

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**SOODAKATTILAN UUDET
MATERIAALIT (SOMA, 1998-2001)**

Tekninen loppuraportti

**Pekka Pohjanne, VTT Tuotteet ja
tuotanto**

Hannu Hänninen, TKK

Timo Kiesi, TKK

Martti Mäkipää, VTT Prosessit

Maria Oksa, VTT Tuotteet ja tuotanto

30.12.2002

Raportti 12/2002

SOODAKATTILAN UUDET MATERIAALIT (SOMA, 1998 - 2001)

Tekninen loppuraportti

Pekka Pohjanne, VTT Tuotteet ja tuotanto
Hannu Hänninen, TKK
Timo Kiesi, TKK
Martti Mäkipää, VTT Prosessit
Maria Oksa, VTT Tuotteet ja tuotanto

Espoo, joulukuu 2002

Tiivistelmä

Uudet jo markkinoilla olevat compound-putkimateriaalit tarjoavat mahdollisuuden parantaa soodakattilan alaosan säröilyn- ja korroosionkestävyyttä. Kestävyydeltään parhaimmiksi käytönaikaista termistä väsymistä ja sulfidoitumista sekä alas- ja ylösajon aikaista jännityskorroosiota vastaan osoittautuivat nikkelivaltaiset superseokset, kuten Alloy 625 ja Sanicro 63. Nämä ovat myös selvästi perinteistä compound-putkea kalliimpia.

Termisen väsytyksen kokeilla määritettiin uusien compound-putkimateriaalien kvantitatiivinen termisen väsymisen kestävyys. Nikkelipohjaisten superseospinnoitteiden termisen väsymisen kestävyys on selvästi perinteisiä austeniittisia ruostumaton teräspinnoitteita parempi. Pinnoitehitsatut compound-putket ovat jonkin verran kestävämpiä kuin pursottamalla valmistetut. Terminen spektriväsytykseen soveltuu käytännössä esiintyvien rasitusten simuloitiin paremmin kuin yleisesti käytetty vakioamplitudien väsytykseen. Menetelmä mahdollistaa esimerkiksi hetkellisten korkeiden lämpötilapiikkien vaikutuksen tutkimisen.

Tutkimusten mukaan uusien nikkeliseosten sulfidoitumiskestävyys on normaaleissa soodakattilan alaosan olosuhteissa ainakin yhtä hyvä tai jopa parempi kuin tavallisen AISI 304L tyyppisen ruostumattoman teräksen korroosionkestävyys. Nikkeliseosten korroosionkestävyys heikkenee voimakkaasti lämpötilan kohotessa olosuhteissa, joissa kaasuatmosfäärissä ei ole vesihöyryä tai muita happea sisältäviä yhdisteitä, ja rikin osapaine on riittävän korkea. Muutos oli voimakkain eniten rautaa sisältävällä Alloy 825 materiaalilla. Alloy 625 nikkeliseoksissakin voi tapahtua paikallista sulfidoitumista jopa lämpötilassa 380°C, kun rikin osapaine on riittävän korkea.

Kattilan käytönaikaisia olosuhteita simuloivissa jännityskorroosiokeissa todettiin, että austeniittinen ruostumaton teräs AISI 304L on altis käytönaikaiselle jännityskorroosiolle normaaleissa käyttölämpötiloissa (280-300 °C), jos se joutuu kosketuksiin polysulfidi-kloridi suolaseosten kanssa. Samoissa olosuhteissa Alloy 825 tyyppinen nikkeliseos ei ole altis jännityskorroosiolle.

Kattilan alasajon aikana jännityskorroosiolle otollinen ympäristö syntyy, kun pesuvesi pääsee kosketuksiin kattilan pohjalla olevien alkalisten sulfidipitoisten kerrostumien kanssa. Kattilan alasajonaikaisen jännityskorroosion välttämiseksi on suositeltavaa aloittaa vesipesu mahdollisimman matalassa lämpötilassa, koska korroosio ja jännityskorroosioriski pienenevät lämpötilan laskiessa. Kattilan ylösajon aikana jännityskorroosiolle vaadittava aggressiivinen ympäristö syntyy, kun pohjalle jäänyt pesuvesi liuottaa jähmettynyttä sulaa ja/tai jähmettyneeseen sulaan sitoutunut kidevesi vapautuu kuumennuksen aikana, jolloin kattilan pohjalle muodostuu erittäin väkevä alkalinen sulfidiympäristö. Kattilan ylösajonaikaisen jännityskorroosion estämiseksi on suositeltavaa, että pohja puhdistetaan mahdollisimman hyvin ennen ylösajoa. Tulokset osoittavat, että kattilan alas- ja ylösajon aikaiseen pohjaputkien säröily- ja korroosioriskiin voidaan vaikuttaa sekä materiaalivalinnalla että pesumenetelmien muutoksella tai sähköisellä suojauksella. Uusien pinnoitemateriaalien jännityskorroosionkestävyys on parempi kuin perinteisen ruostumattoman teräspinnoitteen kestävyys. Myös hiiliteräs kesti ylösajokeissa säröilemättä.

Sovellettaessa tuloksia on myös muistettava, että kokeissa ei selvitetty kylmämuokkauksen, hitsauksen tai herkistymisen vaikutusta säröilyn tai korroosionkestävyyteen. Kattiloiden turvallista käyttöä silmälläpitäen em. tekijöiden vaikutus materiaalien kestävyys tulee jatkossa selvittää.

Uusien materiaalien käyttörajoista on varmistauduttava nyt tehtyjä testejä ankarammissa olosuhteissa tehtävin laboratoriotestein ja käyttökokein. Materiaalien käyttörajat ovat tulevaisuudessa ajankohtainen asia, koska kattiloiden rakennusaste tulee nousemaan. Rakennusasteen nousu nostaa käyttölämpötiloja, joka asettaa omat haasteensa materiaalien käytettävyydelle ja kestävyydelle.

Esipuhe

Projektissa tutkittiin uusien materiaalien soveltuvuutta soodakattilan tulipesän alaosan rakennemateriaaleiksi ja verrattiin niiden ominaisuuksia perinteisiin materiaaleihin. Projekti kuului Tekesin KESTO-teknologiaohjelmaan ja tutkimus toteutettiin Teknillisen korkeakoulun Koneenrakennuksen materiaalitekniikan laboratorion ja VTT Tuotteet ja tuotanto yksikön (ent. VTT Valmistustekniikka) yhteistyössä.

Tutkimusta on ohjannut johtoryhmä, johon kuuluivat Lasse Koivisto (Andritz Oy), Kalle Salmi (Kværner Pulping Oy), Martti Pulliainen (Savcor Group Ltd Oy), Reijo Hukkanen (Stora-Enso Oyj, Suomen Soodakattilayhdistys ry:n edustaja), Markku Lehtinen (Suomen Soodakattilayhdistys ry), Pertti Heinonen (Tekes) ja Irina Aho-Mantila (VTT Tuotteet ja tuotanto).

Sandvik Steel AB, Welding Services Inc., ABB CE Power Products ja Sumitomo Heavy Industries ovat toimittaneet tutkimuksissa käytetyt koemateriaalit.

Espoo, joulukuu 2002

Tekijät

Sisällysluettelo

1	Johdanto	7
2	Tavoite	8
3	Kompound-putkien vauriomekanismit	8
3.1	Terminen väsyminen	8
3.2	Jännityskorroosio	9
3.2.1	Suolasulat.....	9
3.2.2	Alas- ja ylösajo	9
3.3	Sulfidoituminen.....	10
3.4	Suolasulien aiheuttama korroosio	10
4	Uudet compound-putkimateriaalit	11
5	Kompound-putkien terminen väsyminen	13
5.1	Menetelmät.....	13
5.1.1	Vakioamplitudikokeet ulkopuolisella vesijäähdytyksellä	14
5.1.2	Terminen spektriväsytyt sisäpuolisella jäähdytyksellä	14
5.2	Pinnoitteen koostumuksen ja valmistustavan vaikutus termisen väsymisen kestävyyteen	15
5.2.1	Hitsaamalla pinnoitetut putket	15
5.2.2	Pursottamalla valmistetut putket.....	16
5.2.3	Kromattu hiiliteräsputki	17
5.2.4	Hiiliteräsputki	17
5.2.5	Jäännösjännitysmittaukset	19
5.2.6	TEM-tutkimukset.....	20
5.3	Terminen spektriväsytyt.....	20
6	Sulfidoituminen	22
6.1	Lämpötilan ja atmosfäärin koostumuksen vaikutus sulfidoitumiseen.....	23
6.2	Kromi- ja nikkelipitoisuuden vaikutus sulfidoitumiseen	26
7	Jännityskorroosio käytön aikana.....	28
7.1	AISI 304L teräksen jännityskorroosio alkalipolysulfidi - alkalikloridi sulissa....	29
7.2	Materiaalin koostumuksen vaikutus jännityskorroosioalttiuteen	29
8	Jännityskorroosio ja korroosio alas- ja ylösajon aikana	30
8.1.1	Seostuksen vaikutus korroosion- ja jännityskorroosion kestävyteen	30
8.1.2	Suolaseoksen sulfidipitoisuuden ja suolan kosteuden vaikutus jännityskorroosionkestävyyteen.....	33
8.1.3	Lämpötilan ja koeajan vaikutus jännityskorroosionkestävyyteen.....	34
8.1.4	Anodinen suojaus.....	35
8.1.5	Jännityskorroosiomurtumat.....	36

9	Suosituksia ja ohjeita.....	37
9.1	Termisen väsymiskestävyyden parantaminen.....	37
9.2	Sulfidoitumiskestävyyden parantaminen	38
9.3	Käytön aikainen jännityskorroosio	38
9.4	Alas- ja ylösajon aikaisen jännityskorroosion estäminen.....	39
9.4.1	Materiaalinvalinnan mahdollisuudet	39
9.4.2	Sähköinen suojaus	40
9.4.3	Pohjan pesu ja puhdistus	41
10	Yhteenveto	42
	Viitteet.....	43
	Projektin julkaisut.....	44

1 Johdanto

Kompound-putkien käyttö soodakattilan rakenteissa on yleistynyt 1970-luvulta lähtien. Kompound-putkissa putken sisäosa on hiiliterästä ja pintaosa korroosiota paremmin kestävää materiaalia. Putken sisällä virtaa kattilavesi ja ulkopinta on kosketuksissa pesän keon ja kaasuympäristön kanssa. Korroosionkestävyydeltään hiiliterästä parempi tavallinen ruostumaton teräs on osoittautunut tässä sovelluksessa toisinaan riittämättömäksi. Ruostumaton teräs on tulipesän alaosan käyttöolosuhteissa säröillyt tai syöpynyt tavalla, jonka syitä ei vielä täysin tunneta. Ensimmäiset raportit compound-putkien säröilystä ja paikallisesta korroosioista tulivat esille 1980-luvun loppupuolella Suomessa ja Ruotsissa, ja 1990-luvun alussa säröily tunnustettiin koko maailman puunjalostusteollisuuden ongelmaksi.

Säröily- ja korroosio-ongelmista huolimatta soodakattilan tulipesän materiaalien systemaattinen tutkimus on ollut varsin vähäistä, eikä kaikkien vaurioiden syitä tunneta vielä kovin hyvin. Soodakattilan rakennemateriaalien säröilyn ja syöpymisen syistä on esitetty useita teorioita. Tutkimuksissa on keskitytty sekä käytönaikaisiin tapahtumiin että alas- ja ylösajon mahdollisiin vaikutuksiin. Säröilyn mekanismi on monimutkainen ja mahdollisena syynä on pidetty sekä termistä väsymistä että jännityskorroosiota. Väsyttävää kuormitusta aiheuttavat lämpötilan vaihtelut käytön aikana ja jännityskorroosiolle välttämätön ympäristö voi olla pesunaikainen vesiliuos, kostea suola tai käytönaikana esiintyvät suolasulat. Varmuudella ei vielä tiedetä, milloin ja miten säröily saa alkunsa tai mitkä tekijät vaikuttavat särön etenemiseen.

Erillisissä pienissä tutkimushankkeissa on selvitetty esiintyneitä vaurioita, säröilyn mahdollisuutta soodakattilan pesun (alasajo) yhteydessä, termisten ruiskupinnoitteiden kestävyyttä, perinteisten putkimateriaalien termistä väsymistä sekä suolasulien vaikutusta korroosionkestävyyteen. Soodakattilan käyttöolosuhteet ovat rakennemateriaalien kannalta erittäin vaativat. Lämpötilat ovat korkeat, poltettavassa mustalipeässä on sekä klorideja että rikkiyhdisteitä ja tietyt aineet (Cl, K, S) rikastuvat käytön aikana putkien pintaan, vaikuttavia aineita on kattilassa niin kiinteässä, sulassa kuin kaasumaisessakin muodossa ja korkeita paikallisia jännityksiä esiintyy kattilan eri osissa putkirakenteesta ja paikallisista lämpötilan nousuista johtuen. Lisäksi kiertojen sulkemisen yleistyminen ja tehojen nostot kuitulinjalla heijastuvat soodakattilaan, jossa pelätään erityisesti kloori- ja kaliumpitoisuuksien kohoamista.

KESTO-teknologiaohjelmassa tehdyssä *“Esiselvitys soodakattilan uusista rakennemateriaaleista”* -projektissa selvitettiin vaurioiden esiintyminen soodakattilan tulipesän olemassa olevissa materiaaleissa, sekä kartoitettiin tämänhetkinen tieto nykyisten vaurioiden syntymekanismeista ja -olosuhteista (Hänninen ym. 1998). Lisäksi selvitettiin, mitä potentiaalisia uusia materiaaliveikkeitä sekä valmistusmenetelmiä (pursotus/kylmävalssaus ja pinnoitehitsaus) on ehdotettu tai kokeiltu soodakattilan tulipesän valmistukseen. Esitutkimuksen perusteella soodakattilan säröilyongelmaan ollaan etsimässä ratkaisua lähinnä uusista rakennemateriaaleista. Käyttöolosuhteiden seurantaan ja prosessinhallinnan tueksi on kehitetty sähkökemiallisiin mittausten menetelmiin ja akustiseen emissioon perustuvia jatkuvaan monitorointiin soveltuvia tekniikoita.

2 Tavoite

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää uusien materiaalien soveltuvuutta soodakattilan tulipesän alaosan rakennemateriaaleiksi, verrata niiden ominaisuuksia perinteisiin materiaaleihin, tuottaa käytännönläheistä perustietoa uusien materiaalien kestävyyydestä soodakattilan eri käyttöolosuhteissa, sekä antaa soodakattiloiden toimivuutta edistäviä materiaali- ja valmistusteknisiä ratkaisuja.

3 Compound-putkien vauriomekanismit

Kompound-putkien säröilyä esiintyy soodakattilan alaosassa tyypillisesti kolmessa eri paikassa: pohjanputkissa 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.

Tyypillistä pohjaputkien säröille on se, että säröt ydintyvät compound-putken ruostumattomaan pintakerrokseen. Ydintymisen jälkeen säröt jatkavat kasvuaan kohtisuoraan ruostumattoman pintakerroksen läpi. Särön edetessä kohti ruostumattoman teräksen ja hiiliteräksen rajapintaa säröissä tapahtuu yleensä jonkin verran haaroittumista. Useimmiten säröjen eteneminen pysähtyy ruostumattoman teräksen ja hiiliteräksen rajapintaan tai ne jatkavat kasvuaan rajapintaa pitkin ruostumattoman teräksen puolella. Joissakin tapauksissa säröjen on todettu kasvavan rajapinnalta edelleen hiiliteräkseen. Useimmissa tapauksissa särönkasvu hiiliteräksessä on jäänyt hyvin vähäiseksi, ja särön syvyydet ovat olleet muutaman 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, haaroittumattomia 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 (Oldestam 1987, Saarinen ym. 2000).

3.1 Terminen väsyminen

Mikäli säröilyn syynä on terminen väsyminen, niin säröt syntyvät käytön aikana. Termistä väsymistä tapahtuu, kun jännitys ylittää materiaalin myötölujuuden. Materiaaliin syntyy termisiä jännityksiä kuumennuksen tai jäähtymisen seurauksena, kun materiaalin vapaa lämpölaajeneminen tai kutistuminen jostakin syystä estyy. Useissa tapauksissa vapaa lämpölaajeneminen tai kutistuminen estyy ympäröivän materiaalin takia.

Termisen väsymisen kestävyys paranee, kun materiaalin kimmokerroin ja lämpölaajenemiskerroin ovat pieniä ja kun myötölujuus, sitkeys ja lämmönjohtavuus ovat

suuria. Suuri lujuus ja sitkeys ovat siten toivottavia ominaisuuksia, mutta ne on vaikea saavuttaa samanaikaisesti.

Perinteisessä compound-putkessa on hiiliteräs- ja ruostumaton teräsosa, joilla on erilaiset lämpölaajenemiskertoimet, liitetty pursotuksessa yhteen. Kun compound-putken lämpötila nousee, esimerkiksi paikallisen ylikuumenemisen takia, niin putkimateriaalit pyrkivät laajenemaan lämpölaajenemiskertoimien suhteessa. Kun compound-putkessa materiaalit ovat kiinni toisissaan, niin vapaa lämpölaajeneminen estyy, jolloin syntyy termisiä jännityksiä.

Termistä väsymistä on pidetty yhtenä mahdollisena syynä soodakattilan alaosan compound-putkien säröilyyn, koska pohjaputkien lämpötilamittaukset ovat osoittaneet, että käyttöolosuhteet eivät pysy vakiona, vaan niissä voi tapahtua suuriakin vaihteluja. Normaalissa käyttötilanteessa pohjaputket ovat ohuen jähmettyneen sulakerroksen peittämiä, joka suojaa putkia korroosiolta. Käytön aikana voi suojaava suolakerros kuitenkin paikallisesti sulaa ja näin ollen altistaa pohjaputket korroosiolle ja lämpösyklille. Seurauksena voi olla pohjaputkien terminen väsyminen.

3.2 Jännityskorroosio

Jännityskorroosiomurtuman kannalta mahdollisia soodakattilan käyttöolosuhteita ovat: kattilan normaalikäyttö, jolloin jännityskorroosiota aiheuttaisivat suolasulat, tai kattilan alas- ja/tai ylösajot yhdistettynä kattilan vesipesuun. Jännityskorroosion edellyttämät vetojännitykset voivat olla joko valmistuksen jäännösjännityksiä tai seurausta compound-rakenteesta eli hiiliteräksen ja ruostumattoman teräksen lämpölaajenemiskertoimien erosta.

3.2.1 Suolasulat

Suolasulat voivat aiheuttaa käytön aikana pohjaputkien jännityskorroosiota, mikäli suolasulat pääsevät kosketuksiin vetojännitysten alaisena olevien pohjaputkien kanssa. Normaalissa tilanteessa 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. Jännitysanalyysit ja pohjaputkien lämpötilamittaukset ovat osoittaneet, että ruostumaton pintakerros voi olla vetojännityksessä myös käytön aikana. Jo lyhytkestoinen lämpötilapiikki normaalista käyttölämpötilasta 300°C lämpötilaan 400°C riittää aikaansaamaan myötölujuuden suuruisen vetojännityksen tavallisen compound-putken ruostumattomaan pintakerrokseen (Taljat ym. 1999).

3.2.2 Alas- ja ylösajo

Eräänä mahdollisena syynä compound-putkien säröilyyn on pidetty jännityskorroosiota kattilan alasajon yhteydessä suoritettavan vesipesun ja seisokin aikana ja mahdollisesti myös sitä seuraavassa ylösajossa, mikäli pohjaa ei kokonaan puhdisteta. Viimeaikaiset tutkimukset ovat osoittaneet, että jähmettynyt keko joutuessaan kosketuksiin pesuveden kanssa muodostaa ruostumattomien terästen jännityskorroosiolle otolliset olosuhteet (Prescott ym. 1998, Keiser 2000).

Perinteisen 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 vetojännitystila, 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).

3.3 Sulfidoituminen

Hiiliteräksen hapettumisnopeus on soodakattilan tulipesän tavanomaisella materiaalinlämpötila-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). Kun olosuhteet ovat pelkistävät ja rikin osapaine samanaikaisesti korkea, 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. Tällaisissa olosuhteissa kromiseostus (Cr > 15-17 %) parantaa korroosionkestävyyttä, koska kromin ja raudan sekaoksidit ovat rautaoksideja pysyvämpiä.

Ferriittisiä rauta-kromiseoksia käytetään tulipesän seinämien korroosiosuojaukseen joko diffuusiopinnoitteina (matalapaineiset kattilat, USA) tai hitsauspinnoitteina (korkeapaineiset kattilat, Japani). 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, materiaalinlämpötilat ja kuiva-ainepitoisuudet kasvavat, jolloin AISI 304L tyyppisen austeniittisen ruostumattoman teräksen sulfidoitumiskestävyys ei välttämättä riitä, mm. Singbeil (1999).

Kromioksidi on kromin ja raudan sekaoksideja pysyvämpi. Kromioksidin muodostusta raudan ja kromin sekaoksidien asemasta voidaan edesauttaa lisäämällä materiaalin kromiseostusta ja vähentämällä rautapitoisuutta. 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. 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.

3.4 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. Suolasula ei pääse suoraan kosketuksiin metallipinnan kanssa, joten pohjaputkissa ei tapahdu merkittävää syöpymistä.

Käytäntö on kuitenkin osoittanut, että soodakattilan compound-pohjaputkissa on tapahtunut voimakastakin korroosiota, mikä viittaa siihen että pohjaputket ovat ajoittain kosketuksissa

suolasulien kanssa. Suolasulat voivat päästä kosketuksiin pohjaputkien kanssa mm. silloin, kun kattilaputkissa esiintyy kiertohäiriöitä tai osittain paljastunut kalteva pohja saa runsaasti säteilylämpöä, jolloin pohjaputkia suojaava kiinteä sulakerros voi paikoitellen sulaa. Korroosion aiheuttama ainehäviö ei näissä tapauksissa ole kuitenkaan ainoa eikä usein edes määräävä vauriomekanismi. 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. Kalium ja kloori laskevat suolan alinta sulamislämpötilaa ja lisäävät sulafaasin määräosuutta seoksessa. Kiertojen sulkemisen yleistyminen ja tehojen nostot kuitulinjalla heijastuvat soodakattilaan, jonka vuoksi pelätään erityisesti kloori- ja kaliumpitoisuuksien kohoamista.

Hiiliteräksen ja eräiden austeniittisten ruostumattomien terästen syöpymiskestävyyttä polysulfidisulissa on tutkittu laboratoriomallikokein silmälläpitäen soodakattilan pohjaputkien materiaalinvalintaa (Mäkipää ym. 1996 ja Mäkipää ja Backman 1998). Polysulfidisula aiheuttaa laboratorioskokeissa hiiliteräksen ja austeniittisen AISI 304L ruostumattoman teräksen nopean korroosion lämpötila-alueella $>350^\circ\text{C}$. Erityisenä havaintona oli, että austeniittinen ruostumaton teräs (18Cr10Ni72 Fe) reagoi Na_2S_2 -kyllästeisessä polysulfidisulassa korkeissa koelämpötiloissa stökiometrisesti muodostaen natriumsulfidia, (Na_2S), natriumtiokromaattia ($NaCrS_2$), natriumtioferraattia (Na_3FeS_3), ja kiderakenteeltaan virheellistä, nopeasti kasvavaa nikkelisulfidia. Toisin kuin austeniittisellä ruostumattomalla teräksellä, runsaasti kromia ja nikkeliä ja vähemmän rautaa sisältävällä Alloy 825 seoksella korroosio tapahtui valikoivalla mekanismilla, jossa metallin pinnalle muodostui ohut suojaava kerros pääasiassa kromisulfidia. Kromisulfidin sulamispiste on korkea ja liukoisuus polysulfidisulaan hyvin pieni. Suojakerros ei ole Na_2S_2 -kyllästeisissä olosuhteissa ja korkeissa lämpötiloissa pysyvä. Koelämpötiloissa $>450^\circ\text{C}$, Alloy 825 seos kärsi paikallisesta korroosiosta. Soodakattilan pohjan materiaalinvalinnan kannalta on tärkeää tuntea runsaasti nikkeliä ja kromia sisältävien materiaalien korroosiokäyttäytyminen polysulfidisulatteissa.

4 Uudet compound-putkimateriaalit

Esitutkimus osoitti, että soodakattilan tulipesän alaosan säröilyongelmaan ollaan etsimässä ratkaisua mm. uusista compound-putkimateriaaleista. Uusissa compound-putkimateriaaleissa on tavallinen ruostumaton teräs (AISI 304L/Sanicro 3R12) pintamateriaali korvattu paremmin korroosiota kestäväillä nikkeliseoksilla, kuten Sanicro38/Alloy 825 tai Sanicro65/Alloy 625.

Paremman korroosionkestävyyden lisäksi nikkeliseosten käyttö compound-putken pintamateriaalina parantaa myös termisen väsymisen kestävyyttä, koska niiden lämpölaajenemiskertoimet ovat pienempiä kuin tavallisen ruostumattoman teräksen lämpölaajenemiskerroin ja siten myös lähempänä hiiliteräksen lämpölaajenemiskerrointa.

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

Yhteenveto uusien compound-putkimateriaalien koostumuksista ja fysikaalisista ominaisuuksista on esitetty taulukoissa 1 ja 2. Taulukossa 3 on esitetty materiaalien mitatut makrokovuudet ja kirjallisuudesta saadut vastaavien terästen mekaaniset ominaisuudet.

Taulukko 1. Compound-putkimateriaalien koostumuksia. Pinnoitteiden koostumukset ovat peräisin valmistajilta saaduista aineodistuksista. (TF = termisen väsymisen koe, Sulf. = sulfidoitumistesti, Sula-SCC = jännityskorroosiokokeet suolasulissa levyateriaaleilla, Vesi-SCC* = kattilan ylösajon aikaiset jännityskorroosiokokeet levyateriaaleilla)*

	Koostumus					Tehdyt kokeet
	%Cr	%Ni	%Mo	%Fe	Muut	
Pursottamalla valmistetut putket						
Sanicro 3R12 ^{A)} [AISI 304L]	18,3	10,1	---	loput	---	TF, Sulf., Sula-SCC*, Vesi-SCC*
Sanicro 3RE28 ^{A)} [AISI 310]	25,4	21,2	0,20	loput	Cu 0,09	TF
Sanicro 38 ^{A)} [UNS N08825 mod.]	20,0	38,4	2,54	loput.	Cu 1,63	TF, Sulf., Sula-SCC*, Vesi-SCC*
Sumitomo HR11N ^{B)} [---]	29,15	41,15	1,07	loput	N 0,168	---
Sanicro 63 ^{A)} [UNS N06625]	21,6	62,0	8,4	3,66	Nb 3,29	TF, Sulf., Vesi-SCC*
Sanicro 65 ^{A)} [UNS N06625 mod.]	21,0	61,2	8,4	8,09	---	TF, Sulf.,
Super 625 ^{B)} [---]	21,02	52,73	8,97	15,8	Nb 0,78 Al 0,28	---
Pinnoitehitsatut putket						
AISI 309	20,83	11,46	0,06	loput		TF
Alloy 825 ^{C)} [UNS N08825]	21,10	42,64	2,97	loput	Nb+Ta 0,51, Ti 1,04, Cu 2,13	TF
Alloy 625 ^{C)} [UNS N06625]	20,69	loput	8,53	5,82	Nb+Ta 3,38, Ti 0,14	TF
Kromattu hiiliteräsputki						
Kromattu putki ^{D)}	---	---	---	---	---	TF
Hiiliteräsputki						
St 45,8	---	---	---	---	---	TF, Sulf., Vesi-SCC*

^{A)} Sandvik Steel Ab, ^{B)} Sumitomo Heavy Industries, ^{C)} Welding Services Inc., ^{D)} ABB CE Power Products

Taulukko 2. Eräiden pinnoitemateriaalien ja hiiliteräksen ominaisuuksia.

	SA-210 GR. A-1	AISI 304L	Alloy 825	Alloy 625
Myötölujuus, MPa				
▪ 24 °C	290	234	301	510 ¹⁾
▪ 93 °C	278	199	279	490 ¹⁾
▪ 204 °C	266	164	245	467 ¹⁾
▪ 316 °C	242	145	232	448 ¹⁾
Murtolujuus, MPa				
▪ 24 °C	538	552	693	965 ¹⁾
▪ 93 °C	501	474	655	952 ¹⁾
▪ 204 °C	586	419	637	938 ¹⁾
▪ 316 °C	564	408	632	931 ¹⁾
Lämpölaajenemis- kerroin, 1/°C (x10 ⁻⁶)				
▪ 93 °C	12,0	15,8	14,0	12,8
▪ 204 °C	12,7	16,5	14,9	13,1
▪ 316 °C	13,4	17,2	15,3	13,3

¹⁾ Alloy 625 (hehkutettu)

Taulukko 3. Mitatut kovuudet ja kirjallisuudesta saadut mekaaniset ominaisuudet.

Materiaali	Kovuus (HV ₃₀)	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)
Alloy 625	240,6	415 ¹⁾	830 ¹⁾
Alloy 825	166,8	240 ¹⁾	550 ¹⁾
AISI 309	163,8	205 ¹⁾	515 ¹⁾
Sanicro 65	228,4	318	471
Sanicro 63	284,6	356	499
SA-210	148,6	255	415
St 45,8	154,2	255	410-530

¹⁾ Kirjallisuudesta saatu arvo valssatulle materiaalille

5 Compound-putkien terminen väsyminen

Seuraavassa on esitetty yhteenveto erityyppisten compound-putkien termisen väsytykskoekiden tuloksista.

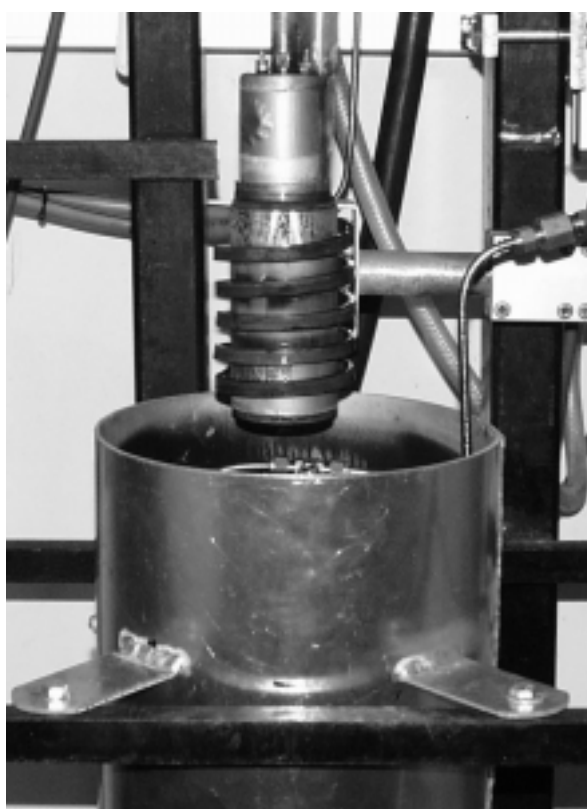
5.1 Menetelmät

Termisen väsymisen kokeet tehtiin TKK:n Materiaalitekniikan laboratoriossa olevalla koelaitteistolla (kuva 1). Putkien kuumennukseen käytettiin korkeataajuisia induktiota. Väsytykskoekiden jälkeen putkien ulkopinnoista mitattiin jäännösjännitykset röntgendiffraktiolla. Tämän jälkeen otettiin kuvat ulkopinnassa näkyvistä säröistä ja tehtiin poikkileikkausnäytteet. Poikkileikkauskuvista mitattiin säröjen syvyys ja nähtiin säröjen eteneminen mikrorakenteessa.

5.1.1 Vakioamplitudikokeet ulkopuolisella vesijäähdytyksellä

Kokeessa putken pinnoitetta kuumennettiin ulkopuolelta induktiolla, kunnes pinnoitteen ulkopinta saavutti halutun lämpötilan. Tämän jälkeen putki siirtyi välittömästi jäähdytykseen, jossa vettä suihkutettiin putken ulkopintaan. Putken sisäpintaa jäähdytettiin puhaltamalla paineilmaa putken sisään koko testin ajan. Lämmitys- ja jäähdytysyysyklejä jatkettiin, kunnes haluttu syklimäärä saavutettiin.

Termisen väsymisen kokeet tehtiin kahdella eri koesarjalla. Matalamman lämpötilasyklin kokeessa lämpötilanvaihteluväli oli 150-500°C. Korkeamman lämpötilan kokeessa lämpötilanvaihteluväli oli vastaavasti 150-700°C. Jokaista materiaalia väsytettiin yhteensä 2000 sykliä.

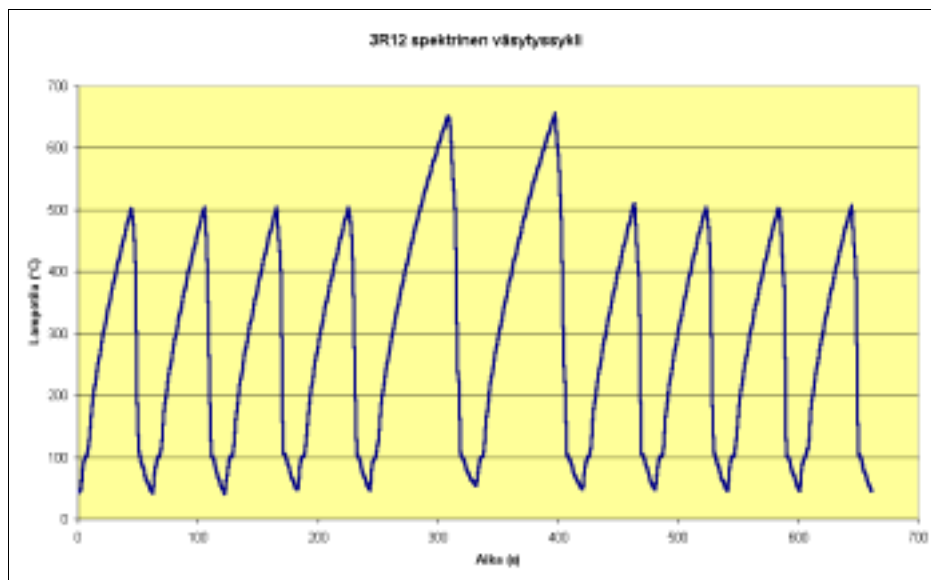


Kuva 1. Termisen väsymisen koelaitteisto. Koekappale (pituus 120 mm) on yläasennossa kuumennuskelan sisällä.

5.1.2 Terminen spektriväsytyk sisäpuolisella jäähdytyksellä

Spektriväsytyksen kokeen koelaitteisto poikkesi vakioamplitudisissa kokeissa käytetystä koelaitteistosta siten, että kokeen aikana jäähdytys tapahtui pelkästään putken sisäpinnan puolelta veden ja paineilman seoksella. Näin putken sisäpinta oli aina ulkopintaa matalammassa lämpötilassa. Kokeet simuloivat tilannetta, jossa putken sisäpinnan jäähdytys häiriintyy, jolloin putken ulkopinnan lämpötila pääsee paikallisesti nousemaan.

Laitteistolla tehtiin sekä vakio ($T_{\max} = 350$ tai 500°C) että vaihtelevan (1. koesarja: 8 sykliä $320^{\circ}\text{C} + 2$ sykliä 500°C , 2. koesarja: 8 sykliä $500^{\circ}\text{C} + 2$ sykliä 680°C) lämpötila-amplitudin kokeita Sandvik 3R12 ja Sanicro 38 materiaaleilla. Periaatekuva vaihtuvan amplitudin kokeessa (koesarja 2) käytetystä lämpötilasyklistä on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Vaihtuva-amplitudisen termisen väsymyksen kuormitusspektri.

5.2 Pinnoitteen koostumuksen ja valmistustavan vaikutus termisen väsymisen kestävyYTEEN

Kompound-putken pinnoitteen koostumuksen, putken valmistustavan ja koelämpötilan vaikutus termisen väsymisen kestävyYTEEN on esitetty kuvissa 3 ja 4. Kokeet tehtiin vakioamplitudikokeina (150 – 500°C ja 150 – 700°C), joissa putken ulkopinnan jäähtytys tapahtui vesisuihkulla.

Yleisesti ottaen termisen väsymisen kestävyys oli tehdyissä kokeissa sitä parempi mitä seostetumpi pinnoitemateriaali oli kyseessä, joskin pursottamalla valmistettujen compound-putkien kohdalla tuloksissa oli hajontaa eri lämpötiloissa tehdyissä kokeissa. Uusista compound-putkimateriaaleista kokeissa parhaiten menestyi pursotettu Sanicro 63 ja pinnoitushitsattu Alloy 625.

5.2.1 Hitsaamalla pinnoitetut putket

Tutkittujen hitsaamalla pinnoitettujen putkien termisen väsymisen kestävyys oli kokeissa periaatteessa muokattujen materiaalien kaltainen. Perinteisen ruostumattoman teräksen kaltaisen AISI 309 teräksen termisen väsymisen kestävyys oli huono verrattuna hitsattujen nikkelivaltaisten superseosten kestävyYTEEN. AISI 309 pinnoitteen säröt olivat selvästi suurempia kuin runsaasti nikkeliä sisältävissä Alloy 825 ja 625 pinnoitteissa. Suurimmat säröt esiintyivät kohdissa, joissa pinnoite oli ohuin. Tämä on todennäköisesti seurausta siitä, että ko. kohdissa vallitsee keskimääräistä suurempi jännitys. Säröt etenivät yleensä noudattaen hitsin jähmettymisessä syntyntä mikrorakennetta. AISI 309 teräksen matala termisen väsymisen kestävyys verrattuna Alloy 625 ja 825 materiaaleihin johtuu pääasiassa sen suhteellisen suuresta lämpölaajenemiskertoimesta ja matalammasta lujuudesta.

Hitsattujen Alloy 625 ja 825 tyyppisten pinnoitteiden suhteellisen pienet säröt ovat seurausta hiiliterästä lähellä olevista lämpölaajenemiskertoimista sekä niiden korkeista lujuusarvoista. Molemmilla materiaaleilla säröt pyrkivät etenemään hitsin jähmettymisrintamaa vastaan kohtisuorassa, joka on särön etenemisen kannalta kaikkein otollisin.

Toimitustilaisen Alloy 625 pinnoitteen termisen väsymisen kestävyys parani selvästi, kun pinnoite lämpökäsiteltiin (900°C, 15 min) ennen koetta. Lämpökäsittelyn pinnoitteen toimitustilaista pinnoitetta parempi termisen väsymisen kestävyys johtuu osittain siitä, että lämpökäsittely relaxoi valmistuksesta aiheutuvia jäännösjännityksiä. Säröt lämpökäsittelyssä Alloy 625 pinnoitteessa eivät edenneet niin systemaattisesti hitsin jähmettymisrintamaa vastaan, kuin toimitustilaisessa näytteessä.

Lämpötilasyklin suuruudella ei ollut vaikutusta materiaalien väliseen järjestykseen, vaikka suurimmat särönsyvytydet olivat matalammalla syklillä (150-500°C) tehdyissä kokeissa pienempiä kuin korkean lämpötilasyklin (150-700°C) kokeissa, kuten oli odotettavissakin.

5.2.2 Pursottamalla valmistetut putket

Yleisesti ottaen myös pursottamalla valmistettujen compound-putkien termisen väsymisen kestävyys parani seostuksen kasvaessa, vaikka tuloksissa oli hajontaa eri lämpötilasykleillä tehdyissä kokeissa.

Korkean lämpötilasyklin kokeissa (150-700°C, 2000 sykliä) suurimmat säröt mitattiin Sandvik 3RE28 compound-putkesta. On kuitenkin mahdollista, että koelaitteiston putken sisäinen jäähdytys ei toiminut kokeen alussa halutulla tavalla ja näin todellinen lämpötilasykli on voinut olla tavoiteltua suurempi. Tämä on saattanut johtaa säröjen ydintymiseen aikaisemmassa vaiheessa, joka selittäisi 3RE28 seoksen nopean säröytymisen kokeessa.

Paras termisen väsymisen kestävyys oli Sanicro 63 (UNS N06625 (Ni-21Cr-8.5Mo-3.4Nb-3Fe)) materiaalilla, joka oli kestävyydeltään suunnilleen samaa tasoa hitsaamalla pinnoitetun Alloy 625 materiaalin kanssa. Hitsauspinnoitetuista putkista poiketen pursotetuissa putkissa ei ollut epäedullisia mikrorakenteita, joita pitkin säröt olisivat edenneet. Tyypillisesti säröt etenivät kohtisuoraan pinnoitteen läpi. Joissain tapauksissa säröissä oli havaittavissa haaroittumista. Sanicro 38 ja Sandvik 3R12 compound-putkilla ei ollut suuria eroja maksimisärönpituuksissa, mutta Sanicro 38 putkessa oli lukumääräisesti selvästi vähemmän suuria säröjä kuin Sandvik 3R12 putkessa.

Niobivapaan Sanicro 65:n (mod. UNS N06625) kohdalla tuloksissa oli hajontaa. Ensimmäisessä kokeessa Sanicro 65 compound-putkeen syntyi poikkeuksellisen suuria säröjä, pituus jopa 25 mm, jotka tunkeutuivat syvälle perusaineeseen. Missään aiemmassa testissä ja millään muulla compound-putkella ei vastaavaa vauriota havaittu. Vaurion syntyä on todennäköisesti kiihdyttänyt säröalueen korkea lämpötila testin loppuvaiheessa, joka johtui säröjen aiheuttamasta vastuksesta. Mikrorakennetutkimuksissa havaittiin ko. materiaalissa pitkiä sulkeumanauhoja, jotka saattoivat olla syynä sen huonoon termisen väsymisen kestävyteen. Toistokokeissa Sanicro 65 oli kestävyydeltään samaa luokkaa Sanicro 38 materiaalin kanssa, joka oli kestävyydeltään parempi kuin Sandvik 3R12.

Matalamman lämpötilasyklin kokeessa (150-500°C) paras pursottamalla valmistettu compound-putki oli Sanicro 63 ja toiseksi paras oli Sanicro 65. Pisimmät säröt mitattiin puolestaan Sanicro 38 ja Sandvik 3R12 compound-putkista. Sandvik 3R12:sta mitattiin selvästi suurempi särötiheys kuin Sanicro 38:sta. Matalalla syklillä Sandvik 3RE28:sta mitattiin huomattavasti lyhyemmät säröt kuin Sandvik 3R12:sta tai Sanicro 38:sta. Sandvik 3RE28:ssa pienten säröjen tiheys oli kuitenkin huomattavasti suurempi kuin Sanicro 63 ja 65:llä. Tämä tukee korkealla lämpötilasyklillä havaittujen suurten säröjen syntyä ylikuumenemisen seurauksena.

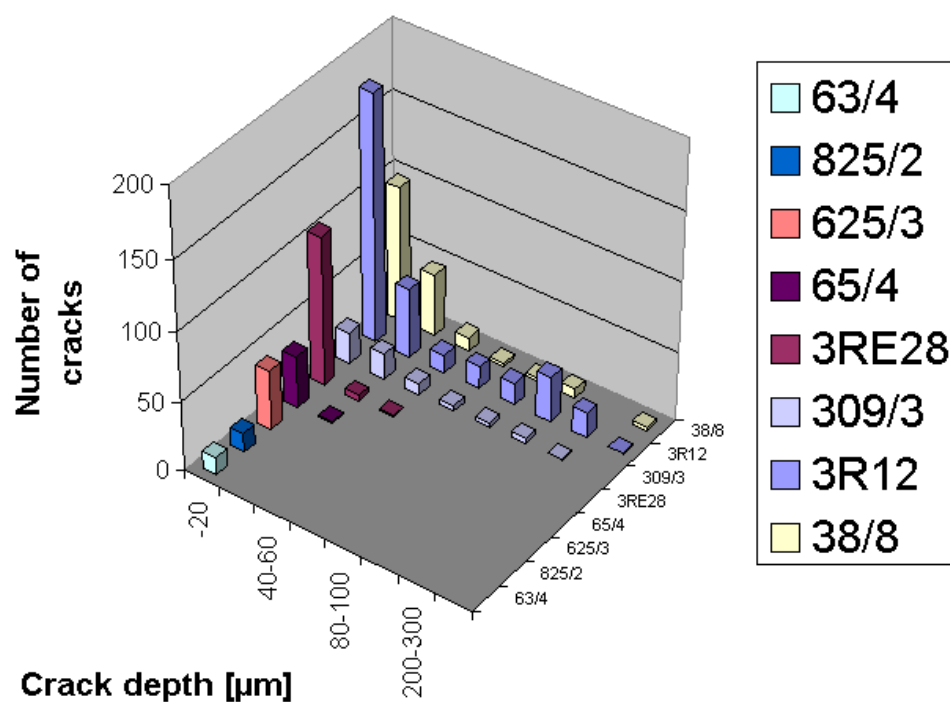
Myös pursotettujen compound-putkien kohdalla suurimmat särönsyvytydet olivat matalalla syklillä (150-500°C) tehdyissä kokeissa pienempiä kuin korkean lämpötilan syklin (150-700°C) kokeissa, kuten oli odotettavissakin.

5.2.3 Kromattu hiiliteräsputki

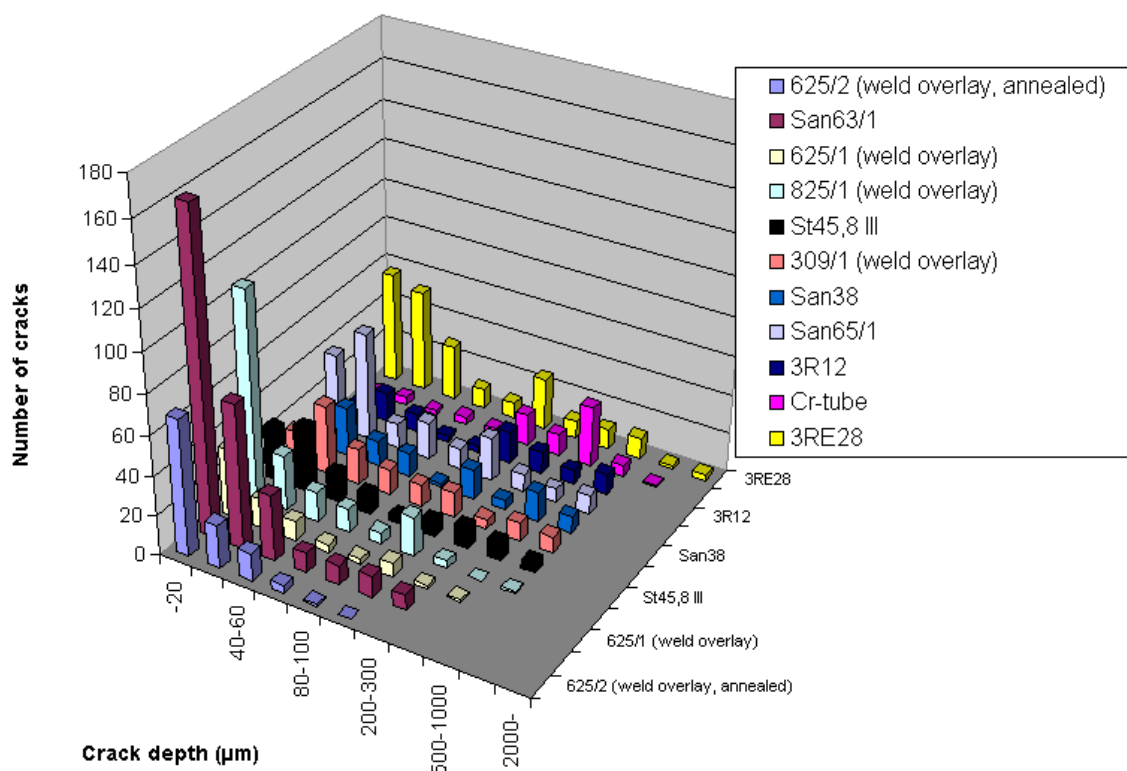
Diffuusiokromattu SA-192 -putki oli mukana vain korkean lämpötilan syklin kokeissa, joissa se oli huonompi kuin Sandvik 3R12. Kromatun hiiliteräsputken heikko termisen väsymisen kestävyys selittyy ehkä osittain kromin lämpölaajenemiskertoimella, joka on paljon pienempi ($4,9 \times 10^{-6}$ 1/K) kuin teräksellä ($11,8 \times 10^{-6}$ 1/K). Kromipinnoitteessa havaittiin lukuisia pieniä säröjä ja halkeamia, joista suuret säröt saivat alkunsa.

5.2.4 Hiiliteräsputki

Myös pinnoittamaton hiiliteräsputki St 45,8 oli mukana vain korkean lämpötilan syklin kokeissa, joissa se osoittautui olevan maksimisärönpituusmittausten perusteella kestävyydeltään samaa luokkaa Sanicro 38 ja Sandvik 3R12 compound-putkimateriaalien kanssa. St 45,8 hiiliteräsputken säröt ydintyivät useimmiten putken pinnassa olevista epäjatkuvuuskodista, esim. kuopista, joihin muodostui jännityskeskittymä.



Kuva 3. Eri komppound-putkimateriaalien särönsyvyysjakaumat lämpötila-alueella 150-500°C tehtyjen 2000 syklin termisen väsymisen kokeiden jälkeen.



Kuva 4. Eri compound-putkimateriaalien särönsyvyysjakaumat lämpötila-alueella 150-700°C tehtyjen 2000 syklin termisen väsymisen kokeiden jälkeen.

5.2.5 Jäännösjännitysmittaukset

Yhteenvedo röntgendiffraktiolla tehdyistä jäännösjännitysmittauksista nähdään taulukossa 4, johon on merkitty sekä toimitustilaisten että väsytettyjen (150 – 700°C) näytteiden jännitykset. Luvut kuvaavat kappaleen ulkopinnan jännitystasoa.

Röntgendiffraktiolla mitatut jäännösjännitykset toimitustilaisista hitsaamalla pinnoitetuista putkista osoittivat AISI 309 pinnoitteen ulkopinnan olevan melkein jännityksettömän. Lämpölaajenemiskertoimen ollessa hiiliteräksen arvoa selvästi korkeampi, muodostuu compound-putken pintaan valmistusprosessin jälkeisen jäähtymisen yhteydessä vetojännitys. Materiaalin lujuustason ollessa alhainen syntyneet jännitykset pääsevät osittain laukeamaan. Alloy 625 ja 825 pinnoitteissa jäännösjännitykset ulkopinnassa olivat selvästi puristusjännityksen puolella. Näiden materiaalien lämpölaajenemiskertoimet ovat lähellä hiiliterästä, jolloin putken jäähtymisvaiheessa niihin muodostuu puristusjännitys. Toimitustilaisesta kromatusta putkesta mitattiin hyvin suuret puristusjännitykset (pseudojännitys). Tämä johtuu kromin hiiliterästä paljon pienemmästä lämpölaajenemiskertoimesta, jolloin kromauskäsittelyn jälkeisessä jäähtymisessä kromiin muodostuu suuri puristusjännitys. Pursotettujen Sanicro 63 ja 65 materiaalien jäännösjännitysmittauksien hajonta johtui todennäköisesti putkissa olleista naarmuista ja hankaumista.

Kaikissa putkissa, kromattua näytettä lukuun ottamatta, puristusjännitys pinnassa kasvoi väsytyksen seurauksena. Tämä ilmiö havaittiin myös muille näytteille tehdyissä termisen väsymisen kokeissa. Puristusjännitys on sitä suurempi mitä pienemmät säröt kappaleessa on (lämpökäsitelty + väsytetty Alloy 625). Suurten säröjen esiintyessä jäännösjännitystaso on pienempi (AISI 309, kromattu putki, Sanicro 65).

Taulukko 4. Röntgendiffraktiolla mitatut jäännösjännitykset toimitustilassa sekä lämpösyklillä 150-700°C tehdyn väsytykseen jälkeen.

Materiaali	Tila	Aksiaalisuuntainen jännitys (MPa)	Kehänsuuntainen jännitys (MPa)
Alloy 625	Toimitustila	-119,1 ± 77,5	-30,9 ± 102,7
	Väsytetty	-792,0 ± 102,0	-518,5 ± 125,5
	Lämpökäsitelty	-684,5 ± 205,7	-423,4 ± 176
	Lämpökäs. + väsytyt	-930,5 ± 288,3	-1063,6 ± 75,9
Alloy 825	Toimitustila	-219,6 ± 70,6	58,6 ± 100,4
	Väsytetty	-344,9 ± 116,0	-401,1 ± 154,3
AISI 309	Toimitustila	19,6 ± 55,3	69,6 ± 62,5
	Väsytetty	-280,3 ± 133,6	-592,0 ± 123,5
Kromattu putki	Toimitustila	-769,1 ± 31,2	-551,2 ± 54,3
	Väsytetty	-99,4 ± 62,2	-262,8 ± 115,5
Sanicro 65	Toimitustila	¹⁾	¹⁾
	Väsytetty	-381,9 ± 17,3	-264,5 ± 27,3
Sanicro 63	Toimitustila	¹⁾	¹⁾
	Väsytetty	-679,7 ± 10,3	-703,8 ± 58,9
Sanicro 3R12	Toimitustila		
	Väsytetty		

¹⁾ Jäännösjännitysmittaukset (4 kpl) tehtiin putken ulkopinnalta siten, että seuraava mittauskohta saatiin kääntämällä putkea 90°. Suuren hajonnan vuoksi (-235,2...222 MPa) mittaustulokset eivät olleet luotettavia, joten niitä ei raportoitu.

5.2.6 TEM-tutkimukset

Läpivalaisuelektronimikroskoopilla (TEM) tutkittiin kahden termisesti väsytetyn compound-putken pinnoitetta. Tutkittavat materiaalit olivat 3R12 ja San38, joita oli väsytetty molempia yhteensä 2000 sykliä lämpötila-alueella 150 - 700°C. Kummankaan materiaalin mikrorakenteesta ei löytynyt sellimäistä dislokaatorakennetta, vaikka kyseessä oli puhdas terminen väsytyt. Sen sijaan mikrorakenne oli särön kärkien läheisyydessä täynnä dislokaatioluuppeja ja hilavirheitä. Aivan uusi havainto oli pienten onkaloiden (void) esiintyminen särön kärjen läheisyydessä.

5.3 Terminen spektriväsytyt

Yhteenveto Sanicro 3R12 ja Sanicro 38 compound-putkilla tehdyistä termisen spektriväsytyksen kokeista on esitetty taulukossa 5. Taulukossa on esitetty myös samojen materiaalien uudella termisen spektriväsytyksen koejärjestelyllä tehtyjen vakioamplitudinkokeiden tulokset.

Kokeissa syntyi kaikkien väsytettyjen putkien sisäpinnoille termisen väsymisen säröjä. Tämä oli odotettua, sillä sisäpinta kokee kokeen aikana hyvin voimakkaan lämpötilasyklin, koska putken jäähdytys tapahtuu sisäpuolisella vesijäähdytyksellä.

Sandvik 3R12 pinnoitteeseen ei syntynyt säröjä 80-350°C syklillä eikä spektriväsytyksessä, kun $T_{\max}$ oli 520°C. Sen sijaan lämpötilanvaihteluvälin 80-520°C vakioamplitudikokeessa pinnoitteeseen syntyi pieniä säröjä. Spektriväsytyksessä ($T_{\max} = 680^{\circ}\text{C}$) pinnoitteeseen syntyi huomattavasti enemmän ja suurempia säröjä. Pinnoitteesta mitattin kokeen jälkeen vetojännitystilaa.

Sanicro 38 pinnoitteeseen ei syntynyt säröjä missään em. kokeessa. Jännös-jännitystilalla Sanicro 38:lla muuttui kokeiden aikana puristusjännityksestä jännityksettömäksi.

Taulukko 5. Yhteenveto termisen spektriväsytyksen koelaitteistolla tehtyjen väsytykskokeiden tuloksista.

Materiaali	Koetyyppi	Lämpötilasykli [°C]	$T_{\max}$ [°C]	Syklimäärä [N]	Vaurioita pinnassa	Pinnan jännitystilaa kokeen jälkeen
Sandvik 3R12	Vakio- amplitudi	80...350	350	5000	Ei	Vetojännitys
	Spektri	4 x 320°C + 2 x 520°C + 4 x 320°C	520	2500 N = 500 (520°C) N = 2000 (320°C)	Ei	Vetojännitys
	Vakio- amplitudi	80...520	520	7500	Säröjä	Vetojännitys
	Spektri	4 x 520°C + 2 x 680°C + 4 x 520°C	680	7500 N = 6000 (520°C) N = 1500 (680°C)	Säröjä	Vetojännitys
Sanicro 38	Vakio- amplitudi	80...350	350	2500	Ei	Puristusjännitys
	Spektri	4 x 320°C + 2 x 520°C + 4 x 320°C	520	2500 N = 500 (520°C) N = 2000 (320°C)	Ei	Puristusjännitys
	Vakio- amplitudi	80...520	520	7500	Ei	Puristusjännitys
	Spektri	4 x 520°C + 2 x 680°C + 4 x 520°C	680	7500 N = 6000 (520°C) N = 1500 (680°C)	Ei	Jännityksetön

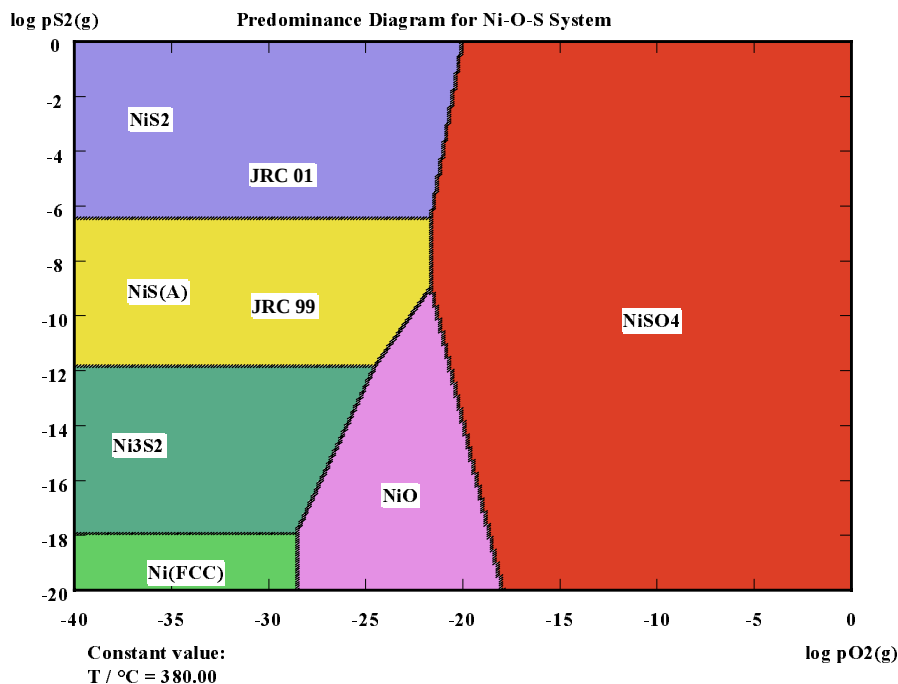
6 Sulfidoituminen

Kokeissa verrattiin perinteisten ja uusien materiaalivaihtoehtojen korroosionkestävyyttä tulipesän alaosassa vallitsevissa sulfidoivissa olosuhteissa. Tavoitteena oli, että tulokset antaisivat yhdessä kirjallisuustietojen kanssa mahdollisimman hyvän yleiskuvan nikkeliseosten korroosio-ominaisuuksista soodakattilan tulipesän alaosassa. Tutkimuksellisesti kyseessä on haastava tehtävä, sillä todellisen termodynaamisessa epätasapainossa olevan kattila-atmosfäärin, joka sisältää erilaisia rikki- ja hiiliyhdisteitä, vetyä, vesihöyryä ja runsaasti vapaata happea, simuloiminen on laboratorio-olosuhteissa erittäin vaikeaa, jollei mahdotonta.

Runsaasti kromilla ja nikkelillä seostettujen materiaalien sulfidoituminen riippuu olennaisesti ympäristön rikki- ja happipotentiaaleista. Soodakattilassa tyypillisellä materiaalilämpötila-alueella on kirjallisuuden mukaan kromilla ja nikkelillä seostettujen materiaalien sulfidoitumiskestävyyttä tutkittu pääasiassa kolmenlaisissa olosuhteissa: (i) happipotentiaali ja rikkipotentiaali ovat molemmat alhaisia, (ii) rikkipotentiaali on korkea, mutta systeemissä on happea vain epäpuhtautena, ja (iii) happipotentiaali ja rikkipotentiaali ovat molemmat korkeita.

Soodakattilan tulipesän alaosan olosuhteissa happipotentiaali on yleensä alhainen, mutta rikkipotentiaali saattaa vaihdella laajalla alueella. Tulipesän alaosan seinä- ja pohjaputkia peittävässä kerrostumissa happipotentiaali voidaan olettaa alhaiseksi, ja rikkipotentiaalin voidaan ajatella vaihtelevan alkalisulfaatti-alkalisulfiditasapainoa vastaavista arvoista ($pS_2 \sim 10^{-9}$) arvoihin, joissa lähestytään alkalipolysulfidien stabiilisuusaluetta ($pS_2 \sim 10^{-4}$). Runsaasti nikkeliä sisältävien seosten sulfidoitumisominaisuuksien kannalta on oleellista, että tällä rikkipotentiaalin alueella puhtaan nikkelin stabiilit korroosiotuotteet eivät ole oksideja vaan erilaisia sulfideja (kuva 5). Runsaasti nikkelillä seostettujen terästen tai seosten sulfidoitumiskäyttäytyminen voi tästä syystä muuttua olennaisella tavalla ko. alueella.

Pitkäaikaiset testaukset rikkivety-vesihöyry-argon olosuhteissa tehtiin virtaavassa atmosfäärissä koeteknisistä syistä autoklaavissa korotetussa paineessa (JRC IE (ent. IAM), Petten, Hollanti). Koeolosuhteissa teoreettisesti vallinneet (tasapainonmukaiset) rikki- ja happipotentiaalit on merkitty kuvaan 5. Suojakalvojen kehittyminen tai tuhoutuminen vie runsaasti kromilla seostetuilla materiaaleilla paljon aikaa. Korroosiokokeen keston on tästä syystä oltava vähintään 1000–1500 h. Kokeita varten irrotettiin näytteitä Sanicro 38, 63 ja 65 compound-putkien pintakerroksista. Vertailumateriaaleina käytettiin perinteisen AISI 304L compound-putken ulko- ja sisäosista irrotettuja koekappaleita.



Kuva 5. Pitkääaikaisissa altistuksissa käytettyjen H₂S-H₂O-Ar atmosfäärien teoreettiset (tasapainon mukaiset) rikki-happi potentiaalit, joista ensimmäinen (JRC99) simuloi tavanomaisia käyttöolosuhteita ja jälkimmäinen (JRC01) ankaria käyttöolosuhteita. Diagrammin mukaan edellisessä tapauksessa nikkelin korroosiotuotteena muodostuu nikkelisulfidia, NiS(A), ja jälkimmäisessä tapauksessa nikkelidisulfidia, NiS₂. Pisimmät altistusajat olivat 1100 h (JRC99) ja 1500 h (JRC01).

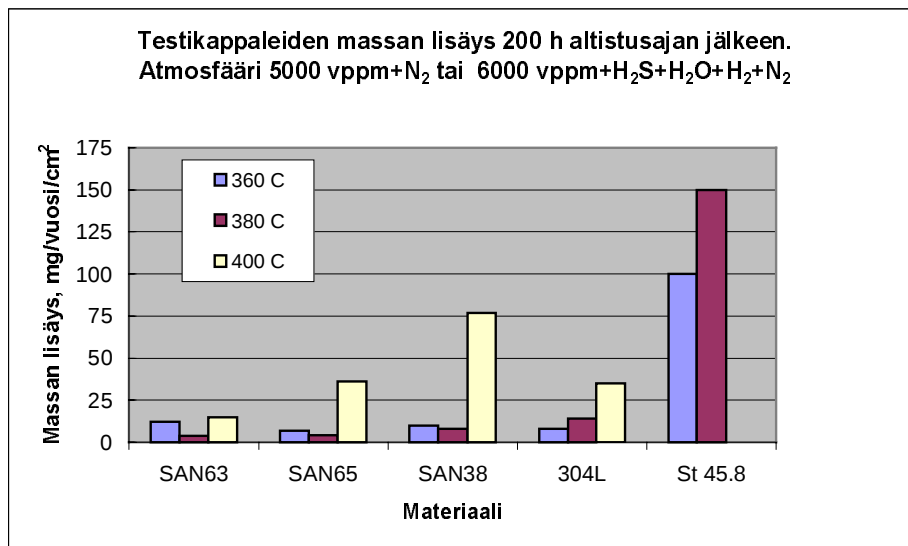
Kokeet keskeytettiin välipunnituksia varten, joiden avulla voitiin määrittää koekappaleen (sekä siitä mahdollisesti irronneeseen) korroosiotuotteeseen sitoutuneen rikin ja/tai hapen määrä. On mahdollista, että toistuvat keskeytykset kokeen aikana muuttavat korroosiotuotteiden pintaominaisuuksia ja pintojen likaantuminen ym. seikat vaikuttavat korroosio-olosuhteisiin. Suuri näytämäärä teki mahdolliseksi suunnitella koematriisi siten, että koekappaleita voitiin poistaa ja lisätä kokeen aikana, jotta nähtäisiin missä määrin em. koetekniset tekijät vaikuttavat testaustulokseen.

Pitkääaikaisten testien lisäksi tutkittiin lämpötilan vaikutusta koemateriaalien sulfidoitumiseen lyhytaikaisin (200 h) keskeytymättömin kokein lämpötiloissa 360°C ja 400°C VTT:ssä. Näissä kokeissa käytettiin rikkivety-argon seosta, eli atmosfäärissä ei ollut happea kuin epäpuhtautena.

6.1 Lämpötilan ja atmosfäärin koostumuksen vaikutus sulfidoitumiseen

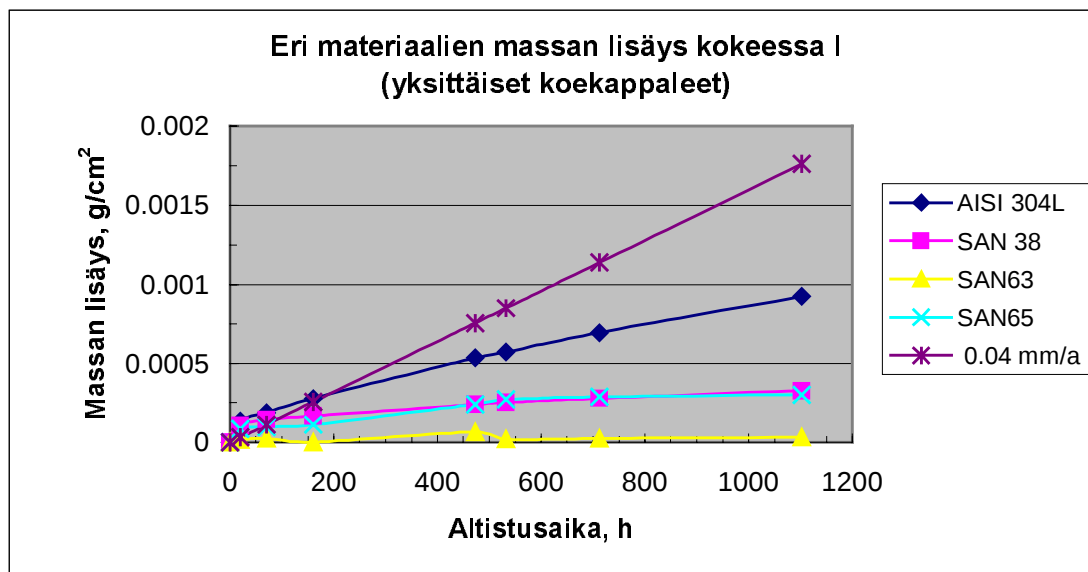
Verrattaessa korroosionopeuksia atmosfääreissä, joissa on noin 0,5 % H₂S, lämpötila hallitsee sulfidoitumisnopeutta, kuva 6. Hiiliteräs sulfidoitui nopeimmin kaikissa koelämpötiloissa ja 400°C:ssa ei hiiliteräksen massanlisäystä voitu enää hilseilyn vuoksi määrittää. Runsaasti nikkellillä ja kromilla seostettujen terästen massanlisäys kuivassa rikkivetyatmosfäärissä (happea vain epäpuhtautena) lämpötilassa 360°C ja kosteassa rikkivetyatmosfäärissä lämpötilassa 380°C oli merkittävästi pienempi tai korkeintaan yhtä suuri kuin

vertailumateriaalina käytetyllä austeniittisella AISI 304L ruostumattomalla teräksellä. Sen sijaan lämpötilassa 400°C kuivassa rikkivety-ympäristössä runsaasti nikkeliä sisältävien seosten kestävyys oli keskimäärin merkittävästi heikompi kuin austeniittisen ruostumattoman teräksen. Poikkeuksena oli Sanicro 63, jonka massanlisäys oli pienin.

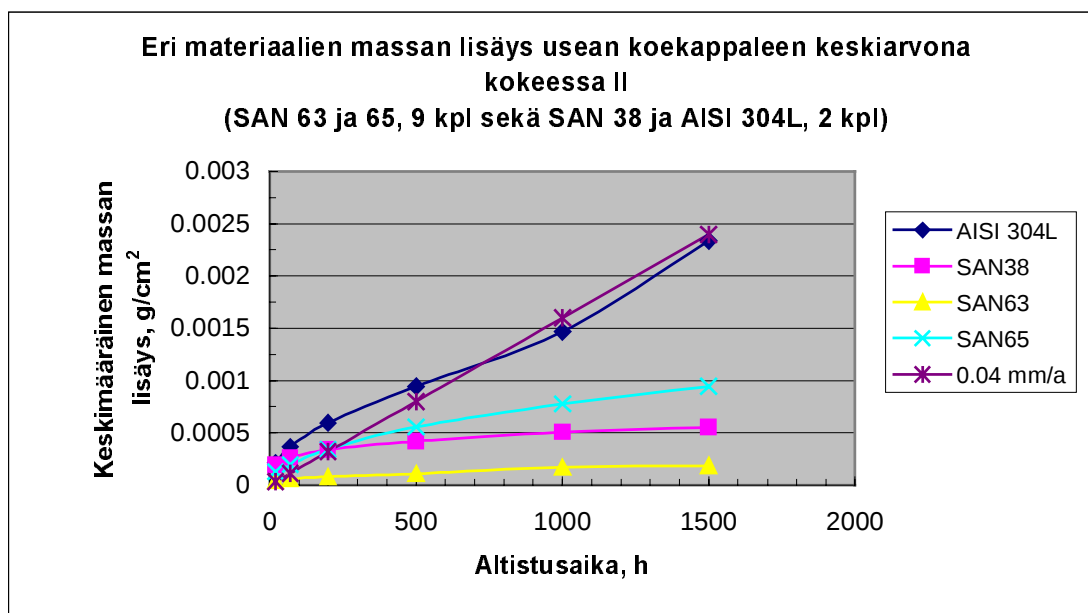


Kuva 6. Lämpötilan vaikutus koemateriaalien massan lisäykseen koeolosuhteissa, joissa rikkivedyn pitoisuus oli noin 0,5 %. (Koeaika 200 h)

Lämpötilassa 380°C tehdyissä kokeissa kaasuatmosfäärin rikkipotentialin kasvu arvosta noin 10^{-9} arvoon noin 10^{-5} lisäsi huomattavasti seostettujen koemateriaalien sulfidoitumisnopeutta, kuvat 7 ja 8. Koetulosten mukaan on ilmeistä, että austeniittisten ruostumattomien terästen kuten myös runsaammin seostettujen kromi-nikkeliterästen tai nikkeliseosten korroosio-ominaisuudet muuttuvat kriittisellä tavalla ajatellen tulipesän seinäputkien pitkäaikaiskestävyyttä ko. rikkipotentialin alueella.



Kuva 7. Eri materiaalien sulfidoitumisnopeudet usean koekappaleen keskiarvona kokeessa I ($pS_2 \sim 10^{-9}$, normaalit käyttöolosuhteet, JRC99). Koekappaleiden massan lisäystä on verrattu materiaalin sulfidoitumisnopeuteen (ainehäviöön) 0,04 mm/a.

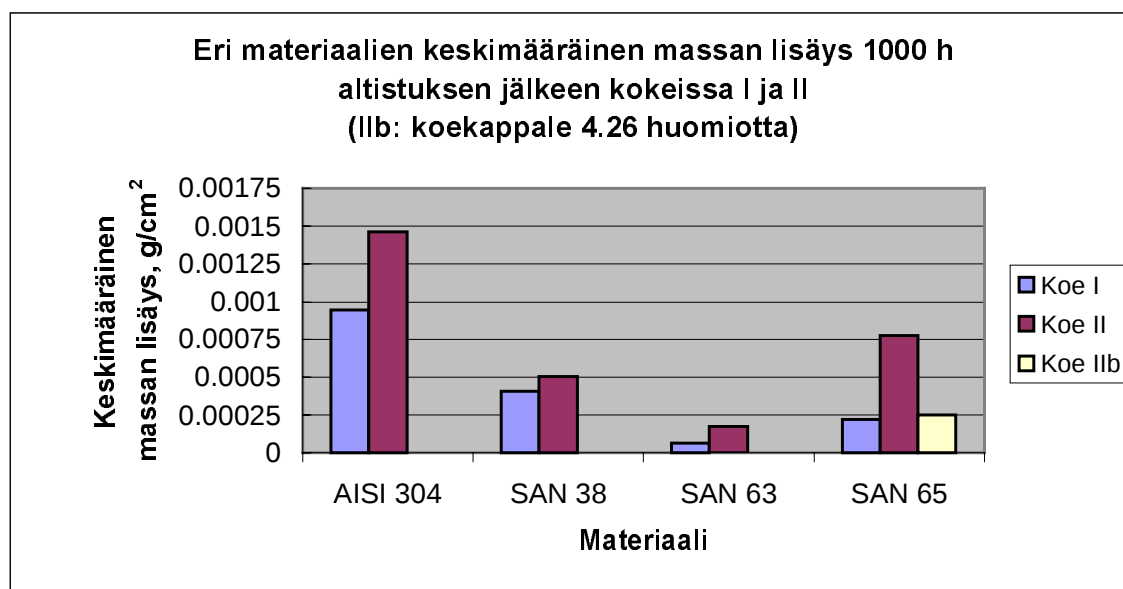


Kuva 8. Eri materiaalien sulfidoitumisnopeudet usean koekappaleen keskiarvona kokeessa II ($pS_2 \sim 10^{-5}$, ankarat käyttöolosuhteet, JRC01). Koekappaleiden massan lisäystä on verrattu materiaalin sulfidoitumisnopeuteen (ainehäviöön) 0,04 mm/a.

6.2 Kromi- ja nikkelpitoisuuden vaikutus sulfidoitumiseen

Lämpötilassa 380°C tehtyjen pitkäaikaiskokeiden olosuhteet valittiin siten, että nikkelin termodynaamisesti stabiili korroosiotuote on kokeen I (JRC99) olosuhteissa nikkelisulfidi NiS(A) ja kokeen II (JRC01) olosuhteissa nikkelidisulfidi NiS₂. Olosuhteilla on suuri vaikutus eri tyyppisten seosten suhteelliseen korroosionkestävyyteen.

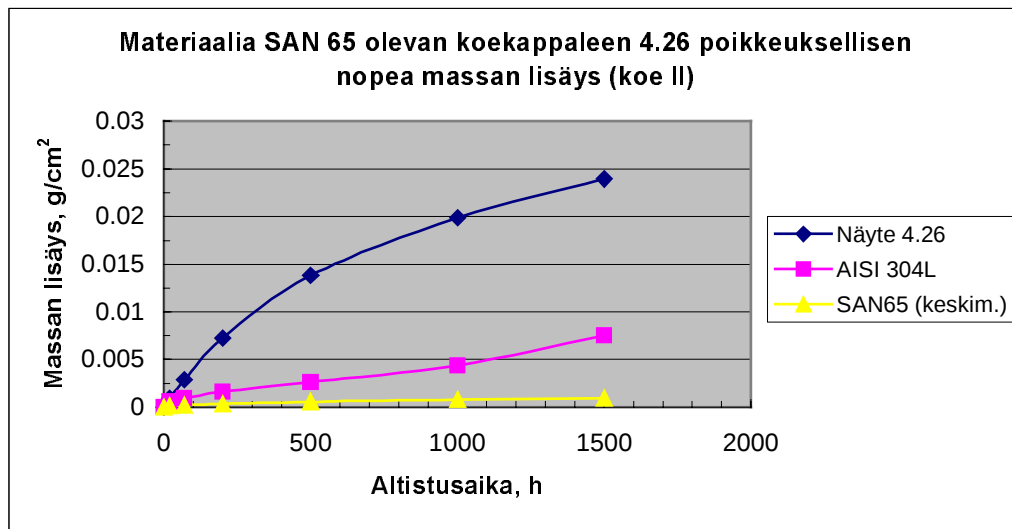
Paljon rautaa nikkeliin nähden sisältävien materiaalien, AISI 304L ja Sanicro 38, massan lisäys on jälkimmäisessä ympäristössä huomattavasti suurempi. Nikkeliseosten sulfidoitumisalttius, erityisesti Sanicro 65:n tapauksessa, muuttuu em. ympäristöjen välillä aivan ratkaisevasti (kuva 9).



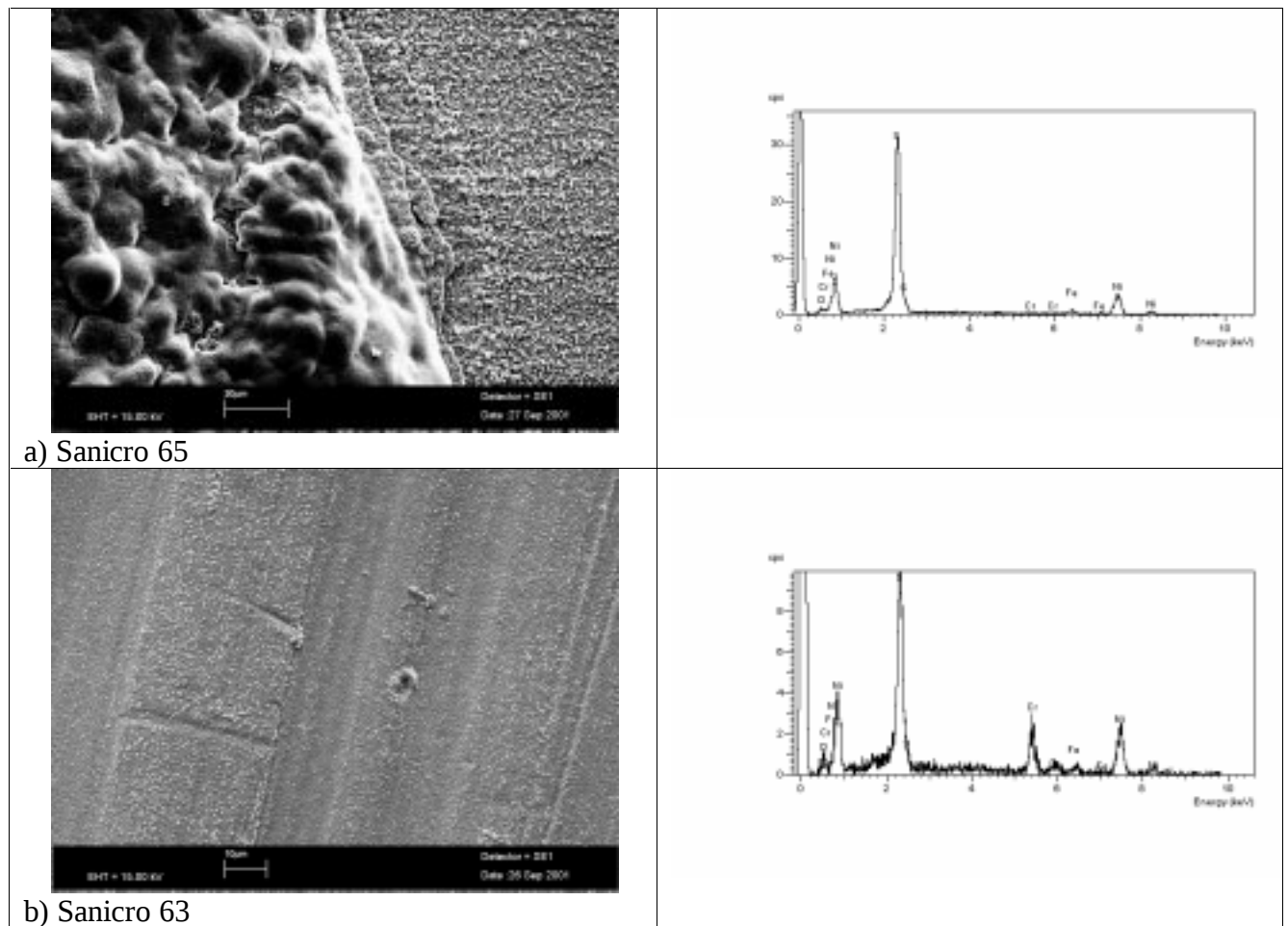
Kuva 9. Eri materiaalien massan lisäyksen vertailu pitkäaikaiskokeissa I ja II koeaikojen 1120 h (I) ja 1000 h (II) jälkeen. Rikkipotentiaalin muutos arvosta noin 10^{-9} bar arvoon noin 10^{-5} bar altistaa nikkeliseokset sulfidoitumiselle.

Sanicro 65:n sulfidoitumiskäyttäytyminen kokeessa II vaihteli huomattavasti koekappaleesta riippuen. Keskimäärin jopa Sanicro 38 materiaalia huonompi sulfidoitumiskestävyys johtui paikallisesta sulfidoitumisesta, joka yksittäisessä koekappaleessa (näyte 4.26) oli paikallisesti jopa yhtä nopeaa tai nopeampaa kuin hiiliteräksen syöpyminen, kuva 10. Korroosiotuotteiden tarkastelu osoitti, että Sanicro 65:n pinnalle korroosiotuotteena muodostuu paikallisesti runsaasti rikkiä sisältävää nikkelisulfidia, jonka koostumuksessa on vain hyvin pieniä määriä tai ei lainkaan happea ja materiaalin muita seosaineita.

Sanicro 65 ei koetulosten perusteella kestä soodakattilan ankarissa käyttöolosuhteissa. Sanicro 63:n korroosiotuotteissa on nikkelin lisäksi jonkin verran rautaa ja kromia, ja yleensä merkittäviä määriä happea, kuva 11. Materiaalin Sanicro 63 kestävyys on hyvä, mikä tulisi kuitenkin varmistaa lisätutkimuksin. Sulfidoitumisolosuhteet koekappaleiden pinnalla voivat muuttua pitkän ajan kuluessa, ja mahdollisesti silloin myös materiaali Sanicro 63 altistuu sulfidoitumiselle.



Kuva 10. Kokeessa II (JRC01) paikallisesti sulfidoituneen Sanicro 65 näytteen (no. 4.26) muihin materiaaleihin tai muihin Sanicro 65 näytteisiin verrattuna poikkeuksellisen suuri massan lisäys.



Kuva 11. a) Sanicro 65:n (näyte 4.26) ja b) Sanicro 63:n korroosiotuotteen morfologia ja koostumus kokeessa II (JRC01), jossa nikkelidisulfidi NiS_2 on stabiili.

7 Jännityskorroosio käytön aikana

Kokeiden tavoitteena oli selvittää, onko austeniittisen AISI 304L ruostumattoman teräksen jännityskorroosio soodakattilassa käytön aikana mahdollista, ja verrata uusien materiaalivevaihtoehtojen ja AISI 304L teräksen käytönaikaista jännityskorroosioalttiutta. Koemenetelmäksi valittiin hidasvetonopeuskoe, joka soveltuu käytettäväksi, kun halutaan selvittää, onko materiaali altis jännityskorroosiolle tietyssä käyttöympäristössä.

Pohjaputkien säröjen sisäisten korroosiotuotteiden ja kattilan pohjalta otettujen rikastumanäytteiden analyysit viittaavat siihen, että pohjaputkien pinnalla voi käytön aikana olla alkalipolysulfidirikkaita sulafilmejä (alkalipolysulfidit sulavat faasipiirrosten mukaan lämpötila-alueella noin 150-530°C). Aiempien korroosiokeiden perusteella austeniittisen ruostumattoman teräksen syöpymisnopeus alkalipolysulfidisulassa lämpötilassa 300 °C ja sen alapuolella on hyvin pieni. Jännityskorroosiokeiden ympäristöksi valittiin alkalipolysulfidisula ja lämpötilaksi 300°C. Sulan valmistukseen käytettiin valituissa suhteissa kidevedellistä natriumsulfidia, kaliumkloridia, kaliumkarbonaattia ja alkuainerikkiä (taulukot 5 ja 6). Suolaseosten 1 ja 2 koostumukset pyrkivät jäljittelemään rikki-alkali, kalium-natrium ja kloori-alkali suhteiden osalta särön sisäisten sakkojen alkuaineanalyysistä tapauksessa, jossa pohjalle rikastuu polysulfidin lisäksi kaliumia ja klooria. Todellisia kerrostumia jäljittelevien seosten lisäksi valmistettiin yksinkertaiset suolaseokset 3 ja 4, jotta voitaisiin selvittää erikseen polysulfidi-, kloridi- ja kaliumionien vaikutuksia jännityskorroosioon.

Taulukko 5. Suolaseoksen valmistuksessa käytetyt kemikaalit ja niiden määrät.

Suolaseos	Na ₂ S·9H ₂ O [g]	KCl [g]	S [g]	K ₂ S ₄	K ₂ CO ₃
Tyyppi 1	162,1	50,3	43,3	-	-
Tyyppi 2	162,1	37,7	43,3	-	11,7
Tyyppi 3	414,0	-	111	-	-
Tyyppi 4	192,5	-	-	82,7	-

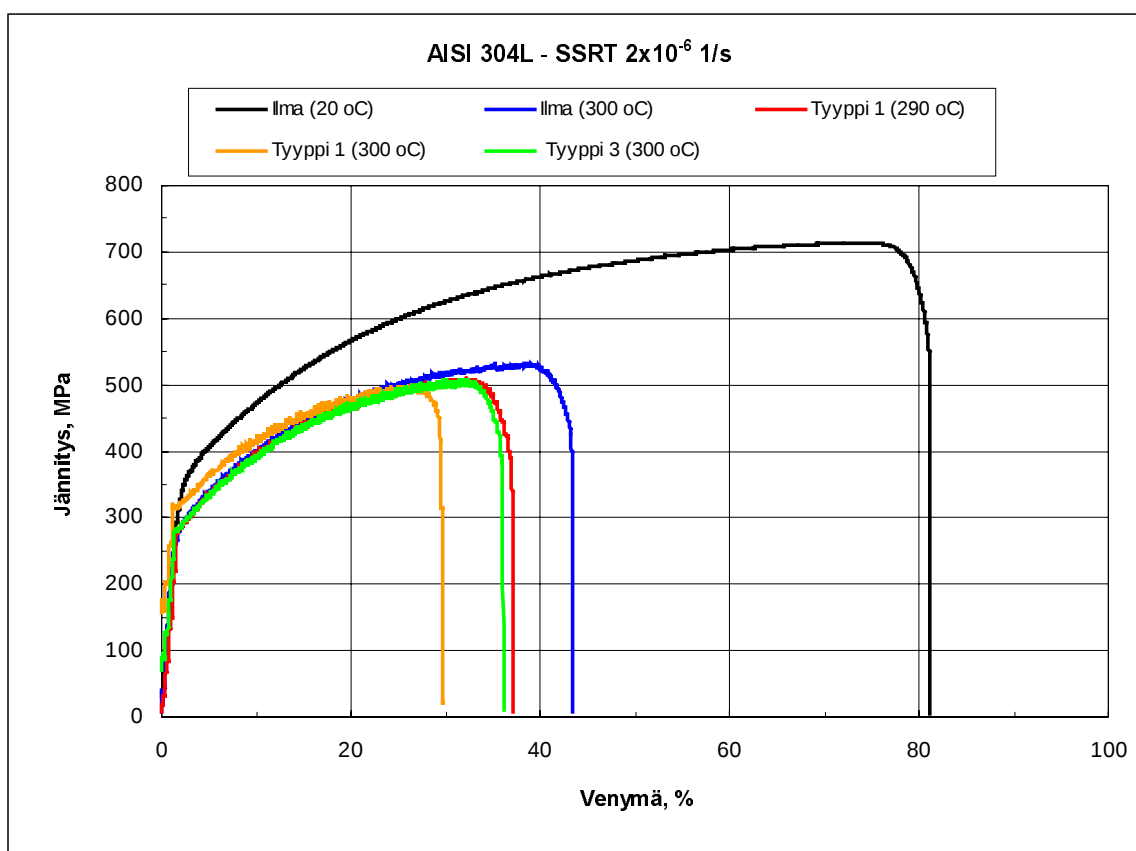
Taulukko 6. Suolaseoksen nimelliskoostumukset veden haihtumisen jälkeen.

Suolaseos	S/(Na+K) ₂	K/(Na+K)	Cl/(Na+K)
Tyyppi 1	2,4	0,46	0,42
Tyyppi 2	2,6	0,39	0,35
Tyyppi 3	3	0	0
Tyyppi 4	2	0,5	0

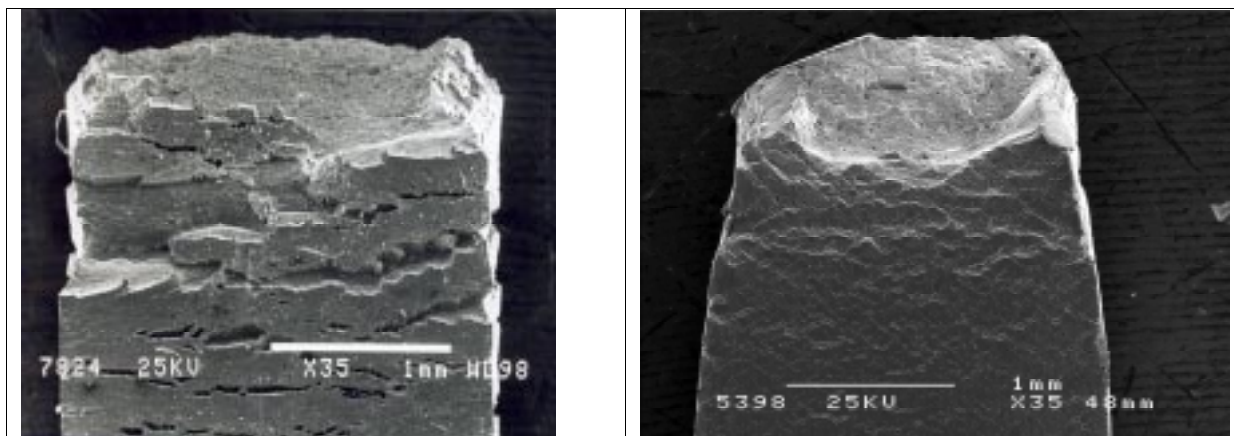
7.1 AISI 304L teräksen jännityskorroosio alkalipolysulfidi - alkalikloridi sulissa

Esimerkkejä AISI 304L teräksen jännitys-venymäkäyristä eri lämpötiloissa ja eri ympäristöissä on kuvassa 12, josta nähdään, että austeniittisen ruostumattoman teräksen kokonaisvenymä riippuu koelämpötilasta. Materiaalin lujuus on suurempi ja muokkauslujittuminen voimakkaampaa huoneen lämpötilassa kuin lämpötilassa 300°C. Korotetuissa lämpötiloissa (300°C) dynaaminen myötövanheneminen (DSA) alentaa sitkeyttä. Korkeissa lämpötiloissa jännitys-venymäkäyrissä on kuitenkin eroja ilmassa ja eri sulissa tehtyjen kokeiden välillä. Metallografiset tutkimukset osoittivat, että AISI 304L teräs on lievästi altis jännityskorroosiolle alkalipolysulfidi-alkalikloridi ympäristössä pohjaputkien normaalilla käyttölämpötila-alueella (kuva 13).

Eri sulissa tehtyjen kokeiden perusteella kloridin läsnäolo ei ole välttämätön edellytys AISI 304L teräksen jännityskorroosiolle. Tutkituista suolasulista aggressiivisin oli sula, jonka rikki-alkalisuhde oli noin 1:1. Kalium on haitallinen pääasiassa siksi, että se alentaa voimakkaasti sulamispistettä em. rikki-alkalisuhteilla. Karbonaattilisäys alkalipolysulfidi-alkalikloridisulaan ei vaikuttanut olennaisesti AISI 304L teräksen murtumiskäyttäytymiseen.



Kuva 12. Jännitys-venymäkäyriä eri hidasvetonopeuskokeissa AISI 304L teräksellä ilmassa ja suolasulissa 1 ja 2. Suurin ero murtolujuudessa ja murtovenymässä aiheutuu koelämpötilasta.



Kuva 13. Ympäristön vaikutus SSRT-kokeessa lämpötilassa 300 °C murtuneiden AISI 304L austeniittista ruostumatonta terästä olevien koesauvoihin. Kuvassa vasemmalla oleva sauva on testattu suolasulassa 2 ja kuvassa oikealla oleva ilmassa.

7.2 Materiaalin koostumuksen vaikutus jännityskorroosioalttiuteen

Runsaasti nikkeliä sisältävä Alloy 825 materiaali ei ollut austeniittisen AISI 304L ruostumattoman teräksen tapaan altis jännityskorroosiolle alkalipolysulfidi-alkalikloridi seoksissa pohjaputkien normaalilla käyttölämpötila-alueella.

Koesauvojen lähempi tarkastelu osoitti, että koesauvan pinnalla plastinen deformaatio oli suolasulan ympäristövaikutuksen takia jonkin verran paikallistunutta verrattuna muodonmuutokseen ilmassa. Tulokset viittaavat siihen, että Alloy 825 materiaalin jännityskorroosio alkalipolysulfidi-alkalikloridi sulassa voi olla mahdollista, jos olosuhteet olisivat ankarammat kuin nyt tehdyissä hidasetonopeuskokeissa. Vetonopeuden lisäksi Alloy 825 seoksen jännityskorroosioalttiuteen vaikuttaa lämpötila, ja jännityskorroosiota aiheuttavasta kemiallisesta komponentista riippuen, esim. sulan rikki-alkali tai kloori-alkali suhde.

8 Jännityskorroosio ja korroosio alas- ja ylösajon aikana

Kokeissa simuloitiin kattilan ylösajotilannetta, jossa kattila ajetaan ylös vesipesun jälkeen siten, että kattilan pohjalle on jäänyt pesun jälkeen pesuvettä ja pesuvettä itseensä imenyt jähmettynyttä sulaa. Kattilan ylösajon aikana jännityskorroosiolle vaadittava aggressiivinen ympäristö syntyy, kun pohjalle jäänyt pesuvesi liuottaa jähmettynyttä sulaa ja/tai jähmettyneeseen sulaan sitoutunut kidevesi vapautuu kuumennuksen aikana, jolloin kattilan pohjalle muodostuu erittäin väkevä alkalinen sulfidiympäristö.

Ylösajon simulointikokeet osoittivat, että compound-pukien pinnoitemateriaalit (taulukko 8) ovat alttiita jännityskorroosiolle, kun materiaalit joutuvat kosketuksiin kuumien ja väkevien alkalisten sulfidipitoisen suolaseosten kanssa. Jännityskorroosionkestävyys on näissä olosuhteissa riippuvainen monesta tekijästä, mm. materiaalin ja suolaseoksen koostumuksesta sekä lämpötilasta.

Taulukko 8. Ylösajokokeissa tutkittujen materiaalien kemialliset koostumukset.

	%Cr	%Ni	%Mo	%Fe	Muut	Koetyyppi
Levyateriaalit						
Polarit 725 [AISI 304, SS2333]	18,3	8,6	---	loput	---	U-sauva
Nicrofer 4221 [UNS N08825, EN 2.4858]	23,0	39,0	3,5	loput		U-sauva
Alloy 625 ^{A)} [UNS N06625]	18,6	65,3	9	3		U-sauva
Putkimateriaalit						
Sumitomo HR11N [---]	29,15	41,15	1,07	loput	N 0,168	C-rengas

^{A)} Nimelliskoostumus

8.1.1 Seostuksen vaikutus korroosion- ja jännityskorroosion kestävyys

Uusien pinnoitemateriaalien jännityskorroosionkestävyys on eri tyyppisissä natriumsulfidi - natriumkarbonaatti - natriumhydroksidi suolaseoksissa parempi kuin perinteisen AISI 304 ruostumattoman teräspinnoitteen kestävyys (taulukko 9).

Kaikki tutkitut suolaseokset aiheuttivat jännityskorroosiosäröjä AISI 304 ruostumattomaan teräkseen. Alloy 825 materiaali oli altis jännityskorroosiolle puhtaassa natriumsulfidissa sekä natriumsulfidisuolaseoksissa, joissa oli mukana natriumhydroksidia. Pienillä suolaseoksen sulfidipitoisuuksilla (20%Na₂S) ei Alloy 825 nikkelseoksessa enää todettu jännityskorroosiota. Kokeissa, joissa sekä AISI 304 että Alloy 825 materiaaleissa todettiin murtumia, olivat Alloy 825 nikkelseoksen säröt aina pienempiä ja vaikeammin havaittavia kuin AISI 304 ruostumattoman teräksen säröt. HR11N materiaali, joka on koostumukseltaan lähellä Alloy 825 nikkelseosta, oli jännityskorroosionkestävyydeltään samaa luokkaa tämän kanssa (taulukko 10). Puhtaassa natriumsulfidissa, jossa AISI 304 ja Alloy 825 säröilivät, kestivät sekä hiiliteräs (Raex 355) että Alloy 625 materiaali säröilemättä.

Taulukko 9. Kooste AISI 304 teräksellä, Alloy 825 ja Alloy 625 nikkelseoksilla sekä Raex 355 hiiliteräksellä eri tyyppisissä suolaseoksissa tehdyistä jännityskorroosiokokeista. Mihinkään suolaseokseen ei lisätty vettä, vaan kaikki vesi on peräisin kidevedellisestä natriumsulfidista ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Suolaseoksen koostumuksen vaikutus jännityskorroosionkestävyyteen (U-sauvakokeet, T = 50...160-200°C, koeaika n. 20 tuntia)									
Suolaseos (%-kuiva-aineesta)					Lämpötila	Tulokset			
Na_2S [%]	Na_2CO_3 [%]	NaOH [%]	Na_2SO_4 [%]	Pitoisuus [g/lH ₂ O]	T _{max} [°C]	AISI 304	Alloy 825	Alloy 625	Raex 355
100	-	-	-	480	165	Säröjä	Säröjä	Ei säröjä	Ei säröjä
					170	Säröjä	Säröjä	Ei säröjä	Ei säröjä
					180	Säröjä	Säröjä	---	---
20	80	-	-	2400	150	Säröjä	Ei säröjä	---	---
33,3	33,3	33,3	-	1445	190	Säröjä	Säröjä	---	---
12	53	12	23	4090	200	Säröjä	Säröjä	---	---

Taulukko 10. Kooste HR11N nikkelseoksella eri tyyppisissä suolaseoksissa tehdyistä jännityskorroosiokokeista. Mihinkään suolaseokseen ei lisätty vettä, vaan kaikki vesi on peräisin kidevedellisestä natriumsulfidista ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Suolaseoksen koostumuksen vaikutus HR11N nikkelseoksen jännityskorroosionkestävyyteen (C-rengaskokeet, T = 50...160-200°C, koeaika n. 20 tuntia)								
Suolaseos (%-kuiva-aineesta)					Lämpötila	HR11N Jännitystila %xR _{p0,2}		
Na_2S [%]	Na_2CO_3 [%]	NaOH [%]	Na_2SO_4 [%]	Pitoisuus [g/lH ₂ O]	T _{max} [°C]	50%	100%	200%
100	-	-	-	480	195	Säröjä	Säröjä	Säröjä
20	80	-	-	2400	205	Ei säröjä	---	Säröjä

8.1.2 Suolaseoksen sulfidipitoisuuden ja suolan kosteuden vaikutus jännityskorroosionkestävyyteen

Kooste natriumkarbonaattisuolassa eri sulfidi- ja kosteuspitoisuuksilla tehdyistä jännityskorroosiokesteistä on esitetty taulukossa 11. Kaikki tutkitut materiaalit olivat immuuneja jännityskorroosiolle puhtaassa kidevedellisessä natriumkarbonaatissa tehdyssä kokeessa. Jännityskorroosioalttius kasvaa suolaseoksen sulfidipitoisuuden kasvaessa, mutta jännityskorroosioalttiutta ei voi yksinomaan arvioida suolan sulfidipitoisuuden perusteella, vaan arvioinnissa on huomioitava myös suolan sisältämä kidevesi/kosteus. Esimerkiksi AISI 304 teräs kesti säröilemättä 10%Na₂S-90%Na₂CO₃-suolaseoksessa, jonka suolapitoisuus oli 4827 g/l_{H2O}. Nostettaessa 10%Na₂S-90%Na₂CO₃-suolaseoksen kidevesipitoisuutta lisäämällä osa karbonaatista kidevedellisenä (suolapitoisuus 2407 g/l_{H2O}) tilanne muuttui, AISI 304 säröili kuten korkeamman sulfidipitoisuuden suolaseoksissa.

Taulukko 11. Karbonaattisuolan sulfidipitoisuuden ja kosteuden vaikutus AISI 304 teräksen, Alloy 825 ja Alloy 625 nikkeliseosten sekä Raex 355 hiiliteräksen jännityskorroosionkestävyyteen. Mihinkään suolaseokseen ei lisätty vettä, vaan kaikki vesi on peräisin kidevedellisistä suoloista.

Sulfidipitoisuuden ja kosteuden vaikutus jännityskorroosionkestävyyteen (U-sauvakokeet, T = 50...230-270 °C, koeaika n. 6 tuntia)							
Suolaseos (%-kuiva-aineesta)			Lämpötila	Tulokset			
Na ₂ CO ₃ [%]	Na ₂ S [%]	Pitoisuus [g/lH ₂ O]	T _{max} [°C]	AISI 304	Alloy 825	Alloy 625	Raex 355
100	0	590 ^{A)}	---	Ei säröjä	Ei säröjä	Ei säröjä	Ei säröjä
90	10	2407 ^{B)}	175	Säröjä	Säröjä	---	Ei säröjä
90	10	4827 ^{C)}	250	Ei säröjä	---	---	---
80	20	2407 ^{C)}	320	Säröjä	Säröjä	Säröjä	Ei säröjä
			250	Säröjä	---	---	---
			220	Säröjä	---	---	---

^{A)} Na₂CO₃x10H₂O, ^{B)} Na₂CO₃x10H₂O + Na₂Sx9H₂O and ^{C)} Na₂Sx9H₂O

8.1.3 Lämpötilan ja koeajan vaikutus jännityskorroosionkestävyyteen

Kokeiden tarkoituksena oli selvittää, kuinka nopea prosessi säröily on ja onko soodakattilan ylösajo kestoaltaan riittävän pitkä, jotta säröilyä voisi tapahtua. Yhteenveto näistä eri materiaaleilla 20%Na₂S-80%Na₂CO₃-suolaseoksessa tehdyistä jännityskorroosiokokeista on esitetty taulukossa 12.

Kokeet osoittivat, että jännityskorroosio kidevedellisessä 20%Na₂S-80%Na₂CO₃-suolaseoksessa on nopea tapahtuma, kun suolan sulfidi- ja vesipitoisuudet ovat riittäviä. Esimerkiksi AISI 304 ja Alloy 825 näytteissä todettiin jännityskorroosiosäröjä jo kahden tunnin kokeen jälkeen ($T_{\max} = 230^{\circ}\text{C}$).

Lämpötilan nosto kiihdyttää jännityskorroosiota kuten oli odotettavissakin. AISI 304 teräksessä todettiin jopa 1,4 mm syviä säröjä jo kuuden tunnin kokeen jälkeen, kun maksimilämpötila oli 275°C . Vastaavassa 26 tunnin kokeessa, jossa maksimilämpötila oli 150°C , olivat AISI 304 teräksen särönsyvytydet luokkaa 0,3 mm (taulukko 13).

Alloy 625 nikkelinseos oli immuuni jännityskorroosiolle, kun suolan lämpötila oli alle $200\ldots 230^{\circ}\text{C}$, eli olosuhteissa, joissa sekä AISI 304 että Alloy 825 säröilivät. Korkeissa lämpötiloissa, $T_{\max} = 320^{\circ}\text{C}$, myös Alloy 625 oli altis jännityskorroosiolle. Tehdyissä kokeissa Raex 355 hiiliteräs oli ainoa materiaali, joka kesti säröilemättä myös korkeissa lämpötiloissa.

Taulukko 12. Lämmitysnopeuden vaikutus AISI 304 teräksen, Alloy 825 ja Alloy 625 nikkelseosten sekä Raex 355 hiiliteräksen jännityskorroosionkestävyyteen 20%Na₂S-80%Na₂CO₃-suolaseoksessa. (Suolaseokseen ei lisätty vettä, vaan kaikki vesi on peräisin kidevedellisestä natriumsulfidista Na₂Sx9H₂O)

Koeajan ja lämpötilan vaikutus jännityskorroosionkestävyyteen 80%Na₂CO₃-20%Na₂S suolaseoksessa (U-sauvakokeet, Na ₂ S lisätty kidevedellisenä (Na ₂ Sx9H ₂ O))						
			Tulokset			
Lämpötilasykli [°C]	$T_{\max}$ [°C]	Koeaika [h]	AISI 304	Alloy 825	Alloy 625	Raex 355
25 - 175	180	20	Säröjä	Säröjä	---	---
	170	20	Säröjä	Säröjä	Ei säröjä	Ei säröjä
25 - 300	275	6	Säröjä	---	---	---
	320	6	Säröjä	Säröjä	Säröjä	Ei säröjä
25 - 200	230	2,5	Säröjä	Säröjä	Ei säröjä	Ei säröjä

Taulukko 13. Lämmitysnopeuden ja koeajan vaikutus AISI 304 teräksen jännityskorroosionkestävyyteen 20%Na₂S-80%Na₂CO₃ -suolaseoksessa. (Suolaseokseen ei lisätty vettä, vaan kaikki vesi on peräisin kidevedellisestä natriumsulfidista Na₂Sx9H₂O)

Koeajan ja lämpötilan vaikutus AISI 304 teräksen jännityskorroosionkestävyyteen 80%Na ₂ CO ₃ -20%Na ₂ S suolaseoksessa (U-sauvakokeet, Na ₂ S lisätty kidevedellisenä (Na ₂ Sx9H ₂ O))				
Koeaika [h]	T _{max} [°C]	Ajat eri lämpötila-alueilla [h]		Tulos (poikkileikkaushieestä mitattu suurin särönsyvyys)
26	150	---	---	Säröjä (0,3 mm)
6	233	T > 150°C T > 175°C T > 200°C T > 225°C	3 2,6 2,2 1,3	Säröjä (0,5 mm)
6	274	T > 150°C T > 175°C T > 200°C T > 225°C T > 250°C	3,2 2,7 2,5 2,3 1,6	Säröjä (1,4 mm)

8.1.4 Anodinen suojaus

Kooste AISI 304 teräs U-sauvoilla natriumsulfidisuolaseoksissa tehdyistä anodisen suojauksen kokeista on esitetty taulukossa 14. Kokeet osoittivat, että AISI 304 teräksen säröily soodakattilan ylösajokokeissa pystytään estämään riittävän suurella anodisella suojauksella, jopa olosuhteissa, joissa uudet nikkeliseokset säröilevät (vrt. taulukot 9 ja 12).

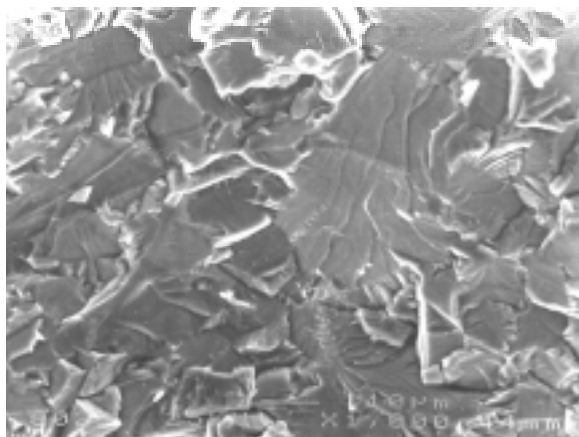
Taulukko 14. Kooste AISI 304 teräksellä natriumsulfidissa tehdyistä anodisen suojauksen kokeista.

Kooste AISI 304 teräksellä tehdyistä anodisen suojauksen kokeista				
Potentiaali	Tulos			
[mV vs. Mo]	100% Na ₂ S ^{A)} (T = 50...175°C, koeaika n. 20 tuntia)		80%Na ₂ CO ₃ -20%Na ₂ S ^{A)} (T = 50...250 °C, koeaika 5-6 tuntia)	
	T _{max} [°C]		T _{max} [°C]	
E _{corr}	170, 175	Säröjä	220, 250	Säröjä
0	175	Säröjä	---	---
+75	170	Ei säröjä	250	Säröjä
+ 100	175	Ei säröjä	220	Ei säröjä

^{A)}Na₂Sx9H₂O

8.1.5 Jännityskorroosiomurtumat

Esimerkkejä eri tyyppisissä natriumsulfidi - natriumkarbonaatti suolaseoksissa eri materiaaleilla tehdyissä kokeissa todetuista säröistä on esitetty kuvissa 14-16. Ylösajokokeissa todetut säröt etenivät aina materiaalista riippumatta rakeiden läpi (TGSCC, transgranular stress corrosion cracking). Kokeissa, joissa kaikissa materiaaleissa todettiin säröjä olivat ruostumattoman AISI 304 teräksen säröt aina selvästi syvempiä ja selvemmin havaittavia kuin uusien Alloy 825 tai 625 nikkelseosten säröt.



a) TGSCC, 100% Na_2S , $T_{\text{max}} = 220^\circ\text{C}$, koeaika 20h

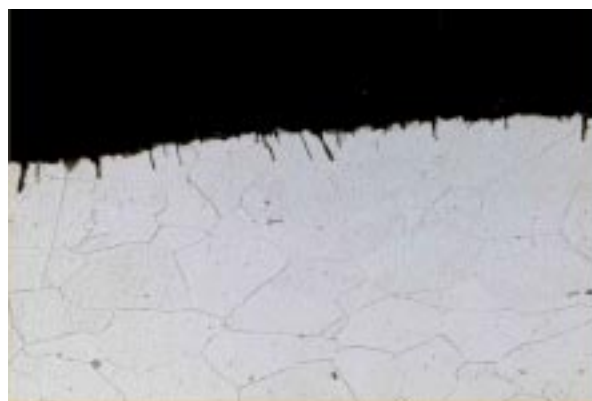


b) TGSCC, suurin särönsyvyys $850\mu\text{m}$, 20% Na_2S -80% Na_2CO_3 , $T_{\text{max}} = 230^\circ\text{C}$, koeaika 2,5h

Kuva 14. Esimerkkejä AISI 304 teräsnäytteissä todetuista jännityskorroosiosäröistä a) 100% Na_2S , b) 20% Na_2S -80% Na_2CO_3 .

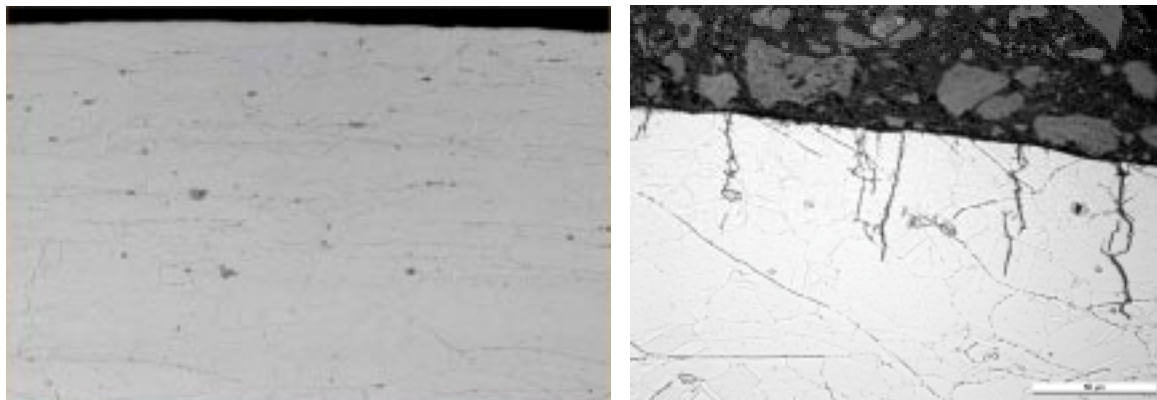


a) Ei säröjä, $T_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$, koeaika 20h



b) TGSCC, suurin särönsyvyys $200\mu\text{m}$, $T_{\text{max}} = 230^\circ\text{C}$, koeaika 2,5h

Kuva 15. Lämpötilan vaikutus Alloy 825 materiaalin jännityskorroosionkestävyyteen 20% Na_2S -80% Na_2CO_3 -suolaseoksessa a) $T_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$ ja b) $T_{\text{max}} = 230^\circ\text{C}$.



a) Ei säröjä $T_{\max} = 230^{\circ}\text{C}$, koeaika 2,5h

b) TGSCC, suurin särönsyvyys $80\mu\text{m}$,
 $T_{\max} = 320^{\circ}\text{C}$, koeaika 6h.

Kuva 16. Lämpötilan vaikutus Alloy 625 materiaalin jännityskorroosionkestävyyteen 20%Na₂S-80%Na₂CO₃-suolaseoksessa a) $T_{\max} = 230^{\circ}\text{C}$ ja b) $T_{\max} = 320^{\circ}\text{C}$.

9 Suosituksia ja ohjeita

9.1 Termisen väsymiskestävyyden parantaminen

Termisen väsymisen kestävyys paranee, kun materiaalin kimmokerroin ja lämpölaajenemiskerroin ovat pieniä ja kun myötölujuus, sitkeys ja lämmönjohtavuus ovat suuria. Suuri lujuus ja sitkeys ovat siten toivottavia ominaisuuksia, mutta jotka on vaikea saavuttaa samanaikaisesti.

Perinteisessä compound-putkessa on hiiliteräs ja ruostumaton teräs, joilla on hyvin erilaiset lämpölaajenemiskertoimet, liitetty pursotuksessa yhteen. Kun compound-putken lämpötila nousee, esimerkiksi paikallisen ylikuumenemisen takia, niin putkimateriaalit pyrkivät laajenemaan lämpölaajenemiskertoimiensa mukaisesti. Kun compound-putkessa materiaalit ovat kiinni toisissaan, vapaa lämpölaajeneminen estyy, jolloin syntyy termisiä jännityksiä. Termisiä jännityksiä syntyy myös rakenteissa, joissa syntyy paikallisia lämpötilaeroja, ja silloin ympäröivä rakenne aiheuttaa esteen vapaalle muodonmuutokselle.

Termisen väsytyksen kokeilla määritettiin uusien compound-putkimateriaalien kvantitatiivinen termisen väsymisen kestävyys. Nikkelipohjaisten superseospinnoitteiden termisen väsymisen kestävyys on selvästi perinteisiä austeniittisiä ruostumaton teräspinnoitteita parempi. Tämä on seurausta siitä, että uusien nikkelipohjaisten pinnoitteiden lämpölaajenemiskertoimet ovat pienempiä ja lujuudet vastaavasti suurempia kuin perinteisellä AISI 304L pinnoitteella. Uusista compound-putkimateriaaleista kokeissa parhaiten kestivät pursotettu Sanicro 63 ja pinnoitehitsattu Alloy 625. termisen väsymisen kokeet tehtiin perustilassa olevilla compound-putkillä. Todellisista soodakattiloista on havaintoja, joiden perusteella erityisesti ilma-aukoissa esiintyy säröjä alueissa, joissa on voimakas kylmämuokkaus valmistuksen seurauksena. Tämän takia vastaavia kokeita tulisi myös tehdä voimakkaasti kylmämuokatuilla materiaaleilla, jotta muokkausasteen vaikutus termisen väsymisen (ja myös jännityskorroosioon) tunnettaisiin.

9.2 Sulfidoitumiskestävyyden parantaminen

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.

Lähestyttäessä olosuhteita, joissa rikkipotentiali on niin korkea, että polysulfidi on stabiili, nikkelseosten sulfidoitumisominaisuudet tulevat kriittisiksi. Tällaiset olosuhteet saattavat muodostua esim. tulipesän pohjalla rikastumisilmiöiden seurauksena, tai tulipesän seinillä korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla pyrolyysin tapahtuessa seinämän läheisyydessä. 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 ja Janka 1998). Ihanteellisessa tapauksessa sekä rikki- että rikkitrioksidipotentiaalit ovat tulipesän alaosassa korroosioriskin kannalta pieniä. Alloy 625 seosten hyvät ominaisuudet voitaisiin tällöin hyödyntää täysimittaisesti.

Verrattaessa materiaalien Sanicro 63, 65 ja "Super 625" koostumuksia havaitaan, että kestävyydeltään heikoksi todetun materiaalin Sanicro 65 koostumuksessa on verraten paljon rautaa, eikä lainkaan niobia. Niobi (Nb), jota Sanicro 63:ssa on noin 4 %, on sulfidoitumiskestävyyttä parantava seosaine. Erityisesti siitä on hyötyä äärimmäisen sulfidoivissa olosuhteissa. On mahdollista, että Sanicro 65:n heikot ominaisuudet johtuvat pikemminkin mikrorakenteellisista kuin koostumuksellisista tekijöistä, ja siksi vain välillisesti seoksen korkeasta rautapitoisuudesta (>8%). Kokeellisia tutkimuksia on syytä jatkaa, ja selvittää, onko enemmän rautaa (15%) sisältävän "Super 625" seoksen sulfidoitumiskestävyys yhtä hyvä, kuin Sanicro 63:n. Tutkimuksista on hyötyä mm. hiiliteräs-kompound-rajalla tapahtuvien erityisten korroosioilmiöiden ymmärtämisessä.

9.3 Käytön aikainen jännityskorroosio

Käytön aikana tehtyjen lämpötilamittausten mukaan pohjaputkien materiaalilämpötilassa on lyhytaikaisia ajan ja paikan suhteen satunnaisesti esiintyviä heilahteluja. Jännitysanalyysien ja mallikokeiden perusteella nämä lämpötilaheilahtelut voivat aiheuttaa compound-putken ulkopintaan vetojännityksen, jonka suuruus riippuu heilahduksen suuruudesta ja compound-putken materiaaliominaisuuksista. Kun compound-pinnoite on AISI 304L austeniittista ruostumatonta terästä ja sisäpuoli hiiliterästä, niin lämpötilaheilahdus alueelle yli 400 °C aiheuttaa ulkokuoressa myötörajalla olevia vetojännityksiä putken normaalissa käyttölämpötilassa, noin 300 °C. Mikäli lämpötilaheilahdus on ulottunut alueelle 450-550 °C, compound-putken ulkokuoren vetojännitys saavuttaa myötörajan jo ennen kuin putki on jäähtynyt normaaliin käyttölämpötilaan. Lämpötilaheilahdukset, joissa enimmäislämpötila on 350°C, ovat pohjaputkissa verraten tavallisia. Pohjaputkien pinnoitteen käytön aikainen säröily voi näin olla käyttöolosuhteista ja paikallisista tekijöistä riippuen puhtaasti jännityskorroosion aiheuttamaa (vetojännitys ja tietty ympäristö normaalissa käyttölämpötilassa) tai säröilyyn vaikuttaa jännityskorroosio, väsyminen ja korroosio yhdessä.

Edellisessä tapauksessa putken pinta ja murtopinnat voivat olla vailla havaittavaa syöpymistä, kuten suuressa osassa vauriotapauksia on asianlaista tässä tutkimuksessa tehdyissä jännityskorroosiokekeissa havaittiin. Pohjaputkien jännityskorroosiota käytön aikana aiheuttavat polysulfidit, kun pinnoitteessa on myötörajalalla olevia vetojännityksiä. Jännityskorroosioriskin kannalta vaaralliset olosuhteet syntyvät, kun rikki-alkali suhde ($S/(Na+K)$) on noin 1. Tällä koostumusalueella vetojännitys compound-putken pinnoitteessa ja sula putken pinnalla esiintyvät yhtäaikaan vain, kun suola on rikastunut kaliumin suhteen.

Polysulfidisulatteiden läsnäolo pohjaputkilla on ollut pitkään kiistanalainen kysymys, mihin pääasiallisena syynä on termodynaamisen datan puutteellisuus ja ristiriidat. Merkittävin puute liittyy epävarmuuteen yhdisteen Na_2S_2 (s, l) termodynaamisen stabiilisuuden suhteen. Mikäli yhdisteen Na_2S_2 (s, l) stabiilisuus on lähellä eurooppalaiseen tietokantaan (Barin) hyväksyttyä arvoa, polysulfidirikkaiden sulien esiintyminen soodakattilassa voidaan selittää vain otaksumalla, että läsnä ei ole vetyä. Mikäli yhdisteen Na_2S_2 (s, l) todellinen stabiilisuus on lähellä amerikkalaiseen tietokantaan (JANAF) hyväksyttyä arvoa, polysulfideja tulisi esiintyä pieninä määrinä soodakattilan tulipesän kylmillä pinnoilla vedystä riippumatta. Kokeelliset havainnot laboratoriossa ja käytännön havainnot soodakattiloista ja voimakattiloista viittaavat siihen, että jälkimmäiset arvot ovat luotettavampia. Mikäli näin on, polysulfidin aiheuttaman jännityskorroosion vaara on otettava uusia rakennemateriaaleja käyttöönotettaessa huomioon.

9.4 Alas- ja ylösajon aikaisen jännityskorroosion estäminen

Tulokset osoittavat, että kattilan alas- ja ylösajon aikaista pohjaputkien säröily- ja korroosioriskiä voidaan pienentää sekä materiaalinvalinnalla että pesumenetelmien muutoksella tai pohjan sähköisellä suojauksella.

9.4.1 Materiaalinvalinnan mahdollisuudet

Uusien pinnoitemateriaalien jännityskorroosionkestävyys on parempi kuin perinteisen AISI 304L ruostumattoman teräspinnoitteen kestävyys. Uusista compound-putkimateriaaleista kokeissa kesti parhaiten Alloy 625 nikkeliseos. Alloy 825 tyyppinen nikkeliseos, joka on koostumukseltaan lähellä Sanicro 38 compound-putkimateriaalia, oli kokeissa jännityskorroosionkestävyydeltään parempi kuin tavallinen AISI 304 teräs. HR11N materiaali oli kokeissa jännityskorroosionkestävyydeltään samaa luokkaa Alloy 825 materiaalin kanssa. Ainoa tutkittu materiaali, joka kesti kaikissa suolaseoksissa tehdyissä ylösajokokeissa säröilemättä, oli Raex 355 hiiliteräs. Tulokset ovat yhteneviä sellukeitin ympäristöissä tehtyjen tutkimusten kanssa, joissa austeniittisten ruostumattomien terästen jännityskorroosionkestävyyden on todettu parantuvan teräksen kromi- ja nikkelipitoisuuden kasvaessa (Adouard ym. 1989).

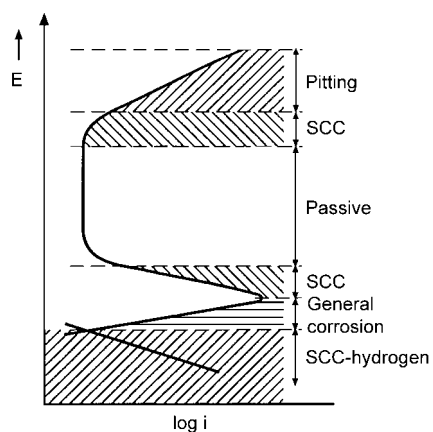
Sovellettaessa nyt saatuja tuloksia kattilaan on muistettava se, että kokeissa on käytetty pääasiassa levymateriaaleista tehtyjä U-sauvoja, joiden vetojännitystila ei lämmitettäessä relaxoidu siinä määrin kuin vetojännitystila compound-putken pinnassa. On hyvin todennäköistä, että nyt saadut tulokset ovat konservatiivisia todelliseen compound-rakenteeseen verrattuna. Käytetty koemenetelmä ei kuitenkaan vaikuta eri materiaalien vertailtavuuteen. Sovellettaessa tuloksia on myös muistettava, että kokeissa ei selvitetty muiden tekijöiden kuten kylmämuokkauksen, hitsauksen tai herkistymisen vaikutusta jännityskorroosionkestävyyteen. Oak Ridge-projektin tulokset ovat osoittaneet, että 50% kylmämuokkaus laskee Alloy 625 materiaalin jännityskorroosionkestävyyden AISI 304L

ruostumattoman teräksen tasolle ($75\%Na_2S \cdot 9H_2O$ - $25\%NaOH$, $180^\circ C$) (Keiser 2002). Myös herkistyminen heikentää materiaalien jännityskorroosionkestävyyttä alkalisissa sulfidiympäristöissä (Kish 2001).

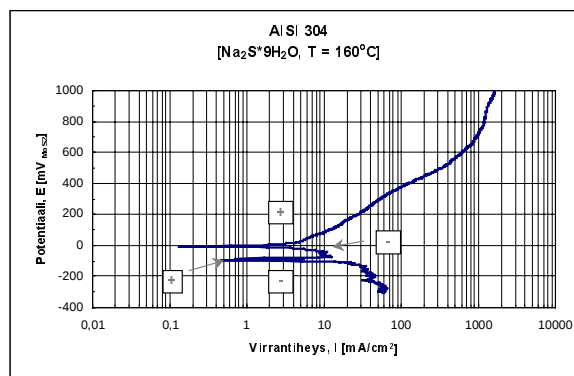
9.4.2 Sähköinen suojaus

Jännityskorroosiota esiintyy yleensä potentiaalialueilla, joissa materiaalin pinnalle muodostuva passiivikalvo ei ole täysin stabiili, eli esimerkiksi lähellä aktiivi-passiivi tai passiivi-transpassiivi aluetta. Kuvassa 17 on esitetty periaatepiirros passivoituvan metallin kriittisistä potentiaalialueista, joissa jännityskorroosiota voi esiintyä.

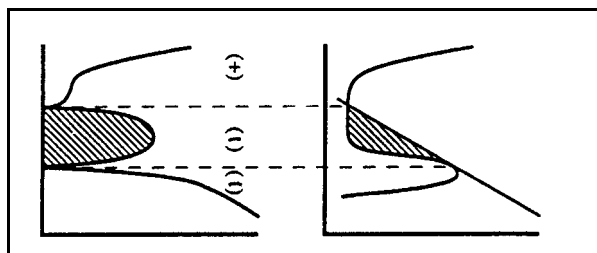
Ylösajokokeissa AISI 304 teräksen jännityskorroosio kiehuva natriumsulfidissa pystyttiin estämään anodisella suojauksella, eli polarisoimalla näyte riittävän korkeaan potentiaaliin alueelle, jossa teräksen pinnalle muodostuu korroosiolta ja säröilyltä suojaava hapettumakerros. AISI 304 teräksen jännityskorroosio pystyttiin estämään riittävän suurella anodisella suojauksella, jopa olosuhteissa, joissa uudet nikkeliseokset säröilivät.



a)



b)



c)

Kuva 17. a) Kaaviokuva potentiaali- / virrantiheysalueista, joissa passivoituvan metallin (esim. AISI 304) eri korroosimuodot esiintyvät (Staehle 1971), b) esimerkki AISI 304 teräkselle kiehuva natriumsulfidissa mitatusta polarisaatiokäyrästä ja c) periaatekuvia (Fang & Staehle 1999) siitä, miten katodisen reaktion voimakkuus vaikuttaa mitatun polarisaatiokäyrän muotoon.

9.4.3 Pohjan pesu ja puhdistus

Pesuvesi päästessään kosketuksiin kattilan pohjalla olevien alkalisten sulfidipitoisten kerrostumien kanssa synnyttää jännityskorroosiolle otolliset olosuhteet. Kattilan alasajonaikaisen jännityskorroosion välttämiseksi on suositeltavaa aloittaa vesipesu mahdollisimman matalassa lämpötilassa, koska korroosio ja jännityskorroosioriski pienenee lämpötilan laskiessa. Samoin on suositeltavaa käyttää pesussa runsaasti vettä. Japanissa soodakattiloiden pesän vesipesu on kokonaan kielletty.

Nyt tehdyt kokeet osoittivat, että compound-putkien pinnoitemateriaalit ovat alttiita jännityskorroosiolle soodakattilan ylösajon aikana, jos ne joutuvat ylösajossa kosketuksiin väkevien, itseensä pesuvettä imeneiden, sulfidipitoisten karbonaattisuolaseosten kanssa. Soodakattilan ylösajon aikana jännityskorroosion esiintymiselle vaadittava aggressiivinen ympäristö syntyy, kun pohjalle jäänyt pesuvesi liuottaa jähmettynyttä sulaa ja/tai jähmettyneeseen sulaan sitoutunut kidevesi vapautuu kuumennuksen aikana, jolloin kattilan pohjalle muodostuu erittäin väkevä alkalinen sulfidiympäristö. Soodakattilan ylösajonaikaisen jännityskorroosion estämiseksi on suositeltavaa, että pohja puhdistetaan mahdollisimman hyvin ennen ylösajoa, sillä ohut kerros kuivuu nopeammin kuin paksu, jolloin altistusaika lyhenee.

Kokeiden mukaan natriumsulfidi suolaseoksen aggressiivisuus laskee karbonaattipitoisuuden kasvaessa, jos muut olosuhteet ovat vakioita. Puhtaassa natriumkarbonaattisuolaseoksessa ei mikään tutkituista materiaaleista ollut altis jännityskorroosiolle. Natriumsulfidin vaikutuksesta on saman suuntaisia tuloksia saatu myös Oak-Ridge projektissa (Singbeil ym. 1999).

Jännityskorroosioalttiutta ei voida yksinomaan arvioida suolan sulfidipitoisuuden perusteella, vaan arvioinnissa on huomioitava myös suolan sisältämä kidevesi/kosteus ja se, että paikalliset olosuhteet voivat poiketa merkittävästi keskimääräisistä olosuhteista. Oak-Ridge projektissa on todettu, että jähmettyneestä sulasta sekä vedestä saatujen uuteliuosten natriumsulfidi- ja natriumhydroksipitoisuudet ovat selvästi korkeampia kuin pesuvedessä keskimäärin (Singh & Mahmood 1999). On mahdollista, että seisokissa soodakattilan pohjalle voi muodostua erittäin aggressiivinen ympäristö, jossa on korkea sulfidi- ja hydroksidipitoisuus, jos soodakattilan pohjalle jää alasajon ja pesun jälkeen vettä ja runsaasti sulan kappaleita.

10 Yhteenveto

Projektin tulosten perusteella uudet jo markkinoilla olevat compound-putkimateriaalit tarjoavat mahdollisuuden parantaa soodakattilan alaosan säröilyn- ja korroosionkestävyyttä. Kestävyydeltään parhaimmiksi käytönaikaista termistä väsymistä ja sulfidoitumista sekä alas- ja ylösajon aikaista jännityskorroosiota vastaan osoittautuivat nikkelivaltaiset superseokset, kuten Alloy 625 ja Sanicro 63. Sovellettaessa tuloksia on myös muistettava, että kokeissa ei selvitetty kylmämuokkauksen, hitsauksen tai herkistymisen vaikutusta säröilyn tai korroosionkestävyyteen. Kattiloiden turvallista käyttöä silmälläpitäen em. tekijöiden vaikutus materiaalien kestävyyteen tulee jatkossa selvittää.

Termisen väsytyksen kokeilla määritettiin uusien compound-putkimateriaalien kvantitatiivinen termisen väsymisen kestävyys. Nikkelipohjaisten superseospinnoitteiden termisen väsymisen kestävyys on selvästi perinteisiä austeniittisia ruostumaton teräspinnoitteita parempi. Pinnoitushitsaamalla valmistetut compound-putket ovat jonkin verran kestävämpiä kuin pursottamalla valmistetut materiaalit. Terminen spektriväsytykseen soveltuu käytännössä esiintyvien rasitusten simuloitiin paremmin kuin aluksi käytetty vakioamplitudinen väsytykseen. Menetelmä mahdollistaa esimerkiksi hetkellisten korkeiden lämpötilapiikkien vaikutuksen tutkimisen.

Uusien nikkeliseosten sulfidoitumisen kestävyys on normaaleissa soodakattilan alaosan olosuhteissa ainakin yhtä hyvä tai jopa parempi kuin AISI 304L ruostumattoman teräksen korroosionkestävyys. Nikkeliseosten korroosionkestävyys heikkenee voimakkaasti lämpötilan kohotessa olosuhteissa, joissa kaasuatmosfäärissä ei ole vesihöyryä tai muita happea sisältäviä yhdistettä, tai rikin osapaine on korkea. Muutos oli voimakkain eniten rautaa sisältävällä Alloy 825 materiaalilla. Alloy 625 nikkeliseoksissakin voi tapahtua paikallista sulfidoitumista lämpötilassa 380°C, kun rikin osapaine on korkea. Lähestyttäessä olosuhteita, joissa rikkipotentiali on niin korkea, että polysulfidi on stabiili, nikkeliseosten sulfidoitumisominaisuudet tulevat kriittisiksi. Tällaiset olosuhteet saattavat muodostua esim. tulipesän pohjalla rikastumisilmiöiden seurauksena, tai tulipesän seinillä korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla tai pyrolyysin tapahtuessa seinämän läheisyydessä.

Kattilan käytönaikaisia olosuhteita simuloivissa jännityskorroosio-kokeissa todettiin, että austeniittinen ruostumaton teräs 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. Tulosten ja käytännön kokemusten perusteella näyttää siltä, että Alloy 825 materiaali tarjoaa riittävän suojan nykyisten soodakattiloiden pohjaputkien mahdollista käytönaikaista jännityskorroosiota vastaan.

Kattilan alas- ja ylösajon aikaiseen pohjaputkien säröily- ja korroosioriskiä voidaan vaikuttaa sekä materiaalinvalinnalla että pesumenetelmien muutoksella tai sähköisellä suojauksella. Kokeet osoittivat, että uusien pinnoitemateriaalien jännityskorroosionkestävyys on parempi kuin perinteisen ruostumattoman teräspinnoitteen kestävyys. Myös hiiliteräs kestää näissä olosuhteissa säröilemättä. Perinteisen pinnoitemateriaalin jännityskorroosio pystytään estämään riittävän suurella anodisella suojauksella, jopa olosuhteissa, joissa uudet nikkeliseokset säröilevät. Kattilan alasajon aikana jännityskorroosiolle otollinen ympäristö syntyy, kun pesuvesi pääsee kosketuksiin kattilan pohjalla olevien alkalisten sulfidipitoisten kerrostumien kanssa. Kattilan alasajonaikaisen jännityskorroosion välttämiseksi on

suositeltavaa aloittaa vesipesu mahdollisimman matalassa lämpötilassa, koska korroosio- ja jännityskorroosioriski pienenevät lämpötilan laskiessa. Samoin on suositeltavaa käyttää pesussa runsaasti vettä. Kattilan ylösajon aikana jännityskorroosiolle vaadittava aggressiivinen ympäristö syntyy, kun pohjalle jäänyt pesuvesi liuottaa jähmettynyttä sulaa ja/tai jähmettyneeseen sulaan sitoutunut kidevesi vapautuu kuumennuksen aikana, jolloin kattilan pohjalle muodostuu erittäin väkevä alkalinen sulfidiympäristö. Kattilan ylösajonaikaisen jännityskorroosion estämiseksi on suositeltavaa, että pohja puhdistetaan mahdollisimman hyvin ennen ylösajoa, sillä ohut kerrostuma kuivuu nopeammin kuin paksu, jolloin altistusaika lyhenee. Sovellettaessa nyt saatuja tuloksia kattilaan on muistettava, että kokeissa on käytetty pääasiassa levymateriaaleista tehtyjä U-sauvoja, joiden vetojännitystila ei lämmitettäessä relaksoidu siinä määrin kuin vetojännitystila compound-putken pinnassa. Siksi on hyvin todennäköistä, että nyt saadut tulokset ovat konservatiivisia todelliseen compound-putkirakenteeseen verrattuna.

Viitteet

Adouard, J-P., Dupoirion, F. & Jobard, D. 6th Intenational symposium on corrosion in the pulp and paper industry. Helsinki, August 29 - September 1, 1989. s. 322-345.

Fang, Z. & Staehle, R.W. Corrosion 55 (1999), s. 355-379.

Hänninen, H., Pohjanne, P., Laitinen, A. & Saarinen, P. Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Materiaalitekniikan laboratorio, Espoo. 35 s. + liitt. 28 s. Julkaisu MTR: 3/98

Keiser, J.R., Taljat, B., Wang X.-L., Swindeman, R.W., Maziasz, P.J., Meyers, L.E., Thomas, R.L., Elliott, S.T., Singbeil, D.L., Prescott, R. & Gorog, J.P. Pulp & Paper Canada, 101 (2000), no. 4, s. 20-26.

Keiser, J. 2002. Yksityinen tiedonanto.

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

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

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

Mäkipää, M., Mäkinen, S., Backman, R., Hämäläinen, M. 1996. Proceedings of the 1996 Engineering Conference, Chicago, ILL, USA. Tappi Press, Atlanta, GA, USA. 1996. s. 681-692.

Mäkipää, M., Backman, R. 1998. Proceedings of the 9th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, CPPA, Montreal, PQ, 1998. s. 199-207.

Oldestam, T. 1987. Kraft Recovery Operations Seminar, Orlando, FL, U.S.A., 1987. 12 s.

- Saarinen, P., Hänninen, H., Tuiremo, J. & Salmi, K. TAPPI Engineering Conference, Atlanta, GA, USA, September 17-21, 2000. TAPPI, Atlanta, GA, USA, 2000. 13 s.
- Singbeil, D., Prescott, R., Keiser, J. & Swindeman, B., Proceedings of the 1997 TAPPI Engineering Conference, TAPPI Press, Atlanta, GA, U.S.A., 1997. s. 1001-1023.
- 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. August 31, 1999, Atlanta, USA.
- Singh, P.M. & Mahmood, J. 1999. Stress corrosion cracking of composite tubes in wash waters. Review meeting for project - Materials for black liquor recovery boilers. August 31, 1999, Atlanta, USA.
- Staehle, R.W. 1971. In: Scully, J.C (ed.) Theory of the Stress Corrosion Cracking in Alloys. NATO, Brussels, 1971. 223 s.
- Taljat, B., Zacharia, T., Keiser, J. R. & Wang, W-L. 1999. Tappi Journal 82(1999), no. 12, 1999, s. 99-108.

Projektin julkaisut

- Hänninen, H., Pohjanne, P., Laitinen, A. & Saarinen, P. 1998. Esiselvitys soodakattilan uusista rakennemateriaaleista. Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Materiaalitekniikan laboratorio, Espoo. 35 s. + liitt. 28 s. Julkaisu MTR: 3/98
- Hänninen, H., Saarinen, P., Mäkipää, M., Oksa, M. & Pohjanne, P. 2001. Soodakattilan uudet materiaalit. 2-väliraportti. Suomen soodakattilayhdistys ry. Raportti 3/2001. Soodakattilan uudet materiaalit - projekti 1. ja 2. väliraportti. Vantaa 2001. 46 s. + liitteet 7 s.
- Hänninen, H., Kiesi, T. & Pohjanne, P. 2001. Cracking of recovery boiler composite tubes - thermal fatigue or stress corrosion cracking? 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), s. 103 - 116.
- Mäkipää, M., Oksa, M. & Pohjanne, P., 2000. Susceptibility of composite floor tube materials to stress corrosion cracking during recovery boiler operation. TAPPI Engineering Conference, Atlanta, GA, USA, September 17-21, 2000. TAPPI, Atlanta, GA, USA, 2000. 15 s.
- Mäkipää, M., Oksa, M. & Pohjanne, P. 2001. 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). s. 73 - 88.

Mäkipää, M., Oksa, M. & Pohjanne, P. 2001. Susceptibility of composite floor tube materials to stress corrosion cracking during recovery boiler operations. Tappi & Pima Solutions, November 2001. s. 52.

Pohjanne, P., Saarinen, P., Mäkipää, M., Oksa, M. & Hänninen, H. 2001. Advanced composite tube materials for lower furnace in black liquor recovery boilers. VTT Symposium 211. BALTICA V. Condition and Life Management for Power Plants. Porvoo, FI, 6 - 8 June. Vol. 1. VTT Manufacturing Technology. Espoo (2001). s. 211 – 222.

Saarinen, P., Pohjanne, P. & Hänninen, H. 2001. Soodakattilan uudet materiaalit. 1-väli­raportti. Suomen soodakattilayhdistys ry. Raportti 3/2001. Soodakattilan uudet materiaalit - projekti 1. ja 2. väli­raportti. Vantaa 2001. 48 s. + liitteet 7 s.

Saarinen, P., Hänninen, H., Tuiremo, J. & Salmi, K. 2000. The inner and outer surface cracking of the recovery boiler floor tubes. TAPPI Engineering Conference, Atlanta, GA, USA, September 17-21, 2000. TAPPI, Atlanta, GA, USA, 2000. 13 s.

Saarinen, P., Hänninen, H. & Nenonen, P. 2000. Thermal fatigue of new composite tube materials. TAPPI Engineering Conference, Atlanta, GA, USA, September 17-21, 2000. TAPPI, Atlanta, GA, USA, 2000. 17s.

Saarinen, P., Hänninen, H., Tuiremo, J. & Salmi, K. 2001. The inner and outer surface cracking of the recovery boiler floor tubes. Tappi & Pima Solutions, December 2001. s. 40.

Opinnäytteet

Kiesi, T. Soodakattilan kom­pound-putkien terminen väsyminen. Diplomityö. TKK Koneosasto.

Seminaarit

Hänninen, H. 1998. Thermal fatigue of composite tubes. ORNL Review Meeting: Development of Materials for Black Liquor Recovery Boilers. April 1, 1998. Babcock & Wilcocks, Barberton, OH, U.S.A.

Hänninen, H. 1998. Properties of thermal spray coatings. ORNL Review Meeting: Development of Materials for Black Liquor Recovery Boilers. August 7, 1998. Weyerhaeuser Co., Seattle, Washington, U.S.A.

Pohjanne, P. 1999. Kom­pound-putkien jännityskorroosio. Konemestaripäivä 1999, Joensuu 21.1.1999. Raportti 1/99. Suomen Soodakattilayhdistys ry, Vantaa 1999.

Pohjanne, P., Mäkipää, M., Oksa, M., Hänninen, H., Saarinen, P. 1999. Uudet kom­pound-putkimateriaalit. Soodakattilapäivä, 13.10.1999. Helsinki. Raportti 6/99. Suomen Soodakattilayhdistys ry, Vantaa 1999.

Pohjanne, P., Mäkipää, M. ja Oksa, M. 2000. Soodakattilan uudet materiaalit. Suomen Soodakattilayhdistys ry – Vauriotietokantakoulutus, 23-24.5.2000, Jaakko Pöyry Oy, Vantaa.

Pulliainen, M. 2000. New results of the SOMA-Project. ORNL Review Meeting: Development of Materials for Black Liquor Recovery Boilers. March 2, 2000, International Paper Technology Center, Loveland, OH, U.S.A.

Saarinen, P. 1999. Uusien soodakattilamateriaalien terminen väsyminen. Konemestaripäivä 1999, Joensuu 21.1.1999. Raportti 1/99. Suomen Soodakattilayhdistys ry, Vantaa 1999.

Saarinen, P. 1999. SOMA-Project. ORNL Review Meeting: Development of Materials for Black Liquor Recovery Boilers. August 2, 1999, Atlanta, GA, U.S.A.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 2001, 25.1.2001
Oy Metsä-Botnia Ab Äänekosken tehtaas/
hotelli Alexandra, Jyväskylä; esitelmät
(16A0913-110, 00-A221-16A/E21)
- 2/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kattilavuotojen valvonta ja ohjeistus, Karjunen, Timo
21.2.2001 (16A0913-E0022)
- 3/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan uudet materiaalit –projekti; 1. ja 2. väliraportti
TKK/ Saarinen Pekka, VTT/ Hänninen Hannu, TKK/ Pohjanne Pekka
22.2.2001 (16A0913-E0023)
- 4/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattiloiden päästölaskelmien tehdaskartoitus
Jaakko Pöyry Oy/Lehtinen Markku
26.2.2001 (16A0913-E0024)
- 5/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2000 16
8.3.2001(16A0913-E0025)
- 6/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kartoitus hajukaasujen keräily- ja polttosuosituksen laatimista
Jaakko Pöyry Oy/Sebastian Kankkonen
5.3.2001 (16A0913-E0026)
- 7/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 2001, 29.3.2001, UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari, Valkeakoski,
Pöytäkirja (16A0913-E0027)
- 8/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Lehtinen M.; BLRBAC kevätkokous 2.-4.4.2001, Atlanta
Matkaraportti (16A0913-E0028)
- 9/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kemikaalikierron likaantumisongelmat. Seminaari 22.5.2001 KCL.
Kesseli H, Metso Paper; Nurminen K, Kvaerner Pulping Oy, Svensson C, Savcor Process Oy, Hupa
M, Åbo Akademi, Salmenoja K, Kvaerner Pulping Oy, Engdahl H, Andritz-Ahlstrom Oy, Järvinen R,
KCL. Toim. Niemelä K, KCL. (16A0913-E0029)
- 10/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 2001, 11.10.2001
Best Western Hotel Haaga, Helsinki, esitelmät
16A0913-E0030
- 11/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilalaitoksen vaaranarviointi
Soodakattilayhdistyksen Kestoisuustyöryhmä/Vaaranarviointityöryhmä
18.10.2001 (16A0913-E0032)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY RAPORTTISARJA

- 1/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilalaitosten käyttämät kemikaalit, jatkuvatoimiset analysaattorit, veden laatutiedot ja sovelletut laatuarvot
Kurkela Sinikka
15.1.2002 (16A0913-0033)
- 2/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 2002, 24.1.2002
UPM-Kymmene Oyj, Kaukas/Scandic Hotel Patria, Lappeenranta, esitelmät
(16A0913-0034)
- 3/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta. Vuosikertomus 2001.
11.3.2002 (16A0913-E0035)
- 4/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 2001, 21.3.2002, Vapriikki, Tampere
(16A0913-E0037)
- 5/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Raportti vetyhauraudesta kuudessa kattilassa
Sinikka Kurkela
2.5.2002 (16A0913-E0038)
- 6/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vetyhyökkäys ja kattilavesinormit
Timo Karjunen
21.5.2002 (16A0913-E0039)
- 7/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kartoitus liuotinsäiliön instrumentoinnista
Jaakko Pöyry Oy / Pekka Jussila
18.8.2002 (16A0913-E0040)
- 8/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 2002, 10.10.2002.
Marina Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0041)
- 9/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Rikkiyhdisteiden vapautuminen mustalipeähaihduttamalla
31.8.2002 (16A0913-E0042)
- 10/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila tulevaisuudessa - esiselvitysraportit
Joulukuu 2002 (16A0913-E0043)
- 11/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
NOx Soodakattiloissa
4.12.2002 (16A0913-E0045)
- 12/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
SOODAKATTILAN UUDET MATERIAALIT (SOMA, 1998-2001).Tekninen loppuraportti
VTT Tuotteet ja tuotanto/Pekka Pohjanne, TKK/Hannu Hänninen, TKK/Timo Kiesi,
VTT Prosessit/Martti Mäkipää, VTT Tuotteet ja tuotanto/ Maria Oksa
30.12.2002 (16A0913-E0052)