

Tilaaaja Wisaforest Oy Ab
PL 42
68601 Pietarsaari

Tilaus Suullisesti Heikki Keskinen ja kirjallinen tilaus nro VL-63239 27.10.1992 (Wisaforest Oy AB) ja Teollisuusvakuutus. Tilaus on liitteessä 1.

Näytteet Putkinäytteitä Wisaforest Oy Ab:n soodakattiloista SK I ja SK II. Näytteitä on toimitettu tutkittavaksi postitse ja Esa Ilveksen, Otso keskeytysvakuutus Oy:n, kautta. Näytteet merkittiin metallurgian laboratoriossa kirjaimin A-K. Esa Ilveksen kautta toimitetut näytteet ovat A - C ja J - 57-59. Näytteiden irrotuskohdat on osin merkitty Wisaforest Oy Ab:n toimittamaan kaavio-kuvaan liitteessä 2.

Näyte	Huom !
A, B	SK I, takaseinän vasen kulma, taso 11.60, putki 5-8
C	SK I, takaseinä, taso 11.60, putki 87
D	SK II, hitsivian takia irrotettu näyte takaseinästä, compound-osan yläreunasta (näytteessä tilaajan maalimerkintä SK II)
E	SK I, etuseinän keskivaiheilta compound-osan yläreunasta, näytteen kokonaispituudesta, 125 mm, oli 72 mm compound-, 53 mm hiiliteräspanputkea
F	SK I, 84 mm pituinen kaksoisputki tertiääriaukkojen yläpuolelta, toisessa putkista oli supistus
G	SK I, 62 mm pitkä hiiliteräksinen kaksoisputki (putket 96 ja 95) compound-ajan yläpuolelta läheltä pääöljypoltinta
H	SK I, tulistinputki
I	SK I, alin verhoputki keskeltä
J	SK II, näyte compound- ja hiiliteräspanputkien rajalta
K	SK I, compound-putkinäyte
46-49	SK I, paneli etuseinästä compound-hiiliteräspan rajalta
57-59	SK I, paneli compound-hiiliteräspan rajalta
Sakkanäyte	SK I, alalieriö, sakkaa höyryputken pinnalta. (Sakkanäyte vastaanotettiin tarkastuskäynnin yhteydessä 9.10.1992 Wisaforest Oy Ab:ssä Pietarsaareissa).

Tehtävä Wisaforest Oy Ab:n soodakattilan SK I putkistovaurion, seinäputkien hiiliteräksen hauraan käyttäytymisen ja putkien sisäpuolisen voimakkaan syöpymisen syyn analysoiminen.

Saadut asiatiedot

Vauriosta on annettu suullisia selvityksiä. Lisäksi on toimitettu kattilan vesikemiaa koskevia asiakirjoja seuraavasti:

1. Wisaforest Kymmene vesilaboratorion Vesi- ja voimalaitoskäytöntarkailun lomakkeiden kopiot ajalta 1.11.91-16.10.92. Tietoja vedenkäsittely-aineesta AMP-90. Mitco Suomi Oy:n 14.10.1992 Wisaforest Oy Ab:lle lähettämä muistio.
2. Jorma Kiimalaisen Prosessi-Insinöörit Oy:stä laatima muistio Wisaforest Oy Ab:lle 29.10.1992.
3. Wisaforest Wisapulp & Wisapaper Vesilaboratorion päivittäisraportti soodakattila I:n kattilaveden laadusta ajalta 02.01.89-14.07.92.
4. Ulospuhallusmäärien tarkistuspyytäkirja vuosilta 1988-1991.

Suoritetut tutkimukset

Soodakattilan SK I tulipesän ja alalierion kunto tarkastettiin silmämääräisesti kattilan tarkastus- ja korjaustöiden yhteydessä 9.10.1992. Tutkittavat näytteet tarkastettiin silmämääräisesti ja osa näytteistä valokuvattiin. Näytteistä irrotettuja koekappaleita ja niistä valmistettuja poikkileikkaushieitä tutkittiin stereomikroskoopilla ja valomikroskoopilla. Compound-putkien sisäpuolisten kerrostumien, korroosiotuotteiden ja magneetiittikalvon paksuuksia mitattiin useista näytteistä ja eri poikkileikkauksista. Lisäksi mitattiin valomikroskoopilla rengasmaisista poikkileikkaushieistä SKI:n hiili- tai niukka-seosteista terästä olevien putkien I ja G, vaurioitumattoman osan putkea B ja SK II:n putkien J ja D sakkakerrostuman ja magneetiittikalvon paksuus ja paikallisten syöpymien suurin syvyys. Näytteitä tutkittiin ja analysoitiin pyyhkäisyelektronimikroskoopiin (SEM) liitetyllä energiadiispersiivisellä röntgenanalysaattorilla (EDS). Tällöin määritettiin mm. sisäpuolisten kerrostumien tai korroosiotuotteiden kvantitatiivisia alkuainejakautumia hiilikalvolla päällystetyistä poikkileikkaushieistä. Lierion höyryputken pinnalta olevan sakan röntgendiffraktiospektri määritettiin. Näytteistä A, B, J ja 57 irrotettiin kappaleet, jotka halkaistiin ja peitattiin. Peitattuja pintoja tarkas-

teltiin silmämäärin. Kattilan SK I compound-putkien hiiliteräksisen sisäkuoren ja kokonaan hiiliterästä olevan putken materiaalin kemiallinen koostumus analysoitiin optisella emissiospektrometrillä näyteotoksesta, jonka voidaan katsoa edustavan tässä yhteydessä riittävällä tavalla kattilaputkistoa. Lisäksi analysoitiin SK II:n putkinäytteiden hiiliterästen koostumuksia.

Näytteistä J, K, 46-49 ja 58-59 etsittiin indikaatioita vaurioista ulkopuolelta ultraäänimenetelmällä. Tarkastuksen suorittivat Esa Ilves ja VTT:n metallilaboratorion edustaja.

Tutkimustuloksien tulkinnassa käytettiin aiemmin hankittua lähdeaineistoa, joka perustuu mm. EPRI:n (Palo Alto, California), NACE:n (Houston, Texas) ja TAPPI:n (Atlanta, Georgia) teknisiin julkaisusarjoihin ja lehtiin Materials Performance, British Corrosion Journal, Corrosion Science, Journal of Materials for Energy Systems, Der Maschinenschaden, Werkstoffe und Korrosion ja Journal of Electrochemical Society sekä Metals Transactions A, Acta metallurgica & Materialia ja Journal of Materials Technology. Jäljempänä viitataan em. sarjojen yksittäisiin julkaisuihin, kun se on tarpeellista. Lisäksi käytettiin teoksia, jotka on mainittu raportin kirjallisuusluettelossa tarvittaessa.

Tutkimustulokset ja niiden tarkastelua

1. Vaurion laajuus.

Soodakattila I:n näytteissä A, C, E, F, 46-49 ja 57-59 todettiin paikallisesti sisäpuolisia, paksun lamellimaisen syöpymistuotekerroksen täyttämiä jyrkkäreunaisia pituussuuntaisia syöpymiä, kuvat 1-4 liitteissä 3 ja 4. Tällaisia syöpymiä oli vain SK I:n compound-putkien lämpörasitetulla pinnan osalla, siis putkien tangentiaaliliitosten rajoittamassa, enintään noin 120° laajuudessa sektorissa. Pituussuuntainen syöpymä saattoi päättyä ja jatkua uudelleen jyrkkärajaisesti silmämäärin tarkastellen vaurioitumattomalta näyttävän välialueen jälkeen. Syöpyminen päättyi jyrkkärajaisesti supistuksien ja compound-hiiliteräspoikittaishitsien kohdalla. Syöpyminen ei missään näytteessä jatkunut poikittaishitsin jälkeen kokonaan hiiliterästä olevan putken puolella. Vastaavia syöpymiä ei todettu kokonaan hiiliterästä tai niukka-

seosteista terästä olevissa näytteissä tai SK II:sta olevissa näytteissä. SK I:n compound-putkien hiiliteräs käyttäytyi syöpymien kohdalla hauraasti, mutta vain syöpymien kohdalla.

Käytetyllä ultraäänimenetelmällä todettiin muutoksia putkien K, 46-49 ja 57-59 niillä kohdilla, joissa jälkeinpäin todettiin silmämääräisesti sisäpuolisia syöpymiä tai magnetiittikalvon pullistumista veden suuntaan.

2. Kattiputkiston sisäpuoliset kerrostumat ja magnetiittikalvon laatu

Soodakattila I:n seinäputkien ja verhoputken, mutta ei tulistinputken, sisäpinnalla oli väriltään punaruskeaa sakkaa. Sakkakerros oli huomattavan paksu säteilylle alttiilla sektorilla ja tällöin sävyltään vaaleampi. Sakkaa oli sekä compound-putkien että hiiliteräsputkien lämpösäteilylle alttiilla puolella, esim. kuva 2 liitteessä 3 ja kuvat 5-12 liitteissä 5-8. Tulipinnan puolella punaruskean sakkakerroksen paksuus vaihteli compound-putkissa yleensä välillä 200-400 μm . Magneetiittikerroksen, tässä tarkoitetaan tiivistä sisempää magnetiittikerrosta, paksuus vaihteli tällöin yleensä välillä 10-20 μm . Joissakin näytteissä hiiliteräsputken puolella oleva sakkakerros oli paikallisesti irronnut tai irtoamassa. Sakan irtoaminen saattaa poikkileikausten perusteella liittyä sakkakerroksessa lähellä metallipintaa tapahtuviin reaktioihin, kuvat 9-12 liitteissä 7 ja 8. Kerroksen irtoaminen, mikäli se oli tapahtunut käytön aikana, ei ollut aiheuttanut paikallista korroosiota. Näytteen B poikkileikkauksissa ei todettu em. sakkaa kattilan tai seinän puolella, mutta sensijaan pistesyöpymiä ja verraten rikkonainen magnetiittikerros, kuvat 13 ja 14 liitteessä 9. Näytteen G sisäpinnalla olevan sakan paksuus vaihteli. Kuvissa 15 ja 16 liitteessä 10 olevassa poikkileikkauksessa ei paikallisesti ole juurikaan sakkaa, magnetiittikerros ja pistesyöpyminen on samantapaista kuin näytteessä B. Tulistinputkinäytteen H sisäpinnalla ei ollut mainittavasti sakkaa, sisäpuolinen magnetiittikerros oli paksuudeltaan normaali ja hyväkuntoinen.

Sakkakerroksen paksuuksia mitattiin rengasmaisista tai sektorimaisista koekappaleista, liite 11. Näytteen F poikkileikkauksessa (noin 45° sektori syöpymästä tangentialiliitokseen) sakkakerroksen suurin mitattu paksuus syöpymän vieressä oli noin 350 μm ja tangentialiliitoksen kohdalla enää

vain noin 60 μm . Lieriöstä olevan korroosiotuotteen pinnalla sakan paksuus oli noin 350 μm . Näytteiden I ja G poikkileikkauksissa punaruskean sakkakerroksen paksuus vaihteli suunnasta riippuen välillä 40-160 μm (I) ja 5-170 μm (G). Koska verhoputken I lämpörasitus ei ole niin suuntautunutta kuin seinäputken G, on kerrostuman jakautuminen putkessa I tasaisempaa. SK I:n putkille tyypillinen sakkakerros puuttui kokonaan SK II:n putkista ja magnetiittikerros oli mittausten mukaan erittäin heikko, kuvat 17 ja 18 liitteessä 12. Kattilan seinän puolella SK I:n ja SK II:n putkissa, joista siis em. kerrostuma puuttuu, todettiin pistesyöpyimiä. Tiivis magneetiittikerros oli usein hyvin ohut tai puuttui kokonaan erityisesti pistesyöpymien pohjalta. SK II:ssa pistesyöpymissä oli valomikroskooppitarkastelun perusteella saostunutta huokoista magnetiittia ja siinä metallista kuparia pallomaisina erkaumina. Tämä on tyypillistä kattilaputkien pistesyöpymille.

Putkinäytteiden sisäpuolisten pintojen EDS-analyysejä tehtiin lukuisia, mutta näytteiden sisäpinnan koostumuksen kartoittaminen ei ole kohtuullisella analyysimäärällä mahdollista. Joitakin tyyppianalyysejä on liitteissä 13-19. SK I:n seinäputkien ja verhoputken sisäpinnoilla (yleisesti, ei siis syöpymien kohdalla) todettiin runsaasti rautaa (Fe) ja vaihtelevia määriä mangaania (Mn), kuparia (Cu), kalsiumia (Ca), magnesiumia (Mg), rikkiä (S) kaliumia (K), fosforia (P), piitä (Si) ja kromia (Cr). Natriumia (Na) tai klooria (Cl) ei todettu. Natriumin ja kloorin havaitsemisrajat käytetyllä menetelmällä ovat noin 1 paino-%. Tulistinputken H sisäpinnalla todettiin rautaa ja vähän kaliumia.

Lämpörasitetuilla pinnoilla olevaa punaruskeaa sakkaa irrotettiin ja rikottiin (sakka on erittäin kovaa), jolloin voitiin pinnan koostumuksen sijasta tyydyttävällä tavalla analysoida sakkakerroksen keskimääräinen koostumus, liite 20. Analyysin mukaan sakan pääkomponentit ovat rauta (67% Fe), kalsium (13 % Ca), fosfori (10 % P), lisäksi todettiin paljon mangaania (5 % Mn) ja jonkin verran magnesiumia (3 % Mg). Natriumia, kaliumia, klooria, rikkiä tai kuparia ei luotettavasti todettu.

Vauriokohdissa pinnan keskimääräisessä koostumuksessa todettiin pääasiassa rautaa ja jonkin verran piitä, molybdeeniä (Mo), rikkiä, mangaania, magnesiumia ja kalsiumia sekä jälkiä kuparista ja natriumista, liite 21. Paikallisesti todettiin rautaa ja molybdeeniä, liite 22. Syöpymätuotteen

lohkopintojen koostumuksessa todettiin lähinnä rautaa. Syöpymien läheisyydessä pinnan koostumuksessa todettiin rautaa ja vähän rikkiä, liite 23, paikoin pääasiassa rautaa, kalsiumia ja kuparia, liite 24. Joskus todettiin pääasiassa rautaa, kuparia ja rikkiä. (Alkuaineiden paljousuhteet vastasivat tällöin suunnilleen yhdistettä CuFeS_2). Analyysitulosten vaihtelu aiheutui mm. kupariyhdisteiden saostumisesta sakan pinalle alueittaisina, hyvin ohuina pintakerrostumina, kuvat 19 ja 20 liitteessä 25. Kuparipitoisten saostumien ainemäärä on hyvin pieni, eikä kupari tullut yleensä esille kerrostuman keskimääräisissä tai poikkileikkausten analyyseissä. Molybdeeni esiintyi syöpymien reuna-alueilla saostuneina molybdeeniyhdisteinä, kuva 21 liitteessä 26. Kvantitatiivisessa analyysissä todettiin raudan ja molybdeenin määräsuhteeksi Fe/Mo suunnilleen 1, mikä vastaisi yhdistettä $\text{FeO} \cdot \text{MoO}_3$. Paikoin saattoi esiintyä myös sekayhdistettä $(\text{CaO}, \text{FeO})\text{MoO}_3$. Iskettäessä syöpymistuote irti todettiin metallipinnalla väriltään kellanruskeaa sakkaa, jonka koostumuksessa todettiin pääasiassa rautaa ja klooria, esim. kuva 22 liitteessä 26 ja spektri liitteenä 26/2.

Lieriöstä peräisin olevan korroosiotuotteen todettiin EDS-analyyysien ja sakan magneettisuuden ja mustan perusteella olevan pääasiassa magnetiittia. Röntgendiffraktiospektrissä magnetiitin viivat olivat hieman siirtyneitä, mikä on tavallista epäpuhtaille korroosiotuotteille. Aivan korroosiotuotteen pinnassa saattaa olla magnetiittia hapettuneempaa raudan oksimuotoa, siis jotakin muotoa Fe_2O_3 :a tai sen johdannaista, mistä sakan ulkopinnan väri osin aiheutunee. Kerrostumassa on EDS-analyyysien mukaan myös fosforia, kalsiumia, mangaania ja magnesiumia, mutta ei analyyseissä käytetyllä menetelmällä todettavia määriä natriumia. Korroosiotuotteen (sakan) veden puoleisella, väriltään punaruskealla pinnalla todettiin erittäin ohuena kerroksena pääasiassa rautaa ja kuparia ja vähän mangaania ja kalsiumia sisältävää saostumaa ja putken puoleisella, ilmeisesti lähellä metallia olleella pinnan kohdalla, pääasiassa rautaa ja klooria, liite 27. Korroosiotuotteen sisäisillä lohkopinnoilla oli vaaleaa saostumaa, jonka keskimääräisessä koostumuksessa oli runsaasti rautaa ja mangaania ja paljon molybdeeniä. Molybdeeni esiintyi ilmeisesti yhdisteenä $\text{CaO} \cdot \text{MoO}_3$, liite 28. Ym. kupari- ja klooririkkaat kerrokset ovat ohuita, ja niiden toteaminen tai löytäminen on vaikeaa. Kupari ja kloori eivät esim. tule esille korroosiotuotteen keskimääräisessä analyyseissä.

3. Vaurion mekanismi

3.1 Paikallisen korroosion mekanismi

Tekemällä putken keskilinjan suuntaisia leikkauksia syöpymän ja sakkakerroksen välialueelta tai syöpymän ulkoreunan poikkileikkauksia, todettiin uudentyyppisen, nopeasti kasvavan oksidisen korroosiotuotteen korvaavan suojaavan magneetiittikalvon vaurioalueen rajakohdassa, kuvat 23-31 liitteissä 29-33. Metallin pinnalle syntyvä uuden tyyppinen korroosiotuotekerros (sekin on ilmeisesti magnetiittia, koska korroosiotuotteen alkuaineanalyyysissä todettiin lähinnä vain rautaa) on joko alunperin huokoista tai siitä oli näytteen valmistuksessa uuttunut hiontanesteeseen (alkoholi) liukenevia faaseja, esim. kuva 28 liitteessä 31 ja kuva 32 liitteessä 33. Kuvassa 28 olevan magnetiittikerroksen huokosissa todettiin elektronimikroskoopin voimakkaalla suurennuksella (5000-10000 x) rautaa ja klooria, ilmeisesti saostunutta rautakloridia FeCl_2 . Kun huokoinen oksidikerros on syntynyt, se kasvaa lamellaarisena nopeasti paksuutta fosfaattipitoisen sakkakerroksen alla, kuvat 23 ja 24 liitteessä 29 ja kuvat 33-36 liitteissä 34 ja 35. Lamellien paksuus metallipinnan lähellä on voimakkaalla suurennuksella tarkasteltuna tyypillisesti noin 0,1-1 μm . Korroosiotuotteen lamellaarisuus toistuu tarkastelumittakaavan muuttuessa (suurennuksen pienentyessä). Sakkakerros kohoaa kasvavan korroosiotuotteen päällä alkuperäisestä tasostaan, repeilee ja huuhtoutuu kattilaveteen. Syöpymän poikkileikkauksessa on siksi tavallisesti jäljellä vain korroosiotuotetta, kuvat 35 ja 36 liitteessä 35. Syöpymä laajenee reunoiltaan suojaavan magnetiittikerroksen korvauduttua huokoisella magnetiitilla. Syöpyneillä ja vaurioituneilla seinämäkohdilla välittömästi metallipinnalla raketeeltaan lamellaarisen, oksidisen syöpymätuotteen ja metallin välissä ja oksidilamellien välissä todettiin kerroksia rautaa ja klooria sisältävää kiteistä ainetta, kuvat 37 ja 38 liitteessä 36. Kiteissä ei todettu natriumia eikä muita sitä raskaampia alkuaineita. Yhdiste on ilmeisesti vesiliuoksesta saostunutta rautakloridia (FeCl_2). Rautakloridikerroksen paksuus metallipinnalla on tyypillisesti joistakin mikrometreistä noin kymmeneen mikrometriin (10 μm).

SK I:n alalieriöstä, tulistetun höyryn nousuputken pinnalta olevan sakkäytteen poikkileikkauksia on kuvissa 39-40 liitteessä 37. Poikkileikkausten

tutkiminen osoitti sakan ulkopinnalla olevan ohuen runsaasti rautaa ja kuparia sisältävän saostuman ja sen alla olevan noin 200-400 μm paksun rautaa, kalsiumia, magnesiumia ja fosforia sisältävän saostuman, joka on samanlainen kuin vesiputkien lämpöpinnoilla. Saostumakerroksen alla kasvaa useita millimetrejä paksu lamellaarinen korroosiotuotekerros. Korroosiotuotteen metallin puoleisella pinnalla on ohut kerros (tai kerroksia) rautakloridia. Nousuputken ulkopinta on syöplynyt samalla mekanismilla kuin compound-putkien hiiliteräksinen sisäkuori.

Korroosiomekanismi on tutkimustulosten ja yleisen korroosiotietämyksen perusteella kloridin vaikutuksesta tapahtuva paikallinen syöplyminen, jossa syöplyvään kohtaan muodostuu väkevää hapanta rautakloridiliuosta. Väkevää kloridiliuos on syntynyt sakkakerroksen alle huokoisen magnetiittikerroksen ja metallin väliseen rakoon. Miten huokoinen magnetiittikerros mahdollisesti syntyy ja miten kloridin rikastuminen tapahtuu, jätetään toistaiseksi tarkastelun ulkopuolelle. Korroosiotuotteen lamellaarisuus on selitettävissä kirjallisuudessa julkaistujen kokeellisten tutkimusten perusteella metallipinnalla olevan rautakloridikerroksen vuorottaisella saostumisella ja liukenemisella uudelleen vesiliuokseen. Rautakloridi, jota metallipinnalla, korroosiotuotteessa ja sen reunalla todetaan, ei ole pysyvä missään lämpötilassa voimakkaasti emäksisissä kloridiliuoksissa, vertaa kirjallisuus /1,2/ ja raudan ja kloorin E-pH-diagrammit liitteessä 38. Molybdeenin suolat, joita korroosioalueen reunoilla todettiin, saostuvat happamissa olosuhteissa MoO_3 -yhdisteinä ja liukenevat emäksisissä olosuhteissa molybdaatti-ionina MoO_4^{2-} , molybdeenin E-pH-diagrammi liitteessä 39. Kattilaputkien kloridikorroosion happamissa olosuhteissa on esitetty kirjallisuudessa aiheuttavan mm. kattilaputkien vetyhyökkäyksen, esim. /3,4/. Happamet olosuhteet voivat muodostua kirjallisuuden mukaan pistesyöplymissä tai kerrostumien alla, erityisesti seinämäalueella, jossa höyrynykehitys alkaa. Happamissa olosuhteissa muodostuva korroosiotuote on lamellirakenteista. Metallipinnalla todetaan kirjallisuusviitteen mukaan rautakloridikerros. Edelleen viitteessä todetaan, että nimenomaan tämä korroosiomuoto liittyy vetyvaurioon.

Korroosio rako-olosuhteissa voimakkaasti emäksisessä natriumhydroksidiliuoksessa, jota muodostui aiemmin kattiloiden niitattujen rakenteiden kapeisiin rakoihin haihtumisen vuoksi, aiheuttaa mm. niin kutsutun

lipeähaurauden. Höyrykalvon kehittyessä voi konsentroituva alkali aiheuttaa voimakkaan emäksisissä olosuhteissa teräksen korroosiota myös kerrostumien alla. Korrosiotuote on hyvin pehmeää, mustaa sakkaa. Korrosiotuote saattaa sintraantua, ja sisältää kattilavedestä väkevöityneitä aineita, kuten fosfaattia, kuparia ja sinkkiä /3/. Korrosiotuotteen vesiuute on kirjallisuusuutteen mukaan tässä tapauksessa voimakkaasti emäksinen. Olosuhteiden on rakoliuoksessa tutkittavassa tapauksessa osoitettu olevan happamet. Korrosiotuotteena oleva oksidi sisälsi lähes yksinomaan rautaa, kun sen pitäisi emäksisessä korroosiossa syntyneen huokoisen sakan sintrautumistuotteena sisältää kattilavedestä konsentroituneita aineita.

Tutkimustulosten ja kirjallisuuden perusteella voidaan pitää ilmeisenä ja jopa varmana, että korrosio on tapahtunut happamassa liuoksessa. Syöpyminen ei ole aiheutunut höyrykalvonmuodostuksesta johtuvasta alkalihydroksidiliuoksen väkevöitymisestä sakkakerroksen alle.

3.2 Hiiliteräksen haurastumisen mekanismi

Poikkileikkaushieitä valo- ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla tutkittaessa todettiin compound-putkien syöpymien kohdalla, mutta ei muualla, hiiliteräksen ferriittis-perliittisessä mikrorakenteessa hiilenkatoa perliitissä ja raerajarepeämiä perliitin ja ferriitin raerajoilla, kuvat 41-43 liitteissä 40-41. Materiaali käyttäytyi tällöin putken seinämää taivutettaessa hauraasti. Teräksen hiilenkadon ja repeytyneiden perliitti-ferriittiraerajojen perusteella vaurion syy on nk. vetyhyökkäys (hydrogen attack) /5-7/. Vetyhyökkäyksessä metalliin diffundoitunut vety reagoi metallin karbidien kanssa korkeapaineiseksi metaanikaasuksi, joka ei voi molekulaarisena poistua metallista, vaan kerääntyy metaanikaasukupliksi raerajoille, karbidierkaumiin jne. Vaurioituneessa teräksessä todettiin paitsi raerajarepeämiä, myös sisäisiä huokosia pyyhkäisyelektronimikroskoopin voimakkaalla suurennuksella (15 000 - 30 000 x). Teräksen erityisen suureen haurauteen on todennäköisesti vaikuttanut SK I:n compound-putkien hiiliteräksen erikoinen mikrorakenne, jossa raerajoilla on yhtenäisiä karbidikalvoja. Metalliin diffundoitunut vety on kohdassa 3.1 raportoitujen tutkimustulosten ja kirjallisuuden perusteella peräisin vetyä kehittävästä korroosioreaktiosta happamassa vesiliuoksessa. Korkean lämpötilan aiheuttama vetyhyökkäys edellyttää niin voimakasta (lyhytaikaista) ylikuumenemista, että materiaalissa

nähdään mikrorakennemuutoksia /3/. Kirjallisuuslähde perustaa käsityksensä käytännön kokemukseen kattilalaitteuksissa. Vetyhyökkäyksen edellytyksenä lieene näissä tapauksissa ollut, paitsi vedyn kehitys suoraan vesihöyrystä metallin pinnalla, mikä alkaa tapahtua materiaalilämpötiloissa yli 450-500 °C, teräksen kuumeneminen osittaiselle austeniittialueelle saakka. Vedyn liukoisuus austeniittiin (γ -rautaan) on nimittäin paljon suurempi kuin ferriittiin (α -rautaan). Tutkittavassa tapauksessa ei todettu materiaalin mikrorakenteessa mitään merkkejä ylikuumenemisesta. Teräksen karbidijakautuma tulipesän ja seinän puolella putkea on sama, kuva 44 liitteessä 41. Tutkittavassa tapauksessa ei voi olla kysymys em. kaltaisesta ylikuumenemisen aiheuttamasta vetyhyökkäyksestä.

Aiempien teollisuuskokemusten perusteella on laadittu nk. Nelsonin diagrammi, joka kuvaa terästen alttiutta vetyhyökkäykselle käyttölämpötilan ja molekulaarisen vedyn paineen funktiona /5/. Seostamattomalla hiiliteräksellä (karbidi Fe_3C) lämpötila-alueen alarajan määrännee hiilen diffuusionopeus teräksessä /8/, todennäköisen vetyhyökkäyksen alaraja on noin 300 °C. Stabiileja Mo- ja Cr-karbideja muodostavilla niukkaseosteisilla teräksillä lämpötila-alaraja on selvästi korkeampi kuin hiiliteräksellä /5/. Nelsonin diagrammia ei voida suoraan käyttää arvioitaessa korroosioreaktion aiheuttaman vetyhyökkäyksen vaaraa.

Kompound-putkia käytetään öljynjalostusteollisuudessa yleisesti hiiliterästen tai niukkaseosteisten terästen vetyhyökkäysvaurioiden estämiseksi /5/. Tällöin austeniittista ruostumatonta terästä oleva kuori on sillä puolella, jossa on paineellista vetyä. Ko. käyttöolosuhteissa ja compoundkonstruktiossa pitää vedyn diffuusion austeniittisen suojakuoren läpi verrattuna vedyn diffuusion suojattavan hiiliteräksisen tai niukkaseosteisen teräskuoren läpi olla rittävän hidasta estämään vedyn kertymisen jälkimmäisiin teräksiin. Kun korkeapaineinen vety on hiiliteräksen puolella, on compound-rakenteen vaikutus vedyn kertymiseen päinvastainen. Ei-kompound-rakenteisissa kattiloissa on tapahtunut vuosikymmenien aikana lukuisia vetyhyökkäysvaurioita /3-4, 6/, ja ainakin yksi Suomessa.

Kirjallisuuden ja kokemuksen perusteella on ilmeistä, että vedyn kehityksen kattilaputkien sisäpuolisessa korroosiossa täytyy olla poikkeuksellisen

nopeaa ja laaja-alaista, jotta vetyhyökkäysvaurio voisi syntyä. Yksittäistapauksissa on siis aina epävarmaa, onko compound-putkirakenteella oleellista vaikutusta vetyhyökkäyksen syntymiseen.

3.3 Vaurion kehittyminen

Putkimateriaalin laadun vaikutusta vetyhyökkäykseen tutkittiin hietarkastelujen ja materiaalianalyysien avulla.

Syöpymien ja poikittaishitsien poikkileikauksista nähdään vetyhyökkäyksen ulottuvan compound-putken hiiliteräksessä jonkin matkaa kloridikorroosiovyöhykkeen ulkopuolelle, mutta päättyvän jyrkästi poikittaishitsin sularajalle, kuvat 45-46 liitteessä 42. Materiaalin lämpötila on muutosvyöhykkeessä compoundin puolella, poikittaishitsin aineessa ja sen jälkeisessä hiiliteräksessä varsin tarkkaan sama. Vedyn poistumisnopeus tulipesän suuntaan paksun austeniittisen hitsikuvun kohdalla on otaksuttavasti sekin verraten hidasta. Korroosion ja vetyhyökkäyksen kannalta ratkaisevaa näyttää olevan materiaalin koostumus tai mikrorakenne tai mikä on luultavampaa, näiden yhteisvaikutus. (Eräs mahdollinen vaikuttava tekijä on eroavuus hapen kuljettumisnopeudessa pinnalle poikittaishitsin aiheutaman virtaushäiriön edellä ja jäljessä. Hapen kuljettumisnopeus nimittäin kasvaa jyrkästi pyörteisyyden ulottuessa putken pintaan saakka. Hapen paikallinen kuljettumisnopeus voi vaikuttaa, korroosiomekanismista riippuen, magneettiikalvon kasvunopeuteen). Materiaalianalyysien, liite 43, mukaan SK I:n compound-putkien hiiliteräksen koostumuksessa on hiiltä verraten paljon 0,21 % C. Mikrorakenteessa on raerajoilla sementtiittikalvoja, jotka muodostavat karkeahkon raekoon ansiosta verraten yhtenäisen verkon. Teräksen mikrorakenne on siten ilmeisesti epäedullista vetyhyökkäysvaurion kehittymisenn kannalta. SK I:n hiiliteräspanputkien koostumuksessa on jonkin verran vähemmän hiiltä ja erityisesti raekoko on huomattavasti hienojakoisempi kuin compound-putken hiiliteräksessä. Compound-putkien hiiliteräksen koostumuksessa on verraten paljon kuparia ja kromia, mutta vähän muita epäpuhtauksia. Hiiliteräksisten putkien koostumuksessa on huomattavan paljon arseenia (0,05 % As). Arseeni on pinta-aktiivinen alkuaine, joka jo pitoisuudessa 0,02 paino-% estää messingin sinkinkatona tunnetun valikoivan korroosion. Arseeni on "vetymyrky", jonka yleensä katsotaan edistävän vedyn liukenemista metalleihin. "Vetymyrkyjen"

vaikutuksen suunta ei ole korkeissa lämpötiloissa ja erilaisissa olosuhteissa yksikäsitteinen.

Sakkakerrostuman syntymekanismia ja vaikutusta vaurion syntyyn tutkittiin sakkakerrosten poikkileikkausten ja kvantitatiivisten alkuaineanalyysien avulla. Erikoisena havaintona todettiin, että syöpymän poikkileikkauksessa molybdeenirikastumien vieressä oli syöpymättömiä kohtia, jossa oli jäljellä alkuperäistä magnetiittia, kuvat 47 ja 48 liitteessä 44. Syöpymättömän harjanteen sivuilla oli syöpymiä, joissa korroosiotuote ei ollut oksidia eikä kloridia, vaan rikkiyhdiste. Yhdisteen huokoisuuden ja koostumuksen perusteella se on ilmeisesti saostunut vesiliuoksesta. Sakkakerroksen ja korroosiotuotteen poikkileikkauksia hiiliteräksen, compound-putken ja paikallisen syöpymän kohdalla on liitteissä 45-47. Sakkakerros on analyysitulosten perusteella syntynyt pääasiassa kalsiumia, fosforia, magnesiumia, mangaania ja rautaa sekä vähän molybdeeniä sisältävän sakan saostuessa lämmönsiirtopinnalle. Sakassa oleva molybdeeni esiintyy ilmeisesti yhdisteenä $(\text{FeO}, \text{CaO}) \cdot \text{MoO}_3$. Edellä jo todettiin että MoO_3 on stabiili vedessä vain happamissa tai happamahkoissa olosuhteissa. Kalsiumin ja fosforin määrasuhde, suhde Ca/P , on tyypillisesti noin 2. Lämmönsiirtopintoja likaaavat erityisesti suolat, jotka ovat kattilavedessä muutoin liukoisia, mutta voivat saostua höyrynehityksen lämpötiloissa. Likaavia suoloja ovat mm. monimutkaiset kalsium-rautafosfaatit, joiden sanotaan aiheuttavan nk. Hide-Out-ilmion. Kattilaveden analysoidun rauta- ja fosfaattipitoisuuden nähdään nousevan seisokkien aikana tai kuormituksen laskiessa ja jälleen "normalisoituvan" lämpökuorman kasvaessa ja rautafosfaatin "piiloutuessa" lämmönsiirtopinnoille. Hide-Out ilmiön aiheuttavat fosfaatit ovat siis liukoisia kylmään veteen. Kirjallisuuden /9-11/ ja sakkakerroksen koostumuksen, esim. sakalle tyypillisten faasien Ca/Mg/Mn/P suhteen arvon perusteella lämmönsiirtopinnan likaantumisen on tässä tapauksessa ilmeisesti aiheuttanut yhdisteen $(\text{CaO})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (hydroksiapatiitti) ja magnesium-mangaanisuolojen saostuminen. Hydroksiapatiitti on erittäin niukkaliukoista. Synteettisesti sitä valmistetaan lisäämällä happoa H_3PO_4 kalsiumhydroksidilietteeseen, jolloin yhdiste saostuu erittäin hienojakoisena. Hydroksiapatiittia saostetaan tarkoituksellisesti eräissä kattilaveden käsittelyohjelmissa, mutta se ei tällöin normaalisti muodosta likaavia kerrostumia vaan poistuu ulospuhalluksessa. Magnesiumin lisäksi lienee sakan likaavuuteen vaikuttanut mangaanin läsnäolo. Veden korkea

happipitoisuus edistää mangaanisuolojen saostumista. Mangaanifosfaatin tiedetään muodostavan teräksen pinnalle erittäin kovan, huokoisen ja vettä helposti läpäisevän kalvon.

Tutkittavan kattilan vesikemiaa tutkineiden asiantuntijoiden antamat suulliset lausunnot tukevat em. arviota likaantumisen syystä. Kattilan vesi on alhaisen johtavuutensa vuoksi ollut hyvin altista veden pH-arvon heilahteluille, vesikierrossa on ilmeisiä happivuotojen lähteitä, fosfaattien syöttömäärät ovat vaihdelleet ja olleet ajoittain runsaita (Jorma Kiimalainen, suullinen lausunto). Helmikuusta 1992 lokakuuhun 1992 käytettiin veden käsittelyssä alle 700 kg kemikaalia (Jorma Kiimalainen, suullinen arvio), jonka valmistaja on ilmoittanut sisältävän noin 1-5 % fosfonaattia, siis koko syöttömäärä sisältää vähemmän kuin 5 kg fosforia (P). Koska suuri osa SK I lämpöpinnoista on likaantunut ja sakka sisältää noin 10 % fosforia, täytyy sakkaan sitoutuneen fosforin määrän olla huomattava, arviolta joitakin kiloja tai enemmän. Selvittämällä tarkemmin likaantunut pinta-ala ja keskimääräinen kerrospaksuus saadaan selville, kuinka paljon fosforia "kattilakiveen" on yhteensä sitoutunut. Mangaanin, raudan ja magnesiumin mahdollisia lähteitä ovat luonnonvedet (Jorma Kiimalainen ja Sinikka Kurkela). Mangaani- ja molybdeeniyhdisteitä käytetään myös veden käsittelyssä /9-11/, mutta ei ole tiedossa, että ko. aineita käytettäisiin jossakin osassa tutkittavan kattilan syöttövesijärjestelmää.

Suolojen saostumista höyrynsähtäyspinnalle edistää oleellisesti höyrystymisen aiheuttama luonnollinen suolojen konsentroituminen höyrynsähtäyspinnan läheisyyteen ja sillä oleviin kerrostumiin. Kun kerrostumissa tapahtuu kiehumista, kloridia voi rikastua kerrostuman huokosiin. Kloridia kulkeutuu huokosvirtausten ym. syiden takia takaisin kattilaveteen. Tällä tavoin syntyvässä stationääritilassa voi kirjallisuuden mukaan korkeilla lämpövuon arvoilla ja huokoisuudeltaan epäedullisissa sakkakerroksissa huokosliuoksen ja kattilaveden (kloridi)konsentraatoiden suhde kohota teoreettisesti alueelle 100-1000 /12/. Jos kattilavedessä on kloridia 0,5 mg/l, sitä voisi saostuman huokosissa olevassa vesiliuoksessa olla epäedullisimmissa tapauksissa siis jopa 50-500 mg/l kloridia. Keskimääräisessä koostumusanalyysissä kloridin määrä on kuitenkin pieni, klooria ei välttämättä edes voida todeta tai jälkiin sen esiintymisestä ei kiinnitetä huomiota. Tavallisella kloridin analyysimenetelmällä, mittauksella

vesiliuoksesta ioniselektiivisellä elektrodilla, kloridia ei voida häiritsevien anionien runsauden vuoksi määrittää.

Kun teräs syöpyy rako-olosuhteissa, joissa hapen saatavuus on rajoitettu, liukenevat rautaionit eivät saostu vaan hydrolysoituvat aiheuttaen rako-liuoksen happamoitumisen ja paikallisen sähkökemiallisen potentiaalin laskun. Raon avaumassa, tai mikäli rako-olosuhteet syntyvät huokoisen, mutta heikosti happea läpäisevän kerrostuman alle, kerrostuman pinnalla on saatavissa happea ja sähkökemiallinen potentiaali on vastaavasti korkeampi. Mikäli läsnä on kloridi-ioneja, ne pyrkivät kuljettumaan syntyneen potentiaalieron vaikutuksesta rakoliuokseen. Potentiaalierosta ja ympäristön, tässä tapauksessa sakan huokosissa olevan liuoksen, kloridipitoisuudesta riippuen kloridi voi alkaa väkevöityä rakoliuokseen. Mikäli kloridia on saatavilla ja on olemassa korkea potentiaalia raon ulkopuolella ylläpitävä sähkökemiallinen reaktio, prosessi on itseään kiihdyttävä. Kuvattu mekanismi on tutkittavassa tapauksessa viimekädessä johtanut korroosion aktivoitumiseen fosfaattisen sakkakerroksen alla. Viitteitä siitä, mitä reaktioita on tapahtunut ennen nopean korroosion vaihetta voidaan saada tarkastelemalla sakan ja metallin rajapinnan poikkileikkauksia aiemmissa kuvissa 9, 11, 27, 28 ja 40, sekä poikkileikkausta kuvassa 49 liitteessä 48 ja vertaamalla niitä kvantitatiivisiin analyyseihin liitteissä 45-47. Kloridin rikastumiseksi tarpeellinen potentiaaliero saattaa syntyä sakkakerroksen sisälle itse sakkakerroksessa tapahtuvien hapetus-pelkistysreaktioiden ansiosta. Kirjallisuudessa on mm. esitetty korroosion kiihtyvän, jos korroosiossa kehittyvä vety ei pääse poistumaan atomaarisena metallin kautta /13/. Että näin saatta olla tässäkin tapauksessa tukee se, että sakka irtoaa peittauksessa helpommin compound-putken puolelta kuin hiiliteräksen puolelta, kuva 2 liitteessä 3. Joka tapauksessa vedyn kehitykseen, liukenemiseen metalliin ja metallin omaksumaan potentiaaliin ja korroosiokäyttäytymiseen todellisessa ympäristössä korkeissa lämpötiloissa vaikuttavat lukuisat erittäin vaikeasti selvitettävät tekijät, esim. pinta-aktiivisien ionien kuten molybdaatti- ja rikki-ionit sekä metallin mikrorakenne, seostus ja metallurginen tila /14-16/.

Varsinkin hiiliteräksisellä seinämäosalla lämpöpintaan kohdistuu lämpöshokkeja, jotka aiheutuvat ulkopuolisten paksujen kerrostumien lohkeilusta kattilaseinältä /17/. Lämpöshokit edesauttavat sisäpuolisen kerrostuman

rakoilua ja lohkeamista, mikä keskeyttää kloridirikastumiseen johtavan prosessin.

Lausunto

Tutkimustulosten, saatujen asiatietojen ja muuten tiedossamme olevien seikkojen perusteella todetaan seuraavaa. Tutkittavien soodakattilan SK I compound-putkinäytteiden hiiliteräksisen sisäkuoren haurastumisen syynä on vetyhyökkäyksenä tunnettu vauriomekanismi. Vetyhyökkäyksen on aiheuttanut nopea vedyn kehitys rakokorroosiossa compound-putkien lämmönsiirtopinnalla. Rakoliuos on nopean korroosion tapahtuessa ollut hapan väkevä rautakloridiliuos. Kloridin rikastumisen aiheuttaneet rakokorroosio-olosuhteet ovat syntyneet kattilan lämmönsiirtopinnoille saostuneen, pääasiassa rautaa, kalsiumia ja fosforia ja lisäksi mangaania, magnesiumia ja vähän molybdeeniä sisältävän, 0,2-0,4 mm paksun kerrostuman alle. Sakkaa on myös muilla kattilan SK I:n lämpöpinnoilla. Sakkanäytteen perusteella SK I:n alalieriön höyryputken veden puoleinen pinta on kärsinyt samalla mekanismilla tapahtuneesta rakokorroosiosta kuin compound-putkien lämpöpinnat. SK II:n näytteiden lämpöpinnoilla todettiin vähäistä piste-korroosiota ja erittäin ohut magnetiittikerros, mutta ei fosfaattisia sakkakerrostumia eikä rakokorroosiota.

Vaurion aiheuttaneen korroosion mekanismi on pääpiirteissään selitettävissä tunnettujen sähkökemiallisen korroosion lainalaisuuksien avulla. Rakokorroosiota edistää mm. ympäristön korkea happipotentiaali. Rakokorroosion syntyyn tässä tapauksessa vaikuttavien tekijöiden kvantitatiivinen erittely ei ole mahdollista käytettävissä olevan aineiston perusteella.

Paikalliseen korroosioon ja sen aiheuttamaan vaurioon compound-putki-osalla on vaikuttanut yhtäaikaaisesti useita epäedullisia tekijöitä, joita ovat vesikemian häiriöt tai puutteet, ja mahdollisesti myös erityiset materiaali-tekniset syyt, joita eivät kuitenkaan ole materiaalien virheellisyys, materiaalien virheellinen valinta, virheellinen konstruktio tai valmistusviat.
(jatkuu seuraavalla sivulla)

Vaurion kulkuun mahdollisesti vaikuttaneita tekijöitä on eritelty tulosten tarkastelun yhteydessä.

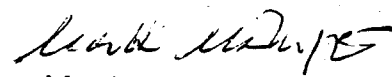
Espoo 2.12.1992

VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS
Metallurgian laboratorio

Tutkimusprofessori


Tero Hakkarainen

Erikoistutkija


Martti Mäkipää

Liitteitä 48 kpl
MRG223060MIM

Kirjallisuusviitteet

1. Computer-Calculated Potential pH Diagrams to 300 °C. EPRI NP-3137. Project 1167-2. Final Report June 1983. Laatinut The Babcock & Wilcox Company, Ohio. EPRI, Palo Alto, CA.
2. Discussion on "Technical Note: Potential-pH Diagrams for the Fe-Cl-H₂O System at 25 to 150 °C". P.Paine (EPRI) ja S. Kesavan & B.E. Wilde (Ohio State University. CORROSION 46(1990)1, 19-21.
3. Mann, G.M.W., History and Causes of On-Load Waterside Corrosion in Power Boilers. Combustion, 1987, August, 26-37.
4. Montrone, E.D. & Blough, J.L., Corrosion Consequences of Water Treatment Upsets. Tilaisuudessa: CORROSION, April 17-21, 1989, New Orleans, Louisiana. NACE, Houston, Texas. Paper Number 72. 9 s.
5. Viswanathan, R., Damage mechanisms and Life Assesment of High Temperature Components. ASM International, Metals Park, Ohio, 1989. 497 s.
6. Failures and Inspections of Fossil-Fired Boiler Tubes: 1983 Conference and Workshop. EPRI CS-3272 Contract WS 82-101. Proceedings,

- December 1983. Toimittanut Aptech Engineering Services, Inc., Palo Alto, CA
7. Birring, A.S., Barlett, M.L. & Kawano, K., Ultrasonic Detection of Hydrogen Attack in Steels. CORROSION 45(1989)3, 259-263.
 8. Shewmon, P., Hydrogen Attack of Carbon Steel. Met. Trans. A. 7A(1976)2, 279-286.
 9. The NALCO Water Handbook. Nalco Chemical Company. McGraw-Hill Book Company, New York, 1979. n. 500 s.
 10. Schroeder, C.D., Solutions To Boiler And Cooling Water Problems. The Fairmont Press, Inc., Atlanta, Georgia, v+224 s.
 11. Greenwood, N.N. & Earnshaw, A., Chemistry of the Elements. Pergamon Press, Oxford, 1986. 1542 s.
 12. Rationale for Chemical Control of Feedwater and Boiler Water. Volume 1: Concentration Models. EPRI NP-3274, Final Report, January 1984. Laati Central Electricity Research Laboratories, Leatherhead, Surrey, UK.
 13. Ashmore, C.B., Tomlinson, L., Silver, P.J.B & Mead, A.P., Corrosion and deposition of magnetite in ferritic steel steam generator tubes under acid chloride conditions. Br. Corros. J., 25(1990)3, 213-228.
 14. Flis, J., Corrosion of Metals and Hydrogen-Related Phenomena. Elsevier, Amsterdam, 1991. 388 s.
 15. Marcus, P. & Protopopof, E., Potential-pH Diagrams for Adsorbed Species Application to Sulfur Adsorbed on Iron in Water at 25 °C and 300 °C. J.Electroch.Soc. 137(1990)9, 2709-2712.
 16. Anzai, H., Kuniya, J. & Masaoka, I., Evaluation of Hydrogen-Assisted Cracking Behavior of Low-Alloy Steel in the Range 95 °C to 350 °C. Met. Trans. A 23A(1992)4, 1291-1298.
 17. Adams, T.N. & Frederick, J., Kraft Recovery Boiler Physical and Chemical Processes. The Recovery Boiler Research and Development Subcommittee, The American Paper Institute, Inc., New York, 1988. 256 s.