
Tilaaja Stora Enso Oyj
Oulun tehdas
Reijo Hukkanen
Nuottasaarentie
90120 Oulu

Tilaus 4500615700 / 28.5.2007

Yhteyshenkilö VTT:ssä **VTT**
Erikoistutkija Pekka Pohjanne
Kemistintie 3, Espoo
PL 1000, 02044 VTT
Puh. 020 722 6863
Faksi 020 722 7002
Sähköposti Pekka.Pohjanne@vtt.fi

Tehtävä **Soodakattilan pohjaputkien Alloy 825 evän vauriotutkimus**

Tehtävä Selvittää soodakattilan pohjaputkien Alloy 825 evän säröilyn syy.

Näytteet Tilaajan 30.5.2007 toimittama soodakattilan pohjasta leikattu eväpala, koko (leveys x pituus x paksuus) n. 10 mm x 70 mm x 6 mm.

Saadut asiatiedot Kyseinen Alloy 825 (UNS N08825) tyyppinen runsasnikkelinen levymateriaali on ollut käytössä soodakattilan HR11N compoundpohjaputkien evissä 15.9.2006 alkaen. Toukokuun 2007 vuosiseisokin yhteydessä tehdyssä pohjaputkien tunkeumanestetarkastuksessa havaittiin ko. materiaalista valmistetuissa evissä säröindikaatioita kolmella alueella. Tutkimuksiin toimitettu näytepala on otettu pohjaputkien 75 ja 76 välisestä evästä keskeltä vaurioaluetta, joka sijaitsee keon alla. Tarkastuksessa ei havaittu säröjä 27.6.2001 käyttöön otetuissa HR11N compoundpohjaputkissa, joiden evämateriaalina on myös Alloy 825 tyyppinen compoundlevymateriaali.

Pohjaputkien hitsaukset on tehty asianmukaisesti noudattaen materiaalinvalmistajien antamia ohjeita. Hitsauspöytäkirjojen mukaan käytetyissä hitsausparametreissa ei ole raportoitu eroja ehjän ja vaurioituneen kohdan välillä eikä viitteitä sellaiseen silmämääräisesti ole.

Tehdyt tutkimukset Eväpala valokuvattiin, tutkittiin stereomikroskoopilla ja sille tehtiin fluoresoiva tunkeumanestetarkastus säröjen havaitsemiseksi ennen näytteen paloittelua metallografisia tutkimuksia varten. Evämateriaalien rakenteen ja säröilyn syyn selvittämiseksi eväpalasta valmistettiin poikkileikkaushie. Poikkileikkaushietä tutkittiin optisella metallimikroskoopilla.

Evämateriaalin kemiallinen koostumus määritettiin elektronimikroskoopiin (SEM) liitetyllä energiadiispersiivisellä röntgenmikroanalysaattorilla (EDS),

jolla voidaan havaita boori (B) ja sitä raskaammat alkuaineet. Analyysit tehtiin evän poikkileikkaushieestä. Lisäksi poikkileikkaushieestä mitattiin evämateriaalin Vickers-kovuudet (HV5).

Tulokset

Energiadisersiivisellä röntgenmikroanalysaattorilla (EDS) määritetty evämateriaalin kvantitatiivinen kemiallinen koostumus on esitetty taulukossa 1. Analyysin mukaan kyseessä on Alloy 825 (UNS N08825 38,0-46,0 %Ni, 19,5-23,5 %Cr, 2,5-3,5 %Mo, 0,6-1,2 %Ti, 0,2 %Al, 1,0 %Mn, 0,5 %Si, bal. Fe) tyyppinen materiaali.

Makrokuva vaurioituneesta evästä on kuvassa 1. Kuvaan on merkitty kohta, josta poikkileikkaushie tehtiin. Fluoresoivassa tunkeumanestetarkastuksessa evämateriaalissa havaittiin paljon poikittaisia säröjä (kuva 2). Evän hitseissä ei todettu säröindikaatioita.

Evästä valmistetussa poikkileikkaushieessä säröt näkyivät hyvin (kuva 3). Kaikki säröt ovat ydintyneet evän soodakattilan tulipesän puoleiselta pinnalta. Suurimpien säröjen syvyydet olivat luokkaa 0,3 - 0,5 mm pienimpien säröjen syvyyksien ollessa noin 0,06 mm.

Valokuvia evämateriaalin mikrorakenteesta on esitetty kuvassa 4. Mikrorakenteen nykyiset raerajat eivät syöpyneet poikkileikkaushieen syövytyksessä, joten evämateriaalissa ei ole tapahtunut herkistymistä. Sen sijaan evämateriaalin vanhoissa raerajoissa havaittiin syöpymistä, joka viittaa viimeisen liuotushehkutuksen epäonnistumiseen.

Esimerkkejä säröistä poikkileikkaushieen syövytyksen jälkeen on kuvassa 5. Kaikki todetut säröt etenevät nykyisen rakenteen raerajoja pitkin ja ovat ulkonäkönsä perusteella jännityskorroosion aiheuttamia raerajajännityskorroosiosäröjä. Evän tulipesän puoleisessa pinnassa ei todettu merkkejä korroosiosta.

Poikkileikkaushieestä mitatut kovuudet on esitetty taulukossa 2. Evän tulipesän puoleisen pinnan kovuus on jonkin verran suurempi kuin keskiosan kovuus, mikä on tyyppillistä muokatulle materiaalille.

Tulosten tarkastelu

Vaurioituneen evän materiaali on Alloy 825 tyyppinen runsasnikkelinen seos, kuten pitääkin. Metallografisten tutkimusten mukaan evämateriaalin viimeistä liuotushehkutusta ei ole tehty asianmukaisesti. Liuotushehkutus on jäänyt vajaaksi, joko liian lyhyen hehkutusajan tai matalan lämpötilan takia, jolloin kaikki raerajakarbidit eivät ole ehtineet liueta. Tutkimuksissa tämä näkyi vanhojen herkistyneiden raerajojen syöpymisenä.

Laboratoriokokeissa Alloy 825 tyyppisellä materiaalilla on todettu rakeiden läpi etenevää jännityskorroosiota (TGSCC, transgranular stress corrosion cracking) kuumissa ja kiehuissa alkalisissa sulfidiliuoksissa (mm. Pohjanne et al. 2002), jännityskorroosioriskin ollessa suurempi kylmämuokatulla kuin

hehkutetulla materiaalilla (Keiser et al. 2002, Kish et al. 2004 ja Kish 2007). Myös herkistyminen heikentää Alloy 825 materiaalin jännityskorroosionkestävyyttä alkalisisä sulfidiliuoksissa, joskin sen vaikutus on pienempi kuin kylmämuokkauksen (Keiser et al. 2002, Kish et al. 2004 ja Kish 2007).

Käyttökokemukset Alloy 825 tyyppisistä komppoundputkista soodakattiloissa ovat hyviä (Keiser 2007a, b). Tähän mennessä Alloy 825 komppound pohjaputkissa tai evissä ei ole havaittu säröjä. Hyvin pieniä säröjä on havaittu muutamien kattiloiden sula-aukkojen putkissa, mutta ei evissä. Säröjä on myös havaittu kahdessa kattilassa primääri-ilma-aukkojen alaosissa. Tyypillistä kaikille tähän mennessä havaitulle säröille on ollut se, että ne ovat edenneet rakeiden läpi, eikä raerajoja pitkin. Soodakattiloissa käytössä olevista komppoundputkimateriaaleista raerajoja pitkin eteneviä säröjä on tähän mennessä todettu vain voimakkaasti kylmämuokatussa Alloy 625 materiaalissa.

Tutkimusten mukaan evämateriaalin säröilyn syy on raerajajännityskorroosio (IGSCC, intergranular stress corrosion cracking), mutta sen aiheuttajasta ei ole tällä hetkellä varmuutta. Metallografisten tutkimusten mukaan evämateriaali ei ole herkistynyt pohjapaneelien hitsauksen yhteydessä tai käytönaikana. Vajaaksi jääneellä liuotushehkutuksella ei ilmeisesti ole ollut vaikutusta säröilyyn, sillä kaikki todetut säröt etenevät nykyisen rakenteen raerajoja pitkin. Kovuusmittausten perusteella evämateriaalia ei ole kylmämuokattu, sillä mitatut kovuudet vastaavat kirjallisuudesta hehkutetulle Alloy 825 materiaalille saatavia arvoja (Taulukko 3).

Taulukko 1. Vaurioituneen evämateriaalin kemiallinen koostumus. Analyysi on tehty energiadiispersiivisellä röntgenmikroanalysaattorilla.

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Weight % Error</i>	<i>Atom %</i>	<i>Atom % Error</i>
<i>Al</i>	0.26	+/- 0.05	0.54	+/- 0.09
<i>Si</i>	0.58	+/- 0.07	1.15	+/- 0.14
<i>Ti</i>	0.92	+/- 0.05	1.08	+/- 0.06
<i>Cr</i>	23.36	+/- 0.21	25.23	+/- 0.23
<i>Mn</i>	1.10	+/- 0.12	1.12	+/- 0.12
<i>Fe</i>	30.48	+/- 0.32	30.65	+/- 0.32
<i>Ni</i>	38.38	+/- 0.46	36.72	+/- 0.44
<i>Cu</i>	2.07	+/- 0.18	1.83	+/- 0.16
<i>Mo</i>	2.86	+/- 0.18	1.67	+/- 0.10
<i>Total</i>	100.00		100.00	

Taulukko 2. Kovuusmittausten tulokset. Mittaukset tehtiin 1 mm:n välein kolmesta kohdasta evän paksuuden funktiona.

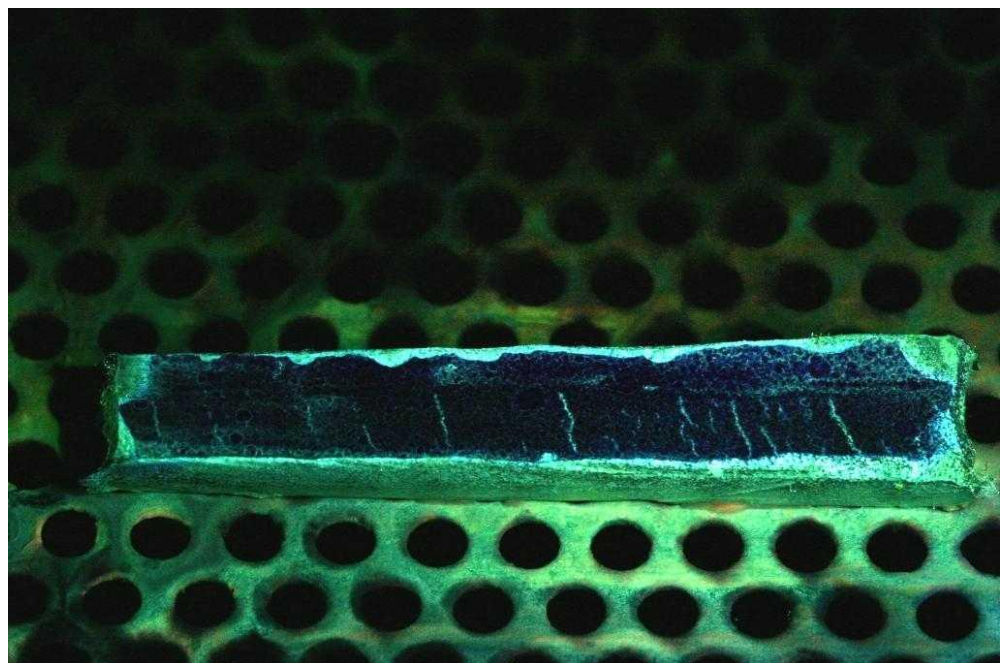
	Kovuus, HV5			
	1.piste	2.piste	3.piste	ka.
Tulipesän puoleinen reuna	175,4	177,1	179,9	177,5
¼ evän paksuudesta keskelle päin	174,7	171,7	170,9	172,4
Evän keskeltä	159,7	160,1	162,1	160,6

Taulukko 3. Kirjallisuudesta saatuja kovuusarvoja Alloy 825 materiaalille.

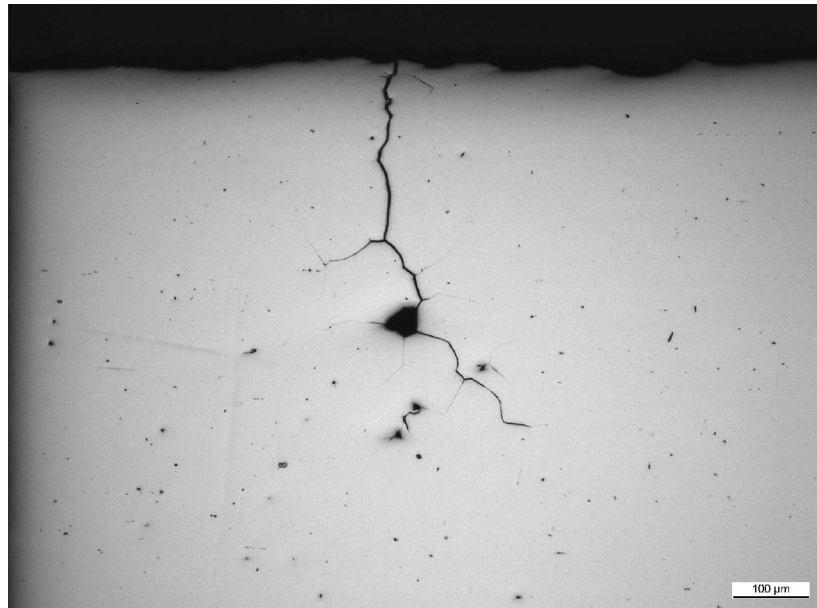
Alloy 825 – hehkutettu (Rebak 2004)	85 HRB (172 HV)
Alloy 825 – kylmämuokkauksen vaikutus (mikrokovuusmittaukset, Kish 2007)	166 HV (0% kylmämuokkaus) 355 HV (50% kylmämuokkaus)



Kuva 1. Makrokuva vaurioituneesta evästä.



Kuva 2. Makrokuva evämateriaalissa tunkeumanestetarkastuksessa todetuista säröistä.

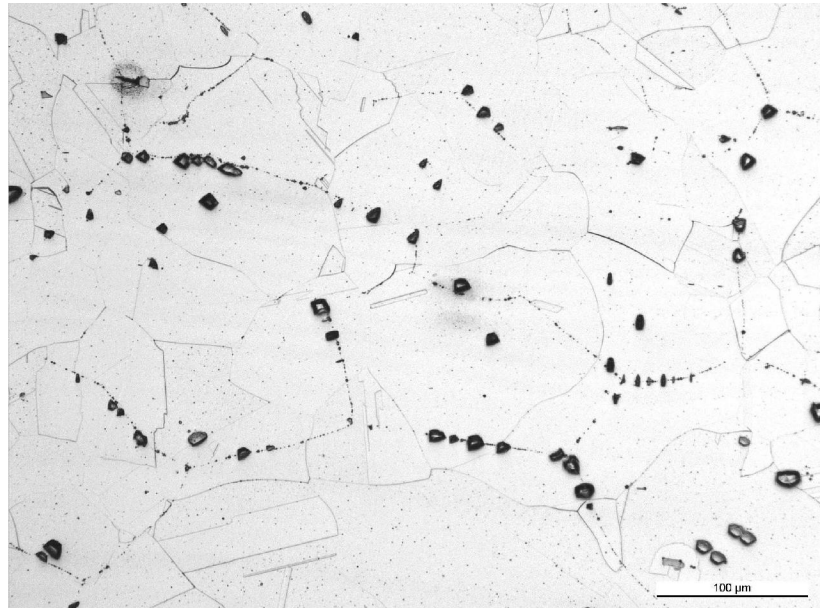


a)

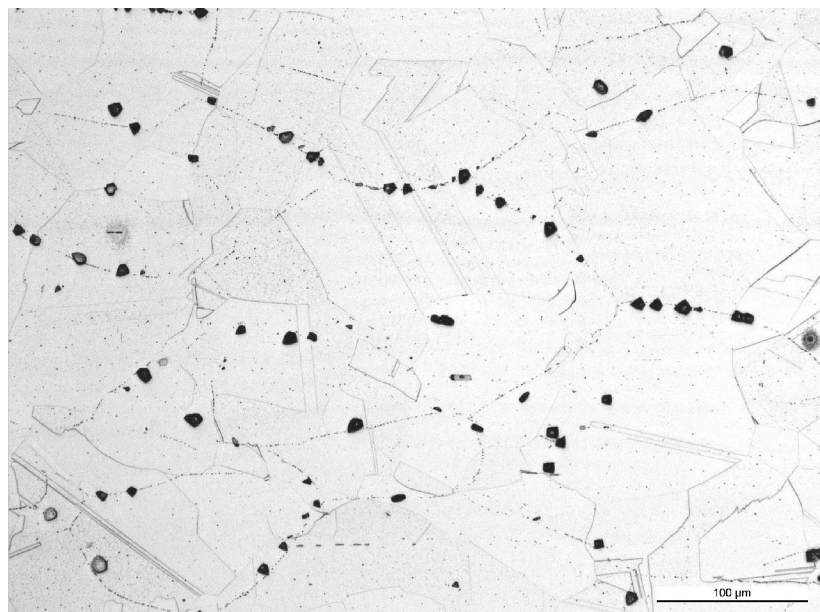


b)

Kuva 3 a ja b). Esimerkkejä poikkileikkaushieessä todetuista tyypillisistä haarautuneista suurista säröistä.

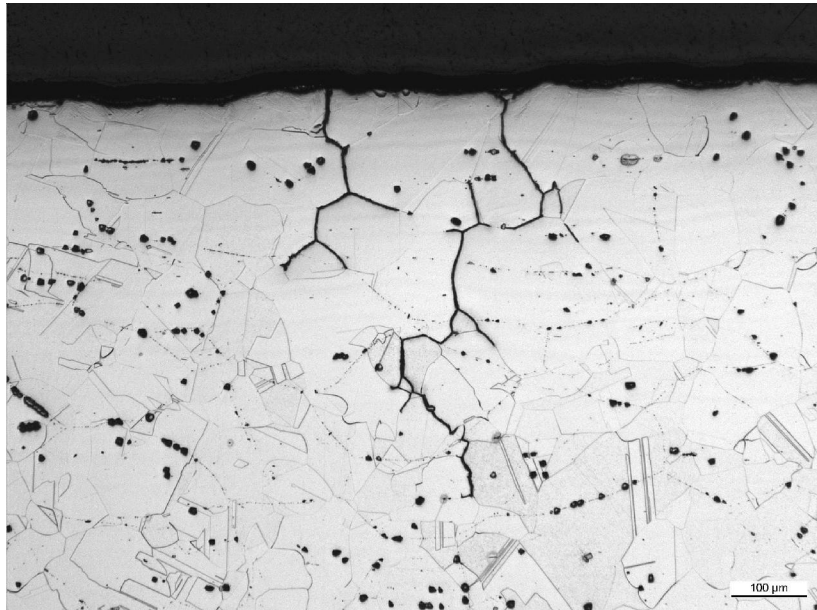


a)

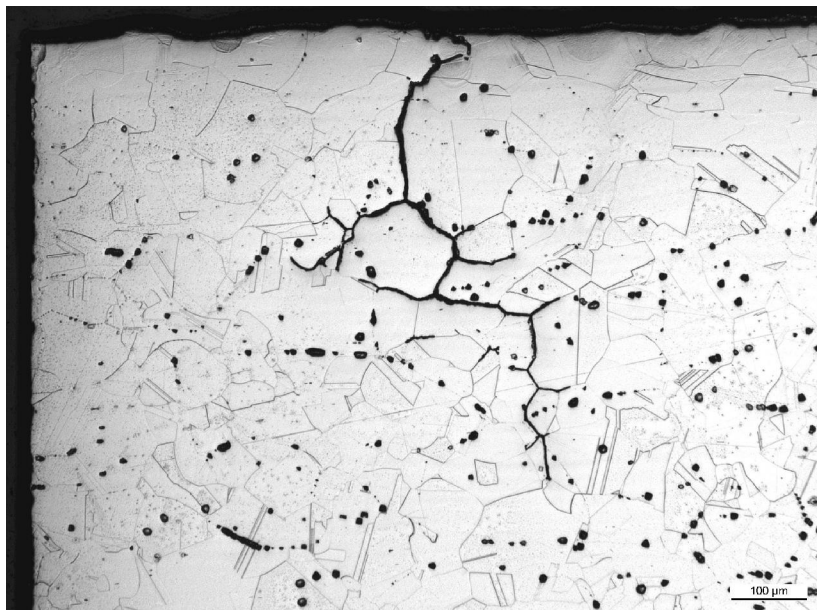


b)

Kuva 4 a) ja b). Valokuvia vaurioituneen evän mikrorakenteesta syövytyksen jälkeen.



a)



b)

Kuva 5 a) ja b). Valokuvia poikkileikkaushieessä havaituista suurista säröistä syövytyksen jälkeen.

Yhteenveto

Vaurioituneen evän materiaali on Alloy 825 (UNS N08825) tyyppinen runsasnikkelinen seos. Evämateriaalin säröilyn syy on raerajajännityskorroosio, mutta sen aiheuttajasta ei ole tällä hetkellä varmuutta. Vajaaksi jääneellä liuotushehkutuksella ei ilmeisesti ole ollut vaikutusta säröilyyn, sillä kaikki todetut säröt etenevät nykyisen rakenteen raerajoja pitkin. Evämateriaalia ei ole myöskään voimakkaasti kylmämuokattu, sillä mitatut kovuudet vastaavat kirjallisuudesta hehkutetulle materiaalille saatavia arvoja. Metallografisten tutkimusten mukaan evämateriaali ei ole myöskään herkistynyt pohjapaneelien hitsauksen yhteydessä tai käytönaikana.

Viitteet

Pohjanne, P., Hänninen, H., Kiesi, T., Mäkipää, M. & Oksa, M. 2002. Soodakattilan uudet materiaalit (SOMA, 1998-2001). Tekninen loppuraportti. Suomen Soodakattilayhdistys ry, Raportti 12/2002. 49s.

Keiser, J. 2007a. Recovery Boiler Floor Tube Cracking - Summary and Recommendations. Materials for Industrial Heat Recovery Systems, DE-FC36-04GO14035. Final Project Review Meeting, Materials For Industrial Heat Recovery Systems, April 11th, 2007.

Keiser, J. 2007b. Henkilökohtainen tiedonanto lokakuu 2007.

Kish, J.R., Singbeil, D.L. & Keiser, J.R. 2004. Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Alternative Composite Tube Alloys in Simulated Kraft Recovery Boiler Environment. Corrosion 2004, Paper No. 04244. 11s.

Kish, J. 2007. Recovery Boiler Primary Air Port Tube Cracking & Preferential Corrosion - Field and laboratory studies. Materials for Industrial Heat Recovery Systems, DE-FC36-04GO14035. Final Project Review Meeting, Materials For Industrial Heat Recovery Systems, April 11th, 2007.

Rebak, R. 2004. Environmentally Assisted Cracking of Nickel alloys – A review. Environment Induced Cracking of Metals – 2. September 19 – 23, 2004, Banf, Canada. 14p.

Espoo, 10.1.2008


Pentti Kauppinen
Johtava tutkija


Pekka Pohjanne
Erikoistutkija

LIITTEET

-

JAKELU

Tilaaja
VTT / Kirjaamo

Alkuperäinen + pdf
Alkuperäinen

20310/PPO

