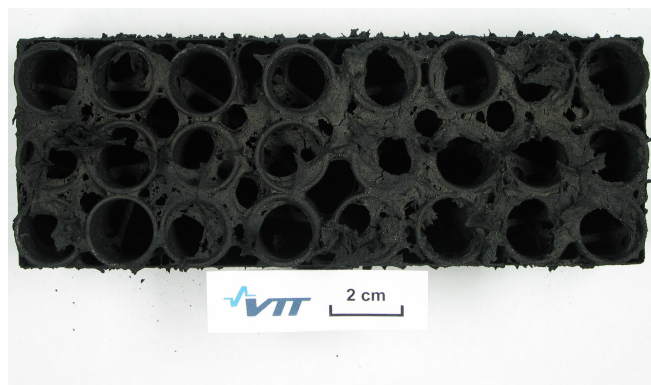
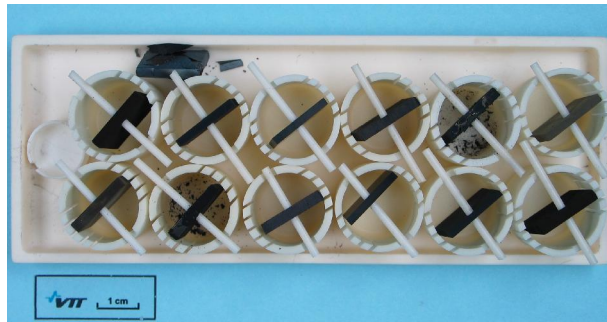




Soodakattila tulevaisuudessa – materiaalien sulfidoitumis- ja mustalipeäkokeet

Tilaaja: Suomen Soodakattilayhdistys ry

Julkinen		Rekisteröidään VTT:n tutkimusrekisteriin JURE:een	X
Luottamuksellinen saakka / pysyvästi			
Sisäiseen käyttöön			X

Raportin nimi Soodakattila tulevaisuudessa – materiaalien sulfidoitumis- ja mustalipeäkokeet	
Toimeksiantaja/rahoittaja ja tilaus pvm/nro Suomen Soodakattilayhdistys ry STUO74-043653, 09.2004	Raportin numero -056625
Projektin nimi SOTU-II	Suoritteen numero G4SU00748
Laatija(t) Sanni Mustala, Pekka Pohjanne, Liisa Heikinheimo, Pekka Pankakoski, Tuomo Kinnunen	Sivujen/ liitesivujen 42 /
Avainsanat Sulfidoituminen, jännityskorroosio,	
Tiivistelmä Tutkimuksen tavoitteena on selvittää uusien soodakattilamateriaalien sulfidoitumiskestävyys laboratoriossa tulevaisuuden soodakattilaa mukailevissa pelkistävässä olosuhteissa. Soodakattila tulevaisuudessa projektin johtoryhmä valitsi koemateriaaleiksi 304L, Sanicro 38, Sanicro 36Mo, Sanicro 65, 4C54 ja HR11N. Kokeet suoritettiin neljällä eri rikkivetypitoisuudella, ja vesihöyryllä sekä ilman. Kokeissa huomattiin 15% vesihöyrypitoisuuden toimivan suojaavasti sulfidoitumista vastaan. Ilman vesihöyryä sulfidoituminen alkoi jo matalilla rikkivetypitoisuuksilla ja kiihtyi pitoisuuden kasvaessa. Koemateriaaleista parhaiten sulfidoitumista kesti 304L sekä Sanicro 36Mo. Sanicro 38 ja HR11N pärjäsivät selvästi muita huonommin. Tuloksista pystytään päättelemään ettei nikkeliseostuksella ole vaikutusta materiaalin sulfidoitumisen kestävytyteen, mutta molybdeenin- ja mangaaniseostuksella pystytään luultavasti parantamaan materiaalin sulfidoitumiskestävyttä. Mustalipeäkokeiden tavoitteena oli selvittää aiheuttaako mustalipeän kuiviin hehkutus jännityskorroosiosärsöjä soodakattilan uusiin materiaaleihin, kokeet suoritettiin ilman jännitystä sekä jännityksen alaisena. Mustalipeä kuponkikokeissa huomattiin kaikkien materiaalien normaalitilassa kestävästi kuivaksi hehkutuksen, mutta mahdolliset materiaali- ja eläimistö (esim. suotaumat) nopeuttavat korroosion ydintymistä. Kaikki materiaalit, lukuun ottamatta ferriittistä 4C54:ä, kestivät hyvin jännityskorroosiokokeet mustalipeässä. Teräksessä 4C45 havaittiin ferriittisille ruostumattomille teräksille tyypillinen 475°C-haurauden aiheuttama murtuma. 475°C-haurauden takia ferriittisiä ruostumattomia teräksiä ei suositella käytettäväksi 400-550°C lämpötiloissa edes lyhytaikaisesti.	
Espoo 10.03.2006	
Liisa Heikinheimo Teknologiapäällikkö	Sanni Mustala Tutkija
Tarkastanut	
Jakelu (asiakkaat ja VTT): Suomen Soodakattilayhdistys 3 kpl, VTT 5kpl	
VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.	

Alkusanat

Tämä raportti on tehty osana Tekesin Soodakattila tulevaisuudessa 2 projektia, Suomen Soodakattilayhdistyksen tilaamana.

Espoo,

Tekijät

Sisällysluettelo

A. Sulfidoitumiskokeet	4
1 Johdanto	4
2 Materiaalit ja menetelmät	4
3 Tulokset	7
3.1 Nikkeliseokset Sanicro 65 ja Sanicro 65X-1	7
3.2 Austeniittinen metalliseos HR11N	12
3.3 Austeniittinen metalliseos Sanicro 38	16
3.4 Austeniittinen metalliseos Sanicro 36Mo	19
3.5 Austeniittinen ruostumaton teräs 304L	23
3.6 Ferriittinen ruostumaton teräs 4C54	26
4 Tulosten tarkastelu	30
5 Yhteenveto	32
B. Mustalipeäkokeet	33
1 Tavoite	33
2 Koemateriaalit ja näytteet	33
3 Koeolosuhteet ja kokeiden toteutus	34
4 Tulokset	36
4.1 Kuponkinäytteet	36
4.2 Jännityskorroosio kokeet	37
5 Yhteenveto	42
Lähdeviitteet	42

A. Sulfidoitumiskokeet

1 Johdanto

Tutkimuksen tavoitteena on selvittää uusien soodakattilamateriaalien sulfidoitumiskestävyys laboratoriossa tulevaisuuden soodakattilaa mukailevissa pelkistävässä olosuhteissa.

2 Materiaalit ja menetelmät

Soodakattila tulevaisuudessa projektin johtoryhmä valitsi koemateriaaleiksi nikkeliseoksen Sanicro 65 (UNS N06625 mod.), austeniittiset runsaasti seostetut teräkset Sanicro 38 (UNS N08825 mod.), Sanicro 36Mo (UNS N08036-2) ja HR11N, sekä austeniittisen 3R12 (AISI 304L) ja ferriittisen ruostumattoman teräksen 4C54 (UNS S446600). Materiaaleista seoksen HR11N toimitti Sumitomo ja loput Sandvik. Sanicro 65 vaihdettiin kokeen SOTU 7, jälkeen Sanicro 65X-1:ksi. Osassa kokeista oli mukana hiiliteräs (st. 9) referenssinäytteenä. Materiaalien koostumukset on esitetty taulukossa 1, ja niiden lämpökäsittelyt taulukossa 2.

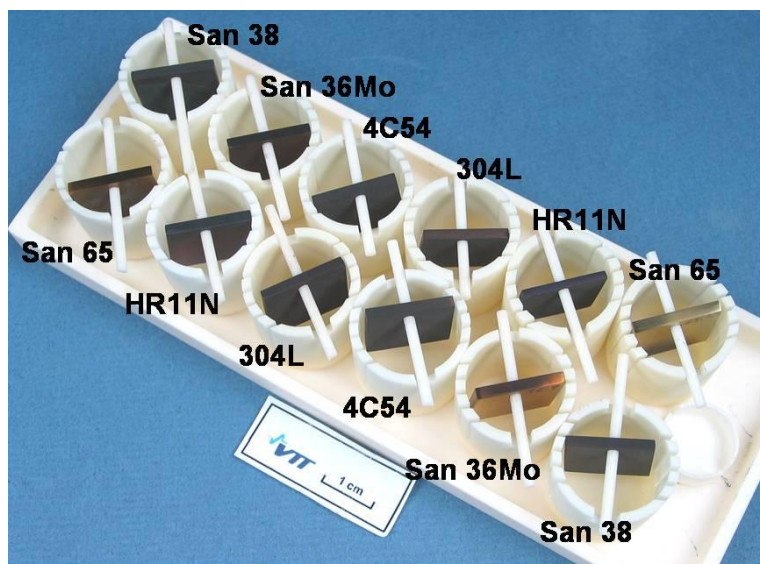
Taulukko 1. Valittujen koemateriaalien kemialliset koostumukset.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Al	Fe	Muita
304L [AISI 304L]	0,011	0,35	1,23	18,3	10,2	0,43	0,06	0,22	<0,003	bal	W, Co, Ti, Nb, Ta, N
San36Mo [UNS N08036-2]	0,01	0,27	4,9	27	33,84	5,35	0,056	0,075	0,022	bal	W, Co, Ti, Nb, Ta, N
San 38 [UNS N08825mod.]	0,024	0,16	0,66	19,9	38,25	2,54	0,05	1,58	0,07	bal	W, Co, Ti, Nb, N
San65 [UNS N06625mod.]	0,029	0,23	0,27	23,7	63,8	8,6			0,19	2,8	Ti, N
San 65x-1	0,003	0,49	0,49	21,3	66,4	10,7			0,01	0,31	Ti, N
4C54 [UNS S44600]	0,19	0,47	0,69	26,6	0,28	0,03	0,06	0,02	<0,003	bal	W, Co, Ti, Nb, N
HR11N	0,015	0,18	0,36	27,2	39,5	0,83	0,05	0,16	0,02	31,5	W, Ti, Co

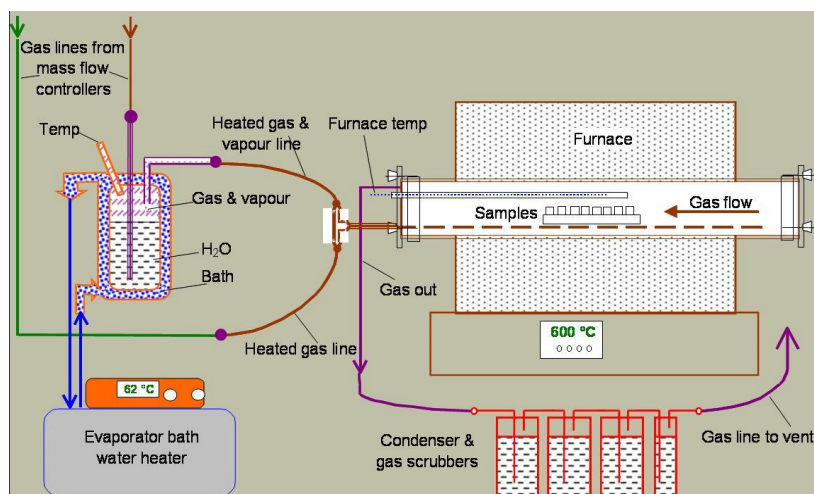
Taulukko 2. Materiaaleille tehtyt lämpökäsittelyt.

Materiaali	Lämpökäsittely
304 L	1100°C 5 min vesi sammutus, 900°C 20 min hidas jäähtytys
Sanicro38	1050°C 5 min vesi sammutus, 900°C 20 min hidas jäähtytys
Sanicro36Mo	1150°C 5 min vesi sammutus, 900°C 20 min hidas jäähtytys
Sanicro65	(1130°C 60 min (pursotus) ilma jäähtytys), 900°C 20 min hidas jäähtytys
4C54	1060°C 20 min ilma jäähtytys, 900°C 20 min hidas jäähtytys
HR11N	-

Materiaaleista tehtiin 15 x 15 x 2 mm näytteitä, joihin porattiin reikä ($\varnothing$ 1 mm) ripustusta varten. Näytteet hiottiin P1200, jonka jälkeen ne pestiin ultraäänessä etanolilla puhtaaksi. Näytteet asetettiin alumiinioksidiupokkasiin, joihin oltiin sahattu pitkittäisiä uria kaasuvirtauksen parantamiseksi. Näytteiden asettelu on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Näytteiden asettelu näytteen pitimiin ja alusupokkaalle.



Kuva 2. Altistuskoejärjestelyt.

Kokeet suoritettiin altistusuunilla, jolla on kolme kaasunsyöttöä ja kontrolloitu kaasun kosteus sekä tehokas kaasujen puhdistusjärjestelmä. Uunin peruseräaattat on esitetty kuvassa 2. Näytteet työnnettiin lämpimään uuniin noin 1 cm/min nopeudella. Alun mittauksissa (SOTU 1-5, taulukko 3), jossa oli mukana kaksi laivaa, työnnettiin molemmat alusupokkaat yhtä aikaa uuniin.

Altistuskaasut koostuivat 5 % ($\pm 0,1\%$) häkää, sekä vaihtelevasta määrästä rikkivetyä (500 ppm – 5000 ppm, ± 5 ppm) ja typpeä (loput), osassa kokeista oli myös 15 % ($\pm 2\%$) vesihöyryä mukana. Rikkivety ja häkä kaasut olivat esiseostettuja typpeen, vesihöyry tuotiin uuniin kostuttamalla typpi. Koematriisia muutettiin ja kasvatettiin useaan kertaan projektin aikana, saatujen tulosten perusteella ja johtoryhmän suostumuksella. Taulukossa 3 on esitetty toteutunut koematriisi, josta nähdään että kokeita suoritettiin yhteensä 15 kpl taulukkoon on myös merkitty kokeet, jossa hiiliteräs oli mukana referenssinä.

Taulukko 3. Kokeiden altistusolosuhteet.

Koenimi	T (°C)	Aika (h)	H ₂ S (ppm)	CO (%)	H ₂ O (%)
SOTU 1a	440	144	500	5	15
SOTU 1b	440	288	500	5	15
SOTU 2a	440	144	1000	5	15
SOTU 2b	440	288	1000	5	15
SOTU 3a	400	144	500	5	15
SOTU 3b	400	288	500	5	15
SOTU 5a	400	288	1000	5	15
SOTU 5b	400	432	1000	5	15
SOTU 6*	440	288	2500	5	0
SOTU 7*	440	288	2500	5	15
SOTU 8	440	288	5000	5	15
SOTU 9*	440	288	5000	5	0
SOTU 10*	440	288	1000	5	0
SOTU 11*	440	288	500	5	0

* hiiliteräs mukana kokeessa

Altistuskokeiden jälkeen näytteet kuvattiin alustallaan, ja punnittiin (Mettler balance AT261, virhe ± 0.015 mg) sekä upokkaissaan että ilman niitä. Jos näytteessä oli hilseilevää kerrosta se poistettiin varovasti harjaten, jonka jälkeen näyte punnittiin uudelleen. Painonmuutokset, jotka tullaan esittämään myöhemmin, kuvaavat näytteen kokonaispainonmuutosta eli sisältävät näytteen lisäksi myös hilseen painon. Osissa materiaaleista puhdistetun näytteen painonmuutos oli negatiivinen, tällöin hilseily näkyy kuvaajassa suurempana kuin kokonaispainon muutos.

Punnituksen jälkeen näytteistä tehtiin poikkileikkaushieet, joita tutkittiin optisella - ja elektronimikroskoopilla (OM, SEM). SEM:n sisältämää semikvantitatiivista EDS analysointia käytettiin analysoimaan muodostuneiden pintakerrosten kemiallista koostumusta. EDS-

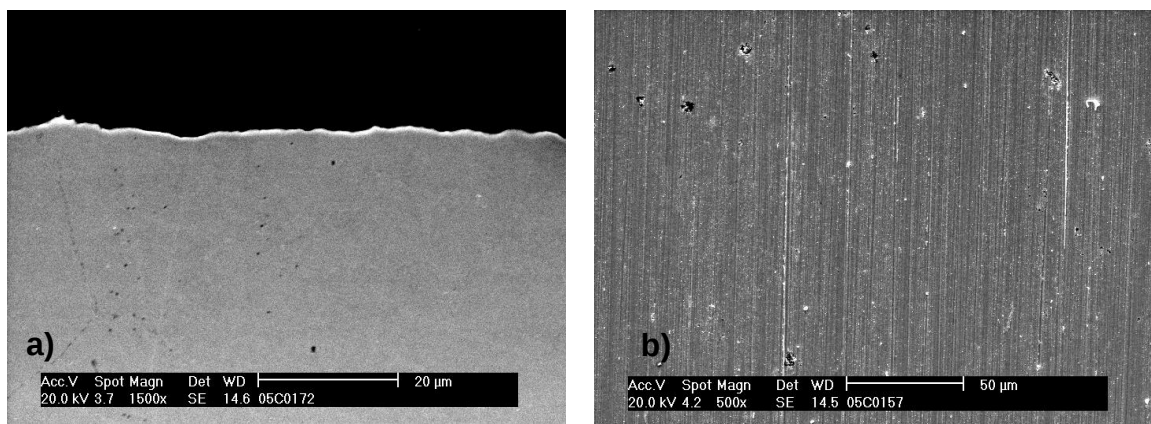
analysaattorilla on heikkous ettei se pysty erottamaan toisistaan kaikkien alkuaineiden piikkejä, kuten esimerkiksi molybdeenin L-piikkiä ja rikin K-piikkiä.

3 Tulokset

Koemateriaaleissa ei ollut selkeää mitattavaa painonmuutosta, edes 5000 ppm H_2S pitoisuuksilla, kun altistuskokeissa oli mukana vesihöyryä (15%). Ainoa materiaali hiiliteräksen lisäksi, jossa oli nähtävissä pientä painonmuutosta 5000 ppm H_2S -pitoisuuksilla, oli Sanicro 38.

Vesihöyryn läsnä ollessa näytteissä ei havaittu silmämääräisesti muuta kuin pientä materiaalien värjäytymistä, joka poikkileikkauksessa ilmeni alle $1\mu m$ paksuisena kalvona. Kuvassa 3a on esimerkkinä seoksen Sanicro 38 poikkileikkaus kokeen H_2S 1000 ppm, CO 5%, H_2O 15%, $T=440^\circ C$, $t=288h$ jälkeen, muut poikkileikkaukset noudattivat samaa kaavaa. Muiden materiaalien pinnoissa oli havaittavissa paikoitellen pientä pinnan epätasaisuutta, mutta sitä ei voi sanoa merkittäväksi. Pinnoilla oli havaittavissa materiaalista riippuen hieman rikin ja hapen muodostamia yhdistekeskittymiä (Kuva 3b, valkoiset laikut). Osassa materiaaleja oli havaittavissa vain rikin muodostamia keskittymiä pinnalla, mutta keskittymät eivät olleet suuria ja niiden määrä pinnalla oli pieni. Referenssinäytteenä olleessa hiiliteräksessä oli huomattavissa selkeää sulfidoitumista myös vesihöyryn kanssa, osa muodostuneista kerroksista oli hilseillyt pois.

Kokeissa ilman vesihöyryä selvä painonmuutos oli havaittavissa kaikilla näytteillä. Näissä kokeissa oli materiaaleissa Sanicro 38, Sanicro 36Mo, 304L ja HR11N huomattavissa kerrostuman hilseilyä. Referenssinäytteenä ollut hiiliteräs oli hilseillyt erittäin paljon. Myös sen painonmuutos oli merkittävästi suurempi kuin varsinaisilla testimateriaaleilla.



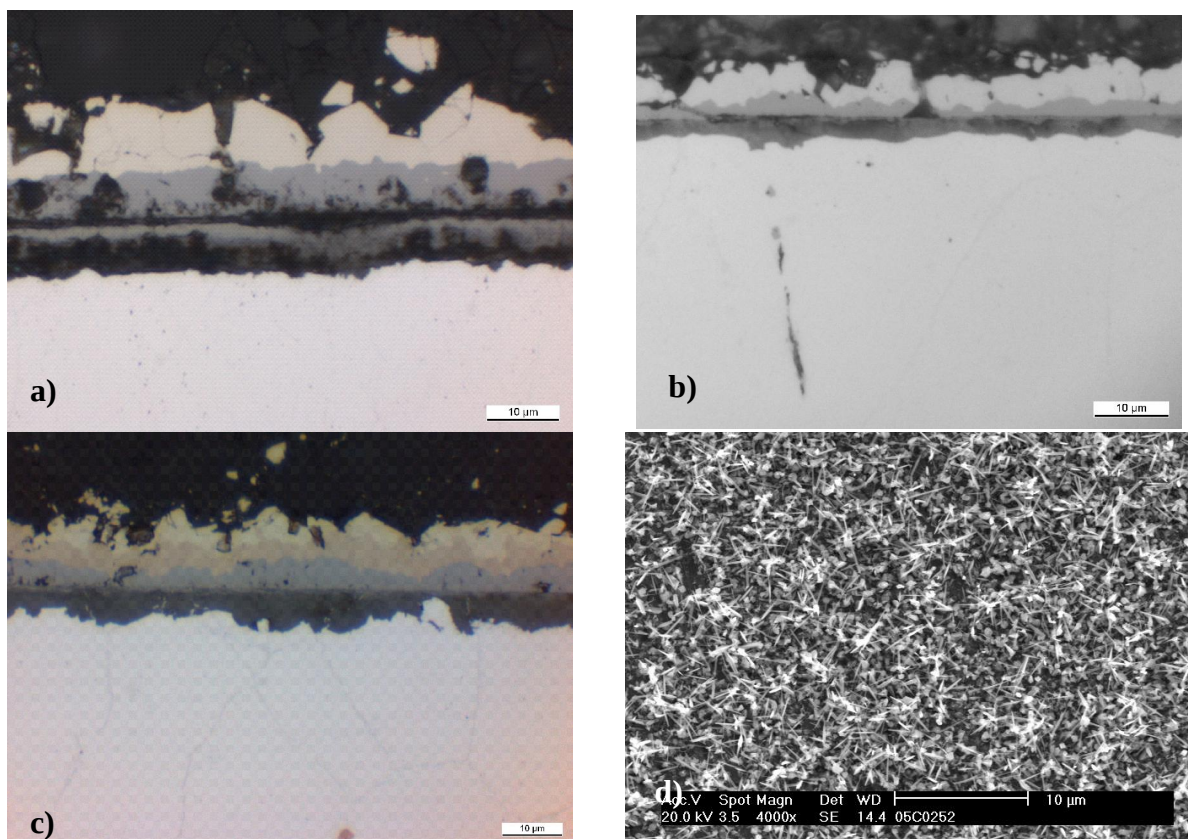
Kuva 3. Sanicro 38:n a) poikkileikkaus ja b) pinta altistuskokeen H_2S 1000 ppm, CO 5%, H_2O 15%, $T=440^\circ C$, $t=288h$ jälkeen.

3.1 Nikkeliseokset Sanicro 65 ja Sanicro 65X-1

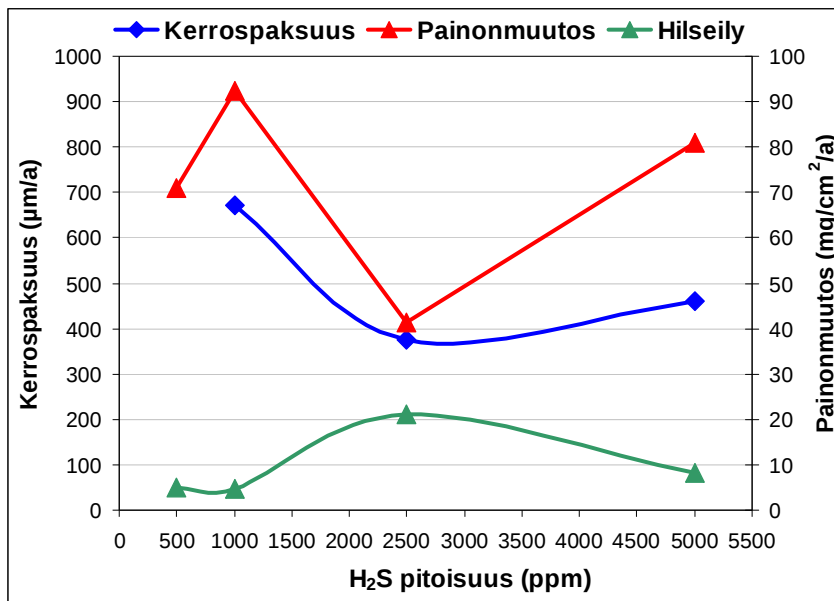
Materiaalissa Sanicro 65 [UNS N06625 mod.] oli huomattavissa selvää kerrostuman muodostumista kokeissa ilman vesihöyryä kaikilla rikkivetypitoisuuksilla. Kerrostuma on hyvin samanlainen kasvavasta rikkivetypitoisuudesta huolimatta (Kuva 4). Jokaisessa tapauksessa on nähtävissä että kerrostuma on kasvanut pinnalta pois päin, mutta myös pientä pinnalta materi-

aaliin päin olevaa kerrostuman kasvua oli huomattavissa. Etenkin tämä on nähtävissä 5000 ppm H_2S -kokeen jälkeen. Kuvista näkyy, että 2500 ppm kokeen oksidikerros (Kuva 4b) on jonkin verran ohuempi kuin muut, tämä johtunee siitä että materiaali vaihtui testien välillä Sanicro 65:tä Sanicro 65X-1:een, joka sisälsi mm. enemmän molybdeenä. Kerrostumat näyttävät muuten olevan samanlaisia. Hilseilyä oli havaittavissa enemmän Sanicro 65:ssä kuin Sanicro 65X-1:ssä, hilseilyn määrä voi myös omalta osaltaan hieman selittää notkahdusta käyrissä 2500 ppm:n kokeessa (kuva 5). Kerrostuman poikkileikkausta (kuva 6) analysoitaessa huomataan kolmen eri kerroksen muodostuneen pinnalle.

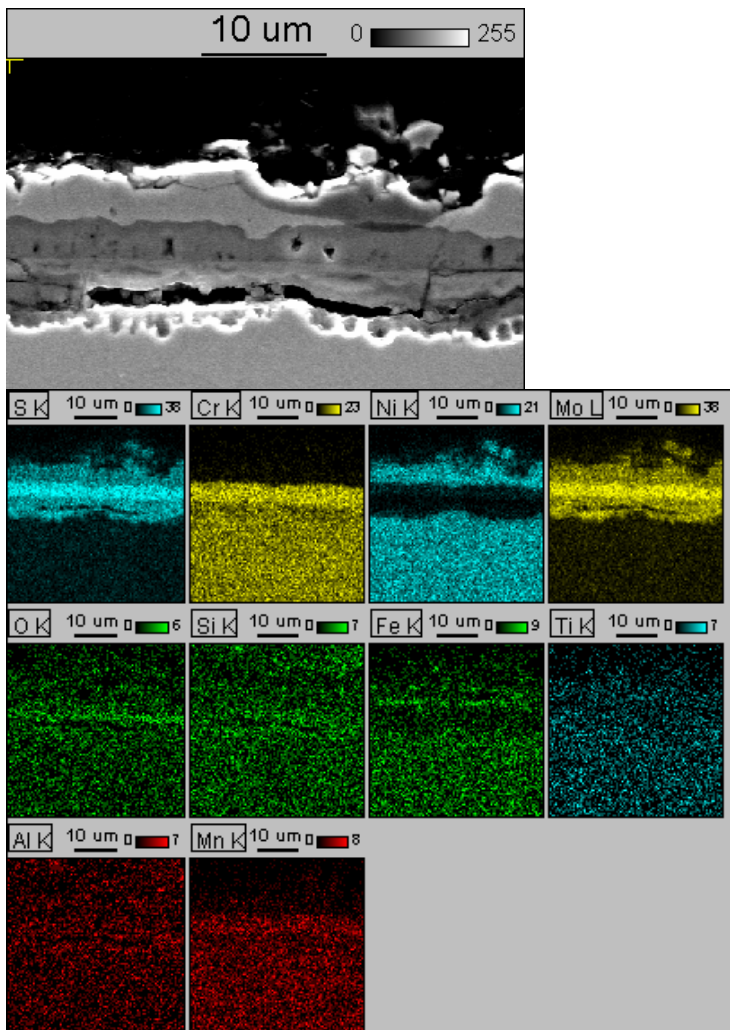
Vesihöyryn läsnä ollessa materiaalissa ei ollut havaittavissa mitään merkittäviä muutoksia. Kuvassa 4d nähdään Sanicro 65:n pinta kokeen jälkeen. Erittäin ohut (max 1 μm) pintakerros sisältää EDS-analyysin mukaan muutamia prosentteja happea, muttei juuri ollenkaan rikkiä.



Kuva 4. Sanicro 65:n ja Sanicro 65X-1:n poikkileikkaukset a) H_2S 1000 ppm , b) 2500 ppm ja c) 5000 ppm (kaikissa 0% H_2O , 5% CO , 288h ja 440°C) ja d) SEM-kuva näytteen pinnalta H_2S 1000 ppm, 15% H_2O , 5% CO , 144h ja 440°C kokeiden jälkeen.



Kuva 5. Altistuskokeissa ilmennyt kerrospaksuus, painonmuutos ja hilseily rikkipitoisuuden suhteen, materiaalilla Sanicro 65 ilman vesihöyryä tehdyssä kokeissa.

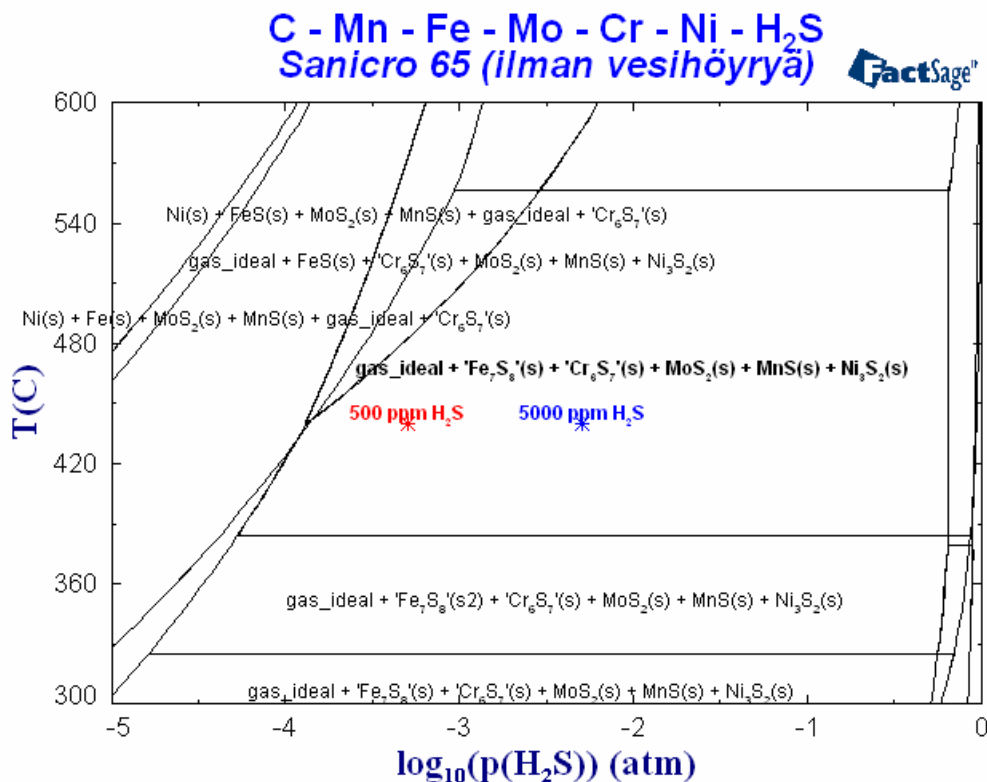


Kuva 6. Seoksen Sanicro 65 pinnalle altistuskokeen 440°C, 288h, 2500ppm H₂S, 5% CO, 0 % H₂O aikana muodostuneen kerrostuman alkuainekartta.

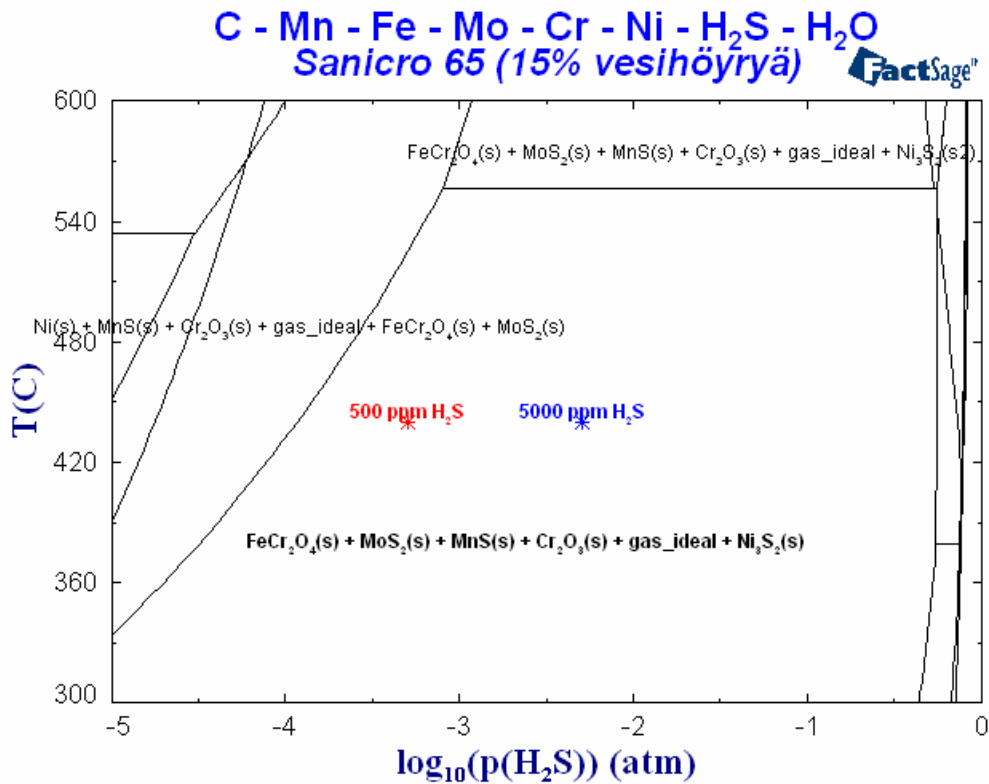
Kuvissa 7 ja 8 on esitetty termodynaamisia laskelmia (FactSage) Sanicro 65:n syntyneistä kerrostumista rikkivedyn ja lämpötilan funktiona. Kuvan 7 tasapainopiiirroksessa ei ole vesihöyryä mukana. Laskelmien tulokset vastaavat tyydyttävästi poikkileikkausanalyysin tuloksia (kuva 6). Laskelmien ja analyysin perusteella voidaan sanoa, että metallia lähinnä oleva kerros koostuu Cr_6S_7 ja pienistä määristä Fe_7S_8 ja uloin kerros Ni_3S_2 :sta.

Kuvan 8 tasapainopiiirroksessa on vesihöyry (15%) mukana, tästä ja materiaalin käyttäytymisestä altistuskokeissa pystytään päättämään, että vesihöyryn ollessa mukana kaasuympäristössä muodostuu pinnalle ensin suojaava spinellirakenteinen oksidi (FeCr_2O_4) kaikilla testatuilla rikkivetypitoisuuksilla. Tämä kerros ainakin hidastaa sulfidoitumista. Pintakerroksen EDS-analyysi tukee laskentaa.

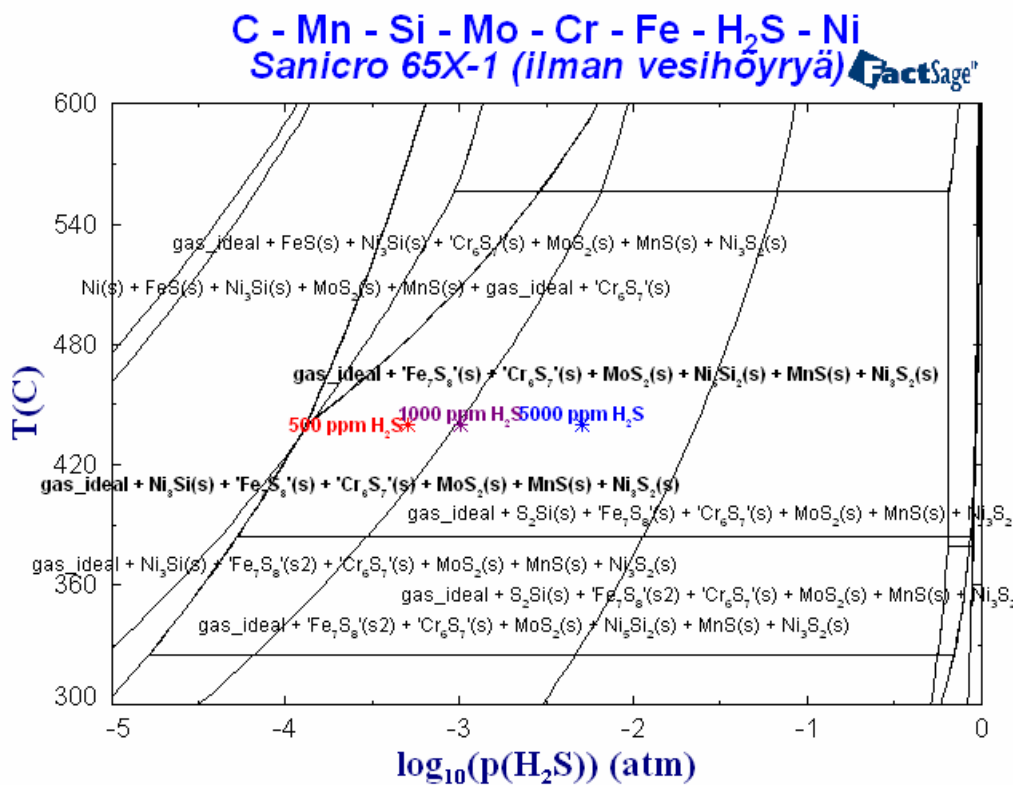
Laskennassa merkittäviä eroja Sanicro 65:n ja Sanicro 65X-1:n välille tuli vain pienillä rikkivety pitoisuuksilla, jolloin ilman vesihöyryä (Kuva 9) ensimmäisenä pinnalle muodostuu nikkelin ja piin yhdiste ja sitten vasta Fe_7S_8 . Pii saattaa olla syy miksi oksidikerros ei hilseile yhtä paljon Sanicro 65x-1:llä kuin Sanicro 65:llä. Vesihöyryn läsnä ollessa (Kuva 10) pii reagoi mangaanioksidin kanssa pienillä pitoisuuksilla.



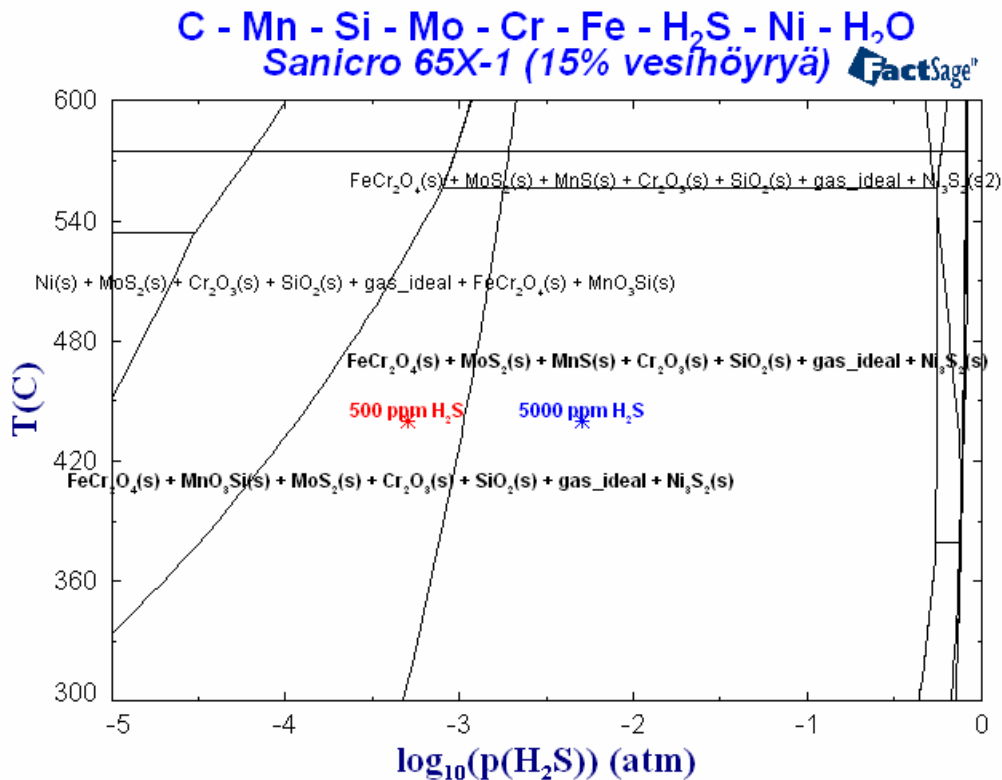
Kuva 7. Termodynaaminen tasapainopiiirros seokselle Sanicro 65 käyttäytymisestä rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun vesihöyry ei ole läsnä.



Kuva 8. Termodynaaminen tasapainopiirros seokselle Sanicro 65 rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun atmosfäärissä on 15% vesihöyryä. .



Kuva 9. Termodynaaminen tasapainopiirros seokselle Sanicro 65X-1 rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun vesihöyry ei ole läsnä.

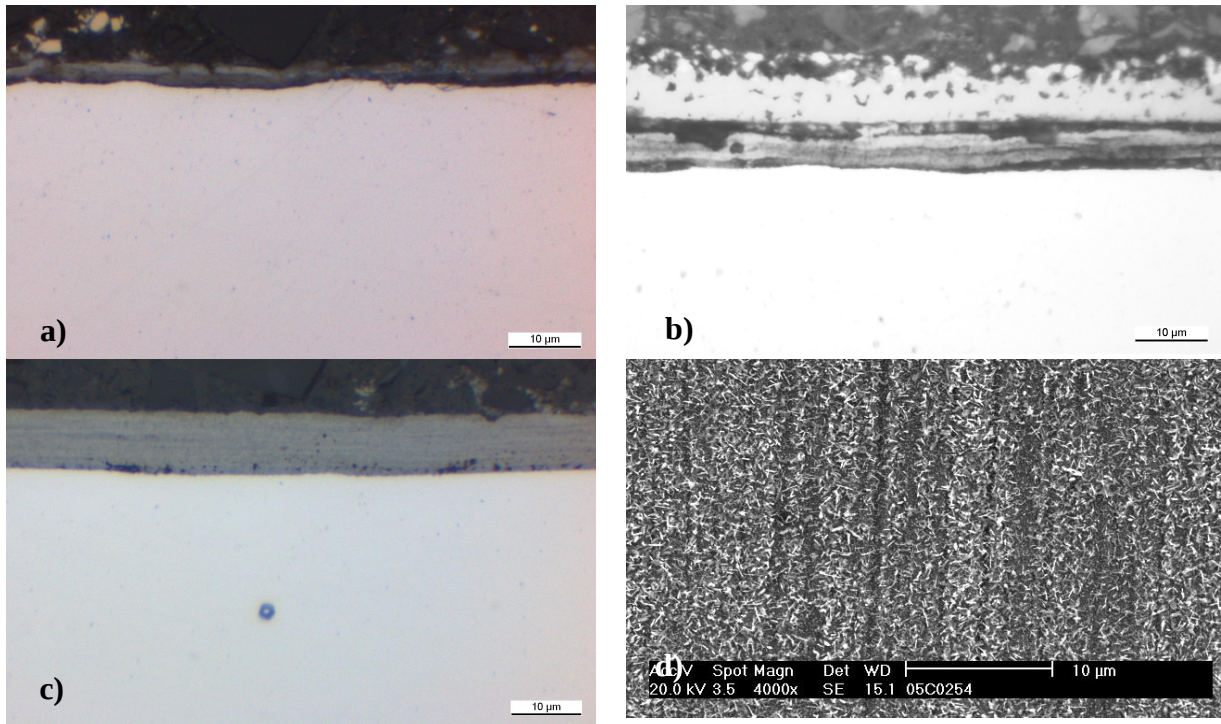


Kuva 10. Termodynaaminen tasapainopiirros Sanicro 65X-1:stä rikkivedyn ja lämpötilan funktiona (mukana 15% vesihöyryä).

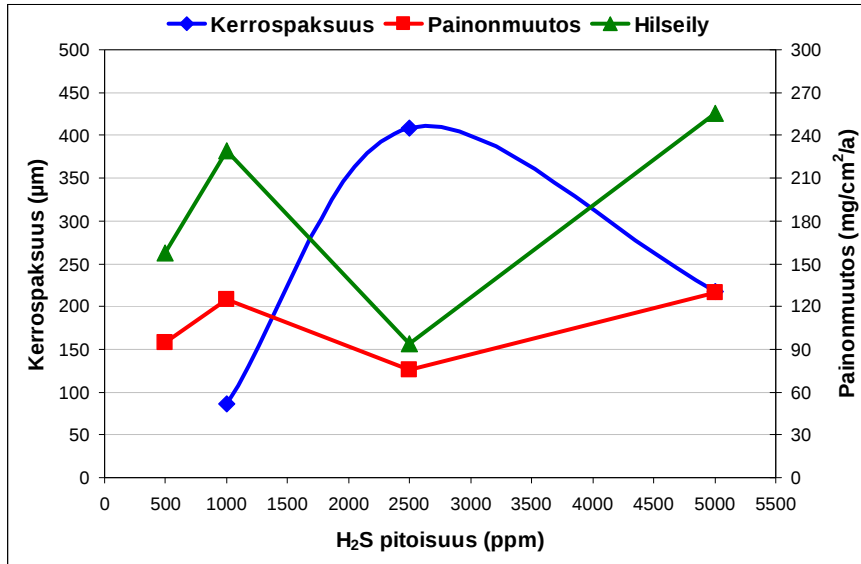
3.2 Austeniittinen metalliseos HR11N

Materiaalissa HR11N huomattiin runsasta hilseilyä, kun vesihöyry ei ollut läsnä. Näissä ko-keissa oli huomattavissa myös tiiviin kerrostuman muodostumista (kuva 11) aivan metallin pinnalle. Tiiviin kerrostuman päälle oli muodostunut huokoisempi kerros (kuva 11b), joka useista kohdista oli hilseillyt pois (kuva 12). Huokoinen kerrostuma oli pääosin kasvanut met-
tallinpinnalta ulospäin. Epätasainen hilseily selittää osin kerrospaksuuksien epätasaisuutta eri rikkivety-pitoisuuksilla (kuva 12). Kerrostuman poikkileikkausanalyysin (kuva 13) avulla nähdään, että kerrostumassa on kolme eri yhdistettä sisältävää kerrosta, vaikka silmälemä-
äisesti kerroksia näyttäisi olevan vain kaksi.

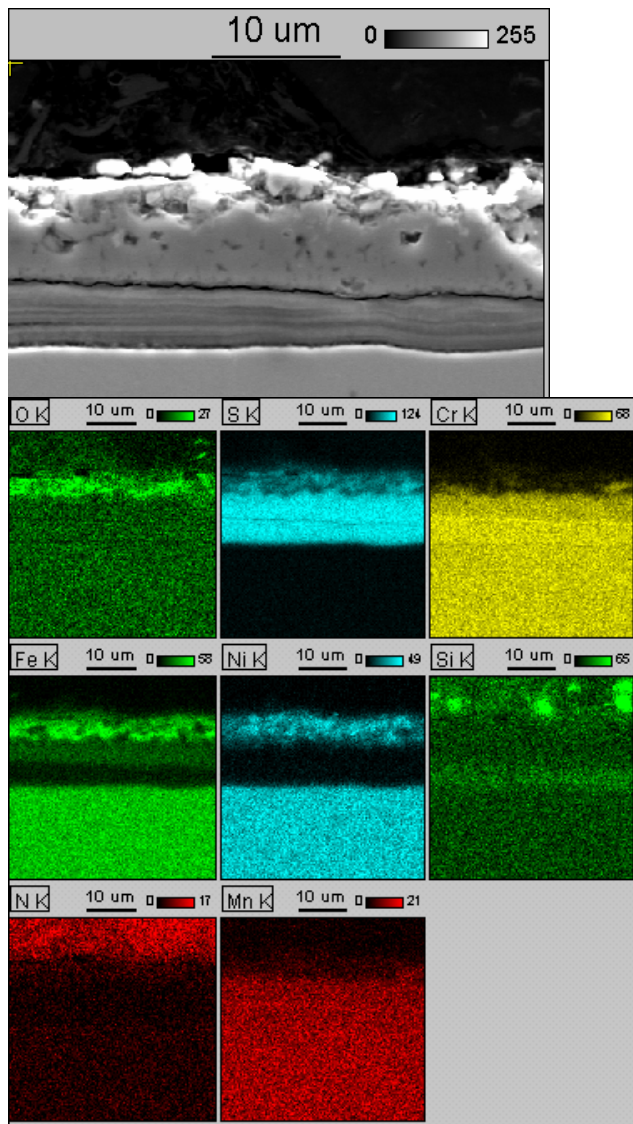
Vesihöyryn läsnä ollessa materiaalissa ei havaita mitään merkittäviä muutoksia. Kuvassa 11d nähdään HR11N:n pinta kokeen jälkeen. Tämä erittäin ohut pintakerros sisältää EDS-
analyysin mukaan muutamia prosentteja hapetta muttei juuri ollenkaan rikkiä.



Kuva 11. HR11N:n poikkileikkaukset altistuskokeiden jälkeen, joiden H₂S pitoisuus oli a) 1000 ppm, b) 2500 ppm, c) 5000 ppm (H₂O 0%, 5% CO, 288h ja 440°C) ja d) SEM kuva näytteen pinnasta H₂S 1000 ppm, 15% H₂O, 5% CO, 144h ja 440°C kokeen jälkeen.



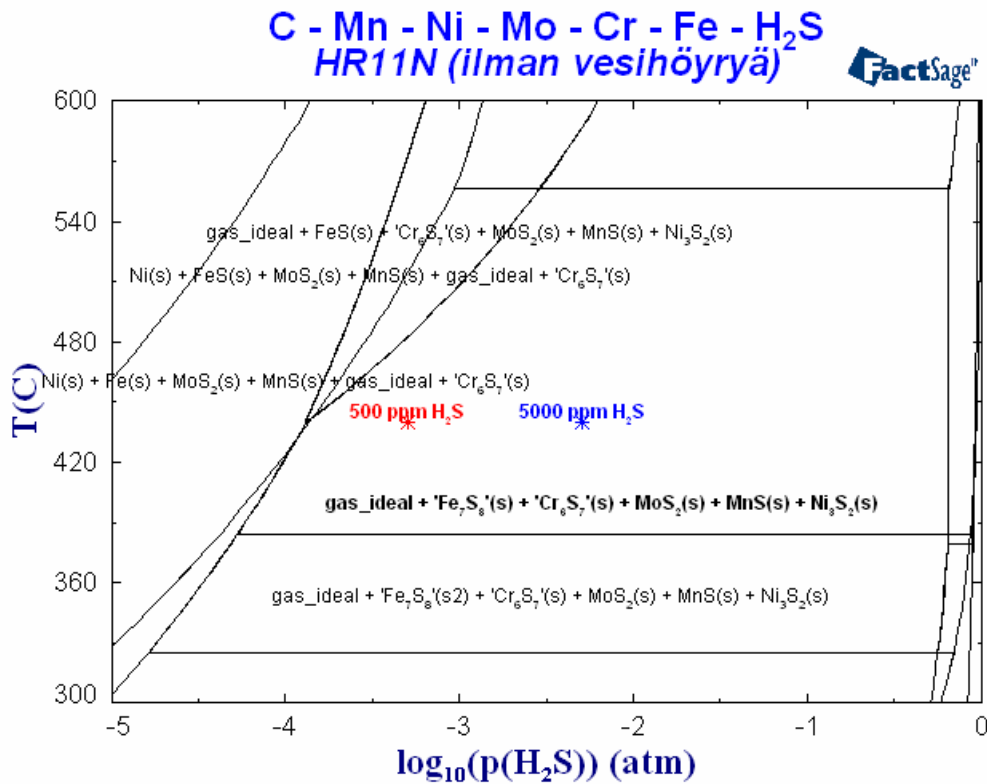
Kuva 12. Altistuskokeissa ilmennyt kerrospaksuus, painonmuutos ja hilseily rikkipitoisuuden suhteen, materiaalilla HR11N ilman vesihöyryä tehdyissä kokeissa.



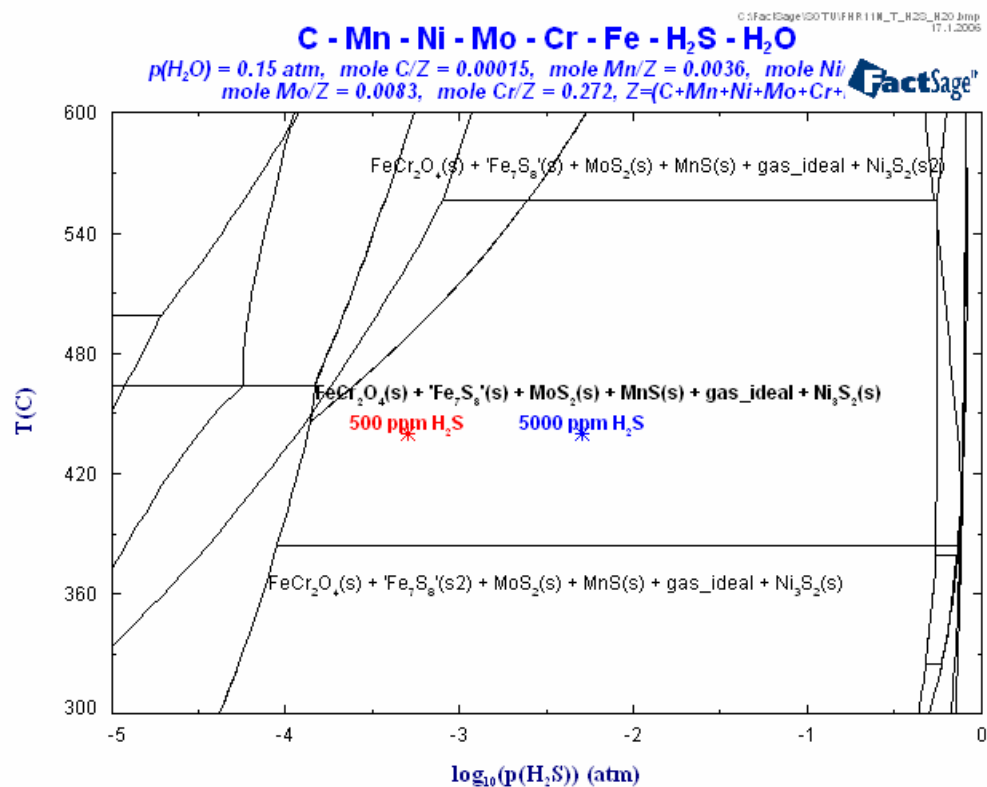
Kuva 13. Seokselle HR11N altistuskokeen 440°C, 288h, 2500ppm H₂S, 5% CO aikana muodostuneen kerrostuman alkuainekartta.

Kuvissa 14 ja 15 on esitetty termodynaamisia laskelmia HR11N:n syntyneistä kerroksista rikkivedyn ja lämpötilan funktiona. Kuvan 14 tasapainopiiirroksessa ei ole vesihöyryä mukana, laskenta vastaa tyydyttävästi poikkileikkausanalyysin tuloksia (kuva 13). Laskennan ja analyysien tuloksista huomataan että metallia lähinnä oleva kerros koostuu Fe₇S₈:sta ja Cr₆S₇ ja uloin kerros Ni₃S₂:sta. Laskennassa ei ole otettu huomioon piitä, jota näyttäisi EDS-analyysin mukaan olevan aivan kerrostuman metallin puoleisessa osassa.

Kuvan 15 tasapainopiiirroksessa on vesihöyry (15%) mukana. Tästä ja materiaalin käyttäytymisestä altistuskokeissa pystytään päättämään että vesihöyryn ollessa mukana kaasuympäristössä muodostuu pinnalle ensin suojaava spinellirakenteinen oksidi (FeCr₂O₄) kaikilla testatuilla rikkivetypitoisuuksilla. Tämä kerros ainakin hidastaa sulfidoitumista. Pinnan EDS-analyysi tukee laskennan tulosta.



Kuva 14. Termodynaaminen tasapainopiirros seokselle HR11N rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun vesihöyry ei ole läsnä.

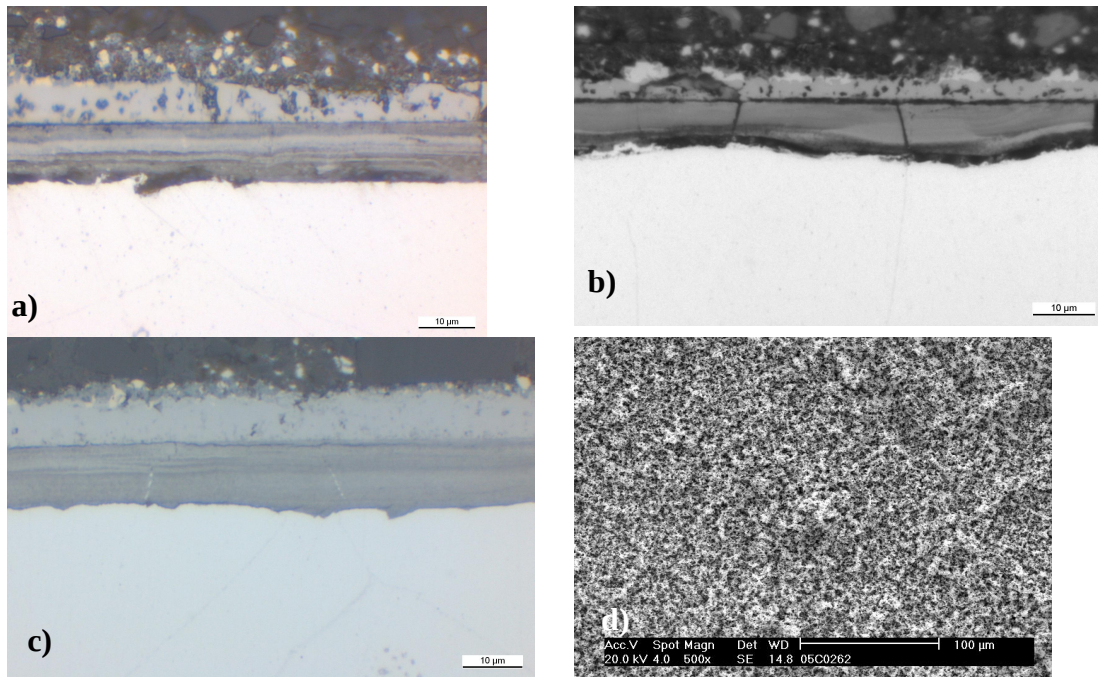


Kuva 15. Termodynaaminen tasapainopiirros seokselle HR11N rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun atmosfäärissä on 15% vesihöyryä.

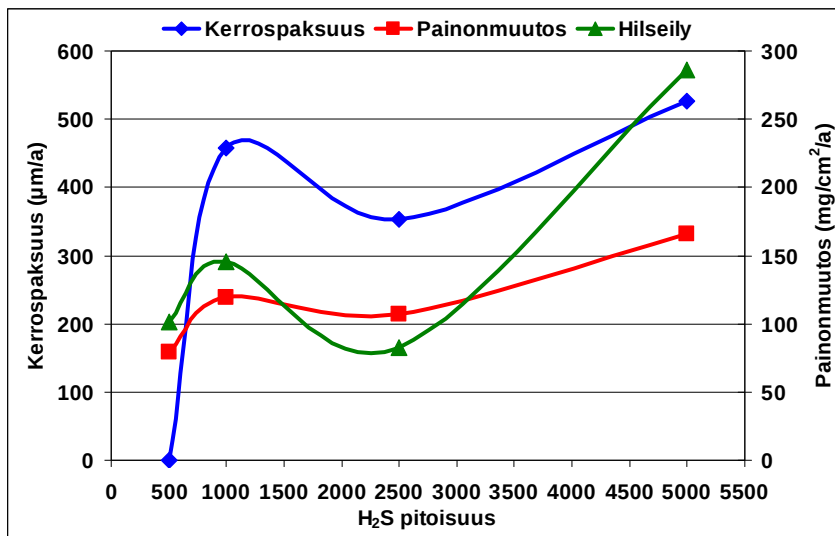
3.3 Austeniittinen metalliseos Sanicro 38

Materiaalissa Sanicro 38 oli huomattavissa selkeää painonmuutosta, kerrostuman kasvua sekä hilseilyä ilman vesihöyryä tehdyissä kokeissa (kuva 17). Kerrostumat ovat kasvaneet sekä metallin pinnasta ulos että sisälle päin, kuten poikkileikkauksista (kuva 16) voi huomata. Sisäänpäin kasvaneet kerrostumat näyttävät muodostuneet tasaisina lamellimaisina kerroksina, ja uloin kerros (metallin pinnalta pois päin kasvanut) selvästi epätasaisemmin ja huokoisempana. Kerrostuman poikkileikkausanalyysistä (kuva 18) nähdään kerrostuman koostuvan useasta kerroksesta eri rikkiyhdisteistä.

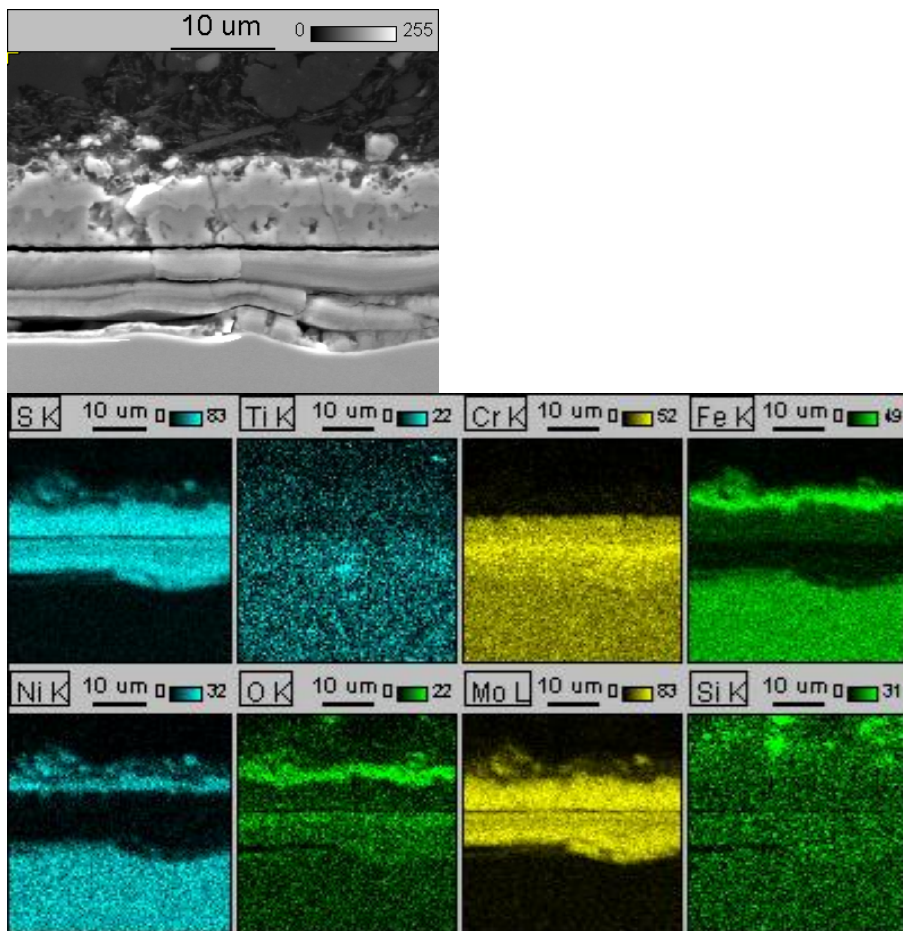
Vesihöyryn läsnä ollessa materiaalissa ei havaita mitään merkittäviä muutoksia. Kuvassa 16d nähdään teräksen Sanicro 38 pinta kokeen jälkeen. Tämä erittäin ohut pintakerros sisältää EDS-analyysin mukaan muutamia prosentteja hapetta mutta ei ollenkaan rikkiä.



Kuva 16. Seoksen Sanicro 38 poikkileikkaukset altistuskokeiden jälkeen, joiden H_2S pitoisuus oli a) 1000 ppm, b) 2500 ppm, c) 5000 ppm (H_2O 0%, 5% CO , 288h ja 440°C) ja d) SEM kuvan pinnasta H_2S 1000 ppm, 15% H_2O , 5% CO , 144h ja 440°C kokeen jälkeen.



Kuva 17. Altistuskokeissa ilmennyt kerrospaksuus, painonmuutos ja hilseily rikki- ja vesihöyryä tehdyissä kokeissa.

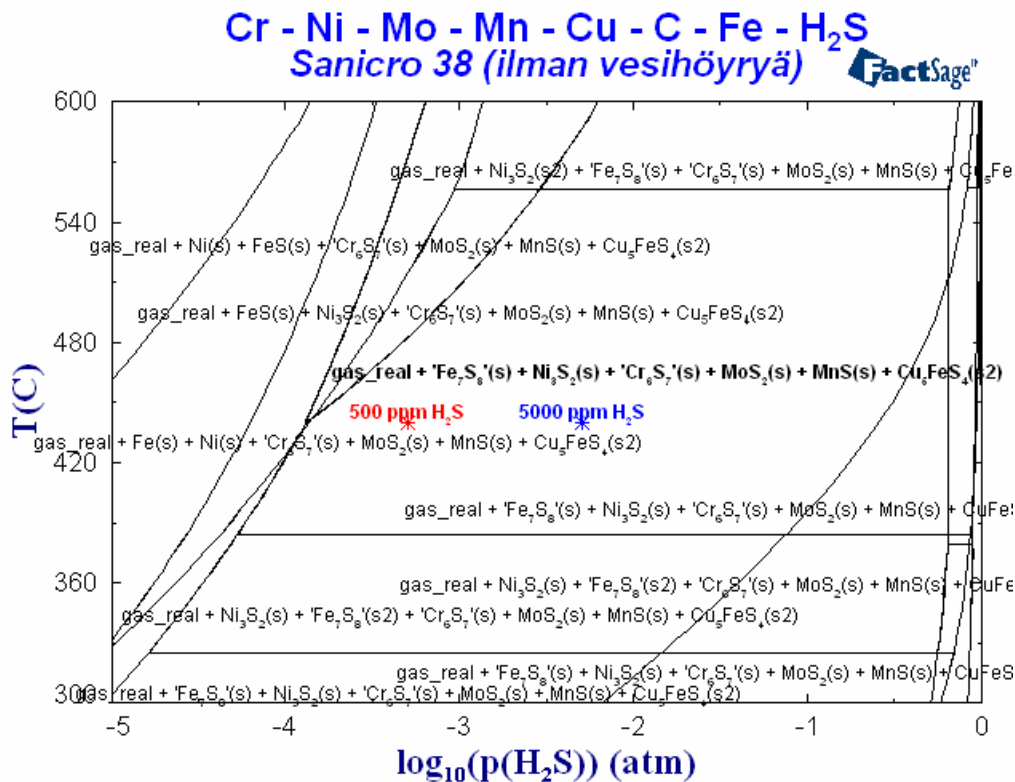


Kuva 18. Seoksen Sanicro 38 altistuskokeen 440°C, 288h, 2500ppm H₂S, 5% CO aikana muodostuneen oksidikerroksen alkuainekartta.

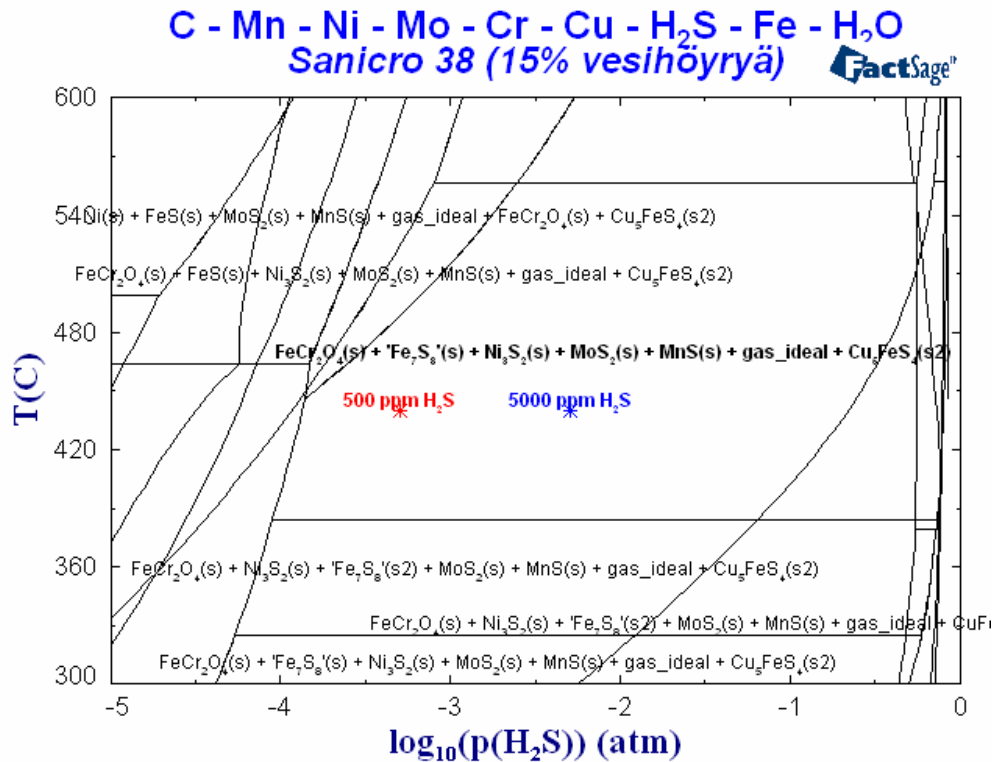
Kuvissa 19 ja 20 on esitetty termodynaamisia laskelmia (FactSage) Sanicro 38:n syntyneistä kerroksista rikkivedyn ja lämpötilan funktiona. Kuvan 19 tasapainopiirroksessa ei ole vesihöyryä mukana, jolloin näemme mitä kerrostumia on syntynyt. Verrattaessa laskennan ja poikkileikkausanalyysin tuloksia huomataan, että seoksen Sanicro 38 kohdalla ne eivät vastaa

totuutta niin hyvin kuin muilla materiaaleilla. Tuloksista voidaan kuitenkin päätellä että metallia lähin oleva kerros sisältää kromin, molybdeenin ja rikin yhdisteitä, kun uloimmissa kerroksissa on nikkelin, raudan ja rikin yhdisteitä.

Kuvan 20 tasapainopiirroksessa on vesihöyry (15%) mukana. Tästä ja materiaalin käyttäytymisestä altistuskokeissa pystytään päättelemään, että vesihöyryn ollessa mukana kaasuympäristössä muodostuu pinnalle ensin suojaava spinellirakenteinen oksidi (FeCr_2O_4) kaikilla testatuilla rikkivetypitoisuuksilla. Tämä kerros ainakin hidastaa sulfidoitumista. Pinnan EDS-analyysi tukee laskennan tulosta.



Kuva 19. Termodynaaminen tasapainopiirros seokselle Sanicro 38 rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun vesihöyryä ei ole läsnä.

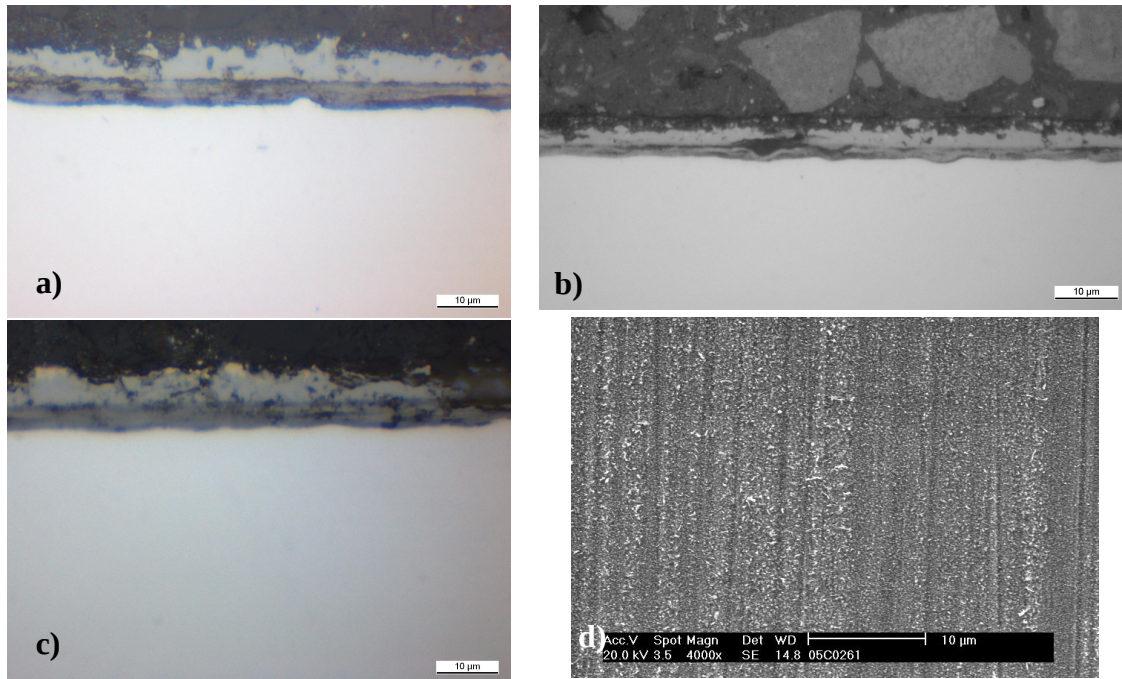


Kuva 20. Termodynaaminen tasapainopiirros seokselle Sanicro 38 rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun atmosfäärissä on 15% vesihöyryä.

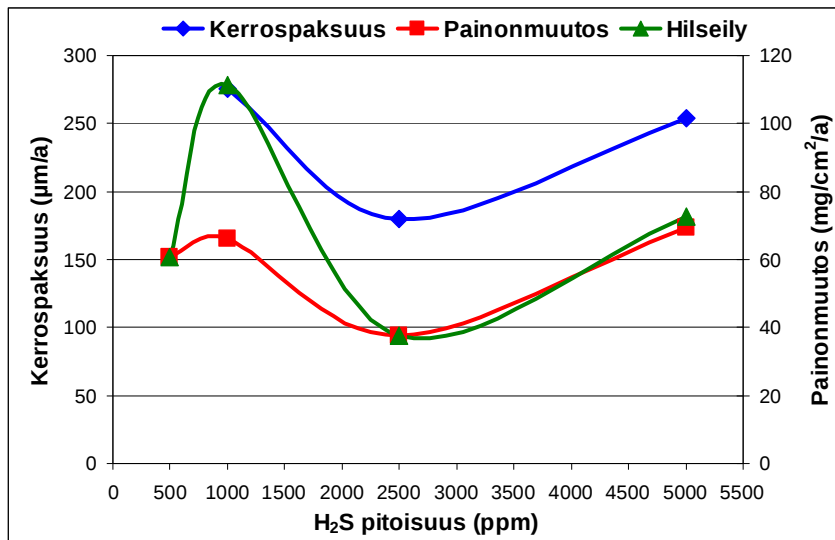
3.4 Austeniittinen metalliseos Sanicro 36Mo

Ilman vesihöyryä tehdyissä kokeissa materiaaliin Sanicro 36Mo muodostuneet kerrostumat olivat suhteellisen ohuita (kuva 21 a-c). Ohuista kerrostumista huolimatta pinnoilla havaittiin hilseilyä (kuva 22) mikä indikoi, että pinnalla on ollut myös huokoisia kerroksia. Kuvasta huomataan myös, että jostain syystä 2500 ppm rikkivetytitoisuudessa on notkahdus kaikissa käyrissä. Kuvassa 22 on esitetty kokeen 440°C, 288h, 2500ppm H₂S, 5% CO, 0 % H₂O aikana muodostuneen kerrostuman koostumus, josta huomataan pinnalla olevan hilseilystä huolimatta useita eri korroosiotuotekerroksia.

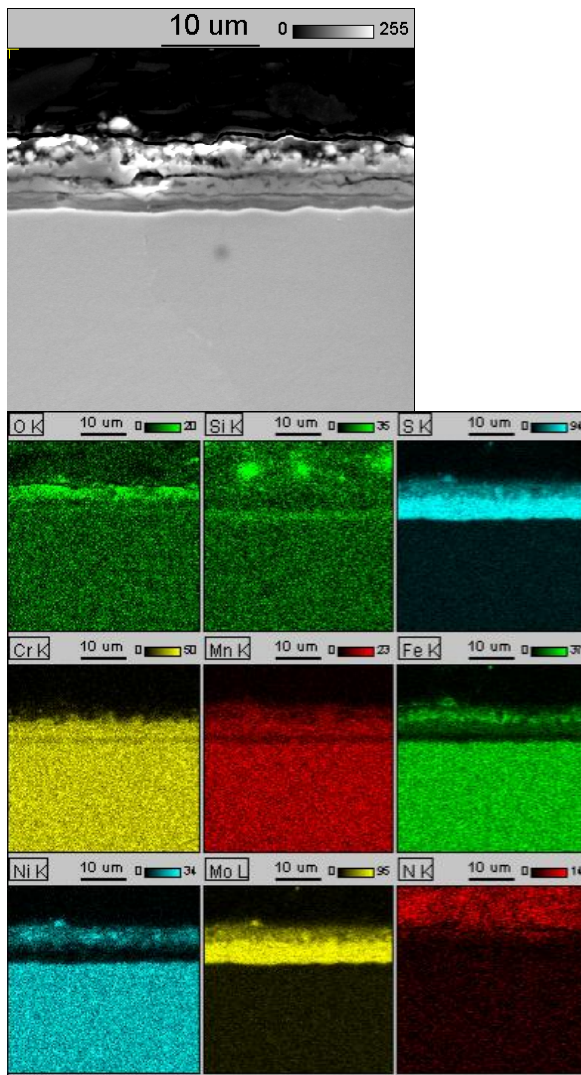
Vesihöyryn läsnä ollessa materiaalissa ei havaita mitään merkittäviä muutoksia. Kuvassa 21d nähdään seoksen Sanicro 36Mo pinta kokeen jälkeen. Tämä erittäin ohut pintakerros sisältää EDS-analyysin mukaan muutamia prosentteja happea muttei ollenkaan rikkiä.



Kuva 21. Sanicro36Mo:n poikkileikkaukset altistuskokeiden jälkeen, joiden H₂S pitoisuus oli a) 1000 ppm, b) 2500 ppm, c) 5000 ppm (H₂O 0%, 5% CO, 288h ja 440°C) ja d) SEM kuva pinnasta H₂S 1000 ppm, 15% H₂O, 5% CO, 144h ja 440°C kokeen jälkeen.



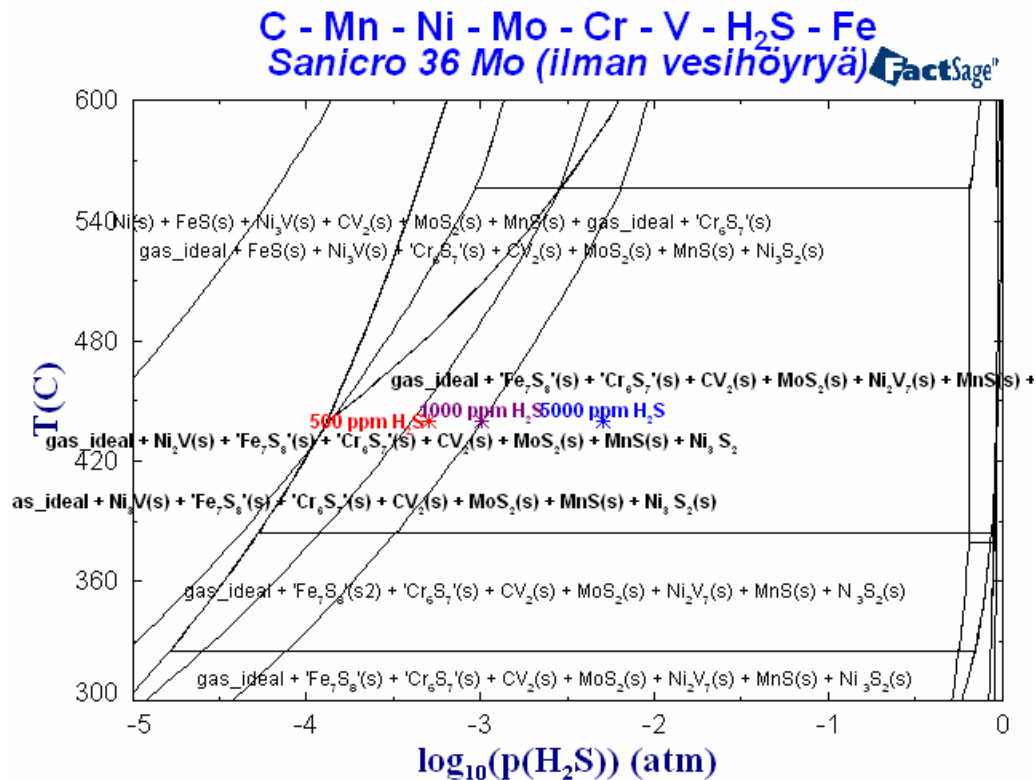
Kuva 22. Altistuskokeissa ilmennyt kerrospaksuus, painonmuutos ja hilseily rikkipitoisuuden suhteen, materiaalilla Sanicro 36Mo ilman vesihöyryä tehdyissä kokeissa.



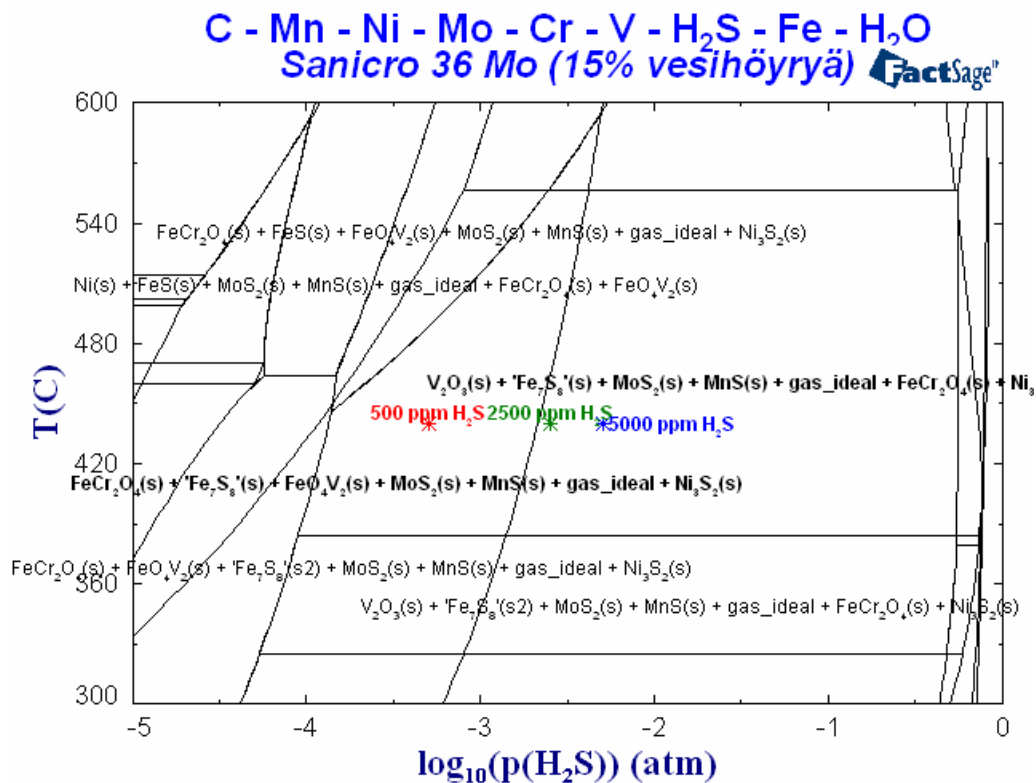
Kuva 23. Seokseen Sanicro36Mo altistuskokeen 440°C, 288h, 2500ppm H₂S, 5% CO aikana muodostuneen kerrostuman alkuainekartta.

Kuvissa 24 ja 25 on esitetty termodynaamisia laskelmia (FactSage) Sanicro 36 Mo:n syntyneistä kerroksista rikkivedyn ja lämpötilan funktiona. Kuvan 24 tasapainopiiroksessa ei ole vesihöyryä mukana, jolloin näemme mitä kerrostumia on syntynyt. Verrattaessa laskennan ja poikkileikkausanalyysin tuloksia huomataan, että tässä kohden on laskennassa luultavasti hieman epätarkkuutta. Näistä voidaan kuitenkin päätellä, että metallia lähin oleva kerros sisältää kromin, molybdeenin ja rikin yhdisteitä, kun uloimmissa kerroksissa on nikkelin, raudan ja rikin yhdisteitä.

Kuvan 30 tasapainopiiroksessa on vesihöyry (15%) mukana. Tästä ja materiaalin käyttäytymisestä altistuskokeissa pystytään päättämään, että vesihöyryn ollessa mukana kaasuympäristössä muodostuu pinnalle ensin suojaava spinellirakenteinen oksidi (FeCr₂O₄). Pienemmillä testatuilla rikkivetytitoisuuksilla (500 ppm ja 1000 ppm) tämä kerros ainakin hidastaa sulfidoitumista. Suuremmilla rikkivetytitoisuuksilla pinnalle muodostuu laskennan mukaan vanadiinioksidia, joka painomuutosten mukaan myös hidastaa sulfidoitumista. Pinnan EDS-analyysissä (1000 ppm H₂S, 440°C, 15% H₂O) ei ollut havaittavissa vanadiinia, joten koska laskenta ei ollut tarkka ilman vesihöyryä voidaan olettaa, ettei se ole välttämättä luotettava vesihöyryn kanssakaan.



Kuva 24. Termodynaaminen tasapainopiirros seokselle Sanicro 36Mo rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun vesihöyry ei ole läsnä.

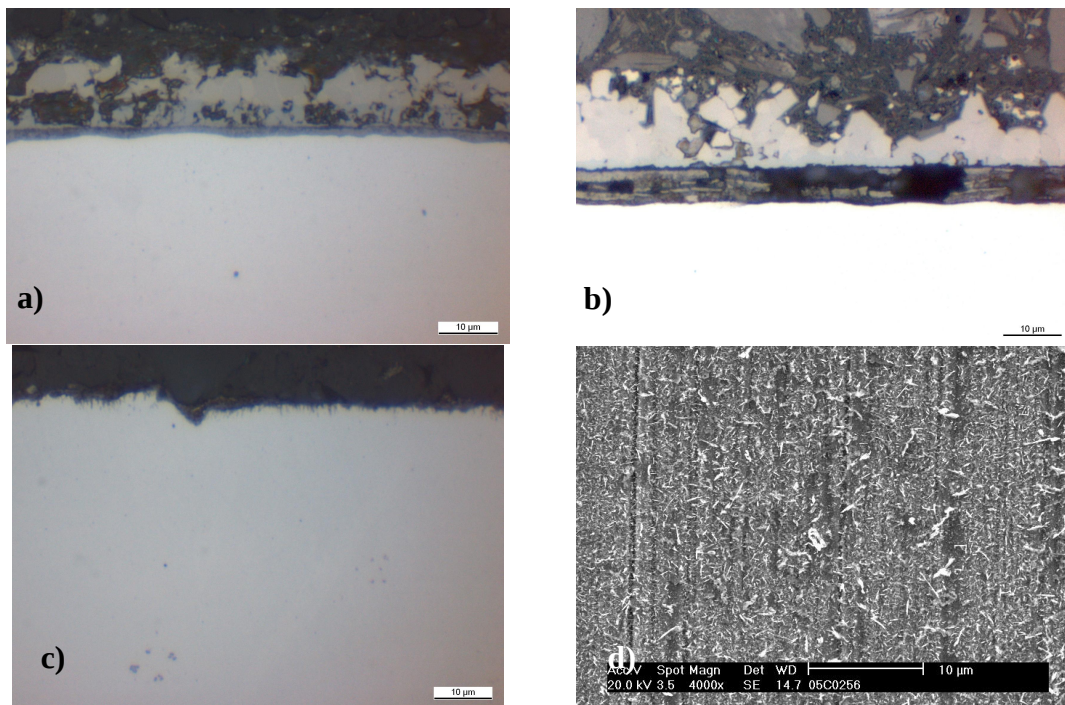


Kuva 25. Termodynaaminen tasapainopiirros seokselle Sanicro 36Mo rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun atmosfäärissä on 15% vesihöyryä.

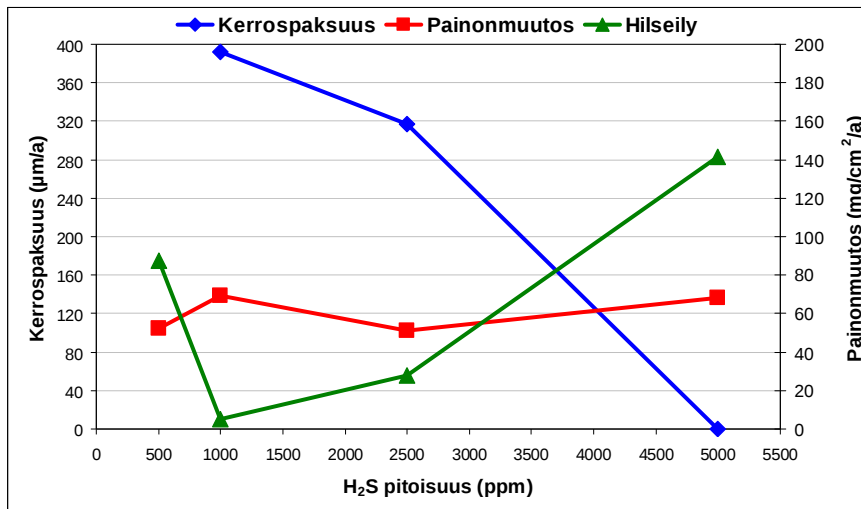
3.5 Austeniittinen ruostumaton teräs 304L

Materiaalissa 304L (AISI 304L) oli huomattavissa selkeitä kerrostumia kokeissa ilman vesi-höyryä. Muodostuneet kerrostumat olivat huokoisia, ja 5000 ppm kokeessa koko kerrostuma oli hilseillyt pois, vaikka aiemmissa kokeissa ei hilseilyä juuri ollut huomattavissa (kuva 26). Kuvasta 27 nähdään että kerrostuman paksuus seuraa hilseilyn määrää. Paikoitellen oli nähtävissä oksidin tunkeutumista syvällekin teräkseen sulkeumien välityksellä sekä tasaisina lamelleina metallipinnalta sisälle päin että ulospäin huokoisempaa ja epätasaisempaa kerroksena. Näistä kerroksista pystytään selkeästi EDS-poikkileikkausanalyysin (kuva 28) perusteella erottamaan kaksi erityyppistä kerrosta. Lähempänä pintaa olevassa kerroksessa on runsaasti kromia ja se on huokoinen, kun taas uloin kerros näyttää kohtalaisen tiiviiltä ja sisältää enemmän rautaa ja molybdeeniä.

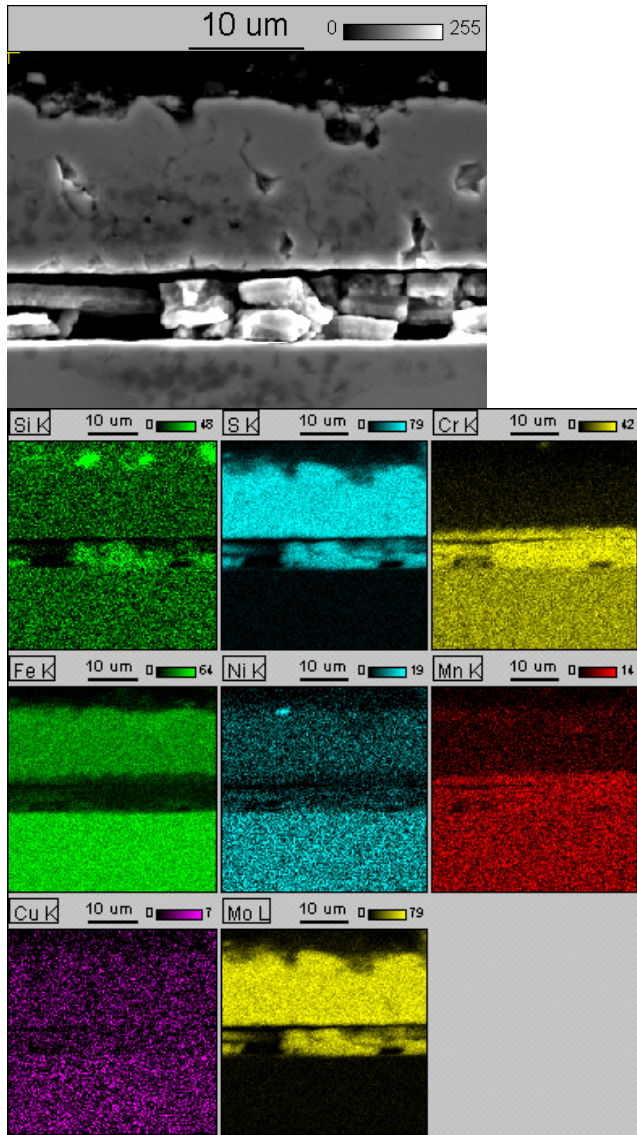
Vesihöyryn läsnä ollessa materiaalissa ei havaita mitään merkittäviä muutoksia. Kuvassa 26d nähdään teräksen 304L pinta kokeen jälkeen. Tämä erittäin ohut pintakerros sisältää EDS-analyysin mukaan muutamia prosentteja happea muttei juuri ollenkaan rikkiä.



Kuva 26. Teräksen 304L poikkileikkaukset altistuskokeiden jälkeen, joiden H₂S pitoisuus oli a) 1000 ppm, b) 2500 ppm, c) 5000 ppm (H₂O 0% 5% CO, 288h ja 440°C) ja d) SEM kuva pinnasta H₂S 1000 ppm, 15% H₂O, 5% CO, 144h ja 440°C kokeen jälkeen.



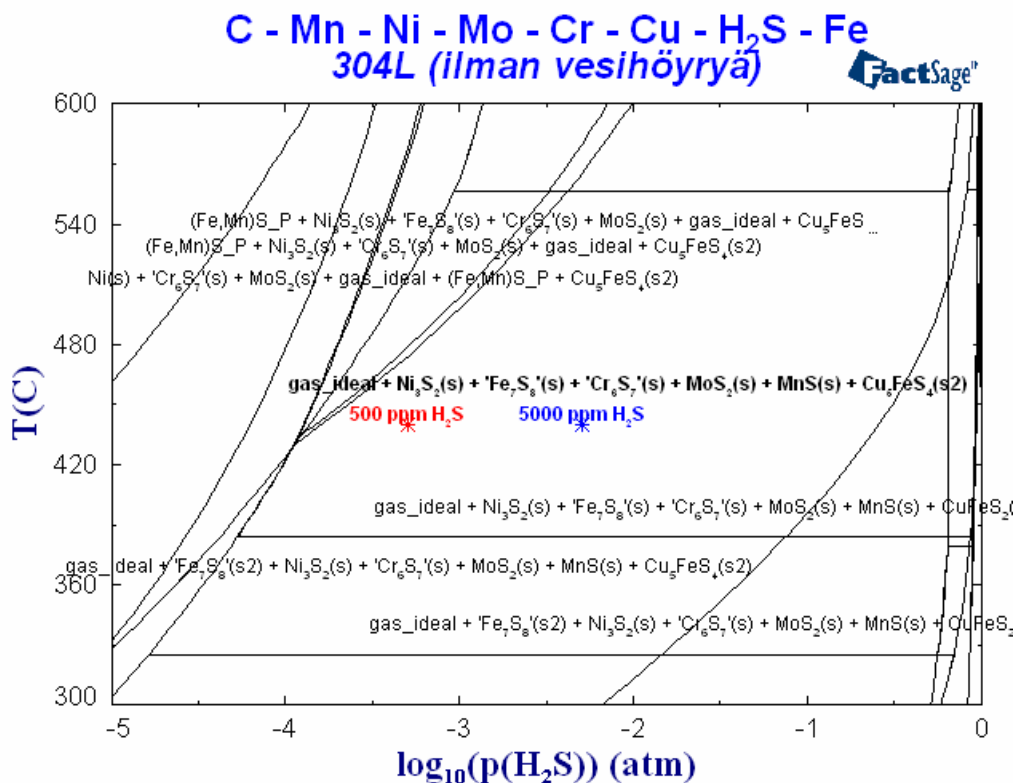
Kuva 27. Altistuskokeissa ilmennyt kerrospeaksuus, painonmuutos ja hilseily rikkipitoisuuden suhteen, teräksellä 304L ilman vesihöyryä tehdyissä kokeissa.



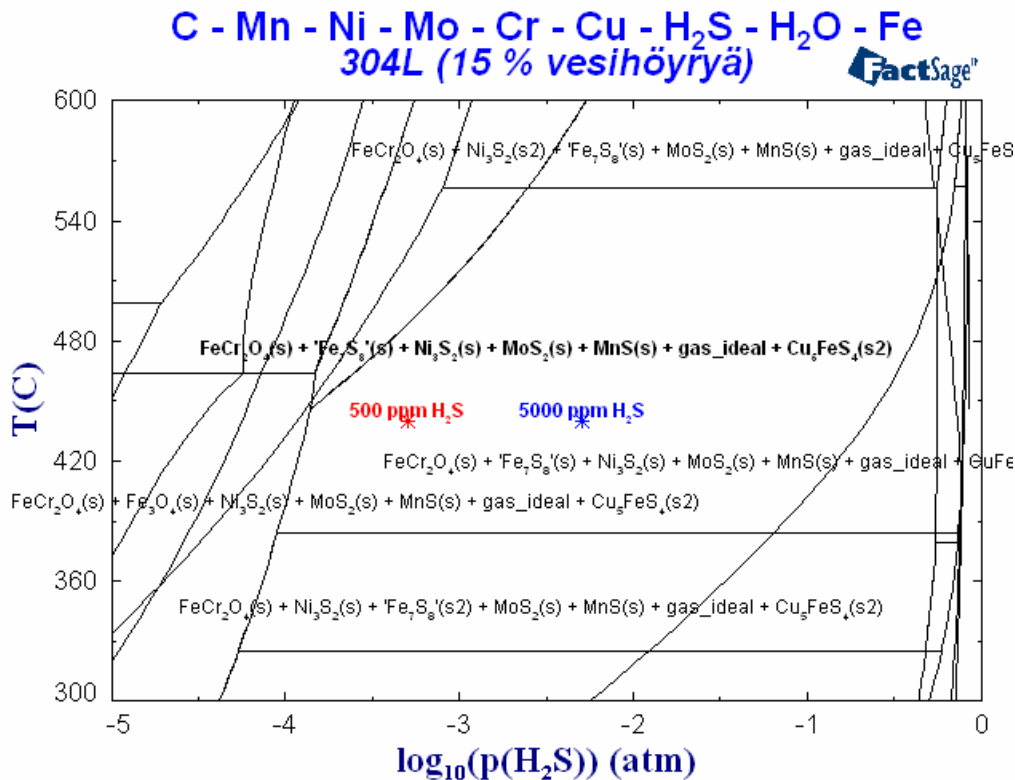
Kuva 28. Teräksen 304L altistuskokeen 440°C, 288h, 2500ppm H₂S, 5% CO aikana muodostuneen kerrostuman alkuainekartta.

Kuvissa 29 ja 30 on esitetty termodynaamisia laskelmia (FactSage) 304L:n syntyneistä kerroksista rikkivedyn ja lämpötilan funktiona. Kuvan 29 tasapainopiiirroksessa ei ole vesihöyryä mukana. Verrattaessa laskennan ja poikkileikkausanalyysin (Kuva 28) tuloksia huomataan, että tässä kohden on laskennassa luultavasti hieman epätarkkuutta, sillä analyysin kerrostumat vastaavat kerrostumia, jotka syntyvät korkeammissa lämpötiloissa. Laskennan ja analyysin tuloksista voidaan kuitenkin päätellä että metallia lähin oleva kerros sisältää todennäköisesti Cr_6S_7 ja MoS_2 sekä pieniä määriä Ni_3S_2 , kun taas ulommat kerrokset raudan, mangaanin ja rikin yhdisteitä.

Kuvan 30 tasapainopiiirroksessa on vesihöyry (15%) mukana. Tästä ja materiaalin käyttäytymisestä altistuskokeissa pystytään päättämään että vesihöyryn ollessa mukana kaasuympäristössä muodostuu pinnalle ensin suojaava spinellirakenteinen oksidi (FeCr_2O_4) kaikilla testatuilla rikkivetytitoisuuksilla. Tämä kerros ainakin hidastaa sulfidoitumista. Pinnan EDS-analyysi tukee laskennan tulosta.



Kuva 29. Termodynaaminen tasapainopiiirros teräksen 304L käyttäytymisestä rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun kokeissa ei ollut läsnä vesihöyryä.

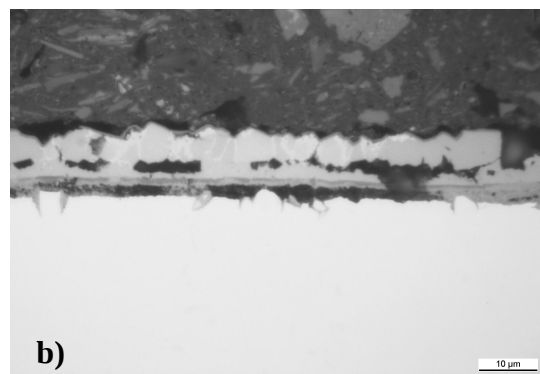
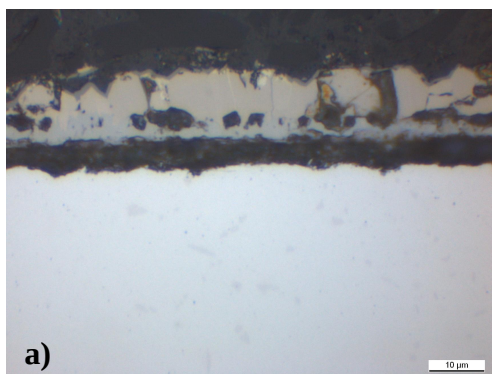


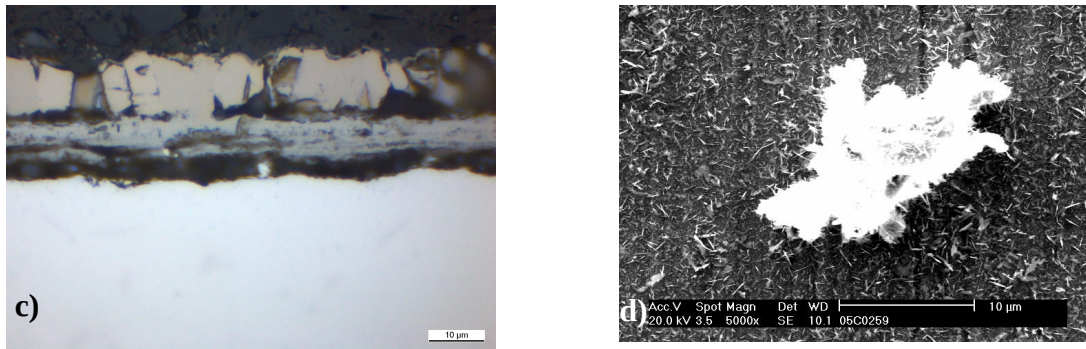
Kuva 30. Termodynaaminen tasapainopiirros teräksestä 304L rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun atmosfäärissä oli 15% vesihöyryä.

3.6 Ferriittinen ruostumaton teräs 4C54

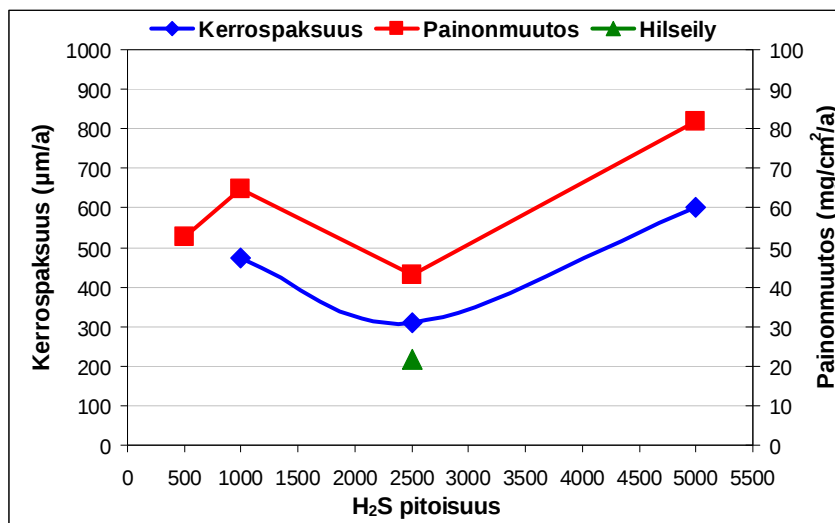
Materiaalilla 4C54 kokeissa ilman vesihöyryä muodostui kerrostuma, joka oli kasvanut sekä metallin sisälle päin että ulospäin metallin alkuperäisestä rajapinnasta (kuva 31). Tunkeumaa on tapahtunut myös raerajoja pitkin. Vaikka kerrostumat silmämääräisesti näyttävät huokoisilta, ei hilseilyä ollut huomattavissa kuin 2500 ppm H₂S pitoisuudella (kuva 32). Kokeen jälkeen tarkasteltu kerrostuman poikkileikkaus paljastaa jäljelle jääneen kerrostuman koostuvan kahdesta eri kerroksesta (kuva 33). Kerroksista ulommainen on rautavoittoinen, kun taas metalli/sulfidi rajapinnalla oleva kerrostuma on kromivoittoinen.

Vesihöyryn läsnä ollessa materiaalissa ei havaita mitään merkittäviä muutoksia. Kuvassa 31d nähdään teräksen 4C54 pinta kokeen jälkeen. Tämä erittäin ohut pintakerros sisältää EDS-analyysin mukaan muutamia prosentteja happea, muttei juuri ollenkaan rikkiä. Pinnalla oleva suurempi partikkeli (erittäin harvassa pinnalla) sisälsi happea runsaammin.

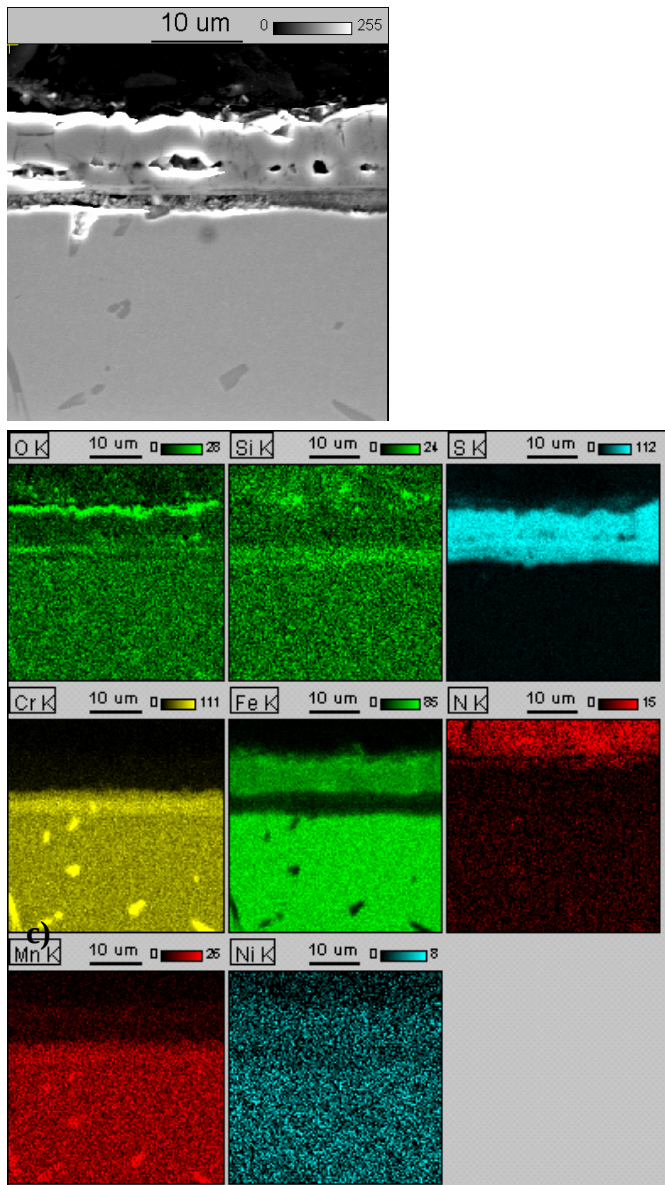




Kuva 31. Teräksen 4C54 poikkileikkaukset altistuskokeiden jälkeen, joiden H_2S pitoisuus oli a) 1000 ppm, b) 2500 ppm, c) 5000 ppm (H_2O 0%, 5% CO , 288h ja 440°C) ja d) SEM kuva pinnasta H_2S 1000 ppm, 15% H_2O , 5% CO , 144h ja 440°C kokeen jälkeen.



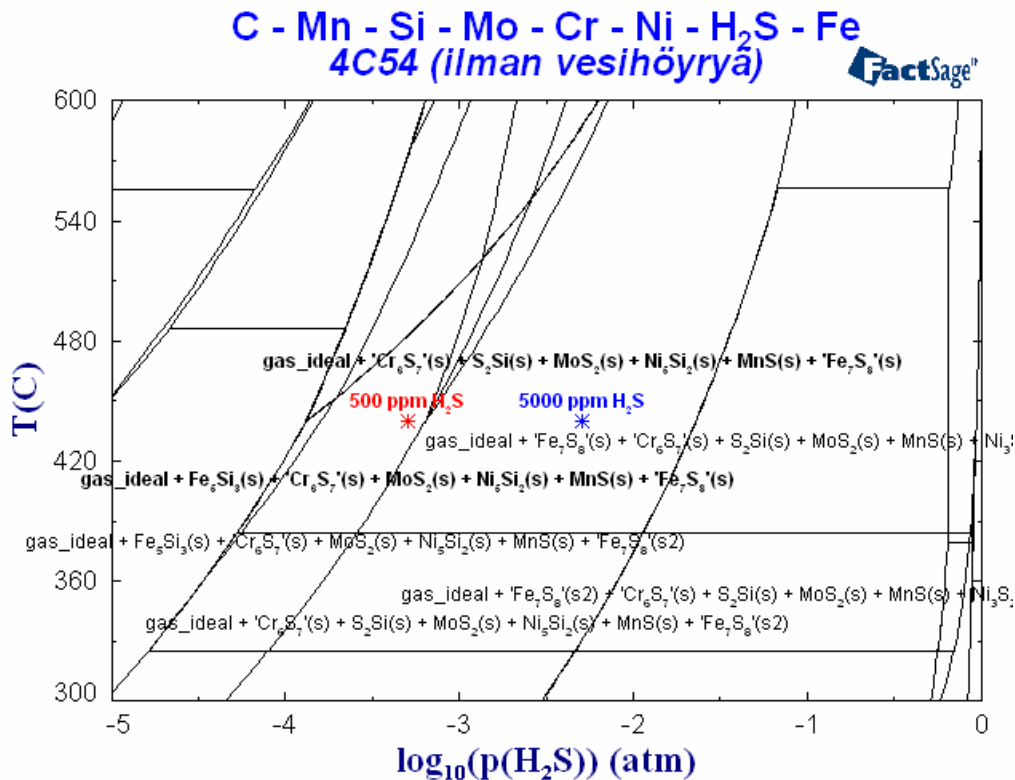
Kuva 32. Altistuskokeissa ilmennyt kerrospaksuus, painonmuutos ja hilseily rikkipitoisuuden suhteen, materiaalilla 4C54 kokeissa ilman vesihöyryä.



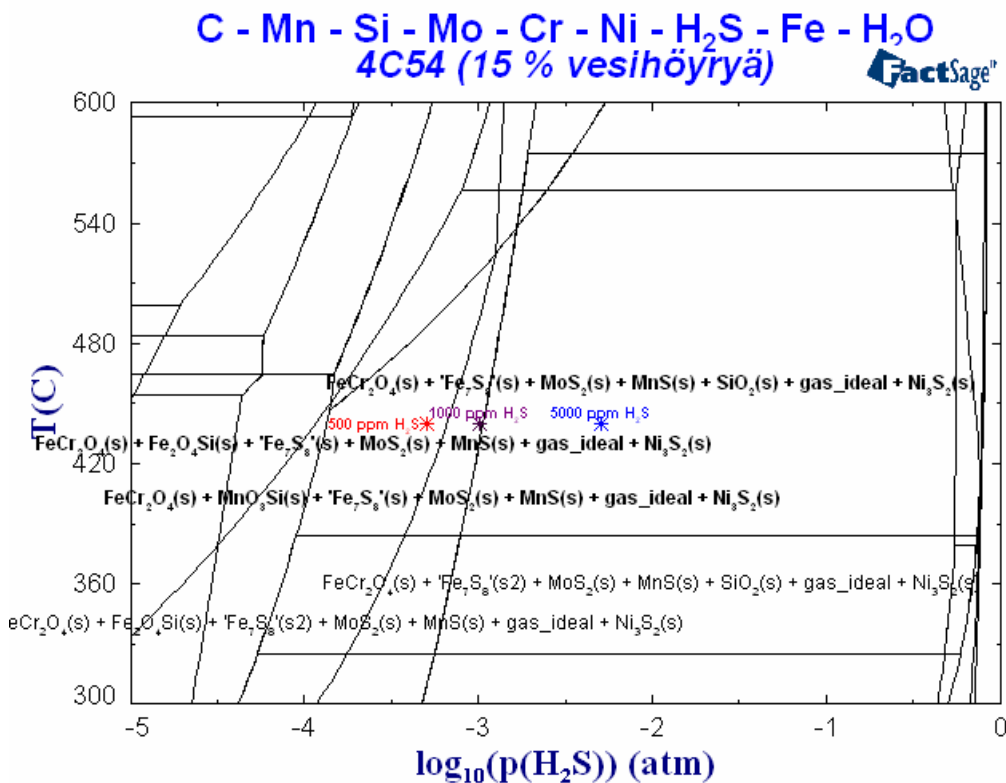
Kuva 33. Teräkseen 4C54 altistuskokeen 440°C, 288h, 2500ppm H₂S, 5% CO aikana muodostuneen kerrostuman alkuainekartta.

Kuvissa 34 ja 35 on esitetty termodynaamisia laskelmia (FactSage) 4C54:n syntyneistä kerroksista rikkivedyn ja lämpötilan funktiona. Kuvan 34 tasapainopiirroksessa ei ole vesihöyryä mukana, jolloin näemme mitä kerrostumia on syntynyt. Laskennan ja poikkileikkausanalyysin tulokset ne tukevat toisiaan. Näistä voidaan huomata että metallia lähin oleva kerros sisältää Cr₆S₇ ja MoS₂ sekä pieniä määriä S₂Si:tä, kun uloin on Fe₇S₈:a.

Kuvan 25 tasapainopiirroksessa on vesihöyry (15%) mukana. Poikkileikkaus kuvasta huomataan teräksen sisältävän myös sulkeumia. Kuvasta 35 ja materiaalin käyttäytymisestä altistuskokeissa pystytään päättämään, että vesihöyryn ollessa mukana kaasuympäristössä muodostuu pinnalle ensin suojaava spinellirakenteinen oksidi (FeCr₂O₄) kaikilla testatuilla rikkivety-pitoisuuksilla. Tämä kerros ainakin hidastaa sulfidoitumista. Pinnan EDS-analyysi tukee laskennan tulosta.



Kuva 34. Termodynaaminen tasapainopiirros teräkselle 4C54 rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun vesihöyry ei ole läsnä.



Kuva 35. Termodynaaminen tasapainopiirros teräkselle 4C54 rikkivedyn ja lämpötilan funktiona, kun atmosfäärissä on 15% vesihöyryä.

4 Tulosten tarkastelu

Vesihöyry vaikuttaa ratkaisevasti uusien soodakattilamateriaalien sulfidoitumiskestävyyteen. Kokeissa huomattiin että 15% vesihöyrypitoisuus esti sulfidoitumista ydintymästä ensimmäisten 288 h aikana. Rikkivedyn määrän kasvattaminen 500 ppm → 5000 ppm ei kumonnut vesihöyryn suojaavaa vaikutusta (kuva 36), eikä lämpötilan nosto 400°C → 440°C. Useimpien materiaalien pinnalle muodostuu hyvin ohut (max. 1µm) spinellirakenteinen (FeCr₂O₄) oksidi (kuvat 8, 10, 15, 20, 25, 30 ja 35), joka suojaa materiaalia sulfidoitumiselta. Aiempien tulosten (kuva 37, [1]) perusteella huomataan viitteitä siitä, että vesihöyry suojaa myös 6000 ppm:n rikkivetypitoisuuksissa hieman matalammissa lämpötiloissa. Ainoastaan seoksen Sanicro 38:n tuloksista saattoi huomata pientä painonmuutosta alhaisemmilla rikkivetypitoisuuksilla. Referenssinä ollutta hiiliterästä ei vesihöyry suojannut (kuva 36).

Kokeissa ilman vesihöyryä tapahtui kaikissa materiaaleissa selvää sulfidoitumista, joka kiihtyi rikkivetypitoisuuden kasvaessa. Poikkeuksena 2500 ppm rikkivetypitoisuus, jossa jokainen materiaali tuntui kestävänsä paremmin kuin 1000 ppm rikkivetypitoisuudessa. Tämä osittain selittyy sillä että tässä rikkivety potentiaalissa muodostuu eri korroosiotuotteita. Lämpötilan kiihdyttävään vaikutukseen ei tässä tutkimuksessa menty, mutta aiemmat tulokset indikoivat, että lämpötilan nosto kiihdyttää sulfidoitumista (kuva 37, [1]).

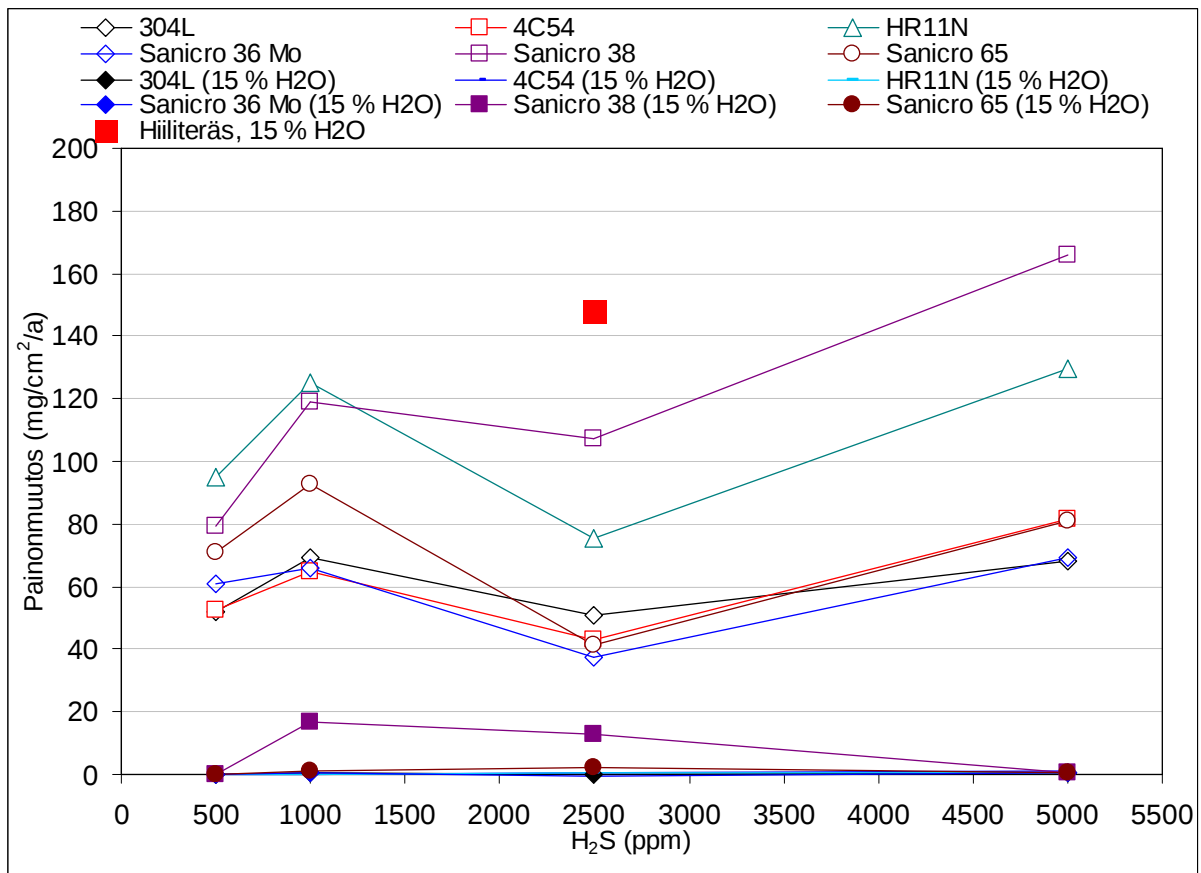
Kokeissa ilman vesihöyryä saatiin selkeitä eroja materiaalien välille (kuva 36). Seuraavassa materiaalit paremmuusjärjestyksessä huonoimmasta aloittaen:

Hiiliteräs <<< Sanicro 38 < HR11N < Sanicro 65 ≤ 4C54 < Sanicro 36 Mo ≤ 304L.

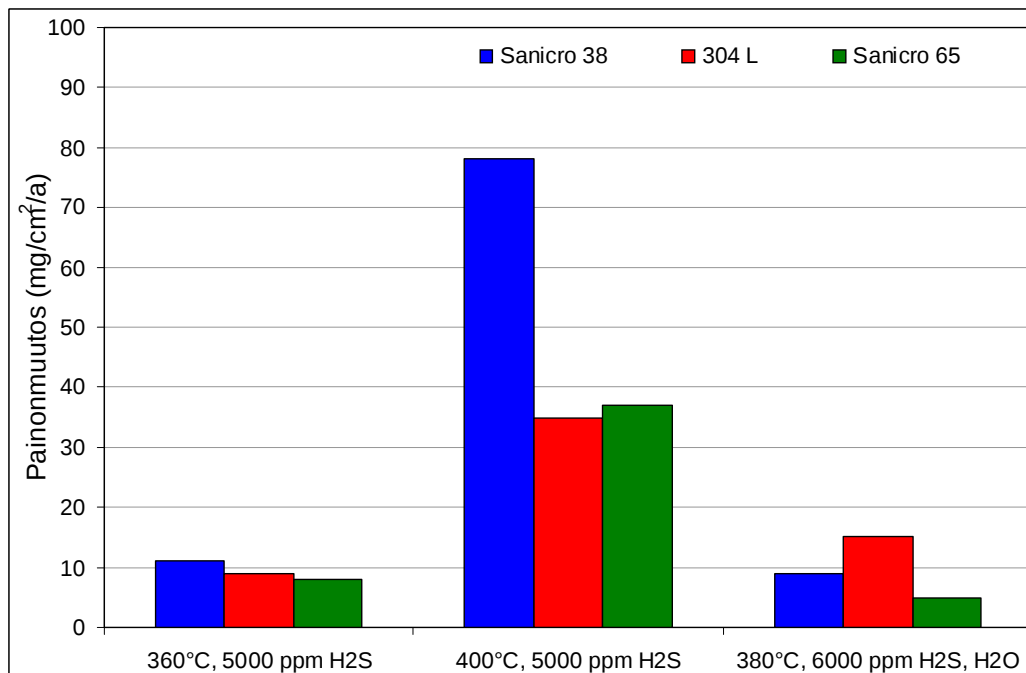
Materiaaleista eniten hilseilivät austeniittiset metalliseokset Sanicro 38, HR11N ja Sanicro 36 Mo. Austeniittisista metalliseoksista Sanicro 36 Mo pärjasi selvästi paremmin kuin muut saman tyyppiset materiaalit. Tästä voidaan päätellä että runsaalla molybdeeni ja mangaani seostuksella on vaikutusta seoksen sulfidoitumiskestävyyteen. Nikkeliseostuksella ei havaittu olevan merkitystä seoksen sulfidoitumiskestävyyteen, tämä vahvistaa yleistä käsitystä. Vaikka ferriittinen ruostumaton teräs pärjasi hyvin testeissä, huomattiin siinä alkavaa sulfidoitumista raerajoja pitkin metallin sisälle, tämä heikentää materiaalin ominaisuuksia suuremmalta alueelta kuin pinnalle muodostunut kerrostuma.

Termodynaaminen laskenta tuki useilla materiaaleilla hyvin EDS-poikkileikkausanalyysien tuloksia, ja yhdistämällä näiden menetelmien tuloksia saatiin käsitys pinnalle muodostuneiden kerrostumien koostumuksesta. Laskennassa tosin havaittiin vielä selviä puutteita joidenkin materiaalien kohdalla, joten termodynaamista mallinnusta ei ainakaan vielä voi yksin käyttää ennustamaan materiaalien sulfidoitumiskestävyyttä. Mallinnusta voidaan kuitenkin hyödyntää esimerkiksi koeohjelmien suunnitteluun.

Tulosten perusteella suositellaan suoritettavan jatkokokeita suojaavan vesipitoisuuden selville saamiseksi eri kosteuspitoisuuksilla ja alemmissa lämpötiloissa. Vesihöyryn suojaavan vaikutuksen kestoakin suositellaan tutkittavan pidempi aikaisilla altistuskokeilla.



Kuva 36. Yhteenvedo punnitustuloksista.



Kuva 37. SOMA-projektin sulfidoitumiskokeiden tuloksia [1].

5 Yhteenveto

Tutkimuksen tavoitteena on selvittää uusien soodakattilamateriaalien sulfidoitumiskestävyys laboratoriossa tulevaisuuden soodakattilaa mukailevissa pelkistävässä olosuhteissa. Soodakattila tulevaisuudessa projektin johtoryhmä valitsi koemateriaaleiksi 304L, Sanicro 38, Sanicro 36Mo, Sanicro 65, 4C54 ja HR11N. Kokeet suoritettiin neljällä eri rikkivety-pitoisuudella, ja vesihöyryllä sekä ilman.

Kokeissa huomattiin 15% vesihöyrypitoisuuden toimivan suojaavasti sulfidoitumista vastaan. Lämpötilan ($400^{\circ}\text{C} \rightarrow 440^{\circ}\text{C}$) ja rikkivety-pitoisuuden ($500 \text{ ppm} \rightarrow 5000 \text{ ppm}$) nosto ei poistanut vesihöyryn suojaavaa vaikutusta. Ilman vesihöyryä sulfidoituminen alkoi jo matalilla rikkivety-pitoisuuksilla ja kiihtyi pitoisuuden kasvaessa. Lämpötilalla on myös sulfidoitumista kiihdyttävä vaikutus.

Koemateriaaleista parhaiten sulfidoitumista kesti austeniittinen ruostumaton teräs 304L [AISI 304L], sekä austeniittinen metalliseos Sanicro 36Mo [UNS S08825 mod.]. Muut austeniittiset metalliseokset Sanicro 38 ja HR11N pärjäsivät selvästi muita huonommin seoksen Sanicro 38 painonmuutoksen ollessa yli 160 mg/cm^2 vuodessa tämä oli noin 80 mg/cm^2 muita materiaaleja enemmän. Tuloksista pystytään päättelemään että molybdeenin- ja mangaaniseostuksella pystytään luultavasti parantamaan materiaalin sulfidoitumiskestävyyttä.

Tulosten perusteella suositellaan jatkokokeita suojaavan vesihöyrypitoisuuden selville saamiseksi.

B. Mustalipeäkokeet

1 Tavoite

Kokeiden tarkoituksena oli selvittää tapahtuuko uusissa soodakattilamateriaaleissa korroosiota tai jännityskorroosiota mustalipeän kuiviin hehkutuksen aikana.

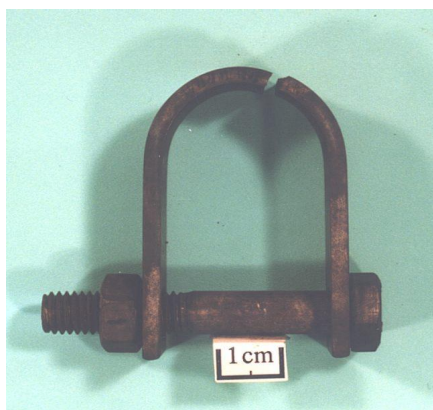
2 Koemateriaalit ja näytteet

Kokeissa tutkittiin 3R12, Sanicro 38, Sanicro 36Mo, Sanicro 65, Sanicro 69 ja 4C54 materiaalien korroosion ja jännityskorroosionkestävyyttä mustalipeän kuiviin hehkutuksessa. Materiaaleista 4C54 on ferriittinen ruostumaton teräs ja muut joko austeniittisia ruostumattomia teräksiä tai nikkeliseoksia. Koemateriaalien kemialliset koostumukset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Koemateriaalien kemialliset koostumukset (paino-%). Koostumukset perustuvat materiaalitodistuksissa esitettyihin arvoihin.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Al	Fe	Muita
304L	0,011	0,35	1,23	18,3	10,2	0,43	0,06	0,22	<0,003	bal	W, Co, Ti, Nb, Ta, N
San36Mo	0,01	0,27	4,9	27	33,84	5,35	0,056	0,075	0,022	bal	W, Co, Ti, Nb, Ta, N
San 38 [UNS S08825 mod.]	0,024	0,16	0,66	19,9	38,25	2,54	0,05	1,58	0,07	bal	W, Co, Ti, Nb, N
San65 [UNS N06625 mod.]	0,029	0,23	0,27	23,7	63,8	8,6			0,19	2,8	Ti, N
Sanicro 69 [UNS N06690]	0,022	0,25	0,38	29,71	59,5	<0,01	---	<0,01	--	10	Ti, Nb?,
4C54 [UNS S44600]	0,19	0,47	0,69	26,6	0,28	0,03	0,06	0,02	<0,003	bal	W, Co, Ti, Nb, N
HR11N	0,015	0,18	0,36	27,2	39,5	0,83	0,05	0,16	0,02	31,5	W, Ti, Co

Korroosiokokeita varten materiaaleista valmistettiin 15 x 15 x 2 mm näytteet (ja saman suuruiset rinnakkaisnäytteet). Jännityskorroosiokokeissa käytettiin Sandvik Ab:n toimittamista materiaaliainehioista valmistettuja U-sauvoja (60mm x 9mm x 1mm). Taivutuksessa käytettiin Ø 6mm tuurnaa, jolloin U-sauvojen ulkopintaan saatiin 17% venymä (ε). Ko. venymä valittiin, jotta tuloksilla olisi vertailukohta aikaisemman Soma-projektin vesipesukokeisiin, kuva 1. Ennen U-sauvojen taivutusta näytteiden pinnat hiottiin vesihiomapaperilla 600 Gritin karheuteen, pestiin etanolilla ja ionivaihdetulla vedellä. Koesauvojen kiristyksessä käytettiin AISI 316 pultteja ja muttereita.


SOMA

l (mm)	w (mm)	t (mm)	2R (mm)	venymä, ε
102	15	3...5	25	0.12...0.2

SOTU

l (mm)	w (mm)	t (mm)	2R (mm)	venymä, ε
60	9	1	6	0.17

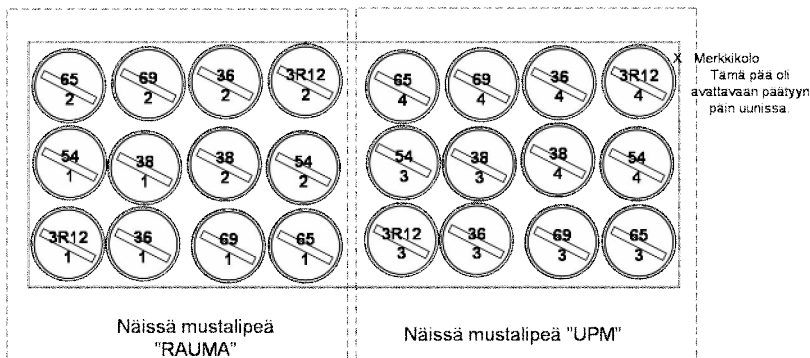
Kuva 38. SOTU ja SOMA projekteissa käytetyt U-sauvatyytit.

3 Koeolosuhteet ja kokeiden toteutus

Kokeet tehtiin upotuskokeina kahdella eri mustalipeällä. Lipeät olivat peräisin Oy MetsäBotnia Ab:n Rauman tehtaalta ja UPM-Kymmene Oyj:n Pietarsaaren tehtaalta. Kokeet suoritettiin korkealämpötila testaukseen suunnitellulla uunilla (perusperiaatteet esitetty kuvassa 2).

Altistusolosuhteet kuivaksi hehkutuksessa olivat seuraavat 5 v-% CO + 10 v- % H₂O + N₂ kaikissa kokeissa. Kuivaksi hehkutus lämpötila oli 400°C ja hehkutusaika oli 4h, josta altistuslämpötilassa näytteet viettivät noin 3h (kuva 43). Kokeet suoritettiin niin että ensin molempia mustaliepeitä kuumennettiin vesihauteessa, jotta ne saataisiin juokseviksi. Tämän jälkeen lipeää ruiskutettiin noin 4-6 ml näytteenpitiminä toimineisiin keraamiupokkaisiin, jotka olivat lämmitysalustalla ja teräksisessä ”laivassa” jossa näytteet työnnettiin uuniin. Tämän jälkeen näytteet upotettiin kokonaan mustalipeään (Kuva 41).

Valmiit näytteet työnnettiin yhdellä nopealla työnnöllä kuumaan uuniin. Tämä tehtiin siksi ettei mustalipeä ehtisi syttyä ennen kuin uuninpääty saataisiin kiinni ja altistuskoeaasut saataisiin päälle. Altistuskoeaika oli 4 h laskettuna koeaasujen käynnistyksestä niiden sulkemiseen. Kun näytelaiva työnnettiin uuniin uunin lämpötila laski hetkellisesti lähes 200°C, jonka jälkeen se nousi 300°C ja siitä sitten noin tunnissa haluttuun 400°C (kuva 43). Eli todellinen näytteiden viettämä aika altistuslämpötilassa oli vain noin 3 h. Tämä uunin jäähtyminen on johtunut luultavasti mustalipeän kiehumisesta, joten voidaan epäillä että saavutettuaan 400°C lämpötilan mustalipeä on lähes kokonaan kuivunut.



Kuva 39. Mustaliipeäkokeiden kuponkinäytteet ja niiden sijoittelu ennen kokeen alkua.

Jännityskorroosio kokeet tehtiin alumiinioksidipokkaissa, 1 U-sauva/upokas, jotka asetettiin uunitusta varten rst-laivaan, kuva 40. U-sauvat upotettiin mustaliipeään juuri ennen koetta. Kokeissa käytetyt mustaliipeät lämmitettiin vesihauteessa ennen koetta, jotta lipeät pystyttiin annostelemaan säilytysastioista upokkaisiin. Näytteiden asentamisen jälkeen laiva laitettiin kuumaan 400°C uuniin ja kaasuvirtaus kytkettiin päälle. Altistuksen jälkeen uunin lämmöt kytkettiin pois ja uunin annettiin jäähtyä 25°C lämpötilaan ennen näytteiden poisottoa. Kokeen jälkeen näytteet pestiin ja analysoitiin makro- ja mikroskooppisin tarkasteluin mahdollisten jännityskorroosiosäröjen havaitsemiseksi.

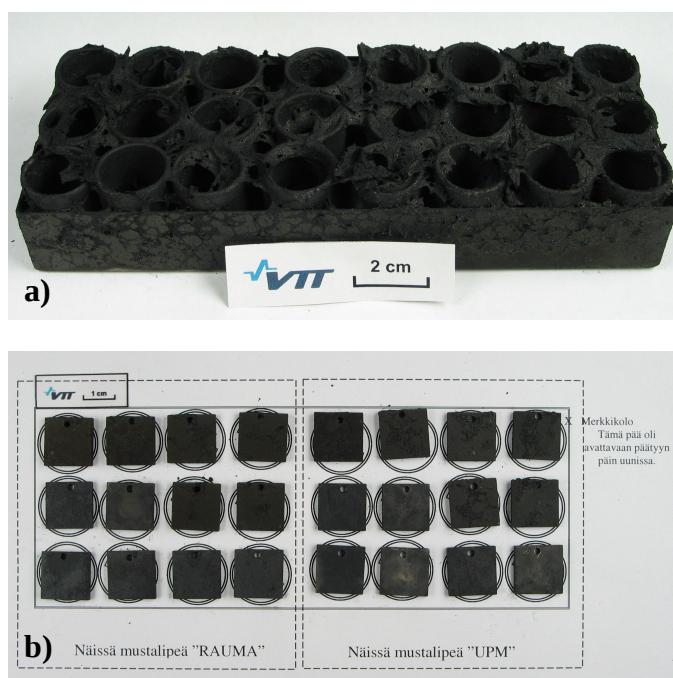


Kuva 40. U-sauvat alumiinioksidipokkaissa rst-laivassa valmiina uunitukseen.

4 Tulokset

4.1 Kuponkinäytteet

Altistuskokeessa mustalipeä kuivui täysin, kiehuessaan se oli täyttänyt uuniputken, sillä koko uuni oli kauttaaltaan kuivuneen mustalipeän peitossa. Kokeen jälkeen uunista poistettiin kuivunut mustalipeä ennen seuraavia kokeita. Kokeiden jälkeen näytteet kuvattiin (kuva 41), jonka jälkeen ne kevyen harjauksen jälkeen punnittiin. Tämän jälkeen näytteet pestiin ultraäänissä vedellä, kuvattiin ja punnittiin uudelleen ennen hieiden tekoa.

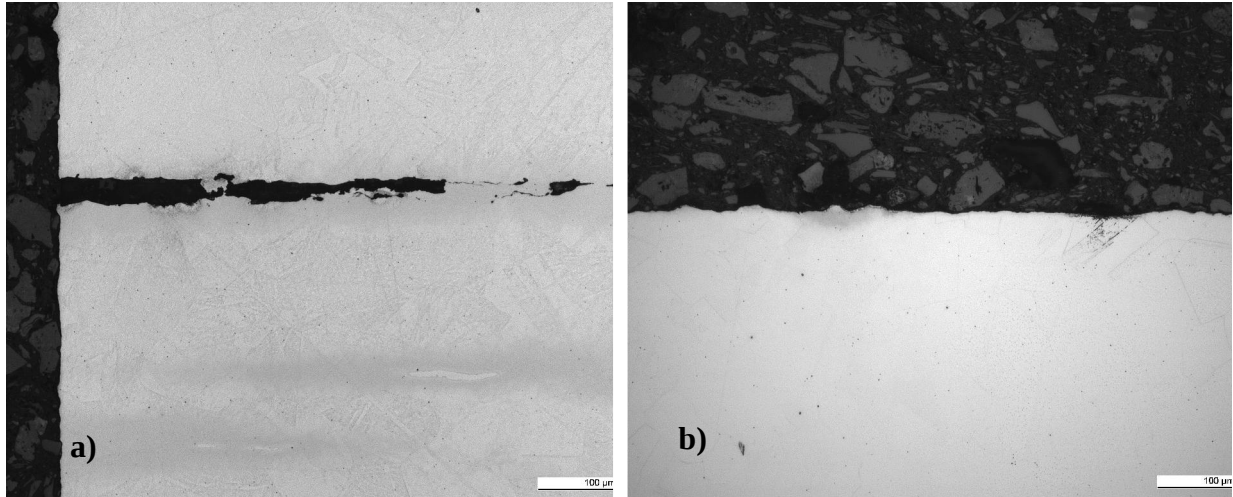


Kuva 41. Mustalipeä kuponkikoenäytteet uunijon jälkeen a) sellaisina kuin ne olivat ja b) pestyinä vedellä.

Taulukko 5. Mustalipeäkuponkikokeiden punnitustulokset.

Lipeä Materiaali	Rauman harjattuna (mg/cm ²)	UPM harjattuna (mg/cm ²)	Rauman pesty (mg/cm ²)	UPM pesty (mg/cm ²)
Sanicro 65	4.22	3.69	-0.49	-0.13
Sanicro 69	3.44	4.02	-0.44	-0.16
3R12/304L	2.83	4.03	-0.19	-0.13
4C54	3.46	3.96	-0.17	-0.18
Sanicro 36Mo	3.57	4.59	-0.32	-0.11
Sanicro 38	3.77	5.25	-0.18	0.04

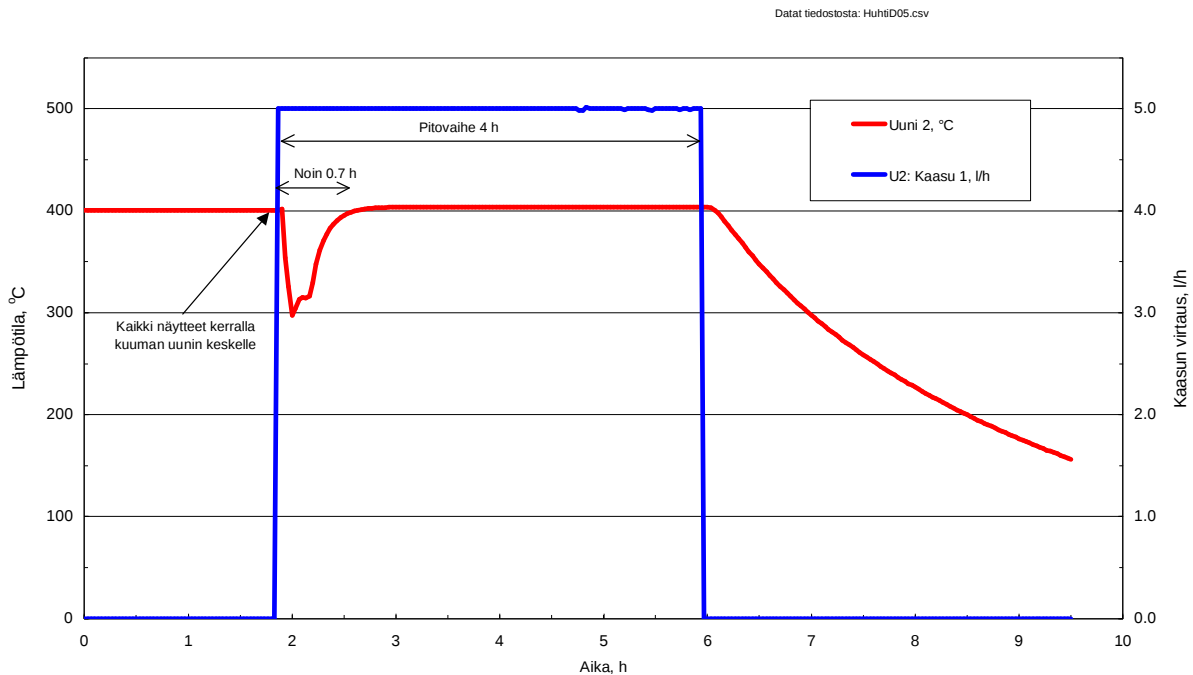
Pienet painon häviämiset voidaan myös havaita poikkileikkaushieissä, joissa näkyi pientä syntyneitä pinnan epätasaisuuksia (kuva 42). Ainoa materiaali, jossa näkyi jotain erikoista oli 304L, johon Rauman lipeässä oli tullut syvä halkeama (kuva 42). Tämä oli syntynyt kohtaan jossa materiaalissa oli ollut sulkeuma.



Kuva 42. AISI 304L mustalipeä kokeiden jälkeen.

4.2 Jännityskorroosiokokeet

Uunin lämpötilaa seurattiin jatkuvasti mustalipeän kuiviin hehkutuksen aikana, kuva 43. Kokeen alussa, heti näytteiden uuniin asettamisen jälkeen, uunin lämpötila laski jopa 100°C astetta 400°C:een tavoitearvon alapuolelle. Tavoitearvo saavutettiin noin 40 minuutin kuluttua näytteiden asettamisesta uuniin. Havaittu lämpötilan lasku johtuu siitä, että kokeen alussa mustalipeä kuivuu ja tavoitelämpötila saavutetaan vasta kun lipeä on kokonaan kuivunut. Kuivumisen jälkeen lämpötila pysyi vakaana koko kokeen ajan.



Kuva 43. Uunin lämpötila altistuskokeessa.

Haihdutuskokeen jälkeen näytteet ja koko näytelaiva olivat kauttaaltaan kokeen aikana kuohuneen ja kuivuneen mustalipeän peitossa, kuva 44. Näytteiden poisoton yhteydessä havaittiin, että kaikki muut paitsi neljä Rauman mustalipeässä ollutta näytettä, Sanicro 38, 65 ja 69 sekä 4C54, olivat pysyneet kokeen aikana upokkaissa. Edellä mainitut neljä näytettä löytyivät kokeen jälkeen laivan pohjalta, jonne ne olivat todennäköisesti pudonneet laivaa uuniin laitettaessa. Näytteiden putoamisen takia koe Rauman lipeässä uusittiin. Uusinta kokeessa näytteet pysyivät upokkaissa vaikkakin osa upokkaista oli kallistunut mustalipeän kuohumisen seurauksena.



Kuva 44. U-sauvat ensimmäisen haihdutuskokeen jälkeen.

Yhteenveto jännityskorroosiokokeista on esitetty taulukossa 2.

Kokeiden jälkeen näytteiden hapettumakerroksissa oli eroja, kuvat 45. Pietarsaaren lipeässä olleet näytteet olivat selvästi tummempia kuin Rauman lipeässä olleet näytteet. Lisäksi Rauman lipeässä olleissa näytteissä oli havaittavissa enemmän kirkasta metallipintaa. Rauman lipeässä tehdyssä uusintakokeessa mitattiin myös näytteiden painonmuutokset (Taulukko 6). Painon lisäys oli pienin materiaalilla 3R12 ja vastaavasti suurin materiaalilla Sanicro 36Mo.

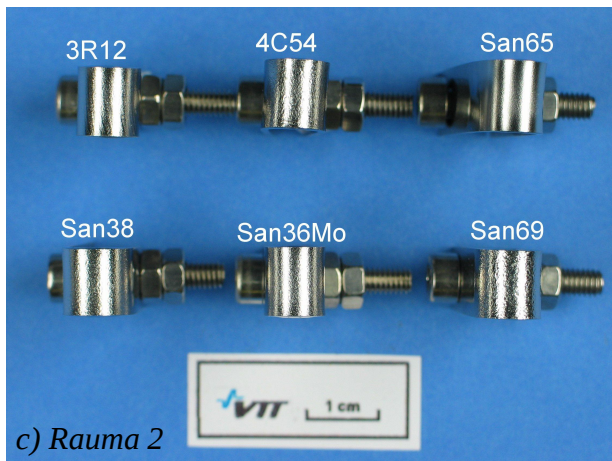
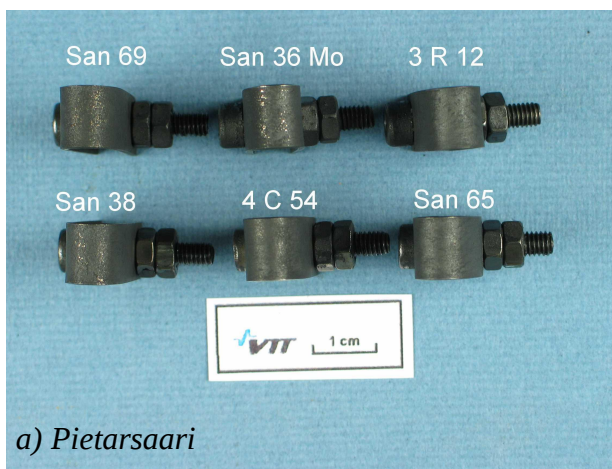
Taulukko 6. Yhteenveto jännityskorroosiokokeista.

Materiaali	Mustalipeä	Painonmuutos [mg]	Jännitys-korroosiota	Näytteiden ulkonäkö
3R12	Rauma 1	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
	Rauma 2	+0,03	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros, paikoitellen kirkasta pintaa
	Pietarsaari	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
Sanicro 38	Rauma 1	---	N ^{A)}	• Ohut tumma matta hapettumakerros
	Rauma 2	+0,43	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros, paikoitellen kirkasta pintaa
	Pietarsaari	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
Sanicro 36Mo	Rauma 1	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
	Rauma 2	+0.93	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros, paikoitellen kirkasta pintaa
	Pietarsaari	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
Sanicro 65	Rauma 1	---	N ^{A)}	• Kirkas pinta vähän mustia kerrostumia
	Rauma 2	+0.79	N	• Ohut ruskehtavan musta hapettumakerros, paikoitellen kirkasta pintaa
	Pietarsaari	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
Sanicro 69	Rauma 1	---	N ^{A)}	• Ohut tumma matta hapettumakerros
	Rauma 2	+0.36	N	• Ohut tumma sinertävä hapettumakerros
	Pietarsaari	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
4C54	Rauma 1	---	N ^{A)}	• Ohut ruskehtavan musta hapettumakerros
	Rauma 2	+0.57	Säröjä	• Ohut tumma matta hapettumakerros
	Pietarsaari	---	Säröjä	• Ohut tumma matta hapettumakerros

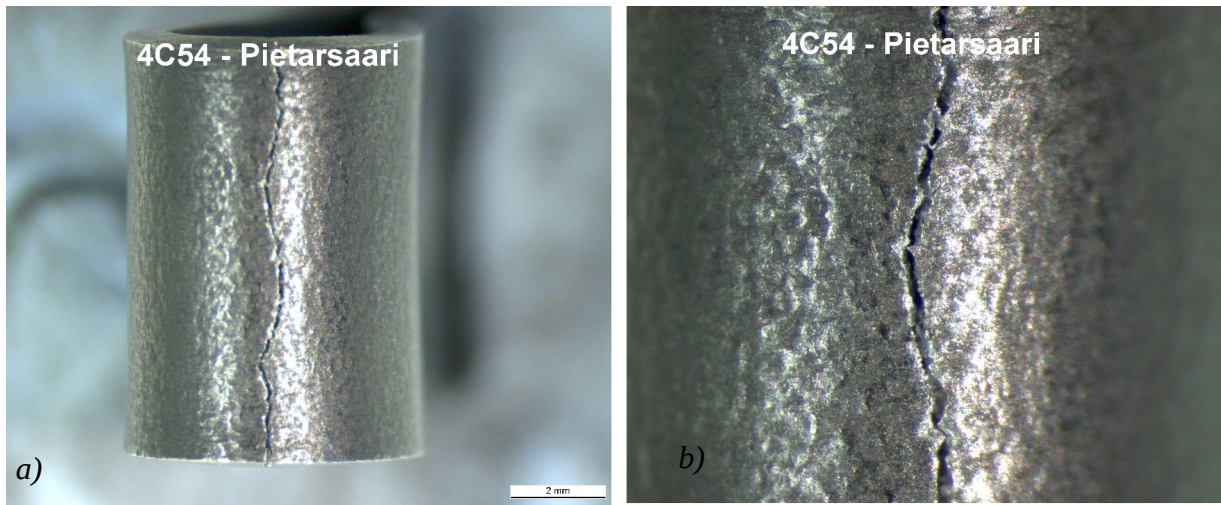
^{A)} Näyte pudonnut laivan pohjalle

Ensimmäisessä haihdutuskokeessa (Rauma 1 ja Pietarsaari) kaikki muut materiaalit paitsi ferriittinen ruostumaton 4C54 teräs selvisivät murtumatta. 4C54 materiaalissa havaittiin murtumia Pietarsaaren lipeässä tehdyssä kokeessa (kuva 46), mutta ei Rauman lipeässä tehdyssä kokeessa (Rauma 1). Rauman lipeässä tehdyssä uusintakokeessa (Rauma 2) säröjä todettiin ferriittisessä ruostumattomassa 4C54 teräksessä (kuva 47), mutta ei muissa materiaaleissa.

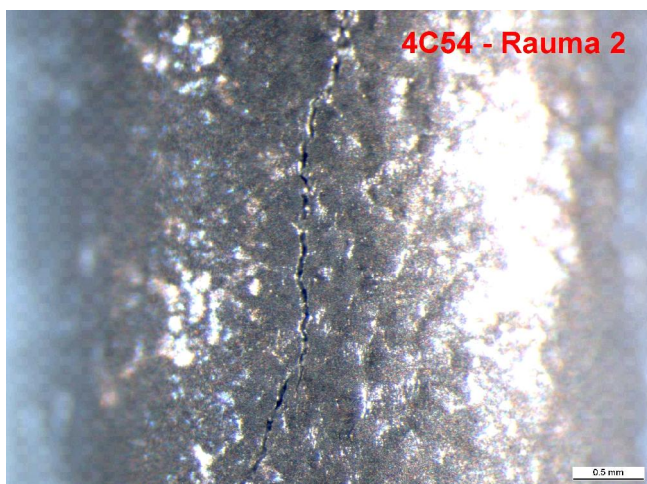
Metallografiset tutkimukset osoittivat, että 4C54 materiaalissa Pietarsaaren lipeässä tehdyn kokeen jälkeen havaittu murtuma ei ole jännityskorroosion aiheuttama. Murtuma on tyypillinen hauras lohkomurtuma (kuva 48) ja se on syntynyt altistuskokeen jälkeen näytteiden tarkastuksen yhteydessä, kun U-sauvoja on lisäkiristetty jännityskorroosiosäröjen havaitsemiseksi. Murtuman syynä on ferriittisille ruostumattomille teräksille tyypillinen 475°C-hauraus, joka ilmenee rakeidenläpi etenevänä murtumana. 475°C-haurauden takia ferriittisiä ruostumattomia teräksiä ei suositella käytettäväksi 400-550°C lämpötiloissa edes lyhyt aikaisesti.



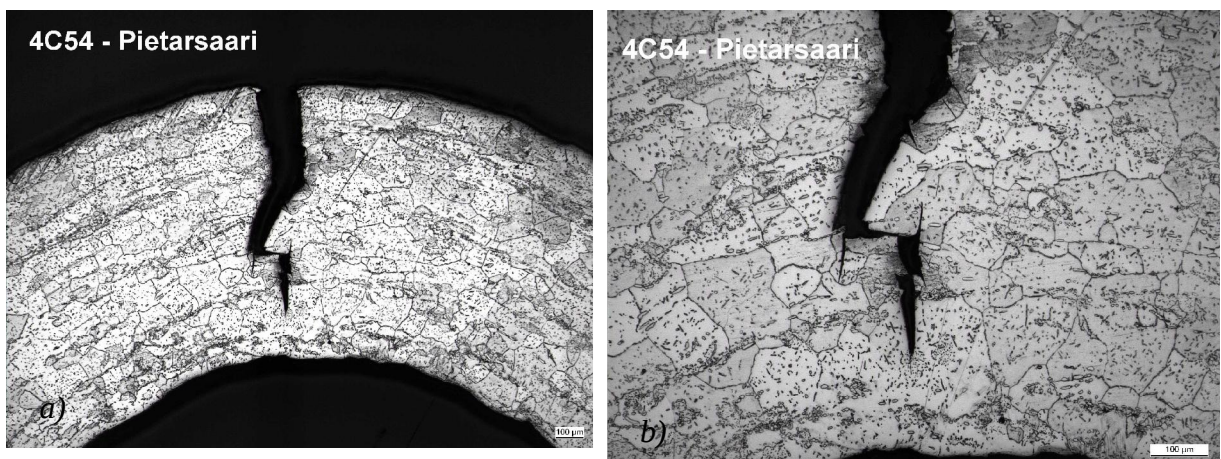
Kuva 45. Pestyt ja puhdistetut U-sauvat ensimmäisen altistuskokeen jälkeen: a) Pietarsaaren lipeä ja b) Rauman lipeä (* Näytteet löytyivät kokeen jälkeen laivan pohjalta) ja c) uusintakoe Rauman lipeässä.



Kuva 46. Murtumia ferriittisessä ruostumattomassa 4C54 teräksessä Pietarsaaren lipeässä tehdyn kokeen jälkeen (näyte puhdistettu, pesty ja puristettu kokoon): a) Makrokuva ja b) Lähikuva.



Kuva 47. Murtuma ferriittisessä ruostumattomassa 4C54 teräksessä Rauman lipeässä tehdyn uusintakokeen jälkeen (näyte puhdistettu, pesty ja puristettu kokoon).



Kuva 48. Hauras lohkomurtuma 4C54 materiaalissa Pietarsaaren lipeässä tehdyn altistuskokeen jälkeen: a) Suurennos 5x ja b) Suurennos 10x.

5 Yhteenveto

Missään koemateriaaleissa ei tapahtunut merkittävää korroosiota mustalipeän kuivihinhehkuksen aikana. Näytteissä havaittiin lähinnä vain pientä painonhäviötä. Kokeissa huomattiin että materiaalivirheillä (esim. suotautumat) on suuri merkitys korroosion ydintymiseen ja siten materiaalin elinikään. Materiaali, jossa tämä ilmeni oli 304L, johon Rauman lipeässä oli tullut syvä halkeama sulkeuman kohdalle (kuva 42).

Jännityskorroosio haihdutuskokeessa kaikki muut materiaalit paitsi ferriittinen ruostumaton 4C54 teräs selvisivät murtumatta. 4C54 havaittu murtuma ei ole jännityskorroosion aiheuttama. Murtuma on tyypillinen hauras lohkomurtuma ja se on syntynyt altistuskokeen jälkeen näytteiden tarkastuksen yhteydessä. Murtuman syynä on ferriittisille ruostumattomille teräksille tyypillinen 475°C-hauraus, joka ilmenee rakeidenläpi etenevänä murtumana. 475°C-haurauden takia ferriittisiä ruostumattomia teräksiä ei suositella käytettäväksi 400-550°C lämpötiloissa edes lyhyt aikaisesti.

Lähdeviitteet

[1] Mäkipää, Martti; Oksa, Maria; Pohjanne, Pekka, Corrosion testing of high-nickel alloy composite tube materials in simulated recovery boiler lower furnace conditions, VTT Symposium 214. 10th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry (10th ISCPPI). Helsinki, 21 - 24 August 2001. Volume 1. Hakkarainen, Tero (ed.). VTT Manufacturing Technology. Espoo (2001), 73 – 88.