



Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Selvitys: SOODAKATTILA
TULEVAISUUDESSA - materiaalivehtoehtojen valinta osaprojekti**

Pekka Pohjanne	VTT Tuotteet ja tuotanto
Hannu Hänninen	TKK Koneenrakennuksen materiaalitykniikan laboratorio
Timo Kiesi	TKK Koneenrakennuksen materiaalitykniikan laboratorio

14.1.2005

Raportti 2/2005



SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA

– materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti

Pekka Pohjanne
Hannu Hänninen
Timo Kiesi

VTT Tuotteet ja tuotanto
TKK Koneenrakennuksen materiaalitekniikan laboratorio
TKK Koneenrakennuksen materiaalitekniikan laboratorio

Espoo, Tammikuu 2005

Tiivistelmä

Tämän raportti on yhteenveto Soodakattila tulevaisuudessa –tutkimusprojektin ensimmäisestä vaiheesta. Osaprojektin tavoitteena on tehdä ehdotukset SOTU-projektin koemateriaaleiksi ja perustella, miksi niihin on päädytty. Raportissa on analysoitu soodakattilan olemassa olevia materiaalivevaihtoehtoja sekä tutkittu materiaalivevalmistajien ehdottamia uusia materiaaliveratkaisuja tulevaisuuden korkean höyryn paineen ja lämpötilan soodakattiloihin.

Raportissa on käsitelty soodakattilan pohjan, tulipesän seinien, sula- sekä ilma-aukkojen ja tulistimien materiaalivevalintaa. Raportissa on koottu yhteen myös kussakin kohteessa vallitsevia vaurioitumismekanismia. Lisäksi on esitetty yhteenveto kyseisissä kohteissa nykyisin käytettävistä materiaaliveratkaisuista.

Materiaalivevalinnassa on analysoitu eurooppalaisten (Sandvik AB), amerikkalaisten (Welding Service Inc.) sekä japanilaisten (Sumitomo, Nippon Steel, Mitsubishi Heavy Industries) materiaalivevalmistajien vaihtoehtoisia materiaaveja sekä tulipesään että tulistimiin.

Arvoanalyysin pohjalta SOTU-projektissa tutkittaviksi materiaaveiksi ehdotetaan:

- Pohja ja seinä (kompond): AISI 304L (ref.), Sanicro 28, Sanicro 38, Sanicro 65, ferriittinen ruostumaton teräs Sandvik 4C54, Sanicro 36Mo ja Sanicro 69.
- Tulistimet: Esshete 1250 (mono), AISI 347 (mono, ref.), Sanicro 28 (kompond), HR11N (mono), Sanicro 36Mo (kompond), Sanicro 63 (kompond) ja Sanicro 69 (mono).

Sisällysluettelo

1	Johdanto	4
2	Tavoite	4
3	Tulipesä.....	4
	3.1 Pohja.....	4
	3.1.1 Vauriomekanismit	4
	3.1.1.1 Suolasulien aiheuttama korroosio	5
	3.1.1.2 Käytönaikainen jännityskorroosio	6
	3.1.1.3 Jännityskorroosio kattilan alas- ja ylösajossa.....	6
	3.1.1.4 Terminen väsyminen	8
	3.1.2 Nykyisin käytössä olevat pohjaputkien materiaalit	10
	3.1.3 Monotuubit	13
	3.1.4 Tulevaisuuden kattilan alaosa.....	14
	3.2 Seinät.....	16
	3.2.1 Vauriomekanismit	16
	3.2.1.1 Sulfidoituminen	16
	3.2.1.2 Terminen väsyminen	18
	3.2.2 Nykyiset tulipesän seinämateriaalit.....	18
	3.2.3 Tulevaisuuden seinämateriaalit	18
	3.3 Aukot	18
	3.3.1 Vauriomekanismit	19
	3.3.2 Eri materiaaliratkaisut	19
	3.3.3 Tulevaisuuden aukkoratkaisut	20
4	Tulistimet.....	21
	4.1 Vauriomekanismit.....	21
	4.2 Eri tulistinmateriaaliratkaisut	21
	4.3 Tulevaisuuden tulistimet.....	25
5	Materiaalien hinta, valmistettavuus ja saatavuus	27
6	Ehdotus koemateriaaleiksi	28
7	Yhteenveto	32
	Lähdeviitteet	33

1 Johdanto

Kioton kasvihuonekaasupäästöjen vähentämistä koskeva sopimus on käyttäjille ja kattilanvalmistajille tällä hetkellä hyvin ajankohtainen asia. On nähtävissä, että uusien soodakattiloiden rakennusasteet tulevat nousemaan sähköntuotannon lisäämiseksi. Rakennusasteen nousu, joka nostaa käyttölämpötiloja, asettaa omat haasteensa materiaalien käytettävyydelle ja kestävyydelle.

Tulevaisuuden haasteisiin vastaaminen edellyttää, että nykyisin käytössä olevien materiaalien kestävyysrajat selvitetään jo ennakolta, jotta mahdolliset väärät ratkaisut voidaan välttää. Lisäksi tulee selvittää ja tutkia uusien, jo muissa käyttösovelluksissa hyväksi todettujen, materiaalien tarjoamat mahdollisuudet ja uusien materiaalien valmistusmenetelmien soveltuvuus soodakattilan rakenteisiin. Olennaista on selvittää tämänhetkinen tieto rakennusasteen noston vaikutuksista kattilan käyttöolosuhteisiin sekä kartoittaa ne osa-alueet, joista tietoa vielä puuttuu ajatellen rakennusasteen turvallista nostoa.

Tämä materiaalivaihtoehtojen valinta -osaprojekti on toteutettu yhteistyössä VTT Tuotteet ja tuotanto yksikön ja Teknillisen korkeakoulun koneenrakennuksen materiaalitekniikan laboratorion kanssa.

2 Tavoite

Osaprojektin tarkoitus on kartoittaa soodakattiloissa käytettyjen materiaalien ominaisuuksia ja esittää mahdollisia uusia materiaaleja. Kartoituksen perusteella tehdään ehdotus SOTU-projektin koemateriaaleiksi ja perustellaan miksi niihin on päädytty.

3 Tulipesä

3.1 Pohja

Tulevaisuuden soodakattilassa pohjan lämpökuormitus tulee nousemaan. Yleisesti on arvioitu, että käyttöpaineen nosto tulee nostamaan pohjaputkien lämpötilaa nykyisestä tasosta noin 50°C. Todennäköisesti tulevaisuuden korkean hyötysuhteen kattiloissa joudutaan ottamaan käyttöön myös syöttöveden esilämmitys. Tulipesän lämpötilaa kohottaa jatkuva pyrkimys nostaa poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta. Kuiva-ainepitoisuuden noustessa kasvaa myös seiniin kohdistuva lämpökuormitus.

3.1.1 Vauriomekanismit

Kompound-pohjaputkien yleisin vauriomekanismi on säröily. Kompound-putkissa säröilyä esiintyy soodakattilan alaosassa tyypillisesti kolmessa eri paikassa: pohjaputkissa sekä ilma- ja sula-aukoissa. Tarkastuksissa ja vauriotutkimuksissa on todettu, että säröillä on esiintymispaikasta riippumatta samoja luonteenomaisia piirteitä. Säröjä on todettu putkien ylä- ja sivupinnoilla sekä putkia yhdistävissä evissä että evä-putkihitseissä. Säröjä esiintyy myös

putkien päittäishitseissä. Säröt voivat olla joko putken pituussuuntaisia tai kohtisuoraan pituussuuntaa vastaan. Useissa tapauksissa säröjen on todettu muodostavan putken pinnalle verkkomaisia kuvioita. Tarkastuksissa on myös todettu tapauksia, joissa compound-pohjaputkien ruostumaton pintakerros on voimakkaan säröilyn takia paikoitellen irronnut kokonaan, paljastaen hiiliteräksen pinnan. Säröilyn ohella on pohjaputkien ruostumattomissa pintakerroksissa todettu myös pistemäisiä syöpymiä.

Useimmiten säröjen eteneminen pysähtyy ruostumattoman teräksen ja hiiliteräksen rajapintaan tai ne jatkavat kasvuaan rajapintaa pitkin ruostumattoman teräksen puolella. Useimmissa tapauksissa särönkasvu hiiliteräksessä on jäänyt hyvin vähäiseksi, ja särön syvyydet ovat olleet muutaman kymmenen mikrometrin luokkaa. Muutamissa tapauksissa compound-putkissa on todettu myös syviä hiiliteräkseen ulottuvia säröjä. Ominaista näille säröille on se, että ne ovat olleet putken pintaan nähden kohtisuoria, haarottumattomia ja niiden muoto muistuttaa "porkkanaa". Tyypillisempää on kuitenkin se, että kohdissa, joissa säröt ovat saavuttaneet ruostumattoman teräksen ja hiiliteräksen rajapinnan, havaitaan hiiliteräksessä pistemäisiä syöpymiä. Eniten hiiliteräkseen asti kasvaneita säröjä on todettu ilma- ja sula-aukkojen lähellä (Singbeil ym. 1997). Useimmissa tapauksissa pohjaputkien säröilyn on todettu olevan ympäristövaikutteista ja sillä on jännityskorroosiolle tyypillisiä piirteitä. Joskin myös puhtaita termisen väsymisen säröjä on todettu (Odelstam 1987, Saarinen ym. 2000).

3.1.1.1 Suolasulien aiheuttama korroosio

Tulipesän pohja on käytön aikana keon ja sulan peitossa. Normaalissa tilanteessa pohjaputkien pintalämpötilat ovat kattilan käyttöpaineesta riippuen noin 300°C. Tulipesän pohjalla oleva sula on pääasiassa natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) ja natriumsulfidia (Na_2S), joiden muodostamien seosten alin sulamispiste on normaalisti vähän alle 800°C. Normaalissa tilanteessa pohjaputket ovat siksi jähmettyneen sulakerroksen peitossa. Eli suolasula ei pääse suoraan kosketuksiin metallipinnan kanssa, joten pohjaputkissa ei tapahdu merkittävää syöpymistä.

Soodakattilan pohjaputket voivat käytön aikana joutua ajoittain kosketuksiin suolasulien kanssa. Päästessään suoraan kosketuksiin metallin pinnan kanssa suolasulat aiheuttavat korroosiota. Suolasulat voivat päästä kosketuksiin pohjaputkien kanssa mm. silloin, jos kattilaputkissa esiintyy kiertohäiriöitä tai osittain paljastunut kalteva pohja saa runsaasti säteilylämpöä, jolloin pohjaputkia suojaava kiinteä sulakerros voi paikoitellen sulaa. Toisaalta tutkimuksissa on todettu, että pohjaputkien lähellä olevan suolan koostumus saattaa poiketa keon yläosan koostumuksesta, siten että putkien lähellä kalium-, kloori- ja rikkipitoisuudet ovat suurempia kuin pintakerroksessa. On ehdotettu, että suolasulan rikkipitoisuuden kasvaessa sulaan muodostuu polysulfideja (K_2S_x , Na_2S_x). Polysulfidit laskevat voimakkaasti suolan alinta sulamislämpötilaa, jopa lähelle putkien normaalia käyttölämpötilaa. Myös kalium ja kloori laskevat sulan alinta sulamislämpötilaa ja lisäävät sulafaasin määrää suolaseoksessa.

Hiiliteräksen ja eräiden austeniittisten ruostumattomien terästen syöpymiskestävyyttä polysulfidisulissa on tutkittu laboratoriokokein silmälläpitäen soodakattilan pohjaputkien materiaalinvalintaa (Mäkipää ym. 1996, Mäkipää & Backman, 1998 & Mäkipää ym. 2001), Taulukko 1. Kokeissa on todettu, että polysulfidisula aiheuttaa hiiliteräksen ja austeniittisen AISI 304L ruostumattoman teräksen nopean korroosion lämpötila-alueella >350°C. Runsaasti kromia ja nikkeliä sekä vähemmän rautaa sisältävän Alloy 825 materiaalin korroosio alkaa lämpötila-alueella >450°C. Parhaiten kokeissa on kestänyt Alloy 625 nikkeliseos.

Taulukko 1. Seosaineiden vaikutus korroosionkestävyyteen pelkistävissä polysulfidisulissa (Mäkipää ym. 1996, Mäkipää & Backman 1998 ja Mäkipää ym. 2001, Sandvik 2004a).

Seosaine	Vaikutus
Kromi	+ Parantaa kestävyyttä
Niobi	+ Parantaa kestävyyttä
Molybdeeni	+ Parantaa kestävyyttä
Titaani	+ Parantaa kestävyyttä
Koboltti	+ Parantaa kestävyyttä
Rauta	- Heikentää kestävyyttä

3.1.1.2 Käytönaikainen jännityskorroosio

Suolasulat voivat aiheuttaa käytön aikana pohjaputkien jännityskorroosiota, mikäli suolasulat pääsevät kosketuksiin vetojännitysten alaisena olevien pohjaputkien kanssa. Normaalisissa tilanteissa ei suolasulien pitäisi aiheuttaa jännityskorroosiota, koska compound-putkien ruostumaton pintakerros on normaalissa käyttölämpötilassa jännityksetön tai puristusjännityksen alainen. Tilanne voi kuitenkin olla toinen, mikäli pohjaputkien lämpötilat pääsevät käytön aikana nousemaan huomattavasti normaalin käyttölämpötilan yläpuolelle, jolloin lämpötilan palautuessa takaisin normaaliksi, putkien pintaan syntyy vetojännitystila. Jännitysanalyysien ja pohjaputkien lämpötilamittausten mukaan ruostumaton pintakerros voi olla vetojännityksessä myös käytön aikana. Jo lyhytkestoinen lämpötilapiikki normaalista käyttölämpötilasta 300°C lämpötilaan 400°C riittää aikaansaamaan myötölujuuden suuruisen vetojännityksen tavallisen AISI 304L compound-putken ruostumattomaan pintakerrokseen (Taljat ym. 1999).

Käytäntö on osoittanut, että pohjaputkien lämpötila ei ole tasainen, vaan aika ajoin on havaittavissa lämpötilapiikkejä. Näiden lämpötilapiikkien syy on vielä selvittämättä. Syyksi on epäilty mm. pohjaputkia suojaavan suolakeon murtumista tulistimista tippuvien suolapaakkujen, kamien, alla. Lämpötilapiikkien esiintyminen ei kuitenkaan ole niin yleistä, että sen uskotaan yksinään voivan aiheuttaa putkien vaurioitumisen termisen väsymisen mekanismeilla. Lämpötilapiikit aiheuttavat kuitenkin muutoksia compound-putken pinnoitteen jännitystilaan ja siten voivat mahdollistaa korroosioväsymisen/jännityskorroosion käyttöolosuhteissa. Aivan selvää ei kuitenkaan ole, voivatko nämä lämpötilapiikit aiheuttaa muutoksia pinnoitteiden jännitystilaan ja sitä kautta mahdollistaa jännityskorroosion käyttöolosuhteissa.

Jännityskorroosion mahdollisuutta kattilan käytönaikaisissa olosuhteissa on tutkittu vain yhdessä tutkimuksessa (Mäkipää ym. 2001). Tulosten mukaan AISI 304L on jossakin määrin altis käytönaikaiselle jännityskorroosiolle normaaleissa käyttölämpötiloissa (280-300°C), jos se joutuu kosketuksiin polysulfidi-kloridi suolaseosten kanssa. Samoissa olosuhteissa ei Alloy 825 materiaali ole altis jännityskorroosiolle.

3.1.1.3 Jännityskorroosio kattilan alas- ja ylösajossa

Soodakattilan alasajonaikainen vesipesu voi olla riski perinteisten compound-putkien kestävyydelle. Pesuvesi päästessään kosketuksiin kattilan pohjalla olevien alkalisten sulfidipitoisten kerrostumien kanssa synnyttää jännityskorroosiolle otolliset olosuhteet. AISI 304L tyyppisen compound-putken pintaan muodostuu kattilan alasajon yhteydessä vetojännitystila, joka johtuu hiiliteräksen ja ruostumattoman teräksen lämpölaajenemiskertoimien erosta. Jännitysanalyysien mukaan ruostumattoman AISI 304L

teräksen pintaan syntyy myötölujuuden suuruinen vetojännitystilä, kun putki jäähtyy normaalista käyttölämpötilasta (300°C) lämpötilaan 220°C (Taljat ym. 1999). Myötölujuuden suuruinen vetojännitys säilyy putken pinnassa koko seisokin ajan. Vetojännitys laukeaa vasta seuraavassa ylösajossa, kun lämpötila on jälleen noussut riittävän korkeaksi (200°C).

Tutkimukset ovat osoittaneet, että kattilan alas- ja ylösajon aikaiseen pohjaputkien säröily- ja korroosioriskiä voidaan vaikuttaa sekä materiaalinvalinnalla että pesu- ja ylösajokäytäntöjen muutoksella. Uusien jo tuotannossa olevien pinnoitemateriaalien jännityskorroosionkestävyys on parempi kuin perinteisen AISI 304L ruostumattoman teräspinnoitteen kestävyys. Uusista compound-putkimateriaaleista laboratoriokokeissa on parhaiten kestänyt Alloy 625 nikkelseos. Myös Alloy 825 tyyppiset nikkelseokset ovat jännityskorroosionkestävyydeltään parempia kuin tavallinen AISI 304 teräs. Ainoa tutkittu materiaali, jonka ei ole todettu olevan altis jännityskorroosiolle alkalisissa sulfidipitoisissa kosteissa suolaseoksissa on hiiliteräs.

Tulokset ovat yhteneviä sellukeitin- ja haihdutinympäristöissä tehtyjen tutkimusten kanssa, joissa austeniittisten ruostumattomien terästen jännityskorroosionkestävyyden on todettu parantuvan teräksen kromi- ja nikkelpitoisuuden kasvaessa (Adouard ym. 1989, Honda ym. 1991). Korkea molybdeenipitoisuus yleensä heikentää korroosionkestävyyttä vahvoissa lipeäliuoksissa. Molybdeenin vaikutus on kuitenkin riippuvainen liuoksen kloridipitoisuudesta: matalilla kloridipitoisuuksilla molybdeenivapaat ruostumattomat teräkset kestävätkä paremmin kuin Mo-seostetut. Nikkelin kohdalla tulokset ovat ristiriitaisia. Puhtaalla nikkelillä on alkalisissa sulfidiympäristöissä huono korroosionkestävyys. Samoissa olosuhteissa sellukeittimen imeytysvyöhykkeellä, jossa lipeän lämpötila on 105-130°C, on Inconel 600 (16 %Cr-74,5 %Ni) ja 625 (21,5 %Cr-62 %Ni-9 %Mo) nikkelseosten korroosionkestävyys jopa parempi kuin austeniittisen ruostumattoman AISI 304 teräksen. Toisaalta valkolipeässä tehtyjen korroosiokeiden perusteella Hastelloy C-276 (15,5 %Cr-57 %Ni-16 %Mo) nikkelseos ei sovellu käytettäväksi alkalisissa sulfidiympäristöissä.

Kirjallisuuden mukaan ferriittisillä ruostumattomilla teräksillä on alkalisissa natriumsulfidiympäristöissä parempi jännityskorroosionkestävyys kuin perinteisillä austeniittisillä AISI 304L ja 316L teräksillä. Ferriittisiä 26 %Cr ruostumattomia teräksiä on duplex ruostumattomien terästen ohella käytetty mustalipeän haihduttimissa estämään AISI 300-sarjan austeniittisissä ruostumattomissa teräksissä esiintyvää höyrypuolen jännityskorroosiota (Honda ym. 1991). Myös duplex ruostumattomilla teräksillä on todettu olevan alkalisissa sulfidipitoisissa ympäristöissä parempi jännityskorroosionkestävyys kuin austeniittisillä ruostumattomilla teräksillä (Adouard ym. 1989, Honda ym. 1991, Rondelli ym. 1997, Troselius & Kivisäkk 1996).

Kemiallisen koostumuksen, Taulukko 2, lisäksi materiaalinvalinnassa on otettava huomioon myös eri valmistusmenetelmien kuten kylmämuokkauksen, hitsauksen tai herkistymisen vaikutukset korroosionkestävyyteen. Esimerkiksi nk. Oak Ridge-projektin tulokset ovat osoittaneet, että 50 % kylmämuokkaus laskee Alloy 625 materiaalin jännityskorroosionkestävyyden AISI 304L ruostumattoman teräksen tasolle (75 %Na₂Sx9H₂O-25 %NaOH, 180°C) (Keiser 2002). Myös herkistyminen heikentää materiaalien jännityskorroosionkestävyyttä alkalisissa sulfidiympäristöissä (Kish 2001).

Taulukko 2. Seosaineiden vaikutus korroosionkestävyyteen alkalisissa sulfidiliuksissa (Adouard ym. 1989, Honda ym. 1991, Rondeli ym. 1997).

Seosaine	Vaikutus
Kromi	+ Parantaa sekä korroosion että jännityskorroosion kestävyyttä.
Nikkeli	+ Parantaa jännityskorroosionkestävyyttä korkeilla pitoisuuksilla (Ni > 30 %). - Puhtaalla nikkelillä on alkalisissa sulfidiympäristöissä huono korroosionkestävyys.
Molybdeeni	- Heikentää korroosionkestävyyttä väkevissä lipeäliuksissa matalilla kloridipitoisuuksilla. + Parantaa korroosionkestävyyttä väkevissä lipeäliuksissa korkeilla kloridipitoisuuksilla.

3.1.1.4 Terminen väsyminen

Osan soodakattilan tulipesän pohjassa havaituista säröistä on todettu muistuttavan tyypillisiä termisen väsymisen säröjä (Saarinen ym. 2000a). Tämän vuoksi yhtenä vaihtoehtoisena pohjan vaurioitumismekanismina on pidetty termistä väsymistä. Suurin osa vaurioista, jotka on tulkittu termisen väsymisen aiheuttamiksi, sijaitsevat yleensä sula-aukkojen läheisyydessä tai seinän ja pohjan taitteessa. On esitetty, että terminen väsyminen olisi seurausta suolasulan virtauksessa tapahtuvista muutoksista (Clement & Blue 1996, Odelstam 1987)

Termisen väsymisen on epäilty vaikuttaneen myös säröytymiseen pohjan keskellä (keon alla). Pohjaputkien lämpötila ei ole käytön aikana tasainen, vaan aika ajoin on havaittavissa lämpötilapiikkejä (Keiser ym. 1999). Syyksi on epäilty mm. pohjaputkia suojaavan keon murtumista esimerkiksi tulistimista putoavan suolan vuoksi. Lämpötilapiikkien esiintyminen ei kuitenkaan ole niin yleistä, että sen uskotaan yksinään voivan aiheuttaa pohjan putkien vaurioitumisen termisen väsymisen mekanismilla. Lämpötilapiikit aiheuttavat kuitenkin muutoksia compound-putken pinnoitteen jännitystilaan ja siten voivat mahdollistaa korroosioväsymisen/jännityskorroosion käyttöolosuhteissa. (Keiser ym. 2000)

Pohjaputkien lämpötila vaihtelee myös kattilan ylösajon yhteydessä, jolloin vesikierto on epätasaista. Tämän aiheuttaa mm. veden kiehuminen pohjaputkissa. Lämpötila tasaantuu ylösajon edetessä ja lämpötilan noustessa. Epästabiili vaihe voi jatkua koko ylösajon ajan eli 6-7 h. Vesikiertoa on harkittu muutettavaksi pakotetuksi, mutta sen on estänyt mm. virtausmittauslaitteistojen puuttuminen.

Termisen väsymisen esiintymistä ja välillistä vaikutusta pohjassa ei voida sulkea pois. On havaittu, että pinnoitteen ja perusmateriaalin lämpölaajenemiskertoimien tulisi olla mahdollisimman lähellä toisiaan, jotta termisten kuormien vaikutus jäisi pieneksi (Saarinen ym. 2000, Taljat ym. 1999). Tällöin myös lämpötilan vaihteluiden aiheuttama jännitystilan muutos on pienempi. Lisäksi materiaalin myötölujuuden ja lämmönjohtavuuden tulisi olla korkeita (Pohjanne ym. 2001). Taulukossa 3 on esitetty yhteenveto nykyisin käytössä olevien materiaalien lämpölaajenemiskertoimista ja lämmönjohtavuuskertoimista. Taulukossa 4 on esitetty yhteenveto seosaineiden vaikutuksesta termiseen väsymiseen.

Termisen väsymisen ominaisuuksien kannalta nikkelipohjaiset sekä ferriittiset ruostumattomat pinnoitteet ovat parempia kuin austeniittiset ruostumattomat pinnoitteet. Lisäksi on todettu, että hitsattujen pinnoitteiden paksuuseroilla ja pinnanlaadulla on vaikutusta termisen väsymisen säröjen ydintymiseen (Saarinen ym. 2000b).

Taulukko 3. Nykyisin käytössä olevien soodakattilamateriaalien lämpölaajenemiskertoimet sekä lämmönjohtavuudet.

Materiaalityyppi	Tuotenimi	Lämpölaajenemiskerroin ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Lämmönjohtavuus (W/m $^{\circ}\text{C}$)	Lähde
Hiiliteräs	SA210-A1, St45.8 III	13,5	45,0	Sandvik 1996
304L	Sandvik 3R12	17,7	16,0	Sandvik 1996
	Sumitomo TP304	17,6	16,0*	Sumitomo 2002
309	WSI Unifuse 309	16,6*	15,6*	ASM 2002
310	Sandvik 3RE28	16,0	12,0	Sandvik 1996b
	WSI Unifuse 310	16,2*	14,2*	ASM 2002
	Sumitomo TP310S	16,2*	14,2*	ASM 2002
UNS N08028	Sandvik Sanicro 28	16,0	11,0	Sandvik 1999a
Alloy 825	Sandvik Sanicro 38	14,9	12,0	Sandvik 1996
	Sumitomo HR11N	15,1	16,6	Sumitomo 1997
	WSI Unifuse 825	15,3	12,3*	Singbeil ym. 1997
	Sandvik Sanicro 36Mo	14,0**	10**	Sandvik 2004b
Alloy 625	Sandvik Sanicro 63	13,2	11,0	Sandvik 1999b
	Sandvik Sanicro 65	13,9	11,0	Sandvik 1994
	Sumitomo Super 625	14,2	16,5	Sumitomo 2000
	WSI Unifuse 625	13,3	11,0*	Singbeil ym. 1997
Alloy 690		14,5	13,5	ASM 2002
18 %Cr	MHI 18 %Cr	11,0	24,0*	Mitsubishi 2002
25 %Cr	MHI 25 %Cr	11,0*	19,5*	ASM 2002

20...300 $^{\circ}\text{C}$
 *) Vastaavan materiaalin arvo
 **) 20...100 $^{\circ}\text{C}$

100 $^{\circ}\text{C}$:ssa
 *) Vastaavan materiaalin arvo
 **) RT

Taulukko 4. Seosaineiden vaikutus termisen väsymisen ominaisuuksiin (ASM 2002, Mitsubishi 2002)

Seosaine	Vaikutus TF-ominaisuuksiin
Ni	+ korkea Ni-pitoisuus pienentää lämpölaajenemiskerrointa – korkea Ni-pitoisuus laskee lämmönjohtavuutta
Fe	+ korkea Fe-pitoisuus lisää lämmönjohtavuutta
Cr	+ korkea Cr-pitoisuus pienentää lämpölaajenemiskerrointa – korkea Cr-pitoisuus laskee lämmönjohtavuutta

3.1.2 Nykyisin käytössä olevat pohjaputkien materiaalit

Soodakattilan tulipesän pohjan säröilyongelmaan on etsitty ratkaisua mm. uusista compound-putkimateriaaleista. Näissä uusissa compound-putkimateriaaleissa on tavallinen ruostumaton teräs (AISI 304L/Sandvik 3R12) pinnoitemateriaali korvattu paremmin korroosiota kestäväillä nikkeliseoksilla, kuten Sanicro38/Alloy 825/HR11N tai Sanicro65/Alloy 625/Unifuse 625. Compound-putkien rinnalla käytössä on edelleen myös hiiliteräs, jota käytetään pohjan keskiosissa joko tapitettuna tai ilman.

Paremman korroosionkestävyyden lisäksi nikkeliseosten käyttö compound-putken pinnoitemateriaalina parantaa myös termisen väsymisen kestävyyttä, koska niiden lämpölaajenemiskertoimet ovat pienempiä kuin tavallisen ruostumattoman teräksen lämpölaajenemiskerroin ja siten myös lähempänä hiiliteräksen lämpölaajenemiskerrointa. Myös jännityskorroosioriski pienenee lämpölaajenemiskertoimien erojen pienentyessä.

Nk. uudet compound-putkimateriaalit voidaan valmistaa joko perinteisesti pursottamalla ja valssaamalla (Sandvik Ab, Sumitomo Heavy Industries) tai pinnoitushitsaamalla (Welding Services Inc.). Yhdeksi uudeksi vaihtoehdoksi on esitetty myös kromattuja putkia (ABB CE Power Products).

Welding Service Inc. (WSI) on kehittänyt compound-putkien valmistamiseen patentoidun Unifuse-menetelmän. Pinnoittaminen tapahtuu kahdessa vaiheessa, joista ensimmäisessä pinnoite hitsataan GMAW-menetelmällä (Gas Metal Arc Welding, MIG/MAG) pyörivän putken pintaan. Tämän jälkeen sulatetaan GTAW:lla (Gas Tungsten Arc Welding, TIG) pintakierros, jolloin pinnanlaatu paranee (tasoituu) ja GMAW-hitsauksessa syntynyt HAZ-alue pääsee. (Lai & Blogg 2003)

Unifuse 625 -pinnoite on ollut käytössä jätteenpolttokattiloiden seinissä aina 1980-luvulta asti. Jätteenpolttokattiloissa vallitsee aggressiivinen, klooripitoinen korroosioympäristö. Suojaus on osoittautunut tehokkaaksi ja WSI:n toimesta on pinnoitettu useita kymmeniä jätteenpolttokattiloita. Unifuse 625 -pinnoite on osoittautunut kestäväksi ja korjaushitsauksia ei ole jouduttu tekemään kuin harvoissa tapauksissa 10 käyttövuoden aikana. Lisäksi Unifuse 625 -pinnoitetta on käytetty menestyksellä jätteenpolttokattiloiden verhoputkissa sekä tulistimissa. Unifuse 625 -pinnoitetta on käytetty myös biomassakattiloissa sekä hiilikattiloissa, joissa käytetään myös Unifuse 309 sekä Unifuse 622 -pinnoitteita. (Lai & Blogg 2003)

Unifuse 625 -pinnoitetta voidaan käyttää myös soodakattilan tulipesän alaosassa sen hyvien ympäristön aiheuttaman murtumisen (EAC, Environmentally Assisted Cracking) ja termisen väsymisen (TF, Thermal Fatigue) ominaisuuksien vuoksi. Unifuse 625 -pinnoitetta on kokeiltu useiden soodakattiloiden pohjassa. Kokemukset ovat olleet pääosin positiivisia. Ensimmäiset Unifuse 625 -pinnoitteet asennettiin 1995. Lisäksi Unifuse 625 -pinnoitetta on kokeiltu sula-aukoissa. Seoksen on todettu toimivat myös vesijäähdytetyissä sularänneissä. (Lai & Blogg 2003)

Soodakattilan tulipesän alueilla, joissa tärkein korroosiomekanismi on sulfidoituminen suositellaan käytettäväksi Unifuse 309 -pinnoitetta. Vanhimmat pinnoitteet ovat olleet käytössä jo 16 vuotta, eikä niissä ole todettu suuria ongelmia. Erään kattilan koko pohja, aina mustalipeäsuuttimiin asti, on pinnoitettu Unifuse 309:llä (mukaan lukien sula- ja ilma-aukot). Ongelmia ei ole todettu 13 käyttövuoden aikana (Lai & Hulsizer 2001).

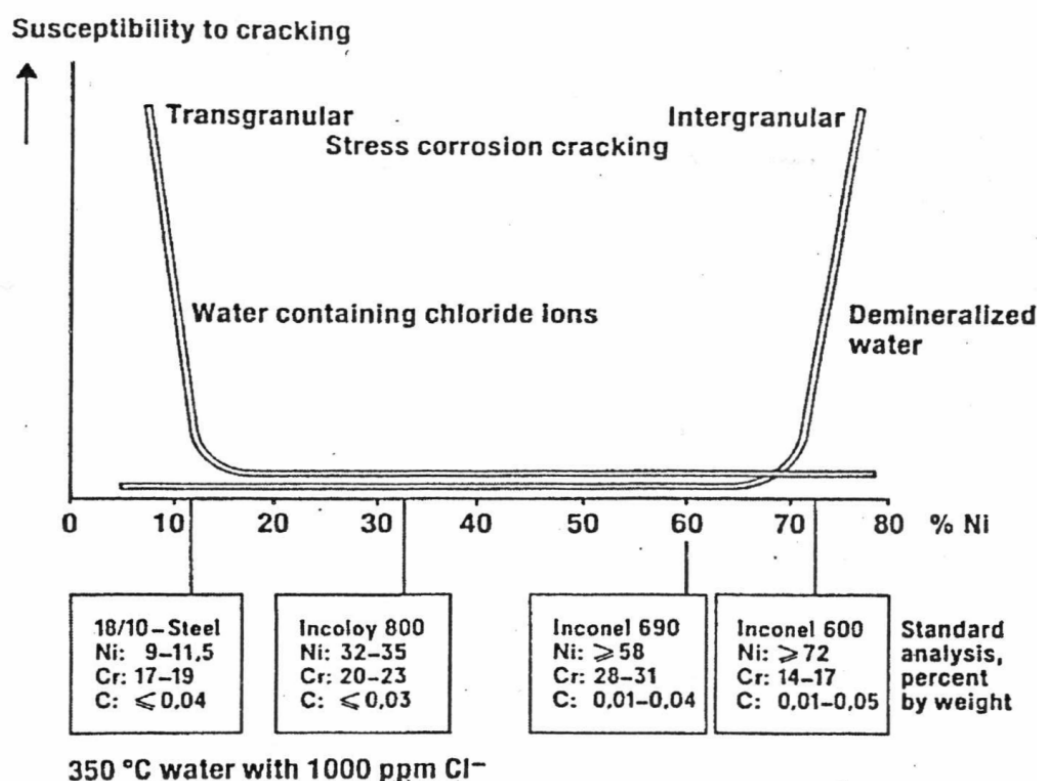
Japanilaisten soodakattilanvalmistajien materiaalinvalinta poikkeaa eurooppalaisista valmistajista. Mitsubishi Heavy Industries (MHI) on valinnut soodakattilan tulipesän materiaaliksi ferriittisen ruostumattoman hitsauspinnoitteen (18 % Cr), joka on uudemmissa kattiloissa korvattu 25 %Cr-hitsauspinnoitteella. Ferriittisen ruostumattoman teräksen taipumusta erilaisiin haurausilmiöihin on pienennetty Nb-, Ti- sekä Al-seostuksilla. Näiden seosaineiden avulla pinnoitteen raekoko saadaan pieneksi (Kaneko ym. 1998, Matsumoto ym. 1998). Kawasaki Heavy Industries (KHI) on valinnut tulipesän materiaaliksi SUS 310L/hiiliteräs –komponent-materiaalin. SUS 310L on korvannut aikaisemmin käytetyn SUS 304L teräksen, jonka käytöstä luovuttiin jännityskorroosioaurioiden sekä yleisen korroosion (...40 µm/v) vuoksi (Kawasaki 2002). KHI käyttää matalan käyttöpaineen soodakattiloissa lisäksi hiiliteräksen suojaamiseen tapitusta ja Plastic Chrome Ore (PCO) -massausta. Ruostumaton SUS 310L pinnoite ulottuu ylimpien ilma-aukkojen tasalle, eli tulipesän koko pelkistävä alue on valmistettu ruostumattomasta SUS 310L pinnoitteesta (Matsuda ym. 1996). Vuonna 1992 KHI on ottanut käyttöön Inconel 625 seoksella tehtävän pinnoitushitsauksen (Kawasaki 2002). Yhteenveto nykyisin käytössä olevista soodakattilan pohjan ja tulipesän alaosan materiaaleista on esitetty Taulukossa 5.

Taulukko 5. Nykyisin käytössä olevia soodakattilan pohjan ja seinän materiaaleja. (Kaneko ym. 1998, Matsumoto ym. 1998, Matsuda ym. 1996, Kawasaki 2002, Lai & Hulsizer 2001, Lai & Blogg 2003, Wilson & Åsberg 2003).

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Hiiliteräs			
SA210-A1, St45.8 III			- Käytössä edelleen pohjan keskiosissa: Suomi ja USA ei tapitusta, Ruotsissa tapitus, Japanissa tapitettu (+PCO massa) - Seinien yläosien materiaali
Austeniittiset ruostumattomat teräkset			
AISI 304L	3R12 TP304	Sandvik Sumitomo	- Yleisimmin käytössä oleva tulipesän materiaali
AISI 310	3RE28 TP310S	Sandvik Sumitomo	- Käytössä jätteenpolttokattiloissa. - Kawasakin käyttämä tulipesän materiaaliratkaisu. Korvannut 304L materiaalin 10 vuotta sitten. - Compound-raja ylimpien ilma-aukkojen tasalla.
AISI 309	Unifuse 309	WSI	- Pohja, seinät, compound-hiiliteräslitokset - Sula- ja ilma-aukot - Käytetty 16 vuotta
Ferriittiset ruostumattomat teräkset			
18 %Cr-hitsauspinnoite		Mitsubishi	- Mitsubishin käyttämä ratkaisu. Käytetty yli 30 vuotta
25 %Cr-hitsauspinnoite		Mitsubishi	- Mitsubishin käyttämä ratkaisu. Korvannut 18 %Cr materiaalin. Käytetty yli 5 vuotta
Nikkeliseokset			
Alloy 825	Sanicro 38	Sandvik	- Käytetään 304L materiaalin sijasta tulipesän pohjalla ja seinien alaosissa sekä aukoissa - 10 vuotta ilman ongelmia
	HR11N	Sumitomo	- Sumitomon vastine Sanicro 38:lle
	Unifuse 825	Welding Services Inc.	- Hitsauspinnoite
Alloy 625	Sanicro 63	Sandvik	- Ensimmäiset kokeilut sula-aukoissa - Koepaneeleja pohjissa - Ilma-aukot
	Sanicro 65	Sandvik	- Koepaneeleja pohjissa, kokeiluja sula-aukoissa
	Super 625	Sumitomo	- Kawasaki miettii käyttöä pohjassa ja aivan seinien alaosissa.
	Unifuse 625	Welding Services Inc.	- Ensimmäiset kokeilut sula-aukoissa ja -ränneissä - Koepaneeleja pohjissa - Primääri-ilma-aukot

3.1.3 Monotuubit

Erilaisten voimalaitosten vesipuolen korroosiosta ja erityisesti sekä rakeiden läpi etenevästä että raerajajännityskorroosiosta on kertynyt runsaasti kokemusta. Materiaalinvalinnassa käytetään yleisesti hyväksi Kuvan 1 mukaista esitystä, jossa pienillä Ni-pitoisuuksilla esiintyy rakeiden läpi etenevän jännityskorroosion ongelma ja suurilla Ni-pitoisuuksilla tapahtuu taas raerajajännityskorroosiota korkean lämpötilan vedessä. Kuvan perusteella turvallisen Ni-pitoisuuden alue ulottuu noin 20 aina 60% asti. Kuva selittää, miksi ruostumattomat teräksiset ovat riskialttiita vesipuolelta alkavalle jännityskorroosiolle voimalaitoksissa ja myös sen miksi Inconel 600 on osoittautunut vääräksi valinnaksi ydinvoimalaitossovelluksissa. Samoin voidaan todeta, että Incoloy 800 ja Inconel 690 seokset menestyvät hyvin korkean lämpötilan vedessä, erityisesti ydinvoimalaitosten höyrykehittimissä ja muissa rakenteissa.



Kuva 1. Nikkelipitoisuuden vaikutus ruostumattomien terästen ja Ni-seosten jännityskorroosioalttiuteen korkean lämpötilan vedessä (350 °C vesi, jossa on epäpuhtautena 1000 ppm Cl⁻).

Ydinvoimalaitoksissa on runsaasti kokemusta Alloy 600, Alloy 800 ja Alloy 690 -seosten käytöstä erilaisissa ympäristöolosuhteissa (Staehle & Gorman 2003/2004). Seosten kemiallinen koostumus on esitetty Taulukossa 6. Alloy 600 on todettu olevan altis runsaisiin jännityskorroosiovaurioihin. Sen sijaan Alloy 800 ja Alloy 690 seoksissa ei ole todettu vaurioita, joten ne saattavat olla potentiaalisia materiaaleja myös soodakattilasovelluksissa. Alloy 690 on kestänyt ydinvoimalaitosten höyrykehittimissä korroosiota ja jännityskorroosiota jo 14 vuotta. Toisaalta Alloy 600 seoksella murtumisen höyrykehittimissä on todettu alkavan noin 10 käyttövuoden jälkeen, joten on vielä ennenaikaista tehdä lopullinen päätelmä Alloy 690 seoksen immuunisuudesta edes ydinvoimalaitosolosuhteissa.

Alloy 690 seoksesta voidaan valmistaa compound-putkia, kuten muistakin nikkeliseoksista. Toistaiseksi compound-putkille ei ole ollut kysyntää eikä sopivia sovelluskohteita.

Alloy 690 on todettu olevan altis jännityskorroosiolle korkean pH:n ympäristöissä, joissa esiintyy lyijyä epäpuhtautena sekä lievästi happamissa olosuhteissa, joissa esiintyy matalavalenssista rikkiä. Mikäli Alloy 690 passiivikalvon ominaisuudet heikkenevät, kuten edellä kuvatuissa ympäristöissä tapahtuu, saattaa Alloy 690 olla jopa alttiimpi jännityskorroosiolle kuin Alloy 600. Tällöin passiivikalvon ominaisuudet heikkenevät johtuen seoksen suuremmasta reaktiivisuudesta korkean Cr-pitoisuuden takia (Staehle & Gorman 2004).

Taulukko 6. Ydinvoimalaitosten höyrykehittimissä käytettävien Ni-seosten Alloy 600, 800 ja 690 kemialliset koostumukset (Staehle & Gorman 2003).

Alkuaine	Alloy 600 (EPRI Guidelines)	Alloy 690 (EPRI Guidelines)	Alloy 800 (Nuclear grade)
C (%)	0,025...0,05	0,015...0,025	0,03
Mn (%)	1,00 (max)	0,50	0,4...1,0
P (%)	0,015	0,015	0,020
S (%)	0,010 (max)	0,003	0,015
Si (%)	0,50 (max)	0,50	0,3...0,7
Cr (%)	15,0...17,0	28,5...31,0	20,0...23,0
Ni (%)	> 72,0	Bal (> 58,0)	32,0...35,0
Mo (%)	-	0,2	-
Fe (%)	6,0...10,0	9,0...11,0	Bal
Cu (%)	0,50 (max)	0,10	0,75
Co (%)	0,015	0,014	0,10
Al (%)	-	0,40	0,15...0,45
Ti (%)	-	0,40	0,60
Muut (%)	-	N: 0,050	Ti/C $\geq$ 12
		B: 0,005	Ti/(C+N) $\geq$ 8
		Nb: 0,1	N $\leq$ 0,03

3.1.4 Tulevaisuuden kattilan alaosa

Tulevaisuudessa korkean paineen soodakattiloiden tulipesän alaosassa käytetään Suomessa todennäköisesti compound-putkea, jonka pinnoite on Sanicro 38 (mod. Alloy 825). Kyseinen materiaali on menestynyt hyvin aikaisemmissa materiaalitutkimuksissa ja se on käytössä nykyisissä kattiloissa ja sen käyttökokemukset ovat hyvät. Koko kattilaa tuskin valmistetaan korkeasti seostetusta materiaalista. Todennäköisesti ainoastaan tulipesän kriittiset alueet suojataan korkeaseosteisella materiaalilla, jonka yläpuolella materiaalina voidaan käyttää edelleen AISI 304L terästä. Tulipesän seinissä korkeimmissa lämpötiloissa NO_x-päästöjen minimointi saattaa johtaa kuitenkin tilanteeseen, jossa redusoidut olosuhteet ulottuvat hyvin ylös kattilan tulipesässä, jolloin AISI 304L ei enää kestä sulfidoitumista.

Mahdollisia pohjaputkien materiaaliveikkoja ovat hiiliteräs (tapitettuna ja massattuna), AISI 304L/310, HR11N tai Super 625 (Sumitomo), Sanicro 38 tai Alloy 825, sekä ferriittiset 18 ja 25 %Cr ruostumaton teräs hitsauspinnoitteet (MHI). Pinnoitushitsauskoettaan olevan Suomessa se, että hitsaus on työvaiheena hankala ja aikaa vievä. Pinnoitushitsausvaihtoehtoa kehitettäessä tulee selvittää, miten pinnoitus suoritetaan, eli toteutetaanko pinnoitus yksittäisille putkille (WSI) vai suoritetaanko se kokonaisille

paneeleille (MHI), millä hitsausmenetelmillä pinnoittaminen onnistuu, voidaanko työvaihe robotisoida jne. Lisäksi pinnoitushitsausvaihtoehdon esteenä saattavat olla erilaiset patenttisuojat (esim. WSI).

Ferriittisten ruostumattomien terästen ongelmana pidetään materiaalin taipumusta haurausilmiöihin. Soodakattilan käytön kannalta suurin pelko kohdistuu 475 °C-haurauteen ja sigma-haurauteen. Tällöin teräksen kromi rikastuu paikallisesti sigma-faasiksi, joka kohottaa voimakkaasti materiaalin lujuutta ja alentaa sitkeyttä. Stabiloivien seosaineiden (Nb, Ti, Al) käytön avulla on ollut mahdollista pienentää ferriittisten ruostumattomien terästen raekokoa merkittävästi ja eliminoida haurastumistaipumus. Mikäli ferriittisiä ruostumattomia teräksiä käytetään soodakattiloissa, tulee selvittää em. haurausilmiöiden vaikutukset käyttölämpötiloissa sekä ylösajo- ja alasajovaiheissa.

Ferriittisistä ruostumattomista teräksistä voidaan valmistaa myös pursotettuja compound-putkia (Sandvik 2004a). Pursotus tapahtuu lämpötila-alueella, jossa esimerkiksi sigma- ja rakeenkasvuhaaraus esiintyvät voimakkaina. Näitä ilmiöitä voidaan hillitä sopivilla seosaineilla kuten MHI on tehnyt.

Alloy 625 seosta on jo kokeiltu soodakattilan pohjassa, koska sen korroosionkestävyys on huomattavasti parempi kuin austeniittisten ruostumattomien terästen (Otsuka ym. 2001). Alloy 625 compound-putken valmistaminen on vaikeaa johtuen sen korkeasta lujuudesta sekä matalissa että korkeissa lämpötiloissa. Lisäksi Alloy 625 menettää sitkeytensä pitkäaikaisessa hehkutuksessa korkean Ni- ja Nb-pitoisuuden takia, kun muodostuu Ni_3Nb faasia. (Otsuka ym. 2001)

Vaihtoehtoisena uutena soodakattilan tulipesän pohjan materiaalina voidaan käyttää Sumitomo Metalsin Super 625 seoksella pinnoitettua compound-putkea. Super 625:n Cr-, Mo-, ja Al-pitoisuudet on säilytetty samoina kuin Alloy 625:lla, jotta seoksen korroosionkestävyys säilyisi vastaavana. Ni- ja Nb- pitoisuuksia on pienennetty, jotta em. erkautuminen estyy. Nb-pitoisuus on 0,5 - 1,0 %Nb, jotta sitkeys korkeissa lämpötiloissa säilyisi. Super 625 seoksen Fe-pitoisuus on korkeampi kuin Alloy 625:lla. Tällä ei todettu olevan vaikutusta Super 625 seoksen korroosionkestävyyteen (Otsuka ym. 2001). Materiaalin jännityskorroosio-ominaisuudet ovat hyvät korkean nikkelipitoisuuden ansiosta. Seoksen pistekorroosion kestävyys riippuu sen Mo-pitoisuudesta (9 %Mo). Nb-seostus (0,5-1,0 %Nb) stabiloi seoksen hiilen, ja raerajakorroosiotaipumus vähenee klooria sisältävissä suoloissa. Super 625 kestää hyvin jännityskorroosiota $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ olosuhteissa, joissa esim. HR11N:n on todettu olevan altis jännityskorroosiolle (Otsuka ym. 2001). Super 625 seoksen lämpölaajenemiskerroin on lähellä hiiliteräksen lämpölaajenemiskerrointa sekä pursotettuna ja valssattuna että pinnoitushitsattuna. Tämä vähentää riskiä lämpötilan vaihteluista johtuviin termisen väsymisen vaurioihin. (Otsuka ym. 2001)

Sandvik Ab:n niobivapaa vaihtoehto Alloy 625:lle on Sanicro 65, josta valmistettuja paneeleita on koekäytössä (Sandvik 2004a). Taulukossa 7 on yhteenveto tulevaisuuden soodakattilan materiaaleiksi

Taulukko 7. Compound-materiaalien pinnoitevaihtoehtoja tulevaisuuden soodakattilan pohjaan ja seiniin.

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat
Austeniittiset ruostumattomat teräkset		
AISI 304L	3R12	Sandvik
	TP304	Sumitomo
AISI 309	3RE18	Sandvik
	Unifuse 309	WSI (hitsauspinnoite)
AISI 310	3RE28	Sandvik
	TP310S	Sumitomo
Nikkeliseokset		
UNS N08028	Sanicro 28	Sandvik
Alloy 825	Sanicro 38	Sandvik
	HR11N	Sumitomo
	Unifuse 825	WSI (hitsauspinnoite)
	Sanicro 36Mo	Sandvik
Alloy 625	Sanicro 63	Sandvik
	Sanicro 65	Sandvik
	Super 625	Sumitomo
	Unifuse 625	WSI (hitsauspinnoite)
Alloy 690	Sanicro 69	Sandvik
	Unifuse 52	WSI (hitsauspinnoite)
Ferriittiset ruostumattomat teräkset		
18 %Cr		Mitsubishi (hitsauspinnoite)
25 %Cr		Mitsubishi (hitsauspinnoite)
AISI 446	4C54	Sandvik

3.2 Seinät

3.2.1 Vauriomekanismit

3.2.1.1 Sulfidoituminen

Hiiliteräksen hapettumisnopeus on soodakattilan tulipesän nykyisin tavanomaisella materiaalin lämpötila-alueella (290-320°C) hyvin pieni. Rautaoksidit ovat stabiileja ja korroosio, mikäli se tapahtuu hapettumalla, on hidasta pelkistävimmissäkin soodakattilassa esiintyvissä käyttöolosuhteissa ($pO_2 \sim 10^{-30}$ bar). Pelkistävissä olosuhteissa korkeilla rikin osapaineilla rautasulfidien muodostus kilpailee rautaoksidien muodostuksen kanssa. Tämä voi johtaa hiiliteräksen korroosionopeuden huomattavaan kasvuun. Rautasulfidien muodostusta hiiliteräksen korroosiotuotteina suosii savukaasujen korkea rikkivedyn, merkaptaanien tai karbonyylisulfidin pitoisuus, ja verraten pieni vesihöyryn ja vedyn pitoisuus. (Mäkipää ym. 2001 ja Pohjanne ym. 2002)

Pohjoismaissa tulipesän alaosan korroosiosuojauksessa on käytetty AISI 304L tyyppisellä ruostumattomalla teräksellä päällystettyjä compound-putkia, jotka ovat kestäneet tulipesän alaosan seinillä lähes syöpymättä (syöpymisnopeus yleensä $< 0,02$ mm/a). Tulevaisuudessa soodakattilan käyttöpaineet, materiaalin lämpötilat ja kuiva-ainepitoisuudet kasvavat, jolloin AISI 304L tyyppisen austeniittisen ruostumattoman teräksen sulfidoitumiskestävyys ei välttämättä riitä (Singbeil 1999).

Kromiseostus ($\text{Cr} > 15-17 \%$) parantaa korroosionkestävyyttä pelkistävässä olosuhteissa korkeilla rikin osapaineilla, koska kromin ja raudan sekaoksidit ovat rautaoksideja pysyvämpiä. Kromioksidin muodostusta raudan ja kromin sekaoksidien asemasta voidaan edesauttaa lisäämällä materiaalin kromiseostusta ja vähentämällä rautapitoisuutta. Eli uudet compound-putkimateriaalit, jotka sisältävät AISI 304L teräkseen verrattuna runsaammin kromia ja nikkeliä ja vähemmän rautaa, antavat vaikeutuissa käyttöolosuhteissa todennäköisesti paremman suojan sulfidoitumista vastaan kuin AISI 304L, Taulukko 8. Runsaasta kromiseostuksesta on hyötyä myös siksi, että se suosii kromisulfidin muodostusta äärimmäisen sulfidoivissa olosuhteissa. Binäärisillä nikkeli-kromiseoksilla, joissa on vähintään 35-40 % Cr, on kromisulfidin hitaan kasvunopeuden ansiosta erinomainen sulfidoitumiskestävyys. Ferriittisiä rauta-kromiseoksia käytetään tulipesän seinien hiiliteräsputkien korroosiosuojaukseen joko diffuusiokromipinnoitteina (ABB CE Power Products, matalapaineiset kattilat, USA) tai hitsauspinnoitteina ($\text{Cr} > 18/25 \%$, MHI, korkeapaineiset kattilat, Japani).

Tutkimustulosten perusteella useimmilla erilaisilla runsaasti nikkeliä sisältävillä pinnoitemateriaaleilla saavutetaan nykyisiä materiaalivaihtoehtoja (hiiliteräs, AISI 304L, Sanicro 38) parempi sulfidoitumiskestävyys, mutta vain siinä tapauksessa, että ympäristön rikkipotentiali pysyy tietyissä normaaleissa rajoissa. Olosuhteita, joissa rikkipotentiali on niin korkea, että polysulfidi on stabiili, nikkeliseosten sulfidoitumisoimaisuudet tulevat kriittisiksi. Tällaiset olosuhteet saattavat muodostua esim. tulipesän pohjalla rikastumisilmiöiden seurauksena, tai tulipesän seinillä korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla pyrolyysin tapahtuessa seinämän läheisyydessä. (Mäkipää ym. 2001, Pohjanne ym. 2002)

Nykyinen suuntaus käyttöolosuhteissa, korkeampi kuiva-aine, parempi sekoitus ja korkeampi tulipesän alaosan lämpötila, voi vaikuttaa sulfidoitumisolosuhteisiin joko haitallisesti tai myönteisesti. Haitallisia tekijöitä ovat lämpökuorman kasvu ja vesihöyrypitoisuuden pieneneminen. Toisaalta tulipesän alaosan lämpötilan kohotessa rikkiä vapautuu vähemmän ja pelkistyneet rikkiyhdisteet, rikkivety, metyylimerkaptani ja dimetyylisulfidi, reagoivat sekoituksen parantuessa nopeasti rikin oksideiksi (McKeough ym. 1995, McKeough & Janka 1998). Ihanteellisessa tapauksessa sekä rikki- että rikkitrioksidipotentiaalit ovat tulipesän alaosassa korroosioriskin kannalta pieniä. Alloy 625 seosten hyvät ominaisuudet voitaisiin tällöin hyödyntää täysimittaisesti.

Taulukko 8. Seosaineiden vaikutus sulfidoitumiskestävyyteen (Mäkipää ym. 2001, Krupp VDM 2000)

Seosaine	Vaikutus sulfidoitumiskestävyyteen
Kromi	+ Parantaa kestävyyttä estämällä rikin diffuusiota.
Pii	+ Parantaa kestävyyttä estämällä rikin diffuusiota.
Alumiini	+ Parantaa kestävyyttä estämällä rikin diffuusiota.
Koboltti	+ Parantaa kestävyyttä suurina pitoisuuksina estämällä rikin diffuusiota.
Mangaani	+ Parantaa kestävyyttä muodostamalla pysyviä rikkiyhdisteitä ja estää rikin ja nikkelin sekä kromin välisiä reaktiota.
Yttrium	+ Parantaa kestävyyttä muodostamalla pysyviä rikkiyhdisteitä ja estää rikin ja nikkelin sekä kromin välisiä reaktiota.
Cerium	+ Parantaa kestävyyttä muodostamalla pysyviä rikkiyhdisteitä ja estää rikin ja nikkelin sekä kromin välisiä reaktiota.
Molybdeeni	+ Parantaa kestävyyttä.
Niobi	+ Parantaa kestävyyttä.
Nikkeli	- Heikentää kestävyyttä.
Rauta	- Heikentää kestävyyttä.

3.2.1.2 Terminen väsyminen

Tulipesän seinissä termisen väsymisen aiheuttamiksi oletetut vauriot sijaitsevat pääasiassa ilma-aukoissa. Syyksi on tällöin epäilty ilmavirtauksen vaihteluita, keon palamisessa syntyvää säteilylämpöä sekä seinille päätyneen suolasulan virtausta ja palamista (Singbeil ym. 1997, Keiser ym. 2003). Ilma-aukkojen säröytyminen keskittyy lähinnä primääri-ilma-aukkoihin. Kattiloissa, joissa on todettu primääri-ilma-aukkojen säröytymistä, on myös tutkittu sekundääriaukkoja. Näissä kohteissa sekä säröytymistä että lämpötilan vaihteluita on todettu vähemmän kuin primääriaukoissa. (Keiser ym. 2003)

Termisen väsymisen aiheuttamia vaurioita ilma-aukkojen alueella on havaittu myös evissä, jotka on valmistettu Alloy 625:stä. Vaurioitumista on edistänyt liian leveä eväkonstruktio ja sen seurauksena lämpötilojen nousu. Säröily on keskittynyt vain eviin ja vaurioalueen viereiset putket ovat olleet säröttömiä. Mikäli termisen väsymisen kuormitus ilma- ja sula-aukoissa syntyy kaasujen sekä sulan virtauksen vaihtelusta, niihin voidaan vaikuttaa rajoitetusti. Tällöin voidaan ainoastaan vaikuttaa materiaalin valintaan.

Samoin kuin pohjan kohdalla, termisen väsymisen kannalta paras compound-materiaali on sellainen, jonka lämpölaajenemiskerroin on mahdollisimman lähellä hiiliterästä. Lisäksi materiaalin lämmönsiirtokertoimen tulee olla suuri, jotta lämpö johtuu pinnasta hiiliteräkseen ja sitä kautta kiertoveteen, eikä materiaaliin synny sisäisiä lämpötilagradientteja.

3.2.2 Nykyiset tulipesän seinämateriaalit

Nykyisin soodakattiloiden tulipesän alaosan seinät ovat rakennettu joko austeniittisesta compound-materiaalista tai pinnoitetusta hiiliteräksestä (Taulukko 5, kappale 3.1.2). Yläosissa käytetään hiiliterästä.

3.2.3 Tulevaisuuden seinämateriaalit

Tulevaisuudessa compound-materiaalit tullaan ulottamaan korkeammalle kuin nykyisin, jopa tulistimiin saakka. Materiaalinvalinta noudattaa pohjan materiaalin valintaa (Taulukko 7, kappale 3.1.4). Seinien yläosissa pyritään käyttämään ruostumattomia teräksiä niiden nikkeliseoksia matalamman hinnan vuoksi. Esimerkiksi KHI (Kawasaki 2002) on esitellyt korkean paineen soodakattilamallin, jossa tulipesän pohja on Sumitomo Metalsin Super 625 -seoksella pinnoitettua compound-putkea (kyseiselle mallille sallitaan vesipesu, joka nykyisin on kielletty). Tulipesän yläosa on valmistettu SUS 310 compound-materiaalista. Mitsubishin kattilassa 25 %Cr-hitsauspinnoite ulottuu sekundääri ilma-aukkojen yläpuolelle, ja yläpuolinen seinä pinnoitetaan 18 % Cr-pinnoitteella (Arakawa & Tran 2003).

3.3 Aukot

Pohjois-Amerikassa soodakattiloissa on havaittu ilma-aukkojen säröilyä sekä compound-putkien pinnoitteen ohenemista. Tyypillisesti säröt etenevät pinnoitteessa kohti ruostumattoman pinnoitteen ja hiiliteräksen rajapintaa. Joissain tapauksissa säröt ovat edenneet myös hiiliteräkseen. Säröilyä on havaittu myös putkista, jotka ovat kattilan ”kylmällä” puolella ilma-aukkojen lähistöllä. Säröily on ollut joissain tapauksissa niin

voimakasta, että ilma-aukoissa on luovuttu pinnoitettujen materiaalien käytöstä ja on palattu käyttämään hiiliterästä sekä voimakkaimmin vaurioituneilla alueilla lisäsuojana tapitettuja putkia.

3.3.1 Vauriomekanismit

Vauriomekanismi ilma-aukkojen säröilyssä on joko jännityskorroosio, terminen väsyminen tai näiden yhteisvaikutus. Säröilleistä ilma-aukoista on mitattu jatkuvaa lämpötilavaihtelua, mikä viittaa siihen, että kyseessä ei ole puhdas korroosioaurio. Lämpötilapiikkien syynä saattaa olla suolasulien hapettuminen, joka aiheuttaa paikallisen lämpötilan nousun. Lämpötilapiikkien todellinen syy on kuitenkin vielä tuntematon ja se tulee selvittää. Lämpötilapiikkien syy voi olla myös häiriö kattilan käytössä. Kattilan ajoparametrien tarkastelu ja yhteys lämpötilapiikkien esiintymistiheyteen tulee selvittää.

Jännityskorroosiota aiheuttava ympäristö ilma-aukkojen läheisyydessä on vielä tuntematon. Näytteenotto ilma-aukkojen läheisyydestä on osoittautunut ongelmalliseksi. Lisäksi tulee selvittää, mikä on suolan sisältämän kideveden ja hydroksidin osuus ilma-aukkojen säröilyssä.

USA:ssa AISI 304L/SA210 compound-putki on ollut yleisesti käytetty materiaali ilma- ja sula-aukoissa, mutta siinä on tapahtunut runsasta säröilyä viimeisen 10 vuoden aikana. Säröilyä on yritetty välttää muuttamalla käyttötapoja, valitsemalla aukkoihin kestävämpi materiaali tai muuttamalla aukkojen rakennetta. Murtumisen mekanisme ei kuitenkaan vielä tunneta. Säröily keskittyy pääasiallisesti primääri-ilma-aukkojen alaosaan ja se esiintyy kehänsuuntaisina suorina säröinä (voivat edetä hiiliteräkseen) ja mosaiikkisäröilynä (ei etene hiiliteräkseen). Kohteiden lämpötilavaihteluita on monitoroitu (9 kattilaa), ja säröilyllä ja lämpötilan vaihteluilla on selvä yhteys. Lämpötila 450 °C on valittu heilahtelujen rekisteröintirajaksi (75 °C lämpötilan muutos saa AISI 304L compound-putken pinnoitteen jännitystilan muuttumaan myötörajan suuruudesta puristusjännityksestä myötörajan suuruiseksi vetojännitykseksi). Heilahtelut ulottuvat tyypillisesti 600 °C:een, mutta jopa 750 °C lämpötiloja on mitattu. Eräässä kattilassa mitattiin säröilevässä kohdassa puolen vuoden aikana (normaali säröjen ydintymisaika) yli 3000 rekisteröitävää lämpötilan heilahdusta, jonka perusteella säröilyn ei ole katsottu olevan puhtaasti termisen väsymisen aiheuttamaa, vaan se on ilmeisesti korroosioväsymistä, mutta korroosiota aiheuttava aine on vielä tuntematon. (Keiser ym. 2003)

3.3.2 Eri materiaaliratkaisut

USA:ssa on vaihtoehtoihin materiaaleihin kiinnitetty runsaasti huomiota valitsemalla erityisesti Sanicro 38 (modifioitu Alloy 825) ja Unifuse Alloy 625 (WSI) hitsauspinnoite ko. aukkoihin. Molemmissa materiaaleissa on tapahtunut hyvin vähän säröilyä, mutta Alloy 625 hitsauspinnoitteessa (eniten käytetty vaihtoehto) sitä kuitenkin on jonkin verran tapahtunut. Alloy 825 on säröillyt sula-aukoissa. Myös diffuusiokromatut putket ovat pärjänneet ilman säröjä ilma-aukoissa. Pinnoitteen ohenemista ja paikallista (runsasta) korroosiota ilma-aukoissa on esiintynyt sekä Alloy 825:llä (Sanicro 38) että Alloy 625 hitsauspinnoitteella. Eräässä kattilassa kokeiltiin modifioitua Alloy 625 seosta (Sanicro 63, Nb-seostus) muokattuna pinnoitteena, mutta siinä tapahtui nopeasti raerajoja pitkin etenevää säröilyä ilma-aukoissa (Keiser ym. 2002a, Keiser ym. 2002b). Alloy 625 (Sanicro 63) on altis raerajamurtumalle erityisesti kylmämuokatussa tilassa (taivutetut putket aukoissa). Edellisen perusteella ei ole löydetty vielä vaihtoehtoista materiaalia, joka kestäisi säröilyä ja paikallista korroosiota soodakattilan aukoissa. Säröily liittyy myös ilma-aukkojen rakenteeseen:

matalissa ja leveissä aukoissa, joissa putkia on enemmän plastisesti deformoitu (suuremmat jäännösjännitykset), säröjä esiintyy runsaammin.

KHI on todennut korroosiokokeissaan Inconel 625 hitsauspinnoitetun materiaalin kestävän parhaiten ilma-aukoissa. Seuraavana olivat Incoloy 825 sekä SUS 310. Huonoimmaksi materiaaliksi havaittiin SUS 304. MHI käyttää aukoissaan 18 % Cr ja 25 % Cr –pinnoitteita. 18 %Cr hitsauspinnoitetuissa sula-aukoissa on esiintynyt samanlaisia säröjä (ja jopa vuotoja) kuin suomalaisissa raporteissa. Säröilyn ja yleisen syöpymisen ongelmasta on päästy eroon siirtymällä 25 %Cr pinnoitteeseen (Hänninen ym. 2002).

Babcock & Wilcox on kehittänyt ns. Grain Boundary Engineering (GBE) -käsittelyn (4 US patenttia). Käsittelyyn kuuluu voimakas kuulapuhallus yhdistettynä rekristallisaatiohehkutukseen (US pat. 6129795 2000), jonka avulla tuotetaan pintaan nanokiteinen (raekoko alle 0,1 μm) mikrorakenne, jossa on tietyn tyyppisten raerajojen (matala- ΣCSL (<29), coincidence site lattice, raerajat) osuus suuri (>60 %). GBE-käsittelyllä parannetaan korroosionkestävyyttä, erityisesti jännityskorroosion kestävyyttä, sekä (termisen) väsymisen kestävyyttä. GBE-käsittelyä on sovellettu Alloy 625 hitsauspinnoitteen pinnan mikrorakenteen modifiointiin (400 μm syvyyteen). Näin käsiteltyjä materiaaleja on asennettu kahteen soodakattilaan yhteensä kahdeksaan primaari-ilma-aukkoon. Tavoitteena on parantaa korroosionkestävyyttä ja estää säröily ilma-aukoissa, joka on tekijöiden mukaan onnistunut. (Mackenzie & Lin 2001).

Nanokiteisiä pinnoitteita voidaan valmistaa myös sähkökemiallisella saostuksella, niin että pinnoitteessa ei käytännössä ole lankaan huokoisuutta. Babcock & Wilcox on kehittänyt ns. Nanoplatting pinnoitusmenetelmän, jota on sovellettu erityisesti ydinvoimalaitosten höyrynsäätöputkien korroosiovaurioiden korjaukseen Ni-pinnoituksella (Electrosleeve, Nano-Ni). Menetelmää tullaan soveltamaan myös soodakattiloissa, mm. syöttövesijärjestelmässä jakotukkien ja putkien korroosion ja eroosion estämisessä sisäpuolella, ekon putkien ulkopuolisen korroosion estoon pinnoittamalla paikalliset kohdat sähkökemiallisesti Ni-seoksella, jossa on riittävästi Cr:a ja Mo:a. Tällaisen pinnoitteen liitos perusaineen kanssa on luja metallinen liitos. Pinnoitusta suunnitellaan myös sula-aukkojen ympäristöön hiiliteräksen päälle ja primaari-ilma-aukkoihin, joissa syöpyneet kohdat voidaan korjata saostamalla uutta materiaalia geometrialtaan vaikeisiin kohteisiin. (Mackenzie & McCrea 2001)

3.3.3 Tulevaisuuden aukkoratkaisut

Taivutetut ilma-aukkoputket aiheuttavat häiriön veden kiertoon, ja on mahdollista, että jäähdytys häiriintyy ilma-aukkojen putkissa. Lämmönsiirtymistä kiertoveteen voidaan tehostaa riilaamalla putkien sisäpinnat. Näin estetään mm. höyrykuplien muodostuminen. Kuitenkaan lämmönsiirtymistä ei ole koettu niin suureksi ongelmaksi, että tähän olisi ollut tarve siirtyä. Osin on selvittämättä, ovatko aukkoihin liittyvät ongelmat sidoksissa aukko geometriaan.

Japanilaiset soodakattilan valmistajat ovat todenneet ilma-aukkoja koskevissa tutkimuksissaan oman nykyisen materiaalinvalintansa austeniittisiä ruostumattomia teräksiä paremmiksi. Sekä KHI että MHI eivät ole havainneet aukkojen vakavaa säröytymistä nykyisten suositustensa mukaisten materiaalien kanssa (Hänninen ym. 2002).

4 Tulistimet

4.1 Vauriomekanismit

Perinteisesti soodakattilan höyryn korkeimmat lämpötilat ovat olleet 480-490 °C, eli huomattavasti matalampia kuin voimakattiloissa, joskin uusimpien kattiloiden suunnitteluarvot ovat jo vähän yli 500 °C. Syynä tähän on mustalipeän polton seurauksena syntyvät alkalikloori- ja rikkiyhdisteet, jotka tulistinpinnolle kertyessään aiheuttavat tulistinputkien syöpymistä. Korroosion lisäksi kerrostumat aiheuttavat kattilan tukkeutumista, joka puolestaan johtaa kasvaneeseen nuohoustarpeeseen. Tukkeutumisongelmaan voidaan vaikuttaa myös tulistinputkien sijoittelulla. Tällöin kuitenkin joudutaan optimoimaan rakenteita lämmönsiirtymisen ja tukkeutumisen suhteen. Kattilan rakennusasteen noston pullonkaulana pidetäänkin tulistinmateriaalien korroosionkestävyyttä. Kriittinen tekijä tulistimien korroosiossa on suolasulien esiintyminen, sillä materiaalien korroosionopeus kasvaa moninkertaiseksi sulassa faasissa. Suolasulien esiintyminen on riippuvainen monesta tekijästä, kuten lämpötilasta, materiaalista ja suolan koostumuksesta. Suolaseoksissa kalium ja kloori ovat haitallisia, kalium laskee voimakkaasti suolaseosten sulamispistettä ja kloori aiheuttaa nopean korroosion. Korroosion kannalta ratkaiseva on suolasulien First Melting Point, eli ensimmäinen sulamispiste. Tulistimien vaurioitumismekanismi voi olla yleinen korroosio, jännityskorroosio tai raerajojen syöpyminen (Inter-Granular Attack, IGA). IGA -vauriolle on tyypillistä, että materiaalin raerajat ovat syöpyneet laajalta alueelta ja että vaurio etenee raerajoja pitkin.

On arvioitu, että tulevaisuuden soodakattilan höyrynlämpötilan yläraja on 550 °C, jolloin tulistimien materiaalilämpötilat nousisivat tasolle 580-600 °C. Näin korkeat lämpötilat asettavat omat haasteensa mustalipeän kloori- ja kaliumpitoisuuksien hallinnalle sekä niiden poistomenetelmien kehitykselle.

Tulistimien koko saattaa aiheuttaa myös ongelmia. Korkean hyötysuhteen kattiloissa vaaditaan aikaisempaa kookkaammat tulistimet. Nykyisissä kattiloissa tulistimia on voitu suojata tulipesän suoralta säteilylämmöltä sijoittamalla ne tulipesän nokan taakse. Tulevaisuudessa tämä ei ole mahdollista, vaan joudutaan käyttämään verhoputkia tms. Säteilylämmön vaikutuksesta tulistimen alaosissa joudutaan käyttämään seostetumpia materiaaleja.

4.2 Eri tulistinmateriaaliratkaisut

Tulistimien materiaalinvalinnassa joudutaan tasapainoilemaan yhtäältä materiaalien korroosionkestävyyden ja toisaalta niiden hinnan välillä. Tulistimet voidaan periaatteessa valmistaa joko austeniittisista ruostumattomista teräksistä (esim. AISI 347) tai compound-putkista. Lisäksi matalamman lämpötilan alueilla voidaan käyttää kuumalujia ferriittisiä teräksiä. Hiiliteräksen käyttämistä sisäputken materiaalina puoltaa se, että materiaalin jännityskorroosio-ominaisuudet ovat tunnettuja, kun taas austeniittisten ruostumattomien terästen käyttäytyminen ja altistuminen sisäpuolisille korroosio-olosuhteille on tuntematonta ja joskus riskialtista. Compound-putkien sisäosan materiaali valitaan maksimikäyttölämpötilan ja virumiskestävyyden perusteella. Pinnoite valitaan korroosionkestävyyden perusteella, koska siinä ei viruminen yleensä näyttelee merkittävää osaa. Compound-putkista valmistettujen tulistimien pinnoitemateriaalina käytetään yleensä

AISI 310 terästä tai Sanicro 28 seosta. Uutena pinnoitteena voidaan käyttää Sanicro 38 seosta. AISI 347 teräksestä valmistettujen tulistimien ei Suomessa tiedetä kärsineen korroosiovaurioista.

Sanicro 28 on nykyisin soodakattiloissa käytettävä tulistinmateriaali. Sen korroosion kesto on peräisin tavallista austeniittista ruostumatonta terästä korkeammasta Cr- (27 %) ja Ni-pitoisuudesta (31 %). Muina seosaineina ovat Mo (3,5 %) ja Cu (1,0 %) (Sandvik 1999). Sanicro 28 tarjotaan myös soodakattilan tulipesän alaosan materiaalivaihtoehtoksi (Sandvik 2004).

Todellisessa soodakattilassa tehdyssä tulistinkorroosiokokeessa Sanicro 28:n todettiin kestäväen kloridipitoista ympäristöä parhaiten tutkituista materiaaleista (seostamaton hiiliteräs SS1430, matalaseosteinen hiiliteräs SS2216, korkeaseosteinen hiiliteräs X20, AISI 304L ja Sanicro 28, koeaika 250 h, $T = 430...550\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sanicro 28:n hyvän korroosionkeston todettiin olevan seurausta materiaalin kyvystä muodostaa pintaansa passiivinen oksidikerros. AISI 304L teräksen kohdalla passiivikerroksen muodostuminen oli vain osittaista (Eriksson & Falk 1999). AC66 (1.4877) on Sanicro 28:n kaltainen, mutta siinä ei ole Cu-seostusta ja korkeamman hiilipitoisuuden takia se on stabiloitu (Nb-seostus). Kyseistä materiaalia ei ole vielä tiettävästi vielä käytetty soodakattiloissa, mutta voimakattiloiden korkeissa klooripitoisuuksissa se on osoittautunut erääksi parhaista materiaaleista.

Esshete 1250 (UNS S21500) on austeniittinen ruostumaton tulistinmateriaali. Siihen on seostettu poikkeuksellisen suuri määrä mangaania (%Mn = 5,50...7,00). Muina austeniittisista ruostumattomista teräksistä poikkeavina seosaineina on Nb, V ja B. Materiaali on laajassa käytössä saksalaisissa ja englantilaisissa hiilikattilatulistimissa sekä Ruotsissa biokattilatulistimissa, joissa esiintyy kloorikorroosiota. Oksidoitumista materiaali kestää aina 800 °C asti. Materiaalin ominaisuudet korkean lämpötilan korroosion kannalta muistuttavat AISI 316H seoksen ominaisuuksia. Kuitenkin Esshete 1250 materiaalilla on huomattavasti AISI 316H terästä korkeampi lujuus korotetuissa lämpötiloissa. Höyrynpuolen ominaisuudet vastaavat AISI 347H:ta. Hitsaus onnistuu normaalein menetelmin ja Essweld-lisäaineella, jolla voidaan kontrolloida delta-ferriitin määrää ja kuumahalkeilua. Hitsauksen jälkeistä lämpökäsittelyä ei yleensä tarvita. Esshete 1250 voidaan käyttää kylmämuovattuna, eikä muovauksen jälkeistä lämpökäsittelyä yleensä tarvitse suorittaa. (Sterling Tubes 2003)

Soodakattilan tulistimien materiaaliksi WSI käyttää Unifuse 310 pinnoitetta. Kokemukset ovat olleet pääasiassa hyviä. Esimerkkikohteessa Unifuse 310:n on raportoitu kestäneen jo kaksi vuotta ilman vaurioita olosuhteissa, joissa vanha materiaali (T11) syöpyi 3,9 mm/vuosi. (Lai & Blogg 2003)

WSI on kehittänyt hiilikattiloiden tulistimien suojaamiseen Unifuse 52 hitsauspinnoitteen (Inconel 690 seosta vastaava lisäaine). Pinnoite voidaan tehdä joko hiiliteräsputken tai austeniittisen ruostumattoman teräsputken pintaan. Unifuse 52 hitsauspinnoite on nikkelipohjainen seos sisältäen noin 28 % Cr ja 14 % Fe sekä vähäisiä määriä Al ja Ti. Seoksen pintaan muodostuu suojaava kromioksidipinta, joka kestää eroosiota ja korroosiota. Unifuse 52 valmistetaan WSI:n patentoimalla GMAW/GTAW –prosessilla (Unifuse-prosessi). Unifuse 52 pinnoitetut putket voidaan kylmämuovata (maksimissaan 2 kertaa putken halkaisija). Kylmämuovattuja putkia ei tarvitse lämpökäsitellä. (WSI 2002)

Japanissa soodakattiloiden tulistimiin on Sumitomo Metals kehittänyt uudet materiaalit HR2M ja HR3C (TP310HCbN). Materiaalit kehitettiin optimoimalla teräksen seostusta tulistinympäristön kannalta. Eri lämpötiloissa tehtyjen korroosiokokeiden

(tulistinkerrostuman koostumus: 3,6 %C_{tot}; 1,8 %CO₃²⁻; 34,3 %Na; 16,2 %K; 12,7 %S_{tot}; 0,4 %S²⁻; 3,9 %Cl⁻; ensimmäinen sulamispiste 5123 °C) perusteella kromipitoisuuden nostaminen 18 %:sta 25 %:iin laskee selvästi rearajakorroosion tunkeutumissyvyyttä. Nikkelin vaikutus ei ollut niin selvä kuin kromin vaikutus. 12-17 % Ni seostuksella ei ollut vaikutusta alle 650 °C lämpötilassa. Vasta tämän lämpötilan yläpuolella nikkelillä havaittiin olevan korroosiota vähentävä vaikutus. Seostuksen ollessa yli 17 % Ni havaittiin korroosio-ominaisuuksien huononevan. Hiilipitoisuuden ylärajaksi saatiin 0,03 % ja mangaanipitoisuudelle vastaavasti 3 %. Myös molybdeeni paransi raerajakorroosionkestävyyttä. Samoin teki tyyppi pieninä pitoisuuksina (< 0,3 %). Koesarjassa tutkittiin myös tavanomaisten austeniittisten ruostumattomien terästen korroosionkestävyyttä tulistinympäristössä. Paras korroosionkestävyys oli AISI 316L teräksellä ja seuraavia olivat AISI 310, 347 ja 304 teräkset. Heikoin oli AISI 321 teräs. Kaikkien edellä mainittujen austeniittisten ruostumattomien terästen korroosionopeus on niin suuri, että niiden käyttöä tulistimissa, joiden lämpötila on yli 500 °C, tulee välttää. (Fujikawa ym. 1999)

KHI valmistaa tulistimet useasta materiaalista. Kaikkein ankarimmissa korroosio-olosuhteissa käytetään SUS309J2TB terästä (Sumitomo HR2M, joka on korvannut AISI 347 teräksen (yleinen korroosio)). Näitä alueita ovat tulistimien kuumimmat osat sekä tulistimien putkikäyrien alaosat, jotka ovat tulipesän suoran säteilylämmön kohteena. Korroosiolle vähemmän alttiilla alueilla käytetään SUS316TB terästä sekä kuimalujia teräksiä (1Cr0,5Mo, 0,5Mo ja C-teräs). (Kawasaki 2002)

MHI käyttää tulistimissa erityisesti tähän käyttökohteeseen yhdessä Nippon Steelin kanssa kehitettyä 25Cr-14Ni terästä. Materiaali on ollut käytössä yli 10 vuotta korkean hyötysuhteen soodakattiloissa. Tämän materiaalin pohjalta on kehitetty uusi, vielä paremmin raerajakorroosiota kestävä teräs vähentämällä C- ja Si-pitoisuuksia. Uutta materiaalia on asennettu 3 laitokseen vuoden 1996 jälkeen. Uuden teräksen avulla on saatu lisättyä myös korkean lämpötilan lujuutta. (Kaneko ym. 1998, Matsumoto ym. 1998)

Yhteenveto käytössä olevista soodakattilan tulistinmateriaaleista on esitetty Taulukossa 9 ja Taulukossa 10 on esitetty seosaineiden vaikutus tulistinmateriaalien korroosioon.

Taulukko 9. Nykyisin käytössä olevia tulistinmateriaaleja.

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Komponenttimateriaalit			
Austenittiset ruostumattomat teräkset			
AISI 310	3RE28	Sandvik	Sandvikin komponenttimateriaali versio AISI 310.
	Unifuse 310	WSI	Hitsauspinnoite.
Nikkeliseokset			
UNS N08028	Sanicro 28	Sandvik	Käytössä tulistimissa.
Alloy 825	Unifuse 825	WSI	Ei suositella tulistimissa.
Alloy 625	Unifuse 625	WSI	Ei suositella tulistimissa.
Monotuubit			
Austenittiset ruostumattomat teräkset			
1.4982	Esshete 1250	Sandvik	Yleinen tulistinmateriaali hiilikattiloissa.
AISI 310	Sandvik 7RE10	Sandvik	Sandvikin AISI 310 monotuubi versio.
AISI 321	Sandvik 6R35 Nippon Steel AISI 321	Sandvik Nippon Steel	Käytössä tulistimissa.
AISI 347	Sandvik 8R40	Sandvik	Monotuubi.
AISI 309	Sumitomo HR2M SUS 309	Sumitomo Nippon Steel	Käytössä tulistimissa (510-525 °C).
TP310HCBN	HR3C	Sumitomo	Käyttökokeissa (510-525 °C).
TP316		Sumitomo	Käytössä tulistimissa (alle 480 °C).
Nikkeliseokset			
Alloy 825	HR11N	Sumitomo	Käyttökokeet tehty tulistimissa (525-540 °C).
Incoloy 800H		Sandvik	Käytössä Pohjois-Amerikassa.

Taulukko 10. Seosaineiden vaikutus tulistinmateriaalien korroosionkestävyyteen. (Fujikawa 1999, Kaneko 1998, Mitsubishi 2002, Sandvik 2004a, Sumitomo 1997)

Seosaine	Vaikutus korroosionkestävyyteen
Kromi	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Mangaani	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Molybdeeni	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Niobi	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Koboltti	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Typpi	+Parantaa pieninä määrinä raerajakorroosion kesto.
Nikkeli	+ Parantaa kestävyttä kloorikorroosiota vastaan - Heikentää sulfidoitumisen kestävyttä
Hiili	- Heikentää korroosionkestävyyttä
Rauta	- Heikentää korroosionkestävyyttä
Pii	- Heikentää korroosionkestävyyttä

4.3 Tulevaisuuden tulistimet

Soodakattilan tulistimien lämpötilojen noustessa aikaisemmin käytetyillä kuumalujilla CrMo-teräksillä ei enää ole riittävää korroosionkestävyyttä. Kuumalujia teräksiä on korvattu tulistimien kuumimmissa osissa AISI 310, 316 ja 321 tyyppisillä austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä. Austeniittisten ruostumattomien terästen korroosiokokeissa on kaikkien em. terästen korroosionopeuden todettu olevan niin suuri, että niiden käyttöä tulistimissa, joiden lämpötila on yli 500 °C, tulee välttää.

Sumitomo Metalsin mukaan uusia HR2M ja MN25R (YUS 170) materiaaleja voidaan käyttää aina lämpötiloihin 515 °C asti. HR11N materiaali soveltuu vieläkin korkeampiin lämpötiloihin (525...540°C). Tällä hetkellä Japanissa ei ole kuitenkaan suunnitelmia ylittää 520 °C:n lämpötilaa tulistimissa.

Sandvikin nykyisenä suosituksena vaativiin olosuhteisiin ovat runsaasti seostetut 3RE28 (AISI 310) ja Sanicro 28 kompond-putket, joiden sisäpuoli on T22 materiaalia.

Yhteenveto tulevaisuuden soodakattiloihin sopivista tulistinmateriaaleista on esitetty Taulukossa 11.

Taulukko 11. Uusia soodakattilan tulistinmateriaaleja.

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Kompound-materiaalit			
Austeniittiset ruostumattomat teräkset			
AISI 309	8RE18	Sandvik	-
AISI 310	3RE28	Sandvik	-
	Unifuse 310	WSI	Hitsauspinnoite
	HR3C	Sumitomo	Käyttökokeissa (510-525 °C).
Nikkeliseokset			
UNS N08028	Sanicro 28	Sandvik	Käytössä tulistimissa Korkean Cl-pitoisuuden kattilat. Parempi kuin AISI 310
Alloy 825	Sanicro 38	Sandvik	-
	Unifuse 825	WSI	Hitsauspinnoite.
	HR11N	Sumitomo	Käyttökokeet tehty tulistimissa (525-540 °C)
	Sanicro 36Mo	Sandvik	Sandvikin uusi tulistinmateriaali
Alloy 625	Sanicro 63	Sandvik	Käytetään jätteenpolttokattiloissa
	Sanicro 65	Sandvik	-
	Super 625	Sumitomo	-
	Unifuse 625	WSI	Hitsauspinnoite
Alloy 52	Unifuse 52	WSI	Hitsauspinnoite
Monotuubit			
Austeniittiset ruostumattomat teräkset			
	MN25R	Nippon Steel	Korkean lämpötilan soodakattiloiden tulistimet 25Cr-14Ni, matala C, matala Si
AISI 310	3RE28	Sandvik	
	HR3C	Sumitomo	Käyttökokeissa (510-525 °C).
AISI 309	YUS 170	Nippon Steel	25Cr-14Ni
	HR2M	Sumitomo	Käytössä tulistimissa (510-525 °C)
Nikkeliseokset			
	Sanicro 28	Sandvik	Korkean Cl-pitoisuuden kattilat. Parempi kuin AISI 310
	Sanicro 25	Sandvik	Sandvikin uusi tulistinmateriaali
	Sanicro 80	Sandvik	Sandvikin uusi tulistinmateriaali
Alloy 825	HR11N	Sumitomo	Käyttökokeet tehty tulistimissa (525-540 °C)
Alloy 690	Sanicro 69	Sandvik	Käytössä ydinvoimalaitoksissa

5 Materiaalien hinta, valmistettavuus ja saatavuus

Taulukossa 12 on vertailtu Sandvik Ab:n valmistamien eri soodakattilamateriaalien suhteellisia hintoja. Vertailukohtana on AISI 304L kompond-putki, johon eri materiaalien hintoja on verrattu. Kuten taulukosta näkyy, niin soodakattilan putkimateriaalien hintaan vaikuttavat mm. materiaalin kemiallinen koostumus, valmistustapa ja valmistettavuus. Eli saman koostumuksen omaava kompond-putki on kalliimpi kuin monotuubi. Vastaavasti materiaalien hinta kasvaa kalliiden seosaineiden määrän kasvaessa ja valmistettavuuden vaikeutuessa.

Materiaalien saatavuus on riippuvainen niiden käytön laajuudesta, joten valittaessa materiaali, jolla on vähän kysyntää, joudutaan varautumaan pitkiin toimitusaikoihin. Samoin valittaessa materiaalin toimittaja Japanista voi toimitusaika venyä. Erityisesti hitsauspinnoituksella (WSI, MHI ja Babcock & Wilcox (GBE materiaalit)) valmistetut materiaalit ovat patenteilla suojattuja, joten niiden kaupallinen valmistaminen ja käyttäminen edellyttää lisenssien hankintaa ja yhteistyötä toimittajien kanssa. Sama pätee ilmeisesti myös Nippon Steelin MHI:lle kehittämän uuden tulistinputkimateriaalin (MN25R) tapauksessa.

Taulukko 12. Nykyisin käytössä olevien ja uusien soodakattilamateriaalien suhteelliset hinnat (Sandvik 2004).

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Suhteellinen hinta
Kompond putket		
AISI 304L	3R12/4L7	100
AISI 309	8RE18/4L7	140
AISI 310	3RE28/T22	180
UNS N08028	Sanicro28/T22	190
...	Sanicro 29/4L7	250
UNS N08825mod	Sanicro 38/4L7	170
...	Sanicro 36Mo/4L7	225...250
UNS N06625	Sanicro 63/4L7	250...300
UNS N06625 mod	Sanicro 65	-
UNS N06690	Sanicro 69	-
Monotuubit		
AISI 347H	8R40	50
	Esshete 1250	70
AISI 309	8RE18	80
AISI 310	7RE10	90
	Sanicro 28	-
...	Sanicro 25	200
...	Sanicro 80	200
UNS N06690	Sanicro 69	-

6 Ehdotus koemateriaaleiksi

Ehdotus koemateriaaleiksi on Taulukoissa 13 ja 14. Ehdotukset pohjautuvat arvoanalyysseihin, jotka on esitetty Taulukoissa 15 ja 16. Arvoanalyysissä on paras (erinomainen) ominaisuus saanut arvosanan 5 ja huonoin arvosanan 0. Hinnan ja saatavuuden kohdalla arvosanaan on mm. vaikuttanut hankintaetäisyys (Japani on arvioitu yhtä arvosanaa alemmaksi pitkän toimitusmatkan takia), hinta (Unifuse tuotteet on arvioitu yhtä arvosanaa alemmaksi oletetun kalliimman hinnan takia) ja patentit. Valmistusominaisuuksien tapauksessa hitsauspinnoitteet ovat saaneet yhtä arvosanaa huonomman arvosanan, koska hitsauksessa syntyy enemmän virheitä ja materiaalin rakenne on aina jonkin verran epähomogeeninen jähmettymisen tuloksena. Hitsauspinnoitteen epätasaisuus on myös alentanut termisen väsymisen arvosanaa yhdellä.

Taulukko 13. Ehdotus tulipesän koemateriaaleiksi

Materiaalityyppi	Vaihtoehtoiset materiaalit (tuotenimi)	Ehdotettu toimittaja/ materiaali	Kommentit
Tulipesä			
AISI 304L compound	-Sandvik 3R12 -Sumitomo TP304	Sandvik 3R12 compound	- Vertailumateriaali.
Alloy 825 compound	-Sanicro 38 -Sumitomo HR11N	Sanicro 38 compound	- Yleisimmin käytetty 304L:n korvaaja.
Alloy 625 compound	-Sanicro 63 -Sanicro 65 -Sumitomo Super 625	Sanicro 65 compound	- Ei seostettu niobia. - Sanicro 65:n saatavuus on parempi kuin Sumitomo Super 625:n.
	-Sanicro 36Mo	Sanicro 36Mo compound	- Enemmän seostettu kuin Sanicro 28/38. - "Köyhänmiehen Alloy 625".
UNS N08028 compound	-Sanicro 28	Sanicro 28 compound	- Hinnaltaan lähellä AISI 310 materiaalia ja enemmän seostettu. - AISI 310 on KHI:n valinta seinämateriaaliksi.
UNS S44600 compound	-Sandvik 4C54	Sandvik 4C54 compound	- Runsaskrominen ferriittinen ruostumaton teräs. - Koostumus lähellä MHI:n nykyisin käyttämää hitsauspinnoitetta. - Voidaan valmistaa compound-putkena.
UNS N06690 compound / monotuubi	-Sanicro 69	Sanicro 69	- Ydinvoimalaitosten höyrystinputkimateriaali. - Hyvä vesi-/höyrypuolen korroosionkestävyys mahdollistaa monotuubien käytön. - Matala lämmönjohtavuus voi olla käytön este monotuubina.

Taulukko 14. Ehdotus tulistimen koemateriaaleiksi

Materiaalityyppi	Vaihtoehtoiset materiaalit (kauppanimi)	Ehdotettu materiaali / toimittaja	Kommentit
Tulistin			
ASTM S21500 monotuubi	- Esshete 1250	Esshete 1250 Sterling Tube (Sandvik)	- Yleinen materiaali hiilikattiloissa. - Halpa. - Korkean lämpötilan korroosion kestävyys samaa luokkaa kuin AISI 316H teräksellä. - Korkeampi lujuus korotetuissa lämpötiloissa kuin AISI 316H teräksellä. - Höyrynpuolen ominaisuudet vastaavat kuin AISI 347H teräksellä.
AISI 347 monotuubi	- Sandvik 3R40	Sandvik 3R40	- Nykyisin käytössä oleva alakäyrien materiaali.
UNS N08028 kompond	- Sanicro 28	Sanicro 28	- AISI 310 korvaaja korkean Cl-pitoisuuden kattiloihin.
Alloy 825 monotuubi	- Sanicro 38 - Sumitomo HR11N	Sumitomo HR11N	- Japanilaisten valinta korkeanhyötysuhteen kattiloihin. Käyttökokeet tehty.
Alloy 625 kompond	- Sanicro 63 - Sanicro 65 - Sumitomo Super 625	Sanicro 63	- Kestävyydeltään paras vaihtoehto. - Niobi-seostettu. - Saatavuus parempi kuin Sumitomo Super 625:n.
	- Sanicro 36Mo	Sanicro 36Mo kompond	- Enemmän seostettu kuin Sanicro 28/38. - "Köyhänmiehen Alloy 625".
UNS N06690 monotuubi	- Sanicro 69	Sanicro 69	- Ydinvoimalaitosten höyrystinputkimateriaali. - Voidaan valmistaa myös kompond-putkena. - Hyvä vesi-/höyrypuolen korroosionkestävyys mahdollistaa monotuubien käytön. - Vähän rautaa, ei Mo ja Nb.

Taulukko 15. Tulipesän materiaalien arvoanalyysi

Materiaalityyppi	Tuotenimi	SCC	Suolasula- korroosio	Sulfidoi- tuminen	Terminen väsyminen	Hinta ja saatavuus	Valmistus- ominaisuudet
Austeniittiset							
AISI 304L	Sandvik 3R12	0	0	0	0	5	5
	Sumitomo TP304	0	0	0	0	4	5
AISI 310	Sandvik 3RE28	2	1	1	0	4	5
	Sumitomo TP310S	2	1	1	0	3	5
	WSI Unifuse 310	2	1	1	0	2	4
AISI 309	WSI Unifuse 309	1	1	1	0	2	4
Ferriittiset							
	MHI 18 %Cr -pinnoite	4	4	5	5	0	2
	MHI 25 %Cr -pinnoite	5	4	5	5	0	2
AISI 446	Sandvik 4C54	5	4	5	5	1	2
Nikkeliseokset							
UNS N08028	Sandvik Sanicro 28	3	3	2	3	3	4
Alloy 825	Sandvik Sanicro 38	4	3	2	4	4	4
	Sumitomo HR11N	4	3	2	4	3	4
	WSI Unifuse 825	4	3	2	3	2	2
Alloy 625	Sandvik Sanicro 63	5	5	4	4	3	3
	Sumitomo Super 625	5	5	3	5	2	4
	WSI Unifuse 625	5	4	4	4	1	2
Mod. Alloy 625	Sandvik Sanicro 65	5	5	3	5	3	4
	Sandvik Sanicro 36Mo	4	4	3	4	2	4
Alloy 690	Sandvik Sanicro 69	4	4	2	4	1	4
	WSI Unifuse 52	4	4	2	3	1	2

0 huonoin, 5 paras (erinomainen)

Taulukko 16. Tulistimen materiaalien arvoanalyysi

Materiaalityyppi	Tuotenimi	Höyrypuolen SCC	Suolasula- korroosio	Väsyminen	Hinta ja saatavuus	Valmistusomi- naisuudet	Eroosio- korroosio
Monotuubit							
Austeniittiset							
AISI 310	Sandvik 7RE10	1	1	2	4	5	2
	Sumitomo HR3C	1	1	2	3	5	2
AISI 309	Sandvik 8RE18	1	1	2	5	5	2
	Sumitomo HR2M	1	1	2	4	5	2
	Nippon Steel YUS 170	1	1	2	4	5	2
Mod. AISI 309 (MN25R)	Nippon Steel 25Cr-14Ni, matala C, Si	1	2	2	0	5	2
AISI 316L	Sandvik 3R65	0	1	2	5	5	2
AISI 321	Sandvik 6R35	0	0	3	5	5	3
	Nippon Steel AISI 321	0	0	3	4	5	3
AISI 347	Sandvik 8R40	0	0	3	5	5	3
ASTM S21500	Esshete 1250	0	0	4	5	5	4
Nikkeliseokset							
	Sandvik Sanicro 25	2	1	2	2	3	2
	Sandvik Sanicro 80	3	2	2	2	3	2
Alloy 825	Sumitomo HR11N	4	3	2	2	4	2
Alloy 800	Incoloy 800H	4	2	2	2	4	2
Kompound-materiaalit							
Austeniittiset							
AISI 310	Sandvik 3RE28	5	1	4	2	4	3
	Sumitomo TP310S	5	1	4	2	4	3
	WSI Unifuse 310	5	1	3	2	2	3
AISI 309	Sandvik 3RE18	5	0	4	3	4	2
	WSI Unifuse 309	5	0	3	2	2	2
Nikkeliseokset							
UNS N08028	Sandvik Sanicro 28	5	3	4	2	4	2
	Sandvik Sanicro 29	5	4	4	2	3	3
Alloy 825	Sandvik Sanicro 38	5	3	4	3	4	3
	Sumitomo HR11N	5	3	4	2	4	3
	WSI Unifuse 825	5	3	3	2	2	3
Alloy 625	Sandvik Sanicro 63	5	5	5	1	3	5
	WSI Unifuse 625 – hitsauspinnoite	5	5	4	1	2	5
	Sumitomo Super 625	5	4	4	1	4	4
Mod. Alloy 625	Sandvik Sanicro 36Mo	5	4	4	1	3	3
	Sandvik Sanicro 65	5	4	4	1	4	4
Alloy 690	Sandvik Sanicro 69	5	3	4	1	4	3
	WSI Unifuse 52	5	3	3	1	2	3

0 huonoin, 5 paras (erinomainen)

7 Yhteenveto

Tämän raportti on yhteenveto Soodakattila tulevaisuudessa –tutkimusprojektin ensimmäisestä vaiheesta. Osaprojektin tavoitteena on tehdä ehdotukset SOTU-projektin koemateriaaleiksi ja perustella, miksi niihin on päädytty. Raportissa on analysoitu soodakattilan olemassa olevia materiaalivehtoehtoja sekä tutkittu materiaalivalmistajien ehdottamia uusia materiaaliratkaisuja tulevaisuuden korkean höyryn paineen ja lämpötilan soodakattiloihin.

Raportissa on käsitelty soodakattilan pohjan, tulipesän seinien, sula- sekä ilma-aukkojen ja tulistimien materiaalinvalintaa. Raportissa on koottu yhteen myös kussakin kohteessa vallitsevia vaurioitumismekanismia. Lisäksi on esitetty yhteenveto kyseisissä kohteissa nykyisin käytettävistä materiaaliratkaisuista.

Materiaalinvalinnassa on analysoitu eurooppalaisten (Sandvik AB), amerikkalaisten (Welding Service Inc.) sekä japanilaisten (Sumitomo, Nippon Steel, Mitsubishi Heavy Industries) materiaalivalmistajien vaihtoehtoisia materiaaleja sekä tulipesään että tulistimiin.

Arvoanalyysin pohjalta SOTU-projektissa tutkittaviksi materiaaleiksi ehdotetaan:

- Pohja ja seinä (komppound): AISI 304L (ref.), Sanicro 28, Sanicro 38, Sanicro 65, ferriittinen ruostumaton teräs Sandvik 4C54, Sanicro 36Mo ja Sanicro 69.
- Tulistimet: Esshete 1250 (mono), AISI 347 (mono, ref.), Sanicro 28 (komppound), HR11N (mono), Sanicro 36Mo (komppound), Sanicro 63 (komppound) ja Sanicro 69 (mono).

Lähdeviitteet

Adouard, J-P., Dupoirion, F. & Jobard, D. 1989. Stainless Steels for Kraft Digesters in New Pollution Free Mills. 6th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, Helsinki, August 29 - September 1. S. 322-345.

Arakawa, Y. & Tran, H. 2003. Recovery Boiler Technology in Japan - Experience of Advanced Steam Data. Proc. Sodahuskonferensen 2003, Stockholm, Sweden, November 12. S. 25-39.

ASM 2002. Thermal Properties of Metals - ASM Ready Reference. Ed.: Cverna, F. ASM International, Metals Park, Ohio, USA. 559 s.

Clement, J.L. & Blue, J.D. 1996. Recovery Furnace Floor Design and Alternative Materials. Proc. Tenth Latin American Recovery Congress, Concepcion, Chile, August 26-30. 8 s.

Eriksson, T. & Falk, I. 1999. Överhettarmaterial för energieffektivare, miljövänligare och bränsleflexibla sodahus och barkpannor. Värmeforsk Service AB. 21 s.

Fujikawa, H., Makiura, H. & Nishiyama, Y. 1999. Corrosion Behavior of Various Steels in Black Liquor Recovery Boiler Environment. Materials and Corrosion, Vol. 50. ss. 154-161.

Honda, M., Tamada, A., Kato, K. & Kobayashi, Y. 1991. Stress Corrosion Cracking of Stainless Alloys in Alkaline-sulfide Solutions. Corrosion '91, Cincinnati, Ohio, USA, March 11-15. Paper No. 191.

Hänninen, H., Tiitinen, E., Tanaka, T. & Kiesi, T. 2002. Soodakattila tulevaisuudessa - Japanin matkakertomus. Teoksessa: Soodakattila tulevaisuudessa - esiselvitysraportti. Suomen Soodakattilayhdistys ry., Raportti 10/2002. 83 s.

Kaneko, S., Takatuka, H., Arakawa, Y. & Tanaka R. 1998. Mitsubishi-CBC High Efficiency Chemical Recovery Boiler Power Generation System. 31st Pulp and Paper Annual Meeting, ABTCP, Sao Paulo, Brazil, October 19-23. S. 693-704.

Kawasaki 2002. Kawasaki Recovery Boilers -Technologies for High Steam Conditions. Kawasaki Heavy Industries. Haastattelu. Elokuu 2002.

Keiser, J.R., Hall, L.M., Choudhury, K.A., Sarma, G.B., Gorog, J.P. & Barker, R.E. 1999. Thermal Behavior of Floor Tubes in a Kraft Recovery Boiler. Proc. 1999 TAPPI Engineering/Process and Product Quality Conference & Trade Fair. TAPPI Press, Atlanta, USA. S. 1109-1120.

Keiser, J.R., Sarma, G.B., Wang, X.L., Hubbard, C.R., Swindeman, R.W., Singbeil, D.L. & Singh, P.M. 2000. Why Do Kraft Recovery Boiler Composite Floor Tubes Crack? Proc. 2000 TAPPI Engineering Conference, Atlanta, Georgia, USA. 8 s.

Keiser, J.R., Singbeil, D.L., Sarma, G.B., Singh, P.M., Choudhury, K.A., Ely, T.M., Hubbard, C.R., Kish, J.R. & Perdomo, J.J. 2001. Recent Observations of Recovery Boiler Primary Air

Port Cracking and Characterization of Environmental Conditions. Proc. 2001 Engineering/Finishing & Converting Conf. TAPPI Press, Atlanta, USA. 12 s.

Keiser, J. 2002. Yksityinen tiedonanto.

Keiser, J.R., Singbeil, D.L., Sarma, G.B., Choudhury, K.A., Kish, J.R. Frederick, L.A., Hubbard, C.R. & Singh, P.M. 2002. Relationship of Recovery Boiler Parameters and Primary Air Port Cracking. Proc 2002 TAPPI Fall Conference & Trade Fair, San Diego, CA, USA, September 8-11. Session 29-2. 20 s.

Keiser, J.R., Singbeil, D.L., Sarma, G.B., Kish, J.R. Choudhury, K.A., Frederick, L.A., Yuan, J., Hubbard, C.R., Swindemann, R.W. & Singh, P.M. 2003. Current Understanding of Cracking of Recovery Boiler Primary Air Port Composite Tubes. Fall Technical Conference Proceedings: Engineering, Pulping and PCE&I, Chicago, IL, USA, October 26-30. Session 13-2. 18 s.

Kish, J. 2001. Soma ja Oak Ridge projektien yhteiskokous. 27.08.2001.

Krupp VDM GmbH 2000. High-temperature Alloys from Krupp VDM for Industrial Engineering. VDM Report No. 25. 63 s.

Lai, G. & Blogg, N. 2003. Unifuse Cladding for Surface Protection Against Corrosion and Erosion/Corrosion in Power Boilers and Waste Heat Recovery Systems. 2003 Tappi Fall Meeting. 19 s.

Lai, G. & Hulsizer, P. 2001. Performance of Type 309 SS Overlay in the Lower Furnace of a Black Liquor Recovery Boiler. 2001 Engineering, Finishing and Converting Conference, San Antonio, TX, USA, 16-20 Sept. 9 s.

Mackenzie, C. M. & Lin, P. 2001. Grain Boundary Engineered (GBETM) Materials for Recovery Boiler Applications. Int. Chemical Recovery Conference, June 2001. 6 s.

Mackenzie, C. M. & McCrea, J. 2001. Nanocrystalline Coatings – A Cost Effective Means of Reducing Erosion and Corrosion. Int. Chemical Recovery Conference, June 2001. 5 s.

McKeough, P.J., Kurkela, M., Arpiainen, V., Mikkonen, P., Kauppinen, E. & Jokineimi, J. 1995. Release of Carbon, Sodium and Sulphur During Rapid Pyrolysis of Black Liquor. Proc. 1995 International Chemical Recovery Conf. TAPPI-CPPA. S. A217-A225.

McKeough, P.J. & Janka, K. 2001. Sulphur Behaviour in the Recovery Furnace: Theory and Measurements. Proc. 2001 International Chemical Recovery Conf, Whistler, B.C., Canada, June 11-14. S. 231-237.

Matsuda, T., Masuda, T. & Suemitsu, N. 1996. Outline of the World's Largest Soda Recovery Boiler with High Pressure and High Temperature Steam. Kawasaki Technical Review No. 131. S. 243-248.

Matsumoto, H., Notomi, A., Nishio, T., Arakawa, Y. & Takatsuka H. 1998. Advanced Technology for Corrosion Resistant Materials for Recovery Boiler. 1998 International Chemical Recovery Conference. S. 51-60.

Mitsubishi 2002. Mitsubishi H.I. Ltd, Supply Results of Mitsubishi Chemical Recovery Boiler. Haastattelu. Elokuu 2002.

Mäkipää, M., Oksa, M. & Pohjanne, P. 2001. Corrosion Testing of High-nickel Alloy Composite Tube Materials in Simulated Recovery Boiler Lower Furnace Conditions. Teoksessa: Hakkarainen, T (toim.). Proc. of 10th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, Helsinki, 21- 24 August, Volume 1, VTT Manufacturing Technology, Espoo. S. 73 - 88.

Mäkipää, M., Mäkinen, S., Backman, R., Hämäläinen, M. 1996. Corrosion of BLRB Floor Tubes in Reduced Kraft Smelts: Experimental and Theoretical Studies. Proceedings of the 1996 Engineering Conference, Chicago, ILL, USA. Tappi Press, Atlanta, GA, USA. S. 681-692.

Mäkipää, M., Backman, R. 1998. Corrosion of Floor Tubes in Reduced Kraft Smelts: Studies on Effects of Chlorine and Potassium. Proceedings of the 9th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. CPPA, Montreal, Canada. S. 199-207.

Odelstam, T. 1987. BLRB Composite Tubes -15 Years of Experience. Proc. Tappi Seminar Notes on Kraft Recovery Operations, Orlando, FL, USA, January 11-16. S. 277-288.

Otsuka, N., Yamadera, Y. & Kinomura, S. 2001. A New Corrosion-resistant Alloy for Composite Floor Tubes in Black Liquor Recovery Boilers. 2001 Engineering, Finishing & Converting Conference & Trade Fair, San Antonio, TX, USA, September 16-20. 8 s.

Pohjanne, P., Saarinen, P., Mäkipää, M., Oksa, M. & Hänninen, H. 2001. Advanced Composite Tube Materials for Lower Furnace in Black Liquor Recovery Boiler. Proc. Baltica V. Condition and Life Management for Power Plant, Vol. 1, VTT Symposium 211, Porvoo, Finland, June 6-8. S. 211-222.

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

Rondelli, G., Vicentini, B. & Sivieri, E. 1997. Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in High Temperature Caustic Solutions. Corrosion Science. Vol. 36, Nro 6. S. 1037-1049.

Saarinen, P., Hänninen, H., Tuiremo, J. & Salmi, K. 2000a. The Inner and Outer Surface Cracking of the Recovery Boiler Floor Tubes. TAPPI Engineering Conference, Atlanta, GA, USA, September 17-21. TAPPI Press, Atlanta, GA, USA. 13 s.

Saarinen, P., Hänninen, H. & Nenonen, P. 2000b. Thermal Fatigue of New Composite Tube Materials. TAPPI Engineering Conference, Atlanta, GA, USA, September 17-21. TAPPI Press, Atlanta, GA, USA. 17 s.

Sandvik 1994. Sandvik Sanicro 65 – Composite Tubes for Superheaters in Waste Incinerators. Sandviken, Sweden, S-12121-ENG. 2 s. Tuote-esite.

Sandvik 1996a. Sandvik Sanicro 38/4L7 – Composite Tubes for Extended Life in Recovery and Refuse Boilers. Sandviken, Sweden. S-12126-ENG. 4 s. Tuote-esite.

Sandvik 1996b. Sandvik 310/T22 – Composite Superheater Tube. Sandviken, Sweden. S-12122-ENG. 4 s. Tuote-esite.

Sandvik 1999a. Sandvik Sanicro 28 – Composite Tube for Steam Boiler Applications. Sandviken, Sweden. S-12111-ENG. 4 s. Tuote-esite.

Sandvik 1999b. Sandvik Sanicro 63 – Composite Tube for Municipal Waste Incineration Boilers. Sandviken, Sweden. S-12121-ENG. 4 s. Tuote-esite.

Sandvik 2004a. Vierailu 31.3.-1.4.2004, Sandvik AB, Sandviken, Ruotsi.

Sandvik, 2004b. Sandvik Sanicro 36Mo - Precision Wire. 3 s. Tuote-esite.

Singbeil, D.L., Prescott, R.P., Keiser, J.R. & Swindemann, R.W. 1997. Composite Tube Cracking in Kraft Recovery Boilers: A State-of-the-Art Review. Oak Ridge National Laboratory, USA. ORNL/TM-13442. 43 s.

Singbeil, D., Eng, P. & Frederick, L. 1999. Development of Materials for Black Liquor Recovery Boilers. Review Meeting for Project - Materials for Black Liquor Recovery Boilers, Atlanta, USA, August 31.

Staehle, R.-W. & Gorman, J. A. 2003/2004 Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Parts 1, 2 ja 3. Corrosion, Vol. 59, Nro. 11, s. 931-994; Vol. 60, Nro 1, s. 5-63; Vol. 60, Nro 2, s. 115-180.

Sterling Tubes 2003. Esshete 1250 –Material Data Sheet. 4 s. Tuote-esite.

Sumitomo Metals 1997. Properties of SUMITOMO HR11N Composite Tube. 907 F-No. 3289. 11 s. Tuote-esite.

Sumitomo Metals 2000. Properties of SUPER625 Composite Tube. 000 F-No. 3619. 8 s. Tuote-esite.

Sumitomo 2002. Sumitomo Corrosion Resistant Boiler Tubes for Black Liquor Recovery Boilers, Sumitomo Metals Industries, Ltd. Haastattelu. Elokuu 2002.

Taljat, B., Zacharia, T., Keiser, J.R. & Wang, X.L. 1999. Modelling Studies of a Composite Tube Floor in Black Liquor Recovery Boilers. Tappi Journal, Vol. 82, Nro 12, s. 99-108.

Troselius, L. & Kivisäkk, U. 1996. The Corrosion Properties of Carbon and Stainless Steels in Sulphate Cooking Liquors. Korrosionsinstitutet KI, Sweden. KI Report No 1996:2. 60 s.

Wilson, A. & Åsberg, S. 2003. Composite Tubes for Black Liquor Recovery Boilers. Soodakattilapäivä 2003, Presidentti Congress Center, Helsinki 16.10. Suomen Soodakattilayhdistys ry. Raportti 8/2003.

WSI 2002. Unifuse 52 Overlay Tubing for Superheater/Reheater in Coal-Fired Boilers. 1 s. Tuote-esite.

Taulukko 17. Pursottamalla ja valssaamalla valmistettuja compound-putkimateriaaleja. Koostumustiedot ovat peräisin valmistajilta saaduista aineodistuksista ja tuote-esitteistä.

Materiaali	Koostumus				
	%Cr	%Ni	%Mo	%Fe	Muut
Sanicro 3R12/4L7 ^{A)}	18,3	10,1	---	loput	---
- AISI 304L/SA210-A1					
- W.-Nr 1.4306/St45.8 III					
Sanicro 3RE28/HT8 ^{A)}	25,4	21,2	0,20	loput	Cu 0,09
- AISI 310/SA213T22					
- W.-Nr 1.4845/10CrMo910					
Sanicro 28/4L7, HT5, HT8, HT7 tai (HT5) ^{A)}	27	31	3,5	loput	Cu 1,0
- UNS N08825mod./SA210-A1, 213T22, 2213T91 tai (213T12)					
- W.-Nr 2.4858/St45.8 III, 10CrMo910, X10CrMoVNb91 tai (13CrMo44)					
Sanicro 38/4L7 ^{A)}	20,0	38,4	2,54	loput	Cu 1,63
- UNS N08825mod./SA210-A1					
- W.-Nr 2.4858/St45.8 III					
HR11N/SA210-A1 ^{B)}	29,15	41,15	1,07	loput	N 0,168
Sanicro 63/4L7 tai HT8 ^{A)}	21,6	62,0	8,4	3,66	Nb 3,29
- UNS N06625/SA210-A1, 213T22					
- W.-Nr 2.4856mod./St45.8 III tai 10CrMo910					
Sanicro 65 ^{A)}	21,0	61,2	8,4	8,09	---
- UNS N06625 mod.					
Super 625/SA210-A1 ^{B)}	21,02	52,73	8,97	15,8	Nb 0,78 Al 0,28

^{A)} Sandvik Steel Ab, ^{B)} Sumitomo Heavy Industries

Taulukko 18. Pursottamalla ja valssaamalla valmistettujen kompond-putkien sisusmateriaaleja.

Materiaali	%C	%Si	%Mn	%P_{max}	%S_{max}	%Cr	%Mo	%Ni_{max}	%muut
4L7 ^{A)}	0,21	0,35	0,65	0,030	0,030	---	---	---	---
- SA210-A1, St45.8 III									
HT5 ^{A)}	0,15	0,25	0,5	0,025	0,025	0,9	0,5	---	---
- SA213T12, 13CrMo44									
HT8 ^{A)}	0,10	0,25	0,5	0,020	0,020	2,3	1,0	---	---
SA213T22, 10CrMo910									
HT ^{A)}	0,10	0,50	0,60	0,020	0,010	8,5	0,95	0,40	V, Nb, N, Al
SA213T19, X10CrMoVNb91									

^{A)} Sandvik Steel Ab, ^{B)} Sumitomo Heavy Industries

Taulukko 19. Hitsauspinnoitteet. Koostumustiedot ovat peräisin valmistajilta saaduista aineodistuksista ja tuote-esitteistä.

Materiaali	Koostumus				
	%Cr	%Ni	%Mo	%Fe	%muut
Austeniittiset pinnoitehitsatut putket					
Unifuse 310 ^{W)}	24	18			
Unifuse 309 ^{W)}	20,83	11,46	0,06	loput	
Nikkeliseokset					
Unifuse 825 ^{W)} (UNS N08825)	21,10	42,64	2,97	loput	Nb+Ta 0,51, Ti 1,04, Cu 2,13
Unifuse 625 ^{W)} (UNS N06625)	20,69	loput	8,53	5,82	Nb+Ta 3,38, Ti 0,14
Unifuse 52 ^{W)}	28	loput		14	Ti, Al
Ferriittiset pinnoitehitsatut putket					
18Cr lisäaine	17,33	---	---	loput	Nb 0,85, Ti, Al
pinnoitehitsattu putki	n. 15,5	---	---	---	---
25Cr lisäaine	25,30	---	---	loput	Nb 0,95, Ti, Al
pinnoitehitsattu putki	n. 22				

^{W)} Welding Services Inc., ^{M)} Mitsubishi Heavy Industries

Taulukko 20. Tyypillisten soodakattilan tulistinmateriaalien kemiallinen koostumus. Koostumustiedot ovat peräisin valmistajilta saaduista aineodistuksista ja tuote-esitteistä.

Materiaali	%C	%Mn	%P _{max}	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%muut
AISI 310 (SS)	0,06	...	...	...	25,0	20,5	...	
AISI 347 (SS)	0,08	...	...	...	19,0	12,0	...	Nb
Incoloy 800H	0,10	1,5	...	1,0	19,0 ...23,0	30,0 ...35,0	...	
SA 213 (T11)	0,10 ...0,20	0,30 ...0,60	0,030	0,50 ...1,00	1,25	...	0,5	
SA 213 (T22)	0,15	0,30 ...0,60	0,030	0,50	2,25	...	1,0	

Taulukko 21. Nippon Steelin soodakattilan tulistinmateriaalien kemiallinen koostumus. Koostumustiedot ovat peräisin valmistajilta saaduista aineodistuksista ja tuote-esitteistä.

Materiaali	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%muut
25Cr...14Ni (YUS 170)	0,06	2,0	0,04	0,03	1,50	23,0 ...26,0	13,0 ...16,0	0,5 ...1,2	0,25 ...0,40	
MN25R (25Cr...14Ni, matala C, matala Si)	0,025	2,0	0,04	0,03	0,70	23,0 ...26,0	13,0 ...16,0	0,5 ...1,2	0,25 ...0,40	
AISI 321	0,04 ...0,10	2,0	0,03	0,03	0,75	17,0 ...20,0	9,0 ...13,0	...	...	Ti

Taulukko 22. Sumitomo Steelin soodakattilan tulistinmateriaalien kemiallinen koostumus. Koostumustiedot ovat peräisin valmistajilta saaduista aineodistuksista ja tuote-esitteistä.

	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%Fe	%Nb	%Al	%muut
Sumitomo HR11N	0,03	<2,00	...	27,0 ...30,0	38,0 ...42,0	0,50 ...1,50	bal	...	...	N: 0,10 ...0,20
Sumitomo HR2M	0,04	2,50 ...3,50	<1,00	21,00 ...23,0	12,5 ...15,5	1,0 ...2,0	bal	...	...	N: 0,10 ...0,25
Sumitomo HR3C (TP310HCbN)	0,04 ...0,10	<2,00	<0,75	24,0 ...26,0	17,0 ...23,0	...	bal	0,20 ...0,60	...	N: 0,25
Sumitomo Super 625	0,01	0,20	0,21	21,0	52,73	8,97	15,8	0,78	0,28	P: 0,013 S: 0,001

Taulukko 23. Sandvik monoputkimateriaalien kemiallisia koostumuksia. Koostumustiedot ovat peräisin valmistajilta saaduista aineodistuksista ja tuote-esitteistä.

		%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%Fe	%Nb	%Cu	%Muut
7RE10	310	0,06	1,5	<0,75	24,5	21	...	bal.	...	...	
8R40	347H	0,06	1,8	0,4	17,5	11	...	bal.	10*%C	...	
Ess1250	1.4982	0,1	6,2	0,6	15	10	1	bal.	1	...	V: 0,3
San 25					22	25	...			3	W: 3,5 Co: 1,5
San 80				1,4	20,5	bal.	...	<1,0			Ce:0,04
San 69	Alloy 690	0,02	max 0,5	max 0,5	30	60	...	10	..	..	Co: max 0,05

Taulukko 24. Sandvik compound-pinnoitteiden kemiallisia koostumuksia. Koostumustiedot ovat peräisin valmistajilta saaduista aineodistuksista ja tuote-esitteistä.

		%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%Fe	%Cu	%Muut
3R12	304L	<0,03	1,3	0,5	18,5	10	...	bal.	...	
8RE18	309	0,07	1,3	0,5	22,5	14	...	bal.	...	
8RE28	310	<0,08	<2	<1,5	25	20,5	...	bal.	...	
San 28	N08028	<0,02	<2	<0,6	27	31	3,5	bal.	1	
San 29			1	0,2	27	32	4,5	bal.	...	N: 0,07
San 36Mo			5		27	34	5,4	bal	...	N: 0,4 Nb: 3
San 63	625	<0,025	<0,5	<0,5	21	bal.	8,5	<3	...	Nb: 3,3
San 65	mod 625	<0,025	<0,5	<0,5	21	bal.	8,5	8	...	Nb: <0,5
San 38	mod. 825	<0,03	0,8	<0,5	21,5	40	3	bal.	1,7	Ti: 0,8

Taulukko 25. Pohjan ja seinän materiaalien lujuuDET (valmistajien ilmoittamat).

Materiaali- tyyppi	Kauppanimi	Toimittaja	Myötölujuus (MPa)	Murtolujuus (MPa)
Austeniittiset ruostumattomat teräkset				
AISI 304L	3R12	Sandvik	210 (RT)	515-680 (RT)
			165 (100 °C)	-
			120 (300 °C)	-
	3 R12 komp. (SA 210)		328 (RT)	491 (RT)
	TP304	Sumitomo	205 (20 °C)	515 (20 °C)
	304L	-	234 (20 °C)	552 (20 °C)
			145 (300 °C)	408 (300 °C)
			136 (400 °C)	397 (400 °C)
AISI 309	3RE18	Sandvik	-	-
	Unifuse 309 komp. (SA 210 A1)	WSI	365,4 (20 °C)	523,3 (20 °C)
			297,2 (316 °C)	500,6 (316 °C)
			257,9 (427 °C)	403,4 (427 °C)
AISI310	3RE28 komp. (T22)	Sandvik	429 (RT)	553 (RT)
	TP310S	Sumitomo	205 (20 °C)	515 (20 °C)
Nikkeliseokset				
UNS N08028	Sanicro 28	Sandvik	220 (RT)	550-750 (RT)
			190 (100 °C)	510 (100 °C)
			145 (300 °C)	390 (300 °C)
	Sanicro 28 komp. (SA 210)		301 (RT)	465 (RT)
Alloy 825	Sanicro 38 komp. (SA 210)	Sandvik	314 (RT)	499 (RT)
	HR11N	Sumitomo	>245 (20 °C)	>590 (20 °C)
	Unifuse 825 komp. (SA 210 A1)	WSI	364,7 (20 °C)	526,1 (20 °C)
			291,7 (316 °C)	514,4 (316 °C)
			258,6 (427 °C)	418,5 (427 °C)
	Alloy 825	-	301 (20 °C)	693 (20 °C)
			232 (300 °C)	632 (300 °C)
			228 (400 °C)	610 (400 °C)
Alloy 625	Sanicro 63	Sandvik	550 (20 °C)	1000 (20 °C)
			440 (300 °C)	860 (300 °C)
			410 (400 °C)	850 (400 °C)
	Sanicro 65	Sandvik	>250 (20 °C)	>650 (20 °C)
	Sanicro 65 komp. (SA 210)		318 (RT)	471 (RT)
	Super 625 komp. (SA 210)	Sumitomo	>225 (20 °C)	>415 (20 °C)
	Unifuse 625 komp. (SA 210 A1)	WSI	441,3 (20 °C)	628,1 (20 °C)
			400,6 (316 °C)	601,2 (316 °C)
			382,7 (427 °C)	562,6 (427 °C)
	Alloy 625	-	510 (20 °C)	965 (20 °C)
			448 (300 °C)	931 (300 °C)
			427 (400 °C)	896 (400 °C)
	Sanicro 36Mo	Sandvik	-	-
Alloy 690	Sanicro 69	Sandvik	240 (RT)	585 (RT)
			220 (100 °C)	550 (100 °C)
			187 (300 °C)	495 (300 °C)
	Unifuse 52	WSI	-	-
Ferriittiset ruostumattomat teräkset				
18 %Cr	komp.	Mitsubishi	-	571-602 (20 °C)
25 %Cr	komp.	Mitsubishi	-	622 (20 °C)
AISI 446	4C54	Sandvik	275 (20 °C)	500-700 (20 °C)
RT – huoneenlämpötila				
komp. - kyseinen lujuusarvo koskee compound-materiaalia (suluissa ilmoitettu sisäputken materiaali)				

Taulukko 26. Tulistinmateriaalien lujuudet (valmistajien ilmoittamat).

Materiaali- tyyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Myötölujuus (MPa)	Murtolujuus (MPa)
Austeniittiset				
AISI 310	3RE28 komp. (T22)	Sandvik	429 (RT)	553 (RT)
	Unifuse 310 komp.	WSI	-	-
	Sandvik 7RE10	Sandvik	220 (RT)	515-750 (RT)
			190 (100 °C) 160 (300 °C)	- -
	HR3C (TP310HCbN)	Sumitomo	>295 (20 °C)	>655 (20 °C)
AISI 309	8RE18	Sandvik	-	-
	YUS 170	Nippon Steel	-	-
	HR2M	Sumitomo	241 (RT)	586 (RT)
1.4982	Esshete 1250	Sandvik	220 (20 °C)	540-740 (20 °C)
AISI 321	Sandvik 6R35	Sandvik	210 (RT)	515-690 (RT)
			180 (100 °C)	-
			140 (300 °C)	-
	Nippon Steel AISI 321	Nippon Steel		
AISI 347	Sandvik 8R40	Sandvik	220 (RT)	515-690 (RT)
			166 (100 °C)	
			135 (300 °C)	
	TP347H	Sumitomo	205 (RT)	515 (RT)
	TP347HFG	Sumitomo	205 (RT)	550 (RT)
Nikkeliseokset				
UNS N08028	Sanicro 28	Sandvik	220 (RT)	550-750 (RT)
			190 (100 °C)	510 (100 °C)
			145 (300 °C)	390 (300 °C)
	Sanicro 28 komp. (SA 210)		301 (RT)	465 (RT)
Alloy 825	Sanicro 38 komp. (SA 210)	Sandvik	314 (RT)	499 (RT)
	Unifuse 825 komp. (SA 210 A1)	WSI	364,7 (20 °C)	526,1 (20 °C)
			291,7 (316 °C)	514,4 (316 °C)
			258,6 (427 °C)	418,5 (427 °C)
	HR11N	Sumitomo	>245 (20 °C)	>590 (20 °C)
Alloy 625	Sanicro 63	Sandvik	550 (20 °)	1000 (20 °)
			440 (300 °)	860 (300 °)
			410 (400 °)	850 (400 °)
	Sanicro 65	Sandvik	>250 (20 °C)	>650 (20 °C)
	Sanicro 65 komp. (SA 210)		318 (RT)	471 (RT)
	Super 625	Sumitomo	316 (RT)	498 (RT)
	Unifuse 625 komp. (SA 210 A1)	WSI	441,3 (20 °C)	628,1 (20 °C)
			400,6 (316 °C)	601,2 (316 °C)
			382,7 (427 °C)	562,6 (427 °C)
	Sanicro 36Mo	Sandvik	-	-
Alloy 690	Sanicro 69	Sandvik	240 (RT)	585 (RT)
			220 (100 °C)	550 (100 °C)
			187 (300 °C)	495 (300 °C)
	Unifuse 52	WSI	-	-
	Sanicro 25	Sandvik	380 (RT)	800 (RT)
			340 (100 °C) 270 (300 °C)	- -
	Sanicro 80	Sandvik	-	-
Incoloy 800H			-	-
RT – huoneenlämpötila				
komp. - kyseinen lujuusarvo koskee compound-materiaalia (suluissa ilmoitettu sisäputken materiaali)				

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 22.1.2004, esitelmät
Oy Metsä-Botnia Ab, Rauman tehdas/Hotelli Raumanlinna
22.1.2004 (16A0913-E0055)

- 2/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2003
25.3.2004 (16A0913-E0057)

- 3/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa
Tuukka Juvonen
3.5.2004 (16A0913-E0058)

- 4/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 25.3.2004, KCL, Espoo
Pöytäkirja (16A0913-E0059)

- 5/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 14.10.2004
Presidentti Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0060)

- 6/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys ”Vaaran arviointi ja riskin vähennyksen riittävyys soodakattilalaitokseen”
Mika Kaijanen, Electrowatt-Ekono Oy
4.11.2004 (16A0913-E0062)

- 7/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys ”Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa”
Boildec Oy/Karjunen Timo
9.12.2004 (16A0913-E0063)

- 8/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon perustuva lauhteen puhdistus soodakattilalaitoksella
Ari Mikkela
10.12.2004 (16A0913-E0064)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 26.1.2005, esitelmät
Sokos hotelli Kaarle/UPM-Kymmene Oyj, Wisaforest, Pietarsaari
26.1.2005 (16A0913-E0065)
- 2/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys: Soodakattila tulevaisuudessa - materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti
Pekka Pohjanne, VTT/ Hannu Hänninen TKK/ Timo Kiesi, TKK
14.1.2005 (16A0913-E0066)