/mm^2 , gornje granice tvrdoće za čelik St.20 u normalizovanom stanju.

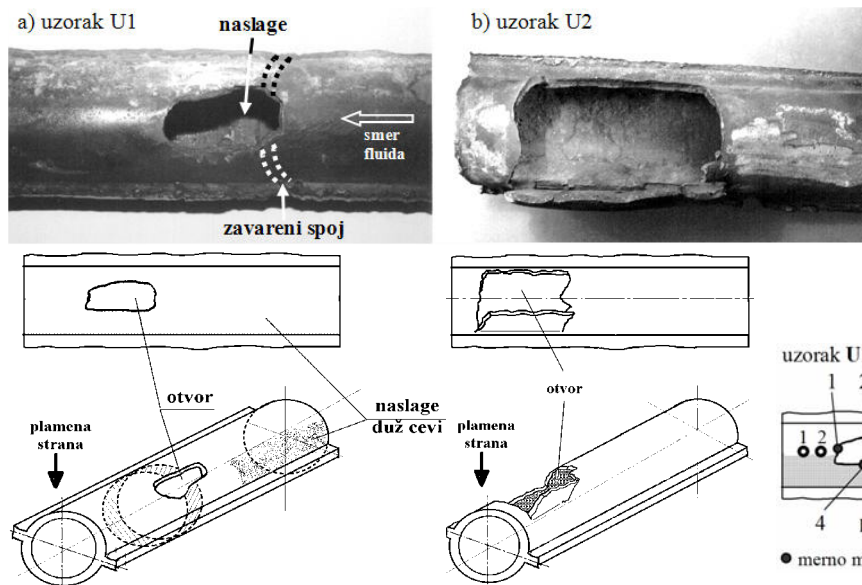
Relativno visoka tvrdoća oba uzorka ukazuje na izvestan stepen povećanja krtosti materijala, što je potvrđeno i pri ispitivanju mehaničkih svojstava.

Tabela 1. Tvrdoća ispitanih uzoraka

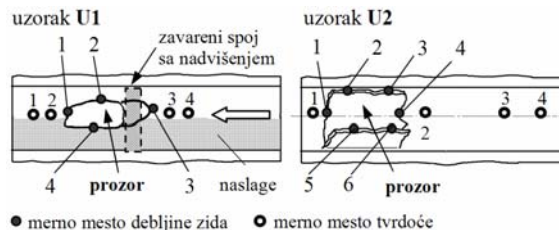
Uzorak	Tvrdoća HV ₃₀						
	merno mesto						
	plamena strana				suprotna strana		
	1	2	3	4	5	6	7
U1	163	155	155	184	165	145	181
U2	147	157	168	174	165	157	157



Slika 9. Vodonični atak i razugljeničenje – mehanizam oštećivanja i karakteristični izgled oštećenja



Slika 10. Makro izgled vodoničnog korozionog razaranja isparivačkih cevi sa šematskim prikazom uzoraka



Slika 11. Uzorci U1 i U2 mesta merenja debljine zida i tvrdoće

Standardne epruvete iz oba uzorka su ispitane zatezanjem isečenih na sobnoj temperaturi. U tab. 2. su dati rezultati ispitivanja i standardne vrednosti po GOST i TU.

Tabela 2. Zatezna karakteristike ispitanih uzoraka

Uzorak	R_m (MPa)	$R_{0,2}$ (MPa)	$A_{11,3}$ (%)
U1	481	403	13,2
U2	481	398	13,8
St.20 (GOST)	412–549	216	min. 24
TU14-13-190-73	≥ 420	≥ 420	$A_5 = 21$

Vrednost procentualnog izduženja na oba uzorka ($A = 13,2/13,8\%$) je značajno ispod standardne vrednosti za čelik St.20 ($A_{min} = 24\%$), što ukazuje na izrazito povećanje krtosti i pad plastičnosti čelika. Ovo potvrđuje i veliki odnos napona tečenja i zatezne čvrstoće. Treba naglasiti da su vrednosti napona tečenja ($R_{0,2} = 403/398$ MPa) bliske minimalnoj vrednosti zatezne čvrstoće po standardu.

Zbog razlike stanja spoljnjih i unutrašnjih površina cevi usledila je analiza hemijskog sastava na obe površine oba uzorka, koja je pokazala razlike u sadržaju ugljenika po površinama istog uzorka. Razlika nije velika, 0,005% za uzorak U1, i 0,02% za U2. Sadržaj svih ispitivanih elemenata je u granicama standarda za čelik St.20, osim što je za oba uzorka sadržaj hroma niži od minimalno propisanog.

Ispitana je i mikrostruktura uzorka obe cevi, isečenih iz zone oštećenja. Polazna struktura čelika St.20 treba da je feritno-perlitna ($\sim 25\%$ perlita), što je nađeno u srednjem delu uzorka obe cevi. Treba ukazati na uočenu razliku kod istog uzorka u strukturi spoljnjih i unutrašnjih slojeva.

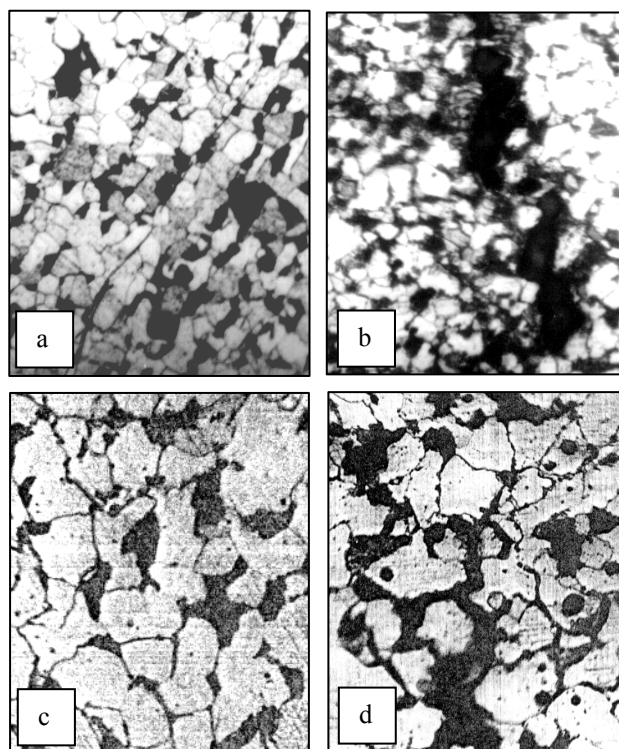
Uzorak iz niže zone isparivača, U1, ima izrazito trakastu feritno-perlitnu strukturu sa uočljivim uključcima MnS, sl. 12a, dok su površinski slojevi razugljeničeni, dublje sa unutrašnje strane. Između razugljeničenog feritnog sloja sa unutrašnje strane i sredine uzorka feritno-perlitne strukture uočava se feritna oblast sa magistralnom prslinom i mnoštvom prslina po granicama feritnih zrna, sl. 12b. Ova oblast predstavlja upravo zonu reakcije penetriranog vodonika.

Struktura cevi iz više zone (uzorak U2) je feritno-perlitna, ali sa degradiranim perlitom (klasa B/C), sl. 12c, što ukazuje na prekoračenje temperature u eksploataciji. Površinski slojevi i kod ovog uzorka su razugljeničeni, ali manje nego kod uzorka U1. I kod ovog uzorka se vidi zona reakcije, bliže unutrašnjoj ivici, sl. 12d. Za razliku od niže zone, ovde mikropsline veličine granice zrna, mestimično prisutne ne samo u zoni reakcije, već i u sredini uzorka.

Mehanizmi i uzročnici oštećenja

Do pucanja isparivačkih cevi tokom eksploatacije kotla TE Pljevlja došlo je u dve, po visini različite zone isparivačkog paketa, a oba slučaja se mogu podvesti pod vodonično korozivno oštećenje zbog vodoničnih ataka u specifičnim eksploatacijskim uslovima, i to kao posledica vodonične krtosti i formiranja metana (CH_4), praćenog razugljeničenjem, /3, 15/.

Iako se u literaturi ne ističe, kod toplotno postojanih čelika se preporučuje da odnos napona tečenja i zatezne čvrstoće (R_e/R_m) bude $\sim 0,6$, u cilju obezbeđenja povoljnih osobina duktilnosti i žilavosti. Ovaj odnos može da posluži kao kvalitativni pokazatelj promene stanja ove klase čelika, /18/.



Slika 12. Mikrostruktura uzorka U1: a) sredina, 200 \times ; b) bliže unutr. ivici 200 \times ; U2: c) sredina 500 \times ; d) bliže unutr. ivici 500 \times

Značajnije odstupanje izmerenih vrednosti u ovom odnosu već na prvi pogled ukazuje da je tokom eksploatacije došlo do promena u stanju materijala. U ispitivanom slučaju odnos R_e/R_m dostiže vrednost 0,84 za uzorak U1, odnosno 0,83 za uzorak U2, što izmerenim izduženjem pri lomu 13,2%/13,8% ukazuje na značajno povećanja krtosti materijala cevi.

Zbog veličine izmerenih karakteristika, a posebno zbog izgleda mikrostrukture oba uzorka, nedvosmisleno je utvrđeno da je vodonik odgovoran ne samo za ove promene već i za karakteristični oblik razaranja.

Na osnovu izvedenih ispitivanja može se zaključiti da je stepen vodoničnih ataka kod cevi iz više isparivačke zone (24 m) veći zbog nešto više eksploatacijske temperature metala cevi, odnosno, veće difuzione pokretljivosti profundovanih atoma vodonika.

Poznato je /2, 3, 5/, da je za pojavu vodoničnih ataka kotlovskih cevi neophodno da istovremeno budu zadovoljena dva uslova:

- lokalno snižena pH vrednost kotlovske vode, odnosno, lokalno povećanje koncentracije kiselih sastojaka u graničnom sloju metal – radni fluid, i
- prisustvo taloga, posebno poroznih, na unutrašnjoj površini cevi ili poremećaj i delimično oštećenje zaštitnog magnetitnog sloja.

U kotlovske vodi gotovo uvek su prisutne soli koje na povišenim temperaturama hidrolizuju, čime nastaju kiseline /2, 5, 6/. Koncentracija soli u jezgru strujanja i u graničnom sloju metal – radni fluid se znatno razlikuje. Samo u slučaju prisustva poroznih taloga, kao i eventualnih poremećaja u strujanju i ključanju radnog fluida na unutrašnjoj površini cevi, moguće je dostizanje izuzetno visoke koncentracije nečistoća u graničnom sloju metal – radni fluid. Uticajni

faktori odgovorni za sniženje pH vrednosti kotlovske vode su nepropisna hemijska priprema, prodor kiselih primesa u kotlovsku vodu, kao i prisustvo zaostalih kiselih primesa u cevima posle hemijskog čišćenja. Vrlo malo odstupanje od propisane vrednosti pH kotlovske vode može da delimično ili potpuno razori ili smanji zaštitna svojstva oksidnog magnetitnog sloja na unutrašnjoj površini kotlovske cevi.

Kotlovi sa dobošem prinudne i prirodne cirkulacije potkritičnih parametara se projektuju tako da se pri svim režimima opterećenja uspostavlja stabilno mehurasto ili pothlađeno ključanje radnog fluida u isparivačkom paketu, /19/. Pri kritičnom toplotnom fluksu na unutrašnjoj površini cevi isparivača ne može više da se održi kontinualni tečni film i dolazi do zasušivanja zagrejana površine u određenim vremenskim intervalima, nekada vrlo kratkim, (kriza ključanja), /20/. U zonama maksimalnih toplotnih opterećenja isparivača, odnosno, udarnog dejstva ložišnog plamena, u cevima sa znatno smanjenim i/ili nestabilnim protokom, može doći do kratkotrajne i lokalne pojave krize ključanja zbog izrazitog pada vrednosti kritičnog toplotnog fluksa.

Stvarni toplotni fluks u ložištima parnih kotlova za sagorevanje uglja snage do 300 MW je znatno ispod vrednosti kritičnog toplotnog fluksa, određenog eksperimentalno ili empirijskim obrascima u kojima se kao ulazne veličine koriste projektna veličina protoka i stepen suvoće dvofazne mešavine, /3, 20/.

Stoga je mala šansa da se javi kriza ključanja kao makro fenomen u široj zoni isparivačkih cevi kotlova, pri nominalnim toplotnim opterećenjima i odgovarajućem projektnom protoku dvofaznog fluida tokom eksploatacije. Važno je istaći da kriza ključanja uslovljava i nagli porast temperature i intenzivno pregrevanje zida isparivačkih cevi kao rezultat pogoršanja uslova za razmenu toplote na strani radnog fluida zbog kontakta metala sa slaboprovodnom parnom fazom.

Eventualna, čak i lokalna, pojava krize ključanja dvofaznog fluida u isparivačkim cevima stvara ujedno i vrlo pogodne uslove za pojavu vodoničnog ataka metala cevi, kao rezultat odvijanja sledećih hronološki klasifikovanih pratećih procesa i fenomena, koji su direktan rezultat odvijanja krize ključanja radnog fluida u isparivačkim cevima:

- lokalna promena pH vrednosti kotlovske vode kao rezultat porasta koncentracije soli/kiselina u graničnom sloju metal – radni fluid;
- termocikliranje i generalni porast temperature zida cevi;
- intenzivnija razmena mase između jezgra strujanja i graničnog sloja uz površinu za razmenu toplote, praćena izdvajanjem taloga na površini cevi;

– destabilizacija i delimično ili potpuno razaranje zaštitnog magnetitnog sloja;

– odvijanje procesa vodonične korozije na nezaštićenoj unutrašnjoj površini cevi praćeno izdvajanjem vodonika na graničnoj površini metal - radni fluid.

Imajući u vidu da analiza eksploatacijske istorije kotlovskeg postrojenja TE Pljevlja nije ukazala na:

- odstupanje od nominalnih radnih parametara u radu kotla;
- odstupanja u kvalitetu hemijske pripreme kotlovske vode i odstupanja od propisane pH vrednosti;
- poremećaja u sagorevanju i prostiranju plamena u ložištu (mikrostrukturna ispitivanja su potvrdila odsustvo pregrevanja metala);

postavlja se pitanje šta je u konkretnom slučaju uslovalo porast lokalne koncentracije kiselih sastojaka na graničnoj površini metal – dvofazni radni fluid kao i razaranje zaštitnog magnetitnog sloja. Samo očuvan i pasivizirani magnetitni sloj na unutrašnjoj površini metala cevi sprečava razvoj vodonične korozije i prodiranje vodonika u metal.

Utvrđivanje mehanizama i uzročnika nukleacije vodoničnih oštećenja uzoraka U1 i U2 podrazumevalo je kompleksnu analizu rezultata ispitivanja i podataka iz eksploatacijske istorije postrojenja. Mehanizmi oštećenja isparivačkih cevi iz niže (U1) i više (U2) zone isparivača su specifični i znatno se razlikuju, a sumarno su šematski prikazani na sl. 13, /3, 15, 21–25/.

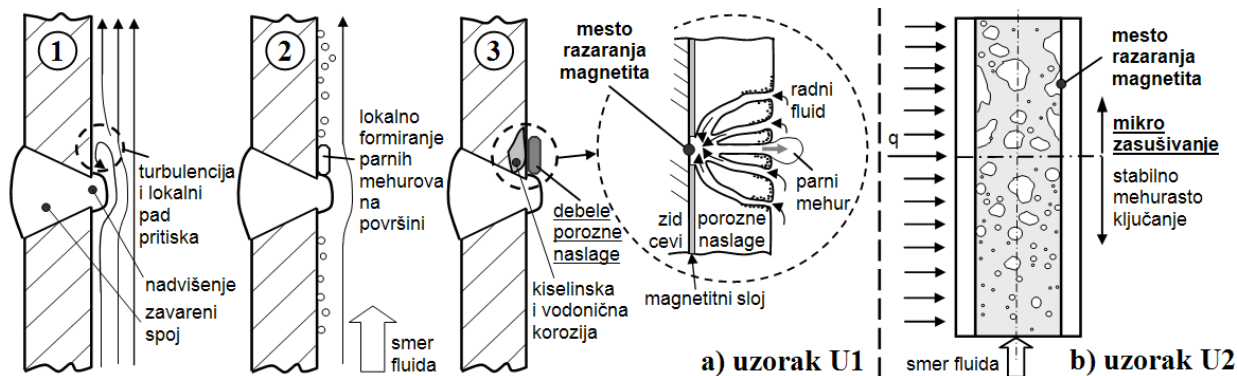
Zavareni spoj izveden kod uzorka U1 sa greškom tipa prokapljine predstavlja strujnu prepreku i uslovljava razaranje laminarnog graničnog sloja i turbulenciju radnog fluida, praćenu padom pritiska iza prepreke, sl. 13a-1.

Stoga se iza prepreke javlja lokalna destabilizacija mehurastog ključanja, odnosno, naizmenični kontakt površine metala sa parnom i vodenom fazom uz zadržavanje parnih mehurova na površini metala (lokalno zasušivanje), sl. 13a-2.

Zbog zasušivanja lokalno se povećava i koncentracija rastvorenih materija i korozijski aktivnih primesa iz kotlovske vode, što rezultuje povećanjem debljine poroznih taloga iza prepreke, sl. 13a-3. U poroznom talogu se odvija proces uparavanja kotlovske vode zbog kapilarnog ključanja, /2/.

Konačno, dolazi do lokalnog razaranja magnetitnog sloja i razvoja vodonične korozije čelika prekrivenog naslagama zbog povišene koncentracije kiselih sastojaka koji su nastali hidrolizom soli izdvojenih na graničnoj površini magnetitni sloj – porozne naslage i termocikliranja metala usled zasušivanja, /3/.

Povećanje koncentracije kiselih sastojaka i razaranje magnetitnog sloja kod uzorka U2, u odsustvu poroznih



Slika 13. Mehanizmi nukleacije vodoničnih oštećenja, /22/

naslaga na površini metala i poremećaja u toplotnom fluksu u ložištu kotla i pH vrednosti radnog fluida tokom eksploatacije, usledilo je kao rezultat pojave mikro zasušivanja prema hipotezi o mikro destabilizaciji mehurastog ključanja /22–26/, sl. 13b. Prema ovoj hipotezi, tokom eksploatacije isparivačkih cevi kotlova pri nominalnim radnim režimima, na unutrašnjoj površini cevi se lokalno i periodično formiraju zasušene oblasti na mikro i submikro nivou i to pri toplotnom opterećenju značajno nižem od onoga koje uslovljava krizu ključanja I reda (zasušivanje i pregrevanje cevi na makro nivou). Usled periodičnog kontakta površine za razmenu toplote sa parnom fazom, javlja se termocikliranje metala i porast koncentracije bazno/kiselih sastojaka u graničnom sloju magnetit – radni fluid, čak i u odsustvu poroznih naslaga, dovoljan da uslovi lokalno razaranje zaštitnog magnetitnog sloja. Vodonik, kao produkt kiselinske vodonične korozije nezaštićenog metala, neometano difunduje u površinski sloj, uslovljavajući razvoj vodoničnih ataka.

ZAKLJUČAK

Oštećenja metala opreme termoenergetskih postrojenja izazvana dejstvom vodonika uobičajeno prati atribut nepredvidljivosti i velike učestanosti, pa je stoga u cilju rasvetljavanja kompleksne problematike vodoničnih oštećenja neophodno primeniti multidisciplinarni pristup, /3/.

Vodonična korozija cevni sistema kotlova je još uvek nedovoljno istražena, pre svega sa aspekta uslova koji su neophodni za njenu nukleaciju.

Vodonična korozija metala isparivačkih cevi izaziva značajan pad integriteta i eksploatacijske pouzdanosti i raspoloživosti kotlovskog sistema postrojenja.

Višestruki mehanizmi i uzročnici vodoničnih oštećenja isparivačkih cevi kotlova u tesnoj su vezi sa kvalitetom hemijske pripreme radnog medijuma, integritetom zaštitnog magnetitnog sloja na unutrašnjoj površini cevi, kao i sa uticajem konstrukcijskog rešenja i eksploatacijskih uslova na lokalne hidrodinamičke fenomene destabilizacije strujanja i ključanja dvofaznog radnog fluida na mikro nivou.

Proces obogaćivanja metala isparivačkih cevi vodoničkom može se odvijati i u odsustvu naslaga na unutrašnjoj površini cevi, kada je razvoj procesa mikro destabilizacije mehurastog ključanja radnog fluida odgovoran za pojavu oštećenja zaštitnog magnetitnog sloja na površini metala i za razvoj vodoničnih oštećenja, /22, 23/.

LITERATURA

1. Korozija termoenergetskih postrojenja, Monografija, Tehnološko metalurški fakultet, Mašinski fakultet (Šijački-Žeravčić, V., Bakić, G., Đukić, M.), NI Vinča, EPS, Beograd, 2002.
2. Вайман, А.Б., Мелехов, П.К., Смиян, О.Д., Водородное округивание элементов котлов высокого давления, Науково Думка, Киев, 1990.
3. Đukić, M., *Dejstvo vodonika na metal isparivačkih cevi kotlova*, magistarska teza, Mašinski fakultet, Beograd, 2002.
4. Fontana, M.G., Corrosion engineering, McGraw Hill International Editions, London (1987).
5. Dooley, R.B., McNaughton, W.P., *Boiler Tube Failures: Theory and Practice*, Vol. 2, Water-Touched Tubes, EPRI, Palo Alto, CA, (1988).
6. Колачев, Б.А., Водородная хрупкость металлов, Металлургия, Москва, (1967).

7. Golovanenko, S.A, Zikev, V.N., "MiTOM", No1, (1978), p. 4.
8. Troiano, A.R., Trans. ASM, Vol. 52, 1996, pp.54-80.
9. Oriani, R.A., Josephic, P.H., Acta Metall. 25, 1974, pp.1065.
10. Beachem, C.D., Metall. Trans. A, Vol. 3, 1972, pp.437-451.
11. Eastman, J., Matsumoto, T., Narita, N., Heubaum, F., Birnbaum, H.K., Hydrogen in metals, Eds, I.M. Bernstein, A.W. Thompson (1981).
12. Robertson, I.M., Birnbaum, H.K., Acta Metall., 34, 1986, pp. 353-366.
13. ASM Handbook, Vol 13–Corrosion, ASM International, 1998.
14. Metals Handbook, Vol 10, 8th Edition: Failure Analysis and Prevention, American Society for Metals, Ohio (1975).
15. Šijački-Žeravčić, V., Stamenić, Z., Radović, M., Bakić, G., Đukić, M., *Hydrogen Embrittlement of the Furnace Walls Tubing*, Proc. 2nd Int. Coll. on Mater. Struc. and Micromech. of Frac., Brno, Czech. Rep., 1998, pp.24-27.
16. Šijački-Žeravčić, V., Bakić, G., Đukić, M., Milanović, D., *Review of Corrosion Damages of Water-Steam System of Domestic Fossil Fuel Plants in Regard to a Quality of Build-up Materials*, Physico Chemical Mech. of Materials, No3, 2002, pp.57-62.
17. Šijački-Žeravčić, V., Bakić, G., Đukić, M., Anđelić, B., Milanović, D., *Malfunctioning during service life*, From fracture mechanics to structural integrity assessment–Monograph from 8th Int. Fracture Mechanics Summer School, Belgrade, Ed. S. Sedmak, DIVK and TMF, 2000, p.198.
18. Крутасова, Е.И., Надежность металла энергетического оборудование, Москва, Энергоиздат (1981).
19. Singer, J.G., Combustion, fossil power systems, Combustion engineering Inc., Windsor (1981).
20. Bergles, A.E., Collier, J.G., Delhaye, J.M., Hewitt, G.F., Mavinger, F., Two-Phase Flow and Heat Transfer in the Power and process Industries, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, New York, London (1981).
21. Šijački-Žeravčić, V., Đukić, M., Bakić, G., Matić, M., Milanović, D., *Hydrogen embrittlement and long time overheating of the furnace walls tubing due to exploitation over critical-heat-flux*, Proc. 3rd Conf. of Macedonian Metallurgists Union, Ohrid, FYR Macedonia, 2000, pp.78-84.
22. Đukić, M., Šijački-Žeravčić, V., *Contribution to the methodology of hydrogen damages analysis of boiler water wall tube and condition of their appearance*, Phisico Chemical Mechanics of Materials, special issue–Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials, No4, 2004, pp.87-91.
23. Đukić, M., Šijački-Žeravčić, V., Bakić, G., Milanović D., Anđelić, B., *Model of Influencing Factors for Hydrogen Damages of Boiler Evaporator Tubes*, Conf. CD–Proc. 11th Inter. Conf. on Fracture, Torino, Italy, 2005.
24. Šijački-Žeravčić, V., Đukić, M., Bakić, G., Anđelić, B., Rajičić, B., *Case Study of Supporting Tube Failure*, Fracture of Nano and Engng. Materials and Structures, Proc. ECF 16, Alexandroupolis, Greece, Ed. E.E. Gdoutos, Springer, 2006, pp.1081-1082.
25. Đukić, M., Šijački-Žeravčić, V., Bakić, G., Milanović, D., *Eksploatacija isparivačkog sistema kotla sa aspekata poremećaja u hidrodinamici i vodoničnih oštećenja*, Zbor. rad. Energetika Srpske 2001, Teslić, 2001, str.139-147.
26. Đukić, M., Šijački-Žeravčić, V., Bakić, G., Anđelić, B., Rajičić, B., *Vodonična oštećenja kotlovskih isparivača*, Zbor. rad. VII konferencije YUCORR, Tara, Srbija, 2006, str.124-130.