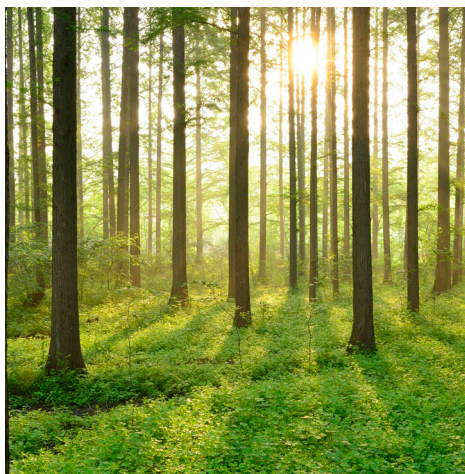


SKADEMEKANISMER I PROCESSUTRUSTNING AV GLASFIBERARMERAD PLAST I RÖKGASMILJÖ

RAPPORT 2019:638



BRÄNSLEBASERAD EL-
OCH VÄRMEPRODUKTION



Skademekanismer i processutrustning av glasfiberarmerad plast i rökgasmiljö

LOVE PALLON

ISBN 978-91-7673-638-8 | © Energiforsk februari 2020

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekt M 43442 Undersökning av skademekanismer i processutrustning av glasfiberarmerad plast i rökgasmiljö (Energimyndighetens projektnummer P 43442) inom SEBRA, samverkansprogrammet för bränslebaserad el- och värmeproduktion.

Programmets övergripande mål är att bidra till långsiktig utveckling av effektiva miljövänliga energisystemlösningar. Syftet är att medverka till framtagning av flexibla bränslebaserade anläggningar som kan anpassas till framtida behov och krav. Programmet är indelat i fyra teknikområden: anläggnings- och förbränningsteknik, processtyrning, material- och kemiteknik samt systemteknik. Programmet är en samverkan mellan Energiforsk och Energimyndigheten. Ingående projekt finansieras alltså av Energimyndigheten och av de parter som Energiforsk samlar i programmet.

Syftet med detta projekt är att få djupare kunskap och förståelse för mekanismerna för delamineringsskador i skorstenar och annan utrustning i GAP (glasfiberarmerad plast).

Projektet har genomförts av RISE KIMAB AB med Love Pallon som huvudprojektledare. SEBRA:s forskningsgrupp Material- och kemiteknik har agerat referensgrupp för projektet.

Projektledaren vill framföra sitt tack till Nordpipe Composite Engineering (NCE) för dess bidrag med provlaminat till projektet.

Stockholm december 2019

Helena Sellerholm
Områdesansvarig

Termisk energiomvandling, Energiforsk AB

Här redovisas resultat och slutsatser från ett projekt inom ett forskningsprogram som drivs av Energiforsk. Det är rapportförfattaren/-författarna som ansvarar för innehållet.

Sammanfattning

Glasfiberarmerad plast (GAP) är ett väl beprövat material för att hantera de korrosiva miljöer som fuktiga men även varma och torra rökgaser i förbränningsanläggningar utgör. Trots sin goda kemikalieresistens har vissa haverier i form av delamineringar i GAP-laminatet skett i skorstenar och rökgaskanaler. Ett bidrag till skadornas uppkomst antas vara de växelvisa förhållanden som uppstår i samband med bypass-operationer, det vill säga växlingen från att rökgaser med hög fukthalt och låg temperatur (runt 60 °C) som gått igenom skrubbern byts ut mot heta och torra rökgaser (upp till 200 °C) direkt från pannan. En sådan temperaturväxling går på någon enstaka minut och åstadkommer stora påfrestningar i GAP-konstruktioner. Erfarenheter från ett antal liknande konstruktioner visar dock att detta troligen inte är den enda förklaringen till haverierna. Målet med projektet har varit att försöka förstå de parametrar som styr denna delaminering.

För att möjliggöra studier av industriellt tillverkade GAP-konstruktioner syftade projektet till att bygga en testanläggning för simulering av en bypass-operation i en förbränningsanläggning. De parametrar som simuleras är tidsåtgång för temperaturväxling, maxtemperatur, lufthastighet och vatteninnehåll i luften. Den slutgiltigt konstruerade testbädden möjliggjorde provning av två industriellt tillverkade provcylindrar i serie med en diameter på 40 cm och en längd på cirka 1 respektive 1,5 m. Dessa provbitar exponerades sedan cykliskt mellan 70 °C och upp till 200 °C, där både uppvärmning och nedkylning till måltemperaturerna tog mellan 3-5 minuter. Lufthastigheten i den återcirkulerade anläggningen kunde köras upp till 10 m/s.

Det visade sig, trots den tuffa miljön och 7 månaders cykling, att de provcylindrar som testades inte havererade i form av delaminering. Varken en hög lufttemperatur (200 °C), laminattemperatur (180 °C), temperaturgradient (>100 °) eller termisk utmattnings ledde till att de cylindriska proverna delaminerade.

Utöver de cylindriska provbitarna exponerades även ett antal provkupper, provbitar på 10 cm x 10 cm, tillverkade av samma producent och med samma glas, harts och laminatuppbyggnad, för vatten samt höga temperaturer. I fallet med provkupperna kunde delamineringar provoceras fram vid 170 °C efter att först ha dubbelsidigt exponerats i vatten. I samtliga fall med provkupper var delamineringarna kopplad till glasfiber av huggna mattor (CSM-chopped strand mat) i spärrskiktet eller i gränsen mellan spärr- och styrkelaminatet.

Även om provcylindrarna inte delaminerade under projektets gång ger anläggningen en unik möjlighet att studera och kvalitetkontrollera industriellt tillverkade GAP-laminat. Fortsatta studier med hjälp av testbädden skulle därför kunna ge avgörande insikter om varför vissa GAP-laminat delaminerar och andra inte.

Summary

Glass fibre reinforced plastic (FRP) is a well proven and popular group of materials used in the construction of flue gas stacks and ducts in incineration plants. While the FRP shows very good corrosion properties towards humid and acidic flue gases it can be sensitive to rapid temperature changes and high temperatures, which is something that happens during a bypass-operation. Upon a thermal shock, such as a bypass-operation where the temperature typically goes from 60 °C to 200 °C, an FRP-laminate may delaminate to such an extent that it loses its mechanical integrity. This project aimed to understand the parameters influencing the formation of delaminations in FRP-construction. This was performed by constructing a testbed in the lab where industrial produced laminates could be single sided exposed in a way that simulated a bypass-operation, both when it came to change in temperature, maximum temperature, air velocity and moist content.

In the end the constructed testbed enabled the exposure of two cylindrical industrially produced FRP-laminates with a diameter of 40 cm and with a length of 1 and 1,5 m respectively. In the testbed the cylindrical test pieces were cyclically exposed from 70 °C up to 200 °C with a ramping time of 3-5 min and re-circulating air velocity of up to 10 m/s.

It turned out that even though the cylindrical test pieces were exposed under these harsh conditions for 7 months, with over 250 cycles to high temperatures, no delaminations were formed. Neither a high temperature in the air (200 °C), in the laminate (180 °C), gradient (> 100 °) across the laminate nor thermal fatigue caused any delaminations. Compared to the cylindrical test pieces, investigated test coupons, produced by the same supplier and with the same laminate build up, and exposed at elevated temperatures formed delaminations. When initially exposed in water and then thermally exposed at 170 °C delaminations could be provoked. Water had a major influence on the behaviour of the formed delaminations, and in general all the delaminations, with or without water, were formed in the vicinity of CSM (chopped strand mat) in the corrosion barrier, or in the border between the corrosion and mechanical laminate.

Even though the cylindrical test pieces did not delaminate during the experiments performed; the testbed gives a unique possibility to study industrially produced laminates. Which with more experiments can give a lot of knowledge about the mechanism behind thermal delaminations in FRP.

It may also work as a way to perform quality control of FRP-laminates.

Innehåll

1	Inledning	7
1.1	Bakgrund	7
1.2	Beskrivning av forskningsområdet	8
1.3	Forskningsuppgiften och dess roll inom forskningsområdet	8
1.4	Mål och målgrupp	9
2	Glasfiberarmerad plast (GAP)	10
2.1	Harts	10
2.2	Härdsystem	10
2.3	Glasfiber	11
2.4	Ytbehandling av glasfiber	12
2.5	Laminatuppbyggnad	13
2.6	Skador i GAP	14
3	Utvärdering av material som varit i drift	18
3.1	Haverier i industriella anläggningar	18
3.2	Mekanisk utvärdering av driftsatta material	22
3.2.1	Kvarvarande designstyrka - resultat	23
4	Testbädd för simulering av bypass-operation	26
4.1	Beräkning av dimensioner på provcylindrar	26
4.2	Komponenter till testbädden	27
4.2.1	Provcylindrar	31
4.3	Test av anläggningen	31
4.4	Metoder för utvärdering	33
5	Experiment på provkupper	35
6	Resultat	36
6.1	Provkupper	36
6.1.1	Temperaturexponering	36
6.1.2	Vattenexponering med efterföljande temperaturexponering	40
6.1.3	Exponering av provkupper i testbädd	46
6.2	Experiment på provcylindrar i testbädd	48
6.2.1	Lambdasonder	56
7	Diskussion	59
8	Slutsatser	62
9	Förslag till fortsatt forskningsarbete	63
10	Referenser	64
Bilaga A:	Sensors based on lambwaves	65
Bilaga B:	Vattenadsorption	69

1 Inledning

1.1 BAKGRUND

Glasfiberarmerad plast (GAP) är ett välbeprövat material för att stå emot de korrosiva miljöer som framför allt fuktiga, men ibland även varma och torra rökgaser på lågtemperatursidan utgör i en förbränningsanläggning. Jämfört med rostfria stål är GAP generellt sett mycket allsidigt och ur korrosionssynpunkt väl så tåligt för de miljöer som kan förekomma inom en kondenseringsanläggning för rökgaser. Det används vanligen på lågtemperaturssidan, vilket bland annat innefattar delarna quench, skrubber, rökgaskanaler och skorsten (Bild 1). Tack vare sin goda kemikaliebeständighet mot sura och salta föreningar som bildas från rökgaserna kan konstruktionerna få en lång livslängd. GAP har dock en begränsad tålighet mot höga temperaturer och snabba temperaturskiftningar, vilket är situation som kan uppkomma i förbränningsanläggningar i samband med by-pass-operationer. Vid en by-pass-operation behövs, av någon anledning (tex uppstart eller haveri), rökgasen ledas direkt från pannan till skorstenen utan att kylas och renas i skrubbern. För rökgaskanaler och skorsten innebär det en snabb temperaturökning från normala 60-70 °C med hög luftfuktighet upp till 200 °C på några enstaka minuter. Dessa temperaturökningar pressar GAP-konstruktionernas arbetsområde och innebär en risk för skador som kan leda till haverier, genom bland annat delamineringar.

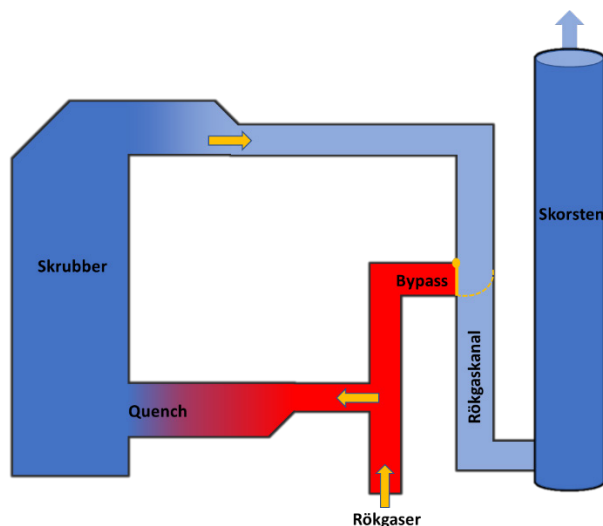


Bild 1. Förenklad sketch av flödet av rökgaser efter pannan ut till skorsten.

Under de drygt 30 år som RISE (tidigare Swerea KIMAB och Korrosionsinstitutet) har varit verksam inom plastområdet har man kommit i kontakt med ett ganska stort antal skadefall där kostsamma delamineringar i olika GAP-konstruktioner uppstått. [1] I många av dessa fall har man hittat orsaken till skadan, men en del skadefall som drabbat skorstenar och rökgaskanaler i olika förbränningsanläggningar har dock varit mer oväntade och svårförklarliga. [2][3]

Byte av skorsten och rökgaskanaler är kostsamt. I vissa fall kan kostnaderna uppgå till flera miljoner. Att använda rostfritt stål istället för GAP kan i värsta fall bli både

dyrare och sämre, samtidigt som konstruktionen blir tyngre. Värtaverken i Stockholm bytte t.ex. från en skorsten i höglegerat rostfritt stål till en skorstenspipa i GAP på grund av stora korrosionsproblem i det rostfria materialet redan efter 1-2 år i drift. Även på andra håll har det pågått och pågår projekt med nybyggnation och uppgradering av olika anläggningar, där skorstenar, utrustningar och andra komponenter i GAP installeras. Det ligger således stora ekonomiska värden i all den GAP-utrustning som installeras för rökgaser. Därför är det synnerligen viktigt att kunna säkerställa att materialet inte drabbas av delamineringsskador vid driftstörningar eller bypass-körningar, så att en lång livslängd kan nås.

1.2 BESKRIVNING AV FORSKNINGSSOMRÅDET

Det finns endast ett fåtal och föga systematiskt gjorda studier om hur olika material- och driftparametrar påverkar eventuell uppkomst av delamineringsskador i GAP-material. Publikationer som ger råd, anvisningar eller upplysningar om hur man skall kunna kontrollera om en anläggning ligger i riskzonen för delaminering och hur man skall utvärdera olika materialalternativ vid nyinköp lyser med sin frånvaro. En del studier som presenterats i samband med konferenser finns gjorda av komponent- och hartstillverkare. [4-7]

I grova drag kan man dela in forskningsområdet i tre delar; 1) GAP-materialet som sådant, d.v.s. ingående komponenter 2) tillvägagångssättet för att tillverka GAP-komponenten och 3) påverkande driftparametrar (t.ex. bränslesammansättning, temperatur, relativ fuktighet inklusive variationerna i dessa).

Rapporterat projekt är en fortsättning från Energiforskningsprojekt M12-220 *Robustare skorstenar och rökgaskanaler i GAP*. I det projekt kom man fram till att det fanns ett behov av att exponera industriell producerad laminat, både i form av laminatuppbyggnad och geometri, samt att exponeringsvillkoren behöver bli mer snarlika riktiga driftförhållanden. Därför blev nuvarande projekt en naturlig fortsättning, att exponera GAP-konstruktioner tillverkade med industriella metoder och under villkor som mer överensstämmer med de som man kan uppstå i samband med en by-pass-operation i en förbränningsanläggning. Projekt ämnade därför till att konstruera en testbädd i laboratoriet där större cylindriska provbitar kunde exponeras under växelvis heta och svala temperaturer för att provocera fram delaminering i laboratoriet. Projektet syftade till att fokusera på temperatur och fukt som kritiska parametrar för att provocera fram delamineringar. Inga övriga kemikalier användes.

1.3 FORSKNINGSUPPGIFTEN OCH DESS ROLL INOM FORSKNINGSSOMRÅDET

Inom ramen för projektet har en testbädd konstruerats i laboratoriet som möjliggör en snabb cykling (<4 min) mellan låga temperaturer (60 - 70 °C) och höga temperaturer (upp till 200 °C) och vice-versa. Lufthastigheten i testbädden är upp till 10 meter per sekund och en hög relativ luftfuktighet är möjlig. Provbitarna som kan exponeras kan tillverkas enligt industriella processer och laminatuppbyggnad med en diameter på 400 mm och en längd upp till 1500 mm. Testbädden i sig är unik och möjliggör studier av laminat under en kontrollerad miljö som tidigare

inte har kunnat genomföras. Det finns även en möjlighet att använda testbädden som en kvalitetskontroll.

Utöver det har den mekaniska styrka i ett antal laminat i äldre skorstenar, skrubbar och rökgaskanaler utvärderats. Insamling liksom utvärdering av havererat och skadat material har delvis gjorts under projektets gång, men görs kontinuerligt inom RISE.

1.4 MÅL OCH MÅLGRUPP

Det övergripande målet med projektet har varit var att försöka förstå mekanismerna för delamineringsskador i skorsten och annan utrustning i glasfiberarmerad plast som utsätts för växlande driftförhållanden. Dessa förhållanden innebär i normalfallet fuktiga rökgaser vid låg temperatur, både med och utan kondensering, samt plötsliga temperaturökningar vid bypass-körningar.

Eftersom tidigare studier har visat komplexiteten att förstå uppkomsten av delamineringar i rökgasanläggningar, har detta projekt ämnat att pressa gränserna för exponeringen. Detta genom att möjliggöra en testbädd som kan köras i ett temperaturspann som ligger inom området för en by-pass operation, samt att det kan göras på laminat som är industriellt tillverkade och således kan tillverkas med samma uppbyggnad som en riktig skorsten. Projektet syftar till att öka förståelsen till hur olika laminat, konstruktionslösningar och processvillkor kan påverka uppkomsten av delamineringar.

Målgrupp för projektet är personer som är inblandade i upphandling och kvalitetskontroll av GAP-utrustning och komponenter som används i förbrännings- och kraftvärmeverk. En annan målgrupp är de företag som tillverkar och säljer produkter i GAP för användning i verken och en tredje målgrupp är driftoperatörer som vill lära sig hur och varför GAP-material reagerar på ett visst sätt.

2 Glasfiberarmerad plast (GAP)

GAP (eng. FRP, fiber reinforced plastic, eller ibland GRP, glass fibre-reinforced plastic) är ett samlingsnamn för en stor grupp kompositmaterial som består av en hårdplast som är förstärkta med glasfiber. I GAP bidrar hartset med kemikaliebeständighet och glasfibern med mekanisk styrka, vilket tillsammans bildar ett väldigt funktionellt och beständigt material. GAP används inom ett stort antal områden, men används typiskt i processapplikationer där omgivningen är för korrosiv för många metalliska material. Det kan användas både för att skapa större konstruktioner så som skrubbar och skorstenar men även i mindre konstruktioner som rörledningar och lagringstankar.

2.1 HARTS

Det finns ett stort antal härdsystem, eller hartser, som används vid tillverkning av GAP. Vanliga hartser som används vid tillverkning av produkter för processutrustning är bisfenol A epoxi-baserad vinylester, novolack epoxi-baserad vinylester, bisfenol A fumarat-baserad polyester och uretanmodifierad vinylesterharts där hartserna har olika temperatur- och kemikaliebeständighet. Högst temperaturbeständighet har novolackhartserna, där Derakane 470HT är en av de hartser med högst HDT (heat deflection temperature, 180 °C). [8] HDT är definierad i ISO 75 som den temperatur när ett polymert prov deformeras till en viss grad under en specifik last, och enligt designstandard (EN13121-3) bör designtemperaturen på GAP-konstruktioner ligga 20 ° under HDT för den använda hartsen. Således är designtemperaturen för Derakane 470HT 160 °C.

Glastemperaturövergången (T_g) är en viktig parameter för hartser som används i högttemperaturapplikationer. T_g är ett temperaturområde där hartset mjuknar på grund av ökad molekylär rörelse av polymerkedjorna vilket bland annat leder till en minskad mekanisk styrka hos hartset. Det är således viktigt att använda sig av hartser som har ett högt T_g för att bibehålla de mekaniska egenskaperna även vid temperaturtoppar. T_g brukar bestämmas antingen genom DSC (differential scanning calorimetry) eller DMA (dynamic mechanical analysis). De olika metoderna ger olika temperaturer, vid användning av DSC ligger T_g ofta 10-20 grader över den T_g som erhålls med DMA. Det är således viktigt att beskriva vilken metod som används vid karaktäriseringen av T_g . T_g bestämd via DSC ligger 15 ° över HDT.

2.2 HÄRDSYSTEM

Hartset är löst i ett lösningsmedel, vanligtvis styren, dels för att sänka viskositet på det ohärdade hartset men framför allt för att delta i tvärbindningsreaktionen av systemet under härdning. För att härdna hartset tillsätts vanligtvis en peroxid som härdare (tex. MEKP – metyletylketonperoxid, BPO - bensylperoxid) tillsammans med en initiator (tex. koboltnaftat) för att starta härdningsprocessen.

Ibland används även en accelerator i härdsystemet för att skynda på reaktionshastigheten, vilket kan vara förtjänstfullt i samband vid härdning vid låga temperaturer. Då är dimetylanilin (DMA) en vanlig komponent att tillsätta.

2.3 GLASFIBER

För att skapa den mekaniska styrkan i laminaten används en armering av fibrer. I samband med processutrustning används uteslutande glasfiber för att bygga upp den mekaniska styrkan då priset är betydligt lägre än kolfiber. Faktum är att glasfiber utgör 95 % av fiberförstärkta kompositer och anledningen till det är de utmärkta egenskaper tillsammans med lågt pris. [9] De olika glastyper som används är E-glas, C-glas och borfritt glas (ECR-glas), där de olika glastyperna har olika kemisk sammansättning och därmed även olika korrosionsbeständighet i olika miljöer.

Borfritt ECR-glas (tex. Advantex) används i stor utsträckning inom processutrustning och har god kemikaliebeständighet och resistens mot spänningskorrosion. Det används med fördel både i spärrskiktet och styrkelaminatet för att minska risken för att genomgående skada i spärrskiktet skulle ge spänningskorrosion i styrkelaminatet, och abrupt hota den mekaniska integriteten.

E-glas, elektriskt ledande glass, används framför allt i styrkelaminatet då dess kemikaliebeständighet är svag. C-glas, eller kemiskt glas, har ett högre pris men på andra sidan bäst kemikaliebeständighet och ett bra motstånd mot spänningskorrosion. Det används därför framför allt i spärrskiktet, till exempel i ytväven som är exponerad mot processmiljön.

De olika glasformationerna omfattar ytmatta, matta av huggen fiber (CSM – chopped strand mat), rovingväv (woven roving) och kontinuerlig armering med fiber (roving). Utöver det används även 3D-matta för att skapa isolerande skikt genom att introducera ett luftskikt i styrkelaminatet.



Bild 2a: Ytmatta



Bild 2b: Huggen matta (chopped strand mat – CSM)

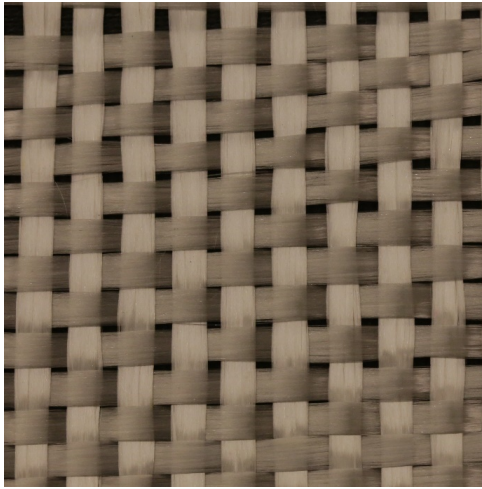


Bild 2c: Rovingväv

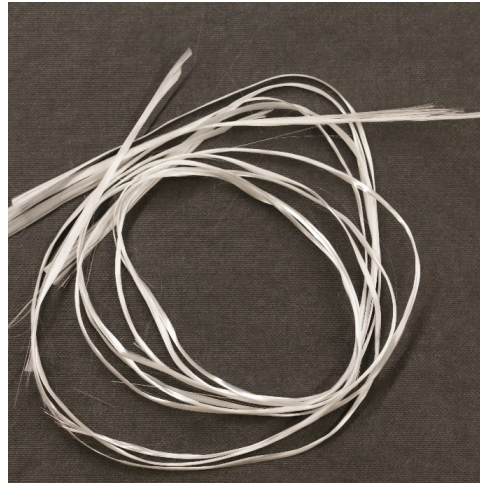


Bild 2d: Roving filament



Bild 2e: 3D-matta

Ytmatta är en tunn glasfibermatta som läggs innerst i konstruktion mot processmediet, och vars uppgift är att binda harts för att skapa ett tjockare barriärlager. Ytmattan i sig bidrar inte till den mekaniska styrkan, utan syftat till att ge stabilitet åt korrosionslagret. Ytmattan är oftast av C-glas.

Huggen matta (CSM) tillverkas av cirka 50 mm långa avklippta trådar av glasfibertrådar som slumpmässigt fördelas ut som en matta. CSM brukar ha en vikt på 300 och 450 g/m². Enligt plastkärlnormen [10] ska pulver användas som bindmedel för CSM. Motivering varför anges dock ej.

Rovingväv är en matta vävd av knippen av kontinuerliga glasfiber och används framför allt vid handupplagda konstruktioner. De är betydligt kraftigare än CSM med ytvikter på typiskt 600, 800 och 1200 g/m².

3D-väv används för att ge en isolering, och enligt referens, [11] som ett sätt att undvika delamineringar på grund av termisk gradient i väggen.

2.4 YTBEHANDLING AV GLASFIBER

Ytbehandlingen av glasfibern är helt avgörande för huruvida en komposit kommer vara bra eller inte, både gällande kort- och långtidsegenskaper. Ytbehandlingen

har bland annat syfte att ge en hög fiber-matrisinteraktion (vidhäftning), möjliggöra effektiv vätning av fiber, möjliggöra fördelning av spänningar och ge ett kemiskt motstånd mot omgivande miljö. Men ytbehandlingen är även viktig för att möjliggöra en effektiv tillverkning av kontinuerliga fibrer. Ytbehandling görs i flera olika nivåer och med en mängd olika kemikalier. Men som *coupling agent* används nästan uteslutande organosilaner som kovalent binds till glasfibern och sedan även kovalent till matrisen vid komposittillverkningen. Utöver det används även *binders*, eller filmformande ytbehandlingar, för att skapa fiberbuntar eller CSM-lager som håller ihop i ett stycke. Till det används till exempel polyvinylacetat, polyuretan, polyolefiner m.m. [9]

För att få en hållbar GAP-komposit krävs inte bara att man använder rätt typ av glasfibrer, men även att den glasfibern har en ytbehandling som är lämplig för den miljön som laminatet utsätts för. Utöver det krävs att ytbehandlingen är gjord med bra kvalitet för att möjliggöra en effektiv vätning av glasfibern med harts för att minska mängden luft i den slutgiltiga kompositen, men även att laminatet på ett effektivt sätt fördelar spänningar mellan glasfibern och matrisen.

Eftersom ytbehandling av glasfiber utgör en så viktig del i glasfibers egenskaper är kompositionen och innehållet av ytbehandlingen företagshemligheter, och den information som finns tillgänglig om ytbehandlingar är mycket begränsad. Denna del av GAP-laminatet utgör således en svart låda för utomstående och försvårar även möjligheten att förstå grundläggande mekanismer för haverier.

2.5 LAMINATUPPBYGGNAD

GAP-konstruktioner som används inom processindustrin byggs enligt designstandarder (exempelvis EN13121) upp i två skikt, ett spärrskikt (korrosionsbarriär) och ett lastbärande styrkeskikt (styrkelaminat). Spärrskiktet är applicerad på den sida som är exponerad mot processmediet och fungerar som ett kemiskt skydd för det underliggande styrkelaminatet. Spärrskiktet är vanligen 2,5-3 mm tjockt, men kan göras tjockare om processmediet är starkt korrosivt. Om man vet hastigheten som spärrskiktet korroderar av processmediet finns möjligheten att designa konstruktionen så att den får en lång livstid genom att öka på tjockleken på spärrskiktet.

Industriellt uppbyggda laminat har en glashalt på runt 30% i spärrskiktet och resterande harts. I spärrskiktet används icke-vävda armeringstyper, så som CSM och ytmatta. För det lastbärande styrkelaminatet är glashalten för fiberlindade laminat runt 50-60%, där den höga halten glas bygger upp hållfastheten hos kompositen. [10] Resterande del av kompositen består av den matrisformande hartsen. Vid beräkningar på hållfastheten tar man bara styrkelaminatet i beaktande, medan spärrskiktet räknas som ett offerlager. Ett lager av kompositen som korroderar bort med tiden.

I kemiskt krävande miljöer är det viktigt att välja ett harts som har bra beständighet mot processat medium, men även att man väljer rätt glas så att det inte finns risk för spänningskorrosion på grund av diffunderande processmedium.

Vid tillverkning av ett laminat så pratar man ofta om lindat respektive handupplagt laminat (Bild 3). Handupplagt laminat har ofta ett styrkeskikt där man alternerande lagd vävd rovingmatta och matta med huggna glastrådar. Lindat laminat innehåller däremot främst av roving i styrkeskiktet. Rovingen lindas runt en form vid tillverkningen och hartset blir armerat med en stor mängd glastrådar vid tillverkningen.

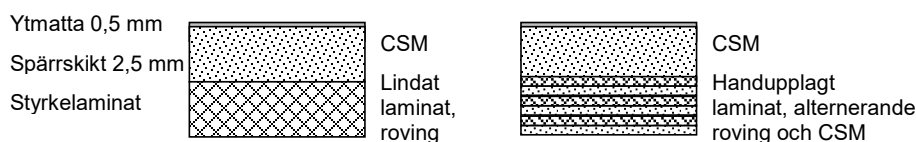


Bild 3. Schematisk ritning av lindat och handupplagt laminat med spärrskikt och styrkelaminat.

I de fall man har två skikt är det viktigt att dessa är kompatibla med varandra, både när det gäller den kemiska samverkan och rörelser orsakade av temperaturförändringar. Om inte kemin samverkar kan vidhäftningen bli lidande och det kan uppstå sprickbildning och/eller delaminering mellan skikten p.g.a. olika temperaturrörelser. Ibland tillverkar man ett tvåskiktslaminat med två olika hartser, ofta då med ett flexiblare harts i spärrskiktet, eftersom detta utsätts för större temperatursvängningar.

Det finns i dagsläget olika hypoteser och koncept för hur man bäst ska bygga upp och tillverka ett laminat eller utforma en GAP-konstruktion för att förebygga delamineringsskador i vid växlande driftförhållanden. En av dessa är att minska skillnaden i glashalt mellan det korrosionsskyddande laminatet (barriärskiktet) och den bärande delen (styrkelaminatet) för att minska spänningsuppbyggnaden i laminatet vid termiska rörelser. Ett annat koncept, som ivrigt förespråkas ute i Europa, är att tillverka spärrskikt och styrkelaminat utan mellanhärdning, till följd av hypotesen att delamineringarna beror på den svaghet som byggs in i laminatet i samband med mellanhärdningen. Spärrskiktet och styrkelaminatet ska i stället läggas "vått-i-vått". Nackdelen med att lägga spärr- och styrkeskikt vått-i-vått är dock ofta att spärrskiktet blir tunnare, vilket innebär att den kemiska beständigheten och korrosionsmotståndet blir lägre.

Vidare finns koncept som bygger på antagandet att man skall göra temperaturgradienten över godset så liten som möjligt för att resistensen mot delamineringar ska bli så hög som möjligt. Detta kan innebära att man genom grafittillsats gör innerskiktet mer konduktivt för värme, att godset görs tunnare för att öka värmestrålning iväg från laminatet, att introducera 3D-mattor som skapar en isolerande luftspalt i laminatet och därmed en jämnare temperatur på insidan av 3D-mattan, eller att konstruktionerna värmeisoleras från utsidan.

2.6 SKADOR I GAP

Till skillnad från metalliska material är polymera material permeabla i olika utsträckning, vilket innebär att gaser och vätskor i olika grad kan diffundera in i materialet. Mängden och hastigheten som mediet diffunderar in i polymeren beror bland annat på temperatur, tryck, vilken vätska/gas det är och polymerens

egenskaper. När en vätska diffunderar in i GAP kan det leda till förändringar och nedbrytning av laminatet, men på längre sikt kan även en korrosiv attack på bakomliggande lager ske, vilket kan vara kritiskt om det till exempel är ett styrkelaminat av E-glas. Utöver det kan en kraftig absorption i laminatet leda till svällning, sprickbildning, sänkt mekanisk modul och brotthållfasthet (Bild 4). [11][12] Där det senare även kan vara en effekt av att indiffunderat vatten som reagerar i gränsytan av glasfibern. I samband med zoner som har växelvis torra varm och fuktig miljö finns det en risk för materialförsprödning med efterkommande ytkrackelering i samband med absorption och desorption av diffunderande vatten. Det kan även leda till lokal korrosion i sprickorna i samband med höga temperaturer.

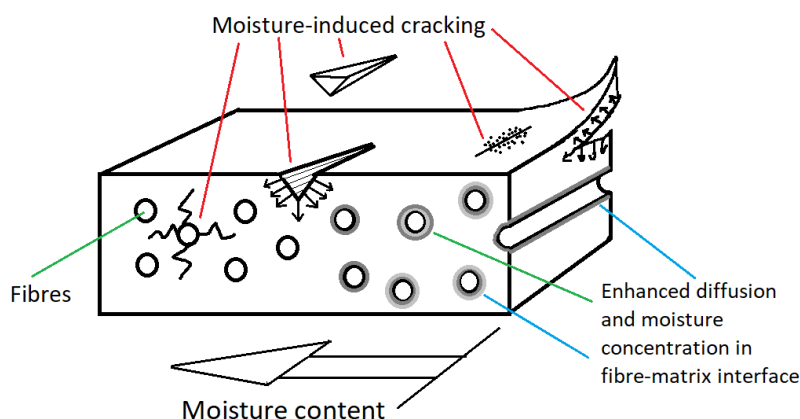


Bild 4: Diffusion av vatten i GAP kan leda till sprickbildning, fibervitning och brytning av bindningar i fiber-matrisgränsytan.

En annan effekt som kan uppstå på grund av diffusion är *blåsor* (Bild 5a-b). Blåsor i GAP beror på en osmosprocess där vatten diffunderar in och lösgörande av lågmolekylära ämnen i laminatet. Tillsammans driver det en osmotisk cell som kan skapa små och stora blåsor, oftast positionerade mellan spärr- och styrkelaminaten. Oftast växer blåsor till en viss diameter där de uppstå jämvikt mellan hållfastheten och det osmotiska trycket inuti blåsan.



Bild 5a: Blåsor bildade i en skrubbevägg.

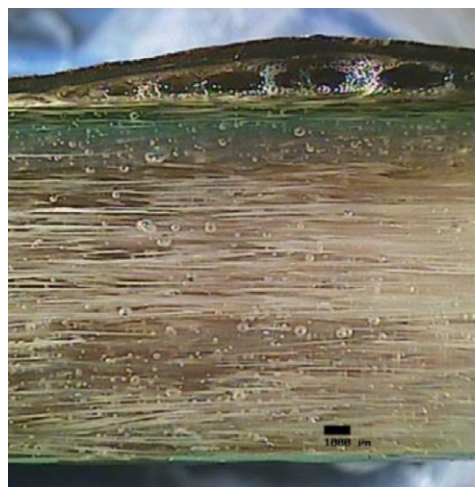


Bild 5b: Tvärsnittet av en blåsa observerade i optiskt mikroskop.

Blåsor kan dock vara ett försteg till en delaminering, där blåsan fortsätter växa, eller alternativt, slås ihop med ett omkringliggande blåsor för att på det sättet bilda en större delaminering. En delaminering är, som beskrivits tidigare, en skada som uppstår när olika skikt inne i laminatet släpper från varandra. Delamineringar är mycket allvarlig skada i fiberförstärkta kompositer som kan leda till att dess mekaniska styrka kraftigt förvanskas, vilket i sin tur kan leda till en kollaps av konstruktionen. Behovet av att förstå delamineringar i kompositer är stort och har i många sammanhang även studerats och modellerats flitigt i andra krävande sammanhang, så som rymd- och flygindustrin [13].

Delamineringar är relativt vanligt förekommande i rökgaskanaler och skorstenar av GAP som har utsatts för höga temperaturer. De kan formas även i djupare liggande lager i styrkelaminatet och ha mer oregelbunden form än blåsor. Hur stor fara en delaminering utgör beror på vilket djup den ligger och om den har spruckit och exponerande underliggande strukturer mot processmediet. Det bästa sättet att avgöra det är genom att ta destruktiva rondellprov och analysera tvärsnittet. Om delamineringen ligger ytligt finns möjligheten att blåstra bort översta lagret och applicera ett nytt spärrskikt för att förlänga livslängden.

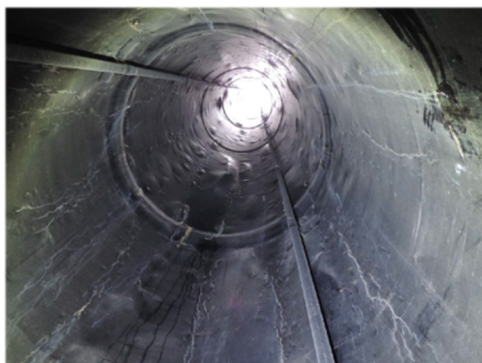


Bild 5a: Delaminering i en skorsten, synlig som stora inbuktande sjö.



Bild 5b: Tvärsnitt av delaminerat GAP-laminat. Även i spärrskiktet (nedå i bilden) syns en ytlig delaminering.

När det gäller delamineringar i rökaskanaler och skorstenar görs antagandet att delamineringarna är en effekt av termisk utmatning och termisk chock i temperaturområden som de använda komponenterna i laminatet ej är designade för. En vanlig hypotes är att den termiska gradient som uppstår i laminatet i samband med en by-pass operation, som kan vara över 100 grader, leder till olika termiska utvidgningar för olika lager i laminatet. Vid uppvärmning blir innerytan väldigt varm, vilket leder till en längdutveckling och en skjuvkraft eftersom samma utvidgning inte sker för underliggande lager. Samma effekt uppstår vid en snabb kylning, men då med motsatta krafter.

Under uppvärmning och nedkylning av kompositer kan stora spänningar uppstå i GAP-laminat på grund av skillnaden i termisk utvidgning mellan glasfiber och polymermatrisen. För att övervinna sådana spänningar krävs att det finns ett gränssnitt mellan de olika materialen med starka bindningar. Termisk utmatning på grund av brytning av bindningar (de-bonding) mellan fiber och matris beror på hur starka och homogent bindningarna är distribuerade. [14] Är inte bindningarna tillräckligt starka och bryts kan det leda till bildande av mikrosprickor eller propagering av existerande sprickor i gränssnittet mellan de olika materialen. En sådan sprickbildning är vanligtvis det första observerbara tecknet på att kompositen håller på att haverera. [15] Mikrosprickor öppnar sedan upp för kemiska attacker på kompositen vilket kan förvärra integriteten hos material drastiskt, speciellt i samband med starkt korrosiva miljöer.

Det förekommer även teorier om att förutom spänningar så spelar absorberat vatten en viktig roll då den vid upphettning tros expandera och skada laminatet. Dessa teorier synes dock inte ha verifierats genom experimentella försök.

3 Utvärdering av material som varit i drift

3.1 HAVERIER I INDUSTRIELLA ANLÄGGNINGAR

Genom åren har RISE (tidigare i form av SWEREA KIMAB och Korrosionsinstitutet) studerat skrubbar, rökgaskanaler och skorstenar koppla till olika förbränningsanläggningar. Nedan diskuteras ett antal nya utredningar av delamineringar som har gjorts i samband med detta.

Vid en inspektion av en skorstenspipa samt tillhörande rökgaskanal i Högdalenverket 2018 upptäcktes kraftiga delamineringar i rökgaskanalen. Laminaten var fiberlindande med ett novolockbaserat harts och konstruktionen var bara cirka tre år gammal. Delamineringarna var en halv meter breda med en längd upp till 2-3 meter. Konstruktionen var designat för att tolerera kortvariga temperaturoppgar upp till 180 °C. Enligt driftdata var den maximala temperaturen cirka 160 °C.

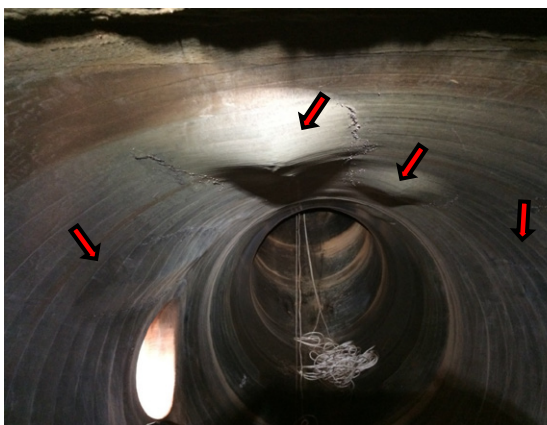


Bild 6a. Delamineringar i rökgaskanal synliga som stora utbuktningar.



Bild 6b. Spricka i spärrskiktet i samband med delaminering som exponerar underliggande styrkelaminat.

Rondellprov togs både i samband med en delaminering och strax bredvid en delaminering. Rondellerna kapades och polerades upp för att analyseras i optiskt ljusmikroskop. Det visade sig att den stora delamineringen hade skett på cirka 5 mm djup, vilket var strax under det 3.5 mm tjocka spärrskiktet. Analysen visade även att laminatet innehöll millimeterstora luftfickor i styrkelaminatet (Bild 7a) samt att det fanns tecken på bristfällig vätning i glasfibern (Bild 7b). Dålig vätning och luftfickor i laminatet minskar möjligheten till kraftöverföring mellan fiber och harts och således den mekaniska styrkan.

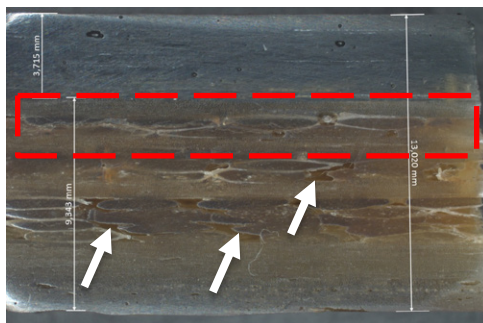


Bild 7a. Tvärsnitt av laminatet taget från rondellprov av den delaminerade kanalen. Vita pilar visa luftfickor.

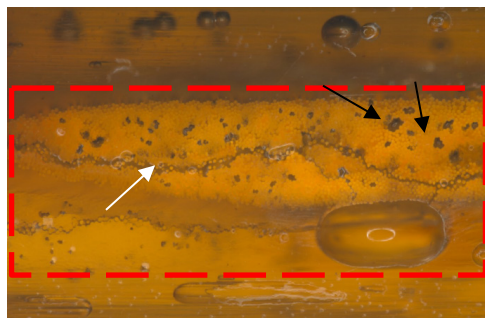


Bild 7b. Inzoomning av den röda boxen markerad i Bild 7a. Vit pil visar en spricka och svarta pilar visar punkter med bristfällig vätning.

Den termisk analys som genomfördes med DSC visade att det inte fanns någon skillnad i glasövergångstemperaturen på olika delarna av laminatet. Dock kunde det ses att den optimal T_g som definierats för det använda hartset inte hade uppnåtts, det kan ha berott på antingen att icke-optimalt härdsystem använts eller att efterhärddningen inte har gått rätt till.

Efter inspektion blåstrades spärrskiktet bort i hela rökgaskanalen och ett nytt spärrskikt byggdes upp i rökgaskanalen.

En skorstenspipa samt tillhörande rökgaskanal från Borås Miljö och Energi rapporterades med kraftiga delamineringar efter cirka 2,5 år i drift. Skorstenen och rökgaskanalen kom från två olika leverantörer. Laminatuppbbyggnad skiljde sig åt men i båda fallen har en novolackbaserad harts används för att bygga upp laminaten, men från den kemiska analysen verkar två olika varianter används för spärr- och styrkelaminatet för rökgaskanalen. Rökgaskanalen och skorstenen var designade för en kortare by-pass temperaturer på 200 °C respektive 185 °C.

Delamineringarna i rökgaskanalen samt mikroskopibild av laminatet kan ses i Bild 8a och b. Delamineringen i rökgaskanalen hade skett i spärrskiktet, mellan det innersta lagret som var fyllt med kolpulver och det vanliga spärrskiktet (vit streckad linje i Bild 8b). Den 3D-matta som var i laminatet för att skapa en luftspalt hade på sina ställen inte rest sig utan var helt fylld med harts (vit pil Bild 8b), medans på andra ställen så hade sprickor uppkommit i samband med 3D-väven och på andra ställen var den utan anmärkningar. Den termiska analysen visade att glastemperaturövergången skiftade från högre värde på insidan till lägre värde på utsidan, vilket indikerar att höga drifttemperaturer har använts. Vid höga drifttemperaturer sker en efterhärddning med effekten att T_g höjs.

Driftdata från verket visar också att by-pass-körningar har använts frekvent under en lång tid med maxtemperturer enligt driftdatan på upp till 185 °C.



Bild 8a. Delaminering i rökgaskanalen indikerad med röd pil.

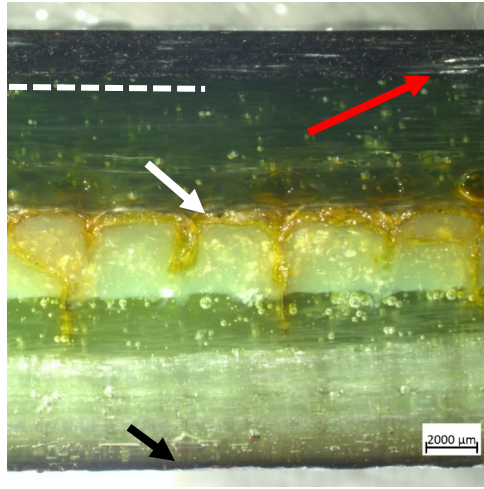


Bild 8b. Tvärsnitt av laminatet i rökgaskanalen där röd pil visar delaminering i spärrskiktet och den vita pilen visar 3D-väv som är fylld med harts.

I skorstenen, som även den installerades vid samma tidpunkt, uppvisas kraftig delaminering. I detta fallet uppvisar laminatet flertalet delamineringar genom godset. Från mikroskopibilden i Bild 9 ses 4 olika lager av delamineringar; översta delamineringen (1) ser ut att ha skett i spärrskiktet i övergången mellan kolpulver fyllda skiktet och det ofyllda spärrskiktet, delaminering där efter (2) i övergången mellan spärr- och styrkelaminat (mellanhärdningen) och delaminering 3 och 4 i den växelvisa ring och axiellt fiberlindade styrkelaminatet. Mikroskopibilderna visade en bristfällig vätning av fibrerna i delaminerade skikten samt luftbubblor i hartset. Precis som för rökgaskanalen uppvisade skorstenslaminatet olika T_g genom laminatet, med en högre T_g i laminatet närmare rökgaserna och ett lägre T_g närmare utsidan av laminatet.

På grund av de kraftiga delamineringarna fick både rökgaskanalen och skorstenen bytas ut.

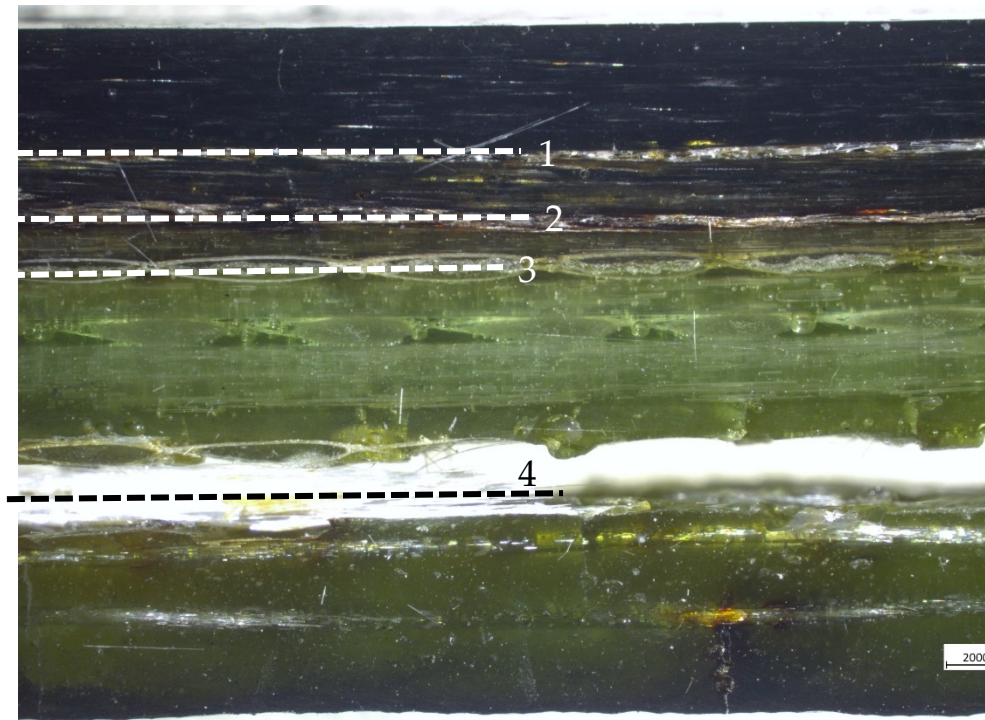


Bild 9. Delamineringar synliga i tvärsnittet av laminatet i skorstenspipan.

I en skorsten i Nyköping, där returflis förbränns och rökgaserna under normala förhållanden ligger på 60 °C fick skorstenen bytas efter endast 10 år i drift, det på grund av delamineringar i den isolerande delen av skorstenen (Bild 10a-c). Skorstenen var fiberlindad och tillverkad av ett novolackharts. Från den termiska analys som genomfördes av materialet fanns indikationer på att skorstenen varit utsatt för högre temperaturer än den designats för. En observation var att rökgaskanalen som ledde till skorstenen var handupplagd med samma harts, och de laminatet visade inga tecken på delamineringar. Det ansågs att den större skillnaden i glashalten mellan spärr- och styrkelaminatet som finns i fiberlindat, men inte i handupplagt, var en förklaring till delamineringen. Det på grund av olika värmeutvidgningskoefficienter för glas respektive harts.



Bild 10a: Delaminering i skorstenen.



Bild 10b: Tvärsnitt av delaminering mellan spärr- och styrkelaminat.

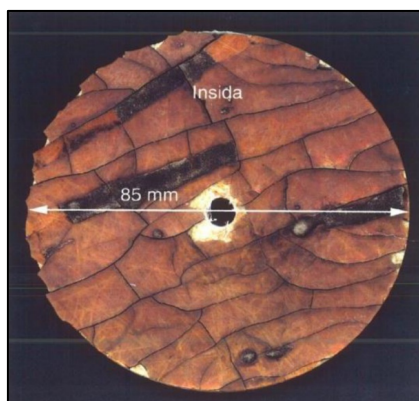


Bild 10c: Delaminering i flera skikt av laminatet.

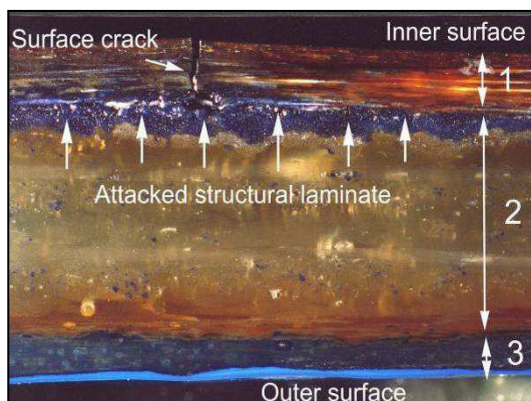
3.2 MEKANISK UTVÄRDERING AV DRIFTSATTA MATERIAL

I 30 års tid har RISE (tidigare i form av SWEREA KIMAB och Korrosionsinstitutet) studerat konstruktioner av plast som varit i drift inom olika typer av processindustrier. Under arbetes gång har ett stort antal skorstenar av GAP i förbränningsanläggning med medel- och lågtemperatursförbränning bedömts för att möjliggöra en uppskattning om återstående livstid. GAP som använts i skorstenar långa tidsperioder under växlande miljöer korroderar på olika sätt och i olika omfattning. Även om det har skett en kraftig korrosion i korrosionsbarriären (spärnskiktet) av GAP-konstruktionen så kan den kvarvarande mekaniska styrkan i laminatet ändå var omfattande. I projektet valdes 4 skrubbar och 1 skorsten som varit i drift mellan 4 och 45 år för att undersöka deras kvarstående elastiska modul (Youngs). Några av konstruktionerna som analyserades var:

- En skorsten för rökgaser i massabruk, med prover tagna efter 13, 30, och 45 års användning (Bild 11a och b)
- Rökassskrubber som varit i drift i 4 år
- Rökassskrubber som varit i drift i 40 år med provbitar tagna i olika positioner i skrubbern



11a: Insida av skorsten efter 30 års drift med ett spärnskikt som är fullständigt krackelerat.



11b: Infärgat tvärsnitt av rondellen i 11a. Den krackelerade ytan är uppåt.

Minskningen av den elastiska modulen hos laminaten genomfördes genom att jämföra värdet som erhålls från dragprovning, i enlighet med ISO 527-4, och den teoretiska elastiska modulen. Den teoretiska modulen räknas ut genom klassisk

laminatteori för ett en-dimensionellt fall och baseras på den laminatuppbyggnad som framkommer vid en avbränning av hartset i 4 timmar vid 600 °C. Genom att räkna ut kvoten mellan den uppmätta modulen och den teoretiska fås ett värde på kvarvarande designstyrka (PDS – Percentage of design strength) på laminaten (Figur 12).

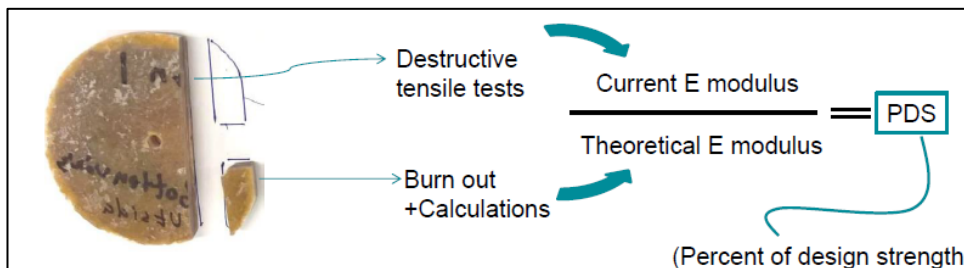


Bild 12. För att beräkna kvarvarande designstyrka (PDS) beräknas kvoten av uppmätt E-modul och den teoretiska baserad på laminatuppbyggnad.

Vid avbränning noterades fiberriktning, vikt och dimensioner för att möjliggöra uträkning av den teoretiska modulen. Man ska dock ha i åtanke att modellen är förenklad och vissa parametrar tas inte hänsyn till:

- Att det inom laminatet kan finnas individuella lager med olika termiska och elastiska egenskaper
- Att alla lager antas ha en maximal dragstyrka i fiberriktningen
- Att ingen hänsyn tas till interaktionen mellan harts och glasfiber
- Att ingen hänsyn tas till plasticiserande effekter från diffunderat vatten eller andra kemikalier

Dragprovning gjordes med en Instron 5566 med en kopplad clip-on extensiometer. För att verifiera metoden analyserades två nya laminatet, ett handupplagt och ett filamentlindat, med känd laminatuppbyggnad och modul.

3.2.1 Kvarvarande designstyrka - resultat

Verifiering med nya oanvända prover gjordes på samma sätt som de laminat som varit i drift och gav en PDS på 0,95 och 0,97 för respektive filament och handupplagt laminat. Värden som kan anses tillräckliga för att använda metoden, även om det så klart finns behov av ordentlig statistik för att framöver säkerhetsställa den.

I Bild 13 visas PDS plottad mot antal år i drift. Det som framför allt är tydligt är att många skorstenslaminat har bibehållit en väldigt stor del av sin mekaniska styrka trots 40 år i drift. Flera av proverna som är tagna efter 40 års tid har en PDS som ligger mellan 0,5 och 0,8. Allra högst PDS har skorstenen som varit i drift i 45 år och som syns i Bild 11a-b, och markerad med svarta kvadratiske datapunkter. En ökning i PDS kan ses mellan 30 och 45, vilket skulle kunna förklaras med att provstavarna tagna vid 30 år har tagits med en viss vinkel mot fiberriktning, och därför inte erhållit maximal styrka. Men beräkningarna visar att även om korrosionslagret är fullständigt krackelerat, och till viss del även styrkelaminatet, så bibehåller laminatet sin mekaniska integritet under en väldigt lång tid. Förutsatt

att driftsvillkoren är milda och stabila visar det på vilken potential GAP har som skorstensmaterial, bara det används under rätt förutsättningar.

Den röda streckade linjen visar förändringen i mekanisk styrka över tiden som kan förväntas på ett GAP-laminat i en skorstens vid stabila milda förhållanden, det baserat på 30 års erfarenheter av inspektion och testning av skorstenar. Den minskning i mekanisk styrka som förväntas de första åren planar sen ut för att vara stabila för väldigt lång tid. En mätpunkt sticker ut med ett PDS på bara 40% efter 28 år. För det provet var spärrskiktet fullständigt krackelerat, och även en del mikrosprickor kunde observeras i tvärsnittet vilket skulle kunna vara anledningen till den låga PDSn.

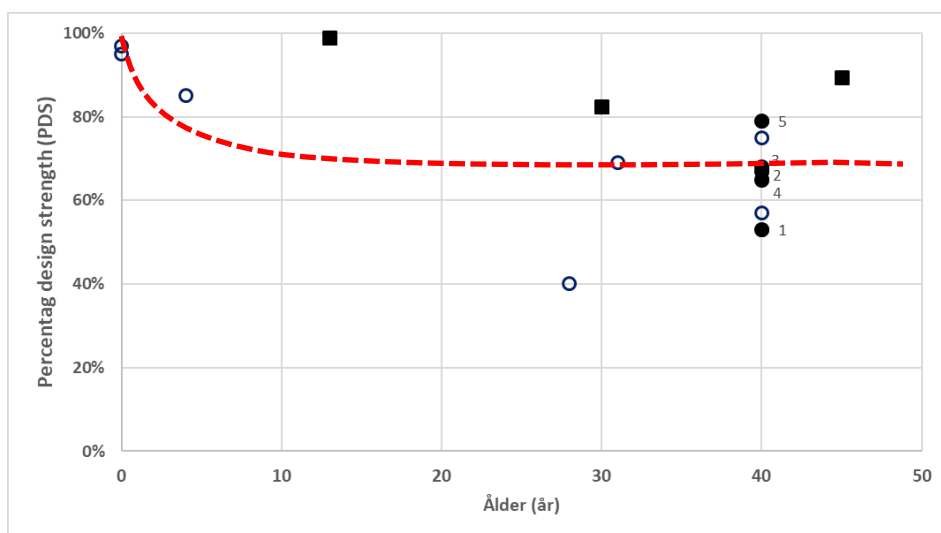


Bild 13. Percentage design strength (PDS) mot tiden för fyra skrubbar och en skorsten som varit i drift upp till 45 år. Den röda linjen är en förväntad linje (baserad på erfarenhet) på den mekaniska styrkan med tiden för ett GAP-laminat.

I Bild 13 syns fem datapunkter tagen från en skrubber efter 40 år i drift (fylld svart cirkel). Siffran bredvid datapunkten är kopplad till positionen i skrubbern, vilket syns i Bild 14. Det kan ses att i den snällast miljön, position 5, är den kvarvarande mekaniska styrkan högst. Värdet för PDSn sjunker sedan för de andra positionerna, även om skillnaden mellan 2, 3 och 4 är väldigt liten. Prov 2 hade kunnat förväntas ligga på samma nivå som prov 1 då de båda är tagna ur quenchen, vilket är den mest korrosiva miljön i reningssteget med heta gaser och mycket vatten.

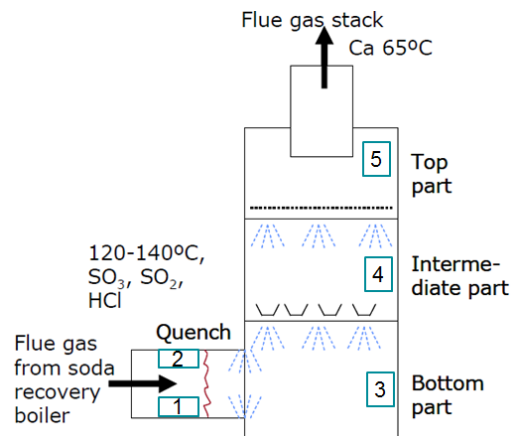


Bild 14. Siffrorna i bilden visar var i skrubbern analyserade provbitar har tagits.

Från utvärderingen av driftsatta material är det tydligt GAP-konstruktioner kan bibehålla sin mekaniska styrka under mycket lång tid, både i miljöer med så pass korrosiv miljö som i skrubbar men också i skorstenar när de körs under stabila förhållanden. I de områden som inte utsätts för höga temperaturer är det ovanligt med delamineringar, utan oftast ser man andra typer av skador, så som blåsor och erosion vilket relaterar till den väldigt våta miljö som skrubbar utgör.

4 Testbädd för simulering av bypass-operation

Projekt syftade till att konstruera en testanläggning för att möjliggöra en accelererad provokation av delamineringar i GAP. Testanläggning ska kunna drivas under villkor som är snarlika de som kan uppstå i en bypass operation i avseende på temperatur, luftfuktighet och lufthastighet. Provbitarna ska även vara industriell framställda med en laminatuppbyggnad som överensstämmer med det som används i industriella rökgaskanaler och skorstenar. För att på det sätt möjliggöra en studie av industriellt producerade laminatkonstruktioner i en testmiljö som i antal avseende påminner om en riktigt anläggning. Parametrarna för testbädden sattes till maxtemperaturer på 200 °C, uppvärmningshastighet från 70 °C till 200 °C på 30 sekunder, en vindhastighet på cirka 8 m/s och möjligheten att fuktmätta luften vid 70 °C. Det för att i så stor utsträckning som möjligt simulera en bypass-operation. Inga kemikalier används i testbädden.

Maxtemperaturen sattes till 200 °C eftersom att det är en bra bit över det HDT som sätts för de mest använda novolackbaserad hartsen (exempelvis Derakane 470HT) och cirka 40 ° högre än de designvärde man sätter på en konstruktion med exempelvis Derakane 470HT enligt EN 13121-3. 30 sekunder för en växling i temperatur bedömdes ambitiöst, men samtidigt i den tidsskala som en bypassoperation sker. Vindhastigheten sattes till 8 m/s då det beräknades som tillräckligt för att uppnå ett turbulent flöde och därmed bättre värmeöverföring från luften till laminatet. I en skorsten ligger lufthastigheten typiskt runt 8 – 25 m/s. Fukthalten önskades vara hög för att möjliggöra diffusion av vatten in i provbitarna.

4.1 BERÄKNING AV DIMENSIONER PÅ PROVCYLINDRAR

För att identifiera möjligheten att skala ner ett laminat konstruerat för en riktig skorsten till ett som är hanterbart i labbet, men med bibehållna spänningar, gjordes en initial modellering. Modelleringen baserades på en laminatkonstruktion från Nordpipe Composite Engineering Oy (NCE) med en diameter på 1,8 meter och en vägg bestående av 3,5 mm korrosionsskit och 6,5 mm styrkelaminat.

I den förenklade termomekaniska analysen gjordes först en uppskattning av materialegenskaper för laminatet i rörväggen. Baserat på vilka glasarmeringar som väggen består av, d.v.s. CSM med 35% viktfraktion fiber för spärrskiktet och en glasväv med 65% viktfraktion fiber för styrkelaminatet (där 24% av fibrerna är i axiell riktning och 76% av fibrerna i ringled), användes mikromekaniska ekvationer för att räkna ut (uppskatta) egenskaperna. Ingående data i finita element-modellen (FE) för de två materialen var styvheter, tvärkontraktionstal och termisk konduktivitet i de tre materialriktningarna, längdutvidgningskoefficienter, densitet och specifik värmekapacitet. Beräkningen av spänningarna i rörväggen p.g.a. en pålagd termisk last gjordes i FE-programvaran Ansys. Axisymmetriska Plane77 och Solid82 element med storleken 0,1 mm användes för den termiska respektive mekaniska analysen. Konvektionsrandvillkor 50 W/m²K och 1 W/m²K antogs för den inre och yttre väggen. Referenstemperaturen sattes till 20 °C och vid tiden t=0 applicerades en konstant temperaturlast invändigt i röret på 180 °C.

I Bild 15a ses den simulerade temperaturutvecklingen på rörets insida (röd streckad linje) samt lagret mellan spärr- och styrkelaminatet (svart heldragen linje) som en funktion av tiden när 180 °C har satts som randvillkor. Som kan ses i Bild 15a uppstår snabbt men en stor temperaturskillnad mellan de olika nivåerna, och efter 10 s är skillnaden drygt 100 °. Gradienten genom materialet minskar sedan successivt med tiden. I Bild 15b är ringspänningen genom laminatväggen plottad som funktion av position av i rörväggen. De svarta (500 mm) och röda (1800 mm) linjerna är den utvecklade ringspänningen efter 10 s som en effekt av temperaturökningen. Den röda linjen syns dock inte då den ligger under den svarta, vilket innebär att det inte är någon skillnad i ringspänning mellan de olika diametrarna efter 10 s. Från simuleringen kan det ses att stora kompressionsspänningar uppstår i rörets insida medan det skapas små dragspänningar i laminatväggens utsida. Efter 60 s har dragspänningarna på utsidan ökat och även kompressionsspänningarna har fått en jämnare fördelning i spärrskiktet. Genom gränssnittet mellan spärr- och styrkelaminatet uppstår en drastisk förändring i ringspänningen som en effekt av förändrad materialkomposition. Förr 60 s är tre diametrar plottade, 1800 mm (streckad grön), 500 mm (heldragen grön) samt 300 mm (blå heldragen). Även i detta fall så är den utvecklade ringspänningen till stor del överlappande för de olika diametrarna. Simuleringarna visade dock att efter 60 s så började de mindre diametern avvika från ringspänningen i innersidan jämfört med spänningarna för 1800 mm (röd ruta i 15b). Även om avvikelserna endast var ett fåtal procent för d=300 mm så bedömdes det som att provbitarna som körs i testbädden inte borde vara mindre än 400 mm för avvika från ringspänningarna i en riktig konstruktion.

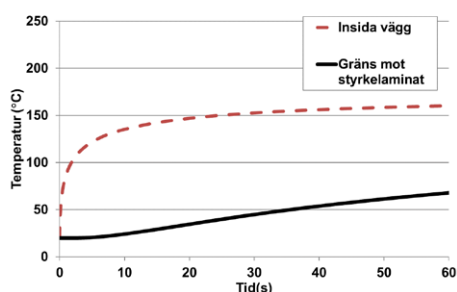


Bild 15a. Det simulerade förloppet av uppvärmningen av laminatväggen där en temperaturlast på 180 °C applicerades vid t=0. Den röda streckade linjen visar temperaturen på laminatets insida och den svarta linjen visar temperaturutvecklingen mellan spärr- och styrkelaminatet som en funktion av tiden.

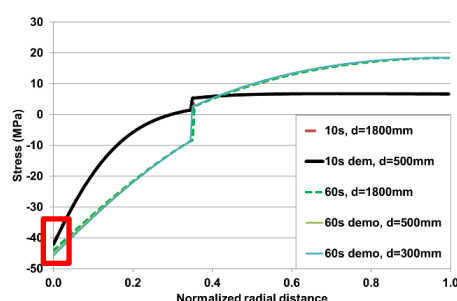


Bild 15b. Ringspänningen som funktion av position i laminatväggen visad efter 10 s (röd och svart linje) och 180 s för cylindrar med en diameter på 300 (blå), 500 (grön heldragen) och 1800 mm (grön streckad). Där 1800 mm är diametern använd för en riktig skorsten.

4.2 KOMPONENTER TILL TESTBÄDDEN

På grund av provbitarnas stora dimension (diameter på 400 mm) behövde tillhörande rörsystem ha samma dimensioner för att möjliggöra en hög lufthastighet. Det i sin tur medförde vissa komplikationer, bland annat blev bygget väldigt skrymmande, men framför allt innebar det att det blev mycket material som behövde värmas upp och kylas ner vid varje cykling. Det gav en tröghet till

systemet. Som rörmaterial valdes ventilationsrör i rostfritt stål från Lindab (Bild 16). För att kunna kyla anläggningen sattes tre stycken spjäll in (Bild 19), där ett större spjäll blockerar huvudkanalen medans två mindre spjäll öppnar för utblåsning av varmluft och insugning av kall luft. Det vill säga, systemet går från att vara cirkulerande till att vara linjärt vid nedkylning.

En elektrisk kanalvärmare från VEAB med en effekt på 40 kW, maximal temperatur på 400 °C och rostfritt hölje valdes för uppvärmning (17b). På grund av den stora dimensionen på rörsystemet behövdes det en hög effekt på det elektriska aggregatet för att överkomma värmeförlusterna till själva anläggningen, vilket motsvarade cirka 130 kg stål att värma upp. Det elektriska aggregatet bedömdes som det smidigast alternativet för att bygga anläggningen, dock med en begränsning i att det tar en viss tid att komma upp i full effekt på värmeelementen och därmed möjligheten till en snabb uppvärmning. 40 kW beräknades, med avseende på systemets area och temperaturskillnad mellan luften och systemet, som tillräckligt för att övervinna värmeöverföringen mellan luft och stålrören.

För att möjliggöra en hög lufthastighet valdes en varmförzinkad radialfläkt (Bild 17a) av Sodeca ämnade för drift under kemiskt aggressiva och marina miljöer. Ett extra kylsteg tillsattes för att kunna köra vid 200 °C. Tryckuppbyggnaden på 500 Pa från fläkten beräknades tillräcklig för att övervinna tryckfallen i konstruktionen.

Kallt vatten sprutas in med ett flöde av 30 ml per minut genom en tryckluftsdyssa monterad i kröken nedanför den vertikalt stående GAP-pipan.



Bild 16. Testbädden under uppbyggnad. Ventilationsrör i rostfritt stål användes för att bygga kretsen.

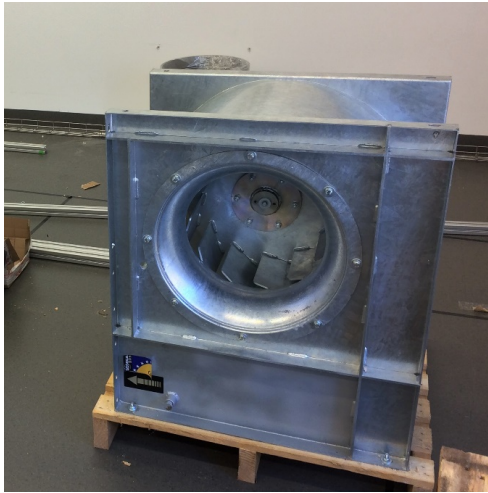


Bild 17a. Varmförzinkad radialfläkt från Sodeca.



Bild 17b. Elektrisk kanalvärmare på 40 kW från VEAB.

För att minska risken för brännskador och värmeförluster isoleras hela anläggningen i 10 cm tjock stenull från Rockwool. Testbädden har möjligheten att köra två provbitar parallellt, en vertikalt stående som är 918 mm och en horisontellt liggande som är 1528 mm lång. Men det finns möjlighet att variera provbitskonstellationen, dels finns det möjlighet att förlänga båda bitarna cirka 100 mm, men det finns även möjlighet att koppla ihop flera kortare provbitar för att kunna testa på fler provbitar samtidigt. Utrymmet för provcylindrarna gjordes så långa som möjligt.



Bild 18. Anläggning med isolering samt monterade provcylindrar i GAP. Pilarna visar positioner för termoelement.



Bild 19. Spjäll för att ge möjlighet till cyklisk temperatur

Styrningen av systemet är manuellt för att reglera temperatur, vatteninsprutning och om luften ska cirkulera eller blåsas ut. På grund av tidsbrist blev uppställningen konstruerad på detta vis, vilket försvårar möjligheten för att maximera antal cyklar. En uppgradering kan komma att göras vid framtida projekt.



Bild 20. Styrningen av testbädden.

4.2.1 Provcylindrar

Fyra stycken provcylindrar tillverkades av NCE, en stor leverantör av GAP-konstruktioner till bland annat processindustrin. Piporna hade innerdiameter på 400 mm och en väggjocklek på 9 mm, där spärrskiktet utgör 2,5 mm och styrklaminatet 6,5 mm. Hela laminatet är uppbyggt av Derakane 470HT, ett novolackbaserat harts ämnat för höga temperaturer med en (enligt datablad rapporterad T_g) på 195 °C uppmät med DSC enligt ISO 11359-2. T_g uppmätt med TMA (thermo mechanical analysis) ligger 10-20 grader under än vad som mäts upp med DSC. För att uppnå ett så högt T_g som databladet specificerar krävs att härdsystemet är optimerat och att härdning görs på korrekt sätt. Oftast brukar dock inte det vara fallet. Derakane 470HT bör enligt tekniskt datablad efterhärdas 24 h i rumstemperatur följt av 2 h vid 120 °C.

Spärrlaminatet är uppbyggt en kombination av ytmatta och huggen matta (Advantex) med ett glasinnehåll under 30 % medans styrkelaminatet är uppbyggt av fiberlindat ECR-glas i axiell- och ringriktning. Mellan de två olika skikten har en mellanhärdning gjorts. Två av bitarna var efterhärdade (V2, H2) och två av bitarna var inte efterhärdade (V1, H1).



Bild 21. De fyra levererade provcylindrarna.

4.3 TEST AV ANLÄGGNINGEN

Fläkten till testbädden styrs med en frekvensomvandlare och dess hastighet kan regleras mellan 25 – 50 Hz. Lufthastigheten i konstruktionen varierar med avseende på position i anläggningen, om det är innan eller efter en krök, på innerkanten eller ytterkanten av en krök eller på en rakare sträcka. Lufthastigheten mättes strax innan den vertikala pipan, strax efter en krök, med en anemometer (Testo 405i Thermal Anemometer) tvärs över diametern (Bild 22a). Lufthastigheten som funktion av avstånd till innerväggen (där röda pilen är i Bild 22a) för olika frekvenser på fläkten. För 40 och 50 Hz kan ses en stark påverkan på

hastighetsfältet som en effekt av positionen efter kröken, med en markant förändring i lufthastighet mellan 20 och 30 cm in i röret. Vid 30 Hz uppstår inte en lika tydlig hastighetsgradient. Mätpunkten är tagen på den plats i anläggningen där mest kurvatur är inbyggt, men om det är den plats i anläggningen där lufthastigheten är lägst kan inte tas för givet. Vid 30 Hz är lufthastigheten mer jämn över kanalen med värden mellan 3 – 6 m/s.

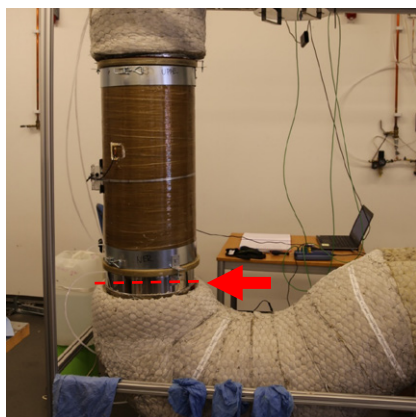


Bild 22a. Röda pilen visar var anemometer stoppades in för att mäta lufthastigheten.

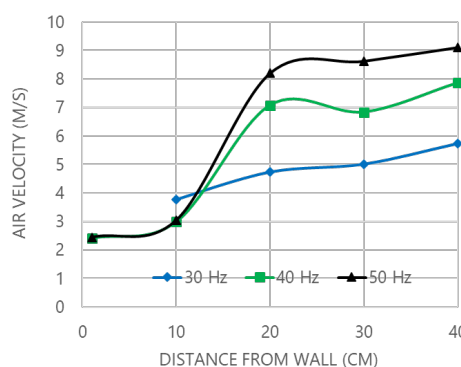


Bild 22b. Lufthastighet in i testbädden som en funktion av avstånd från innerväggen för tre olika inställningar på fläkten.

Luftfuktigheten mättes med en The HOBO MX2300 data logger vid 60 °C och konstant insprutning av cirka 30 ml vattendimma per minut. Trots den konstanta insprutningen kom inte anläggningen upp i mättad fukthalt utan nådde endast till cirka 60 % RH (Bild 23a). Vid insprutning där 1 minuts insprutning följdes av 1 min paus steg inte den relativa luftfuktigheten till mer än 50 % (Bild 23b).

Med tanke på att anläggningen inte var tät kan det vara så att metoden inte var tillräckligt effektiv för att hålla en jämvikt med hög luftfuktighet inne i testbädden. Med tanke på att vattendimman skapades med tryckluft behövdes lika mycket luft även tryckas ut ur anläggningen, något som gjorde tillvägagångssättet ineffektivt.

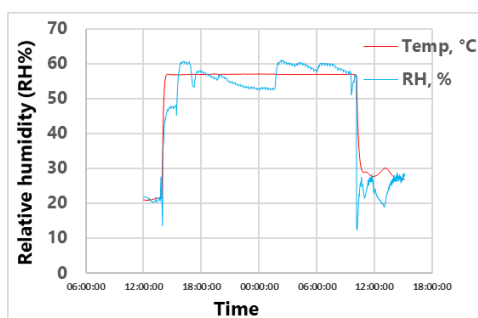


Bild 23a. Luftfuktigheten i testbädden vid konstant insprutning vid 60 °C.

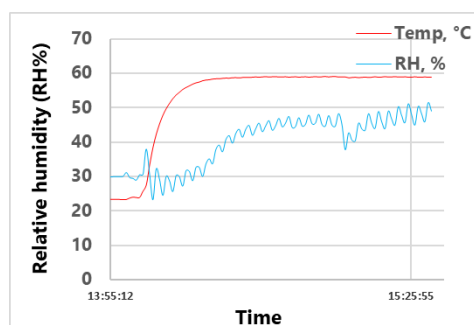


Bild 23b. Luftfuktigheten vid 60 °C i testbädden vid 60 s insprutning och 60 s paus.

I Bild 24 ses uppvärmning och nedkylning av anläggningen mellan 60 °C och 180 °C vid olika frekvensinställningar, det vill säga lufthastighet i anläggningen, för 5 olika mätpunkter. Mätpunkterna är indikerade i Bild 18 och är ovanför vertikala pipan (grön), före horisontella pipan (röd), efter kallluftsintaget (blå), utanför röret men innanför stenullsisoleringen (svart) samt på yttersidan av den första pipan (lila). Det termoelement som styr kanalvärmaren och som sitter precis efter

kanalvärmaren är inte loggad i diagrammet. Som kan ses i Bild 24 variera temperaturen beroende på position i anläggningen, med en fördröjning ju längre ifrån kanalvärmaren som positionen är. Det som blir tydligt är att ju högre lufthastigheten är desto mindre skillnader är det mellan olika positioner i systemet. Det termoelement som loggar kanalvärmaren når måltemperaturen betydligt snabbare än de efterföljande punkterna. Att det är en fördröjning i uppvärmningen senare i anläggningen bör hållas i beaktning vid utvärdering av de olika piporna.

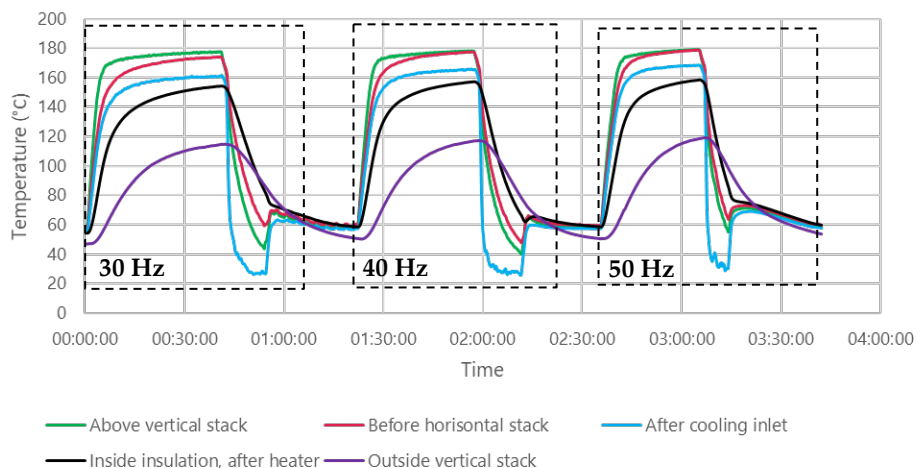


Bild 24. Uppvärmning och nedkylning av testbädden en som effekt av fläkthastighets.

Från Bild 24 syns även att det tar mellan 30 och 45 minuter innan ytttemperaturen på GAP-provbiten har hamnat i någorlunda jämvikt, men där det går snabbare vid högre lufthastighet. Inte heller det rostfria stålet innanför stenullen (svart linje) når måltemperaturen, vilket förklarar lägre temperaturer längre bak i systemet på grund av kylande rörväggar.

För nedkylningen kan samma trend ses som en effekt av lufthastigheten men där mätpunkten efter kylinloppet snabbast kylls av. Beroende på lufthastighet tar en cykel cirka en timme, baserat på en stabil temperatur på utsidan av vertikala pipan. Den horisontella pipan har inte loggats, men där tar det rimligtvis längre tid för att uppnå jämvikt.

Uppvärmningen från 60 – 180 °C tar ungefär 3:30 min mätt med termoelement efter kanalvärmaren. Det termoelementet är inte loggat, utan det som ses på styrsåpet. När temperaturen är inom 10 grader från måltemperaturen planar uppvärmningshastigheten ut för att undvika överslag. De sista graderna för att nå den satta måltemperaturen tar således några minuter till. Men att nå upp till 90% av den satta måltemperaturen på 180 °C går på cirka 3:30 minuter. Att nå upp till 200 °C tar aningen längre tid.

4.4 METODER FÖR UTVÄRDERING

En utmaning med projektet var hur provbitarna i testbädden skulle utvärderas. För att följa härdningsprocessen i piporna gjorde ett rondellhål i en av piporna. Hålet lagades och rondellen som sågats ut installerades i öppningen för provkupper

och från den provbiten kunde T_g för laminatet följas. För att detektera delamineringar och andra materialförändringar gjordes visuella observationer.

Tack vare ett samarbete med ett medlemsföretag i Intresseföreningen för korrosion installerades även nyutvecklade sensorer baserade på lambvågor. En piezokristall kopplad till sensorer limmas fast i laminatet och följer materialförändringar genom att mäta hur ekot från lambvågorna beter sig. På det sättet kan förändringar i materialet följas i realtid över internet. För mer information se Bilaga B.

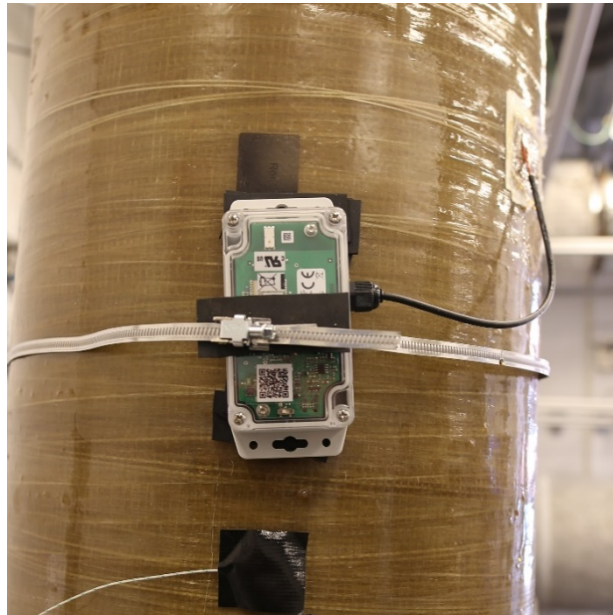


Bild 25. Huvudeheten för lambvågssensorn som kommunicerade med en gateway samt den monterade piezokristallen.

För att bestämma glastemperaturövergången användes DSC (differential scanning calimetry) DSC 1 Mettler Toledo där proverna rampades upp till 250 °C med 10 K/min under kvävgas.

5 Experiment på provkuponger

För att öka på förståelsen hur industritillverkade laminat reagerar vid olika vatten- och temperaturexponeringar gjordes ett antal experiment på provkuponger med storleken 10x10 cm². Provkupongerna var utsågade från en större laminatbit som sågats ut ur en skorstenspipa innan leverans från NCE. Dessa provbitar var uppbyggda på samma sätt och samma harts som provbitarna till testbädden men var tjockare. De hade ett spärrskikt på 5 mm och ett styrkelaminat på 8 mm, och mellan de applicerats gjordes en mellanhärdning. Provet hade inte efterhärdats. Vid tillverkning av skorstenar och rökgaskanaler finns sällan, på grund av storleken, möjlighet att efterhärda konstruktionerna, utan det görs medans de är i drift.

En serie av de utsågade provbitarna exponerades i laboratorieugn vid 190, 200, 210 och 220 °C. En serie exponerade vid 170, 180, 190, 200, 210 °C, samt i testbädden, efter att ha varit exponerade i avjonat vatten vid antingen 70 °C eller 95 °C (Tabell 1). Provbitarna var inte kantförslutna.

6 Resultat

6.1 PROVKUPONGER

6.1.1 Temperaturexponering

I Bild 26a-c ses insida mot spärrskiktet, tvärsnittet och utsidan av en 10x10 cm² stor provkupong innan exponering. Laminatet uppvisar ett transparent och brunt spärrskikt med jämn färg på både insidan och utsidan. Inga luftinneslutningar eller tecken på dålig vätning är synligt i Bild 26a-c. Bild 26b syns spärrskiktet och styrkelaminatet i tvärsnitt, där spärrskiktet består av en hög andel harts kombinerat med CSM-mattor och ytväv. I styrkelaminatet syns rovingväven.



Bild 26a. Insidan (spärrskiktet) av provbiten innan exponering.



Bild 26b. Tvärsnitt av oexponerad provbit, där det bruna skiktet är spärrskiktet och det ljusa skiktet är styrkelaminatet.



Bild 26c. Utsidan av den oexponerade provbiten.

I Bild 27a och b ses en provkupong som exponerats i ugn vid 190 °C i 3 h. Bild 27a visar spärrskiktet precis vid uttagning ur ugnen. Spärrskiktet har blivit mer gulaktigt och mindre transparent och fibrerna har vitnat på grunda av upphettning. I samband med att provet svalnar i rumstemperatur (21 °C) framträder en permanent äggformad färgförändring. Förändring kan förväntas ha initierat från en central punkt i "ägget" och propagerat mot kanterna. I Bild 27c ses den kant som färgförändringen har nått. I bilden ses en brunfärgad spricka mitt i spärrskiktet, vilket tyder på att äggformationen är en delaminering initierad i anknytning till en CSM-matta i spärrskiktet. I Bild 27d är "ägget" delat i linjen med den streckade linjen i Bild 27b och studerat med ljusoptiskt mikroskop. Mikroskopibilden är tagen efter 96 h i 190 °C, vilket är en väldigt lång tid i hög temperatur för Derakane 470HT, men mikroskoperingen visar tydligt den delaminering som uppstått i samband med "äggformationen". Sprickan har under de fortsatta 93 h efter att bild 27c togs fortsatt att blivit mer markerad genom oxidering av harts och glasfibrer. [7]



Bild 27a. Efter exponering vid 190 °C i 3 h innan provet svalnat.

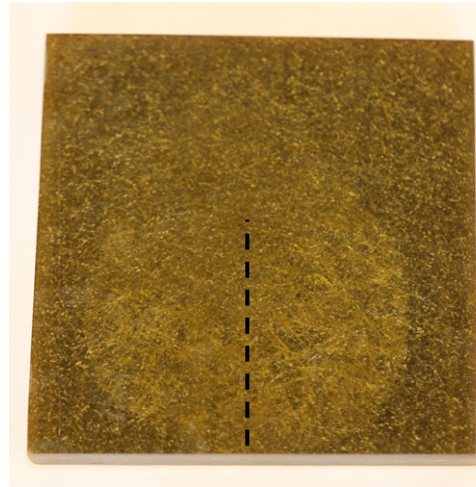


Bild 27b. Efter exponering vid 190 °C i 3 h när provet svalna framträder en delaminering.



Bild 27c. Kantfoto av spärrskiktet efter exponering vid 190 °C i 3 h. Foto visar den kant som delamineringen propagerat mot.

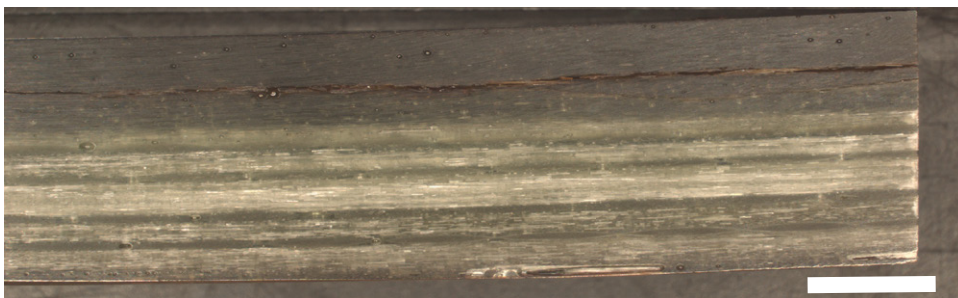


Bild 27d. Tvärsnitt av den streckade linjen i Bild 27b. Delamineringen syns tydligt i spärrskiktet, på ett djup av 2,7 mm.

För provkuponen som exponerats vid 200 °C kunde samma beteende som för 190 °C observeras. När provbiten plockades ut efter 3 h var spärrskiktet mindre transparent med vitnade glasfibermattor och mer gulaktigt. Efter någon minut i rumstemperatur (21 °C) framträder en cirkulär delaminering med centrum i mitten av provkuponen. I samband med att provkuponen svalnar blir ytväven mer transparent och man kan se fiberlindningen i styrkelaminatet genom spärrskiktet.

Även om det framstår som att delamineringen sker i samband med avkylningen, går det inte att utesluta att delamineringen uppstått i samband med upphettning och dolts av en mindre transparent ytväv. Men om det uppstod i samband med avsvälningen kan det förväntas bero på skillnader i värmekontraktion mellan glas och harts vid nedkylningen.

Förutom delamineringen kunde ett flertal sprickor observeras i spärrskiktets tvärsnitt efter 3 h (röda pilar i Bild 28c).



Bild 28a: Spärrskiktet efter exponering i 3 h vid 200 °C direkt efter uttagen ur ugn.

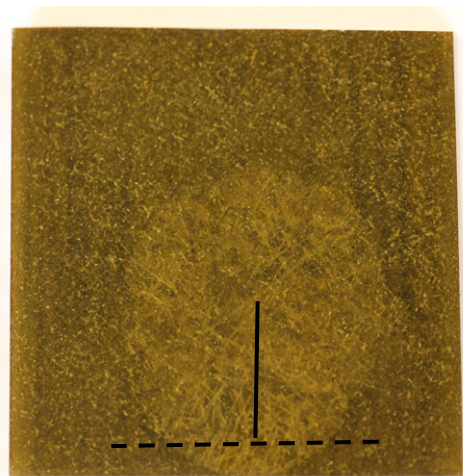


Bild 28b: Spärrskiktet efter exponering i 3 h vid 200 °C direkt efter några minuter i rumstemperatur.

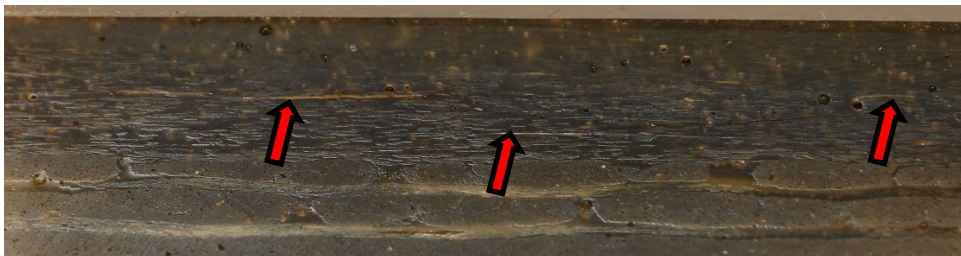


Bild 28c: Tvärsnitt av spärrskiktet efter exponering i 3 h vid 200 °C där röda pilar indikerar sprickor.

I bild 29a ses en mikroskopibild av tvärsnittet av den streckade linjen i Bild 28b, tagen efter 96 timmars exponering i ugn vid 200 °C. Den bruna oxideringen som kan ses (indikerad med vit pil) sammanfaller precis med kanterna på den delaminering som ses i bild 28b. Delamineringen ligger på cirka 2 mm djup. I bild 29b ses tvärsnittet av den heldragna linjen i 28b, analyserad efter 96 timmars exponering. Här kan man se hur den brunfärgade oxideringen sker långt in i det delaminerade skiktet när luft tillåts penetrerar in i strukturen.



Bild 29a: Mikroskopibild längs tvärsnittet av den streckade linjen i bild 28b efter 96 h vid 200 °C. Den bruna sprickan sammanfaller precis med gränserna på den delamineringen som sedd från ovan. Skalstrecket i bilden är 5 mm.

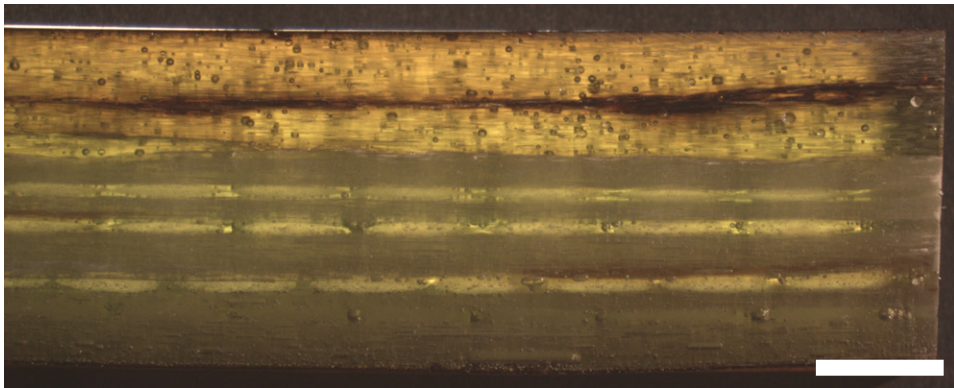


Bild 29b. Mikroskopibild längs tvärsnittet av den heldragna linjen i bild 28b efter 96 h vid 200 °C. Det syns hur delamineringen har följts av oxidering i samband med delamineringen. Vita skalstrecket är 5 mm.

Vid 210 °C observerades ingen äggformad delamineringen likt de som observerats vid 190 °C och 200 °C. Provkupongen blir snabbt brunfärgad (Bild 30a), likt en allmänkorrosion, där ytan oxiderar för att ge missfärgningen. Däremot upptäckte ett stort antal sprickor i provkupongens kanter som penetrerade laminatet. Sprickorna är störst i samband med CSM-mattor i spärrskiktet, men penetrering av luft har till synes skett även i fiberbuntarna i styrkelaminatet vilket syns i Bild 30b där en kant har polerats upp. Mikroskopibilden är tagen efter 48 timmars exponering.

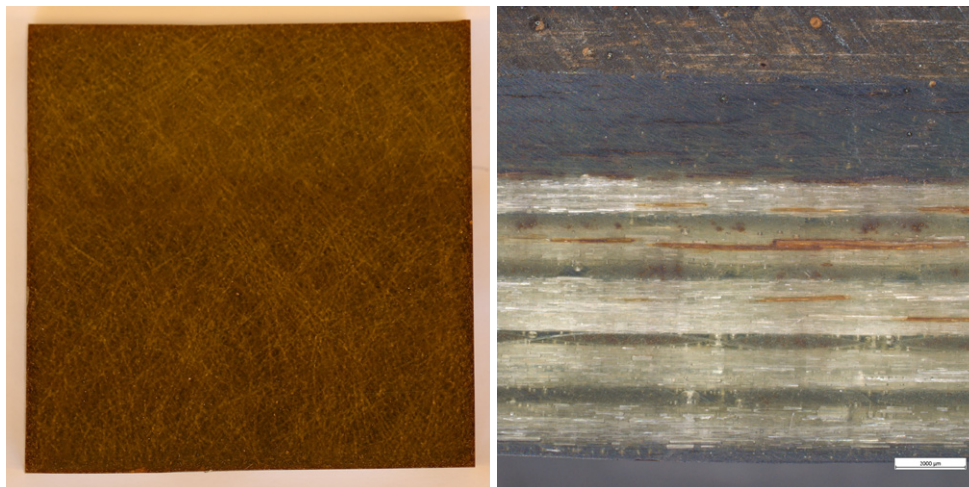


Bild 30a: Brun missfärgning efter 2,5 h vid 210 °C.

Bild 30b: Polerad kant av provkuponen (d.v.s. cirka 1 mm djup) observerad i ljusoptiskt mikroskop efter 48 h exponering.

Vid 220 °C syns efter 4 h både ett flertal delamineringar i spärrskiktet samt en kraftig brun missfärgning (Bild 31a). Redan efter 4 h syns ett stort antal sprickor i kanten av spärrskiktet. Det är tydligt att 220 °C är en drifttemperatur som inte är lämpligt för laminatet. I Bild 31b ses en av kanterna polerad och analyserad i ljusoptiskt mikroskop. Sprickor är synligt i hela spärrskiktet och penetration av luft med efterföljande brunfärgning av fiberbuntarna i styrkelaminatet är tydligt. Det kan förväntas att penetreringen av luft och oxidering av gränssnittet mellan fibrer och harts leder till en sämre hållfasthet i långa loppet.

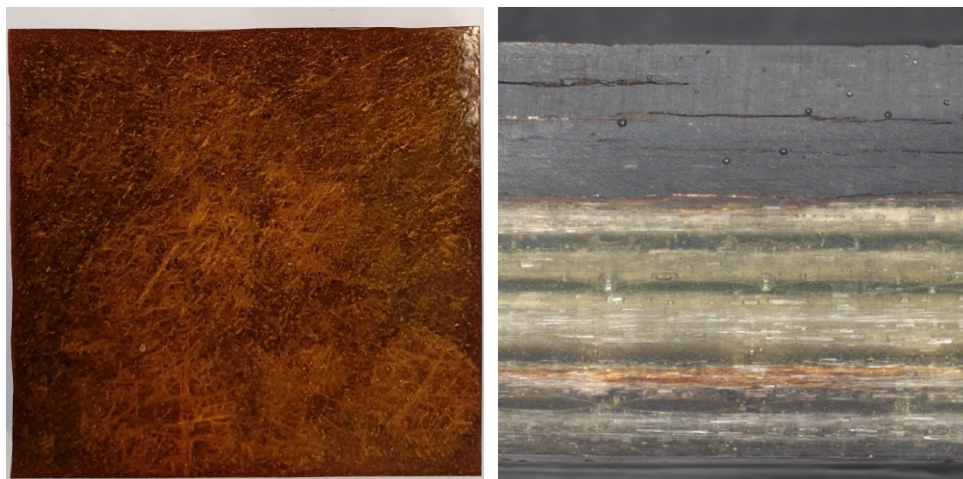


Bild 31a: Spärrskiktet efter 4 h exponering vid 220 °C uppvisar både delamineringar och brunfärgning på grund av oxidering.

Bild 31b: Polerad kant av provbit exponerad i 220 °C i 72 h. Sprickor är synligt i hela spärrskiktet och även djupt liggande oxidering i styrkelaminatet.

6.1.2 Vattenexponering med efterföljande temperaturexponering

Ett antal provkupper exponerades i destillerat vatten i 70 °C och 95 °C mellan 21 - 57 dygn. I Tabell 1 ses de olika parametrarna för provkupperna.

Tabell 1. Parametrar för de provkupper som exponerats i destillerat vatten

Provkupong	Temp vattenexponering (°C)	för Tid vattenexponering (dygn)	för Viktökning vid upptag (%)	Exponerings- temperatur (°C)
95-1	95	21	0,86	200
95-2	95	35	1,20	190
95-3	95	35	1,19	200
95-4	95	35	1,18	210
70-1	70	21	0,54	200
70-2	70	57	0,85	170

Under den tiden ökad provkupperna i vikt mellan 0,5 - 1,2 % som en effekt av vattenabsorption (Bilaga C för diagram på absorption). En effekt av vattenabsorption var minskade transparensen av spärrskiktet och en tydlig fibervitning i spärrskiktet (Bild 32a-c). En generell färgförändring syns också.

Efter vattenexponering sattes fyra provkupperna in i en laboratorieugn för exponering mot höga temperaturer och två sattes in i testbädden.



Bild 32a. Spärrskiktet på provkupong innan exponering i vatten.



Bild 32b: Spärrskiktet på provkupong efter exponering i 95 °C destillerat vatten i 35 dygn.



Bild 32c: Baksidan på provkupong efter exponering i 95 °C destillerat vatten 35 i dygn vatten.

För provkupong 70-1 som exponerats vid 70 °C syns störst påverkan av vattnet i kanterna av provkuppern, med en tydlig fibervitning. En viss färgförändring har skett men spärrskiktet är fortfarande så pass transparent att styrkelaminatet syns igenom (Bild 33a). Efter 1 h exponering vid 170 °C är provet mindre transparent och med mer fibervitning. Utöver det syns en svag delaminering i mitten av provkuppern (markerad i Bild 33b). Efter 4 timmars exponering kunde inga fortsatta förändringar ses, utan den delaminering som uppstod framkom vid första temperaturchocken. När tvärsnittet av delamineringen observerades i ljusoptiskt mikroskop var det framför allt delamineringen som var synlig (Bild 33c), men två mindre sprickor kunde också ses i spärrskiktet.



Bild 33a: Spärrskiktet på provkupon efter exponering i 70 °C destillerat vatten i 57 dygn.



Bild 33b: Spärrskiktet efter 1 timmes exponering vid 170 °C.



Bild 33c: Mikroskopibild av tvärsnittet av delamineringen som syns i spärrskiktet.

I Bild 34a och 34b ses en av provkupongerna efter att ha exponerats vid 190 °C i 1 respektive 4 h. Som kan ses i fotot så sker en kraftig delaminering i laminatet redan efter en timme. Delamineringarna sker både väldigt nära ytan och längre ner i spärrskiktet och tillsynes inga nya delamineringar har bildats efter ytterligare 3 h vid 190 °C. Efter den första timmen sker bara en generell ökad missfärgning av hela provkupongen. Från sidan (Bild 34c) syns att de ytliga delamineringarna leder till en uppbuckling av ytan.



Bild 34a: En kraftig delaminering syns på den vattenexponerade provkupongen efter bara en timmes exponering 190 °C.



Bild 34b: Inga större skillnader syns efter 4 h, utan tydligast syns en mer generell ökad brunfärgning av provkupongen.

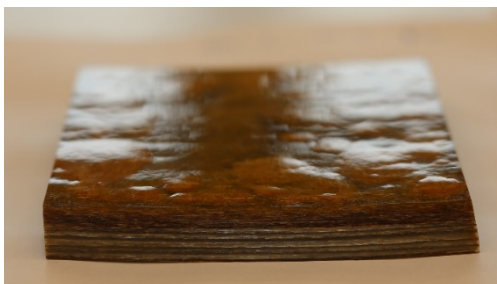


Bild 34c: De ytliga delaminering som utvecklats efter 1 timme vid 190 °C ger en bucklig yta av spärrskiktet.

Ljusoptiskt mikroskopi visar att de ytliga delamineringar sitter mindre än en millimeter ner i spärrskiktet, men ett stort antal sprickor syns även i resterande spärrskikt (Bild 35a och b). Det är tydligt att absorptionen av vatten har en stark påverkan på hur laminatet reagerar på högre temperaturer. På ett flertal ställen syns fria glasfibrer.

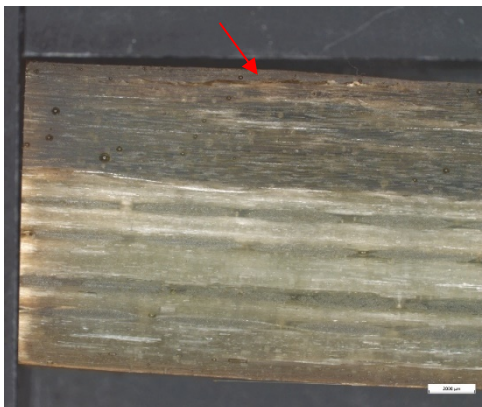


Bild 35a: Ytliga delaminering (röd pil) efter 4 h vid 190 °C för vattenexponerad provkupong.

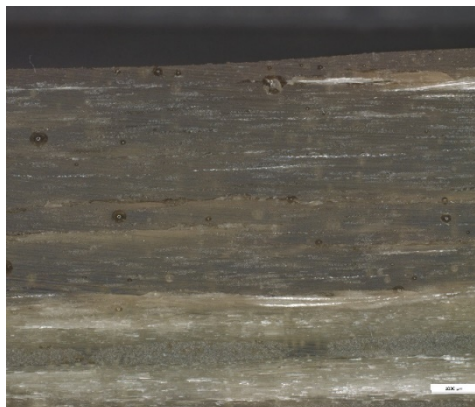


Bild 35b: Delaminering djupare i spärrskiktet efter 4h vid 190 °C för vattenexponerad provkupong.

Vid exponering vid 200 °C beter sig provbiten på samma sätt som vid 190 °C, med bildande av stort antal delamineringar både grundare och djupare i spärrskiktet efter den första timmen i hög temperatur (Bild 36a och b). De ytliga delamineringarna ser ut att var fler men mindre. Huruvida detta är ett generellt beteende går inte att avgöra på en provkupong. Man kan även se att den högre temperaturen gör att missfärgningen av de utbuktningarna som sker på grund av ytliga delamineringar missfärgas snabbare och blir brunare i förhållande till omgivande harts. Delamineringar syns även tydligt även på baksidan, dessa ligger mellan styrkelaminatet och det skyddande hartslagret på utsidan.

I bild 36c, tagen med ljusoptiskt mikroskop efter 4 timmars exponering, ses spärrskiktet i tvärsnitt. Här är det tydligt att det finns delamineringar genom hela spärrskiktet och även mellan spärrskiktet och styrkelaminatet. Spärrskiktet verkar vara känsligare för den högre temperaturen än styrkelaminatet där sprickbildningar inte är synligt på alls samma sätt.



Bild 36a. En kraftig delaminering syns i spärrskiktet på den vattenexponerade provkuponen efter en timmes exponering 200 °C.



Bild 36a. Baksidan av den vattenexponerade provkuponen uppvisar också en kraftig delaminering efter en timmes exponering vid 200 °C.

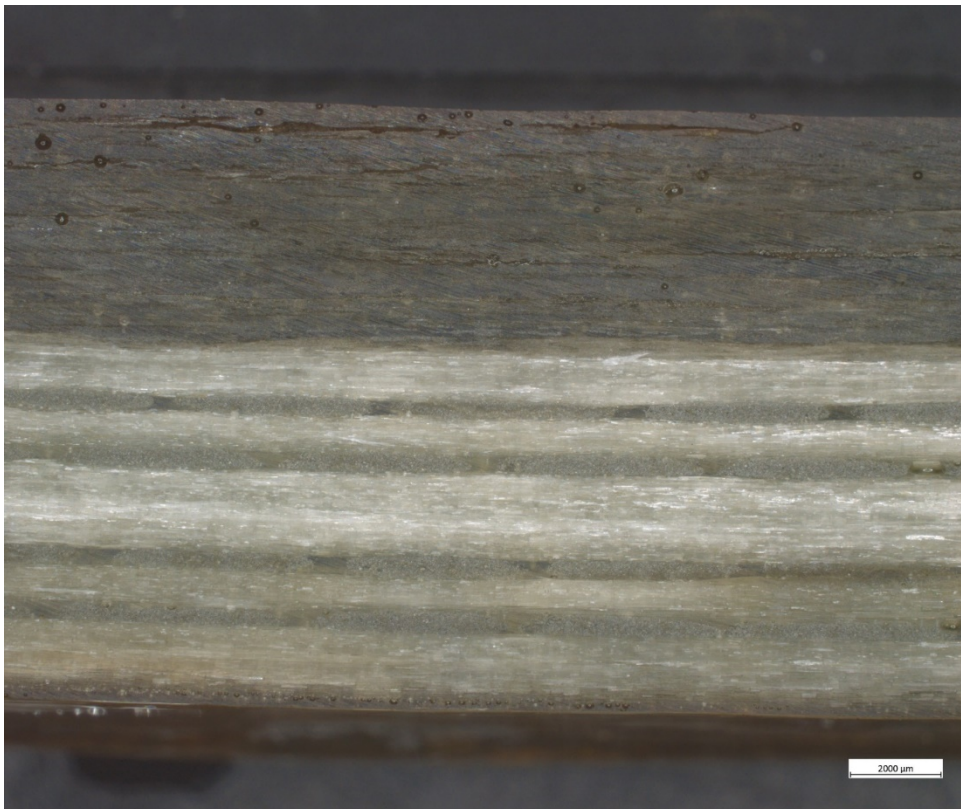


Bild 36a. Ljusoptiskt mikroskopibild av tvärsnitt efter 4 h exponering vid 200 °C. Sprickor syns i hela spärrskiktet samt i det mellanhärdade skiktet mellan spärr- och styrkelaminat.

Exponering vid 210 °C följer samma mönster som tidigare exponeringar, med skapande av ett stort antal delamineringar både ytligt och djupt i spärrskiktet efter enbart en timme (Bild 37a). Precis som för exponeringen vid 200 °C uppvisar provkuponen ett större antal men mindre ytliga delamineringar. Att utbuktningarna är känsligare för fortsatt oxidering syns tydligt i Bild 37b efter 28

timmars exponering, där utbuktningarna är kraftig mörkfärgade jämfört med omgivande harts.



Bild 37a. Vattenmättad provkupon exponerad vid 210 °C i 1 h.



Bild 37b. Vattenmättad provkupon exponerad vid 210 °C i 28 h.

Vid mikroskopering av 210 °C syns, förutom delamineringarna i spärrskiktet, även en spricka i styrkelaminatet (röd pil Bild 38a och b). Det är oklart om det är en delaminering eller tillverkningsdefekt.

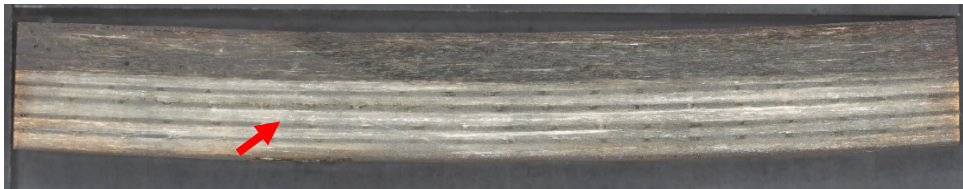


Bild 38a. Tvärsnitt av vattenmättad provkupon efter 4 h exponering vid 210°C studerat i optiskt mikroskop.

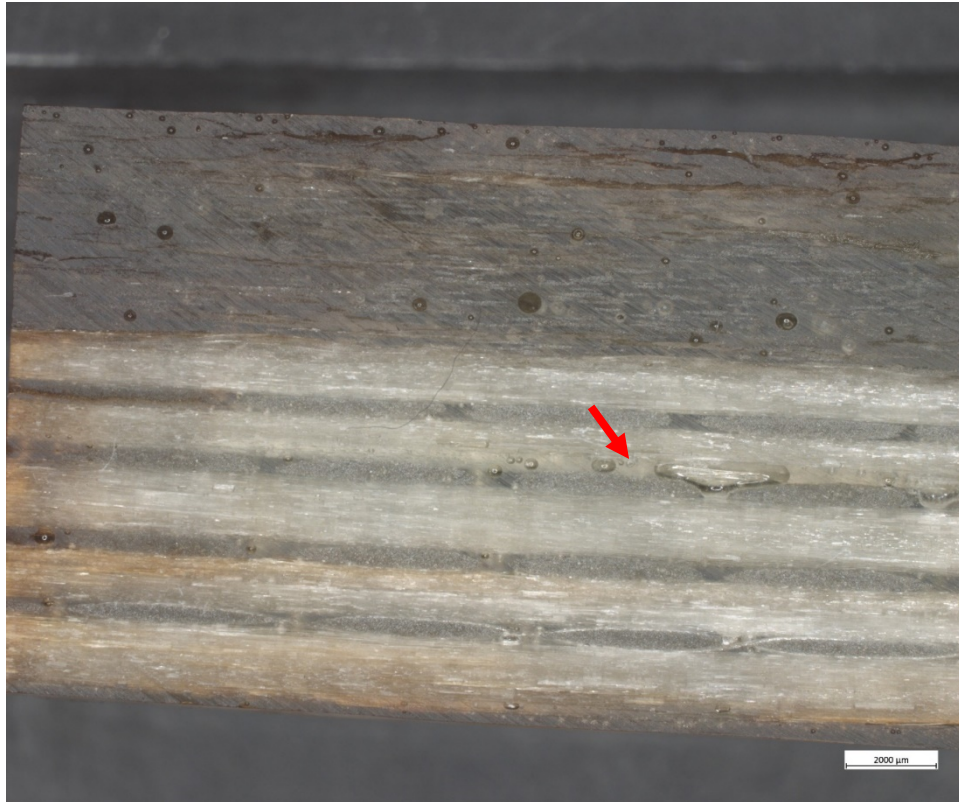


Bild 38a. Tvärsnitt av vattenmättad provkupon efter 4 h exponering vid 210°C.

6.1.3 Exponering av provkupper i testbädd

Två stycken provkupper exponerades i testbädden. I Bild 39a syns de innan först exponeringen, och i Bild 39b syns de efter två cykler till 185 °C. Efter den första cykeln syntes en viss färgförändring för båda proverna och för 95-1 syntes även en ytliga delamineringar i samband med kanterna, likt de ytliga delamineringar som syntes vid ugnsexponering mellan 190 °C och 210 °C. Det var i detta fall en tydlig kanteffekt. Efter två cykler däremot börjar djupare delamineringar framkomma för 95-1, vilket syns i bild 37b. Det är dock inte fallet för 70-1 som bara uppvisar vitning av ytväv. Ytterligare två cykler görs vid 185 °C utan några påtagliga förändringar.



Bild 39a. Provkuponger 95-1 (övre) och 70-1 (nedre) innan första temperaturcykeln.



Bild 39b. Provkupong 95-1 (övre) och 70-1 (nedre) efter två temperaturcykler till 185 °C.

Därefter höjs cyklingstemperaturen till 200 °C och redan efter första cykeln syns förändringar (Bild 40), där provkupong 70-1 uppvisar djupare delamineringar i spärnskiktet. Vid fortsatt cykling blev provbitarna mer och mer grönfärgade och framför allt en delaminering blev mer markerad för 70-1 (Bild 41a) medans 95-1 inte hade några tydliga delamineringar (Bild 41b). I tvärsnittet syntes delamineringen tydligt med mikroskopet på 1 mm djup, men även fler sprickor syntes i 70-1 i hela spärnskiktet och även en utbredd spricka mellan spär och styrkelaminat (Bild 42a). 95-1 uppvisade däremot mindre antal sprickor i spärnskiktet men betydligt fler i styrkelaminatet (Bild 42b), synliga som brun oxiderade sprickor genom glasfiberbuntarna i styrkelaminatet. Även en större spricka upptäckte mellan spär och styrkelaminat.

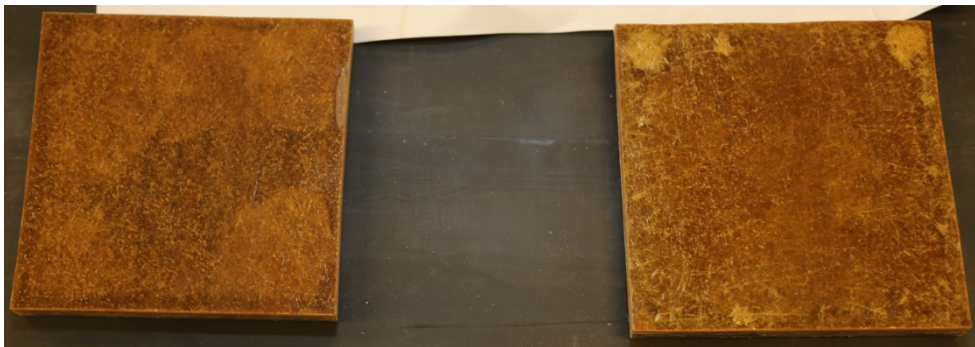


Bild 40. 70-1 (vänster) och 95-1 (höger) efter första cykeln vid 200 °C.



Bild 41a. 70-1 efter 2 antal cykler till 200 °C.



Bild 41b. 95-1 efter 2 antal cykler till 200 °C.

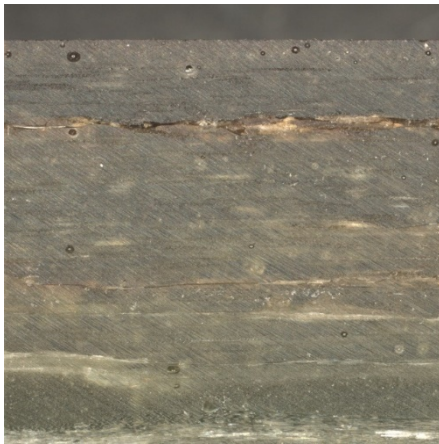


Bild 42a. Tvärsnittet av 95-1 observerat i ljusoptiskt mikroskop.



Bild 42a. Tvärsnittet av 95-1 observerat i ljusoptiskt mikroskop med belysning underifrån. Det vita skalstrecket är 2 mm.

6.2 EXPERIMENT PÅ PROVCYLINDRAR I TESTBÄDD

Fyra stycken provbitar hade levererats från NCE (Bild 21), två kortare att montera vertikalt och två längre för att montera horisontellt. Inför uppstarten var det svårt att veta hur provbitarna skulle reagera och i ett första steg påbörjades en upptrappad temperaturcykling enligt följande sekvens 120 °C 8 gånger, 140 °C 4 gånger, 160 °C 6 gånger och sedan 180 °C 25 gånger. Vid varje temperatur inspekterades provbitarna. Efter det kördes proverna upp i 185 °C och 200 °C.

På grund av resultaten testades bara tre av provbitarna (V1, H1 och H2, se Tabell 2).

Tabell 2. Provcylindrar som testades i testbädden

Provnamn	Position	Längd (mm)	Härdning
V1	Vertikal	918	Ingen efterhärdning i fabrik
V2	Vertikal	918	Efterhärdad i fabrik
H1	Horisontell	1528	Ingen efterhärdning i fabrik
H2	Horisontell	1528	Efterhärdad i fabrik

V1 och H1 monterades vid testbäddens uppstart. Dessa provbitar var inte efterhärdade i fabrik och därför designerade som inkörningsbitar. Exponeringen för de olika provbitarna kan ses i Tabell 3. Totalt pågick exponeringen i 7 månader. Under exponering så cyklades testanläggningen med mellan 30-60 min med höga temperaturer och vid lägre temperaturer från 30 min upp till flera dygn, beroende på personalbeläggning. Eftersom testbädden var manuellt styrd och bara fick köras vid höga temperaturer under arbetstimmar begränsade utsträckning som anläggningen kunde cyklas. 30-60 minuters uppvärmning användes eftersom att det var ungefär tiden det tog för att uppnå en stabil temperatur på utsidan av röret. För att följa temperaturen i laminatväggen så monterades termoelement på olika djup.

Tabell 3. Exponeringar som gjordes på de olika provcylindrarna

Exponering	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C	185 °C	200 °C	Vatten i 95 °C	Totalt
Provnamn								
V1	8	4	6	25	167 (5)*	37	-	252
H1a	8	4	6	23	1	10	-	54
H1b	8	4	6	23	1	10**	2 månader	54
H2	-	-	-	2	166 (5)*	27	-	198

* siffran inom parantes visar antal cykler som genomfördes efter 1 månads exponering med vatteninsprutning

** efter H₂O-exponering i ugn

Som kan ses i Tabell 3 så var V1 exponerade under hela försöksperioden. Det visade sig rätt snabbt att det lägre temperaturerna inte hade någon som helst effekt

på de cylindriska GAP-bitarna, utan de såg ut som nya. I Bild 43a-c ses V1 efter exponering i 140, 160 och 180 °C utan några förändringar.

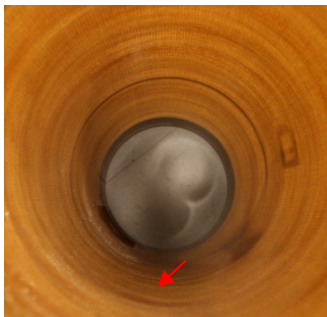


Bild 43a. Temperaturcykling efter 140 °C.



Bild 43b. Temperaturcykling efter 160 °C.



Bild 43c. Temperaturcykling efter 180 °C.

Det ska jämföras med ett rondellprov som plockades ut från V1 (indikerade med pil i Bild 43a) och placerades i luckan för provkupper. I den biten som blev dubbelsidigt exponerad av höga temperaturer, kunde en färgförändring i samband med upphettning följas (Bild 44). Samma effekt kunde ses på V1 och H2 när isolering med 5,5 cm tjock stenull sattes på pipan. Den färgades få kraftigt grön (Bild 46a och b). GAP som härddas med kobolt kan färgas grönt vid exponering i saltsyra, då kobolten reagerar med syran. I detta sammanhang är det oklart vad grönfärgningen beror på, men det skulle kunna vara en effekt som uppstår om det finns små mängder koppar i hartset som oxiderar. I samband med ökning av exponeringstemperatur steg även T_g , från strax under 140 °C vid de första temperaturcyklarna till att nå upp till 167 °C efter över 200 cykler på temperaturer över 185 °C (Bild 44b). Rondellbiten blev dubbelsidigt exponerad och därmed i större utsättning exponerad för höga temperaturer genom hela materialet. Det är således inte säkert att pipornas T_g ökat i samma utsträckning. Ett lägre T_g kan väntas på utsidan av piporna då de inte värmts upp i samma utsträckning som insidan, och således skjutit upp härdning till högre temperaturer.

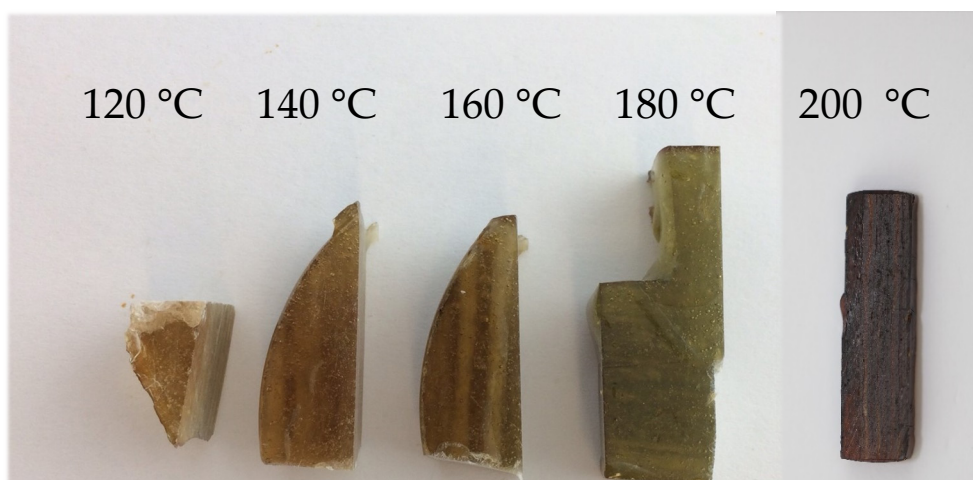


Bild 44a. Färgförändring på provbit efter exponering vid olika temperaturer.

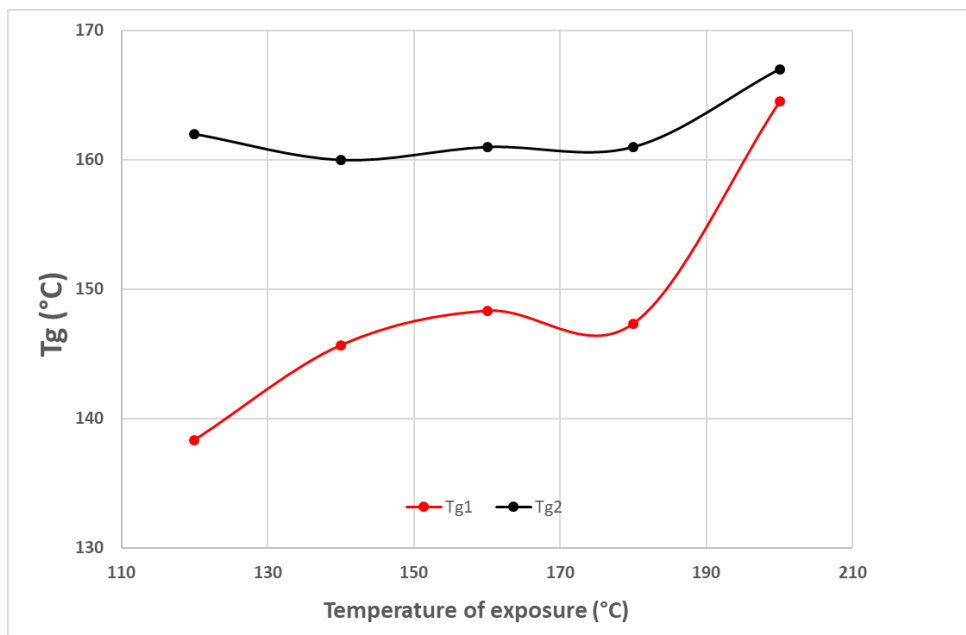


Bild 44b. Glasövergångstemperaturen som en effekt av temperatur vid cykling för rondellprov taget ur pipa V1.

Anläggningen cyklades 167 gånger upp till 185 °C under sommarmånaderna. Ingen termisk utmattnings kunde dock observeras på grund av den växelvis höga och låga temperaturen. I Bild 45a ses temperaturen i anläggningen (i luften efter vertikala pipan) och ett antal positioner i laminatväggen i V1 under uppvärmning till 200 °C och nedkylning. Utan isolering nås enbart en temperatur på cirka 130 °C 0,7 mm in i spärrskiktet (8,26 mm in från utsidan) och minskar ner till cirka 100 °C på utsidan av V1. I Bild 45b är temperaturgradient plottad för samma positioner i laminatväggen där dataserierna är värdena på olika djup efter 0, 1, 2, 3,... och 15 minuter. Som ses ligger den största temperaturskillnaden (upp till 100 °C efter 5 minuter) mellan insidan av V1 och den första mätpunkten, vilket beror på dålig värmeöverföring mellan luft och GAP. Detta bör dock vara situationen även i riktiga anläggningar. Genom övriga laminatet blir temperaturskillnaden i sig inte större än 30 °C.

Ett tjockare laminat, isolering eller 3D-väv skulle kunna leda till en högre temperatur i laminatet. En effekt av den höga yttemperaturen var att brunfärgade prickar av oxiderad harts kunde ses på ytan, de ökade i antal med tid och temperatur (Bild 47a och b) men bedömdes sitta väldigt ytligt och inte åstadkomma någon påverkan på GAP-pipen. Dessa prickar kunde ses både där piporna varit isolerade och där de inte varit isolerade. Efter en längre tids exponering vid 185 °C blev det gröna brunfärgat, vilket är den mer väntade missfärgning i samband med exponering mot höga temperaturer.

När pipa V1 klädes med stennull uppstod både en mindre temperaturskillnad i laminatet (Bild 45c), men även mellan luften i anläggningen och laminatet. Laminatet nådde då en temperatur på upp till 175 °C, vilket är högre än det T_g som nåddes i rondellprovet som exponerats i provkuponssluckan. Vid denna temperatur kan således en mjukning av materialet förväntas och således ökad chans (positivt i detta fall) till delamineringar. Skillnad inom laminatet var under

hela uppvärmningen mindre än 10° . Skillnaden mellan luft och innerytan är i början av uppvärmningen dock så stor som 130° , men minskar sedan ner till 25° .

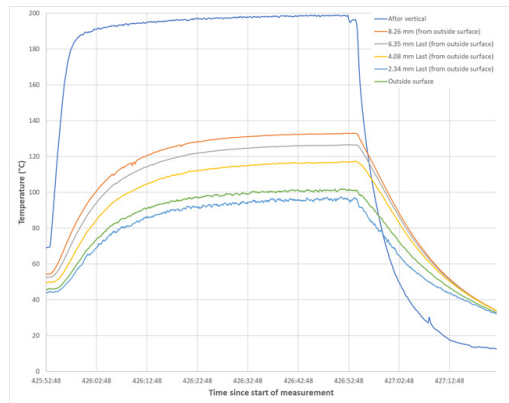


Bild 45a. Temperatutvecklingen vid uppvärmning och nedkylning i anläggningen uppmätt efter den vertikala pipan samt i ett antal positioner i laminatet av provcylinder V1 utan isolering. Avståndet mellan stödlinjerna på x-axeln är 10 minuter.

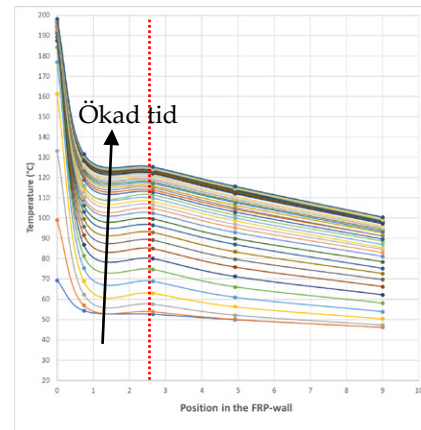


Bild 45b. Temperaturgradienten genom laminatet i V1 utan isolering. Dataserierna visar värdena efter 0,1, 2, 3,... och 15 minuter. Det röda strecket visar gränsen mellan spärr- och styrkelaminat.

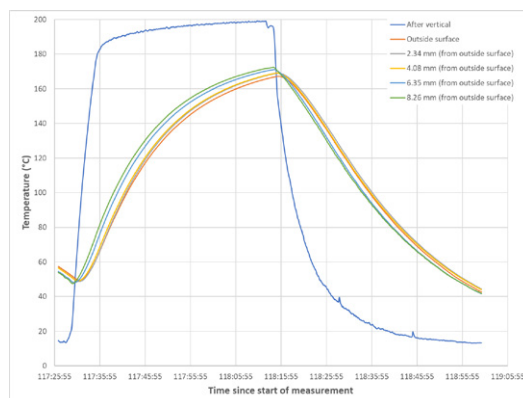


Bild 45c. Temperatutvecklingen vid uppvärmning och nedkylning i anläggningen uppmätt efter den vertikala pipan samt i ett antal positioner i laminatet av provcylinder V1 med isolering. Avståndet mellan stödlinjerna på x-axeln är 10 minuter.

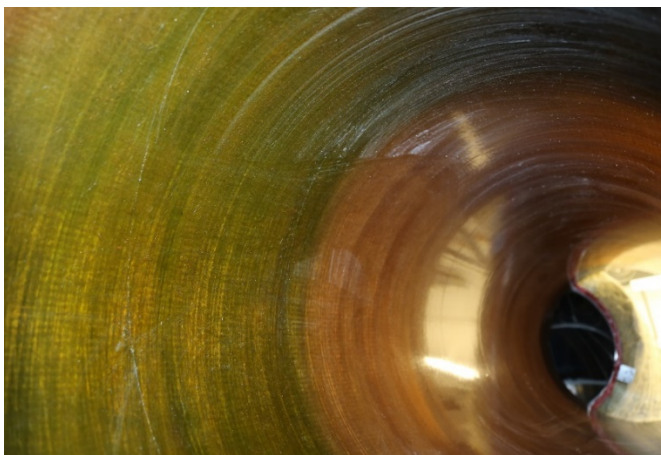


Bild 46a. Grön missfärgning av H₂ som en effekt av högre temperatur vid isolering av provbiten, max temperatur 185 °C.



Bild 46b. Brun och grön missfärgning på isolerad del av pipan efter 167 cykler vid 185 °C.



Bild 47a. Brun oxideringfläckar som uppstått i ytan på grund av exponering vid 185 °C.

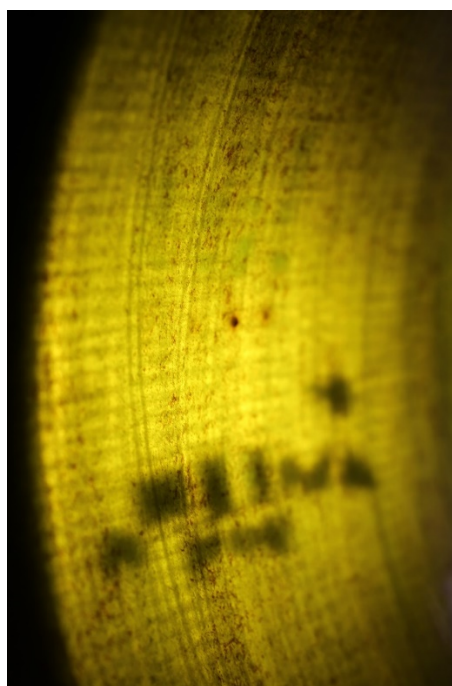


Bild 47b. Bruna ytliga fläckar som uppstått efter exponering vid 200 °C i en del av pipa V1 som varit isolerad.

Det visade sig att de höga temperaturerna motverkade den vattenabsorbering som önskades, där varje upphettning ledde till att den fukt som provbitarna absorberades torkades upp. I ett försök att möjliggöra studien av vattnets effekt så valdes två olika strategier, där den ena var att köra testbädden vid 70 °C och hög vatteninsprutning under fyra veckors tid, samt en där provbit H1 kapades i två bitar. En av bitarna, som var 55 cm lång, exponerades i destillerat vatten vid 95 °C i två månader. Denna tid uppskattades som rimligt för att uppnå en vattenabsorption mellan 1 – 2 %. Provkupongerna som exponerades i destillerat vatten vid 95 °C i en månad ökad med 1.2 % (se Bilaga B för diagram). I Bild 48a och b ses provbiten

före och efter exponeringen. Provbiten uppvisar samma förändringar som de som sågs på provkuponer (Bild 32) med färgförändringar, minskad klarhet och vitning av ytväv på insidan. Intressant nog blev det även en tydlig färgförändring på utsidan vilket syns tydligt i Bild 48b där provbit H1a är monterad bredvid H1b. Färgskiktet utgjorde dock bara ett tunt korroderat skick som lätt slipades bort, vilket kan ses i Bild 48b där en liten ruta slipats (vit pil) upp för montering av lambvågssensor.



Bild 48a. Förändringar i utseende av pipa H1b efter vattenexponering i 95 °C i två månader.



Bild 48b. Färgförändring för oexponerad (till höger) och efter exponering (till vänster) i vatten vid 95 °C i två månader.

Försöket med 30 dagars exponering vid 70 °C och konstant vatteninsprutning gav ingen effekt. Inga förändringar i GAP-piporna kunde observeras efter fuktexponeringen, och inga förändringar kunde heller ses i samband med att piporna efteråt cyklades vid 185 °C 5 gånger. Fuktinnehållet i den cirkulerande luften var inte tillräcklig för att på ett effektivt sätt väta laminaten. En viss vätning kunde ses på ett antal punkter där defekter skapats för att exponerar fibrer, men den var dock begränsad.

Efter 5 cykler upp till 200 °C monterades H1b ned för att observera eventuella förändringar, likt de som synts för provkuponerna. I Bild 49a och b ses insidan efter exponering i luft vid 200 °C. De enda skillnaderna som syns är en mindre förändring i utseende av ytväven, där väven framstår mer glänsande och mer mönstrat än tidigare. Inga förändringar likt de som sågs i provkuponerna kan ses.

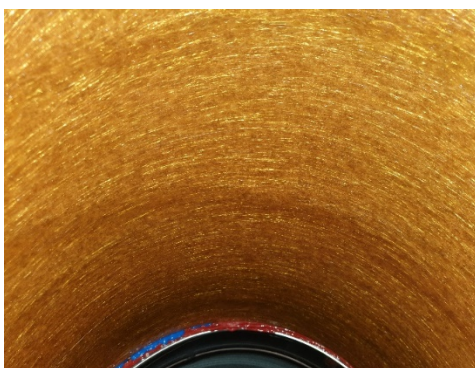


Bild 49a. H1b efter 5 cykler vid 200 °C utan någon isolering på utsidan.



Bild 49b. Kanten mellan H1b (vänster) och H1a (höger) efter 5 cykler vid 200 °C, skillnaden i ytstruktur mellan bitarna är en effekt från vattenexponeringen av H1b.

En möjlig förklaring till det kan vara att temperaturen i laminatet helt enkelt är för låg. Även om anläggningen körs i 200 °C så är värmekonduktiviteten genom laminatet och strålningen ut från laminatet för hög för att laminatet ska nå upp över kritiska nivåer över T_g . Som ses i Bild 50a når inte temperaturen 1,5 mm in i laminatet, det vill säga mitt i spärrskiktet, en temperatur högre än 123 °C för H1b. Den termiska gradienten från luften som är 200 °C till 1,5 mm ned i laminatet är över 70 ° är tillsynes inte tillräckligt för att åstadkomma mikrodelaaminerar. För att öka temperaturen - vilket gav en effekt på provkuponer i ugn - i laminatet isolerade provbit Hb1 med 5,5 cm tjock stenu. Temperaturen i laminatet nådde då en temperatur på ca 180 °C (Bild 50b) genom laminatväggen.

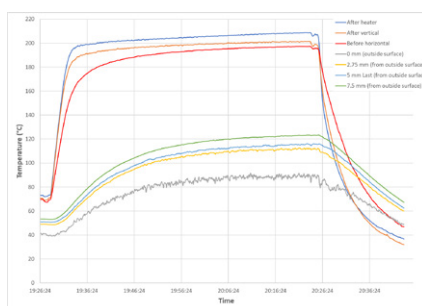


Bild 50a. Temperaturen plottad för olika positioner i testbädden samt olika djup i laminatet av en isolerad H1b vid cykling upp till 200 °C. 7,5 mm in (1,5 mm från insidan) når en maxtemperatur på 125 °C.

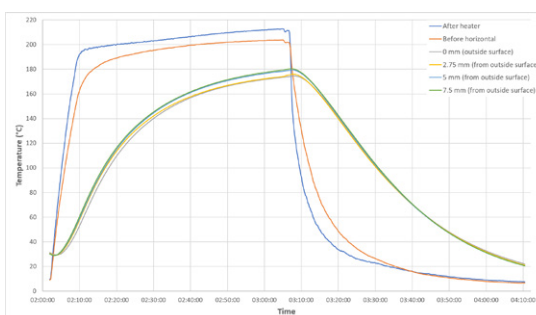


Bild 50b. Temperaturen plottad för olika positioner i testbädden samt olika djup i laminatet av en isolerad H1b vid cykling upp till 200 °C. 7,5 mm in (1,5 mm från insidan) når en temperatur på 180 °C.

I Bild 51a och b syns H1b efter att exponerats för 200 °C över 5 cykler med isolering utan på provbiten. Enligt temperaturloggen går då laminattemperaturen upp till 181 °C, vilket är över T_g på rondellbiten samt över den temperatur som provkuponerna delaminerade vid (170 °C). Den väntade gröna missfärgningen syns inte för H1b. Ingen delaminering syns för H1b, det enda som syns är en kraftig vitning av CSM-mattan i spärrskiktet. Att det inte blir delaminering trots vattenexponering och så höga temperaturer var oväntat.

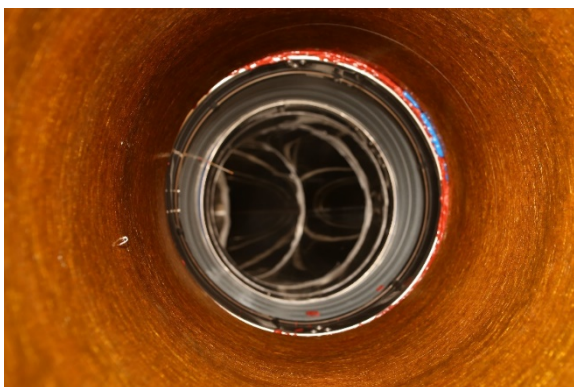


Bild 51a. Pipa H1b efter exponering 5 cykler i 200 °C med isolering på utsidan.

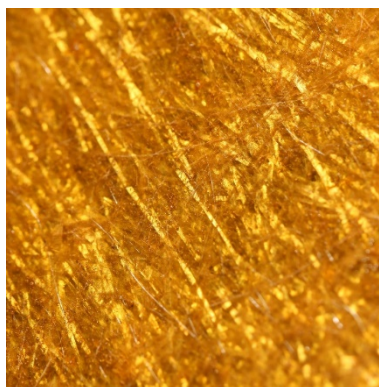


Bild 51b. Närbild på de vita CSM-mattorna som framhåvs i pipa H1b efter exponering i 5 cykler 200 °C. Pipan var isolerad på utsidan.

6.2.1 Lampsensorer

I ett försök att studera materialförändringar i GAP-piporna installerades lambvågssensorer utvecklade av Kurotec KTS. Sensorerna är uppkopplade online vilket möjliggör att sensorerna kan följas i realtid via en webbläsare. Två sensorer var tillgängliga att användas, men efter att ha bytt piezokristall på en av dem kunde tre stycken pipor (V1, H2 och H1b) totalt sett följas med metoden.

Sensorn initierar en mätning med ett referensvärde för konstruktionen definieras, efter det sätts ett antal olika nivåer av relativ ändring i signalen som varningsnivåer. En 50 % förändring, upp eller ner, gör att signalen kommer utanför grön (OK) nivå och når gul nivå (semi-OK). Ytterligare 15 % förändring gör att signalen hamnar på orange nivå (varning) och 15 % ytterligare förändring så når materialet röd nivå (kritisk). Då larmar systemet till operatören att strukturella förändringar har skett i GAP-konstruktionen.

I bild 52a ses hur data presenteras i webbläsaren, med information om batteristatus, temperatur på sensorn, frekvens, degradering samt dynamisk och statisk spänning. I systemet är degradering relaterad till uppkomsten av exempelvis sprickor, generell åldring och skador i materialet. Dynamisk spänning relaterar till ovanligt kraftiga oscillationer från exempelvis trasiga kugghjul i pumpar och statisk spänning som förändringar på grund av mekaniska belastningar, temperatureffekter och slag. Det gröna fältet visar att materialet i konstruktion är i OK status generellt samt för de olika parametrarna, degradation (mörkblå), statisk (ljusblå) och dynamisk spänning (grön).



Bild 52. Statussida för sensorn monterad på pipa V1. Den mörkblå linjen visar degradering, den gröna visar dynamisk spänning och den ljusblå statisk spänning för de senaste 100 dagarna.

Ett problem som tidigt framkom med sensorerna var att de som mest frekvent kunde ta mätpunkter 1 gång i timmen. Dock tog de oftast datapunkter mer oregelbundet än så, med ett snitt på 12 punkter per dag. Sensorerna är utvecklade för långtidsövervakning av GAP-konstruktioner, vilket är anledningen till den begränsade möjligheten att ta datapunkter oftare. Tyvärr gjorde det dem mindre lämpade att följa GAP-piporna under cyklandet då mätpunkter togs slumpmässigt under cyklandet, det vill säga, det går inte att följa hur spänningarna i piporna utvecklas under en cykels gång, vilket var av intresse.

I Bild 53 är degradering (blå), degradering referenslinje (svart) samt temperatur (röd) plottad för hela exponeringstiden för pipa V1. Det man kan se är att pipan hela tiden har varit inom den gröna (OK) nivån. Referensnivån har av okänd anledningen omdefinierats i slutet av juli och inget som leverantören heller har kunnat uppge. Det som är tydligt är att nivån på degraderingen (blåa) följer

temperaturen, både uppåt och neråt i temperaturen. Samma beteende ses för dynamisk och statisk spänning, som också påverkas starkt av temperaturen. De gånger som datapunkter har tagits vid höga temperaturer är även mätpunkten för degradering förhöjd, och det omvända kan ses när testbädden har varit avstängd och temperaturen i anläggningen istället har legat på rumstemperatur.

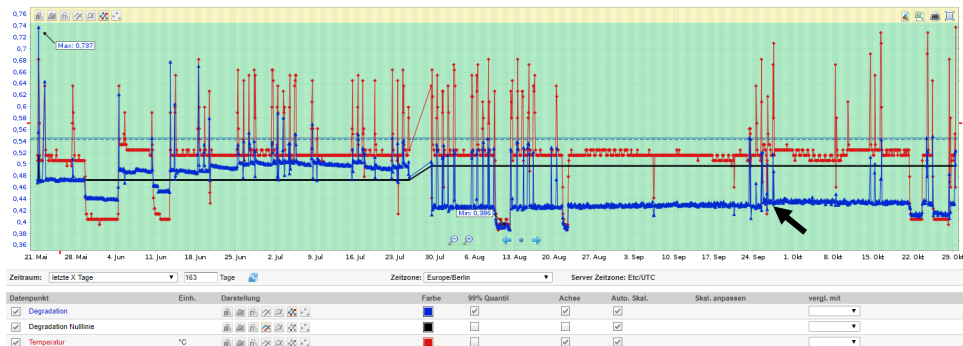


Bild 53. Hela exponeringen av V1, där blå signal visar degradering och röd signal temperaturen på pizeokristallen. Degradering befinner sig hela tiden inom grönt område vilken inte är OK status på pipan.

Eftersom piporna inte delaminerade, vilket skulle resulterat i kraftiga strukturella förändringar, blev inte heller utslaget på lambvågssensorerna påtagligt. Sensorerna kunde i den experimentella uppställningen användas till att följa utvecklingen och även se vilken temperatur var. Mindre stegvis ökningarna i degradering kan ses fram till en ny referensnivå sattes och i samband med att cyklingstemperaturen höjdes till 200 °C ökad nivån på degraderingssignalen (svart pil Bild 53), vilket tyder på att viss förändring skett i laminatet.

För pipa H2 är nivåerna på de tre signalerna stabil (Bild 54), förutom de gånger en datapunkt tas vid högre temperatur, då är signalerna förhöjda.

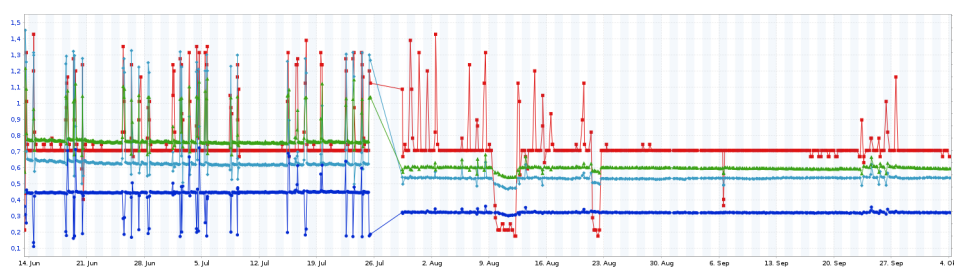


Bild 54. Exponeringen av pipa H2. Degradering (mörkblå), statisk (ljusblå) och dynamisk spänning (grön) följer alla utvecklingen av temperaturen (röd).

För pipa H1b förändras värden mer och når nivåer utanför grönt område. Visserligen är referensnivån lågt satt, men den procentuella förändringen är ändå större än 50 % för statisk spänning. En viss förändring kunde observeras i pipan efter exponeringar, men det är fortfarande svårt att relatera observationerna till de uppmätta värdena för sensorn. Mer experiment hade behövts köras under längre tid för att säkerställa att signalen med säkerhet kan korreleras med en materialförändring på grund av termiska effekter.

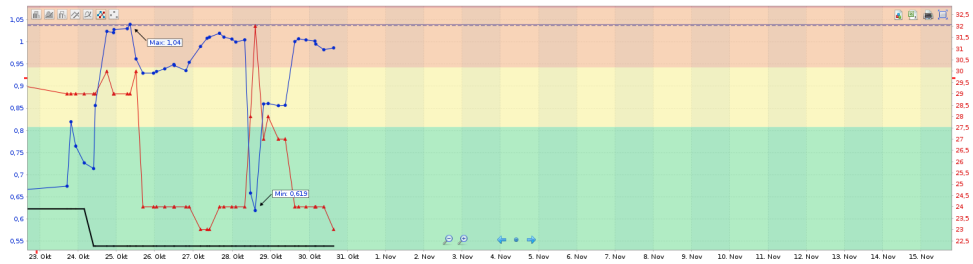


Bild 55. Exponeringen av pipa H1b. Statisk belastning (mörkblå) följer alla utvecklingen av temperaturen (röd) men förändras betydligt mer för H1b än tidigare övervakade GAP-pipor.

7 Diskussion

Projektet hade som mål att testa och provocera fram delamineringar i industriellt producerade laminat under förhållanden snarlika den miljö som existerar i samband med en bypass-operation i rökgasanläggningar. Framgången för det var blandad. Att inte de cylindriska provbitarna delaminerade medan provkuponerna gjorde det var oväntat.

Även om båda laminattyperna, provkuponer och provcylindrar, tillverkats av samma producent med samma harts och glasfiber reagerar de olika på både temperatur och fukt. För provkuponerna skedde delamineringar i viss utsträckning vid enbart temperaturexponering, medan delaminering skedde i större utsträckning efter exponering i vatten följt av förhöjda temperaturer, både i ugn och i testbädden. Baserad på hur provkuponerna delaminerade i samband med exponering förväntades även provcylindrarna delaminera, vilket de inte gjorde. Enligt producenten var de båda laminattyperna uppbyggda på samma sätt och den visuella skillnaden dem emellan var tjockleken, kurvaturen och geometrin på proverna. Övriga skillnader som kan existera är bland annat glasfiberleverantör, ytbehandling av glasfibern, mellanhärdningstid och härdsystem.

Eftersom provkuponer för ugnsexponering lades in i redan varma ugnar utsattes provbitarna för en termisk chock som gav både en temperaturgradient mot mitten av provbiten och en slutgiltig hög laminattemperatur genom hela godset. I samtliga fall skedde delamineringar i spärnskiktet och i vissa fall även i gränsen mellan spärnskiktet och styrkelaminatet. Delamineringarna var då relaterade till CSM-mattor och det verkar som att vidhäftningen mellan CSM-mattorna och hartset är ett svagt lager i samband med höga temperaturer. Under uppvärmning och nedkylning uppstår en skjuvspänning mellan de olika skikten på grund av termisk expansion respektive krympning. Om vidhäftningen inte är tillräcklig, vilket kan vara bero på dålig uthärdning, eller ojämn ytbehandling, så ökar risken för den här typen av delamineringar. Huruvida tjockleken på spärnskiktet av avgörande är svårt att avgöra, men alla observerade delamineringar är kopplade till en CSM-matta. Även mellan spärnskiktet och styrkelaminatet ligger en CSM-matta för att skapa en mjukare övergång mellan de olika skikten. Den skillnaden som finns mellan harts och glasfiber i termisk expansion verkar således ha en större påverkan på individuella lager än mellan det hartsrika spärnskiktet och det glasrika styrkelaminatet vid fiberlindning.

När provkuponerna hade exponerats för vatten under en längre period ledde det till en kraftigare delaminering för provkuponerna. Från 190 °C och uppåt utvecklades ett stort antal delamineringar genom hela spärnskiktet över hela provkuponen, både väldigt ytliga i samband med ytmattan och djupare ner i godset. Den stora skillnaden jämfört med de icke-vattenexponerade var att de vattenexponerade uppvisade väldigt ytliga delamineringar som uppenbarligen var en konsekvens av vattnet. I det här fallet leder vattnet till en sänkning i modulen, men det kan även leda till hydrolys av den kemiska tvärbindingen mellan ytmatta och harts. Att det inte är en effekt av tryckuppbyggnad hade kunnat uteslutas genom att torka ett av proverna innan exponering för höga temperaturer,

då hade inget fritt vatten existerat i strukturen. Tyvärr hanns inte detta med i projektet. I större utsträckning framstår vidhäftningen till CSM-mattorna som den svaga länken och den del där delamineringar sker. Förutsatt att den mellanhärdning som görs mellan spärrskiktet och styrkelaminat görs på ett korrekt sätt så att god vidhäftning nås mellan de olika lagerna.

Till skillnaden från provkuponerna presterade provcylindrarna i testbädden (i perspektivet "pålitliga driftförhållande") på ett utmärkt sätt. Provcylindrarna delaminerade inte trots en lufttemperatur på insidan av 200 °C, en gradient på över 100 °, laminattemperaturer över 180 °C och vattenexponering vid 95 °C i över två månader. Testbädden nådde på de flesta punkter upp till de parametrarna som var satta men ändå lyckades inte delamineringar provoceras fram. Totalt cyklades pipa V1 upp till höga temperaturer mer än 250 gånger och efter som varje högtemperaturperiod var minst 30 min, var pipan totalt exponerad för mer än 120 h vid temperaturer över 185 °C. Uppenbarligen håller ett väl tillverkat laminat under dessa förutsättningar, både avseende temperaturgradient och vid tillfällen även en genomgående hög laminattemperatur (180 °C). Detta trots att det var väl över det T_g som laminatet uppvisade.

För att verkligen tjöja på gränserna vattenexponerades en provcylinder (H1b) vid 95 °C i två månader för att sedan exponeras vid 200 °C. Både med och utan isolering. Det visades sig dock att även i detta fall kunde ingen delaminering provoceras fram. Möjliga förklaringar till att pipan inte delaminerade trots den långa exponeringstiden i vatten, skulle kunna vara på grund av att delar av vattnet som absorberats i laminatet avdunstat. Det på grund av att provbiten gick torr i ugnen under en viss tid i slutet på då allt vattnet i tunnan avdunstade. Dock var den relativa luftfuktigheten i ugnen 25% vid temperaturen 95 °C. Allt vatten går dock inte att torka ut från laminatet, vilket syns på den vitning som CSM-mattorna uppvisar. Det kan vara så att effekten av det bundna vattnet inte är nog för att åstadkomma delamineringar i detta fall. Det framstår som mer effektivt att för-exponera provcylindrarna i exempelvis vatten för att sedan cykla dem med enkelsidigt höga temperaturer i testbädden. Det bedöms som ett mer framgångsrikt sätt att mätta provcylindrar med vatten än att öka den relativa luftfuktigheten i testbädden och de svårigheter som följer med det.

Vatten i rökgaskanalen är antagligen den viktigaste aspekten för den kemiska miljön i rökgasanläggningar. Generellt sett är den kemiska miljön mildare än i skrubbern, där är skadetyperna ofta är andra än de som upptäcks i rökgaskanaler och skorstenar. Den korrosiva miljö som visa syror ger upphov till i rökgasanläggningar har inte studerats i detta projekt men från andra projekt kan man sluta sig till att närvaro av syrakoncentrationer under dissociationskoncentrationen främst sänker aktiviteten och därmed aggressiviteten på vattnet. Det kan även konstateras, vilket presenterades i stycket *Utvärderingen av driftsatta material*, att en GAP-konstruktion kan bibehålla sin mekaniska styrka väldigt lång tid trots att den kemiska miljön är tuffare, vilket till exempel är fallet med den 40 år gamla skrubbern.

För att öka förståelsen för när delamineringar sker är det intressant att fortsättningsvis i större utsträckning jobba mot laminatuppbyggnad, det vill säga vilka lager laminatet består av och anamma en teoretisk och numeriskt

tillvägagångssätt för att göra beräkningar på de krafter som uppstår. Parallellt med det teoretiska tillvägagångssättet kan experiment utföras på laminatet i testbädden för att verifiera beräkningar. Ett sådant upplägg skulle kunna ge större insikter och kunskaper om när och varför delamineringar sker.

Projektet gav i sig inte alla de svar som var målsatta, dock konstruerades en testbädd som kan exponera cylindriska laminat med samma uppbyggnad som riktiga skorstenslaminat. Att göra en period av längre cykling vid höga temperatur skulle således kunna fungera som en kvalitetskontroll för att en leverantör kan producera laminat som är driftsäkra, vilket trots allt är det viktigaste.

8 Slutsatser

Provkuponger:

- För icke vattenexponerade provkuponger visualiserades delamineringar i spärrskiktet i samband med avkylning från höga temperaturer
- Vid vattenexponerade provkuponger uppkommer delamineringar vid upphettning
- Vid vattenexponerade provkuponger uppkom delamineringar mer frekvent och mer ytligt än icke-vattenexponerade provkuponger
- Alla delamineringar i provkuponger sker i samband med CSM-mattor i spärrskiktet eller i det mellanhärdade skiktet mellan spärr- och styrkelaminat, som i övergången har en CSM-matta
- Avsaknaden av kontrollerad efterhärdningen på provkupongerna kan ha haft en påverkan på provkupongernas sätt att hanterat de höga temperaturerna, dock är detta snarlikt en verklig efterhärdning i drift

Testbädd:

- Enbart hög termisk gradient är inte tillräckligt för att skapa delamineringar i ett bra laminat
- Ett tunt laminat utan isolering har för hög värmekonduktivitet för att bygga upp en temperatur högre än T_g i laminatet
- Med isolering på provbiten kan temperaturer i laminatet komma upp till 180 °C. Det ger ingen temperaturgradient men en hög laminattemperatur, vilket inte ledde till delamineringar i provcylindern. Till skillnad från provkupongerna
- Vattenexponeringen av provbit förändrar utseendet genom absorption av vatten samt en "oxidering" på utsidan
- Testbädden kunde inte köras tillräckligt aggressivt för att lyckades provocera fram någon delaminering i de undersökta provcylindrarna. Uppenbarligen kan ett väl tillverkat GAP-laminat tåla höga temperaturer under lång tid

9 Förslag till fortsatt forskningsarbete

- Fortsatt provning i testbädd
 - × Ökad vattenmängd i cirkulerande luften
 - × Mekanisk belastning på provcylindrarna
 - × Provcylindrar med annan laminatuppbyggnad och tjocklek
 - × Kontrollerad kylning på utsidan för att öka den termiska gradienten
- Numeriskt tillvägagångssätt med modellering för att kunna förutsäga, förstå och verifiera resultat i testbädden
- Koppla samman delamineringsstudier med forskning om delamineringar inom andra branscher där fiberförstärkta material används för att höja nivån på förståelsen
- Kombinera delamineringsfall med icke-förstörande provning, så som till exempel ultraljud
- Genomföra PDS på de provkupper som exponerats

10 Referenser

- [1] S. Römhild, "Handbok - Statusbedömning av polymera material i rökgassystem," Värmeforsk, Stockholm, 2011.
- [2] S. Römhild, G. Bergman, and P. Eriksson, "Blåsbildning i konstruktioner av glasfiberarmerad esterplast (GAP) - orsaker och motåtgärder," Värmeforsk, Stockholm, 2007.
- [3] G. Bergman and S. Römhild, "Project report C2011:4 Investigation of the causes of localized delamination in an FRP duct for flue gases from a scrubber in a waste incineration plant - part 1," Swerea KIMAB, Stockholm, 2011.
- [4] S. Römhild and J. van Bussel, "The sky is the limit – Practical experience with FRP chimneys", in *FRP Unlimited*, 2009.
- [5] S. Römhild, P. Bergsjö, and G. Bergman, "FRP chimney robustness - advantages, restrictions and areas for improvement," in *CICIND*, 2012.
- [6] J. Warner and R. Koenis, "Fiberglass Reinforced Plastics (FRP) as the Construction Material of Chimney Liners and Ducts in Power Plants with Bypass Conditions and Temperatures up to 300 °C", in *Power-Gen India & Central Asia*, 19 May 2017
- [7] O. Woerth, M. Jaeger, M. Karlsson, D. Kelly and A. van Buren, "Long term experience of FRP in a municipal waste incinerator with high temperature and thermal chock", in *FRP Unlimited*, February 6-7 2018
- [8] Ashland Performance Materials, "Technical Datasheet DERAKANE® 470 HT-400 Epoxy Vinyl Ester Resin," 2011. [Online]. Available: https://romarvoss.nl/composites/wp-content/uploads/2017/06/DERAKANE_470-HT-400_TDS.pdf. [Accessed: 31-Okt-2019]
- [9] Thomason, J. (2012). Glass fibre sizings: A review of the scientific literature. Create Space Independent Publishing Platform.
- [10] Tryckkärlskommissionen, "Plastkärlsnormer." Stockholm, 1983.
- [11] J. Samuelsson, C. Ankerfors och P. Utterström, "Handbok för inspektion av glasfiberarmerad plast", Rapport 2015:180 Energiforsk, 2015, ISBN 978-91-7673-180-2
- [12] G. Bergman, "Long-term strength of GRP-laminates exposed to aqueous solutions at elevated temperatures," Swedish corrosion institute, Stockholm, 1992
- [13] Sridharan, S. (Ed.). (2008). *Delamination behaviour of composites*. Elsevier.
- [14] Ray, B. C. (2005). Thermal shock and thermal fatigue on delamination of glass-fiber-reinforced polymeric composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(1), 111-116.
- [15] Papanicolaou, G. C., Xepapadaki, A. G., & Tagaris, G. D. (2009). Effect of thermal shock cycling on the creep behavior of glass-epoxy composites. *Composite Structures*, 88(3), 436-442.

Bilaga A: Sensors based on lambwaves

BACKGROUND

Lamb waves are acoustic waves that can exist in thin plate-like structures with parallel free boundaries, such as pipes. Lamb wave can travel over long distances, even in materials such as FRP, but are highly susceptible to interference along the propagation path. The properties of the lamb waves, long propagation and high susceptibility, makes it suitable for non-destructive testing (NDT), which was suggested already in 1961. [1] Since the lamb wave propagates in the whole thickness of the plate it is possible to detect both internal and external damages in the composite. Lamb waves have several properties for NDT: 1) large structures can be inspected without removing coatings or insulations 2) the entire cross-section of the pipe can be inspected and 3) low energy consumption to generate waves [2]. A simulation of the propagation and the change in response signal due to interference with a damage can be seen in Figure A1a-c.

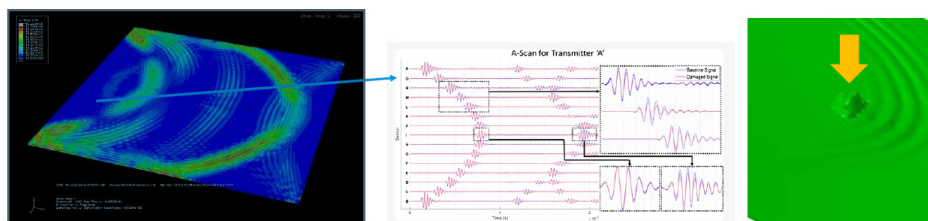


Figure A1a. Interaction of defects with lamb waves in complex geometries. b) lamb waves on defect areas where the blue lines represent the baseline signal and the red lines represents a damaged signal due to higher damping. c) fatigue crack detection with lamb wave [3]

In an ongoing development, active since 2013, Kurotec KTS have exploited the favorable properties of lamb waves to produce a non-destructive testing (NDT) method to monitor FRP equipment. The sensors are coupled with an online device and uses SHM (Structural Health Monitoring) and CMS (Condition Monitoring System) to enable continuous monitoring of FRP-construction. The developed device (Figure A2) is attached to an FRP

pipe, and from the sensor device a piezo crystal is connected and mounted onto the FRP-composite to generate and detect reflected lamb waves in the frequency range of 216 ± 50 kHz. The detection of relative changes in the material is performed in the connected sensor device by a custom-made analytical software. Each sensor can cover in total 6 m of FRP, 3 meter in both directions, assuming a construction with not to large diameter.



Figure A2: The sensor housing containing the radio sensor with a connected piezo crystal mounted on an FRP-construction. Figure A3: The gateway installed on the roof of the building communicating with the installed sensors and enable the data online.

A small micro controller radio sensor unit is built into the housing attached to the FRP equipment and a radio sensor sends the data from the housing to a gateway (Figure A3). The data is then transferred to the cloud and is accessible online. The distance between the sensor and the gateway can be long, so one gateway could thus cover a big area of the network and connect to several sensor units (Figure A4).



Figure A4: Smart network that enables online monitoring with a large number of installed sensors.

The micro sensor has a high efficiency and performance because of a long battery lifetime. From the software it is possible to get access to a lot of data, such as condition, visualization, data analytics, alert management and much more. In the dashboard, which is cloud-based, several properties can be monitored but for the case of failure prediction three signals are of extra interest. The signals are dynamic stress, static stress and degradation. The *static stress* is related to static loads, temperatures and other impacts, *dynamic stress* is the measure of e.g. oscillations from pumps, and *degradation* measure material aging, crack development and material damages. These values are compared with reference values (baseline values) and the deviation from the baseline is monitored, where material changes and stresses influence the propagation of the lamb wave. If the deviation is less than 50% from the baseline index the material degradation is considered

acceptable. Any deviation greater than 50 % results in a warning from the monitoring software and alerts the operator that something is wrong. Two examples of this warning are shown below, where the first one report on a situation that occurred due to a falling tree in a storm. See Figure A5. When the tree fell on the pipe a change in stress level was detected and a warning was transmitted to the operator.



Figure A5. During a storm a tree fell on a pipe which was detected by the lamb wave sensor technology.

A second example comes from a leaking joint. During an extended time (ca 3 months) an increase in the dynamic stress region was noticed, which finally deviated outside the acceptable region, see Figure A6. The operator was alerted, and the pipe was de-mounted and investigated. It showed severe corrosion-cracks and blisters, which explains the change in signal (See Figure A7)

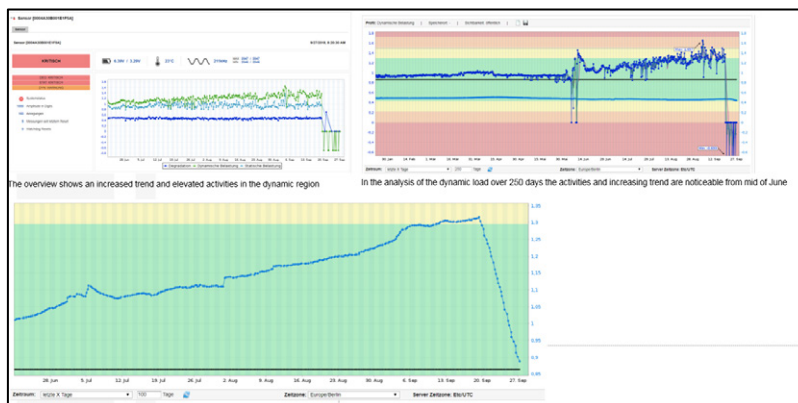


Figure A6. A steady increase in the dynamic region was seen for a time period of three months until the signal deviated more than 50 % from the baseline.

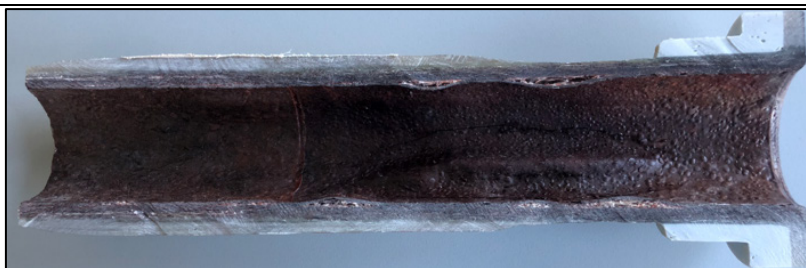
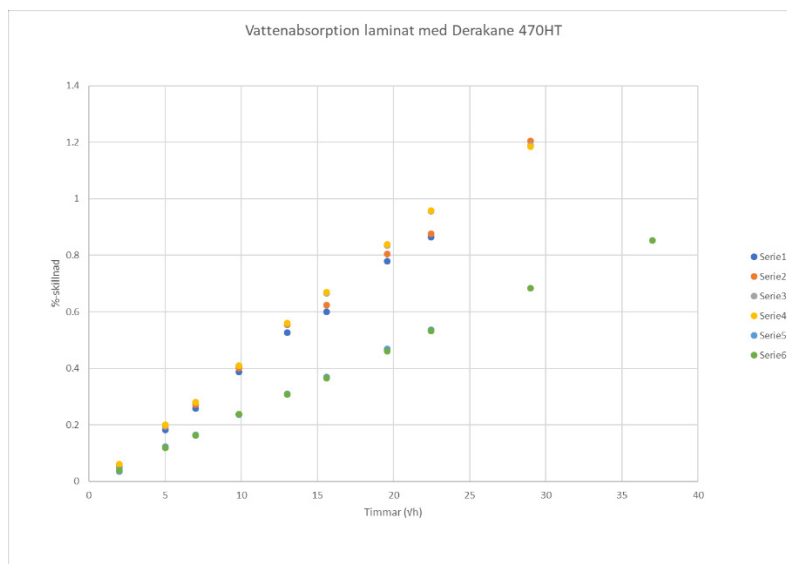


Figure A7. The online monitored pipe section showed severe material corrosion, which led to a changed signal for the lamb wave propagation.

- [1] D. C. Worlton, "Lamb waves at ultrasonic frequencies," Hanford atomic products operation, General Electric, Richland, Washington, 1959.
- [2] Z. Y. L. & L. Y. Su, "Guided Lamb waves for identification of damage in composite structures: A review," *Journal of sound and vibration*, pp. 295(3,5), 753-780, 2006.
- [3] M. Müggendorf, "NDT Device series," in *FRP Unlimited 10th international Conference*, Munich, Germany, 2018.

Bilaga B: Vattenadsorption



Serie 1-4 är exponerade vid 95 °C och serie 5-6 är exponerade vid 70 °C.

SKADEMEKANISMER I PROCESSUT- RUSTNING AV GLASFIBERARMERAD PLAST I RÖKGASMILJÖ

Glasfiberarmerad plast, GAP är ett väl beprövat material för att hantera de korrosiva miljöer som fuktiga, varma och torra rökgaser består av i förbränningsanläggningar.

Trots god kemikalieresistens har vissa haverier i form av delamineringar i skett i skorstenar och rökgaskanaler. En anledning till skador antas vara de växelsvaga förhållanden som uppstår i samband med bypass-operationer, det vill säga växlingen från att rökgaser med hög fukthalt och låg temperatur, runt 60 °C, som gått igenom skrubbern byts ut mot heta och torra rökgaser, upp till 200 °C, direkt från pannan.

Målet har här varit att försöka förstå de parametrar som är inblandade när delamineringar uppstår i skorstenar och rökgaskanaler av GAP.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se