

Suomen Soodakattilayhdistys ry

KESTOISUUSTYÖRYHMÄN KOKOUS IV/2006

AIKA 15.11.2006 klo 10.00 – 16.00

PAIKKA Pöyry Forest Indusry Oy, Vantaa

OSALLISTUJAT

Reijo Hukkanen	Stora Enso Oyj, Oulun tehdas, pj.
Esa Ilves	Inspecta Oy, Espoo
Ville Valta	If Vahinkovakuutusyhtiö Oy, Helsinki
Tapio Huuska	Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi
Kalle Salmi	Kvaerner Power Oy, Tampere
Pekka Pohjanne	VTT Tuotteet ja tuotanto, Espoo
Lauri Mattila	UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
Timo Karjunen	Boildec Oy, Vantaa
Sebastian Kankkonen	Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa
Outi Pisto	Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa, siht.

LIITTEET

- I Timo Karjunen, Veden laadun ja sisäpuolisen korroosion valvonta
- II VTT:n raportti, Materiaalien sulfidoitumiskokeet, sondinäytteiden analysointi

JAKELU

Tiedotetaan sähköpostilla:

(44)

(10) Kestoisuusryhmä

(12) Hallitus

(21) Vaurioraportoinnin yhdyshenkilöt

(3) Arkisto EPT/JKN/SEK/OMP

1 POISSAOILOILMOITUKSET

Hannu Hänninen, Lasse Koivisto ja Jorma Viinikainen ilmoittivat olevansa estyneitä osallistumaan kokoukseen.

2 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellinen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

3 SOTU II – PROJEKTI

Käytiin läpi SOTU II – projektin tämän hetkinen budjetti. Budjetissa ei ole enää rahaa projektitoimintaa varten, vaan ensi vuoden projektit on toteutettava Soodakattilayhdistyksen rahoituksella.

Reijo Hukkanen kertoi, että SOTU- johtoryhmässä päätettiin aloittaa projektin III-vaiheen suunnittelu vuoden 2007 puolella.

3.1 Timo Karjunen, Boildec Oy: Vesi-/höyrykierron ohjearvot

Timo Karjunen Boildec Oy:stä tekee tarkennetun tarjouksen soodakattilan vesi-/höyrykierron ohjearvojen laadinnasta. Karjunen esitteli käytössä olevia kattila- ja syöttöveden ohjearvoja ja tehtailla mitattuja kattilavesiepäpuhtauksien pitoisuuksia. Lisäksi hän kävi läpi tarjouksen ohjelunnon sisällöstä ja ehdotti, että hän tekee luonnoksen kattilaveden laadun ohjeesta, ja sitä käsiteltäisiin esimerkiksi Kestoisuustyöryhmän kokouksissa. Esitys on pöytäkirjan liitteenä I.

Ruotsissa on otettu käyttöön uusi 66-sivuinen ohjearvosuositus: Riktvärden för vatten och ånga anpassade till svenska energianläggningar. Raportti löytyy Wärmeforskin Internet-sivuilta, Rapport 958.

Keskusteltiin Boildec Oy:n Joutsenon tehtaalla tekemien mittausten perusteella lämpökuorman (kW/m^2) suuruudesta nykyisissä kattiloissa. Todettiin, että lämpökuorman suuruudesta tulee saada enemmän mitattua tietoa, ja keskusteltiin eri vaihtoehtoista ja mahdollisuuksista mitata lämpökuormaa. Mittausten järjestelyt ja kustannukset on selvitettävä yhteistoiminnassa Boildec Oy:n kanssa.

Tämän hetkisen tiedon perusteella voidaan olettaa, että lämpökuorma ylittää kaikissa suomalaisissa tehtaissa DENÅ:n ohjeen sisältämän raja-arvon 240 kW/m^2 , ainakin hetkellisesti. Keskustelun perusteella tultiin loppupäätelmään, että kattilaveden ohjearvosuositukseen tulee kaikille kemikaaleille ja kattiloille paineluokasta riippumatta samat ohjearvot. Pohdittiin, pitäisikö ohjeessa edellyttää, että käytettävät kattilavesikemikaalit testattaisiin laboratoriokokein, jotta tiedettäisiin päästäänkö niillä haluttuihin ohjearvoihin. VTT:n kemikaalitutkimustuloksissa todettiin olevan yhtäläisyyksiä kattiloissa saatuihin tuloksiin. Boilexin redox-potentiaalitaso on huomattavan matala (-50 mV). Hydratsiinin tuottama redox-potentiaali on $-300 - 350 \text{ mV}$.

Päätettiin, että Karjunen lisää ohjeeseen ehdotuksen kattilaveden laadun valvonnasta, ja se käydään läpi myöhemmässä Kestoisuustyöryhmän kokouksessa. Sama koskee myös sisäpuolisen korroosion tutkimuksia.

Kattilatarkastukset herättivät paljon keskustelua. Todettiin, että jos ohjeen arvoja ei voida noudattaa, kattila on säännöllisesti ja kattavasti tarkastettava ja tarvittaessa peitattava. Nähtiin, että ohjeen on oltava yksikäsitteinen ja niin selvä, ettei ohjetta tulkitsevan tarvitse olla kattilavesiasiantuntija, ja se on hyvin myös vakuutusyhtiöiden ja tarkastusviranomaisten hyödynnettävissä.

Karjunen otti kokouksessa esille, pitäisikö kattilavesiasiat sisällyttää myös vaaranarviointitutkimuksiin. Työryhmä ei kommentoinut asiaa.

Timo Karjunen tekee tarjouksen kattilaveden laatuohjeesta. Lisäksi hän tutkii mahdollisuutta toteuttaa lämpökuorman mittauksia ja miettii toteutettavia materiaalitutkimuksia.

3.2 VTT: Materiaalien sulfidoitumiskokeet ja sondinäytteiden analysointi

Pekka Pohjanne esitteli VTT:n tuloksia tulipesäkokeessa mukana olleista materiaaleista. Tutkimuksen loppuraportti on liitteessä II. Tutkimuksen loppuraportin päätelmiin ei voitu kaikilta osin yhtyä, ja näytteistä on tehtävä lisätutkimuksia.

Todettiin, että tutkimuksessa otetuista näytteistä tutkitaan vielä sondinäytteiden pintaprofiili korroosionopeuden määrittämiseksi kokeessa 4. VTT:n kustannusarvio tälle tutkimukselle 1500 € + alv. Lisäksi selvitettäisiin, mikä oli sondinäytteiden (Sanicro 63, Sanicro 41 ja Sanicro 36Mo) säröilyyn syy avaamalla säröt ja tekemällä tarkempi tutkimus. VTT:n kustannusarvio 3000 € + alv. Työryhmässä päätettiin, että Sanicro 63:n jatkotutkimukset lopetetaan, koska sen säröilyalttiudesta tulipesäolosuhteissa on olemassa myös käytännön kokemuksia. Näin säröilytutkimuksen kustannukset jäävät suhteen mukaisesti pienemmiksi (2000 € + alv).

Kokouksessa keskusteltiin mahdollisissa materiaalien jatkokokeissa käytettävistä materiaaleista. Sanicro 41 ja Sanicro 36Mo:n lisäksi voitaisiin tutkia Sanicro 28.

4 VAURIOT

Kokouksessa keskusteltiin vaurioraportoinnin tilasta. Eräiltä tehtailta ei ole pyynnöistä huolimatta saatu vaurioraportteja, ja ne ovat usein melko niukkasanaisia.

Pohdittiin, miten vaurioita pitäisi käsitellä, jotta tieto vaurioista ja niiden syistä ja seurauksista saataisiin paremmin jäsenistön tietoon ja asiasta voitaisiin enemmän oppia. Työryhmän kokouksessa tulisi miettiä sen lisäksi mikä vaurion on aiheuttanut ja mitä vaurion ehkäisemiseksi voisi tehdä. Keskusteltiin siitä, että viranomaisosapuoli (mahdollisesti esimerkiksi TUKES) olisi mukana vaurioraportoinnin käsittelyssä.

Päätettiin, että yhdistyksen sihteeri lähettää työryhmän jäsenille sähköpostitse tiedon, kun yhdistyksen tietokantaan on tullut uusi vaurioraportti.

Vaurioiden käsittely jätettiin ajanpuutteen vuoksi seuraavaan kokoukseen.

5 MUUT ASIAT

5.1 Suomen Soodakattilayhdistyksen sihteeristömuutokset

Kokouksen alussa Outi Pisto esitteli Markku Pekkasen yhdistyksen hallituksen jäsenille lähettämän kirjeen Suomen Soodakattilayhdistyksen sihteeristömuutoksista. Outi Pisto aloittaa Kestoisuustyöryhmän sihteerinä 15.11.2006 alkaen. 1.4.2007 alkavalla toimikaudella Suomen Soodakattilayhdistys ry:n vetovastuu siirtyy Sebastian Kankkoselta Outi Pistolle, mutta Kankkonen jatkaa edelleen sihteeristössä.

5.2 Tulevat projektit

Keskusteltiin tulipesäkokeiden jatkamisesta myös SOTU- tutkimusten ”väliajalla”, koska jatkokokeiden tulee olla niin pitkäaikaisia. Lisäksi tehtäisiin lämpökuorman mittauksia tulipesässä. KTR jatkaa yhdessä Timo Karjusen kanssa tarvittavien jatkoselvitysten laadintaa kummastakin työstä.

Muut projektiehdotukset valmistellaan seuraavaan kokoukseen.

6 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous pidetään konemestaripäivien yhteydessä Kemissä 24.1.2007.

Vakuudeksi

Outi Pisto

Nähty:

Reijo Hukkanen

Liite I

Veden laadun ja sisäpuolisen korroosion valvonta

"Veden laadun ja sisäpuolisen korroosion valvonta"- ohjeluonnoksen laadinta

Timo Karjunen

Vaihtoehtoisten kemikaalien satoa



Kattilaveden ohjearvot DENÅ:n mukaan

Lieriöpaine	bar	68 - 90	91 - 125	126 – 160
pH		9,0 – 9,7	8,5 – 9,3	8,5 – 8,7
Neutraloidun näytteen johtokyky	µS/cm	< 400	< 150	< 40
P-arvo	mval/kg	< 0,75	< 0,20	< 0,05
Fosfaattipitoisuus	mg/l	2 - 6	2 - 6	2 – 6
Silikaattipitoisuus	mg/l	< 3,0	< 1,0	< 0,35
Natrium- ja kaliumpitoisuus	mg/l	< 80	< 30	< 8
KMnO ₄ -luku	mg/l	< 40	< 15	< 5

* Lämpökuorman noustessa paikallisestikin yli 230 kW/m² tulisi kaikilla kattilapaineilla soveltaa, silikaattia lukuun ottamatta, 160 barin ohjearvoja

Kattilaveden ohjearvot CEN:n mukaan

		Lieriöpaine ≤ 100 bar	Lieriöpaine > 100 bar
pH		9,5 – 10,5	9,3 – 9,7
Johtokyky	µS/cm	< 100	< 30
Johtokyky k-vaihtimen jälkeen	µS/cm	< 50	< 30* < 40**
P-arvo	mmol/l	0,05 – 0,3	-
Fosfaattipitoisuus	mg/l	< 6	< 3
Silikaattipitoisuus	mg/l	riippuu paineesta	riippuu paineesta

* lipeää käytettäessä

** fosfaattia käytettäessä

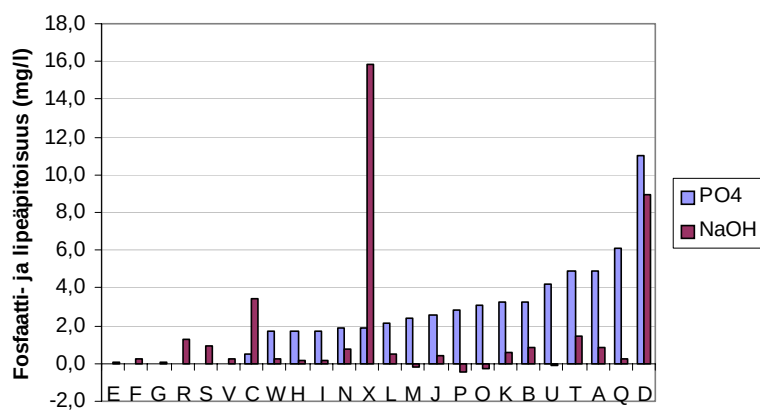
Syöttöveden ohjearvot DENÅ:n mukaan

		Lieriöpaine ≤ 67 bar	Lieriöpaine > 67 bar
pH		8,5 – 9,5	8,5 – 9,5
Happipitoisuus	mg/l	< 0,01	< 0,01
Kovuus	mval/kg	< 0,003	< 0,001
Kokonaisrautapitoisuus	mg/l	< 0,05	0,02
Kokonaiskuparipitoisuus	mg/l	< 0,01	< 0,003
Silikaatti-, natrium- ja kaliumpitoisuudet	mg/l	kattilavesivaatimukset huomioon ottaen	kattilavesivaatimukset huomioon ottaen
Johtokyky	μS/cm	kattilavesivaatimukset huomioon ottaen	kattilavesivaatimukset huomioon ottaen

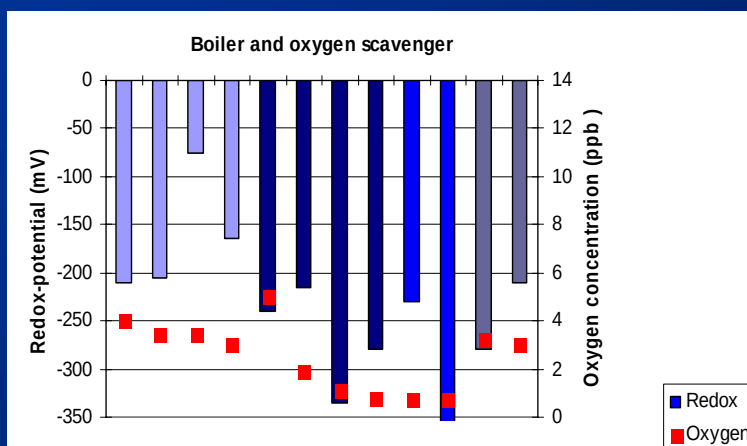
Syöttöveden käsittely EPRI:n mukaan

		alkali ja hapenpoisto-kemikaali	alkali ilman hapenpoisto-kemikaalia	alkali ja happi
pH		8,8 – 9,1	9,2 – 9,6	9,0 – 9,5
Ammoniumpitoisuus	mg/l	0,15 – 0,4	0,5 – 2,0	0,3 – 1,5
Johtokyky k-vaihtimen jälkeen	μS/cm	< 0,20	< 0,15	< 0,15
Happipitoisuus	μg/l	< 5	1 – 10	30 – 50
Rautapitoisuus	μg/l	< 10	< 5	< 1
Kuparipitoisuus	μg/l	< 2	-	-
Redox-potentiaali	mV	-300 – -350	0 – 50	> 100

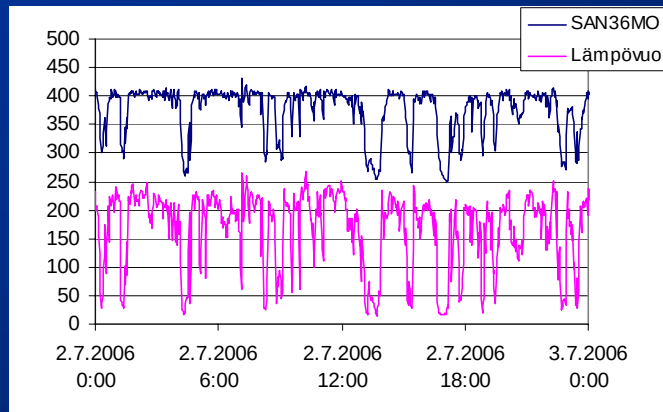
Vapaa lipeä ja fosfaatti



Kattilaveden happi ja redox



Lämpökuorma



Esimerkki jaksosta, jolla lämpövuon vaihtelut olivat voimakkaita

Ohjeluonnoksen sisältö

1. Uudet ohjearvot syöttövedelle, kattilavedelle ja höyrylle

Ohjearvot natriumfosfaattia ja lipeää käyttäville kattiloille
Ohjearvot tehtaalle, jossa on/ei ole lauhteenpuhdistusta

2. Jälkiannostuskemikaaleja koskevat laatuvaatimukset

3. Veden laadun valvonta

Mitä mittauksia ja määrittäksiä käytetään ja kuinka usein
Miten luotettavia ja tarkkoja mittausten ja määrittysten tulee olla
Miten varmistetaan mittausten ja määrittysten tarkkuus ja luotettavuus

4. Sisäpuolisen korroosion valvonta

Miten mitataan ja kuinka usein
Miten tarkkoja mittausten ja määrittysten tulee olla
Miten varmistetaan mittausten ja määrittysten tarkkuus ja luotettavuus

Vaaran arviointi (KTM:n päätös 953)

Vaaran arvioinnista on käytävä ilmi:

- 1) kattilalaitoksen käyttöön liittyvät vaaratilanteet ja olosuhteet, joissa onnettomuus on mahdollinen;
- 2) kattilalaitoksen käyttötekniikasta, esimerkiksi erilaisista käyttötavoista, aiheutuvat vaaratilanteet;
- 3) kuvaus tyypillisistä ja suurimmista mahdollisista vaaratilanteista sekä niihin johtavista käyttövirheistä, virhetoiminnoista, laitteiden vikaantumisista ja vaurioista ja muista syistä.

Vaaran arvioinnissa tunnistettuihin vaaratilanteisiin on varauduttava ja selvitettävä niistä vaaran arvioinnissa 1 momentissa säädetyn lisäksi vähintään:

- 1) miten vaaratilanteiden ehkäisemiseen on varauduttu kattilalaitoksen normaalikäytön ja korjaus- ja huoltotöiden sekä erilaisten häiriötilanteiden yhteydessä;
- 2) millaisiin toimenpiteisiin tehtyjen selvitysten johdosta on ryhdytty;

Liite II

Materiaalien sulfidoitumiskokeet ja sondinäytteiden analysointi



Soodakattila Tulevaisuudessa II- materiaalien sulfidoitumiskokeet, sondinäytteiden analysointi

Kirjoittajat Sanni Yli-Olli, Pekka Pohjanne, Tuomo Kinnunen

Luottamuksellisuus Luottamuksellinen

Raportin nimi Soodakattila Tulevaisuudessa II- materiaalien sulfidoitumiskokeet, sondinäytteiden analysointi		
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot Suomen Soodakattilayhdistys ry, Esa Vakkilainen c/o Jaakko Pöyry Oy Pl 4, 01621 Vantaa		Asiakkaan viite 16A0913/S60
Projektin nimi SOTU sulfidi		Projektin numero/lyhytnimi 9597
Raportin laatija(t) Sanni Yli-Olli, Pekka Pohjanne, Tuomo Kinnunen		Sivujen/liitesivujen lukumäärä 15/
Avainsanat Sulfidoituminen, soodakattilasondi,		Raportin numero VTT-R-07360-06
Tiivistelmä Osaprojektin tarkoituksena oli analysoida kahden soodakattilasondikokeen näytteitä. ja verrata tuloksia aiemmassa osaprojektissa [1] tehtyihin laboratoriokokeisiin. Soodakattilatulevaisuudessa projektin johtoryhmä päätti koemateriaaleiksi Sanicro 41 (UNS N08825mod), 3R12 (AISI 304L), Sanicro 63 ja Sanicro 36 Mo:n (UNS N08036-2). Boildec Oy (Timo Karjunen) suoritti sondimittaukset. Tässä raportissa on esitetty sondikokeiden 3 (~ 400 °C / 1006 h) ja 4 (~ 440 °C / 488 h) tulokset Sondikokeessa 3 materiaalit Sanicro 63, Sanicro 38 ja Sanicro 36 Mo säröilivät termoanturia varten poratun reiän lähistöltä. Materiaalissa Sanicro 63 pahaa säröilyä oli havaittavissa myös lyhyemmän kokeen jälkeen. Paksuusmittaukset eivät antaneet toivottua tietoa korroosionkestävyyksistä. Kokeen 3 paksuusmittaustuloksia ei voitu välihionnan takia hyödyntää. Ja kokeen 4 paksuusmittaustuloksista pystyy päättämään valitettavan vähän, sillä suurin osa paksuuden muutoksesta oli suolakerrostumaa. Kokeissa 3 ja 4 kerrostumat koostuivat pääasiassa kaliumin, natriumin ja rikin välisistä yhdisteistä. Monissa kerrostumissa, erityisesti pidemmän kokeen (3) jälkeen oli havaittavissa metallinpintaa lähinnä olevasta kerroksessa kromia, nikkeliä ja rautaa. Näitä kerrostumia ei suoraan voitu verrata aiempiin laboratoriokoetuloksiin, mutta yhtäläisyyksiä korroosion etenemisessä oli havaittavissa useammassa näytteessä. Sondikokeiden perusteella materiaalit voisi laittaa seuraavaan paremmuusjärjestykseen korroosionkestävyyden suhteen vasemmalta oikealle: Sanicro 63 > Sanicro 41 (38) > Sanicro 36Mo > 3R12 (304L). Järjestykseen vaikuttaa suurelta osin materiaalissa havaitun säröilyn määrä ja muodostuneen pintakerrostuman vuorovaikutus metallin kanssa pääteltynä kerrostuman koostumuksesta. Tulokset ovat samansuuntaisia aiemmin laboratoriokokeista saatujen tulosten kanssa, erot tuloksissa johtuvat pääosin sondikokeissa tapahtuneesta materiaalien säröilystä. Kokeiden ja analyysien perusteella suositellaan jatkokokeita suolasulan vaikutuksista korroosioon ja säröilyyn, kokeet voitaisiin tehdä hallitusti suolasulassa ja kontrolloidussa kaasuympäristössä. Lisäksi suositellaan lisäkokeita selvittämään kaasun vesihöyrypitoisuuden, altistusajan ja hiilimonoksidin vaikutus sulfidoitumiseen.		
Luottamuksellisuus		Luottamuksellinen
Espoo30.10.2006		
Liisa Heikinheimo Tutkimuspäällikkö	Sanni Yli-Olli Tutkija	Satu Tuurna Tutkija
VTT:n yhteystiedot Pl 1000, 02044 VTT (jakeluosoite Kemistintie 3)		
Jakelu (asiakkaat ja VTT) Soodakattilayhdistys, Esa Vakkilainen 3 kpl VTT 3 kpl		
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 Soodakattilayhdistys ry:n tilaamana.

Espoo, 30.10.2006

Tekijät

Sisällysluettelo

1	Johdanto	5
2	Menetelmät	5
3	Tulokset ja niiden tarkastelu	7
3.1	Sanicro 63	7
3.2	Sanicro 41	9
3.3	Sanicro 36 Mo	11
3.4	3R12	13
4	Johtopäätökset	14
5	Yhteenveto	15
	Lähdeviitteet	16

1 Johdanto

Osaprojektin tarkoituksena oli analysoida kahden soodakattilasondikokeen näytteitä, ja verrata tuloksia aiemmassa osaprojektissa [1] tehtyihin laboratoriokokeisiin.

2 Menetelmät

Soodakattilayhdistyksen johtoryhmä valitsi testattaviksi näytemateriaaleiksi Sanicro 41 (UNS N08825mod), 3R12 (AISI 304L), Sanicro 63 ja Sanicro 36 Mo:n (UNS N08036-2). Boildec Oy (Timo Karjunen) suoritti sondimittaukset, tavoitteena ensimmäisessä kokeessa oli saavuttaa 1000 tunniksi näytteiden pintalämpötila 400°C (koe 3) ja toisessa kokeessa 440°C (koe 4) [2].

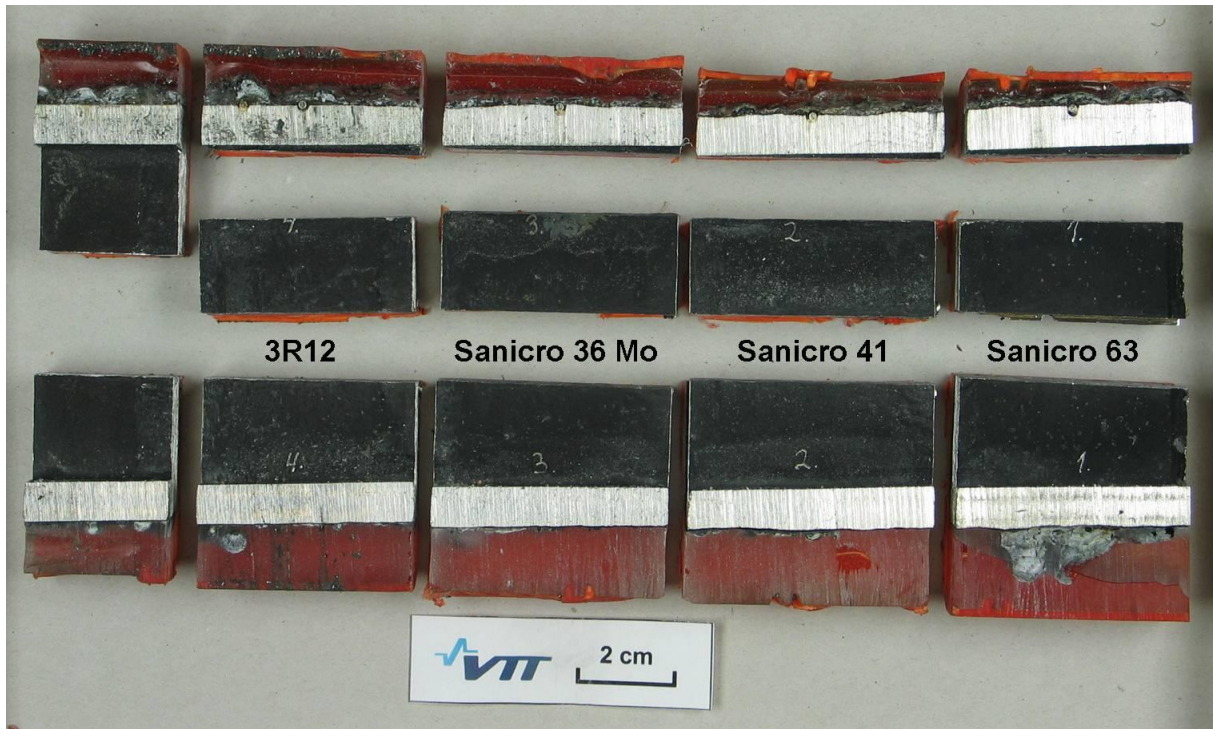
Taulukossa 1 on esitetty sondikokeissa saavutetut koemateriaalikohtaiset keskilämpötilat.

Kokeen 3 kokonaiskestoaja oli 1006h, mutta kokeen aloituksessa oli ongelmia, jonka seurauksena näytteet altistuivat heti kokeen alussa suunnittelelmattomille olosuhteille. Tilanteen normalisoimiseksi sondi otettiin pois kattilasta ja näytteiden pinnat hiottiin kevyesti, jonka jälkeen sondi asennettiin uudelleen kattilaan (kuinka kauan tämä jakso kesti?). Koe 4 keskeytyi tekniseen vikaan, joten kokeen kestoksi tuli vain 484 h.

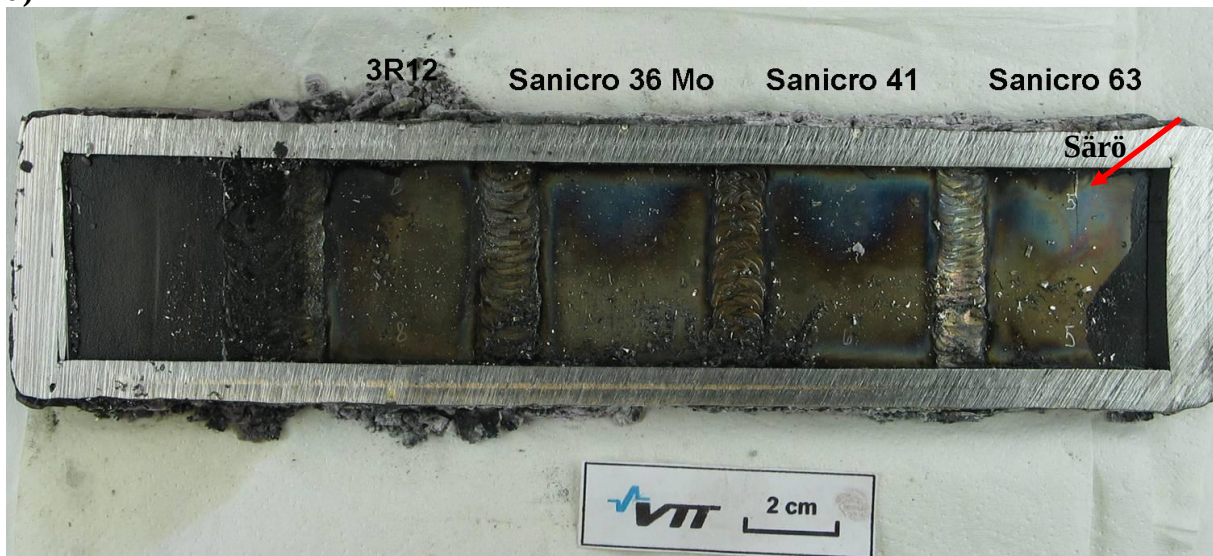
Taulukko 1. Boildecin suorittamien sondikokeiden tulokset.

	Koe 3 T (°C)	Koe 4 T (°C)
Sanicro 63	401	432
Sanicro 41	397	444
Sanicro36Mo	405	437
3R12	391	431

Sondin saavuttua VTT:lle kokeen 3 jälkeen suojattiin näytteiden pinnalla ollutta suolakerrostumaa sahauksen aiheuttamalta tärinältä valamalla näytteet epoksiin. Tämän jälkeen sodi siirrettiin Protoshop:lle näytteiden irrotusta varten. Näytteiden saavuttua takaisin VTT:lle ne pilkottiin (Kuva 1a), jonka jälkeen niitä tutkittiin optisella- ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla sekä jälkimmäiseen liitettyllä energiadiispersiivisellä röntgenanalysaattorilla (EDS). Epoksiin valaminen ei antanut odotettua hyötyä, vaan hauras suolakerrostuma irtosi metallista, jääden kiinni epoksiin. Epoksi häiritsi myös pintakerroksen analysointia. Näistä syistä kokeen 4 sondinäytteitä ei enää suojattu epoksilla. Näytteiden irrotus suoritettiin tällöin VTT:llä. Näytteet myös paloitetiin ja analysoitiin VTT:llä kuten aikaisemmassakin kokeessa (Kuva 1b).



a)



b)

Kuva 1. Irrotetut sondinäytteet a) kokeen 3 jälkeen valettuna epoksiin, ja b) kokeen 4 jälkeen.

Näytteiden korroosionkestävyyttä arvioitiin myös paksuusmittauksin. Tätä varten näytteiden paksuudet mitattiin ennen ja jälkeen kokeiden (Taulukko 2). Taulukossa 2 on esitetty myös kokeen 3 paksuusmittaustulokset vaikka niitä ei voitu käyttää korroosionkestävyydenarvioinnissa, koska näytteille jouduttiin tekemään välihionta sondikokeen aloituksessa esiintyneiden ongelmien takia.

Taulukko 2. Sondinäytteiden näytteiden paksuudet.

	Ennen	Jälkeen	Ero
Koe 3 ^{A)}	ka (mm)	ka(mm)	(mm)
Sanicro 63	6,95	6,92	-0,02
Sanicro 41	7,57	7,47	-0,10
Sanicro 36 Mo	7,82	7,85	0,02
3R12	7,88	7,94	0,06
Koe 4			
Sanicro 63	5,31	5,44	0,13
Sanicro 41	6,69	6,81	0,13
Sanicro 36 Mo	6,40	6,46	0,06
3R12	7,85	7,97	0,13

^{A)} Näytteille tehty välihionta, joten tulokset eivät anna kuvaa korroosionkestävyydestä.

3 Tulokset ja niiden tarkastelu

3.1 Sanicro 63

Sanicro 63 oli säröillyt molemmissa kokeissa porausreiän ympäriltä (Kuva 2 a ja b.). Kokeessa 4 materiaali oli säröytynyt näkyvästi kuten kuvassa 1b) näkyy, särö jatkui vielä syvälle näytteen sisälle (Kuva 2b).



a)

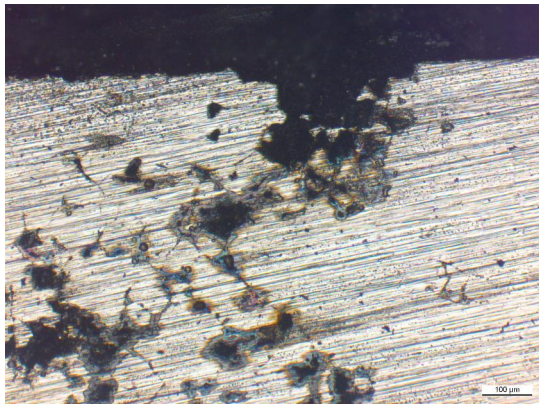


b)

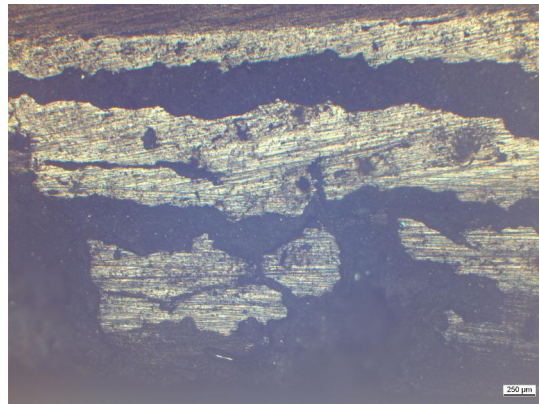
Kuva 2. Säröilyä näytteessä Sanicro 63 a) Koe 3 ja b) Koe4.

Kokeessa 3 näytteessä oli havaittavissa myös pinnansyöpymistä (kuva 3a), näytteen pinnalla oli myös paksu hauras suolakerrostuma (Kuva 3b). Kerrostuma oli pääasiassa näytteen

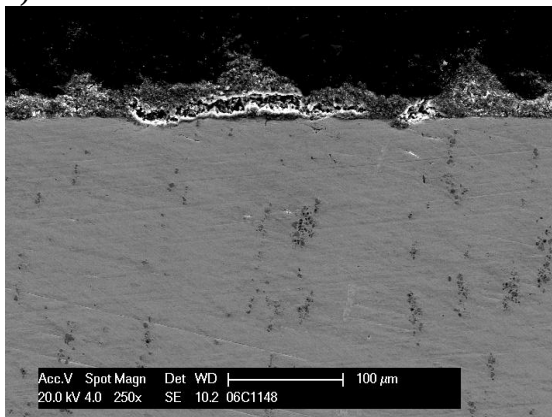
pinnalle kerääntynyttä suolaa, mutta lähimpänä pintaa oleva kerros sisälsi myös runsaasti kromia, sekä jälkiä nikkelistä ja raudasta (Kuva 4). Tästä voidaan päätellä että kokeen 3 aikana muodostunut suola kerrostuma on alkanut syövyttää pintaa paikoitellen rajustikin.



a)

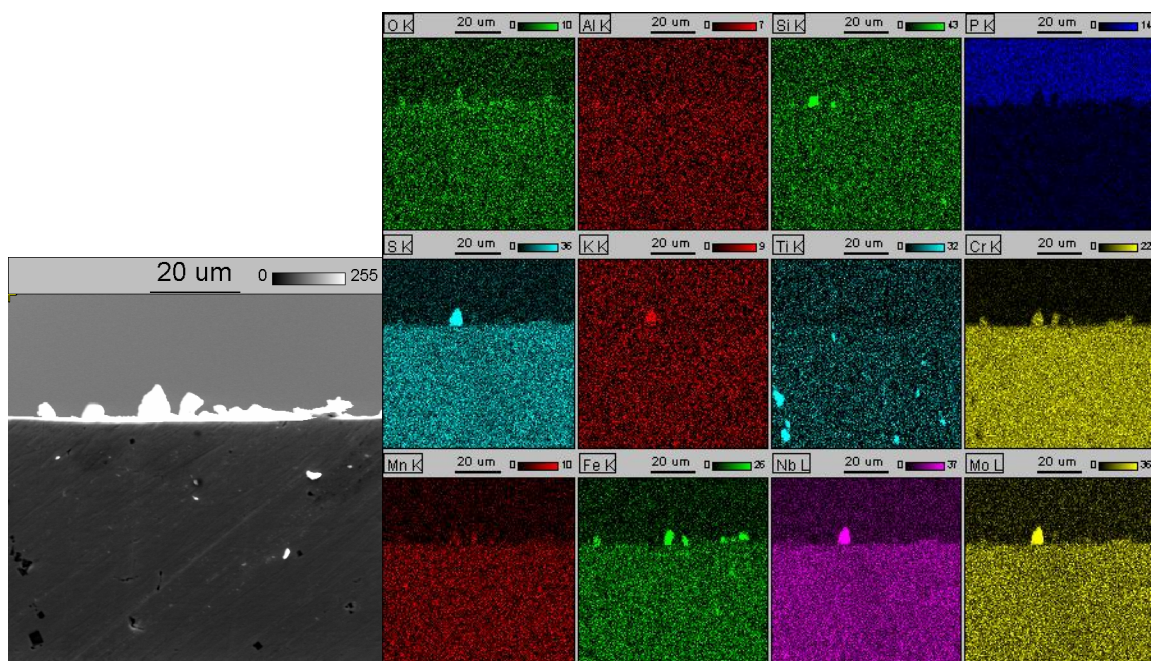


b)



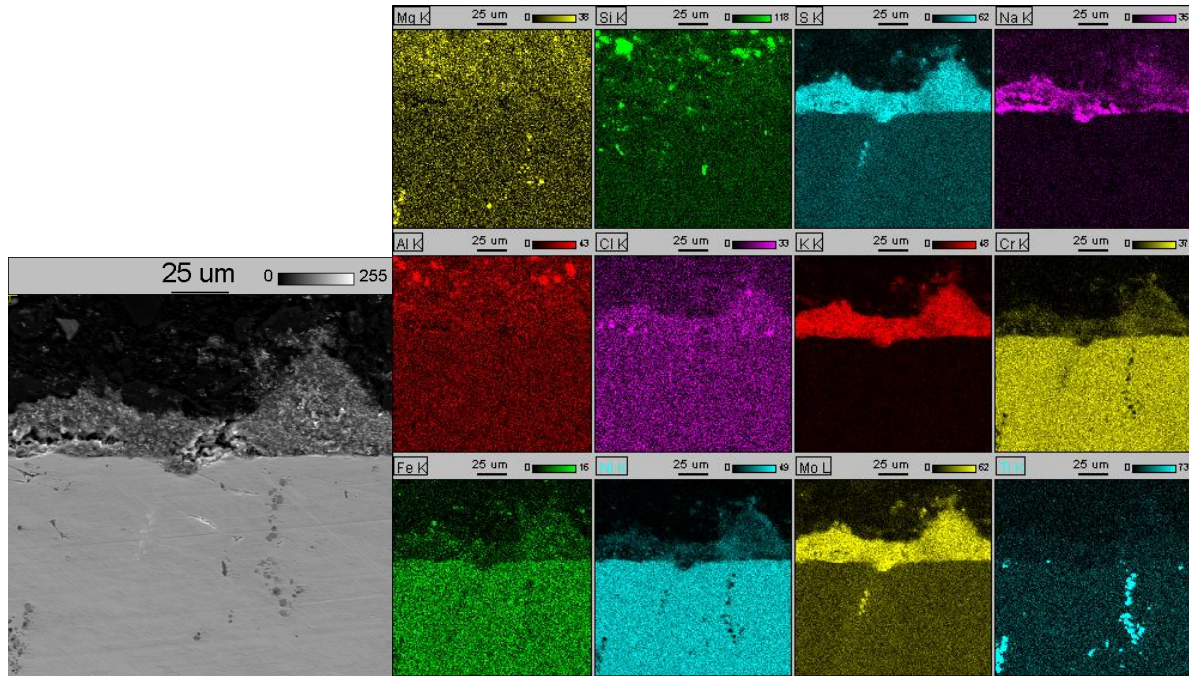
c)

Kuva 3. Suolakerrostumaa ja syöpyymiä Sanicro 63 näytteiden pinnassa a) ja b) kokeen 3 ja c) kokeen 4 jälkeen.



Kuva 4. Alkuainekartta Sanicro 63näytteen pinnasta kokeen 3 jälkeen.

Kokeessa neljä yhtä voimakasta pinnan syöpymistä ei havaittu, mutta viitteitä tästä sekä selvä kerrostuma oli havaittavissa (Kuva 3 c). Kuten aiemmassa kokeessa tämäkin kerrostuma koostui pääasiassa suolasta (K, Na, S), mutta sisin kerros sisälsi myös pieniä määriä metalleja (Ni, Cr, Fe) (Kuva 5).

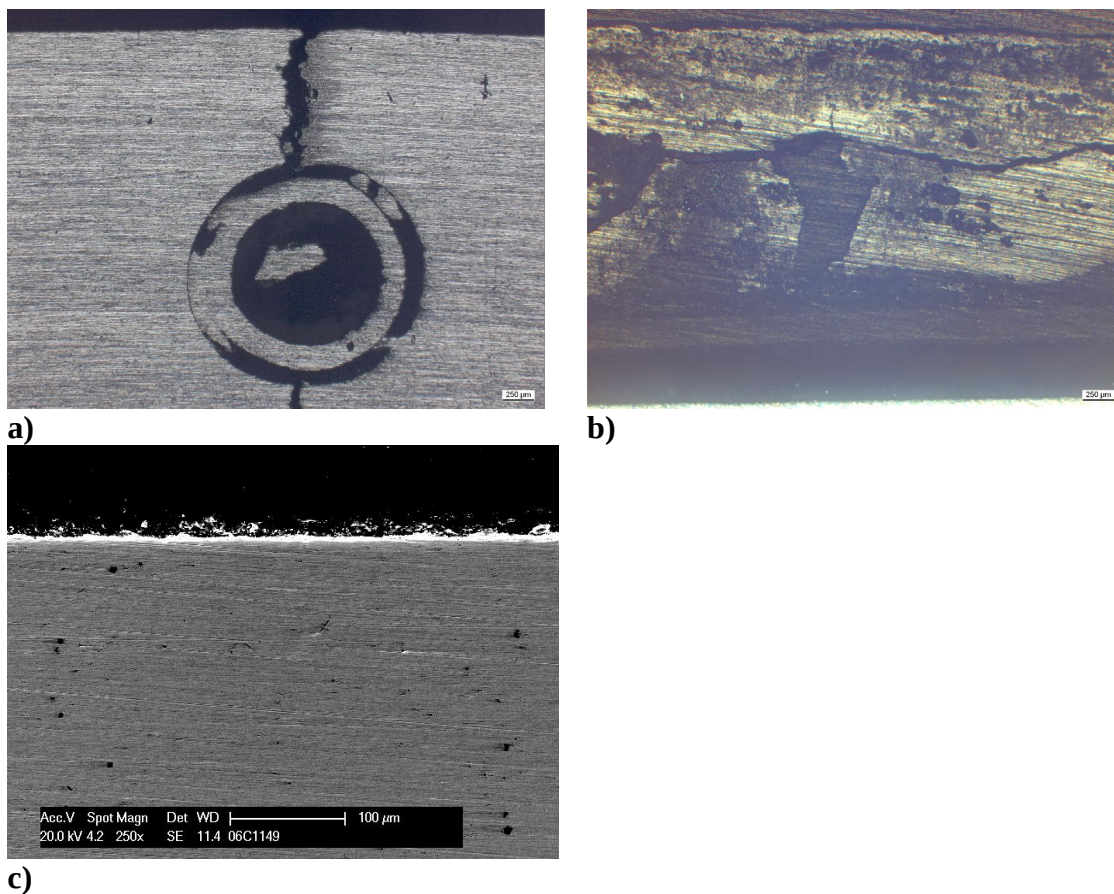


Kuva 5. Alkuainekartta Sanicro 63 näytteen pinnasta kokeen 4 jälkeen.

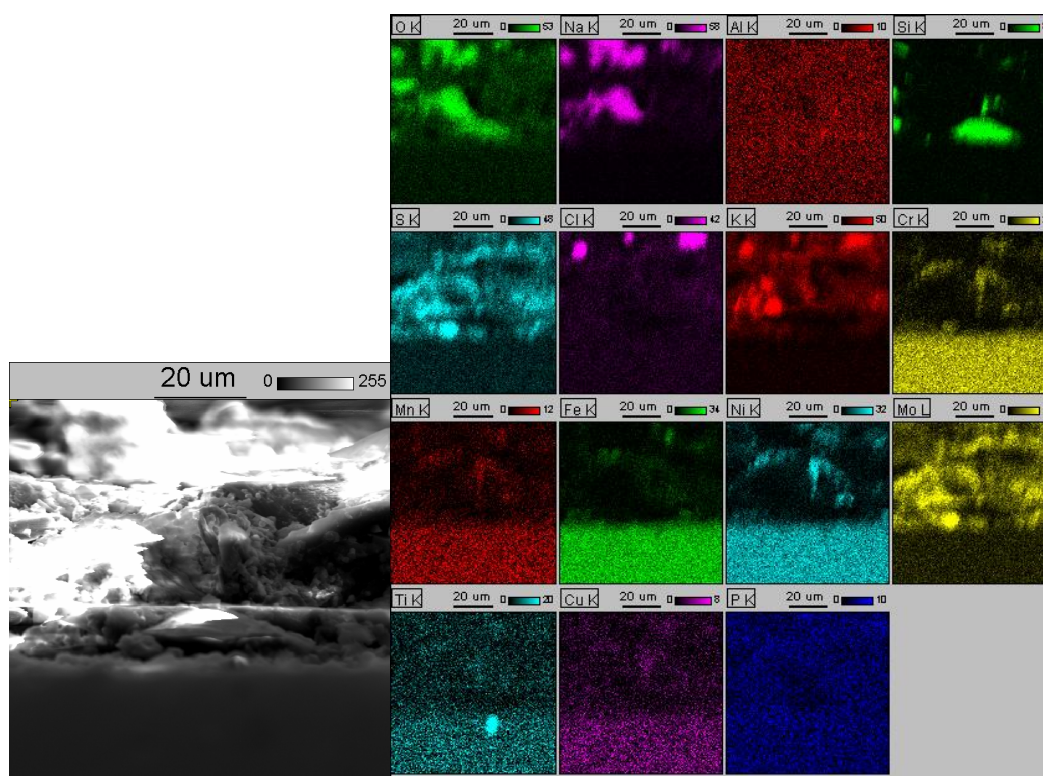
Materiaalia Sanicro 63 ei ole testattu aiemmissa laboratoriotesteissä [1], joten suoraa vertailu tietoa ei ole käytettävissä. Koostumukseltaan materiaali on lähellä laboratoriotesteissä käytettyä materiaalia Sanicro 65, jossa havaittiin laboratoriotesteissä vastaavatyypistä käytöstä. Korroosio alkaa molemmissa tapauksissa pinnalta ja jatkaa etenemistä epätasaisesti materiaalin paksuussuunnassa. Korroosiotuotteita tosin ei voi verrata toisiinsa, sillä laboratoriotestejä tehtiin vain kaasuympäristössä, eli ilman suolakorroosioita.

3.2 Sanicro 41

Sanicro 41 oli kokeessa 3 säröillyt porausreiän yläosasta? (kuva 6a). Näytettä peitti paksu hauras suolakorroosio kokeen 3 jälkeen (kuva 6b). Kerrostuma lähinnä metallin pintaa koostui myös suurelta osin suolasta (S, Na, K), mutta sisälsi myös pieniä määriä nikkeliä, rautaa ja kromia (kuva 7). Pinnassa oli havaittavissa myös pientä epätasaisuutta, mikä viittaa alkavaan pinnan syöpymiseen.

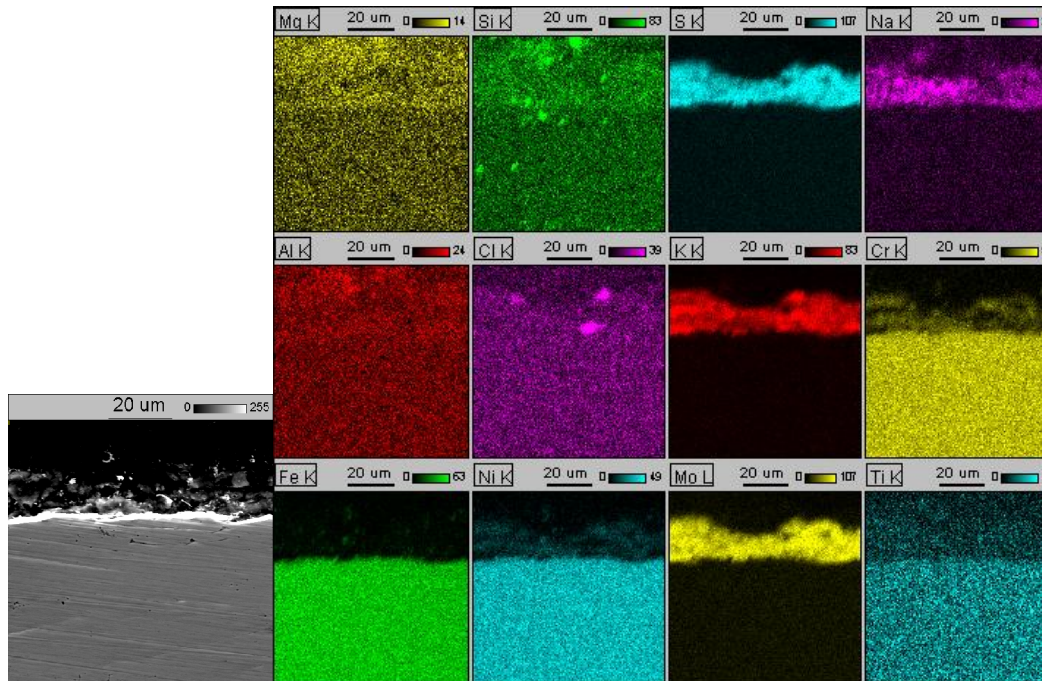


Kuva 6. Näyte Sanicro 41 a) ja b) kokeen 3 jälkeen ja c) kokeen 4 jälkeen



Kuva 7. Alkuainekartta Sanicro 41 näytteen pinnasta kokeen 3 jälkeen.

Kokeen 4 jälkeen ei Sanicro 41 näytteessä havaittu säröilyä porausreiän läheisyydessä?, ainakaan yhtä suuressa määrin kuin kokeessa 3. Alkujaan paksu hauras suolakerros peitti myös näytteen kokeen 4 jälkeen, mutta näytteen valmistuksessa materiaalin pintaan jäi vain tiivein kerros näytteen pinnalla (kuva 6c). Tämä tiivis kerros sisälsi suolan lisäksi myös etenkin kromia. Myös tämän näytteen pinnassa oli korroosion alkamiseen viittaavaa epätasaisuutta.



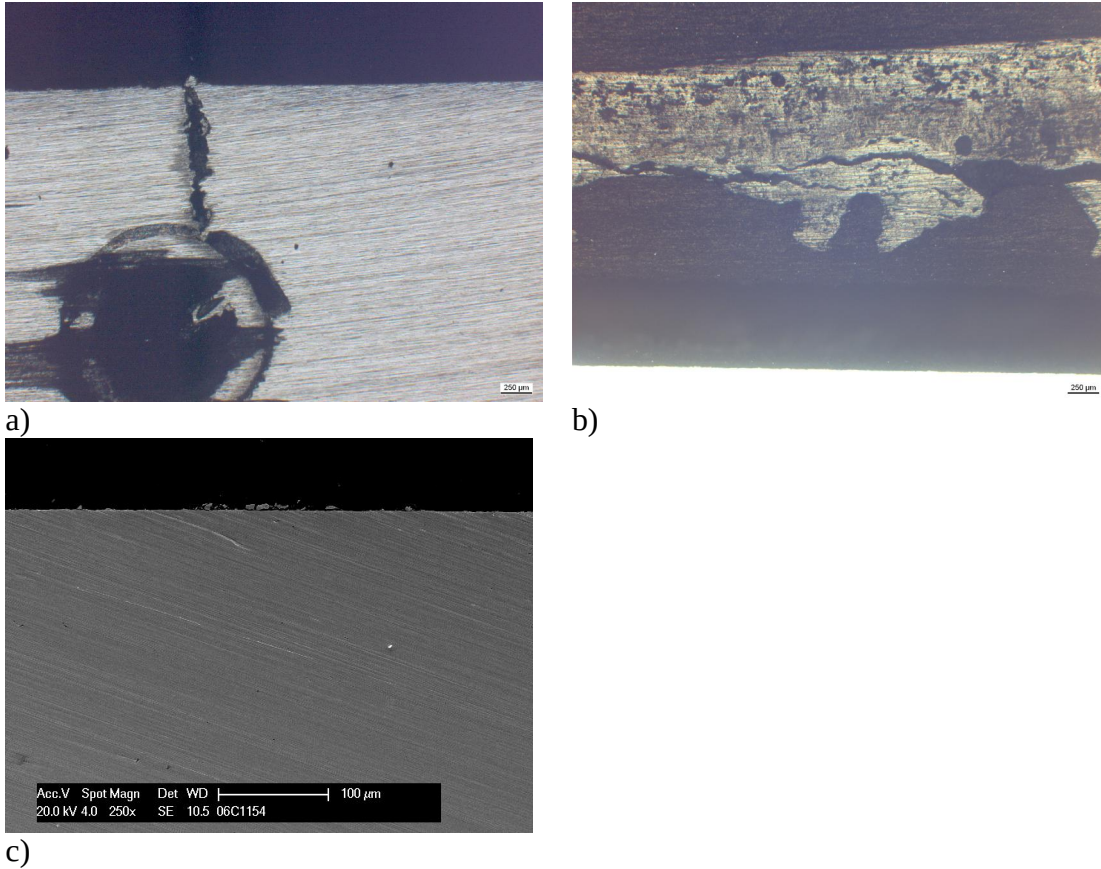
Kuva 8. Alkuainekartta Sanicro 41 näytteen pinnasta kokeen 4 jälkeen

Verrattaessa Sanicro 41 materiaalin tuloksia laboratoriotesteissä mukana olleen Sanicro 38 materiaalin tuloksiin huomataan korroosion etenemisessä yhtäläisyyksiä. Kerrostumassa oleva suola estää suoran kerrostumien vertailun, mutta odotetusti sondikokeiden kerrostumista löytyi kromia ja nikkeliä tosin eriyhdisteinä.

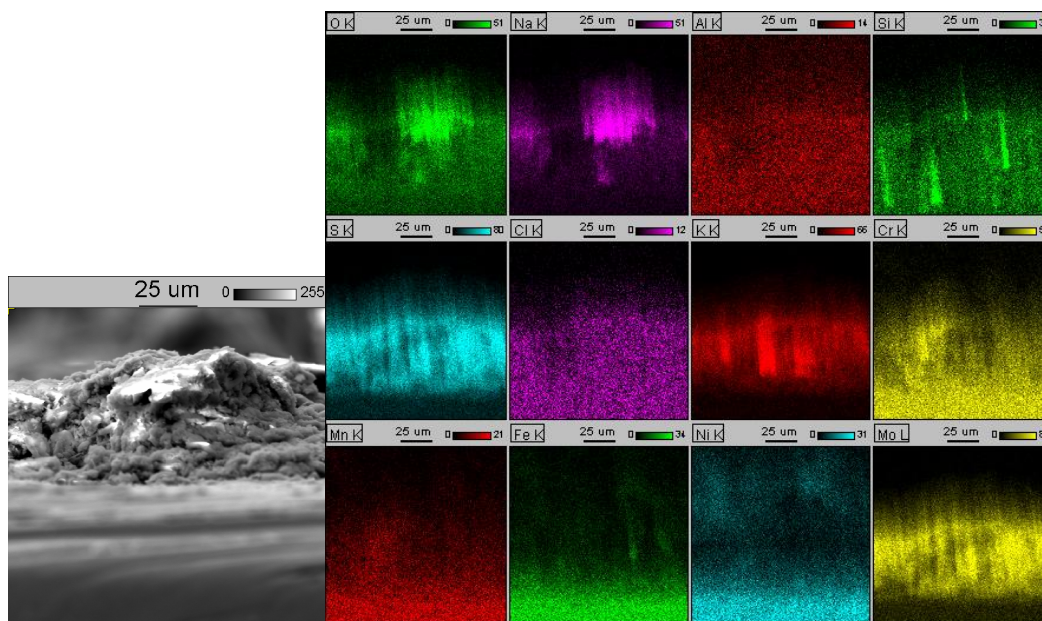
3.3 Sanicro 36 Mo

Myös Sanicro 36 Mo oli säröillyt porausreiän alkupäästä (kuva 9a) kokeessa 3. Kokeessa 4 vastaavaa säröilyä ei ollut havaittavissa. Näytettä peitti paksu hauras suolakerros kokeen 3 jälkeen (kuva 9b). Kerrostuma lähinnä metallin pintaa koostui myös suurelta osin suolasta (S, Na, K), mutta sisälsi myös paljon kromia ja pieniä määriä nikkeliä ja rautaa (kuva 10).

Kokeen 4 jälkeen näytteessä oli myös paksu suolakerros, mutta tämä ei ollut vielä reagoinut metallin kanssa, sillä näytteen pinnalla ei ollut enää metallografianäytteen valmistuksen jälkeen havaittavissa mainittavaa kerrostumaa eikä pinnassa ollut havaittavissa syöpymistä (Kuva 9c). Muodostunut kerrostuma on myös voinut hilseillä pois metallin pinnalta. Kerrostuman puuttumisen johdosta ei materiaalista tehty alkuainekarttaa kokeen 4 jälkeen.



Kuva 9. Näyte Sanicro 36 Mo a) ja b) kokeen 3 jälkeen ja c) kokeen 4 jälkeen.

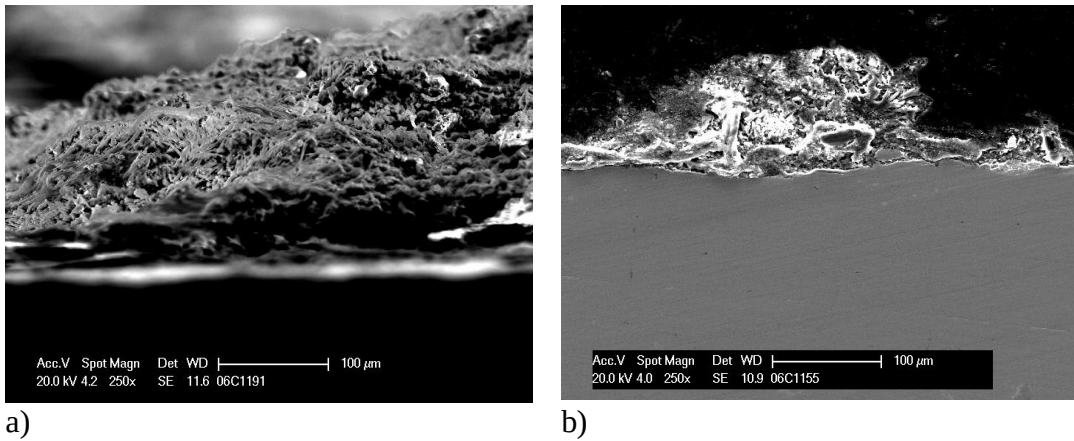


Kuva 10. Alkuainekartta Sanicro 36 Mo näytteen pinnasta kokeen 3 jälkeen

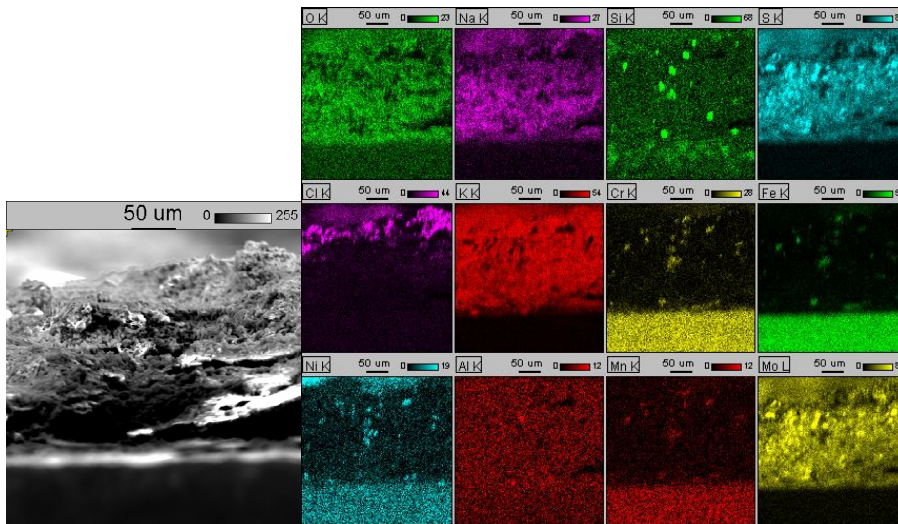
Verrattaessa näytteen Sanicro 36 Mo tuloksia laboratoriokokeisiin huomataan korroosion etenemisessä yhtäläisyyksiä. Kerrostuma oli odotetusti pienempi kuin muilla materiaaleilla, vaikka kerrostumassa oleva suola estää suoran kerrostumien vertailun. Laboratoriokokeet enteivät että Sanicro 36 Mo on herkästi hilseilevä materiaali, ja mahdollisesti myös siitä syystä kokeen 4 näytteeseen ei ollut jäänyt analysoitavaa kerrosta. Kokeen 3 näytteestä oli myös suolakeros osittain irronnut nimenomaan tämän materiaalin kohdalla jo ennen epoksiin valua.

3.4 3R12

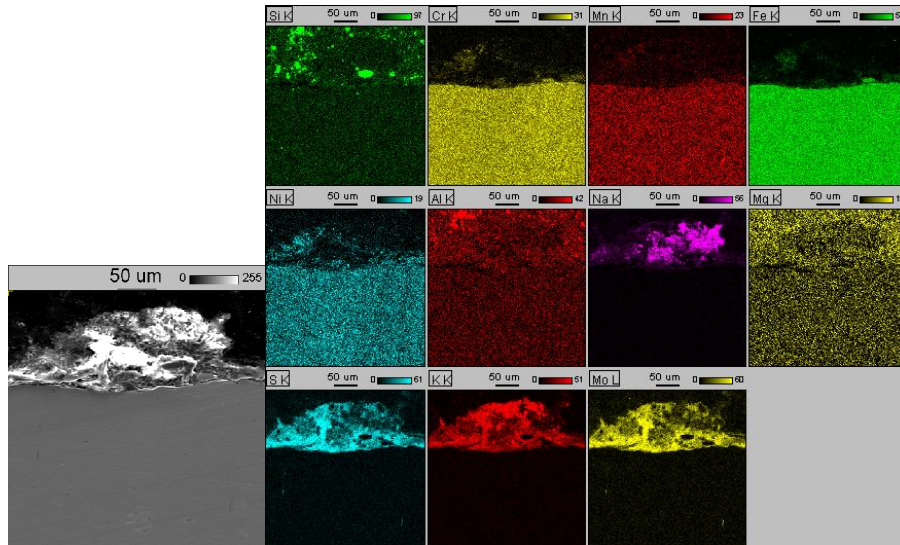
Materiaali 3R12 (304L) oli ainoa näytteistä, joissa ei kummassakaan kokeessa havaittu säröilyä. Näytettä kyllä peitti paksu hauras suolakerros kokeen 3 jälkeen (kuva 11a). Kerrostuma lähinnä metallin pintaa koostui suolasta (K, S, Na) sekä erittäin pienistä määristä kromia, nikkeliä ja rautaa (kuva 12). Kerrostuman metallipitoisuus oli kuitenkin erittäin pieni, joka viittaa vähäiseen reaktioon suolakerrostuman ja metallin välillä. Pientä pinnan epätasaisuutta oli kuitenkin havaittavissa, mikä viittaa siihen että syöpymisen alkuun. Kokeessa 4 kerrostuma koostui puhtaasti suolasta (kuva 13). Tosin pientä pinnan epätasaisuutta oli havaittavissa myös tämän kokeen jälkeen.



Kuva 11. Näytteen 3R12 pinta a) kokeen 3 jälkeen ja b) kokeen 4 jälkeen.



Kuva 12. Alkuainekartta 3R12 näytteen pinnasta kokeen 3 jälkeen



Kuva 13. Alkuainekartta 3R12 näytteen pinnasta kokeen 4 jälkeen

Verrattaessa näytteen 3R12 (304L) tuloksia laboratoriokokeisiin huomataan korroosion etenemisessä jälleen yhtäläisyyksiä. Kerrostumassa oleva suola estää periaatteessa kerrostumien vertailun. Laboratoriokokeissa oli myös havaittavissa 5000ppm H₂S (5 % CO, 0 % H₂O, 440 °C ja 288h) pitoisuuksilla korroosion aiheuttamaa pinnan epätasaisuutta. Samassa laboratoriokokeessa havaittua hilseilyä tosin ei ole sondikokeissa havaittavissa.

4 Johtopäätökset

Materiaaleissa Sanicro 63, Sanicro 41 ja Sanicro 36 Mo oli havaittavissa säröilyä sondikokeen 3 jälkeen, termoanturia varten poratun reiän ympäristössä. Säröily oli voimakkainta materiaalilla Sanicro 63 ja sitä oli havaittavissa myös lyhyemmässä kokeessa 4. Tämä osoittaa sen, että kylmämuokkaus altistaa materiaalit säröilylle. Pahimmillaan säröt etenivät 5,5 mm paksun Sanicro 63 materiaalin läpi alle 500 tunnissa. 3R12 oli ainoa materiaaleista, jossa säröilyä ei ollut havaittavissa.

Paksuusmittaukset eivät antaneet toivottua tietoa korroosionkestävyyksistä. Kokeen 3 paksuusmittaustuloksia ei voitu välihionnan takia hyödyntää. Ja kokeen 4 paksuusmittaustuloksista pystyy päättämään valitettavan vähän, sillä suurin osa paksuuden muutoksesta oli suolakerrostumaa. Kuitenkin voidaan todeta että pienin muutos oli Sanicro 36 Mo:lla mikä pärjasi hyvin myös laboratoriokokeissa. Materiaalin pieni muutos johtuu osittain kuitenkin hilseilystä.

Kokeissa 3 ja 4 kerrostumat koostuivat pääasiassa kaliumin, natriumin ja rikin välisistä yhdisteistä. Monissa kerrostumissa, erityisesti pidemmän kokeen (3) jälkeen oli havaittavissa metallinpintaa lähinnä olevasta kerroksessa kromia, nikkeliä ja rautaa. Syntyneitä korroosiotuotteita ei voi suoraan verrata laboratoriossa tehtyihin sulfidoitumiskokeiden tuloksiin, sillä ne suoritettiin vain kaasuympäristössä. Materiaali Sanicro 63 ei ollut mukana aiemmissa laboratoriokokeissa [1], joten varsinaista vertailutietoa ei ole. Verrattaessa tuloksia materiaalin Sanicro 65 laboratoriokoetuloksiin havaitaan, että molemmilla materiaaleilla korroosio alkaa pelkistävässä olosuhteissa pinnalta ja jatkaa etenemistä epätasaisesti materiaalin paksuussuunnassa. Myös verrattaessa materiaaleja Sanicro 41 ja Sanicro 38 toisiinsa huomattiin syöpymisen etenevän lähes samalla tavalla. Laboratoriokokeiden enteilemä Sanicro 36 Mo:n hilseily oli myös nähtävissä sondikokeissa. Verrattaessa Sanicro

36 Mo materiaalin tuloksia laboratoriokokeisiin huomataan Sanicro 36 Mo:n kerrostuman olevan odotetusti pienempi kuin muilla materiaaleilla, vaikka kerrostumassa oleva suola estää periaatteessa kerrostumien vertailun. Verrattaessa näytteen 3R12 (304L) tuloksia laboratoriokokeisiin huomataan korroosion etenemisessä yhtäläisyyksiä, vaikkakin laboratoriokokeissa tapahtunutta hilseilyä ei ollut sondikoenäytteissä nähtävissä.

Laboratoriokokeiden [1] perusteella materiaalit asettuivat seuraavaan paremmuus järjestykseen punnitustulosten perusteella:

Hiiliteräs << Sanicro 38 (41) < HR11N < Sanicro 65 ≤ 4C54 < Sanicro 36Mo ≤ 304L (3R12).

Sondikokeiden perusteella materiaalit voisi laittaa seuraavaan järjestykseen:

Sanicro 63 < Sanicro 41 (38) < Sanicro 36Mo < 3R12 (304L).

Järjestykseen vaikuttaa suurelta osin materiaalien säröily, ja muodostuneen pintakerrostuman koostumus. Järjestys muuttui hieman verrattaessa sondikokeita laboratoriokokeisiin, suurin eron tekijä oli materiaalien säröily.

Jatkokokeiksi suositellaan laboratoriokokeiden tekemistä suolasulassa ja kontrolloidussa kaasuympäristössä kuponkinäytteillä. Lisäksi säröilyn tutkimiseksi suositellaan jännityskorroosiokokeita samoissa olosuhteissa. Jo aiemmassa osaprojektissa [1] suositellut lisäkokeet vesihöyrypitoisuuden, ajan ja hiilimonoksidin vaikutuksesta sulfidoitumiseen suositellaan tehtäväksi.

5 Yhteenveto

Osaprojektin tarkoituksena oli analysoida kahden soodakattilasondikokeen näytteitä, ja verrata tuloksia aiemmassa osaprojektissa [1] tehtyihin laboratoriokokeisiin. Soodakattilatulevaisuudessa projektin johtoryhmä päätti koemateriaaleiksi Sanicro 41 (UNS N08825mod), 3R12 (AISI 304L), Sanicro 63 ja Sanicro 36 Mo:n (UNS N08036-2). Boildec Oy (Timo Karjunen) suoritti sondimittaukset. Tässä raportissa on esitetty sondikokeiden 3 (~ 400 °C / 1006 h) ja 4 (~ 440 °C / 488 h) tulokset

Sondikokeessa 3 materiaalit Sanicro 63, Sanicro 38 ja Sanicro 36 Mo säröilivät termoanturia varten poratun reiän lähistöltä. Materiaalissa Sanicro 63 pahaa säröilyä oli havaittavissa myös lyhyemmän kokeen jälkeen.

Paksuusmittaukset eivät antaneet toivottua tietoa korroosionkestävyyksistä. Kokeen 3 paksuusmittaustuloksia ei voitu välihionnan takia hyödyntää. Ja kokeen 4 paksuusmittaustuloksista pystyy päättämään valitettavan vähän, sillä suurin osa paksuuden muutoksesta oli suolakerrostumaa.

Kokeissa 3 ja 4 kerrostumat koostuivat pääasiassa kaliumin, natriumin ja rikin välisistä yhdisteistä. Monissa kerrostumissa, erityisesti pidemmän kokeen (3) jälkeen oli havaittavissa metallinpintaa lähinnä olevasta kerroksesta kromia, nikkeliä ja rautaa. Näitä kerrostumia ei suoraan voitu verrata aiempiin laboratoriokoetuloksiin, mutta yhtäläisyyksiä korroosion etenemisessä oli havaittavissa useammassa näytteessä.

Sondikokeiden perusteella materiaalit voisi laittaa seuraavaan paremmuusjärjestykseen korroosionkestävyyden suhteen vasemmalta oikealle:

Sanicro 63 > Sanicro 41 (38) > Sanicro 36Mo > 3R12 (304L).

Järjestykseen vaikuttaa suurelta osin materiaalissa havaitun säröilyn määrä ja muodostuneen pintakerrostuman vuorovaikutus metallin kanssa pääteltynä kerrostuman koostumuksesta. Tulokset ovat samansuuntaisia aiemmin laboratoriokokeista saatujen tulosten kanssa, erot tuloksissa johtuvat pääosin sondikokeissa tapahtuneesta materiaalien säröilystä.

Kokeiden ja analyysien perusteella suositellaan jatkokokeita suolasulan vaikutuksista korroosioon ja säröilyyn, kokeet voitaisiin tehdä hallitusti suolasulassa ja kontrolloidussa kaasuympäristössä. Lisäksi suositellaan lisäkokeita selvittämään kaasun vesihöyrypitoisuuden, altistusajan ja hiilimonoksidin vaikutus sulfidoitumiseen.

Lähdeviitteet

1. Mustala S., Pohjanne P., Heikinheimo L., Pankakoski P., Kinnunen T., Soodakattila tulevaisuudessa – materiaalien sulfidoitumis- ja mustalipeäkokeet, VTT-raportti TUO74 – 056625, 10.3.2006, s. 42
2. Karjunen T., Raportti tulipesänsondikokeista 3 ja 4, 25.9.2006, s. 13