

Åbo Akademi
Prosessikemian keskus
Piispankatu 8
20500 Turku

Suomen soodakattilayhdistys ry

SOTU II - HANKE

**Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla
höyryarvoilla:
1. Tulistinmateriaalien korroosioaltistuskokeet**

Raportti Åbo Akademin laboratoriotöistä v. 2004-2005

Mikko Hupa, Bengt-Johan Skrifvars ja Linus Silvander
Åbo Akademi

31.10.2005
Turku

Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla.

1. Tulistinmateriaalien korroosioaltistuskokeet

Mikko Hupa, Bengt-Johan Skrifvars, Linus Silvander

SISÄLLYS

Esipuhe

1. Tausta

2. Koejärjestelyt

2.1. Koelaitteisto ja näytteitten preparointi

2.2. Korroosion mittaus

2.3. Teräslaadut

2.4. Suolaseokset

3. Tulokset

3.1. Teräs 10CrMo9-10

3.2. Teräs T91

3.3. Teräs Esshete 1250

3.4. Teräs Sanicro 28

3.5. Teräs HR11N

3.6. Teräs Sanicro 63

3.7. Altistusajan vaikutus

4. Yhteenveto

5. Johtopäätöksiä

Esipuhe

Tämä työ on osa Suomen soodakattilyhdistyksen osin Tekesin rahoittamaa projektia Soodakattilan tulevaisuus, SOTU II. SOTU II-projekti on suunniteltu kolmelle vuodelle 2004-2006 ja sen tavoitteena on selvittää mahdollisuuksia soodakattiloitten höyryarvojen olennaista nostamista nykytasolta, ja sitä kautta saavuttaa korkeampi sähköntuotannon rakennusaste.

Tässä raportissa esitellään tulokset laajoista tulistinkorroosion kemiaa selvittäneistä laboratoriotöistä, jotka ovat osa Åbo Akademin osaprojektia ”Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla”. Laboratoriokokeet tehtiin isotermisillä laboratoriuuneilla, joissa voitiin hallitusti seurata korroosion etenemistä lyhyen ajan kokeilla ja sitä kautta kartoittaa valikoitujen tulistinteräsmateriaalien korroosion riippuvuutta tulistimen pinnan suolakerroksen koostumuksesta.

Tutkimuksesta vastasivat Åbo Akademiassa dosentti Bengt-Johan Skrifvars ja professori Mikko Hupa. Dosentti Rainer Backman osallistui projektiin asiantuntijana. Laboratoriokokeitten käytännön suorittamisesta vastasi FM Linus Silvander.

Soodakattilyhdistyksen puolesta projektia valvoi johtoryhmä, jonka puheenjohtaja oli Keijo Salmenoja, Metsä-Botnia Oy ja koordinaattori Esa Vakkilainen, Jaakko Pöyry Oy.

Kirjoittajat kiittävät kaikkia projektiin osallistuneita inspiroivasta yhteistyöstä ja toivovat että saavutetut mielenkiintoiset tulokset vastaavat työhön kohdistettuja odotuksia.

1. Tausta

Tämä Åbo Akademiassa tehty työ liittyy Suomen soodakattilayhdistyksen Soodakattilan tulevaisuus –projektiin, SOTU II. Projektin tarkoituksena on eri keinoin selvittää mahdollisuuksia soodakattiloitten sähköntuotannon rakennusasteen nostoon höyryarvoja nykytasolta olennaisesti korottamalla.

Åbo Akademin osatyön suunnitelma oli tehty Suomen soodakattilayhdistykselle toimitetun Åbo Akademin esiselvityksen pohjalta (Hupa, M., Backman, R. ”Soodakattilan korroosioriskit korkeilla höyryarvoilla – Esiselvitys korroosiomekanismeista ja tutkimustarpeista.” Åbo Akademin raportti SKY:lle 15.10.2002).

Åbo Akademin esiselvitys päättyi seuraavaan yleisjohtopäätökseen:

”Tässä selvityksessä tehtiin lyhyt katsaus soodakattiloitten savukaasupuolen korroosiotutkimuksen nykytilanteeseen. Tarkoituksena oli selvittää, mitkä korroosiotyypit ovat kriittisiä ja mihin mahdollista tutkimusta kannattaa suunnata, jos kattilan vesi-höyrykierron arvoja halutaan nostaa olennaisesti nykytasoltaan.

Selvityksen mukaan olennaisimmat tutkimustarpeet liittyvät tulistinkorroosioon. Selvityksessä esitetään, että tutkimusta kannattaa kohdistaa erityisesti kloorin roolin edelleenerittelyyn, sekä vähäklooristen kerrostumien korroosiovaikutuksen kartoittamiseen.

Myös pohjaputkien korroosion jatkotutkimukseen kannattaa panostaa siten, että lähemmin selvitetään pohjaan rikastuvan kerrostuman muodostumista ja sulamisominaisuuksia.

Åbo Akademi on valmis osallistumaan SKY:n projektiin ja tekemään tarkemman ehdotuksen tutkimussuunnitelmasta, jossa selvitetään yllä esitettyjä avoimia korroosion kemian kysymyksiä lähemmin. Olemme myös valmiit varmistamaan pohjoisamerikkalaisen tutkimuksen ja tietämyksen seurannasta projektin puitteissa.”

Esiselvityksen perusteella Åbo Akademi teki yksityiskohtaisemmat suunnitelmat osaprojektiinsa ”Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla”, jonka Suomen soodakattilayhdistys tilasi helmikuussa v. 2004.

Tässä raportissa esitetään Åbo Akademin projektin laboratoriokokeitten tulokset. Kokeet aloitettiin vuoden 2004 keväällä ja ne saatiin valmiiksi loppukevällä 2005. Kokeissa kehitettiin mittausmenetelmä, jolla voitiin noin viikon altistusten perusteella kartoittaa erilaisten suolakerrosten korroosiovaikutus valikoiduille tulistinteräslaaduille.

Kokeiden tarkoituksena oli:

- selvittää tulistimen pinnalle muodostuvan alkalisuolakerrostuman sisältämän kaliumin ja kloorin vaikutusta tulistinmateriaalin korroosioon
- kartoittaa valikoitujen teräslaatujen eroja alkalisuolojen aiheuttamassa korroosiossa
- saada lisävalaistusta alkalisuolojen aiheuttaman korroosion mekanismeista, erityisesti suolaseoksen sulamisen ja korroosion yhteydestä

Projektissa tehtiin eri olosuhteissa kaikkiaan 264 altistuskoe kuudella eri teräslaadulla ja kuudella erilaisella suolaseoksella.

2. Koejärjestelyt

2.1. Koelaitteisto ja näytteitten preparointi

Kokeissa käytettiin aikaisemmassa TEKES/Tulikorr-projektissa kehitettyä putkiuuniin perustuvaa koejärjestelyä. Kokeessa vakioämpötilaan säädettyyn putkiuuniin sijoitetaan erityisessä näytteenpitotelineessä teräskoepaloja joiden pinnalle on levitetty kerros valikoitua suolaa. Tämän projektin puitteissa menetelmää kehitettiin siten että rinnakkain tehtyjen kokeitten lukumäärää voitiin nostaa aiemmasta viidestä kokeesta kymmeneen (osatyön loppuvaiheilla viiteentoista) kokeeseen ilman että koeaikaa kului merkittävästi enemmän. Myös korroosion mittausta parannettiin siten että korroosiojälkeä voitiin tutkia paitsi valikoiduista kohdista näytelevyketä myös koko koepalan poikkileikkauspinnasta (panoramakuvaus).

Kokeet suoritetaan neliön muotoisille 20 x 20 mm ja 5 mm paksuisille, esihapetetuille teräslevykkeille. Esihapetus suoritettiin 200°C:ssa 24 tunnin ajan ilmassa, jonka jälkeen levykkeitten pinnalle lisättiin haluttu suolakerrostuma. Kerrostuma oli valmistettu puhtaista kemikaaleista sekoittamalla. Mahdollisimman homogeenisen lopputuloksen saavuttamiseksi lähtöaineitten Na_2SO_4 , K_2SO_4 ja NaCl seos esisulatettiin, jäähdytettiin ja murskattiin jauheeksi josta kokeisiin seulottiin hiukkaskoko 125-150 μm .



Kuva 1. Teräskoepalojen korroosioaltistuskokeiden eri vaiheita;

Vasen kuva: Esihapetettu koepala lisätyllä synteettisellä kerrostumalla

Kesk. kuva: Korroosiolle altistettu koepala

Oikea kuva: Epoksiin valettu, sahattu ja hiottu koepala SEM analyysiin

Teräspalat kävivät läpi korroosioaltistuksen putkiuunissa kuudessa eri lämpötilassa; 450, 500, 525, 550, 575 ja 600°C. Kaasuatmosfäärinä oli ilma. Altistusaika oli pääsääntöisesti yksi viikko (168 tuntia). Valittuja kokeita tehtiin kuitenkin myös 72 tunnin sekä 840 tunnin altistuksilla.

Korroosioaltistuksen jälkeen koepalat kerrostumineen valettiin epoksihartsiin, sahattiin tarkkuussahalla ja poikkipinta hiottiin. Poikkileikkauspinta analysoitiin lopuksi pyyhkäisyelektronimikroskoopilla ja siihen liitetyllä röntgenanalysaattorilla (SEM/EDXA).

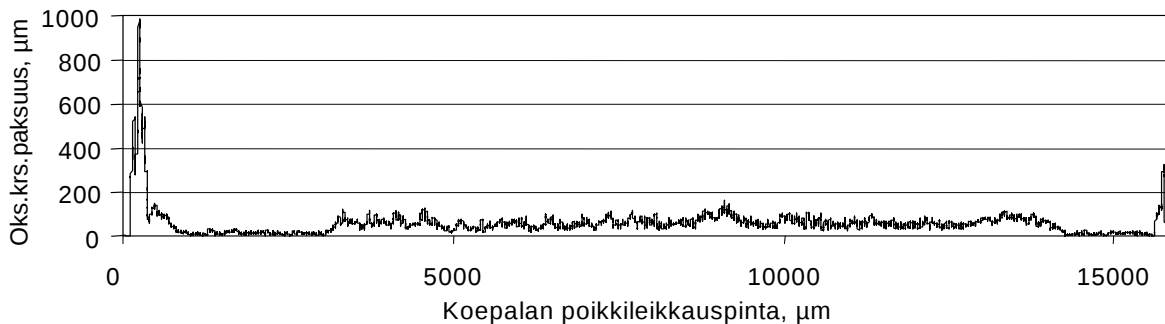
2.2. Korroosion mittaus

Korroosion mittaus perustui teräksen hapettumismittaukseen, eli oksidikerrospaksuusmittaukseen korroosioaltistuksen jälkeen. Koko poikkileikkauspinnasta otettiin tyypillisesti seitsemän SEM-BSE (back-scatter electron) mikroskooppikuvaa jotka liitettiin yhteen kuvankäsittelyohjelmalla panoramakuvaksi. Kuvassa 2 esitetään esimerkki tyypillisestä panoramakuvasta sekä kuvankäsittelyn avulla tuotetusta, väritetystä panoramakuvasta.



Kuva 2. Yläkuva: 7 erillistä SEM-BSE poikkileikkauskuvaa korroosioaltistuksen läpikäyneestä teräskoepalasta yhteenliitettynä panoramakuvaksi. Alakuva: Kuva-analysaattorin tuottama poikkileikkauskuva jossa teräs erottuu kuvassa punaisena, oksidikerros vaaleanvihreänä ja valussa käytetty epoksihartsi sinisenä.

Kuvista identifioitiin korroosiolle altistunut teräsosuuks (oksidikerros) ja sen paksuus mitattiin kuva-analysaattorilla. Tuloksena saatiin oksidikerroksen paksuus eri olosuhteissa koko koepalan poikkileikkauspinnalta. Kuva 3 esittää ylläolevan koepalan oksidikerrospaksuuden koko leikkauspinnalta.



Kuva 3. Ylläolevan SEM-BSE panoramakuvan perusteella tehty koepalan oksidikerrospaksuusmittaus koko leikkauspinnalta.

Ilmoitettu oksidikerroksen paksuus laskettiin lopulta keskiarvona suolakerrostuman alta olevasta oksidikerroksen paksuudesta. Tämän lisäksi laskettiin mediaani sekä jakautuma. Myös maksimioksidikerrospaksuus sekä koepalan mitattu paksuus ennen ja jälkeen korroosioaltistusta noteerattiin. Kaikki numeroarvot on esitetty Liitteessä 1 taulukossa 1.1.

Raportin tulostuvat (kuvat 7-16) sisältävät kahdentyypisiä nolla-oksidikerrospaksuutta, i) mitattuja ja ii) oletettuja arvoja. Oksidikerrospaksuus oletettiin nolaksi (vaihtoehto ii) jos

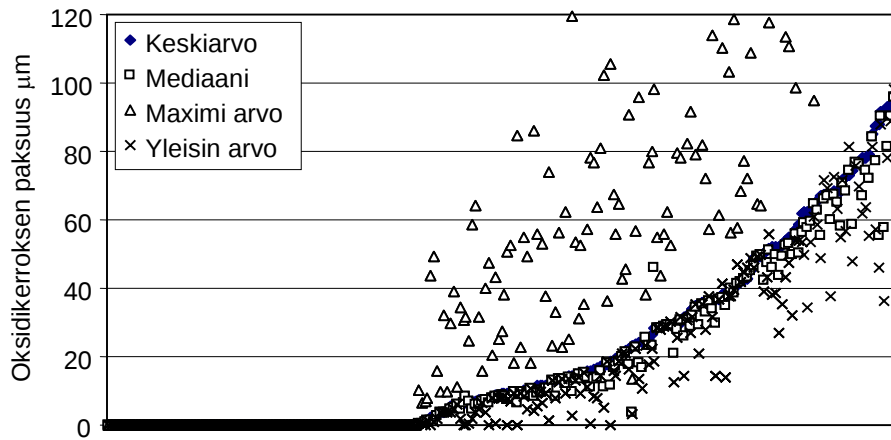
- seuraavassa korkeammassa altistuslämpötilassa mitattiin nolla-oksidikerrospaksuus,
- kahden nolla-oksidikerrospaksuusmittauksen välissä sijaitti koepiste/pisteitä (lämpötila tai/ja suola-akselilla)

Nämä oletetut nolla-oksidikerrospaksuudet on kerätty Liitteen 1 taulukkoon 1.2.

Jokaisesta koepalasta suoritettiin röntgenmikroanalyysi yhdeltä mikroskoopin kuva-alueelta (yleensä keskimmäisen kuvan alueelta), jolloin saatiin avainalkuaineitten sijainti poikkileikkauspinnan analysoidussa kohdassa. Nämä tulokset on koottu Liitteeseen 2.

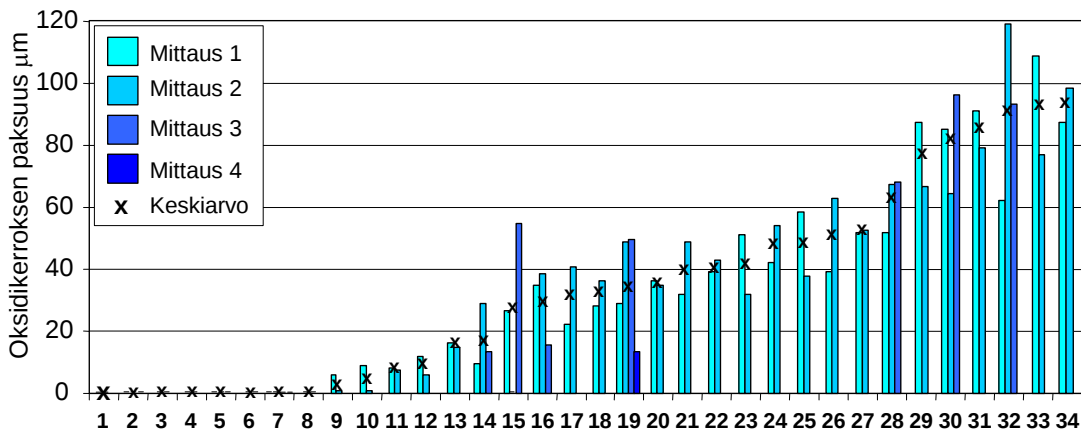
Kuvassa 4 on esitetty kaikki 264 oksidikerrosmittausta järjestettynä nousevan keskiarvon mukaisessa järjestyksessä. Kuvaan on myös piirretty vastaava mediaaniarvo, yhdestä koepalasta mitattu yleisimmin esiintyvä arvo sekä maksimiarvo. Kuva osoittaa, että keskiarvot (mustat salmiakkimerkit kuvassa 4), ja mediaaniarvot (valkoiset neliöt) asettuvat melkein päällekkäin, joten ne molemmat kuvaavat samalla tavalla korroosion edistymistä. Yksittäisiä heittoja tosin esiintyy. Yleisimmin esiintyvä arvo (rastit kuvassa 4) poikkeaa jonkin verran keski- ja mediaaniarvosta ja on aina matalampi kuin keski- tai mediaaniarvo. Maksimiarvo (kolmiot) poikkeaa selvästi muista arvoista eikä tätä ole käytetty kuvaamaan korroosiota tässä raportissa.

Jatkossa kaikki ilmoitetut arvot oksidikerroksen paksuudesta ovat keskiarvoja. Kaikki numeeriset arvot on esitetty myös taulukossa 1.1 Liitteissä 1.



Kuva 4. Kaikkien koepalojen oksidikerrospaksuuskeskiarvot, mediaanit, maksimiarvot sekä yleisimmin esiintyvät arvot kasvavan keskiarvon mukaisessa järjestyksessä.

Koesarjassa tehtiin myös 34 toistoa. Kuva 5 esittää nämä toistot järjestetty nousevan keskiarvon mukaisessa järjestyksessä. Yleisimmin toistoja tehtiin kerran mutta yksittäisissä tapauksissa toistoja tehtiin myös kaksi (kuva 5, #2, #14, #15, #16, #28, #30 ja #32) tai kolme kertaa (kuva 5, #7 ja 19).



Kuva 5. Koepalojen oksidikerrospaksuusmittaustoistot kasvavan keskiarvon mukaisessa järjestyksessä.

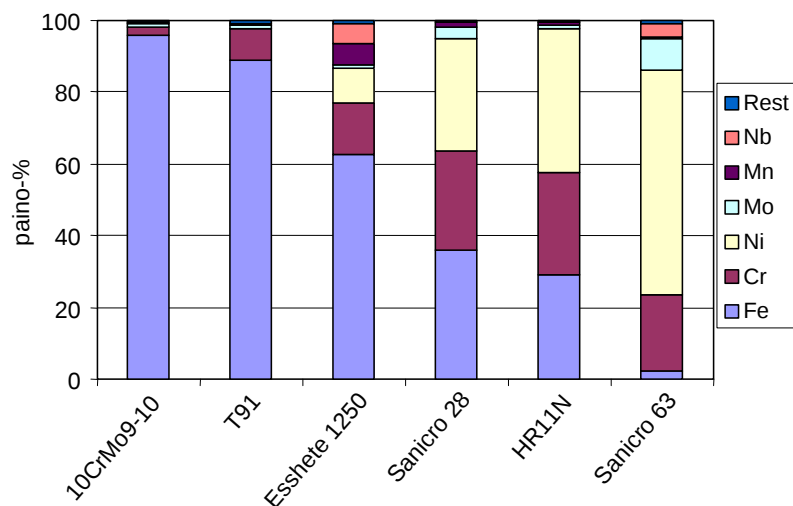
Keskiarvo kuvaa hyväksyttävästi yksittäisiä mittausarvoja joskin heittoja myös esiintyy.

2.3. Teräslaadut

Korroosioaltistuksille valittiin seuraavat kuusi eri terälaatua. Taulukko 1 ja kuva 6 esittelevät teräslaatuojen koostumukset laskevan rautapitoisuuden mukaisessa järjestyksessä. Ensimmäiset kaksi terästä ovat ferriittisiä teräksiä joissa kromipitoisuus on melko alhainen. Kolmas, neljäs ja viides ovat austeniittisiä teräksiä. Neljännessä ja viidennessä teräksessä kromin ja nikkelin yhteenlaskettu osuus on jo yli puolet. Kuudes on nikkelipohjainen lähes raudaton teräs. Valitut teräkset edustavat hyvin tärkeimpiä korkealämpötilakorroosion kannalta erilaisia materiaaleja.

Taulukko 1. Korroosioaltistuksessa käytettyjen terästen koostumukset /Science Direct/.

Teräs	10CrMo 9-10	T91	Esshete 1250 paino-%	Sanicro 28	HR11N	Sanicro 63
Fe	95-97	87-90	61-70	31-41	24-34	0-5
Cr	2-2.5	8-9.5	14-16	26-28	27-30	20-23
Mo	0.9-1.1	0.85-1.05	0.8-1.25	3-4	0.5-1.5	8-10
Mn	0-0.6	0.3-0.6	5.5-7	0-2.5	0-2	0-0.5
Si	0-0.5	0.2-0.5	0.2-1.2	0-1	0-0.6	0-0.5
Ni		0-0.4	9-11	29.5-32.5	38-42	58-69
V		0.18-0.25	0.15-0.4			
C	0-0.15	0.08-0.12	0.06-0.15	0-0.03		0-0.1
Nb		0.06-0.1	0.75-12.5			3.15-4.15
N		0.03-0.07			0.1-0.2	
Al		0-0.04				0-0.4
P	0-0.03	0-0.02	0-0.04	0-0.03		0-0.015
S	0-0.03	0-0.01	0-0.03	0-0.03		0-0.015
B			0.003-0.009			
Ti						0-0.4
Co						0-1



Kuva 6. Korroosioaltistuskokeisiin valittujen teräslaatuojen koostumukset laskevan rautapitoisuuden mukaisessa järjestyksessä

2.4. Suolaseokset

Kokeissa käytettiin yhteensä kuusi suolaseosta. Lisäksi kaikilla teräksillä tehtiin kaikissa lämpötiloissa myös vertailukokeet puhtaassa ilmassa kokonaan ilman kerrostuman vaikutusta.

Suolaseokset on nimetty merkinnoin ”Tuhka 5...Tuhka 10”. Suolaseosten pohjana oli puhdas natriumsulfaatti (Na_2SO_4), johon seostettiin kaliumi ja klooria. Seokset valittiin siten, että kloorin ja kaliumin merkitys sekä yksinään että yhdessä tulisi selvästi esiin. Alla on tuhkien koostumus selvitetty kvalitatiivisesti.

5: puhdas natriumsulfaatti

6: (5) + kaliumsulfaattia

7: (5) + vähän klooria (ei kaliumia)

8: (5) + kaliumsulfaattia + vähän klooria

9: (5) + enemmän klooria

10: (5) + kaliumsulfaattia + enemmän klooria

Suolaseoksilla on, erilaisesta koostumuksesta johtuen, hyvin erilainen sulamiskäyttäytyminen. Seosten sulamiskäyttäytyminen selvitettiin ÅA:n teoreettisella sulamismallilla sekä lisäksi varmistettiin differentiaalitermoanalyysimittauksilla (DTA).

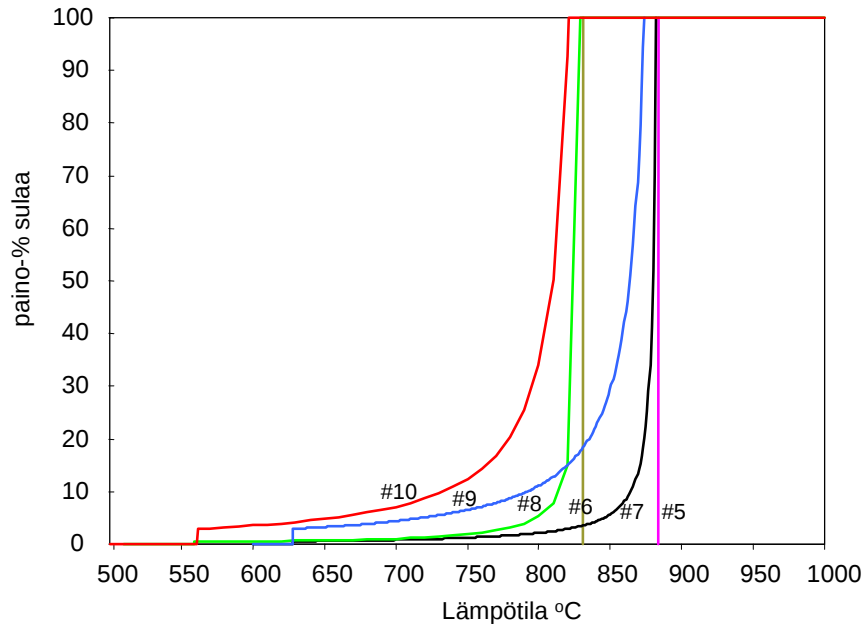
Taulukko 2. Korroosioaltistuksessa käytettyjen synteettisten kerrostumien (suolaseosten) koostumukset ja DTA:lla mitatut ensisulamispisteet.

Tuhka	5	6	7	8	9	10
	paino-%					
Na⁺	32.37	24.77	32.40	24.79	32.52	24.88
K⁺	0.00	10.53	0.00	10.54	0.00	10.58
SO₄²⁻	67.63	64.69	67.35	64.42	66.20	63.31
Cl⁻	0.00	0.00	0.29	0.25	1.29	1.25
T_{0, DTA}	884°C	834°C	625°C	526°C	621°C	522°C

Taulukko 2 esittää suolojen tarkemmat koostumukset ja mitatut ensisulamispisteet. Kuvassa 7 esitetään suolojen teoreettisesti lasketut sulamiskäyrät lämpötilan funktiona. Seoksilla on selvästi eri sulamisvyöhykkeet. Kloorittomat seokset (tuhkat 5 ja 6) alkavat sulaa vasta yli 830°C:n lämpötilassa. Kloorin lisääminen laskee natriumsulfaatin sulamisen alkamisen, ensisulamispisteen T_0 , parilla sadalla asteella, 620°C:n tienoille (tuhkat 7 ja 9). Kun natriumsulfaattiin lisätään sekä klooria että kaliumia, ensisulaminen tapahtuu jo n. 530°C:n tienoilla (tuhkat 8 ja 10). Sulan määrä ensisulamispisteessä on sitä pienempi mitä alhaisempi klooripitoisuus seoksessa on. Seoksessa 8 sulaa syntyy siis jo n. 530°C:ssä, mutta syntyvän sulan osuus tuossa lämpötilassa on vain alle prosentin. Seoksessa 10 sulaa syntyy ensisulamispisteessä jo useamman prosentin edestä. (Ks. kuva 7).

Aikaisemmissa tulistikorroosiotutkimuksissa on ilmennyt, että sulan faasin muodostuminen tulistinteräksen välittömään yhteyteen vaikuttaa aiheuttavan erityisen voimakasta korroosiota. On kuitenkin jäänyt epäselväksi, missä määrin korroosiota tapahtuu myös siinä tapauksessa että suoranaista sulaa faasia ei ole kerrostuman ja teräksen rajapinnassa.

Näin valitut kuusi suolaseosta antavat tietoa kaliumin ja kloorin läsnäolon merkityksestä korroosiolle, mutta ne antavat myös mielenkiintoisen vertailun sulan faasin vaikutuksesta korroosionopeuteen.



Kuva 7. Kokeissa käytettyjen synteettisten suolaseosten lasketut sulamiskäyrät.

3. Tulokset

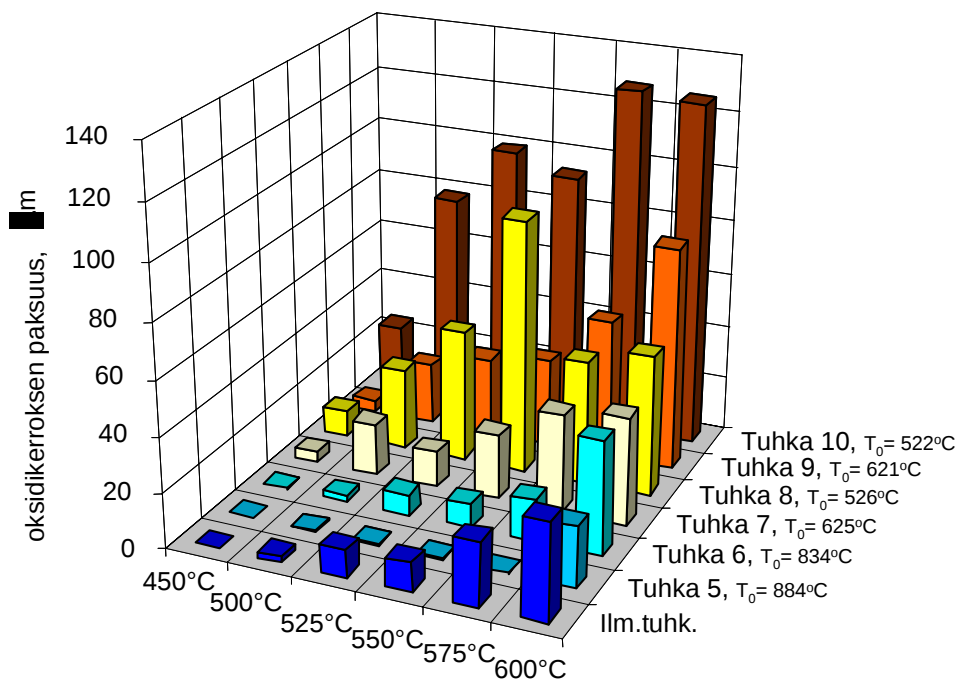
Seuraavassa on esitetty saatujen korroosioaltistusten tulokset pylväsdiagrammeina. Pystyakselina on muodostuneen korroosiotuotekerroksen paksuus annettuna koko poikkileikkauksen keskiarvona. Tulokset esitetään kullekin kuudelle teräkselle erikseen niin, että toisena vaaka-akselina on altistuslämpötila ja toisena teräksen pinnalle kerrostettu suolaseos. Kaikissa kokeissa referenssikokeena on altistus ilman suolakerrosta puhtaassa ilmassa. Kaikki esitetyt kokeet kuvissa 8 – 13 koskevat viikon (168 h) altistusaikaa.

Kaikkien kokeitten tarkemmat tulokset on kirjattu liitteeseen 1. Liittessä 2 on lisäksi esimerkit kunkin terästyypin ja suolan välisen korroosiokerroksen mikroskooppikuvista

3.1. Teräs 10CrMo9-10

Kuvassa 8 esitetään teräksen 10CrMo9-10 oksidikerrospaksuudet eri olosuhteissa. Kuvan perusteella voidaan tehdä seuraavia havaintoja:

- Tämä teräs hapettuu merkittävästi jo ilman suolakerrostumaa puhtaassa ilmassa 500°C:n yläpuolella (lähin pylväikkörivi).
- Pelkkä natriumsulfaattikerros tuntuu jollain tavalla suojaavan terästä hapettumiselta (toinen pylväikkörivi) ja hapettuminen näyttää siirtyvän korkeampiin lämpötiloihin. On kuitenkin epäselvää onko tällä tuloksella käytännön merkitystä pitempiaikaisessa altistuksessa todellisen kerrostuman kanssa.
- Kaliumin läsnäolo kerroksessa vaikuttaa lisäävän hapetusta jonkin verran (kolmas pylväikkörivi). Oksidikerros lähtee selvästi kasvamaan 500°C:n yläpuolella.
- Kloorin läsnäolo alentaa selvästi hapettumisen alkamislämpötilaa. Jo 0.2 paino-% suolaseoksessa (suola 7) alentaa tätä lämpötilaa alle 500°C:n (neljäs pylväikkörivi).
- Kloorin ja kaliumin samanaikainen läsnäolo pahentaa tilannetta lisää ja selvää oksidikerroksen kasvua on havaittavissa jo 450°C
- Klooripitoisilla seoksilla ensisulamispisteellä ei näytä olevan suoraa yhteyttä hapettumisen alkulämpötilaan, vaan hapettuminen on voimakasta jo alle ensisulamislämpötilojen myös kaliumia sisältämättömissä seoksissa (vrt paria tuhka 7 - tuhka 8, tai paria tuhka 9 - tuhka 10)

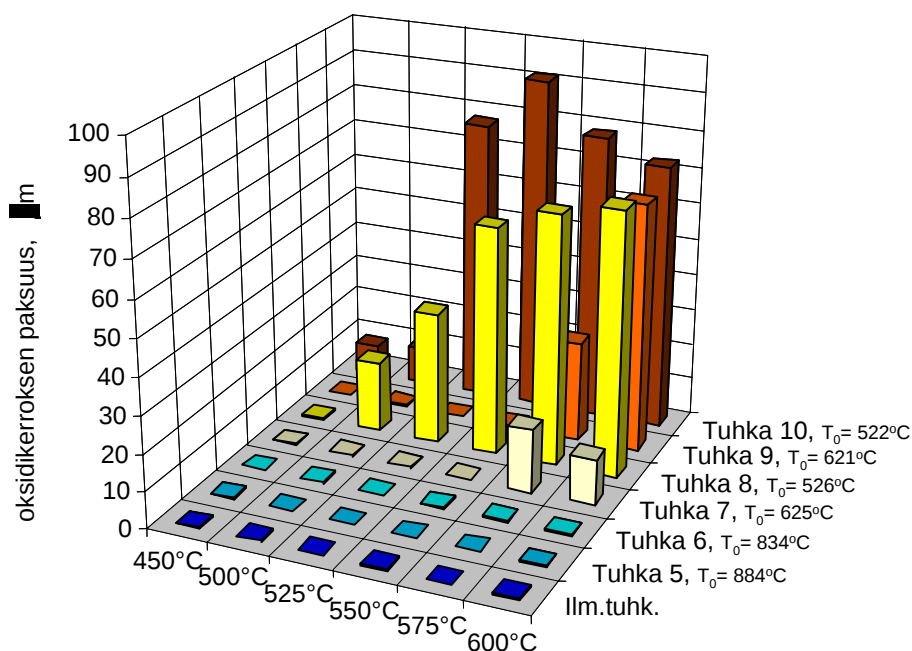


Kuva 8. Teräksen 10CrMo9-10 keskimääräinen oksidikerrospaksuus lämpötilan ja suolaseoksen funktiona.

3.2. Teräs T91

Kuvassa 9 esitetään teräksen T91 oksidikerrospaksuudet eri olosuhteissa. Kuvan perusteella voidaan tehdä seuraavia havaintoja:

- Tämä teräs kestää hyvin korkean lämpötilan hapettumista. Korkealämpötilahapettuminen ei etene ilman suolakerrostumaa mitatulla lämpötila-alueella 450°C - 600°C (lähin pylväikkörivi). Oksidikerros on ohut (1 – 3 µm) ja se näyttää tehokkaasti suojaavan terästä jatkohapettumiselta.
- Pelkkä natriumsulfaattikerros ei lisää hapetusta mitatulla lämpötila-alueella 450°C - 600°C (toinen pylväikkörivi).
- Ei myöskään kaliumin mukanaolo kerroksessa tunnu lisäävän hapettumista mitatulla lämpötilavähyhykkeellä (kolmas pylväikkörivi).
- Jo pienikin määrä kloridia (tuhkat 7 ja 9) muuttaa tilannetta ja aiheuttaa oksidikerroksen lisääntyvää kasvamista, mutta vasta mitatun lämpötila-alueen yläpäässä (575 - 600°C)
- Kloorin ja kaliumin samanaikainen läsnäolo kerrostumassa voimistaa hapettumista dramaattisesti. Hapettuminen alkaa jo 500°C:ssa tai jopa sen alapuolella (tuhkat 8 ja 10).

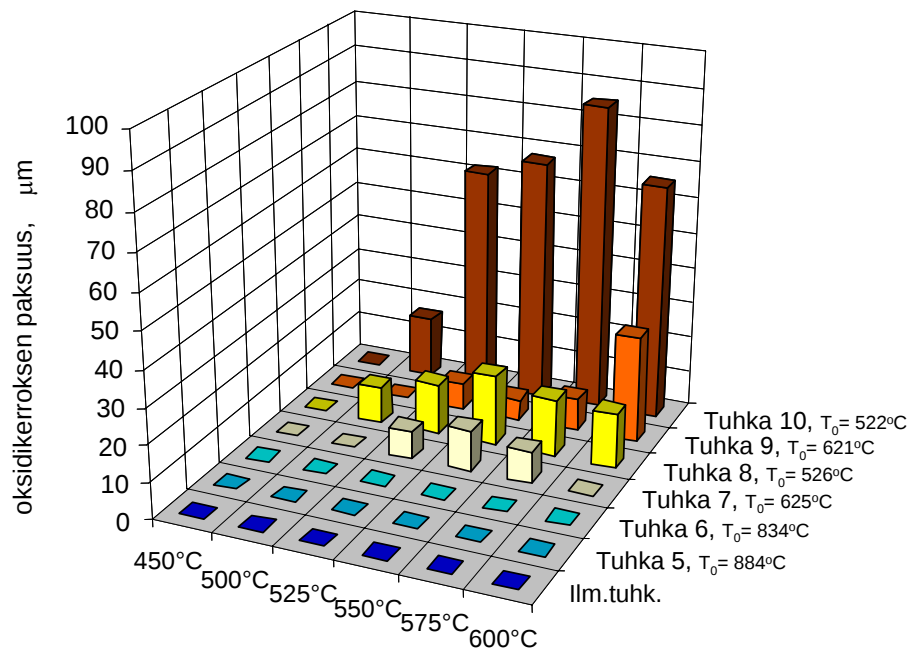


Kuva 9. Teräksen T91 keskimääräinen oksidikerrospaksuus lämpötilan ja suolaseoksen funktiona.

3.3. Teräs Esshete 1250

Kuvassa 10 esitetään teräksen Esshete 1250 oksidikerrospaksuudet eri olosuhteissa. Kuvasta voidaan havaita seuraavaa:

- Tämänkin ruostumattoman teräksen ohut ($1 - 3 \mu\text{m}$) oksidikerros vastustaa tehokkaasti korkealämpötilahapettumista puhtaassa ilmassa, natriumsulfaattikerroksen sekä natriumkaliumsulfaattikerroksen alla koko mitatulla lämpötila-alueella $450 - 600^\circ\text{C}$ (kolme lähintä pylväikköriiviä).
- Pieni määrä klooria (tuhka 7, $0.2 \text{ paino-\% Cl}$) aiheuttaa oksidikerroksen kasvamista 525°C :ssa (neljäs pylväikköriivi).
- Kloorin ja kaliumin samanaikainen läsnäolo kerrostumassa lisää hapettumista selvästi. Mitattavaa oksidikerroksen kiihtyvää kasvua ilmenee jo 500°C :ssa.

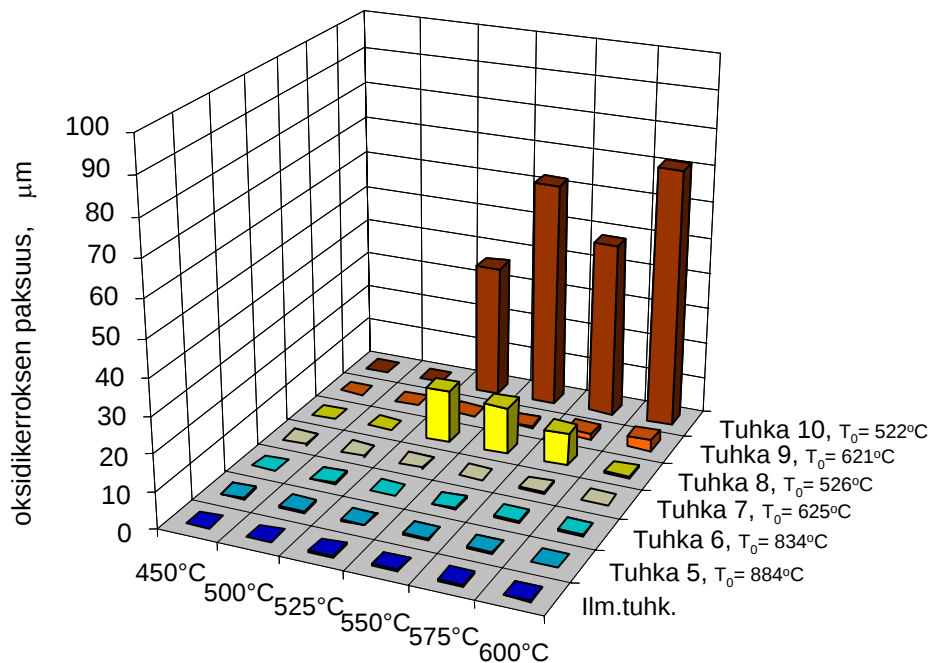


Kuva 10. Teräksen Esshete 1250 keskimääräinen oksidikerrospaksuus lämpötilan ja suolaseoksen funktiona.

3.4. Teräs Sanicro 28

Kuvassa 11 esitetään teräksen Sanicro 28 oksidikerrospaksuudet eri olosuhteissa. Kuvasta voidaan havaita seuraavaa:

- Kuten aikaisemmat teräkset T91 ja Esshete 1250, myös Sanicro 28 muodostaa ohuen ja tiiviin oksidikerroksen ($1 - 3 \mu\text{m}$), joka vastustaa tehokkaasti korkealämpötilahapettumista puhtaassa ilmassa, natriumsulfaattikerroksen sekä natrium-kaliumsulfaattikerroksen alla koko mitatulla lämpötila-alueella $450 - 600^\circ\text{C}$ (kolme lähintä pylväikköriviä).
- Tälle teräkselle myöskään pieni kloridipitoisuus ($0,2 \text{ p-\% Cl}$) kerrostumassa ei vielä aikaansaanut kiihtyvää hapettumista (tuhka 7).
- Suurempi määrä klooria ($1,2 \text{ p-\%}$) aiheutti pientä oksidikerroksen kasvun kiihtymistä korkeammissa lämpötiloissa, $575-600^\circ\text{C}$ (tuhka 9).
- Kloorin ja kaliumin samanaikainen läsnäolo kerrostumassa aiheutti myös tällä teräksellä voimistuvaa hapettumista 525°C :n lämpötilatasosta ylöspäin.

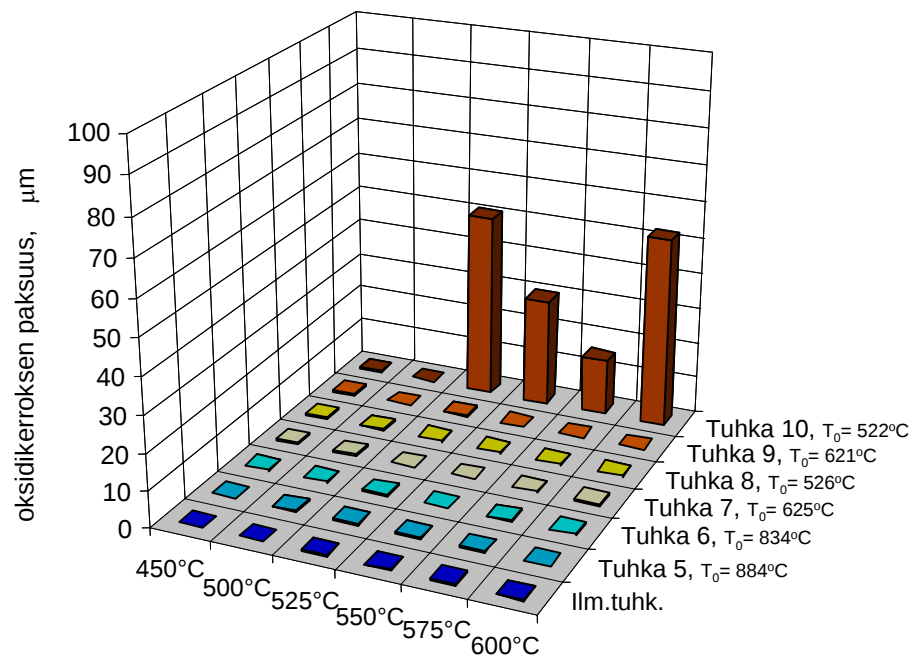


Kuva 11. Teräksen Sanicro 28 keskimääräinen oksidikerrospaksuus lämpötilan ja suolaseoksen funktiona.

3.5. Teräs HR11N

Kuvassa 12 esitetään teräksen HR11N oksidikerrospaksuudet eri olosuhteissa. Kuvasta voidaan havaita seuraavaa:

- Tämäkin teräs kesti korkealämpötilahapettumista erittäin hyvin. Se ei hapettunut tai syöpynyt missään mitatussa olosuhteessa paitsi suolakerrostumalla, joka samanaikaisesti sisälsi sekä kaliumia että huomattaman määrän klooria (tuhka 10). Tällöin oksidikerroksen kiihtyvä kasvu alkoi jo 525°C:ssa.

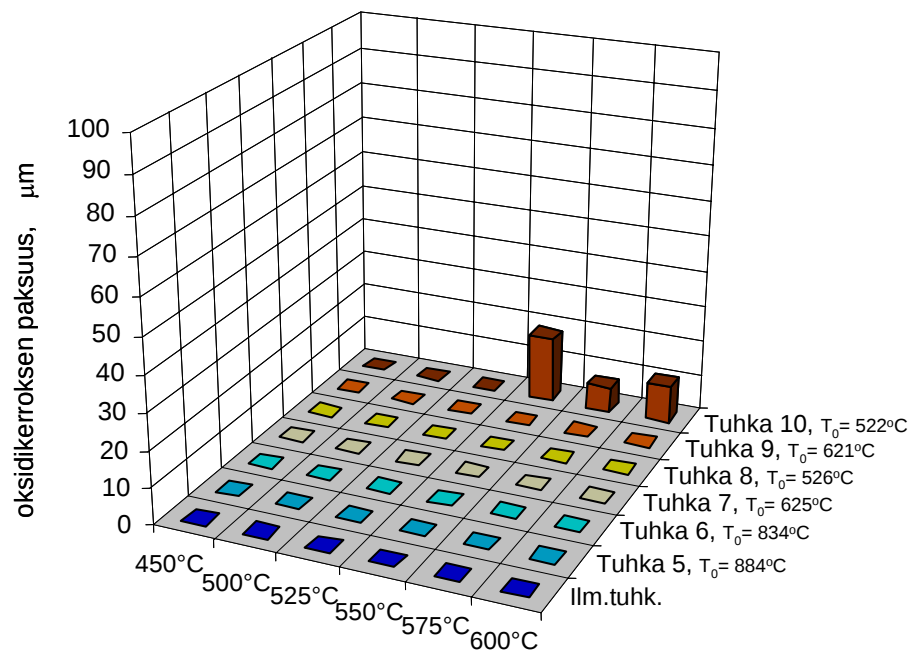


Kuva 12. Teräksen HR11N keskimääräinen oksidikerrospaksuus lämpötilan ja suolaseoksen funktiona.

3.6. Teräs Sanicro 63

Kuvassa 13 esitetään teräksen Sanicro 63 oksidikerrospaksuudet eri olosuhteissa. Kuvasta voidaan havaita seuraavaa:

- Kuten edellinen, HR11N, tämäkään teräs ei hapetu korkeissa lämpötiloissa missään mitatussa olosuhteessa paitsi tuhkan 10 vaikutuksesta
- Hapettuminen on kaikkein hitainta mitatuista teräksistä.



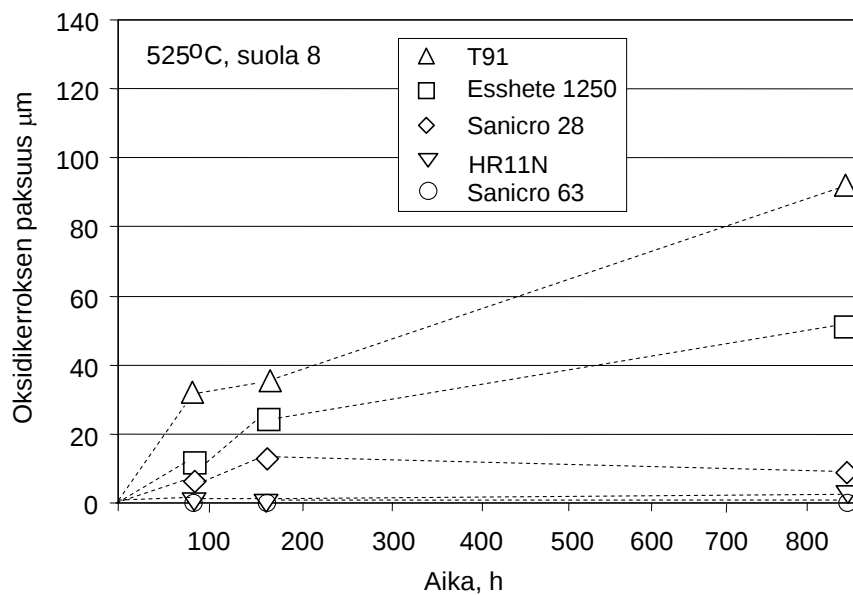
Kuva 13. Teräksen Sanicro 63 oksidikerrospaksuudet lämpötilan ja suolaseoksen funktiona.

3.7. Altistusajan vaikutus

Edellä esitetyt tulokset olivat kaikki tehty yhden viikon (168 h) altistusajalla. Työssä tehtiin muutama vertaileva koe sekä pitemmillä että lyhyemmällä altistusajoilla. Kuvassa 14 esitetään viiden teräksen oksidikerrospaksuudet ajan funktiona, lämpötilassa 525°C, tuhalla 8.

Kuvasta voidaan todeta, että oksidikerrospaksuus kaksinkertaistuu teräksillä T91 ja Esshete 1250 kun altistusaikaa nostetaan viikosta (168h) neljään viikkoon (840h). Teräksen Sanicro 28 oksidikerrospaksuus ei enää kasvaa viikon jälkeen ja terästen HR11N ja Sanicro 63 oksidikerrokset eivät kasvaa juuri lainkaan näissä olosuhteissa (525°C, suola 8, ilmakehä).

Kuvasta nähdään myös, että terästen mitattu hapettumistaipumus säilyy samana kaikilla kolmella altistusajalla.

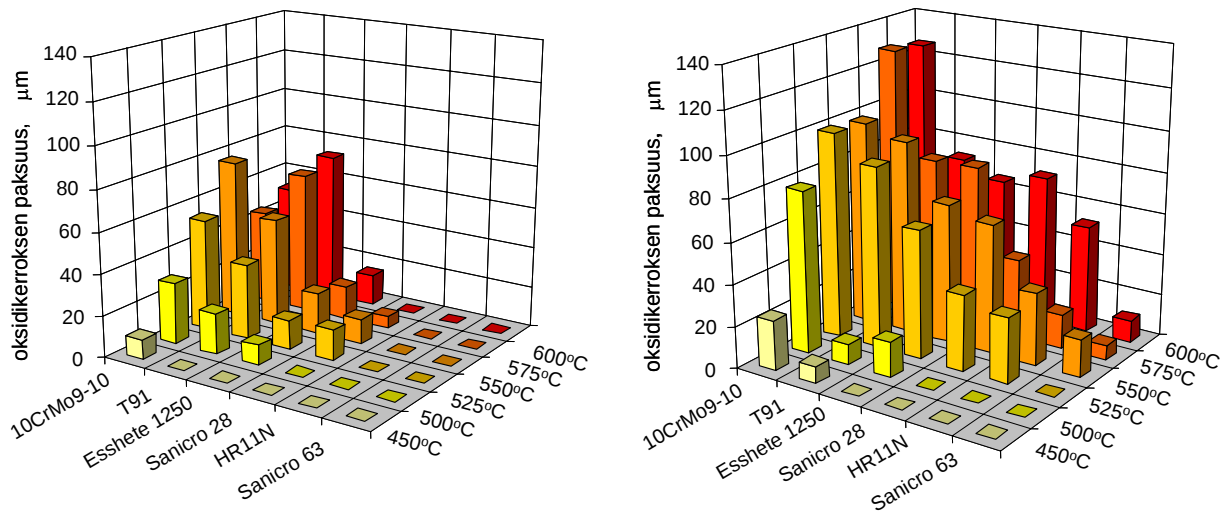


Kuva 14. Terästen T91, Esshete 1250, Sanicro 28, HR11N ja Sanicro 63 keskimääräinen oksidikerrospaksuus ajan funktiona lämpötilassa 525°C, tuhalla 8.

4. Yhteenveto

Eri teräslaatuojen keskinäistä vertailun helpottamiseksi laboratoriomittausten tulokset on kuvissa 15-17 piirretty uudella tavalla.

Kuvassa 15 on kahden pahimman suolaseoksen (tuhkien 8 ja 10, joissa samanaikaisesti kaliumia ja kloridia) vaikutus kaikkien kuuden teräksen hapettumiseen mitatuissa olosuhteissa (viikon altistus).



Kuva 15. Suolojen, joissa on sekä kaliumia että klooria, vaikutus kaikkien terästen hapettumiseen. Tuhka 8 vasemmalla, tuhka 10 oikealla. (450-600°C, 168h, kaasukehäna ilma).

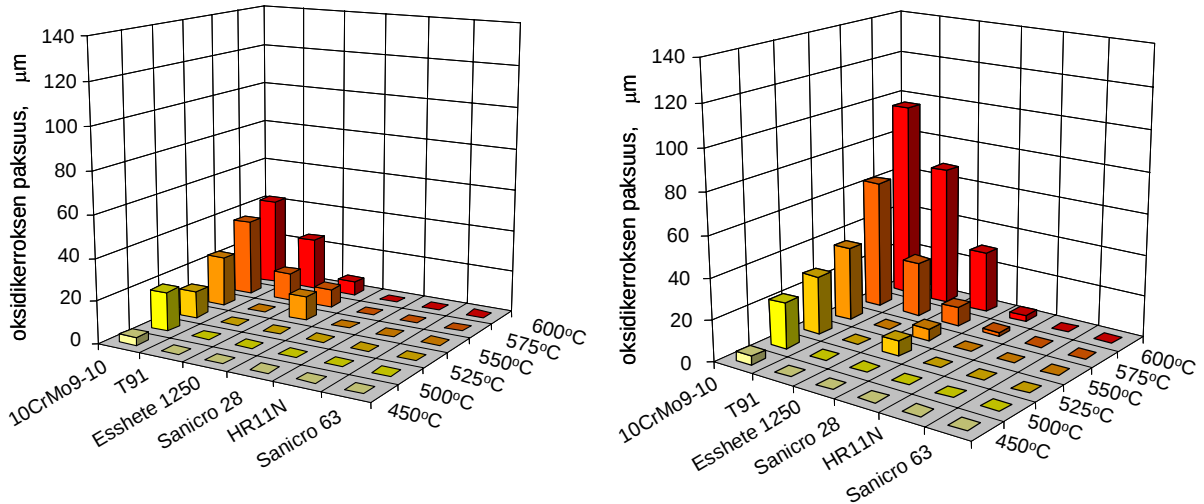
Kaikki teräkset osoittivat jonkinlaista kiihtyvää hapettumista mitatulla lämpötilaalueella, jos suolakerros niiden päällä sisältää samanaikaisesti kaliumia ja huomattavasti klooria (tuhka 10).

Terästen kestävyys korreloi hyvin terästen seostusasteeseen. Teräkset T91 ja Esshete 1250 alkavat hapettua jo 525°C:ssa ja 10CrMo9-10 selvästi jo 450°C:ssa vastaavissa olosuhteissa. Teräkset HR11N ja Sanicro63 tuntuvat sietävän jopa 600°C jos suolakerros sisältää ainoastaan erittäin pieniä määriä klooria kaliumin kanssa (0.2 paino-% suolassa).

Muut teräkset hapettuvat vaikka suola sisältääkin ainoastaan 0.2 paino-% klooria, 10CrMo9-10 450°C:ssa, T91 ja Esshete 1250 525°C:ssa, ja Sanicro 28 550°C:ssa.

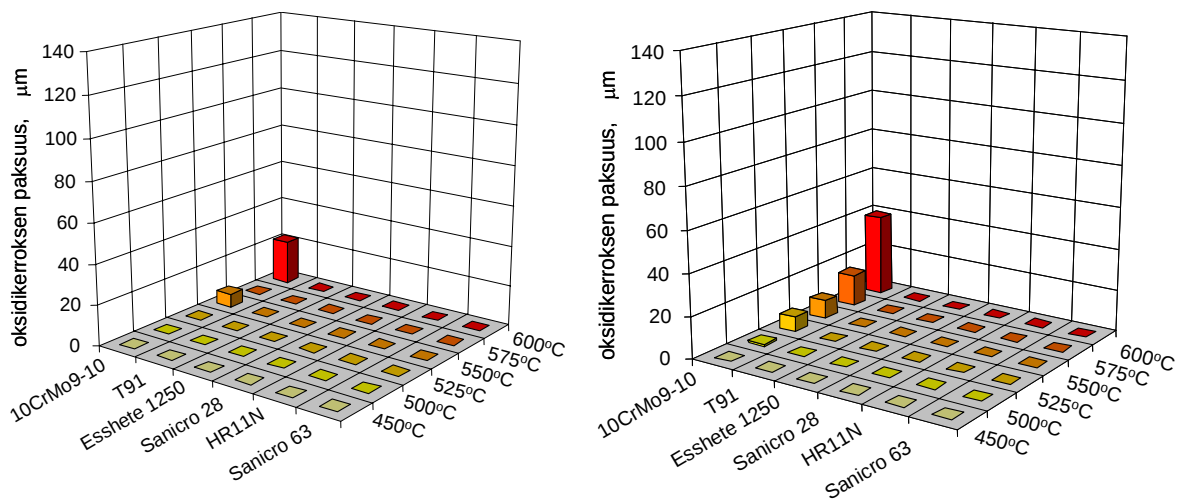
Kuvassa 16 on vastaava vertailu vain klooria, mutta ei kaliumia sisältävien seosten (tuhkat 7 ja 9) vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Kuva osoittaa, että tällaisen suolakerroksen alla

teräkset Sanicro 28, HR11N ja Sanicro 63 kestävät hyvin koko mitatulla lämpötila-alueella. Esshete 1250 sen sijaan alkaa hapettua jo 500 - 525°C:ssa, T91 550°C:ssa ja 10CrMo9-10 jo alle 450°C:ssa.



Kuva 16. Suolojen, joissa klooria muttei kaliumia, vaikutus kaikkien terästen hapettumiseen. Tuhka 7 vasemmalla, tuhka 9 oikealla. (450 – 600°C, 168h, kaasukehänä ilma)

Kuvassa 17 on vielä sama vertailu suolojen 5 ja 6 vaikutuksesta kaikkien terästen hapettumiseen. Kuva näyttää että jos suolassa ei ole klooria ja kaliumiakin korkeintaan n. 10 paino-%, kaikki testatut teräkset paitsi 10CrMo9-10 sietävät olosuhteet aina 600°C:een saakka.



Kuva 17. Kloorittomien sulfaattisuolojen vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Tuhka 5 vasemmalla, tuhka 6 oikealla. (450 – 600°C, 168 h, kaasukehänä ilma)

5. Johtopäätöksiä

Tässä vaiheessa työtä voidaan jo esittää joitakin yleisiä johtopäätöksiä, toisaalta itse tutkimusmenetelmästä, saaduista tuloksista ja toisaalta myös tulosten merkityksestä itse SOTU II-projektin tavoitteitten kannalta.

Työssä kehitetty tutkimusmenetelmä toimi hyvin ja se antoi luotettavia ja toistettavia tuloksia. Mittausmenetelmä on edelleen jonkin verran raskas, ja mahdollisia jatkotutkimuksia varten kannattaa pyrkiä nopeuttamaan proseduuria analyysi- ja mikroskopointimenettelyä supistamalla. Koko panoramakuvaus ei ehkä ole tarpeellinen kaikista näytteistä edustavan oksidinpaksuusmittauksen saamiseksi.

Menetelmä perustuu oksidikerrospaksuusmittaukseen, eli teräksen hapettumiseen, ja hapettuminen tulkitaan suoraan korroosioksi. Tässä yhteydessä täytyy huomioida että jos oksidikerros jostain syystä häviää esim. mekaanisista syistä, tämä johtaa korroosion aliarviointiin. Laboratoriomittakaavassa tämä riski on selvästi pienempi kuin korroosioaltistuskokeissa täydenmittakaavan laitoksissa.

Alkalisuolojen korroosiotaipumuksesta saatiin runsaasti lisää tietoa. Puhdas natriumsulfaatti sellaisenaan ei korroosiota tunnu aiheuttavan edes vähiten seostetuille teräksille.

Kaliumin ja kloorin dramaattinen ja erilainen vaikutus tuli selvästi esille. Kalium yksinään ei natriumsulfaattiin lisättynä tuntunut kiihdyttävän korroosiota. Sen sijaan jo hyvinkin pienet määrät klooria näyttivät riittävän voimakkaaseen korroosioon melkein kaikilla tutkituilla teräksillä.

Ensisulamispisteen T_0 merkityksestä korroosion alkulämpötilaan saatiin myös uutta tietoa. Tulosten perusteella on ilmeistä että huomattavan sulan faasin läsnäolo kerrostuman ja teräksen kosketuskohdassa aiheuttaa voimakasta korroosiota jopa korkeasti seostetuilla teräksillä: Tuhka 10 aiheutti kiihtyvää korroosiota kaikilla teräksillä jo 525°C:ssa.

Lisäksi tuloksista ilmeni selvästi, että klooripitoisten kerrostumien alla voi tapahtua korroosiota myös alle ensisulamispisteen olevissa lämpötiloissa. Tällaisen, alle kerrostuman ensisulamispisteen tapahtuvan korroosion suhteen korkeasti seostetut teräkset Sanicro 28, HR11N sekä Sanicro 63 olivat selvästi kestävämpiä kuin kokeissa mukana olleet, vähemmän seostetut teräsladut.

Työssä tehdyt korroosiokerrosten poikkileikkauksien mikroskooppianalyysit tarjoavat hyvät mahdollisuudet selvittää edelleen korroosion etenemismekanismeja.

SOTU II-projektin tavoitteita ajatellen tämä laboratoriotyö antaa selviä viitteitä niihin keinoihin, joilla tulistimien lämpötilaa voidaan tulevaisuudessa nostaa. Sopivilla materiaalivalinnoilla ja/tai kerrostumien kemialla säätämällä tulistinmateriaalien lämpötilaa voitaisiin nostaa huomattavastikin.

Olennaisena jatkona tälle työlle ovat käynnissä olevat kattiloilla tehtävät sondimittaukset, joissa samoilla materiaaleilla tehdään pitemmän ajan kokeita todellisissa kattilaolosuhteissa. Tällaiset mittaukset ovat ratkaisevan tärkeitä tehtyjen laboratoriomittausten kalibroimiseksi ja varmistamiseksi.

LIITE 1. Oksidikerrospaksuuksien numeeriset arvot

Taulukko 1.1. Koepalojen mitatut oksidikerrospaksuudet laskettuina keskiarvoina, sekä mediaaniarvot, yleisimmin esiintyvät arvot sekä maksimiarvot

Koe nr	Lämpötila [°C]	Aika [h]	Teräs	Suola	Keskiarvo [µm]	Mediaani [µm]	Maksimiarvo [µm]	Useimmin toistuva arvo [µm]
1	600	72	Alloy 625	1	e.m.			
2	600	72	Alloy 625	1	e.m.			
3	600	72	Alloy 625	1	e.m.			
4	600	72	Alloy 625	2	e.m.			
5	600	72	Alloy 625	3	e.m.			
6	500	72	Alloy 625	1	e.m.			
7	500	72	Alloy 625	1	e.m.			
8	500	72	Alloy 625	1	e.m.			
9	-	-	10CrMo9-10	-	e.m.			
10	-	-	10CrMo9-10	-	e.m.			
11	600	72	T91	5	0.0	0.0	0.0	0.0
12	600	72	T91	5	0.0	0.0	0.0	0.0
13	600	72	T91	-	0.0	0.0	0.0	0.0
14	600	72	T91	6	0.0	0.0	0.0	0.0
15	600	72	T91	6	0.0	0.0	0.0	0.0
16	600	168	T91	5	0.0	0.0	0.0	0.0
17	600	168	10CrMo9-10	5	22.0	21.5	45.7	21.1
18	600	168	10CrMo9-10	-	28.7	28.5	43.7	28.1
19	600	168	T91	6	0.0	0.0	0.0	0.0
20	600	168	10CrMo9-10	6	39.5	39.8	56.3	37.5
21	600	168	T91	7	0.0	0.0	0.0	0.0
22	600	168	10CrMo9-10	7	35.6	35.2	81.6	35.2
23	600	168	10CrMo9-10	9	85.1	84.0	134.4	81.6
24	600	168	T91	9	68.2	67.6	139.4	72.7
25	600	168	10CrMo9-10	9	64.3	64.4	94.9	60.9
26	500	168	10CrMo9-10	8	29.8	28.1	79.7	25.8
27	500	168	T91	8	19.7	17.2	55.9	14.5
28	500	168	10CrMo9-10	8	e.m.			
29	500	168	T91	10	10.2	9.0	55.1	8.2
30	500	168	10CrMo9-10	10	78.3	74.6	168.0	63.7
31	550	168	10CrMo9-10	7	23.8	22.7	56.6	22.3
32	550	168	T91	7	0.0	0.0	0.0	0.0
33	550	168	T91	9	0.0	0.0	0.0	0.0
34	550	168	10CrMo9-10	9	28.5	28.5	55.1	28.5
35	550	168	10CrMo9-10	9	36.0	36.3	57.0	37.5
36	550	72	10CrMo9-10	8	31.6	30.9	82.4	30.9
37	550	72	T91	8	35.8	33.2	72.3	28.1
38	550	72	10CrMo9-10	8	49.0	46.5	155.8	46.1
39	550	72	T91	10	67.6	60.2	159.0	37.9
40	550	72	10CrMo9-10	10	50.2	42.2	215.6	39.1
41	600	72	T91	7	0.0	0.0	0.0	0.0
42	600	72	T91	7	0.0	0.0	0.0	0.0
43	600	72	10CrMo9-10	7	29.1	28.9	55.9	28.9

Esikokeita

Koe nr	Lämpötila [°C]	Aika [h]	Teräs	Suola	Keskiarvo [µm]	Mediaani [µm]	Maksim iarvo [µm]	Useimmin toistuva arvo [µm]
44	600	72	T91	9	57.3	55.9	98.8	53.9
45	600	72	10CrMo9-10	9	76.4	76.6	123.4	75.8
46	500	168	10CrMo9-10	-	5.8	5.9	11.3	5.9
47	500	168	10CrMo9-10	-	0.7	0.4	6.3	0.4
48	500	168	10CrMo9-10	-	0.0	0.0	0.0	0.0
49	500	168	T91	-	0.0	0.0	0.0	0.0
50	500	168	T91	-	0.0	0.0	0.0	0.0
51	600	168	T91	-	0.0	0.0	0.0	0.0
52	600	168	T91	-	0.0	0.0	0.0	0.0
53	600	168	T91	-	0.0	0.0	0.0	0.0
54	600	168	10CrMo9-10	-	49.0	49.2	64.4	49.2
55	600	168	10CrMo9-10	-	49.5	49.6	64.1	50.0
56	525	168	10CrMo9-10	8	42.2	43.0	77.3	44.5
57	525	168	10CrMo9-10	8	54.0	52.3	113.7	43.4
58	525	168	T91	8	36.3	34.0	114.1	31.6
59	525	168	10CrMo9-10	10	99.6	71.1	351.9	63.7
60	525	168	T91	10	87.6	77.3	234.8	57.4
61	575	168	T91	7	9.6	9.8	18.4	9.4
62	575	168	10CrMo9-10	7	36.6	36.7	61.3	36.7
63	575	168	T91	9	26.7	23.0	80.1	22.3
64	575	168	10CrMo9-10	9	39.1	37.5	103.1	37.9
65	575	168	T91	9	0.0	0.0	0.0	0.0
66	450	168	10CrMo9-10	-	0.0	0.0	0.0	0.0
67	450	168	10CrMo9-10	8	9.6	7.8	52.7	7.0
68	450	168	HR11N	8	0.0	0.0	0.0	0.0
69	450	168	10CrMo9-10	10	24.3	18.4	95.7	13.3
70	450	168	HR11N	10	0.0	0.0	0.0	0.0
71	525	168	HR11N	7	0.0	0.0	0.0	0.0
72	525	168	10CrMo9-10	7	12.9	12.9	23.0	12.9
73	525	168	HR11N	9	0.0	0.0	0.0	0.0
74	525	168	HR11N	9	0.0	0.0	0.0	0.0
75	525	168	10CrMo9-10	9	28.5	46.1	98.0	18.4
76	550	168	T91	8	52.1	46.1	147.3	38.3
77	550	168	HR11N	8	0.0	0.0	0.0	0.0
78	550	168	T91	8	67.3	66.0	166.8	71.5
79	550	168	HR11N	10	34.9	29.3	180.1	20.7
80	550	168	T91	10	61.9	56.2	237.1	53.5
81	575	168	HR11N	8	0.0	0.0	0.0	0.0
82	575	168	T91	8	68.5	58.2	203.5	54.7
83	575	168	HR11N	10	16.3	13.3	76.6	8.6
84	575	168	T91	10	78.3	66.8	214.4	61.7
85	575	168	HR11N	10	14.7	13.7	53.5	12.9
86	600	168	HR11N	5	0.0	0.0	0.0	0.0
87	600	168	10CrMo9-10	5	41.0	41.4	57.8	47.0
88	600	168	HR11N	6	0.0	0.0	0.0	0.0
89	600	168	10CrMo9-10	6	42.7	43.4	71.9	46.1

Koe nr	Lämpötila [°C]	Aika [h]	Teräs	Suola	Keskiarvo [µm]	Mediaani [µm]	Maksim iarvo [µm]	Useimmin toistuva arvo [µm]
90	600	168	10CrMo9-10	-	13.4	8.6	32.8	7.8
91	600	168	HR11N	7	0.0	0.0	0.0	0.0
92	600	168	10CrMo9-10	7	42.1	41.8	68.4	41.8
93	600	168	HR11N	9	0.0	0.0	0.0	0.0
94	600	168	10CrMo9-10	9	96.2	95.7	159.4	98.0
95	600	168	HR11N	9	0.0	0.0	0.0	0.0
96	600	168	HR11N	8	0.0	0.0	0.0	0.0
97	600	168	T91	8	72.4	68.4	127.7	56.6
98	600	168	HR11N	10	52.1	49.6	133.6	38.7
99	600	168	T91	10	72.8	74.2	134.8	81.6
100	600	168	HR11N	10	52.7	49.2	178.5	35.5
101	525	72	10CrMo9-10	8	33.1	28.9	91.4	27.0
102	525	72	T91	8	33.9	32.0	122.3	31.6
103	525	72	10CrMo9-10	10	91.8	57.8	378.5	36.3
104	525	72	T91	10	74.2	58.6	230.1	48.0
105	525	72	10CrMo9-10	-	3.5	3.5	9.8	3.5
106	575	168	10CrMo9-10	5	0.0	0.0	0.0	0.0
107	575	168	10CrMo9-10	6	15.3	15.2	35.5	15.2
108	450	168	T91	8	0.0	0.0	0.0	0.0
109	450	168	T91	10	8.1	7.8	20.3	7.8
110	500	168	10CrMo9-10	7	18.7	16.8	67.6	16.0
111	500	168	10CrMo9-10	9	22.4	17.6	90.6	16.4
112	550	168	10CrMo9-10	8	109.0	103.9	235.5	98.0
113	550	168	HR11N	10	38.4	34.8	173.8	14.1
114	550	168	T91	10	119.5	107.0	308.6	102.7
115	550	168	10CrMo9-10	10	87.7	55.5	262.9	46.1
116	575	168	10CrMo9-10	7	34.8	34.4	79.3	35.2
117	575	168	T91	7	29.2	29.3	62.1	28.9
118	575	168	T91	9	54.9	53.1	110.5	47.3
119	575	168	HR11N	9	0.0	0.0	0.0	0.0
120	575	168	10CrMo9-10	9	62.8	59.8	135.9	53.5
121	550	168	10CrMo9-10	8	76.8	76.2	140.6	69.9
122	550	168	T91	8	68.4	65.2	169.5	63.3
123	550	168	HR11N	10	15.9	14.1	57.0	11.3
124	550	168	10CrMo9-10	10	98.5	70.3	353.1	53.1
125	550	168	T91	10	93.0	81.2	271.9	78.1
126	525	168	10CrMo9-10	-	9.9	9.8	22.7	9.4
127	525	168	HR11N	-	0.0	0.0	0.0	0.0
128	525	168	HR11N	10	51.1	47.3	159.4	43.4
129	525	168	T91	10	67.0	55.5	266.8	48.8
130	600	168	10CrMo9-10	8	51.7	51.2	117.6	55.9
131	600	168	10CrMo9-10	10	126.4	122.3	258.6	112.9
132	600	168	HR11N	-	0.0	0.0	0.0	0.0
133	575	168	10CrMo9-10	8	45.2	45.3	109.0	48.8
134	575	168	10CrMo9-10	10	128.1	112.5	294.1	107.8
135	450	168	10CrMo9-10	7	3.6	3.5	32.0	3.5
136	450	168	10CrMo9-10	9	4.2	3.9	9.8	3.9

Koe nr	Lämpötila [°C]	Aika [h]	Teräs	Suola	Keskiarvo [µm]	Mediaani [µm]	Maksim iarvo [µm]	Useimmin toistuva arvo [µm]
137	550	168	10CrMo9-10	6	8.9	8.6	25.0	7.8
138	550	168	10CrMo9-10	-	10.5	10.5	18.4	10.6
139	600	168	Sanicro 28	5	0.0	0.0	0.0	0.0
140	600	168	Sanicro 28	6	0.0	0.0	0.0	0.0
141	600	168	Sanicro 28	-	0.0	0.0	0.0	0.0
142	600	168	Sanicro 28	7	0.0	0.0	0.0	0.0
143	600	168	Sanicro 28	9	3.0	2.7	16.0	2.0
144	575	168	Sanicro 28	-	0.0	0.0	0.0	0.0
145	600	168	Esshete 1250	5	0.0	0.0	0.0	0.0
146	600	168	Esshete 1250	6	0.0	0.0	0.0	0.0
147	600	168	Esshete 1250	7	6.7	7.0	24.6	0.4
148	600	168	Esshete 1250	-	0.0	0.0	0.0	0.0
149	600	168	Esshete 1250	9	30.0	30.9	78.1	31.6
150	600	168	Esshete 1250	8	15.3	13.7	52.7	9.4
151	600	168	Sanicro 28	8	0.0	0.0	0.0	0.0
152	600	168	Esshete 1250	10	65.7	62.9	196.5	58.6
153	600	168	Sanicro 28	10	71.5	70.7	182.8	71.5
154	500	168	HR11N	10	0.0	0.0	0.0	0.0
155	575	168	Sanicro 28	8	11.8	10.5	37.9	9.4
156	575	168	Sanicro 28	10	58.5	50.4	198.8	53.9
157	575	168	Esshete 1250	10	91.4	90.2	157.8	87.9
158	575	168	Esshete 1250	7	8.8	8.2	43.4	0.4
159	575	168	Sanicro 28	7	0.0	0.0	0.0	0.0
160	575	168	T91	7	13.4	13.3	56.2	12.5
161	575	168	Sanicro 28	9	1.6	1.6	7.8	1.6
162	575	168	Esshete 1250	9	9.1	8.6	38.3	8.2
163	575	168	Esshete 1250	8	16.0	10.9	78.1	0.4
164	575	168	Sanicro 28	8	5.9	4.7	34.4	2.0
165	575	168	Esshete 1250	10	79.0	71.9	245.3	55.5
166	575	168	Sanicro 28	10	38.1	37.1	110.1	41.4
167	575	168	10CrMo9-10	-	23.1	3.5	13.3	3.1
168	550	168	Esshete 1250	10	67.5	67.2	150.0	69.1
169	550	168	Sanicro 28	10	62.5	57.8	180.5	34.4
170	600	168	T91	7	25.2	25.8	38.3	23.1
171	525	168	10CrMo9-10	6	7.4	7.0	16.0	6.6
172	525	168	Esshete 1250	10	62.3	59.0	151.9	49.6
173	525	168	Sanicro 28	10	36.6	29.7	125.0	14.5
174	550	168	Esshete 1250	8	19.8	18.7	64.4	18.4
175	550	168	Esshete 1250	9	5.7	5.1	39.1	4.7
176	600	168	Sanicro 63	5	0.0	0.0	0.0	0.0
177	600	168	Sanicro 63	6	0.0	0.0	0.0	0.0
178	600	168	Sanicro 63	7	0.0	0.0	0.0	0.0
179	600	168	Sanicro 63	9	0.0	0.0	0.0	0.0
180	600	168	Sanicro 63	8	0.0	0.0	0.0	0.0
181	600	168	Sanicro 63	10	10.6	8.2	85.9	4.3
182	575	168	Sanicro 63	8	0.0	0.0	0.0	0.0
183	575	168	Sanicro 63	10	7.0	5.9	64.1	3.9

Koe nr	Lämpötila [°C]	Aika [h]	Teräs	Suola	Keskiarvo [µm]	Mediaani [µm]	Maksim iarvo [µm]	Useimmin toistuva arvo [µm]
184	575	168	Sanicro 63	5	0.0	0.0	0.0	0.0
185	575	168	Sanicro 28	5	0.0	0.0	0.0	0.0
186	575	168	HR11N	6	0.0	0.0	0.0	0.0
187	575	168	Sanicro 63	6	0.0	0.0	0.0	0.0
188	575	168	Sanicro 28	6	0.0	0.0	0.0	0.0
189	575	168	Esshete 1250	5	0.0	0.0	0.0	0.0
190	575	168	T91	5	0.0	0.0	0.0	0.0
191	575	168	HR11N	5	0.0	0.0	0.0	0.0
192	575	168	Esshete 1250	6	0.0	0.0	0.0	0.0
193	575	168	T91	6	0.0	0.0	0.0	0.0
194	575	168	Sanicro 63	7	0.0	0.0	0.0	0.0
195	575	168	HR11N	7	0.0	0.0	0.0	0.0
196	575	168	Sanicro 63	9	0.0	0.0	0.0	0.0
197	500	168	Esshete 1250	10	17.0	15.6	80.9	14.5
198	500	168	HR11N	10	0.0	0.0	0.0	0.0
199	500	168	Sanicro 28	10	0.0	0.0	0.0	0.0
200	525	168	Esshete 1250	8	14.1	12.1	62.5	9.4
201	525	168	Sanicro 28	8	14.6	9.8	119.5	2.7
202	525	168	HR11N	10	31.5	26.2	161.7	14.5
203	550	168	Esshete 1250	7	11.4	10.2	10.2	9.8
204	550	168	Sanicro 28	7	0.0	0.0	0.0	0.0
205	550	168	Sanicro 63	7	0.0	0.0	0.0	0.0
206	550	168	Sanicro 28	9	0.0	0.0	0.0	0.0
207	550	168	Sanicro 63	9	0.0	0.0	0.0	0.0
208	550	168	Sanicro 28	8	12.2	10.5	73.8	1.2
209	550	168	Sanicro 63	8	0.0	0.0	0.0	0.0
210	550	168	Sanicro 63	10	18.4	11.7	105.5	0.0
211	525	168	Esshete 1250	9	7.9	6.6	47.7	0.0
212	525	168	Esshete 1250	9	7.3	6.2	31.6	4.7
213	525	168	Sanicro 63	8	0.0	0.0	0.0	0.0
214	525	168	Sanicro 63	10	0.0	0.0	0.0	0.0
215	550	168	Sanicro 63	5	0.0	0.0	0.0	0.0
216	550	168	10CrMo9-10	5	6.7	8.2	31.6	0.0
217	550	168	10CrMo9-10	6	0.5	0.4	10.2	0.4
218	550	168	Sanicro 63	6	0.0	0.0	0.0	0.0
219	500	168	10CrMo9-10	6	1.1	0.8	7.0	0.0
220	500	168	Sanicro 28	6	0.0	0.0	0.0	0.0
221	500	168	Sanicro 28	5	0.0	0.0	0.0	0.0
222	500	168	Sanicro 28	7	0.0	0.0	0.0	0.0
223	500	168	Sanicro 28	9	0.0	0.0	0.0	0.0
224	500	168	Esshete 1250	8	9.9	6.3	84.8	0.0
225	500	168	Sanicro 28	8	0.0	0.0	0.0	0.0
226	500	72	Sanicro 28	10	0.0	0.0	0.0	0.0
227	500	72	Esshete 1250	10	11.4	9.4	55.9	5.5
228	500	72	Esshete 1250	8	9.2	7.4	50.8	0.0
229	550	72	Esshete 1250	8	29.3	20.7	130.9	12.5
230	550	72	Sanicro 28	8	11.6	9.8	53.1	6.6

Koe nr	Lämpötila [°C]	Aika [h]	Teräs	Suola	Keskiarvo [µm]	Mediaani [µm]	Maksim iarvo [µm]	Useimmin toistuva arvo [µm]
231	550	72	HR11N	10	24.4	16.8	157.4	10.6
232	550	72	Esshete 1250	10	40.4	38.7	118.7	39.5
233	550	72	Sanicro 28	10	55.1	50.0	146.5	32.0
234	575	72	10CrMo9-10	7	19.9	19.9	42.6	20.7
235	575	72	T91	7	15.0	14.8	31.3	14.1
236	575	72	Esshete 1250	7	6.5	6.6	30.5	0.0
237	575	72	10CrMo9-10	9	29.2	29.3	52.7	30.1
238	575	72	T91	9	0.0	0.0	0.0	0.0
239	525	72	Esshete 1250	8	25.3	23.1	76.6	17.6
240	525	72	Sanicro 28	8	6.8	4.7	58.6	2.0
241	525	72	HR11N	10	52.2	43.8	175.4	27.0
242	525	72	Esshete 1250	10	16.9	14.1	63.7	7.8
243	525	72	Sanicro 28	10	17.2	11.0	102.3	5.1
244	525	72	Sanicro 63	10	2.7	0.8	49.2	0.8
245	550	72	Sanicro 63	10	2.4	1.2	43.8	0.0
246	600	72	10CrMo9-10	-	13.6	13.7	22.7	13.7
247	600	168	Sanicro 63	-	0.0	0.0	0.0	0.0
248	450	168	10CrMo9-10	6	0.0	0.0	0.0	0.0
249	450	168	Sanicro 28	10	0.0	0.0	0.0	0.0
250	525	168	T91	7	0.0	0.0	0.0	0.0
251	525	168	T91	9	0.0	0.0	0.0	0.0
252	500	72	Sanicro 28	8	0.0	0.0	0.0	0.0
253	500	72	HR11N	10	0.0	0.0	0.0	0.0
254	500	72	Sanicro 63	10	0.0	0.0	0.0	0.0
255	550	72	10CrMo9-10	7	17.9	18.0	36.3	18.4
256	550	72	Esshete 1250	7	5.4	4.7	29.7	3.5
257	550	72	10CrMo9-10	9	14.2	14.1	25.0	13.7
258	550	72	Esshete 1250	9	7.6	7.4	40.2	3.9
259	575	72	Esshete 1250	9	9.1	9.0	27.3	7.8
260	525	840	T91	8	87.8	85.5	164.8	81.2
261	525	840	HR11N	8	0.8	0.4	7.8	0.0
262	525	840	Sanicro 28	8	8.6	7.4	51.2	2.0
263	525	840	Esshete1250	8	52.8	48.8	153.1	49.2
264	525	840	Sanicro 63	8	1.6	1.6	14.1	0.0

e.m: ei mittausta

Taulukko 1.2. Koepalat joiden oksidikerrospaksuus on oletettu nolllaksi

Lämpötila [°C]	Aika [h]	Teräs	Suola	Oletus arvo [µm]	Lämpötila [°C]	Aika [h]	Teräs	Suola	Oletus arvo [µm]
450	168	10CrMo9-9	5	0	500	168	Sanicro 28	-	0
500	168	10CrMo9-9	5	0	525	168	Sanicro 28	5	0
525	168	10CrMo9-9	5	0	525	168	Sanicro 28	6	0
450	168	Esshete 1250	5	0	525	168	Sanicro 28	7	0
450	168	Esshete 1250	6	0	525	168	Sanicro 28	9	0
450	168	Esshete 1250	7	0	525	168	Sanicro 28	-	0
450	169	Esshete 1250	8	0	550	168	Sanicro 28	5	0
450	168	Esshete 1250	9	0	550	168	Sanicro 28	6	0
450	169	Esshete 1250	10	0	550	168	Sanicro 28	-	0
450	168	Esshete 1250	-	0	450	168	Sanicro 63	5	0
500	168	Esshete 1250	5	0	450	168	Sanicro 63	6	0
500	168	Esshete 1250	6	0	450	168	Sanicro 63	7	0
500	168	Esshete 1250	7	0	450	168	Sanicro 63	8	0
500	168	Esshete 1250	9	0	450	168	Sanicro 63	9	0
500	168	Esshete 1250	-	0	450	168	Sanicro 63	10	0
525	168	Esshete 1250	5	0	450	168	Sanicro 63	-	0
525	168	Esshete 1250	6	0	500	168	Sanicro 63	5	0
525	168	Esshete 1250	7	0	500	168	Sanicro 63	6	0
525	168	Esshete 1250	-	0	500	168	Sanicro 63	7	0
550	168	Esshete 1250	5	0	500	168	Sanicro 63	8	0
550	168	Esshete 1250	6	0	500	168	Sanicro 63	9	0
550	168	Esshete 1250	-	0	500	168	Sanicro 63	10	0
575	168	Esshete 1250	-	0	500	168	Sanicro 63	-	0
450	168	HR11N	5	0	525	168	Sanicro 63	5	0
450	168	HR11N	6	0	525	168	Sanicro 63	6	0
450	168	HR11N	7	0	525	168	Sanicro 63	7	0
450	168	HR11N	9	0	525	168	Sanicro 63	9	0
450	168	HR11N	-	0	525	168	Sanicro 63	-	0
500	168	HR11N	5	0	550	168	Sanicro 63	-	0
500	168	HR11N	6	0	575	168	Sanicro 63	-	0
500	168	HR11N	7	0	450	168	T91	5	0
500	168	HR11N	8	0	450	168	T91	6	0
500	168	HR11N	9	0	450	168	T91	7	0
500	168	HR11N	-	0	450	168	T91	9	0
525	168	HR11N	5	0	450	168	T91	-	0
525	168	HR11N	6	0	500	168	T91	5	0
525	168	HR11N	8	0	500	168	T91	6	0
550	168	HR11N	5	0	500	168	T91	7	0
550	168	HR11N	6	0	500	168	T91	9	0
550	168	HR11N	7	0	525	168	T91	5	0
550	168	HR11N	9	0	525	168	T91	6	0
550	168	HR11N	-	0	525	168	T91	-	0
575	168	HR11N	-	0	550	168	T91	5	0
450	168	Sanicro 28	5	0	550	168	T91	6	0
450	168	Sanicro 28	6	0	550	168	T91	-	0
450	168	Sanicro 28	7	0	575	168	T91	-	0
450	168	Sanicro 28	8	0					

LIITE 2. Koepalojen SEM-BSE kuvat sekä EDX analyysikartat.