

Arbetsrapport

SVTF-K1-120

83-05-02 EB-83/69

KORROSIONSINHIBITORER FÖR MELLANKYLSYSTEM

Ivan Falk, Lena Suhr

HUVUDINNEHÅLL

Projekt SVTF-K20 omfattar marknadsinventering och urval av inhibitorer, orienterande undersökning av temperatur- och strålningsstabilitet, korrosionsskyddseffekt i laboratorieskala samt kretsförsök i halvteknisk skala. Målsättningen var att genom jämförande provningar hitta ersättningsmedel för hydrazin och kromater. Förutom bra korrosionsskyddande egenskaper skulle de nya inhibitorerna ha minimala miljö- och hälsovådliga effekter.

Efter marknadsundersökning och laboratorieförsök framstod två produkter, Bycoguard 81 och Bycoguard MP4S som lämpliga alternativ till hydrazin och kromater. Produkternas korrosionsskyddande egenskaper provades i halvteknisk skala. Som provningsmiljö tillämpades syremättat avjoniserat vatten med tillsats av 1 ppm klorid. Materialprov av kolstål och koppar exponerades i kretsvattnet i upp till 10 veckor.

Av resultaten framgår att BTA (bensotriazol), som ingår i båda produkterna som kopparinhibitor, ej förmår upprätthålla sin skyddande förmåga vid en så hög temperatur som 120°C. Vid en vattentemperatur av 90°C uppvisade produkterna en tillfredsställande skyddseffekt både på kolstål och koppar och den uppmätta korrosionshastigheten var 0.01 mm/år eller lägre.

Provningsmiljön i utförda försök har varit mer korrosiv än vad som normalt förekommer i mellankylsystem. Då den uppmätta korrosionshastigheten varit tillfredsställande låg kan båda inhibitorprodukterna rekommenderas som alternativ till hydrazin och kromater.

Bycoguard MP4S undersöktes med avseende på toxikologiska och ekotoxikologiska egenskaper vid Research and Consulting Company AG (RCC), Basel, Schweiz. Med ledning av resultaten har RCC i en separat rapport gjort en sammanfattning av hälsorisker och miljöpåverkan.

CORROSION INHIBITORS FOR INTERMEDIATE COOLING SYSTEMS

Ivan Falk
Lena Suhr

SUMMARY

This SVTF-20 project was started with a market inventory and a selection of inhibitor products. The selected inhibitors were tested for heat and radiation stability and corrosion protection on the bench scale. Based on the results from these tests two of the products were selected, Bycoguard 81 and Bycoguard MP4S for continuing corrosion tests in an autoclave loop at 90 °C and 120 °C. Oxygen saturated deionized water with an addition of 1 ppm chloride was recirculated in the loop. Samples of copper and carbon steel were exposed to the water in the autoclave for periods up to 10 weeks. The purpose of this project was to find a substitute for hydrazine and chromates. Besides good corrosion protection qualities the toxic and environmental effects of the inhibitors should be minimal. The investigation has shown that the copper inhibitor BTA (benzotriazole) loses its corrosion protection qualities at a water temperature of 120 °C. The protection effects at 90 °C were satisfactory for both of the materials.

The corrosion rates measured were 0.01 mm/y or less for the copper and carbon steel samples.

The environment in the autoclave during the testing was more corrosive than is to be found in intermediate cooling systems. Due to the low corrosion rates measured the two inhibitors are to be recommended as alternatives to hydrazine and chromates.

Bycoguard MP4S was tested with regard to toxic and environmental risks at the Research and Consulting Company AG (RCC), Basel, Switzerland. Based on the results from these tests a safety evaluation and risk assessment was made by RCC and reported separately.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	<u>Sida</u>
1. INLEDNING	4
2. PRODUKTURVAL	5
3. PRODUKTERNAS STABILITET	7
3.1 Termisk stabilitet	7
3.1.1 Provningsmetodik	7
3.2 Stabilitet mot radioaktiv strålning	8
3.2.1 Provningsmetodik	8
3.3 Resultat	9
4. KORROSIONSSKYDD - LABORATORIEPROV	10
4.1 Undersökningar	10
4.1.1 Gemensamma försöks- betingelser	11
4.1.2 Viktförlustmätningar	11
4.1.3 Potentiodynamiska mätningar	12
4.2 Resultat	13
5. KORROSIONSSKYDD - KRETSFÖRSÖK	16
5.1 Provningsmetodik	16
5.1.1 Kretsbeskrivning	16
5.1.2 Provningsprogram	20
5.1.3 Försöksutförande	21
5.2 Resultat	22
5.2.1 Vattenanalyser	22
5.2.2 Visuellt inspektion	22
5.2.3 Metallförlust och korrosionshastighet	23

forts	INNEHÅLLSFÖRTECKNING	<u>Sida</u>
6.	HÄLSORISKER OCH MILJÖPÅVERKAN	26
7.	DISKUSSION	27
7.1	Stabilitet mot värme och radioaktiv strålning	27
7.2	Korrosionsskydd - laboratorieprov	27
7.3	Korrosionsskydd - kretsförsök	28
7.3.1	Kretsförsök vid 120°C	28
7.3.2	Kretsförsök vid 90°C	29
8.	SLUTSATSER	31
	REFERENSFÖRTECKNING	32
	FIGURER	333
	BILAGA	
	A. Bycoguard MP4S	
	B. Bycoguard 81	
	C. Fotomaterial ur referens 4 (Figur 6 - 9)	

1. INLEDNING

Korrosionsriskerna i mellankylsystem och komponentkylsystem i kärnkraftverken är i de flesta fall mycket låg tack vare höggradig vattenrening, delvis korrosionshårdiga konstruktionsmaterial samt god kontroll och övervakning av vattenkemin. Trots detta föreskrivs av säkerhetsskäl tillsats av korrosionsinhibitorer. De vanligast förekommande tillsatsmedlen är kromathaltiga inhibitorer och hydrazin.

Korrosionsproblem har ej rapporterats för denna typ av kylsystem och dagens tillsatsmedel kan därför anses fungera tekniskt tillfredsställande. Skärpta krav beträffande miljö- och hälsorisker leder dock till ett behov av utprovning av alternativa tillsatsmedel.

Problemställningen var likartad i det nyligen avslutade SVTF-projektet K10 "Korrosionsinhibitorer för värmesystem" (1). De krav som ställs på tillsatsmedel för värmesystem och mellankylsystem är dock olika. Inhibitorer i mellankylsystem utsätts för lägre temperatur i mindre korrosiva vatten än vad som är fallet i de flesta värmesystem. Tillsatsmedel i mellankylsystem måste även ha god stabilitet mot radioaktiv strålning. Systemen är i regel mycket mindre än värmesystem varför inhibitorns pris är av mindre betydelse.

Projekt SVTF- K20 "Korrosionsinhibitorer för mellankylsystem" omfattar marknadsinventering och urval av inhibitorer, orienterande undersökning av temperatur- och strålningsstabilitet,

korrosionsskyddseffekt i laboratorieskala och kretsförsök i halvteknisk skala.

Projektets målsättning har varit att genom jämförande provning hitta ersättningsmedel för hydrazin och kromater.

Föreliggande rapport utgör slutrapport för projekt SVTF-K1-120. I rapporten ges en sammanfattning av de olika deletapperna samt en allmän diskussion av erhållna resultat.

2. PRODUKTURVAL

Inför uppgiften att välja ut alternativa tillsatsmedel till hydrazin och kromater, för undersökning i laboratorie- och halvteknisk skala gjordes en litteraturstudie. Denna omfattade en förnyad granskning av den litteratur som framtagits inom projekt SVF K10 (1) och en studie av aktuella facktidsskrifter.

I en marknadsundersökning kontaktades nedan nämnda företag och ombads att rekommendera lämpliga inhibitorer för mellankylsystem.

- Bayer AB, Malmö tel 040/936930
- Bycosin AB, Karlstad tel 054/156620
- W R Grace AB, Helsingborg, tel 042/144440
- Ivakem AB, Göteborg, tel 031/156361
- G Kilner & Co AB, Göteborg, tel 031/222335
- Lifab Vattenvård AB, Sollentuna, tel 08/355758
- Mitco AB, Billdal, tel 031/910684
- Nalco Chemical AB, Handeln, tel 0750/20100
- SPH Cheminals AB, Stockholm, tel 08/241170
- T Wiberg AB, Kungsbacka, tel 0300/18500

I förutsättningarna angavs att mellankylsystemen är fyllda med avjoniserat vatten som har en konduktivitet lägre än 0.5 mS/cm. Vattnet är inte avgasat från syre och kloridhalten är maximalt 1 ppm. Temperaturen är normalt 20-40 °C och temporärt högst 80 °C. På värmeöverförande ytor kan temperaturen lokalt uppgå till 300 °C. Systemen är utförda i rostfritt stål och olegerat stål och innehåller komponenter av andra material som kopparlegeringar och titan.

Produkten bör ha beväxningsinhiberande egenskaper (eventuellt innehålla en biocid) och inhibitorn bör ej vara av renodlad anodisk typ och blockera enbart korrosionsprocessens anodreaktioner. Dessutom angavs de förutsättningar som tidigare omnämnts vad gäller miljörisker och hälsovådlighet.

Efter jämförelse och utvärdering av tidigare erhållna resultat inom projekt SVF K10 (1) valdes fem produkter för fortsatta experimentella provningar.

Name of product	Chemical constitution	Source of supply	Rec conc ppm
<u>Inhibitorer</u>			
Bycoguard MP4S	N-lauroyliminodiättiksyra, BTA*, sebacinsyra	Bycosin	5 000
Bycoguard 81	Aminofosfonat, nitrit, nitrat, BTA*	Bycosin	5000
Butrol 28	Filmbildande amid, BTA*	SPH	500
<u>Syrered medel</u>			
Sur-gard	Askorbinsyra	Nalco	ca 500
Levoxin	Hydrazin	Bayer	ca 500
* BTA = Bensotriazol (kopparinhibitor)			

3. PRODUKTERNAS STABILITET

De utvalda inhibitorernas termiska stabilitet samt deras beständighet mot radioaktiv strålning har undersökts. Resultaten av dessa undersökningar har tidigare avrapporterats i delrapport 1 (2).

3.1 Termisk stabilitet

Moderna inhibitorprodukter består idag ofta av organiska föreningar, som sönderdelas vid höga temperaturer. Ett exempel på detta är kopparinhibitorn bensotriazol (BTA), som ingår i många kommersiella inhibitorlösningar. Enligt uppgifter från vissa leverantörer är BTA stabil upp till ca 100°C (1), men sönderdelas om driftstemperaturen överstiger denna temperatur.

Exakt vid vilken temperatur BTA börjar sönderdelas är dock ännu inte känt. En orienterande undersökning har utförts av de utvalda inhibitorernas stabilitet i vattenlösning vid 80°C, som är en högsta temperatur i mellankylsystem.

3.1.1 Provningsmetodik

Inhibitorlösningar förvarades i glasflaskor och exponerades i värmeskåp vid 80°C under 7 dygn.

Inhibitorhalten i de olika vattenproven var för fyra av de testade produkterna på två nivåer, 500 resp 5 000 ppm. För en inhibitor, Bycoguard MP4S, var koncentrationen en faktor 10 ggr högre, d v s 5 000 resp 50 000 ppm. Lösningarna bereddes med avjoniserat vatten med följande analysvärden:

Konduktivitet κ	0.5 mS/m
pH	6
Permanganatförbrukning	6 ppm
Klorid (tillsatt som NaCl)	1 ppm

Förändringar i inhibitorlösningarna efter 7 dygns exponering vid 80°C undersöktes genom att mäta förändringar i lösningarnas pH och konduktivitet.

3.2 Stabilitet mot radioaktiv strålning

Vid bedömning av inhibitorprodukters användbarhet i kärnkraftsanläggningar, är information om inhibitorernas beständighet mot radioaktiv strålning mycket värdefull. Undersökningar gjordes därför av förändringar i inhibitorlösningar som bestrålats till en låg resp hög dosnivå.

3.2.1-----Provningssmetodik

Bestrålningen utfördes i en γ -cell, med en ^{60}Co -källa med dosrat 160 krad/h.

Inhibitorlösningar med två olika koncentrationer bestrålades. För fyra av de testade produkterna var halten 500 resp 5 000 ppm, medan produkten Bycoguard MP4S bestrålades vid inhibitorkoncentrationen 5 000 resp 50 000 ppm. Provlösningarna fylldes i 65 ml provrör med slipad glaspropp och monterades i en provhållare i cellkammaren. Bestrålningen pågick i 26 min resp 5 h 35 min, varvid lösningarna mottog doser på 70 krad resp 900 krad.

3.3 Resultat

Förändringar i provlösningarnas pH-värde och konduktivitet efter värmeprovningen och bestrålningen var i samtliga fall av ringa omfattning. Den största förändringen uppvisade Sur-Gard under bestrålningen då pH-värdet minskade med 1.3 pH-enheter. Detta visar att en viss sönderdelning till sura föreningar ägt rum. Sammanfattningsvis kan sägas att endast Sur-Gard uppvisar otillfredsställande stabilitet mot radioaktiv strålning. Övriga produkter har god stabilitet mot värme och radioaktiv strålning. Skillnaden sinsemellan var av ringa betydelse och låg inom mätfelens ram. I denna bedömning utelämnas Levoxin, som är referensprodukt.

4. KORROSIONSSKYDD - LABORATORIEPROV

4.1 Undersökningar

Undersökningen av de 5 utvalda produkternas korrosionsskyddande egenskaper i laboratorieskala utfördes av Korrosionsinstitutet. Resultaten har rapporterats i delrapport 2, (3).

Syftet har varit att för varje inhibitorprodukt erhålla information om följande:

- verkan mot allmän korrosion
- verkan mot punktfrätning
- verkan mot spaltkorrosion
- verkningssätt; anodiskt, katodiskt eller dubbelverkande.

Produkternas egenskaper studerades genom att deras verkan relaterades till ett referensprov som utfördes i vatten utan något tillsatsmedel.

Två referensprov användes varav det ena relaterades till inhibitorprodukterna och det andra till de syreeliminerande produkterna, eftersom dessa två typer av tillsatsmedel har principiellt olika verkningssätt. Skillnaden mellan referensproven är i vilken grad vattnet varit i kontakt med luft under exponeringstiden. Inhibitorprodukterna relaterades således till vatten som varit i kontakt med luft under hela exponeringstiden. De syreeliminerande tillsatsmedlen relaterades till ett referensprov, där vattnet vid starten av exponeringen varit mättat med syre, men avskilt från luft under exponeringen.

De undersökningsmetoder som använts är viktförlustmätningar och potentiodynamiska mätningar,

vilka har bedömts ge tillräcklig information för klassificering av produkterna.

Undersökningarna har endast behandlat inhibitor-produkternas verkan på kolstål. För produkter som befunnits ge dåligt skydd på kolstål har det ej bedömts nödvändigt att utföra korrosionsundersökningar på koppar. I senare utförda provningar i halvteknisk skala har däremot de utvalda inhibitorernas verkan studerats på både kolstål och koppar.

4.1.1 ----- Gemensamma försöksbetingelser

I samtliga försök användes provplåtar av kolstål (SS 1311). Försöken utfördes i en glasutrustning (Pyrex) vid en temperatur av 80°C. Provlösningarna omrördes under hela exponeringstiden med magnetomrörare vilket gav en hastighet hos lösningen relativt stålprovet motsvarande en nominell strömningshastighet av 0.1 - 0.2 m/s. vid samtliga provningar användes dejonat som tillsats koksalt till en kloridhalt av 1 mg/l. I referenslösningarna justerades pH-värdet till ca 10 genom tillsats av natriumhydroxid. I övriga provlösningar gjordes inga tillsatser utöver det för provet aktuella tillsatsmedlet.

4.1.2 ----- Viktförlustmätningar

Viktförlusten har bestämts hos provplåtar som exponerats under 7 dygn för de olika provlösningarna. Exponeringen utfördes i dubbelmantlade glaskärl med volymen 1.3 l vilka värmdes med vatten från ett termostatbad. Innan försöket startades slipades plåtarna med slippapper, sköljdes i destillerat vatten och aceton, torkades och vägdes, varefter de placerades helt

nedsänkta i provlösningen. Provplåtarnas dimension var 100x50x0.9 mm. För varje vattenlösning exponerades sex provplåtar. Förhållandet mellan exponerad stålyta och lösningsvolym motsvarar ett rör med ca 80 mm diameter. Provplåtarna fästes i en hållare av polypropen. Infästningen medgav förutsättningar för spaltkorrosion.

Efter avslutad exponeringstid bröts försöken och provplåtarna togs upp ur vattenlösningen. Lösa korrosionsprodukter avlägsnades mekaniskt, varefter provplåtarna betades i Clark's lösning (konc saltsyra med inhibitorer). Därefter sköljdes de i destillerat vatten samt aceton, torkades och vägdes slutligen. Efter vägningen gjordes en visuell inspektion av plåtarna med hjälp av ljusmikroskop. För att bedöma punkt-korrosion hos plåtproverna, jämfördes antalet punktangrepp på fri stålyta samt djupet hos dessa med ett referensprov.

4.1.3 Potentiodynamiska mätningar

Anodiska och katodiska polarisationskurvor registrerades för varje tillsatsmedel. Som elektrokemisk cell användes samma typ av glaskärl som vid viktförlustmätningarna. Försöks-elektroden utgjordes av en kolstålscylinder och som referenselektrod användes en kalomelelektrod. Motelektroden bestod av en toroidlindad platina-tråd.

Den elektrokemiska cellen var kopplad till en potentiostat, med möjlighet till spänningsfalls-kompensering. Potentialsvepet erhöles från en generator och med hjälp av en skrivare kunde polarisationskurvor registreras på en x-y-skrivare.

Före varje försök slipades elektroden med våtslappapper, sköljdes i destillerat vatten och acetone och torkades. Därefter förexponerades elektroden i vattenlösningen under två timmar, innan mätningarna började. Dessa inleddes med bestämning av spänningsfallet och compensationen för detta. Därefter registrerades den anodiska polarisationskurvan utgående från korrosionspotentialen. Potentialsvepet fortsatte till +500 mV från uppmätt korrosionspotential. Därefter bröts polariseringen och korrosionspotentialen bestämdes på nytt.

Var avvikelser vid den sista potentialmätningen mindre än 20 mV jämfört med tidigare mätningar, utfördes den katodiska mätningen med samma elektrod. I annat fall slipades elektroden om och förexponerades på nytt i två timmar, innan den katodiska polarisationskurvan registrerades.

Utvärderingen av polarisationskurvorna innefattade dels bestämning av korrosionshastigheten, dels drogs av kurvornas form slutsatser om anodisk respektive katodisk inhibitorverkan.

4.2 Resultat

Resultaten av viktförlust- och de elektrokemiska mätningarna har sammanställts i Tabell 1.

Inhibitorverkan, I , har definierats enligt följande:

$$I = \frac{v_o - v_i}{v_o} \cdot 100 \%$$

där v_o är korrosionshastigheten i frånvaro av inhibitor och v_i är korrosionshastigheten vid närvaro av inhibitor.

Tabell 1

Results from weight losses measured on bench scale

Sample	Type of corrosion	Corrosion-rate mm/year	Inhibitor-efficiency %
Reference I	Punkt- och spaltangrepp	0.02	0
Levoxin	Mycket små spaltangrepp	0.0005	97
Sur-Gard	Ringa allmän korrosion	0.003	85
Reference II	Punkt- och spaltangrepp	0.09	0
Bycoguard MP4S	Små spaltangrepp	0.004	95
Bycoguard 81	Små spaltangrepp	0.002	97
Butrol 28	Punktfrätning	0.07	20

Reference I : Solution aerated at start, but with no contact with air during exposure.

Reference II: Solution aerated at start and in contact with air during exposure.

Nedan görs en bedömning av de olika tillsatsmedlens lämplighet för fortsatta undersökningar i halvteknisk skala. Produkterna har klassats i tre grupper med fallande skala från 1 till 3.

Levoxin (1)

Produkten uppvisade den bästa skyddsverkan av samtliga fem studerade tillsatsmedel.

Sur-Gard (2)

Produkten ger ett gott korrosionsskydd, men det synes dock minska med tiden. Eventuellt bidrar vätgasutvecklande korrosion, orsakad av pH-sänkning till att korrosionsskyddet minskar efter en

viss tid. Om stöddosering av alkaliserande tillsatsmedel tillämpas, kan dock produkten eventuellt vara lämplig.

Bycoguard MP4S (1)

Produkten bedöms ha en tillräckligt god skyddsverkan, trots att den endast synes ha en anodisk verkan.

Bycoguard 81 (1)

Även denna inhibitorprodukt har endast en anodisk verkan, men bedöms ändå ge ett tillräckligt bra skydd mot korrosion. Bycoguard 81 är nitritbaserad och som sådan kan den jämföras med produkterna Bycoguard 04 samt Preventol Cl-2, som båda studerades i projektet K10 och där gav mycket goda resultat. De är båda baserade på nitrit.

Butrol 28 (3)

Produkten bedöms ge ett otillräckligt korrosionsskydd.

Undersökningen av tillsatsmedlens korrosionsskydd i laboratorieskala medger följande slutsatser:

- Tre av de studerade inhibitorprodukterna d v s MP4S, Bycoguard 81 samt Levoxin bedöms lämpliga för fortsatt provning.
- Produkten Sur-Gard, som är syreeliminering är lämplig för fortsatt provning om ett alkaliserande tillsatsmedel används samtidigt med produkten.
- Levoxin, som består av aktiverat hydrazin, uppvisar den bästa skyddsförmågan av alla studerade tillsatsmedel.

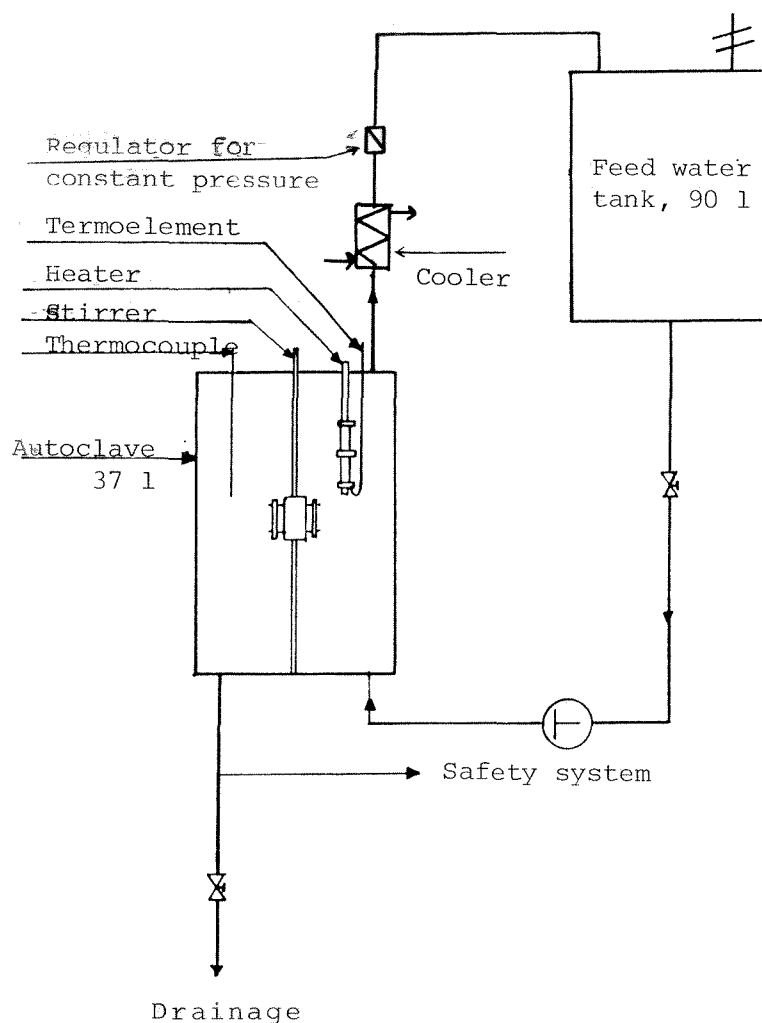
5. KORROSIONSSKYDD - KRETSFÖRSÖK

I korrosionsprovningarna i halvteknisk skala ingick inhibitorerna Bycoguard MP4S och Bycoguard 81. Försöken utfördes vid en vattentemperatur av 120°C. Resultaten visade högre korrosionsvärden för koppar än för kolstål. Orsaken härtill var att temperaturen var för hög för BTA (bensotriazol) som ingår som kopparinhibitor i båda produkterna. Ett kompletterande kretsförsök utfördes därför med en av produkterna (Bycoguard MP4S) vid en lägre temperatur (90°C) och med en förlängd försökstid. Försöken har redovisats i (4) resp (5).

5.1 Provningsmetodik

5.1.1 Kretsbeskrivning

Försöken utfördes i en krets som är sammansatt av matarvattentank, kolvpumpar och autoklav. Ledningarna mellan tanken och autoklaven är utförda i SS 2343 (18Cr, 12Ni, 2.8Mo). Även tanken, ventiler och pumphuvud är utförda i samma material. Ledningarna har en innerdiameter av 8 mm och en sammanlagd längd av 25 m. Autoklavens volym är 37 l och dess insidor är tillverkade av Inconel 600 (75Ni, 15.5Cr, 8Fe). Uppvärmningen av vattnet sker indirekt genom elektriska värmeslingor på autoklavens utsida. En principskiss av kretsen visas i Figur 1.



Figur 1

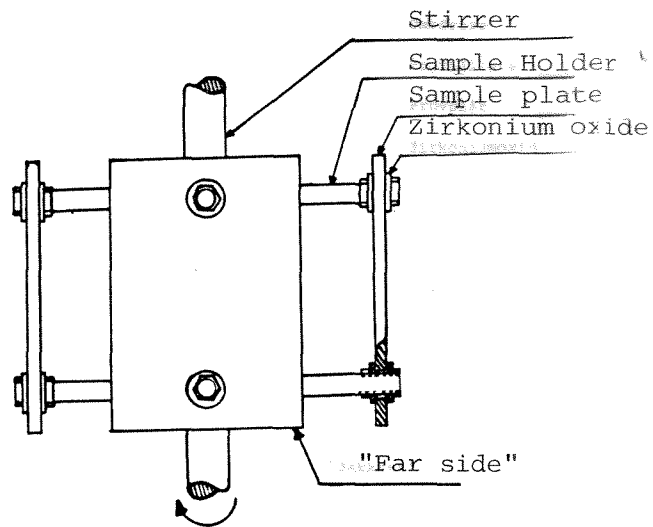
The autoclave and loop. Principal outline.

Vattentemperaturen konstanthölls under försöken vid aktuell temperatur genom styrning av värmeförseln via termoelement. Den totala vattenvolymen var 90 l. Vattnet rundpumpades från tanken genom autoklaven och åter till tanken med en hastighet av 5.4 l/h. Efter autoklaven kylde vattnet till rumstemperatur varefter det passerade en konstanttrycksregulator. Mottrycket i denna var högre än vattnets mättnadstryck vid

aktuell temperatur, vilket innebär att ingen ångfas förekommit i autoklaven.

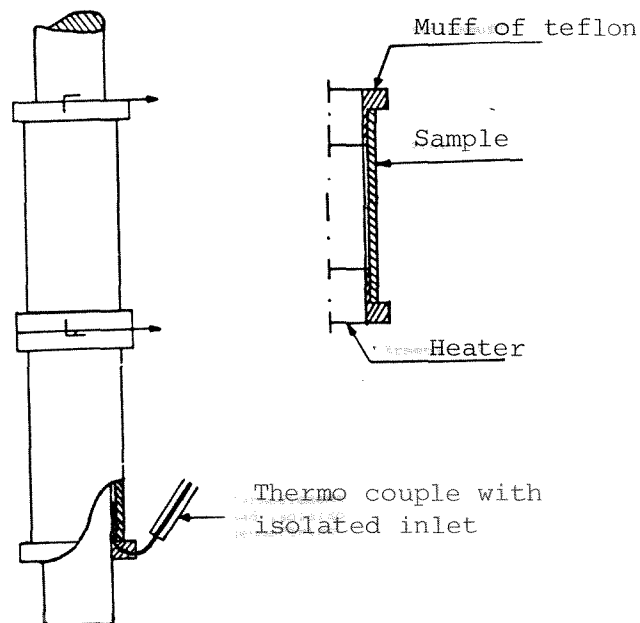
Tanken expanderades mot atmosfärstrycket och vattnet passerade luftrummet i tanken genom fritt fall. Härvid mättades vattnet med avseende på syre. Omsättningen av autoklavvattnet vid pumpflödet 5.4 l/h var 1 volym per 7 timmar.

Materialproven utgjordes av plåtar och rör. Plåtarna fästes på en provhållare med skruvförband över elektriskt isolerande brickor av zirkoniumoxid vilket visas schematiskt i Figur 2. Provhållaren monterades på en axel som roterades med en magnetisk kraftöverföring genom autoklavlocket. Rotationen styrdes med ett tidrelä så att den periodvis pågick 1.5 min och upphörde 0.5 min. Flödeshastigheten vid provytan var 2 m/s vid starten av varje period. Genom vattnets egenrotation sjönk sedan hastigheten relativt vattnet under varje period.



Figur 2

Arrangement for sample attachment. Sample plate on a stirrer.



Figur 3

Assembly of heat conducting tube samples with thermocouple on a heating element.

Rörproven fästes på en värmepatron och isolerades med teflon enligt Figur 3. Värmepatronens effekt var 20 watt vilket medförde att rörprovets temperatur var 5°C högre än den omgivande lösningen. Provtemperaturen uppmättes med termoelement.

5.1.2-----Provningsprogram

I samtliga försök ingick materialprov av kolstål (SS 1330) och koppar (SS 5015). I Tabell 2 ges en översikt av de tre kretsförsöken.

Tabell 2

A survey of loop investigations.

Test	Temp °C	Time weeks	Sample amount	Inhibitorproduct, conc*
1	120	8	6	Bycoguard MP4S, 5 000 ppm
2	120	8	6	Bycoguard 81, 500 ppm
3	90	10	16	Bycoguard MP4S, 5 000 ppm

* Recommended by the supplier.

Den vattenmiljö som proverna exponerades för var lika i de tre försöken och innehöll avjoniserat vatten med en kloridhalt av 1 ppm. Vattenlösningen var syremättad vid starten och på grund av cirkulationen genom öppen matarvattentank upprätthölls en hög syrehalt i vattnet under försöken.

Syre- och kloridhalten samt även temperaturen i programmet är högre än vad som är normalt för vatten i mellankylsystem.

Den valda provningsmiljön avses representera tillfälligt förekommande perioder med sämre förhållanden för materialen och att dessutom ge en något accelererad provning.

5.1.3 Försöksutförande

Före försökens start avfettades provplåtarna i acetone och etanol i ett ultraljudsbad och torkades därefter i värmeskåp vid 100°C i 2 timmar.

Efter avsvälning i exsickator vägdes proven med en noggrannhet av 0.1 mg. Därefter gjordes en inspektion med avseende på oxidskiktets kvalitet, samt förekomsten av spalt- och punktangrepp. Vissa provplåtar fotograferades.

Vid avskalning av oxidskikten behandlades proven i Clark's lösning (konc HCl med inhibitorer). Skillnaden mellan ursprunglig vikt och vikt efter avskalning visar provens metallförlust. Med utgångspunkt av detta värde beräknades korrosionshastigheten för resp material.

De två första försöken pågick under 8 veckor. Efter halva tiden, d v s 4 veckor togs samtliga prover ut för en visuell inspektion och vägning. Proven återinsattes varefter försöken fortsatte i ytterligare 4 veckor då proven ånyo togs upp, inspekterades, vägdes samt avskalades.

Det tredje kretsförsöket pågick i 10 veckor. Här togs ett visst antal prover upp efter 2, 4 resp 10 veckors drift och undersöktes på samma sätt som i de två första försöken.

Kretsvattnets pH-värde, konduktivitet vid försökens start och slut samt vid tidpunkterna för ovannämnda mellaninspektioner, bestämdes.

5.2 Resultat

5.2.1 Vattenanalyser

Kretsvattnets pH-värde vid försöken med Bycoguard MP4S var ca 8 och hade en stigande tendens under försöksperioderna. Även vattnets konduktivitet ökade under försökens gång från 87 till 104 mS/m vid 90°C och från 97 till 123 mS/m vid 120°C. I försöket med Bycoguard 81 sjönk pH-värdet från 10.9 till 8.1 medan konduktiviteten ökade från 42 till 52 mS/m.

5.2.2 Visuell inspektion

Provytornas utseende samt punkt- och spaltangrepp i metallen bedömdes genom visuell inspektion efter försökens slut varvid följande iakttagelser gjordes:

Försök 1. Bycoguard MP4S, 120°C

Fe-plåtar:	Brungult oxidskikt. Små spaltangrepp Begynnande punktangrepp i kanterna.
Fe-rör:	Svart oxidskikt. Stora spaltangrepp. Inga punktangrepp.
Cu-plåt:	Svart oxidskikt. Delvis avflagat. Inga punkt- eller spaltangrepp.
Cu-rör:	Gråsvart oxidskikt. Delvis avflagat. Inga punkt- eller spaltangrepp.

Försök 2. Bycoguard 81, 120°C

Fe-plåtar:	Inget synligt oxidskikt. Inga punkt- eller spaltangrepp.
Fe-rör:	Inget synligt oxidskikt. Inga punktangrepp. Små spaltangrepp.
Cu-plåtar:	Gråsvart oxidskikt. Inga punkt- eller spaltangrepp.
Cu-rör:	Gråsvart oxidskikt. Inga punkt- eller spaltangrepp.

I Bilaga C, Figur 4 - 7, visas bilder på provens utseende efter 8 veckors försök vid 120°C med resp inhibitor.

Försök 3. Bycoguard MP4S, 90°C

Fe-plåtar: Inget synligt oxidskikt. Spaltangrepp. Punktangrepp i kanterna.

Cu-plåtar: Gulbrunt oxidskikt. Inga punkt- eller spaltangrepp.

Provens utseende efter 10 veckors försök framgår av bilder i Figurerna 6-9, sid 33-34.

5.2.3 Metallförlust och korrosionshastighet

Den uppmätta metallförlusten hos proven efter försökens slut har sammanställts i Tabell 2. Värdena har uttryckts i $\text{mg/m}^2 \text{ h}$ och är för plåtproven medelvärden från två prov i försöken vid 120°C och från fem prover i försöken vid 90°C.

Tabell 2

Average values of the metal loss of the samples.

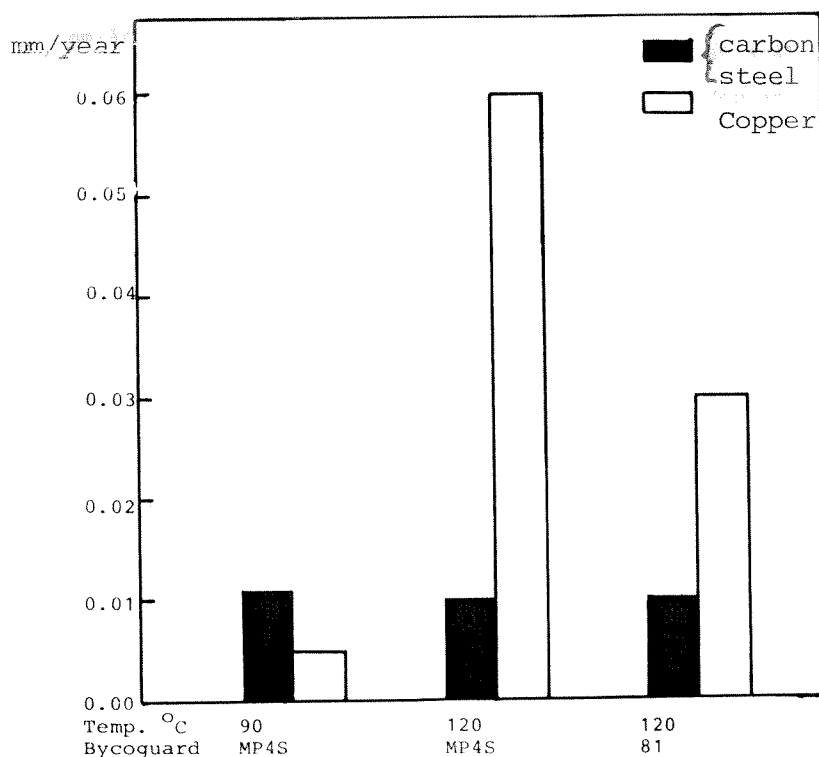
Type of sample	Metal loss $\text{mg/m}^2 \text{ h}$		
	Bycoguard MP4S 120°C	Bycoguard 81 120°C	Bycoguard MP4S 90°C
Fe-plates	4	3	11
Fe-tubes	87	20	-
Cu-plates	69	31	5
Cu-tubes	63	16	-

Metallförlusten på plåtproven av kolstål är mycket låg och har i huvudsak skett på ytorna under infästningsbrickorna. I försöket vid 90°C var spaltskytorna större i förhållande till totala provytan vilket förklarar att värdet är

högre i detta fall. Rörproven har genom värmeförsörjning hållits 5°C över omgivande vattentemperatur vilket givit upphov till accelererad spaltkorrosion och därmed högre värden. Spaltangreppen var mer omfattande på kolstål än på koppar.

Metallförlusten på plåtproven av koppar var högre vid försöket med MP4S än vid försöket med 81. I försöket vid 90°C med MP4S var motsvarande värden betydligt lägre.

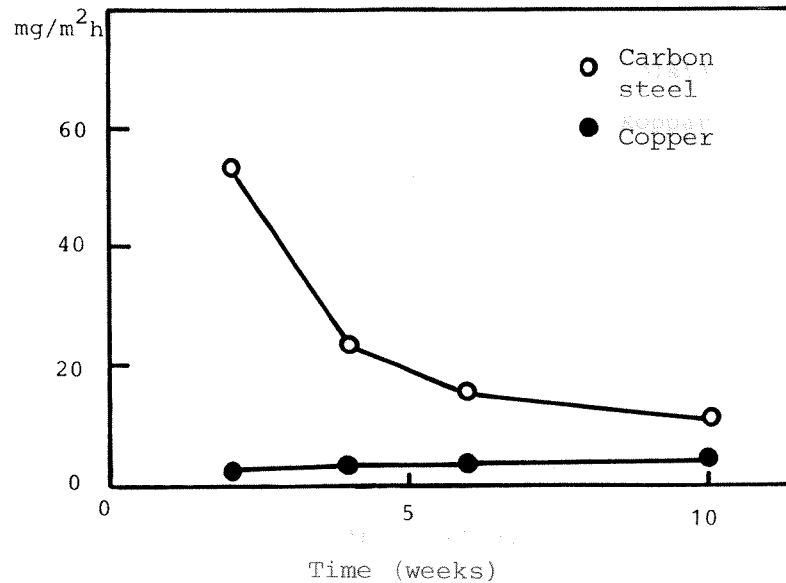
Figur 4 har metallförlusten på plåtproven omräknats till korrosionshastighet i mm/år. Värdena har extrapolerats från 8 och 10 veckors provningstid vid 120°C resp 90°C .



Figur 4

The corrosion rate for carbon steel and copper in aerated water with an addition of Bycoguard MP4S and Bycoguard 81.

I Figur 5 har korrosionshastigheten i försöket vid 90°C avsatts mot exponeringstiden.



Figur 5

Corrosion rate of carbon steel and copper as a function of exposure time (Bycoguard MP4S, 90°C).

Korrosionshastigheten avtar med tiden för kolstål. För koppar är den inledningsvis mycket lägre och förändras obetydligt under försökstiden.

6. HÄLSORISKER OCH MILJÖPÅVERKAN

De två inhibitorerna Bycoguard 81 och Bycoguard MP4S uppvisade ungefär samma korrosionsskyddande verkan men då MP4S bedömdes ha en ur miljösynpunkt intressantare sammansättning valdes denna för vidare undersökningar.

Dessa har utförts vid Research and Consulting Company AG (RCC), Basel, Schweiz. Bedömningen baseras på en rad utförda grundläggande toxikologiska tester på bl a organismer och djur. De är följande:

Toxikologiska test

- Akut oral samt dermal LD 50 hos råttor
- Primär hud- och ögonirritation hos kaniner
- Akut inandningstoxicitet hos råttor
- Ames test (mutagenicitet)

Ekotoxikologiska test

- Toxicitet hos bakterier
- Akut toxicitet hos Daphnia
- BOD/COD
- Akut toxicitet hos fisk (en art).

Framkomna toxikologiska data vid undersökningen redovisas i RCCs rapport (6). I denna presenteras de slutsatser som framkommit vid riskbedömningen av MP4S i jämförelse med två vanligen förekommande inhibitorer - hydrazin och kaliumkromat.

7. DISKUSSION

7.1 Stabilitet mot värme och radioaktiv strålning

De värmeprovningar som utfördes visade att inhibitorprodukterna Bycoguard MP4S, Bycoguard 81, Butrol 28 och syrereduktionsmedlen Sur-Gard och Levoxin har tillfredsställande termisk stabilitet vid 80°C. Vissa mindre förändringar i vattenlösningarnas pH-värde och konduktivitet kunde uppmätas. Förändringarna ligger inom mätfelens ram och någon nämnvärd skillnad mellan produkterna synes ej föreligga.

Bestrålningen av inhibitorprodukterna gav i likhet med värmeprovningen obetydliga förändringar i lösningarnas pH-värde och konduktivitet.

Hos syrereduktionsmedlen erhöles däremot en viss sönderdelning. Sur-Gard sönderdelades till sura produkter, vilket medförde att lösningens pH-värde minskade. En sådan pH-ändring är ur korrosionssynpunkt olämplig. Referensprodukten Levoxin (hydrazin) sönderföll i viss grad till ammoniak. Ammoniak är i normala fall ej skadlig för materialen i mellankylsystem. Dock kan höga ammoniakhalter orsaka korrosionsangrepp på mässingskomponenter.

7.2 Korrosionsskydd - laboratorieprov

Inhibitorprodukterna testades först i laboratieskala för att med ledning av dessa resultat bedöma vilken eller vilka av produkterna som var lämplig för fortsatta försök i halvteknisk skala. Bycoguard MP4S och Bycoguard 81 hade en inhibitorverkan på 95 - 97 % och bedömdes

lämpliga för fortsatta försök. Båda inhibitorernas verkningsätt var huvudsakligen anodisk vilket kan medföra en viss risk för lokala angrepp i händelse av att inhibitorkoncentrationen blir för låg i vattnet.

Sur-Gard hade en inhibitorverkan på 85 % och en med tiden avtagande skyddseffekt. Denna försämring kan hänföras till en pH-sänkning med vätgasutvecklande korrosion som följd. Butrol 28 var den enda produkt som klart uppvisade ett otillräckligt korrosionsskydd. Inhibitorverkan uppmättes till 20 % och produkten ansågs således inte lämplig för fortsatta korrosionsundersökningar i halvt teknisk skala.

7.3 Korrosionsskydd - kretsförsök

7.3.1 Kretsförsök vid 120°C

De två provade inhibitorernas korrosionsskyddande verkan på kolstål var mycket god. Metallförlusten uppmättes till mindre än 0.01 mm/år. 0.1 mm/år är ett i korrosionssammanhang vanligt förekommande mätvärde för den nivå under vilken konstruktionsmaterialen bedöms vara korrosionsbeständiga.

Vad beträffar rörproven är spalptytorna större i förhållande till hela provytan än hos plåtproven, vilket sannolikt bidragit till att värden över 0.1 mm/år erhöles för denna provtyp vid försöket med Bycoguard MP4S.

Båda inhibitorerna uppvisade sämre skyddseffekt för kopparproven än för kolstålsproven. Skyddsskikten på kopparproven flagade delvis av och

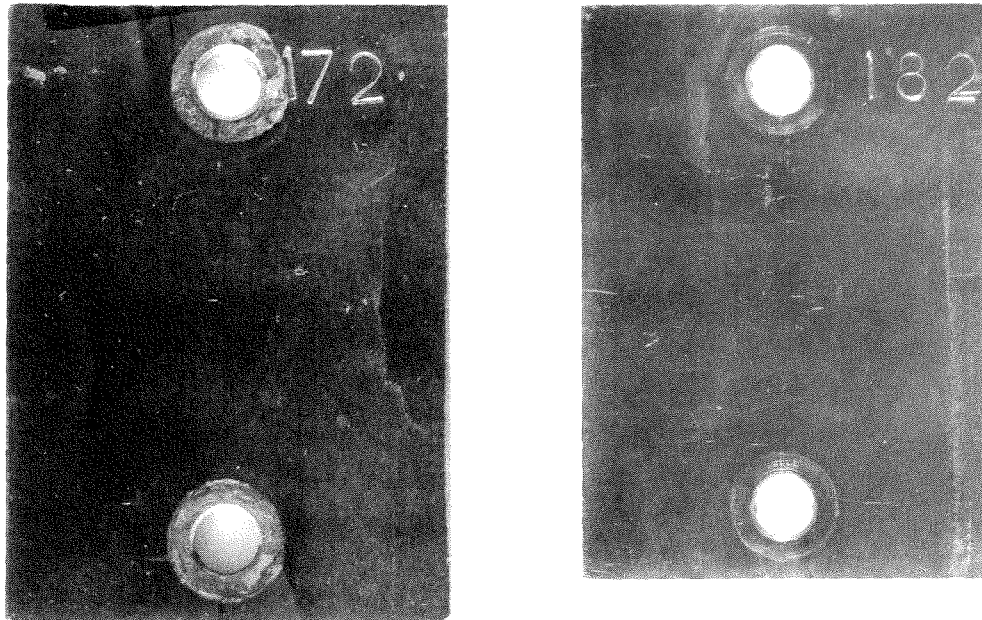
orsakade en högre viktninskning under sista delen av försöket med Bycoguard MP4S. Även vid försök med Bycoguard 81 erhöles stora viktninskningar. De var dock ej så alarmerande, men klart högre för koppar- än för kolstålsproven.

Kopparoxiden, som bildades på plåtarna, var gråsvart eller svart vilket tyder på att den bestod av koppar(II)-oxid. Den ur korrosionssynpunkt fördelaktigare koppar(I)-oxiden är rödgul. Båda produkterna innehåller BTA som kopparinhibitor och sannolikt var temperaturen för hög för att denna inhibitor skulle fungera på avsett sätt. Temperaturen, 120°C , är orealistiskt hög för ett mellankylsystem men den valdes för att kretsförsöken även skulle utvisa om inhibitorerna var användbara i hetvattensystem.

7.3.2 Kretsförsök vid 90°C

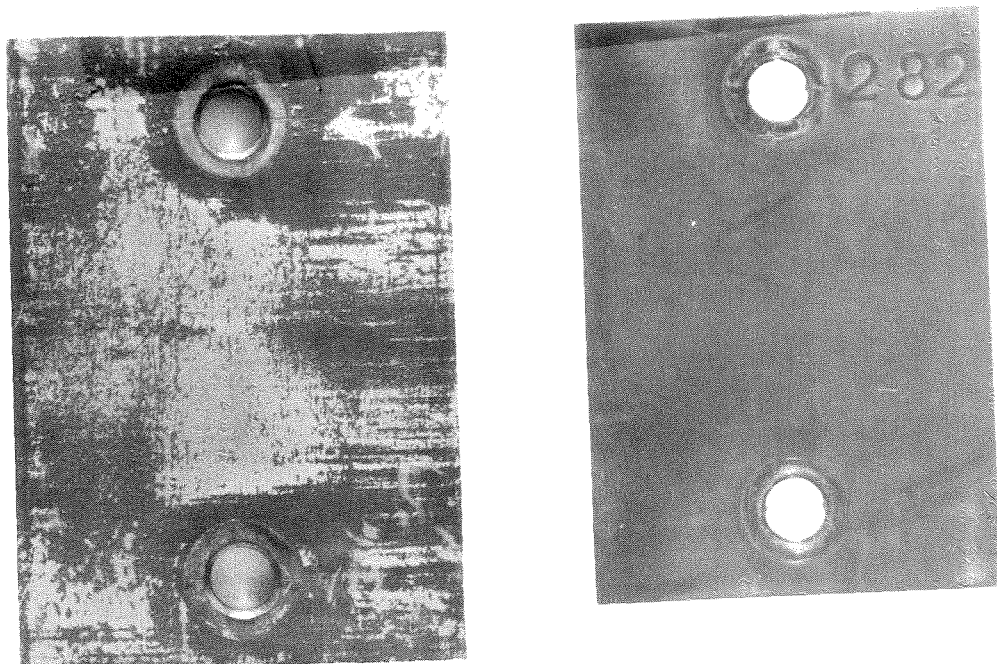
Vattentemperaturen i mellankylsystem är i normalt 65°C men för att få en något accelerande provningsmiljö utfördes de kompletterande kretsförsöken vid 90°C . Försöken avsåg att visa om kopparinhibitorn BTA, var termiskt stabil vid denna temperatur. BTA ingår i båda produkterna men då Bycoguard MP4S bedömdes ha en intressantare sammansättning ur miljösynpunkt utfördes försöken enbart med denna produkt.

Resultaten visade att Bycoguard MP4S gav ett tillfredsställande korrosionsskydd på koppar. Den gulröda koppar(I)-oxiden som bildades på provytorna var jämn och vidhäftande och uppmätta korrosionshastigheter var betydligt lägre än vid 120°C . Oxidskikten mörknade dock under provningstiden vilket kan tyda på att 90°C är en något för hög temperatur för kopparinhibitorn BTA.



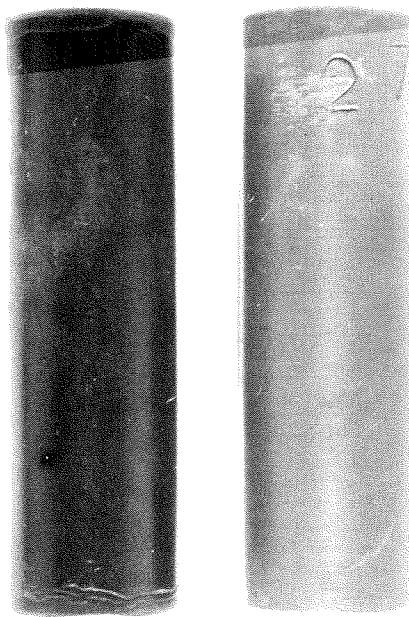
Figur 4

Samples of carbon steel plates, after 2 months of experimental exposure with Bycoguard MP4S and Bycoguard 81.



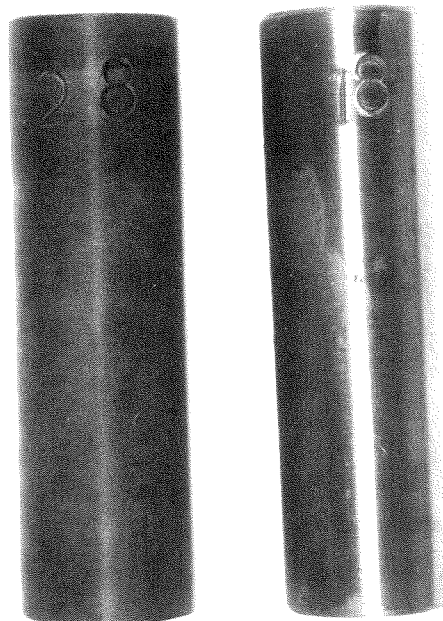
Figur 5

Samples of copper plates after 2 months of experimental exposure with Bycoguard MP4S and Bycoguard 81.



Figur 6

Samples of carbon steel tubes and copper tubes
after 2 months of experimental exposure with
Bycoguard MP4S.



Figur 7

Samples of copper tubes and carbon steel tubes
after 2 months experimental exposure with
Bycoguard 81.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forkningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Värmeverksföreningen
- Övrig industri

Värmeforsk samarbetar med Närings- och teknikutvecklingsverket (NUTEK).

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Box 1765 · 111 87 Stockholm
Tek: 08-7900600 · Fax 08-796 00 37