

Liite 1

ÅÅ

**Tulistinmateriaalien laboratoriokokeet OSA 2
alustavien kokeiden tulokset ja tarjous
5.5.2011**

Skyrec

Corrosion tests in reducing conditions – PART II

Project description and offer

Laboratory of Inorganic Chemistry
Åbo Akademi University

May 2011

Background

This offer is based on earlier results obtained from laboratory tests performed at the Åbo Akademi University at Laboratory of Inorganic Chemistry. Experiments under reducing conditions were carried during 2009 in agreement with Suomen Soodakattilayhdistys – Finnish Recovery Boiler Committee. These tests were done in a gas containing CO and N₂ and additionally active carbon were placed on the synthetic salts. The reason for using active carbon instead of black liquor chars, which are more reducing, was that BL-chars contain chlorine and since one of the tested salts (Salt 5) does not contain any chlorine it was decided not to use the char. However, when looking at the results from these tests it seems that no or only a small reduction (at 600°C) of the sulphate to sulfide was achieved with this test setup.

Further tests have been performed in the DTA/TGA to investigate the reduction of Na₂SO₄ in the presence of BL-char and N₂ with and without CO. However, the results showed that at the relevant corrosion test temperatures (< 600°C) no actual reduction took place (Attachment 1). Also one corrosion test in the tube furnace was made at 550°C in 5% CO + N₂, with Salt 10, where about half of the sulphur in the salt was replaced by Na₂S (Salt 10r). This test showed clearly an increased corrosion on the 10CrMo9 material. This test is presented in Attachment 2. This offer is now based on these earlier studies and the tests are planned to be done with BL-char despite the fact that it may contain some chlorine and thus affect the results, at least for the test with Salt 5.

The offer contains of two parts; Part A, representing tests with two salts with different “reduction levels” at one temperature, plus a three tests to roughly investigate the effect of the temperature at different “reduction levels” and Part B in which a further mapping of the temperature on the reducing effect is to be done for two of the four salts.

The tests will be performed at Åbo Akademi using a laboratory method for studying high temperature corrosion. The method is based on the estimation of the oxide layer thickness or/and depth of the material degradation. Elemental analyses of the corrosion layer composition are also to be done.

The content of the report is confidential and the property of Suomen Soodakattilayhdistys – Finnish Recovery Boiler Committee.

Experimental

The corrosion test furnace is equipped with a tightly closed glass reactor. The composition of the gas flowing through the reactor during will be 5% CO, 95% N₂ with a flow of 2.0 l/min. In each test, five specimens can be tested, of which one commonly is a reproducibility sample. The duration of each test is one week.

After the corrosion test, the specimens are cooled down to room temperature inside the furnace with a continuous flow of the gas mixture through the reactor. The samples are then placed in a mould and cast in epoxy, then cut off in the middle. The cross-section surfaces are then polished in kerosene, using 1000 and 1200 grid SiC paper, cleaned in petroleum ether and ultrasound bath. The samples are then ready to be analyzed with the SEM/EDX.

The corrosion products are identified by using x-ray images. The corrosion layer thickness is determined by using scanning electron microscope back-scatter images. Several SEM images are combined into one panoramic picture. After that the panoramic pictures are digitally treated by using contrast differences. An example of the treatment stages of a typical SEM panoramic picture is shown in Figure 1. After the panoramic images have been colored, the thickness of the oxide layer is determined for each vertical line of pixels and recalculated into μm .

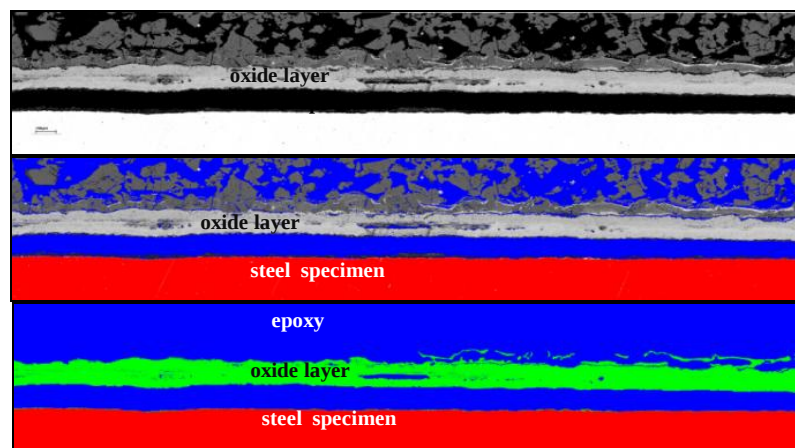


Figure 1. A schematic view of SEM picture coloring stages in order to determine the oxide layer thickness

The corrosion layer is defined as the thickness of the oxide layer for each line and the corrosion attack is expressed as a mean thickness of the oxide layer.

The compositions of the synthetic ashes used in the earlier experiments and planned to be used in this work, as well, are shown in Figure 2. The names: Salt 5, Salt 8, Salt 9 and Salt 10 are introduced with respect to previous projects dealing with the same salts and are used for comparison and recognition purposes.

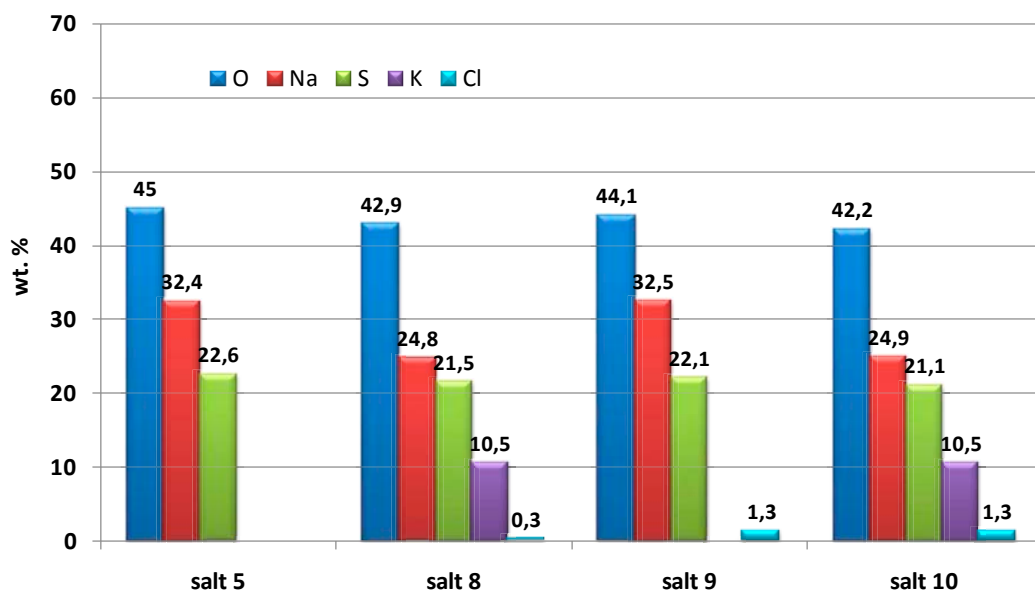


Figure 2. The chemical compositions of the synthetic ashes used in the corrosion tests (wt%)

The four different superheater materials that were used in the earlier experiments and planned to be used in this work, as well, are 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28, and HR11N

Before the experiments all steel specimens are polished in ethanol using first a 600 and then a 1000 grid SiC paper, cleaned in ultrasound bath. Before the tests, the specimens are pre-oxidized in a furnace for 24 h at 200°C. After the pre-treatment the specimen is covered with the salt mixture in question (of 0.25 g/specimen) mixed with about 30% of BL-char. Then the material samples (up to 5 at a time) are exposed to high temperature in a horizontal tube furnace for 168 h (7 days), at 450°C - 600°C.

Test plan

The corrosion tests will be done with the same base salts as earlier, but with some of the sulphur replaced and added as Na₂S. “rx” and “rx” in the salt names refer to that x% of the sulphur is added as Na₂S. If needed the buyer provides the steel coupons to ÅA.

Part A

1) Temperature: 550°C

“Sotu” salts: 5_{r10}, 5_{r50}, 5_{r80}, 10_{r10}, 10_{r50} and 10_{r80} mixed with 30-wt% BL-char

2) Temperature: 500°C

“Sotu” salts: 5_{r80}, 10_{r10} and 10_{r80} mixed with 30-wt% BL-char

Materials: 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28, HR11N

Total number of samples in Part A: 36 + 9 (repetitions)

Total number of samples in Part A to SEM: 45

Price A: 30 700 € + VAT

Part B

While the purpose of Part A is to study the effect of the amount of the “reduced” carryover and to some extent the effect of temperature combined with different reduction levels, the purpose of Part B is to in more detail study the temperature effect.

Temperatures: 500, 525, 575, and 600°C

“Sotu” salts: 5_{r50} and 10_{r50}, both mixed with 30 wt-% BL-char

Materials: 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28, HR11N

Number of samples: 32 + 8 (repetitions)

Number of samples to SEM: 40

Price B: 27 300 € + VAT

Price A+B: 55 000 € + VAT

(10_{r50} in 550°C already done and reported in Attachment 2)

Project organization

Personnel involved in this project at Åbo Akademi University will be:

- Mikko Hupa, responsible leader
- Patrik Yrjas, project leader
- Nikolai DeMartini, expert
- Dorota Bankiewicz, researcher
- Jaana Paananen and Piia Leppäsalo, laboratory personnel
- Linus Silvander, SEM/EDX expert and analytics

If so approved by the Finnish Recovery Boiler Committee the project can be connected to a masters thesis or part of some other thesis work.

Invoicing

The invoicing is as follows:

50% upon receiving the order

50% after final reporting

Timetable

Depending on which alternative is chosen the time schedule differs.

Part A: the report is ready in October 2011

Parts A+B: the report is ready in December 2011

If the Part B is ordered separately at a later stage the time schedule will change.

The offer is in force until 20.05.2011.

Place and date: Turku 5 May, 2011

Prof. Mikko Hupa

Patrik Yrjas, Dr. (Chem. Eng)

Åbo, 17 March 2011

The Skyrec project, Part II - update

Within the Skyrec project Part I four different steam tube materials used in the recovery boilers were tested with four different synthetic ashes containing main black liquor components (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KCl and NaCl) in a simulated reducing atmosphere (95 N_2 -5 CO vol%).

The analysis of the results indicated that no or only a small reduction (at 600 °C) of the sulphate to sulfide was achieved with the test setup used. In the offer prepared for Skyrec-Part II, the tests were suggested to be done with BL-char despite the fact that it may contain some chlorine. The current update describes the pre-tests and supplementary analyses which were meant to mainly establish the temperature where the reduction of Na_2SO_4 in a mixture with BL-char begins.

The TGA tests done:

Firstly, pure Na_2SO_4 was tested in TGA in N_2 and then in $\text{N}_2 + 5\%\text{CO}$ gas mixture (Figure 1). Later on, the mixture of Na_2SO_4 and BL char was tested in N_2 and then in $\text{N}_2 + 5\%\text{CO}$ (Figure 2). The performed TGA tests were run up to 1000 °C (above the Na_2SO_4 melting temperature) with the 20 °C/min heating rate and then kept in isothermal conditions for 40 min.

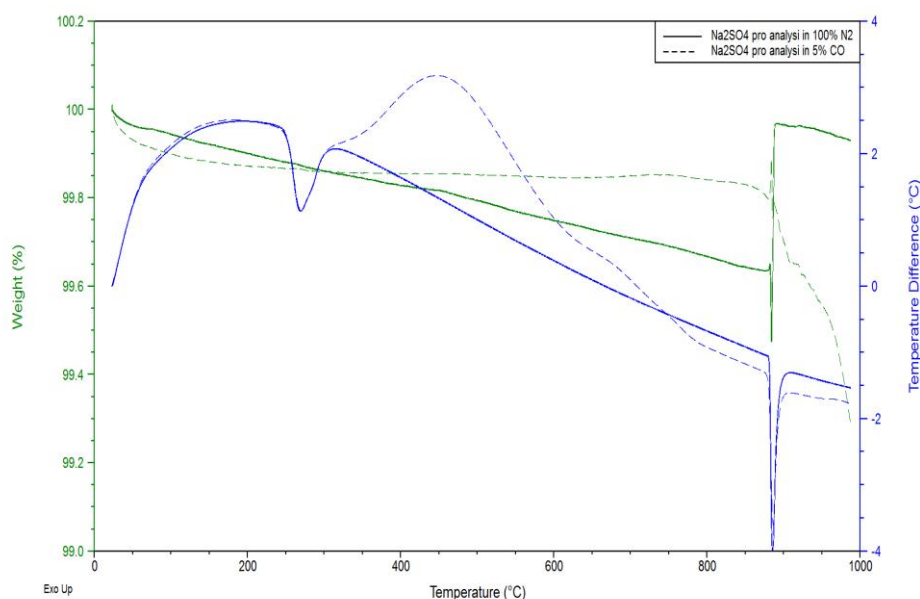


Figure 1. TGA curves of Na_2SO_4 run in pure N_2 and $\text{N}_2+5\text{vol}\%\text{CO}$ heated up to 1000 °C and kept in isothermal conditions for 40 min

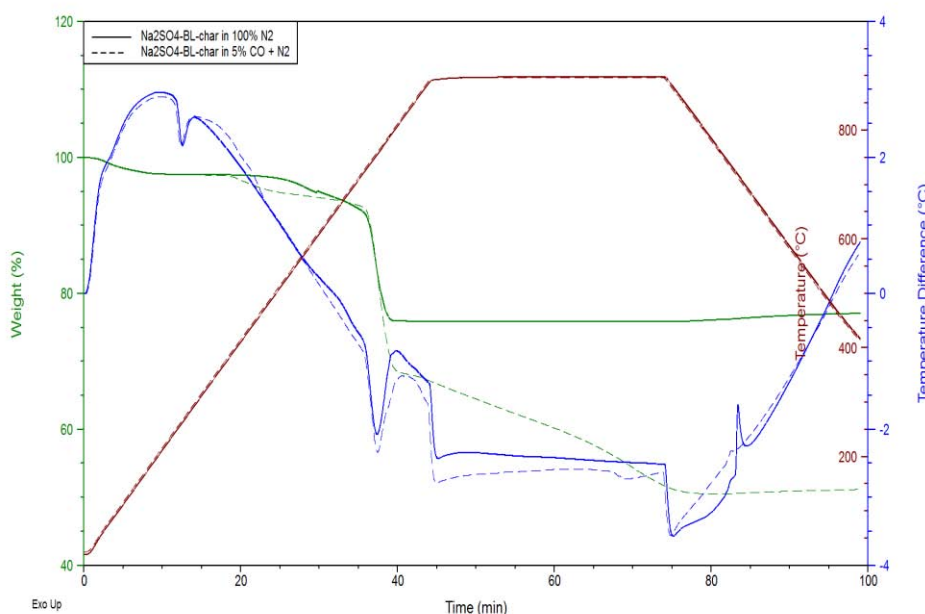


Figure 2. TGA curves of Na_2SO_4 + 30wt% BL char run in pure N_2 and N_2 +5vol%CO heated up to 900 °C and kept in isothermal conditions for 40 min.

Results/conclusions:

- in N_2

Na_2SO_4 - negligible weight loss was observed

Na_2SO_4 + BL char - weight loss 20%

- in N_2 + CO

Na_2SO_4 - negligible weight loss was observed

Na_2SO_4 + BL char - weight loss 46% (C available from BL char + from CO) - best reduction level

The melting temperature for pure Na_2SO_4 is 882 °C but for the mixture with BL char (30wt-%) the melting temperature dropped down to 726 °C. The reduction of Na_2SO_4 to Na_2S occurred in both cases with BL char (in N_2 and N_2 +CO), however, the presence of CO caused that the reaction to occur somewhat faster.

Since the temperature at which most of the reduction occurred was above the temperatures of interest for corrosion tests (>730 °C) a few additional TGA-tests were performed. The mixture of Na_2SO_4 and BL char was heated up to 500 and 600 °C in N_2 + 5%CO and kept in isothermal conditions for 2 h in order to check the level of reduction at lower temperatures. Additionally, the amount of CO was increased during the test from 5 to 10 vol% (Figure 3). The increase of CO had no visible influence on the sample's mass loss. The reduction of Na_2SO_4 to Na_2S at 500 °C was negligible. At 600 °C, <10 wt% mass loss was observed (including water evaporation).

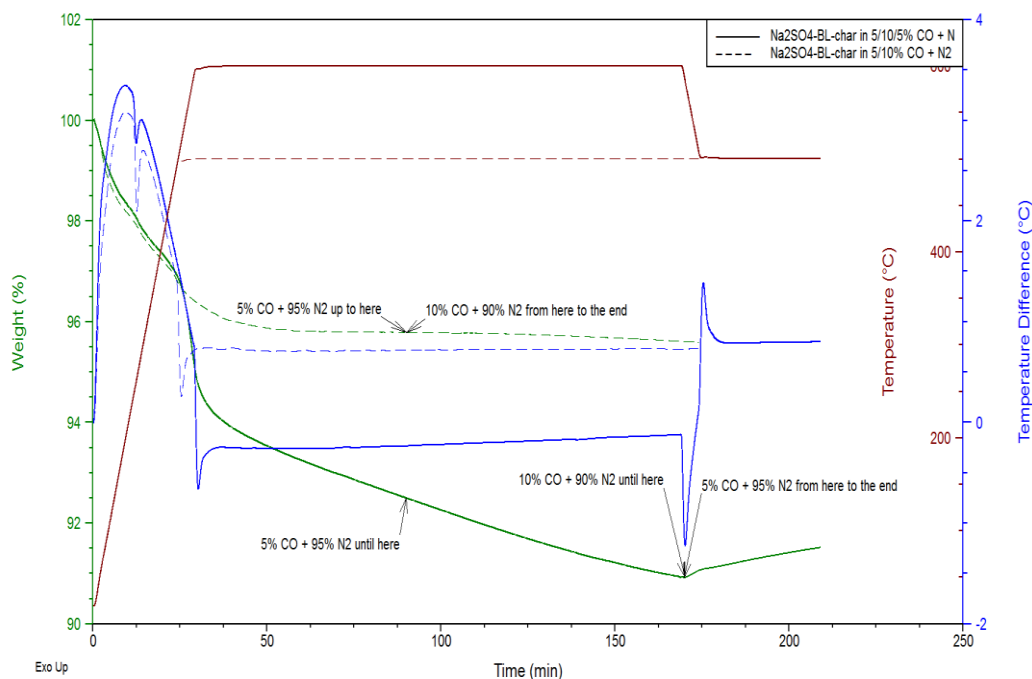


Figure 3. TGA curves of Na_2SO_4 + 30wt% BL char run in pure N_2 and N_2 +5vol%CO heated up to 600 °C and kept in isothermal conditions for 2 h.

Since the reduction at 600 °C proceeds quite slowly it was decided to prepare a salt mixture which already contains a certain level of reduced Na_2SO_4 (Na_2S). Half of the Na_2SO_4 (mol%) from the previously used salt 10 was exchanged with Na_2S . Additionally, to simulate reduction 30-wt% of BL char was added to the salt mixture (Table 1). Due to the fact that oxidation of Na_2S can occur, the prepared salt mixture will not be melted prior the tests. The trial oven test at 550°C with the new salt mixture (Salt 10r) is scheduled for week 12.

Table 1. The salt mixtures composition (mol%)

	Na_2SO_4	Na_2S	KCl	K_2SO_4	BL char
Salt 10 (mol%)	78	-	5	17	-
Salt 10r (mol%)	36	39	5	18	30 (wt%)

Åbo, 8 April 2011

The Skyrec project, Part II

- first results

As agreed previously, trial test within the Skyrec Part II was performed. Five metals which were used in the first part of the project were tested. Those were: 10CrMo9-10 (with duplicate), T91, S28, HR11N.

A new Salt 10r which is a modification of the Salt 10 was prepared. The detailed salt composition is presented in Table 1. A half of Na_2SO_4 from Salt 10 was replaced with Na_2S and BL char was also added to the salt mixture.

Due to the fact that oxidation of Na_2S can occur, the prepared salt mixture was not melted prior the tests.

Table 1. The salt mixtures composition (mol%)

	Na_2SO_4	Na_2S	KCl	K_2SO_4	BL char
Salt 10 (mol%)	78	-	5	17	-
Salt 10r (mol%)	36	39	5	18	30 (wt%)

The 168 h test was performed in 5CO-95N₂ (vol%) atmosphere at 550 °C. The appearance of the samples after the heat treatment is shown in Figure 1. The sample holder was full of “soot” after the test.

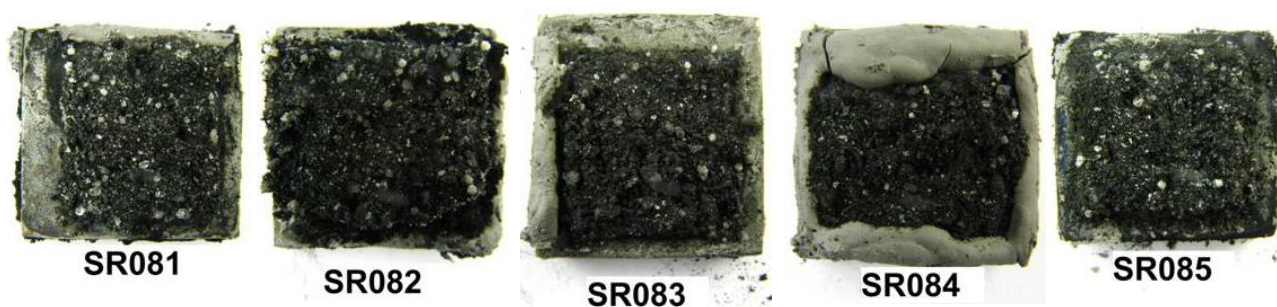


Figure 1. The appearance of the samples after 168 h exposure at 550 °C with the Na_2SO_4 - Na_2S -KCl- K_2SO_4 -BL char synthetic ash in 5CO-95N₂ atmosphere.

The mean oxide layer thickness from the performed test together with the results from the previously performed tests with Salt 10 (Na_2SO_4 -KCl- K_2SO_4) in reducing and oxidizing atmosphere is presented in Figure 2. The 10CrMo material performed significantly worse when comparing to results from tests with Salt 10. The performance of T91 and S28 was comparable and the oxide layer measured in both cases 4 µm. The oxide layer growth on HR11N material was higher than in case of test with Salt 10 but it was not dramatic (~10µm).

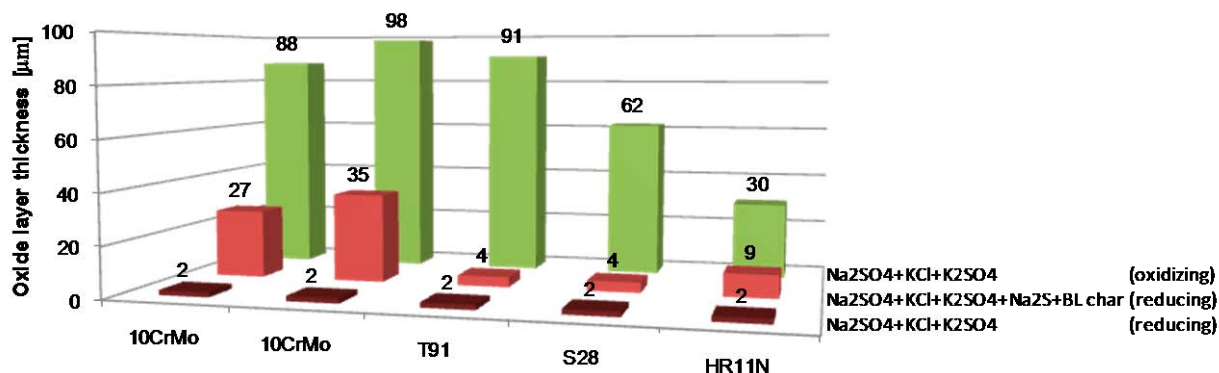


Figure 2. The mean oxide layer thickness of the tested materials in reducing and oxidizing atmosphere at 550 °C. The corrosion tests duration 168h. Exposures with Salt 10 and 10r.

The corrosion products formed on 10CrMo were well adhering to the steel surface and resembled molten phase. The steel surface was rich in Na, S with Cl enrichment in the corrosion products, Figure 2. The surface of HR11N is presented in Figure 3. The thin pieces of the steel from the sample's surface became loose.

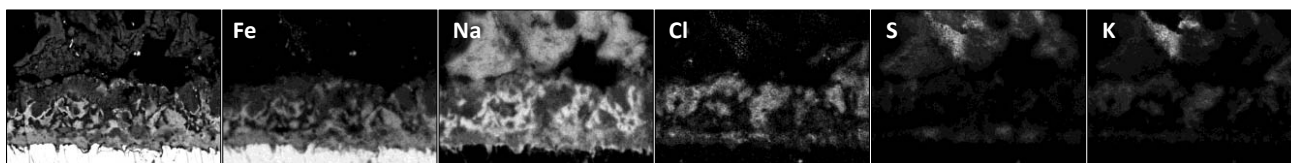


Figure 2. The xray maps of 10CrMo steel after the test.

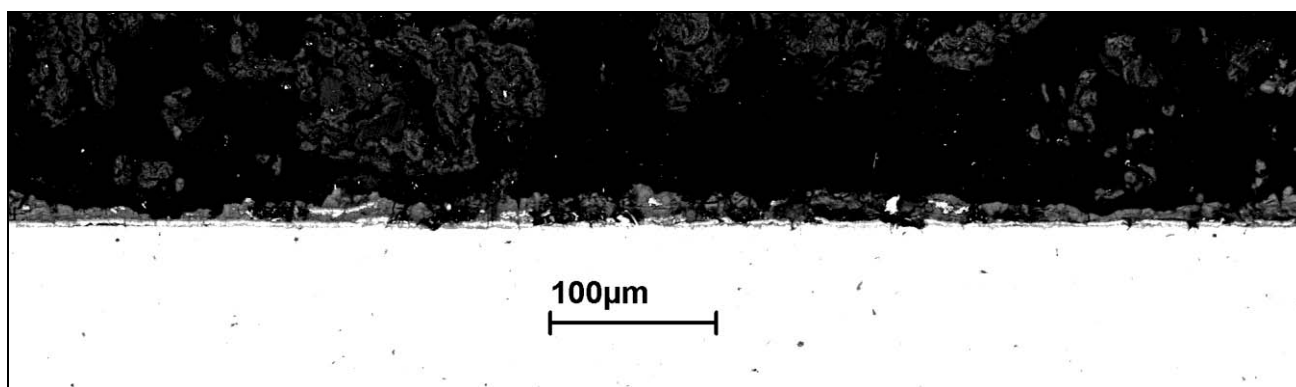


Figure 3. The part of panorama picture of HR11N steel after the test.

Liite 2

**VTT
Tulistinputkimateriaalien korroosiotutkimus soodakattilalla
raportti
20.4.2011**



Full scale material exposure in Joutseno Recovery Boiler

Authors: Martti Mäkipää, Janne Kärki, Markku Orjala

Confidentiality: Confidential

Report's title Full scale material exposure in Joutseno Recovery Boiler				
Customer, contact person, address Finnish Recovery Boiler Committee (SKY ry) SKYREC-project	Order reference VTT's offer VTT-V-38086-09			
Project name Tulistinputki	Project number/Short name 38086			
Author(s) Matti Mäkipää, Janne Kärki, Markku Orjala	Pages 44			
Keywords superheater, recovery boiler, corrosion	Report identification code VTT-R-02860-11 replace report VTT-R-00499-11			
Summary Objective of the work was to study the corrosion performance of various superheater tube materials for recovery boilers at high material temperatures. Full scale material exposures were carried out in Joutseno RB by September-October 2010. Materials selected for the study were 347H, AISI 310, HR11N, SAN 28, Super 625 and SAN 69. Two identical cooled probes with 6 material samples in each were exposed in the boiler for a time of one month. Nominal material temperatures on the exposed side of each probe were 530 °C and 570 °C. After the exposure the rings were mounted on site in resin, taken to laboratory and prepared to metallographic cross sections using ethanol as grinding medium. Material wall thicknesses of the metallographic cross sections were measured. Metallographic cross sections were characterised using optical microscope, or after coating with thin carbon film, using an environmental scanning microscope (ESEM) equipped with an analyser. Analytical results were used for predictive calculations using thermo-chemical database and calculation tool "FactSage 6.1". Corrosion conditions were highly variable depending of the flue gas flow direction and the temperature exposure history. Corrosion morphologies known as typical of each material tested in terms of oxide scale growth, grain boundary attack and internal penetration, were noticed. Maximum metal loss was typically observed to occur on the leeward side of each material. The extent of metallic corrosion at locations was, however, related to the presence of chloride. The ranking found was as: SAN 28 < 347H < AISI 310 < HR11N < SAN 69 ~ Super 625 (best). Predictive calculations referring to deposit conditions with about 0.5 % chloride and some carbonate resulted to a ranking as: SAN 28 < 347H < AISI 310 < HR11N < Super 625 ~ SAN 69 (best). Performances of the six materials tested are considered as unsatisfactory in the actual test conditions, Super 625 and possibly SAN 69 excluded.				
Confidentiality	Confidential			
Jyväskylä 21.4.2011 <table border="0"> <tr> <td>Written by  Matti Mäkipää Senior Research Scientist</td> <td>Reviewed by  Janne Kärki Team Leader</td> <td>Accepted by  Jouni Hämäläinen Technology Manager</td> </tr> </table>		Written by  Matti Mäkipää Senior Research Scientist	Reviewed by  Janne Kärki Team Leader	Accepted by  Jouni Hämäläinen Technology Manager
Written by  Matti Mäkipää Senior Research Scientist	Reviewed by  Janne Kärki Team Leader	Accepted by  Jouni Hämäläinen Technology Manager		
VTT's contact address VTT, PL 1603, 40400 Jyväskylä				
Distribution Customer, VTT project staff				
The use of the name of the VTT Technical Research Centre of Finland (VTT) in advertising or publication in part of this report is only permissible with written authorisation from the VTT Technical Research Centre of Finland.				

Preface

The main objective of the project was to study corrosion performance of six different superheater tube materials at high-material temperatures in recovery boilers. VTT carried out research, which included cooled probe exposures in Joutseno recovery boiler, material sample characterisation and analyses, and interpretation of the results.

VTT's project manager was Markku Orjala who was in charge of the probe measurements together with Jukka-Pekka Sulín-Saaristo and Juha Hakulinen. Martti Mäkipää and his staff conducted the metal material analyses. Janne Kärki participated on the analysis of the results.

This study was a part of the Tekes funded SKYREC-project managed by the Finnish Recovery Boiler Committee (SKY ry). This report presents results from one month monitoring period in September-October 2010.

Jyväskylä 21.4.2011

Authors

Contents

Preface	<u>2</u>
1 Introduction.....	<u>4</u>
2 Cooled probe tests in Joutseno recovery boiler.....	<u>6</u>
2.1 General	<u>6</u>
2.2 Probe temperature regulation	<u>7</u>
2.3 Material exposures.....	<u>8</u>
3 Material sample characterisation	<u>11</u>
3.1 Material wall thickness measurements	<u>11</u>
3.2 Optical microscopy.....	<u>11</u>
3.3 Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM)	<u>12</u>
3.3.1 Results of ESEM studies: Elemental analysis of the deposits.....	<u>13</u>
3.3.2 Results of ESEM studies: Estimated metal losses.....	<u>13</u>
3.3.3 Results of ESEM studies: Quantitative elemental analyses of corrosion products	<u>15</u>
3.3.4 Results of ESEM studies: Comments	<u>16</u>
4 Thermodynamic calculations using FactSage 6.1	<u>18</u>
4.1 General considerations on deposit chemistry	<u>18</u>
4.1.1 Equilibrium calculations based on quantitative analyses performed ..	<u>18</u>
4.1.2 Predictive calculations	<u>22</u>
5 Discussion	<u>23</u>
5.1 Comparison to recent full-scale material exposure data	<u>23</u>
5.2 Corrosion mechanistic considerations	<u>25</u>
5.3 Concluding remarks	<u>26</u>
6 Conclusions	<u>27</u>
References	<u>28</u>

1 Introduction

Objective of the work was to study the corrosion performance of various superheater tube materials in recovery boilers at high material temperatures. Materials selected for the study were 347H, AISI 310, HR11N, SAN 28, Super 625 and SAN 69. Nominal material composition according to open literature for each material is presented in Table 1.

Table 1. Nominal material composition according to open literature for each material.

	SAN28	HR11N	Super 625	SAN69	AISI310	347H
C	≤0.02	≤0.03	≤0.03	≤0.02	≤0.08	≤0.08
Si	≤0.7	≤0.6	≤0.5	≤0.5	≤1.5	≤0.75
Cr	26.0-28.0	27-30	20-23	30	24-26	17.0-20.0
Mn	≤2.0	≤2.0	≤0.5		≤2.0	≤2.0
Fe	Bal.	Bal.	15-20	10	Bal.	Bal.
Ni	29.5-32.5	38-42	50min	60	19.0-22.0	9.0-13.0
Cu	0.6-1.4					
Nb						(0.32-1.0)
Mo	3.0-4.0	0.5-1.5	8.0-10.0			

Material composition was indicatively checked when analysing the exposed samples using ESEM, see paragraph 3.3.3 further below.

There were two material test temperatures that were chosen to be, in nominal, 530 °C and 570 °C. The research included material sample preparation to the form of rings, carrying out corrosion measurements by exposing the samples as attached in cooled probes to in-furnace flue gas atmosphere, and thorough material inspection of the exposed material rings.

The material samples were exposed in a recovery boiler owned by Oy Metsä-Botnia Ab, and located in Joutseno, South-East Finland. During the material tests in September-October 2010 the boiler was operated using softwood liquor as fuel. Analytical of a sample taken by 20th September 2010 was provided by the plant operator, see Table 2. With reference to that data, the molar ratios of K/(Na+K), Cl/(Na+K) and S/(K₂+Na₂) in the liquor are 5.1, 0.3 and 11.1 %, respectively. From the corrosion point of view the content of chloride of deposits in the superheater area may be presumed as low. The ratio of alkali to sulphur in the flue gas flow as well as in the deposits is, however, potentially relatively high.

Pre-existing literature data [1-8] indicates that quite different performance-limiting behaviour may be expected for the studied materials. Corrosion of austenitic stainless steel 347H is expected to initiate by grain boundary attack, which eventually leads under sulphur oxide-depleted conditions to severe general attack due to basic fluxing. Under alkaline deposit conditions probably encountered in the test, the localised corrosion of highly with chromium alloyed steels AISI 310, HR11N and SAN 28 is a self-sustaining process, if initiated. Alloy 625 having a high content of molybdenum is reported to have performed outmost well, e.g., in the temperature range from 520 to 530 °C [8]. The material temperature of material samples exposed in recovery boilers may, however, actually vary appreciably depending on the heat flux, the measured peaking material temperatures approaching 600°C [7,9].

Table 2. Analysis of the softwood liquor sample.

Solids	%	SCAN-N 22:77	82.4
Ash	%	KCL 59:83	53.3
C	%	ASTM D 5373	33.4
H	%	ASTM D 5373	3.4
N	%	ASTM D 5373	< 0,1
Na	%	SCAN-N 37:98	20.8
K	%	SCAN-N 37:98	1.9
Al	mg/kg	SCAN-N 38:10	25
Ba	mg/kg	SCAN-N 38:10	4.5
Ca	mg/kg	SCAN-N 38:10	240
Cu	mg/kg	SCAN-N 38:10	0.9
Fe	mg/kg	SCAN-N 38:10	21
Mg	mg/kg	SCAN-N 38:10	290
Mn	mg/kg	SCAN-N 38:10	90
P	mg/kg	SCAN-N 38:10	77
Si	mg/kg	SCAN-N 38:10	340
V	mg/kg	SCAN-N 38:10	< 5
Zn	mg/kg	SCAN-N 38:10	11
S	%	SCAN-N 38:10	6.8
Cl	%	AOX-equipment	0.1
CO ₃ ⁼	%	SCAN-N 32:98	5.3
SO ₄ ⁼	%	KCL 71:81	5.8
S ⁼	%	SCAN-N 31:94	3.3

2 Cooled probe tests in Joutseno recovery boiler

2.1 General

Two air- and water-cooled probes were used which imitate the behaviour of superheater tubes. The probes (thereinafter Probe 1 and Probe 2) were inserted on the level of 10½ between 2nd and 3rd superheaters on opposite side walls of the boiler, see schematic representation of the boiler in Appendix (Figure 22) and Figures 1 to 3. The surface temperatures of the probes vary depending on the direction of the flue gas flow. The windward temperature is maintained constant by adjusting the cooling rate and the temperatures on other sides change when deposits are formed. (In this particular case, hard deposit acting as an insulator did rapidly form on the flue gas flow side causing that the material temperature on other locations did rise, see Figure 4.)



Figure 1. Probe 1 ready for insertion through an inlet located about one meter below the sootblower at level 10 ½, between 2nd and 3rd superheater.

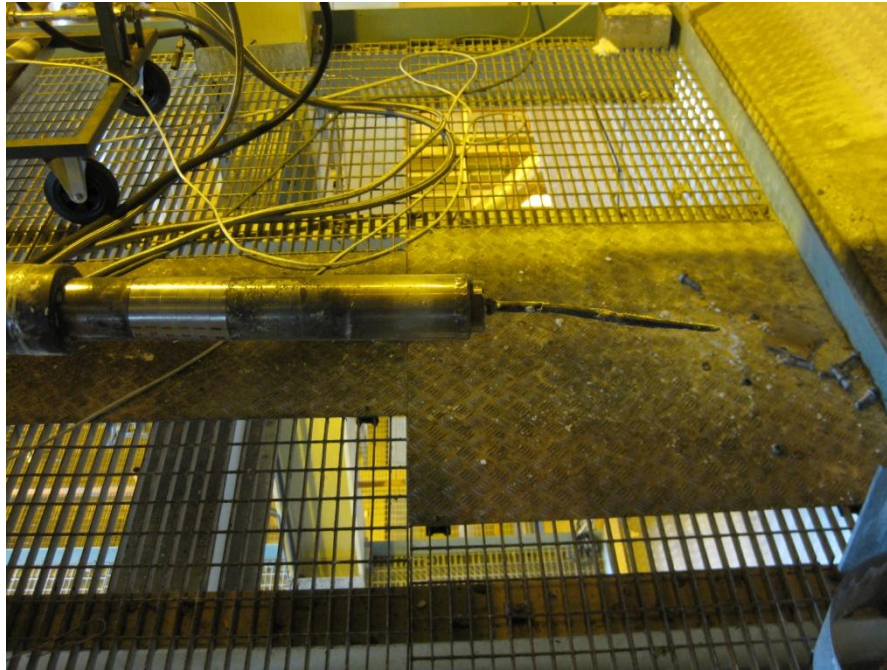


Figure 2. The flue-gas end of the Probe 1. Test material rings, in all six, appear as metallic on the left in the picture. The flue gas temperature sensing element is attached to the tip of the probe on the right in the picture and it was damaged during the measurements.

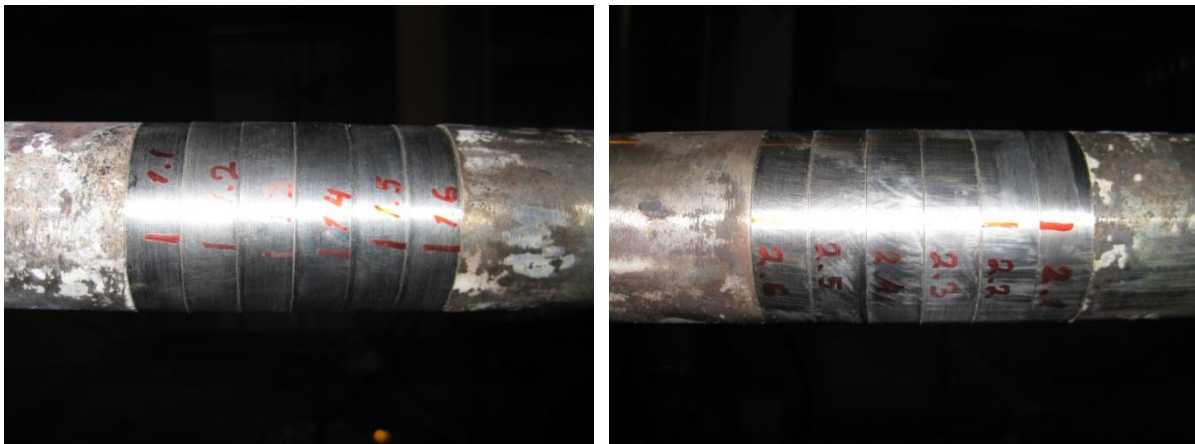


Figure 3. Attachment of the test material rings in the probes. Sample number 1.1(SAN 28) respectively 2.1(SAN 28) is farthest from, and Sample number 1.6 (347H) respectively 2.6 (347H) closest to the tip of the probe. Windward side is marked with red line.

2.2 Probe temperature regulation

The surface temperatures of the probes vary depending on the direction of the flue gas flow. The windward temperature is maintained constant by adjusting the cooling rate and the temperatures on other sides change when deposits are formed. In this particular case, a deposit layer acting as an insulator did rapidly form on the flue gas flow side causing that the material temperature on other locations did rise (up to 590 °C for few hours). The probes were removed by 16th of September from the boiler and inspected to find a 10 to 15 mm thick hard deposit to be present on the windward side of the probes. The problem was effectively corrected by changing the regulating thermocouple from the windward side to the up side (by 90 degrees) in both probes. During the next day 17th September the regulation principle was

changed to the original one and by 18th September back to the changed one. Windward material temperature was stabilised at 529 °C in the Probe and at 570 °C in the Probe 2.

2.3 Material exposures

The material test period was altogether 649 h from 16th September to 13th October 2010. Boiler operation data including boiler load (tons of dry solids/day), main steam temperature and flow, flue gas temperature before the boiler bank, oxygen content of flue gases before air preheater, material temperatures of superheater II and III and is found as enclosed in *appendix (figures 1-7)*. The highest material temperature in SH III is reportedly in the range of 490 °C. Deciding from the main steam temperature data the actual maximum SH III tube metal temperatures must be, however, appreciably higher than 490°C.

Immediately post-exposure the probes showed thick deposits on the Windward side, see Figure 4 below. Thick deposits did fall off from the probe surface. Little of any deposited material was remaining attached on the samples as they were mounted in the resin on the site.



Figure 4. Post-exposure appearance of Probe 1 and Probe 2 shown in pictures in the left and right column, respectively.

When inspected post-exposure by plain eye several of the rings were found to be non-circular. An obvious explanation for such deformations might be impacts of lumps of material falling down in the boiler. Such impacts were noticed to occur during the time elapse from 11th to 13th October when the boiler was cooling down.

Material temperature stability is quite good after the changes that were made in the beginning of the campaign, Figures 5. Material temperature on the Up, Down and Leeward side of the probe has exceeded the Windward side for a time elapse which accounts for less than 3 % of

the total of 600 h exposed at high temperatures, Figure, 6. Material temperature on the Windward side remained most of the test time close to regulated value (528 °C +/- 1 °C for 538 h) in the Probe 1, and less satisfactorily in the Probe 2 (568 °C +/-2°C for 400 h). Material temperature data referring to the time elapse from 16th September to 11th October totalling 600 h is shown in tabulated form below, Table 3.

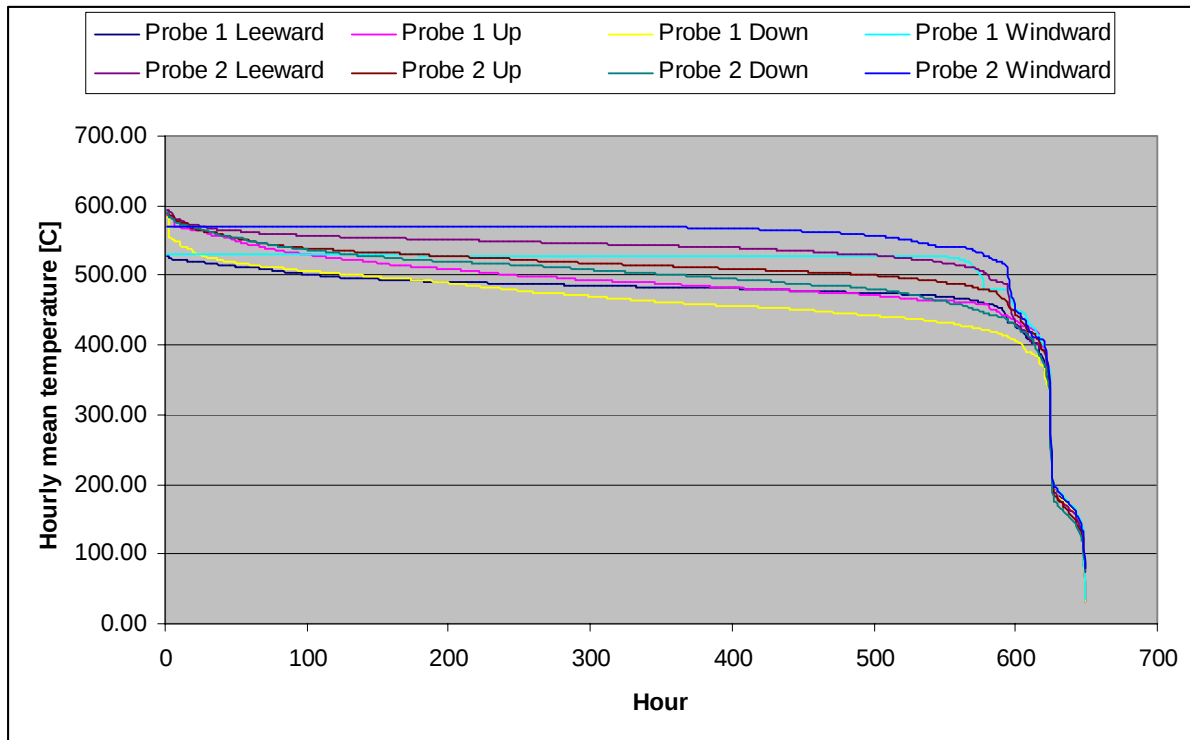


Figure 5. Temperature stability curves for Probe 1 and Probe 2.

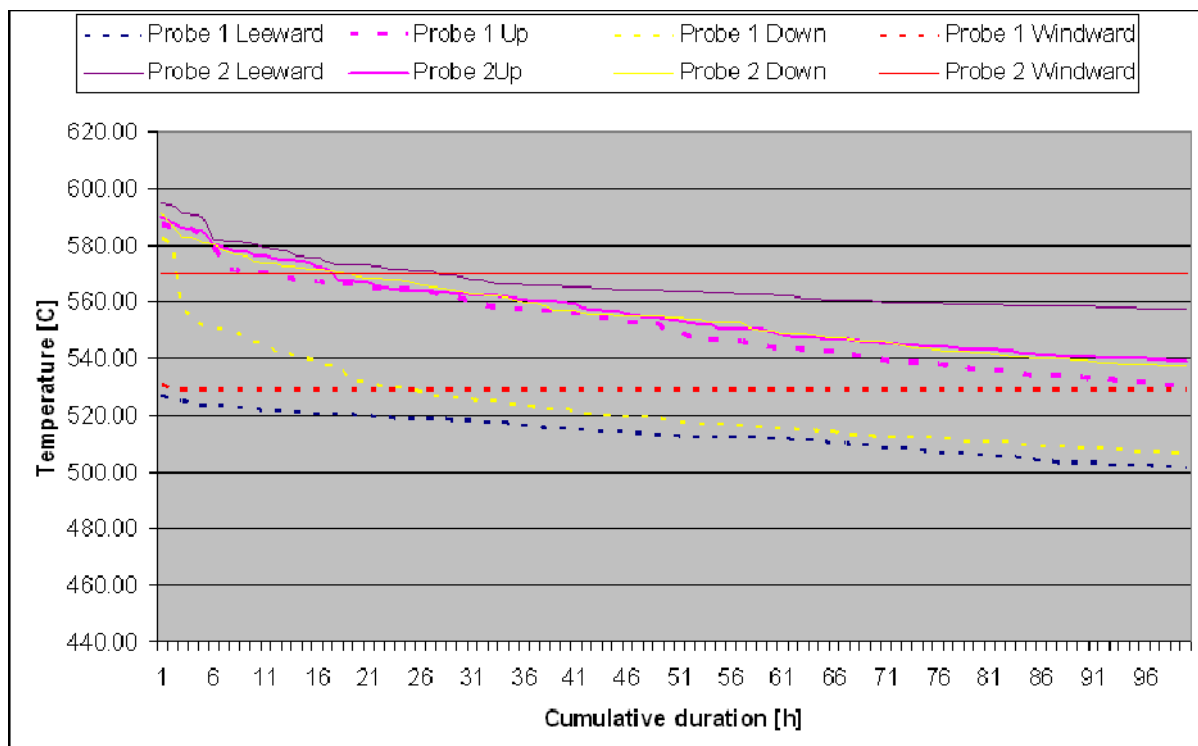


Figure 6. High-temperature end of material temperature curves shown in Figure 5 and 6.

Table 3. Numeric temperature data for Probe 1 and Probe 2.

Temperature:	Average	Median	Maximum	Minimum
Position:	°C	°C	°C	°C
P1 Leeward	487	484	527	402
P2 Leeward	542	545	595	397
P1 Up	499	491	587	422
P2 Up	519	515	590	390
P1 Down	473	466	582	375
P2 Down	507	505	591	368
P1 Windward	526	529	531	436
P2 Windward	562	569	570	417

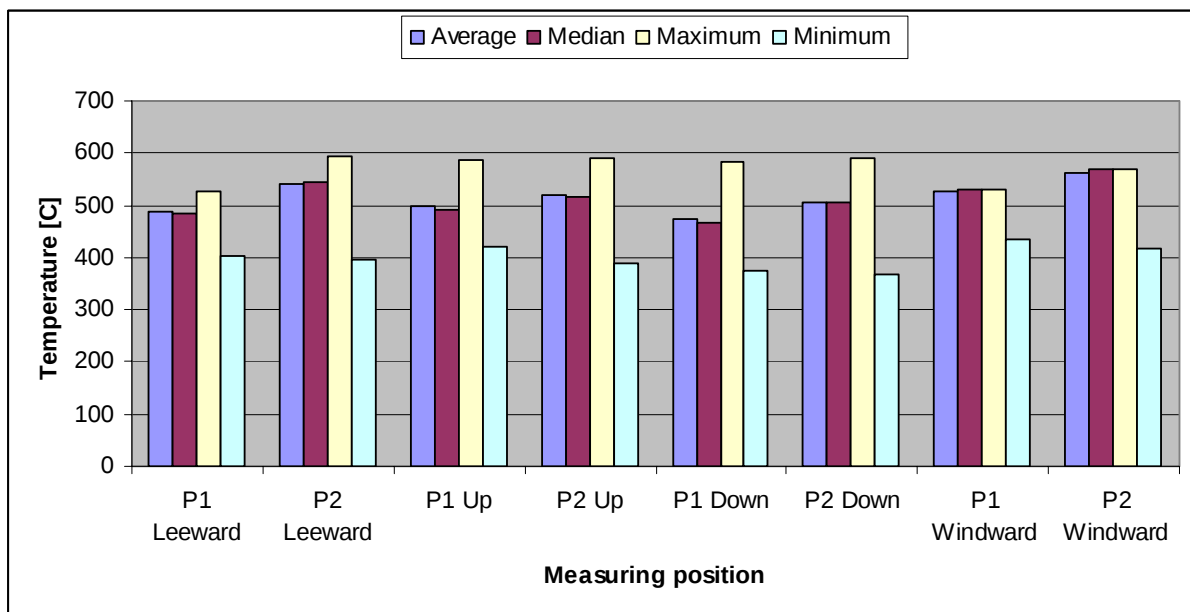


Figure 7. Comparison of temperature data for Probe 1 and Probe 2. Period 16th September – 11th October, exposure time elapse 600 h.

3 Material sample characterisation

After the exposure the rings were mounted on site in resin, taken to laboratory and prepared for further studies to metallographic cross sections using ethanol as grinding medium. As mentioned before, the material falling from the roof etc. had made harm to some of the samples. According to closer examination samples with marked deformation were as follows. Probe 1: SAN 69, AISI 310, 347H; Probe 2: Super 625, AISI 310.

3.1 Material wall thickness measurements

Material wall thicknesses of the metallographic cross sections were measured from 8 positions (0, 45, 90, 135, 180, 225, 270 and 316 degrees from the windward position (0 degrees)) using an optical method. Measuring values thus obtained were compared internally and to pre-exposure measuring values, Table 4. Those rings which were asymmetric due to material deformation were not measured.

Table 4. The difference in the wall thickness values (Δ [mm]) for various material sample rings measured after and before the exposure.

Δ [mm]	Probe 1				Probe 2				
Location	SAN28	HR11N	Super 625	Mean	SAN28	Super 625	SAN 69	347H	Mean
Windward (0)	0.002	-0.058	-0.055	-0.037	0.030	-0.002	-0.017	0.009	0.005
Up (90)	0.015	-0.014	0.044	0.015	-0.007	0.008	-0.031	-0.005	-0.009
Leeward (180)	0.002	0.031	-0.022	0.004	-0.033	0.017	0.001	0.041	0.006
Down (270)	0.036	-0.060	0.013	-0.004	0.003	0.000	-0.007	0.105	0.025
Mean	0.014	-0.025	-0.005	-0.005	-0.002	0.006	-0.014	0.038	0.001

The difference-values (Δ) determined were found to vary in a random manner independently of the measuring position and the ring material. The mean value of all differences is 0.001 mm (1 μ m). Wall thickness measuring values are considered as useless for the corrosion evaluations.

3.2 Optical microscopy

Metallographic cross sections of the material samples exposed in the Probe 1 were inspected using a stereo microscope. Indications were found of possible material deformation – corrosion interactions having occurred obviously during the high-temperature exposure (illustrations not shown here). Both deformed sample (material 347H) and less-deformed samples (materials SAN 28, Super 625) in Probe 1 were chosen for more detailed studies using an optical microscope, see optical micrographs enclosed, Figs. 8, 9 and 10 in Appendix.

In the case of 347H material surface cross section on the Windward position appeared as little affected besides oxide growth outwards whereas on the Leeward position material had suffered from general corrosion and additionally of internal attack along open grain boundaries down to the depth of about 75 μm from the current metal surface, see Figure 8 in *Appendix*. In the case of SAN 28 there was found internally penetrated (de-alloyed) zone and oxide scale growths on the windward and leeward position, Figure 9 in *Appendix*. Apparent metal loss totalled about 30 μm and 75 μm on the windward and leeward position, respectively. In the case of Super 625 the corrosion attack mode was similar to that in the case of SAN 28, but less in extent, Figure 10 in *Appendix*. Total metal loss, however, depended much of exact location examined. Apparent metal loss at the cross section locating exactly on the windward position (0 degrees) was found to be less than 10 μm whereas at locations situated about 30 degrees sideways apparent metal loss was about 25 μm or more. Even if still crossly circular, cross section of Super 625 showed features interpreted preliminary as marks of impaction on the Leeward side of the ring, see Figure 10 in *Appendix*.

Material surface temperature on the windward and leeward side of the Probe 1 was measured to be 487°C and 526°C, respectively. There was no difference in the maximum temperature value. Examination of Figures 8 to 10 in *Appendix* leads to the suggestion that the extent of corrosion attack for various materials seems to depend more on the local deposit conditions (and on the nature of local thermo-physical stresses) than simply on the probe material surface temperature measured.

3.3 Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM)

Metallographic cross sections of the six material samples exposed in the Probe 2 were coated with a thin film of elemental carbon in order to provide good electric conductivity of the samples mounted in resin. The study was performed using environmental scanning electron microscope “FEI XL30 ESEM” equipped with an analyser “ThermoScientific” and calculation program “Noran System 7” suitable for quantitative elemental analyses. In the practical analytical work the elements with contents of 0.1 wt-% or more only are listed in the analytical reports. For example, chloride contents of less than 0.1 wt-% are not reported. The quantitative analysis results are indicative especially concerning the light elements. Carbon as a light element is present in the mounting material, conductive coating and as superficial contaminant as well. Carbon, independent of its presence in the raw data, has been therefore left out from quantitative elemental composition calculations. It is notified that the elements Mo and S are difficult to differentiate from each other due to the similar behaviour. A compound specimen MoS_2 was analysed. According to the repeated quantitative elemental analysis performed the specimen did contain 66.65 and 66.28 at-% S and 33.35 and 33.72 at-% Mo, i.e., very close to the theoretic values for a strictly stoichiometric composition MoS_2 . In spite of this finding one may still dispute the relative quantitative percentages for Mo and S in various metal analyses presented below.

Outer circumference of the samples (SAN 28, HR11N, Super 625, SAN 69, AISI 310 and 347H) was examined with using magnification of 200 x starting from the windward position (0-degrees). Base material composition was determined at the starting position in a depth where there were no signs of corrosion. For in-detail studies of corrosion morphologies ESEM magnifications ranging from 200x to 5000x were applied. Areal and point analyses of corrosion products or deposits refer to areas having horizontal dimensions in the range from 0.05 to 0.001 mm. Vertical dimension of the volume analysed is the order of 0.001 mm. The study was comprehensive covering a total inspected length about of 90 cm and the number of quantitative analyses performed totalled about tree hundred. The most illustrative quantitative analyses only are reproduced in this report.

3.3.1 Results of ESEM studies: Elemental analysis of the deposits

Graphs of quantitative elemental analyses of deposits present at various directions are shown, in Figures 11 and 12 in *Appendix*. Typically, oxygen, sodium, sulphur, some potassium, and some small amounts of chloride (range from < 0.1 wt-% Cl to about 1 wt-% Cl) and some of chromium, iron and nickel is found in the areal analyses of deposits. In the case of high nickel alloys point analyses indicated that the mass fraction of chlorine in metal-near deposits/corrosion products may locally rise up to 10 or 25 wt-% Cl.

3.3.2 Results of ESEM studies: Estimated metal losses

Typical corrosion morphologies for each material at various directions are shown in Figures from 13 to 16 in *Appendix*. Oxygen and/or sulphur are found at metal grain boundaries and in the composition of subsurface de-alloyed zones impoverished in respect of chromium and enriched in respect of nickel and iron. Chloride is found too but in amounts of few tens of percent only. The internal penetration depth depends on the local material temperature and deposition conditions. Total metal losses estimated in each case are given below, Table 5.

Table 5. Total metal losses estimated for various material samples exposed in Probe 2.

Material	Lee	Up	Down	Wind	Mean
	<i>{mm}</i>	<i>{mm}</i>	<i>{mm}</i>	<i>{mm}</i>	<i>{mm}</i>
SAN28	0.11	0.04	0.01	0.01	0.043
HR11N	0.08	0.05	0.01	0.025	0.041
Super 625	0.015	0.025	0.005	0.05	0.024
SAN 69	0.05	0.06	0.04	0.05	0.05
AISI 310	0.04	0.09	0.005	0.03	0.041
347H	0.05	0.08	0.02	0.1	0.061
Mean	0.06	0.06	0.01	0.04	0.043

For illustrative purposes the metal loss values given in Table 5 above were converted by linear extrapolation in to annual corrosion rates, see Figure 8 below. Materials rankings according to linear extrapolation of mean or maximum metal loss in Table 5 above are shown in Figure 9.

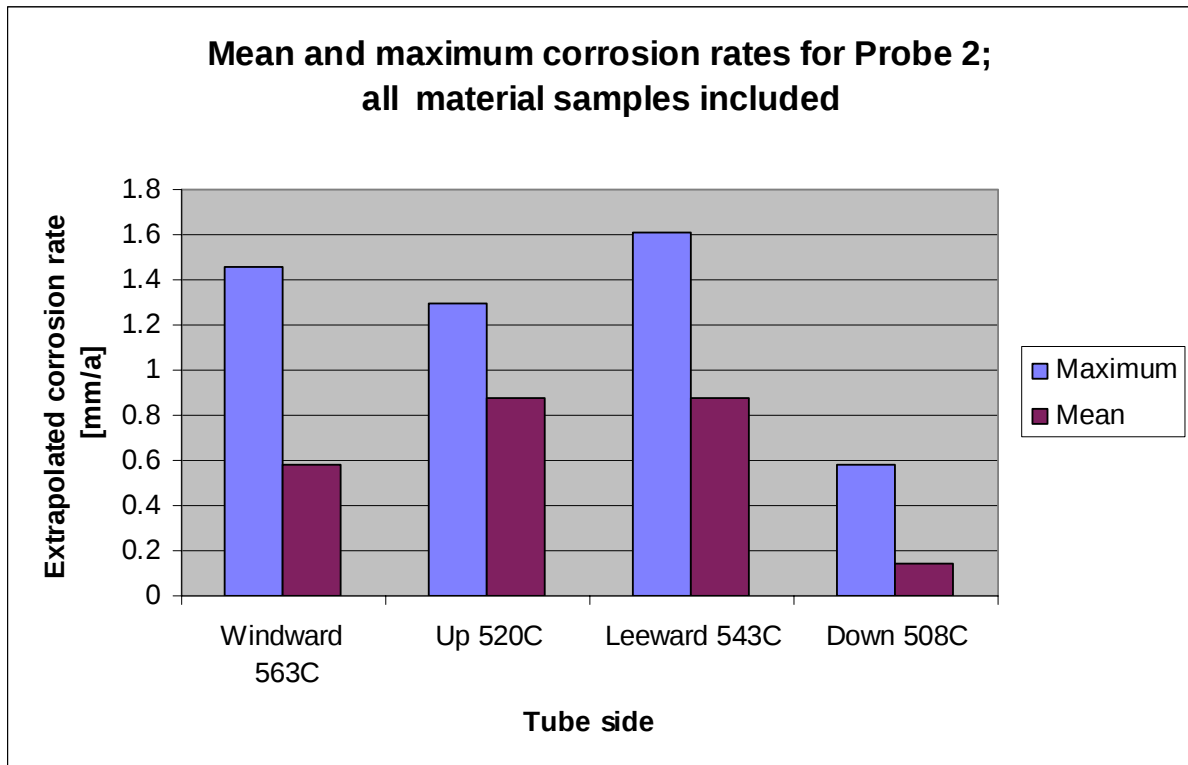


Figure 8. Mean and maximum corrosion rates in various exposure conditions for Probe 2, as estimated. All test materials are included.

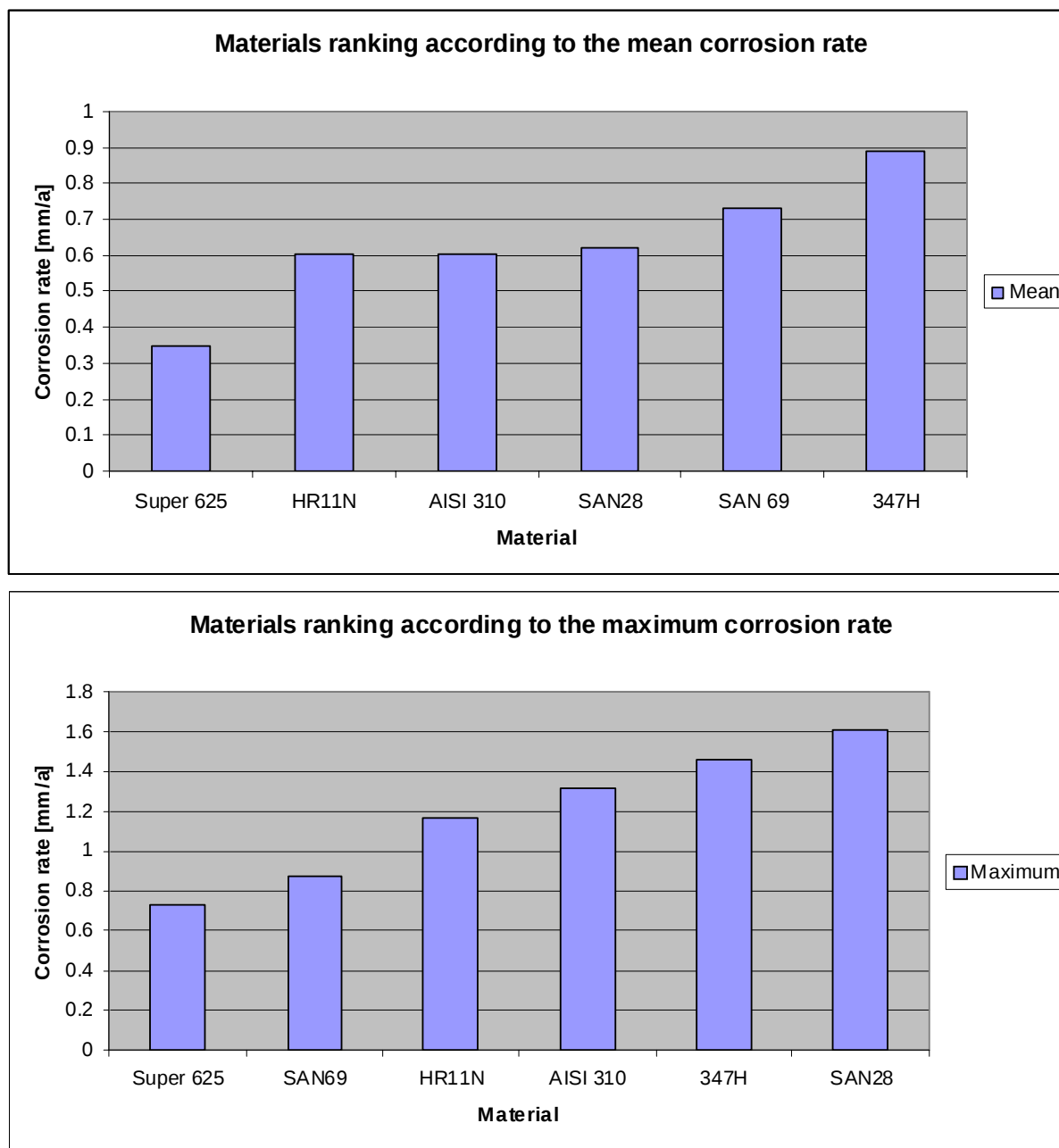


Figure 9. Materials ranking according to the mean or maximum corrosion rate estimated as explained above. Using the maximum corrosion rate as criterion all materials, except Super 625 and SAN 69, show a corrosion rate > 1 mm/a, i.e., corrode with an unacceptable rate. According to mean corrosion rate all materials corrode at a rate < 1mm/a.

3.3.3 Results of ESEM studies: Quantitative elemental analyses of corrosion products

In the case of 347H grain boundary attack, de-alloying of superficial metal grains and chloride enhanced oxide scale growth are the governing modes of accelerated corrosion. Some chloride is very typically found in the areal quantitative analyses of the corrosion products. Point analyses of attacked grain boundaries did, or did sometimes not, reveal sulphur and/or chloride in addition to oxygen, see for example quantitative results found in Figure 19 in Appendix. Note that the conventional analytical limit here is 0.1 wt-% and even so for S and Cl.

Corrosion morphologies and results of detailed quantitative elemental analyses indicated that steels and alloys alloyed highly with chromium had suffered from internal sulphidation and/or oxidation attack. Oxygen or oxygen and sulphur were found as abundant in various de-alloyed zones impoverished in respect of chromium and enriched in respect of nickel and iron, Figure 20 in *Appendix*. The content of chloride was in general low as compared to oxygen and sulphur. Localised enrichments consisting of nickel and chromium chlorides did contain up to 30 % wt-% Cl, Figure 21 in *Appendix*.

3.3.4 Results of ESEM studies: Comments

It seems that the corrosion rate is greatly enhanced at material temperatures in the range from 505 °C to 519 °C, Figure 10. Referring to the state-of-the-art theory of high temperature break-away oxidation of chromium alloyed steels and high-nickel alloys, see refs. [5,6,10] for example, one may propose that enhanced corrosion attack of the material samples tested is related here to the enhanced growth of mixed-type iron oxide – chromium oxide scales at locations exposed to high surface temperatures and some aggressive chemical conditions.

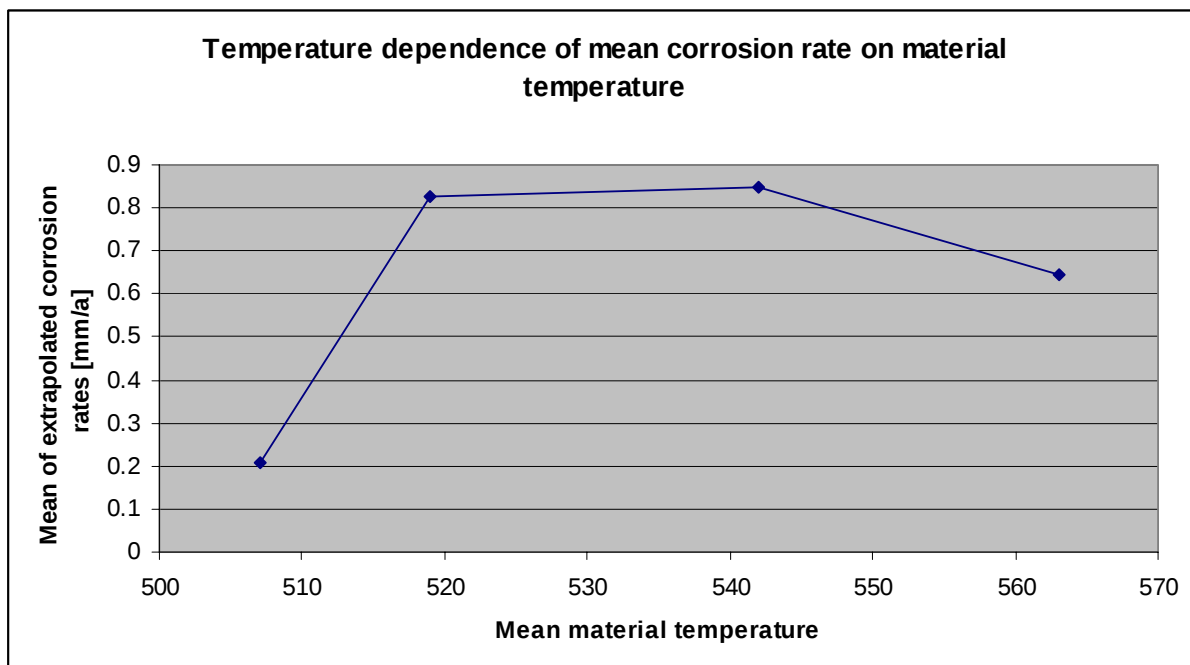


Figure 10. Dependence of mean metal loss measured on material temperature including the data for all six test materials exposed in Probe 2. See for reference Table 5.

A high content of chromium in the material composition seems not to be as beneficial as could be expected, Figure 11. Initial oxidation conditions in the beginning of the exposure may have also played a role in the enhanced oxide scale growth, see for general reference Figure 12 below, and ref. [4].

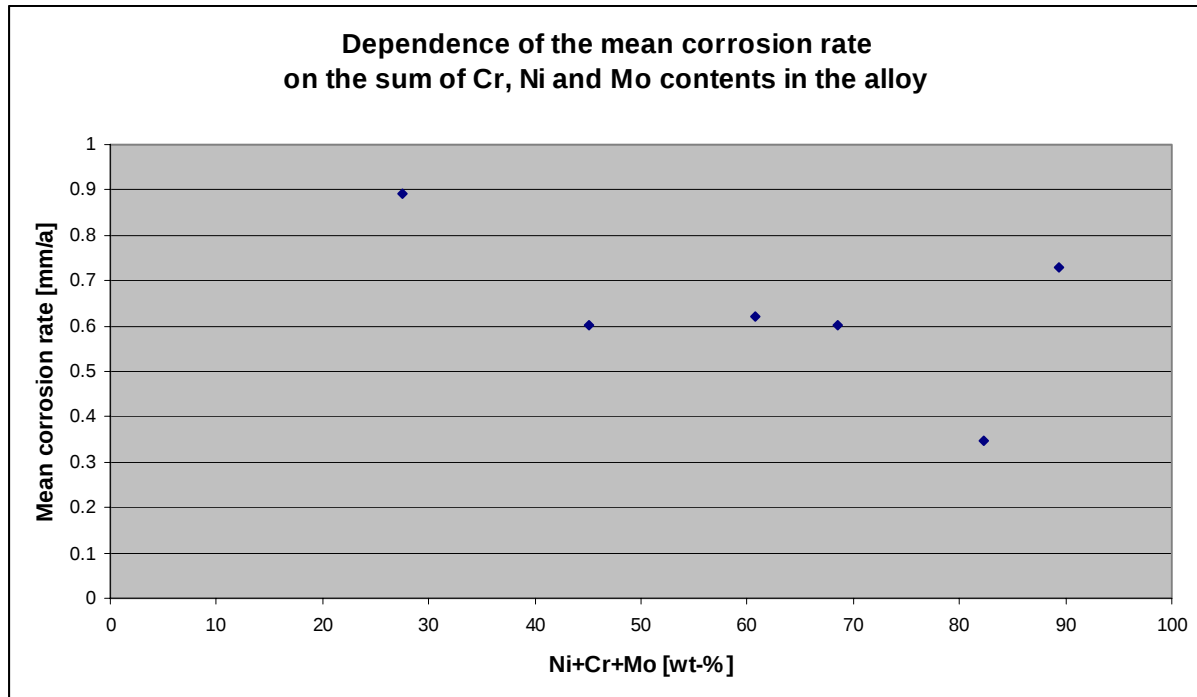


Figure 11. Dependence of mean corrosion rate on the sum content wt-% Ni+wt-% Cr+ wt-% Mo in the six materials tested in Probe 2. See Figure 10 above for reference. The point most far to the right corresponds to the material with the highest content of Cr (30 wt-%).

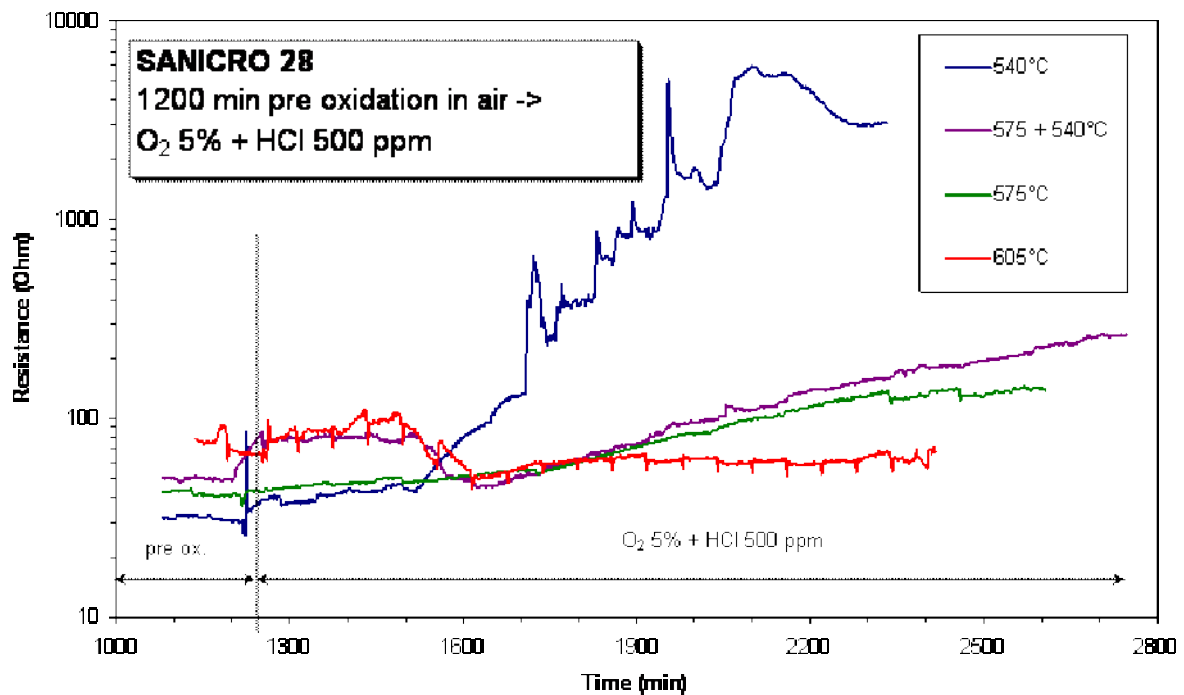


Figure 12. Results of a HT-CER study investigating the effect of specimen pre-oxidation in air to chloride-enhanced oxidation of various steels. The case of SAN 28. Ref. [8].

4 Thermodynamic calculations using FactSage 6.1

Quantitative elemental analyses are useful for corrosion mechanistic considerations using thermochemical equilibrium calculation programs, [11-15.]. Atmospheric oxidation of carbon and low alloy steels under alkali sulphate deposits with chloride contents is greatly enhanced even at material temperatures lower than the first melting point of the salt mixture, [1-4, 7-8].

A recent corrosion case of recovery boiler superheater tubing made of low-alloy steel showed catastrophic internal attack attributable to extremely rapid mass transport in a corrosion product mixture consisting of metallic phase, iron oxide phase, and complex oxide phase with alkali metal content, possibly intermixed with some chloride, [8]. The internal attack had proceeded partly laterally under a dense magnetite scale. The final corrosion product consisted, as usual, of porous oxide scale showing lateral sulphide striations, and enrichment of iron chloride on the metal surface. Similar kind of localised corrosion process but in a minute scale may be proposed to be active in various practical deposit corrosion cases of austenitic stainless steels and nickel alloys. This pragmatic proposition was applied to thermodynamic analysis of the corrosion problem under study. The enhanced corrosion attack of nickel alloys in the temperature range of from 450 °C to 500 °C due to alkali polysulphide type-melts, see refs. [12-15], should be considered to have of relevance here.

4.1 General considerations on deposit chemistry

Factually no single quantitative elemental deposit analysis corresponded to some linear combination of alkali sulphates and alkali chlorides. Assuming that some carbonate, see [17] for independent reference, and/or sulphide are present, this discrepancy could be solved satisfactorily in various cases. Few attempts to calculate simplified phase equilibrium that would prevail under Ar-CO₂-H₂O model atmospheres were made. In the case of typical deposit for SAN 28 on the windward side, the lowest melting point was found to be as high as 810 °C. At low CO₂-activities alkali carbonates did, however, dissociate resulting to high alkali oxide activities. In the case of deposit on the leeward side of the sample SAN 28 the deposit was found to be under any Ar-CO₂-H₂O model atmosphere trial unstable. This matter of fact was due to very high partial pressure of sulphur trioxide and gaseous chlorine HCl(g) and Cl₂(g) at the equilibrium states predicted. Otherwise, under alkaline flue gas conditions, related for example to high-solids firing of liquors with low sulphidity, mixtures of alkali ferrites, carbonates and chlorides may form aggressive melt on the tube surface *in-situ* resulting to highly accelerated oxide scale growth. Alternating SO_x rich and SO_x deficient conditions may set out the most adverse operation conditions in the superheater area of recovery boilers [8]. The effect of SO_x on deposit composition is discussed in [17].

4.1.1 Equilibrium calculations based on quantitative analyses performed

A number of phase equilibrium- or meta-stable phase-equilibria were calculated based on detailed analyses of local areas within the metal, in the corrosion product layers and in the layers interim of corrosion products and deposited matter. The main interest was to make comparisons amongst little affected and heavily affected sides (or location) for the same material. Calculation results for SAN 28 are illustrated in Figure 13. This material showed, at locations, the most severe and the most minute corrosion attack of all.

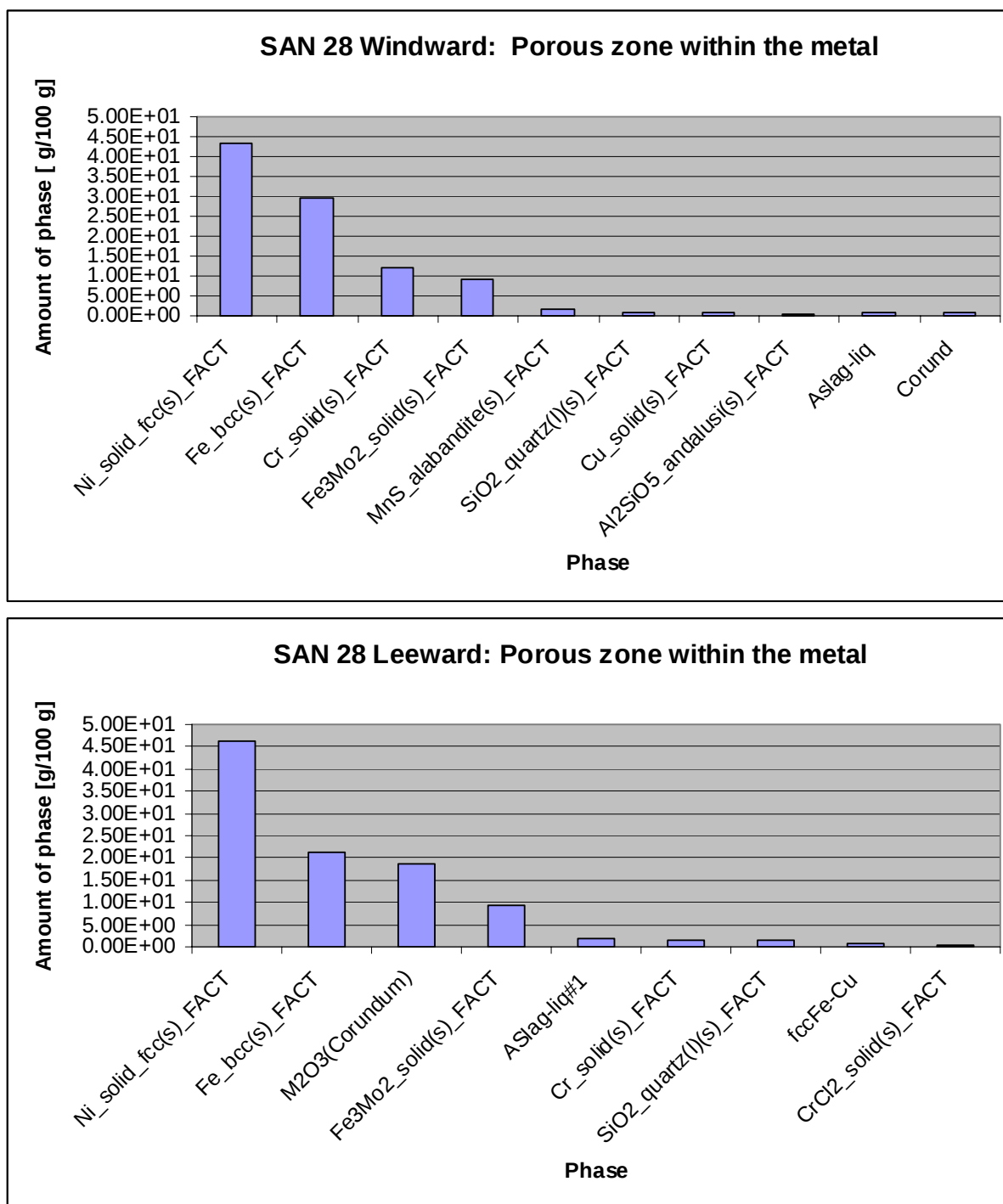


Figure 13. Calculated phase composition that corresponds to an areal analysis of porous (de-alloyed) zone on the Windward side (top picture) and Leeward side (bottom picture) of sample of SAN 28. Transport of oxygen and sulphur via molten phases inward is predicted to possibly occur. Chlorine, however, is if present bound as a solid compound CrCl_2 . (Phase equilibrium calculated for the temperature of 542°C .)

In the case of SAN 28, mixture phases allowing a rapid transport of metal and oxidant species are predicted to be present in the porous metal. There is, however, no guarantee that the model liquid phase ASlag-liq#1 in Figure 13, or any other liquid, exists in the real physical equilibrium. Chlorine, when present as-analysed, tends to bound as a solid phase compound CrCl_2 causing that Cl_2 -activity is very low within the porous zone. Accordingly, chromium must be considered as a beneficial alloying element. In the subsurface layers and multiphase corrosion scales that may show relatively high oxygen activities, low melting mixtures of

metal chlorides and oxy-chlorides may be present. Alkali chlorides NaCl and KCl form with CrCl_2 various ternary eutectics in the temperature range of about from 604 °C to 548 °C.

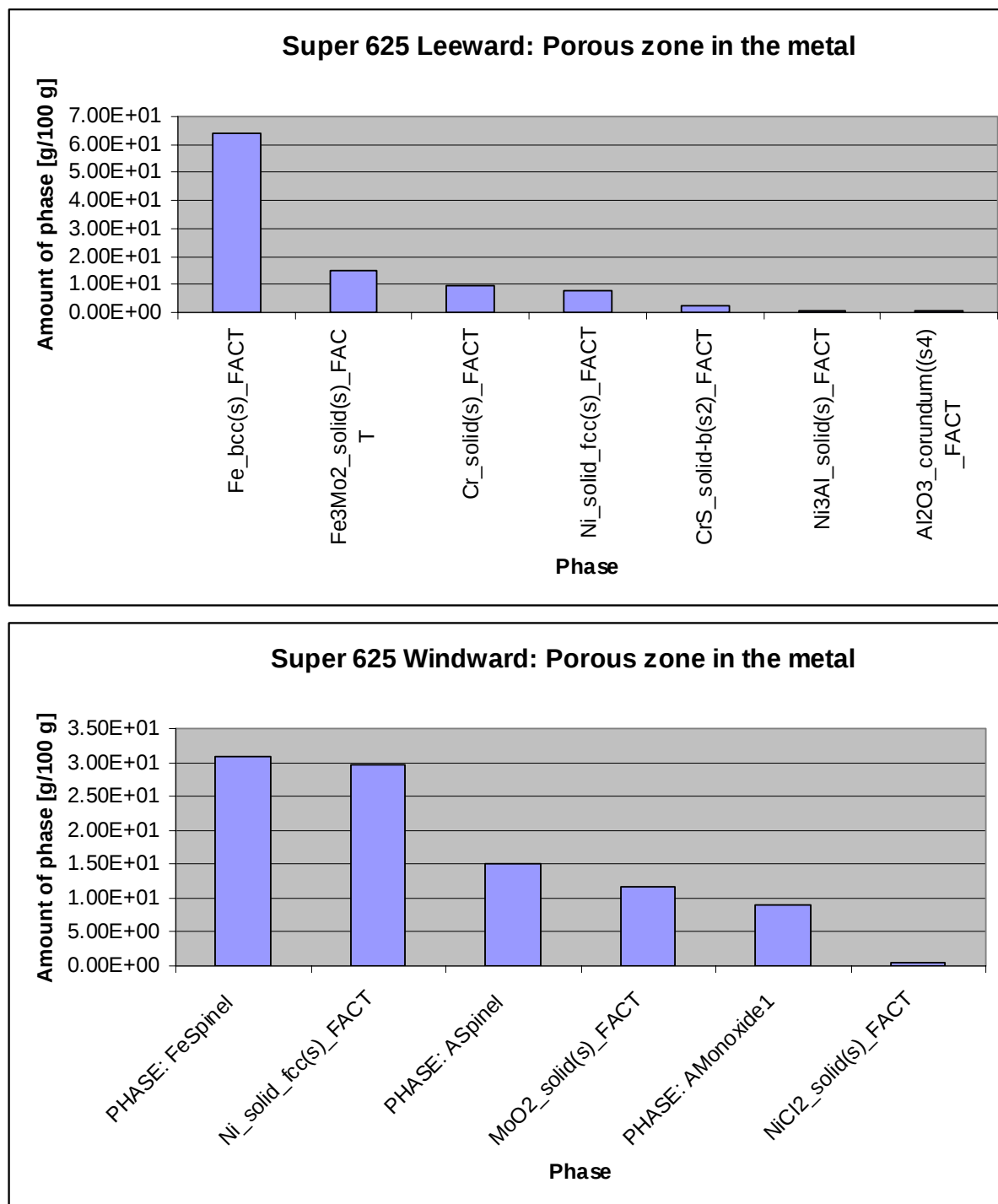


Figure 14. Calculated phase composition that corresponds to an areal analysis of porous (de-alloyed) zone on the Windward side (top picture) and Leeward side (bottom picture) of sample Super 625. Transport of oxygen and sulphur via molten phases inward may not readily occur (according to the prediction). Chlorine, if present, is bound as a solid compound NiCl_2 . (Phase equilibrium calculated for the temperature of 542 °C.)

In the case of Super 625 (Fig 14) no molten phases were predicted to be present in the porous zone within the metal at an equilibrium temperature of 542 °C applied. On the windward side some chlorine together with a relatively high amount of oxygen was analysed. Chlorine was,

however, bound as a solid compound NiCl_2 with moderate vapour pressure at high material temperatures of recovery boiler superheater tubes. NiCl_2 form low-melting eutectics with NaCl and KCl at temperatures about of 563 °C and 494 °C, for NaCl and KCl , respectively. In the system KCl-NiCl_2 there exists also a peritectic melting temperature about of 502 °C.

Equilibrium calculations based on areal or point analysis of outer corrosion scales did most often lead to unphysical equilibrium state-predictions showing very high equilibrium partial pressures of sulphur oxides and gaseous chlorine species, see for example the case of deposit analysis representing deposit/scale interaction zone on the Windward side of Super 625, Figure 15 below.

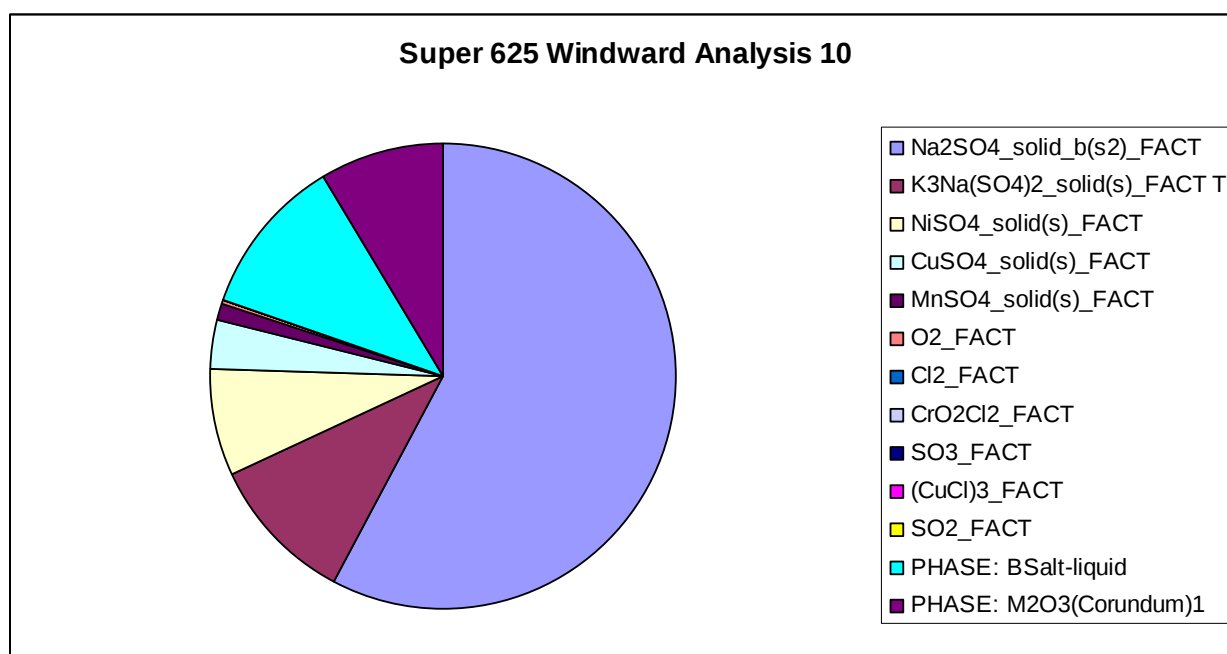


Figure 15. Calculated phase composition that corresponds to an areal analysis of corrosion scale/deposit on Windward side of Super 625 (top picture); the equilibrium state predicted is obviously non-physical due to high partial pressure of gaseous species SO_3 and Cl_2 .

This situation may be explained (i) by incomplete local reaction equilibrium amongst oxygen, sulphur and chloride species actually present and (ii) some amount of carbonate (and hydrogen) in the true elemental composition. The short operation cycle of proximate soot blowers makes it plausible that a non-equilibrium state is rather characteristic for the deposit conditions prevailing on the leeward- and up-side of the probe. Catalytic activity of various transition metal and trace metal species may cause that various kinetically restricted reactions advance towards equilibrium immediately on the tube outer surface (on/within the corrosion scale) and eventually in the permanent deposits.

From the corrosion point of view the actual ranges of partial pressure of chlorine and oxygen are of special importance. Phase equilibrium for Super 625 windward side analysis (analysis No 10), Figure 15, was recalculated assuming that some carbonate is actually present. Calculations were for qualitative purposes only; calculation results are thus not given here in more detail. Equilibrium amounts of various metallic chloride and oxy-chloride species were recorded in the phase equilibrium partial volume corresponding to the partial pressure range of gaseous chlorine ($p\text{Cl}_2$) from 10^{-17} atm to 10^{-5} atm were noted. Transition metal chloride species of interest in the corrosion mechanism, that of active oxidation in particular, were found to be $(\text{CuCl})_3(\text{g})$, $\text{NiCl}_2(\text{g})$ and $\text{NaFeCl}_4(\text{g})$. Partial pressure of chromium oxy-chloride species $\text{CrClO}_2(\text{g})$ did become important but above the $p\text{Cl}_2$ range of 10^{-5} atm. The molten

salt mixture phase that was predicted to be stabilised in the high end of chlorine partial pressure mentioned above is rich in chlorides of potassium, iron, nickel and manganese.

4.1.2 Predictive calculations

In order to be able to study corrosion behaviour in a more generalised manner superheater deposit analyses relevant to Joutseno Recovery Boiler were referred to, [16, 17]. In the model calculations each of the six materials tested was exposed to the same model deposit with the content of chloride, potassium and carbonate in the range of 0.5 wt-% Cl, 5 wt-% K and 1.5 wt-% C, respectively. Equilibrium temperature was used as a variable. Oxide scale growth rate was considered to increase steeply at a limiting temperature above which a model melt with some content of transition metals elements of the alloy may co-exist with an oxide scale. In most cases studied such model melts did contain transition metal chlorides. It is interesting to note that sodium chromate (NaCr_2O_4) was a rather stable species. If one assumes that the ranking order of the materials in the deposit conditions in question is the same as the order of the limiting temperatures obtained by calculation, one gets a ranking order like the one shown in Figure 16 below. The model ranking is similar to the ranking according to maximal corrosion attack observed, Figure 17.

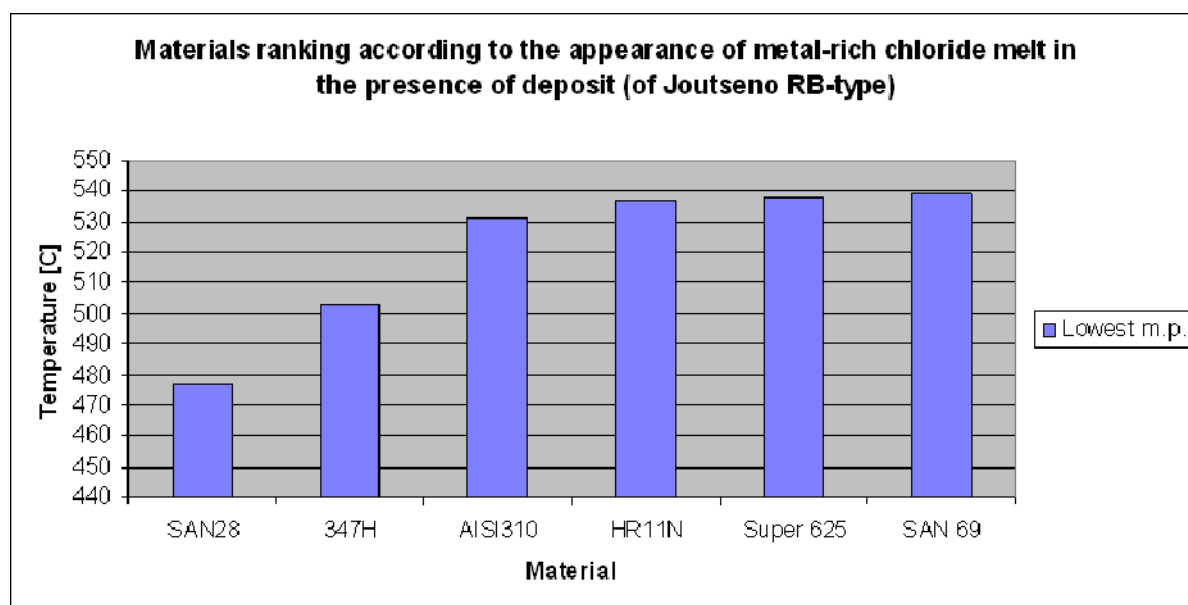


Figure 16. Calculated lowest temperature where a transition metal chloride-rich melt may exist within oxide scale in the presence of deposit of Joutseno recovery boiler type containing some carbonate. Transport of metal, sulphur, oxygen and chlorine ions is predicted to occur readily above the alloy-specific temperature indicated on the left axis.

The conceptual model used emphasizes, from the corrosion kinetic point of view, the role of various mass transport processes within the corroding metal and mature corrosion scales where partial pressure of oxygen is also in practice low. Thus the ranking shown above may not and is neither intended to reflect the materials behaviour in short term tests under an air atmosphere where chloride enhanced corrosion mechanisms are related to the mass transport phenomenon commonly named as “active oxidation” or “low temperature-oxidation” in a more direct manner, see for example refs. [19-21].

5 Discussion

5.1 Comparison to recent full-scale material exposure data

Interestingly, corrosion morphology and material wastage rates in question were found to correspond well to those observed before for various specimens of austenitic stainless steels AISI 310 and HRC, [7], or that of 347H, 310H and SAN 28, [9]. Extrapolated corrosion rates for obtained in the present study and in that of Keiser et al [2010], [9], are compared schematically in Figure 17.

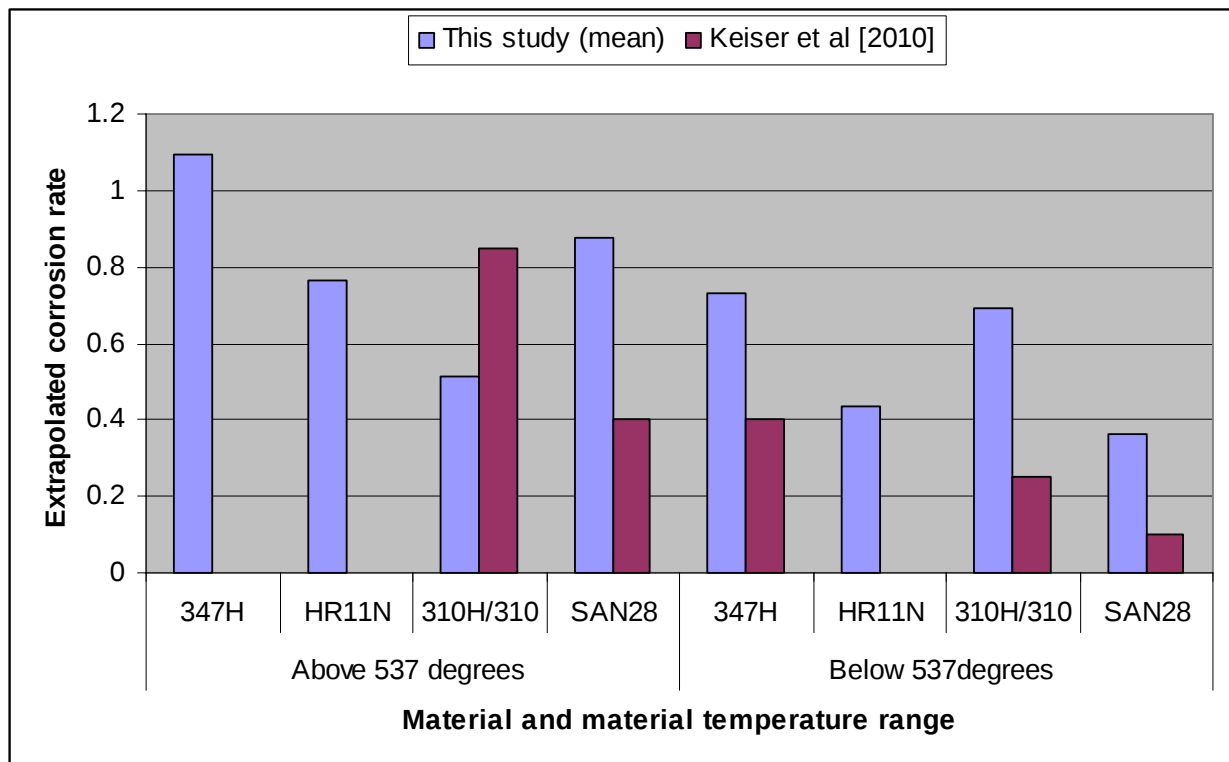


Figure 17. Schematic presentation of extrapolated corrosion data applied from two different sources. Experimental exposure time in RB superheater area in each case is as follows. This study: 600 h; Keiser et al [2010]: 1000 h.

Extrapolated corrosion rate for the same type high chromium alloys materials is found to be lower after the exposure time of 1000 h [9] compared to that of 600 h (this study). Related deposit chemistries are presented in Figure 18 and the lowest melting temperature of deposits respectively in Figure 19.

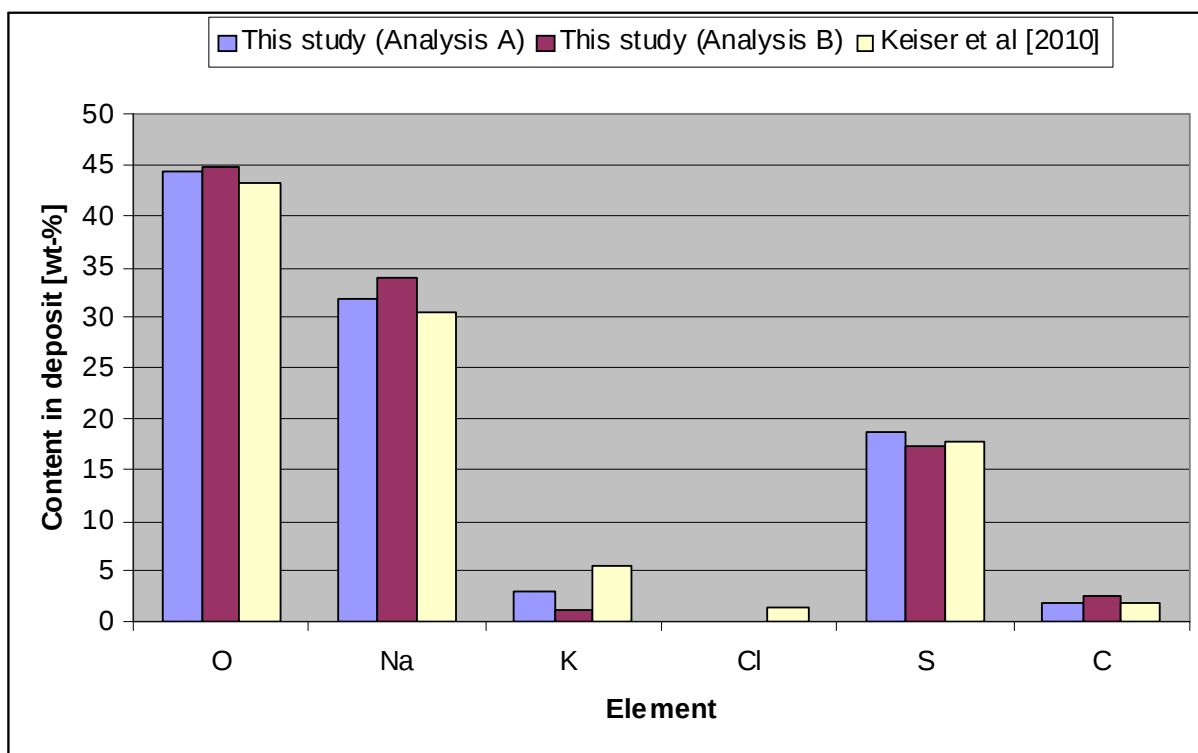


Figure 18. Deposit chemistry with reference to the various corrosion data presented in Figure 17.

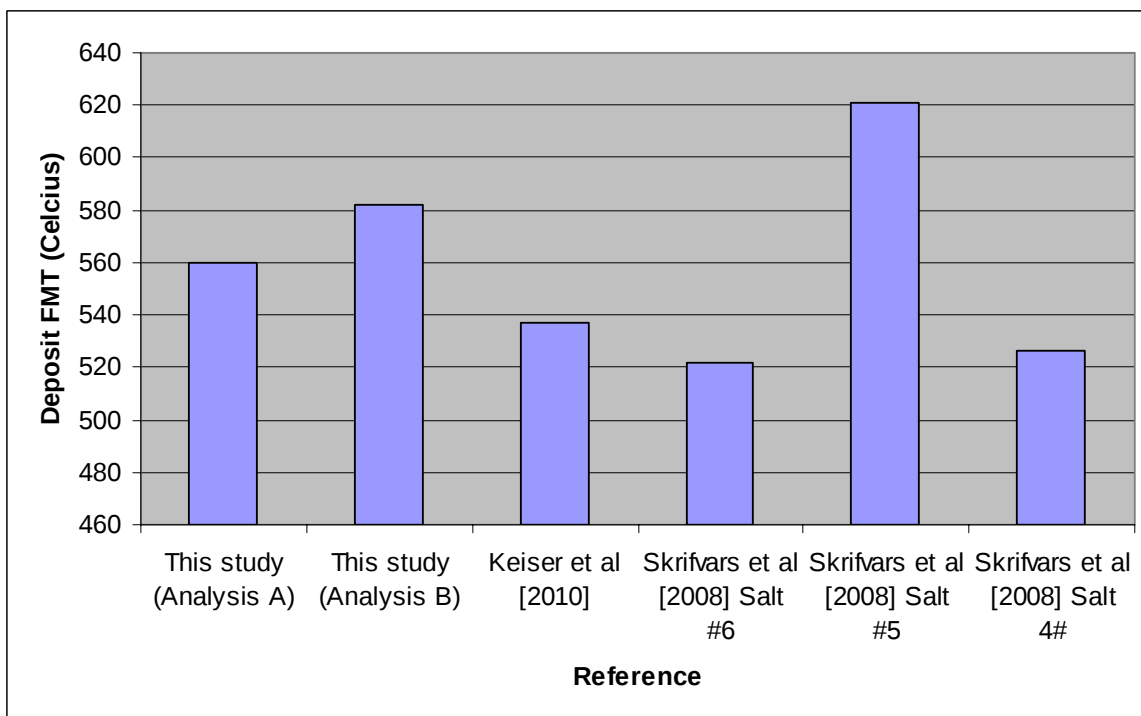


Figure 29. First melting temperature (FMT) with reference to Figure 17. FMT for this study and that of Keiser et al (2010), [9] have been re-calculated using the same FactSage 6.1 model for comparative purposes. Atmosphere of 90 % Ar – 10 % CO₂ – 2 O₂ was assumed. Other SMT-data is original, Skrifvars et al (2008), [19]

Alloys relying on the protective chromia scale show thin protective chromium-rich oxide films, or mixed-type oxide scales with inferior protective capability. In variably aggressive environments, as is the case for full scale material exposures in the recovery boiler superheater area, initiation conditions of localised corrosion attack and conditions of healing are also highly variable in respect of time and exact place. For example the contact resistance measured using HT-CER for SAN 28 specimens pre-oxidised at temperature of 605 °C in air is diminished rapidly in oxidizing-chloridizing environment exposure at the same temperature.

Oxide scale formed on SAN 28 is reported to be of dual structure showing an outer spinel type scale enriched in respect of manganese and inner corundum type scale, [20]. The performance of high chromium steels alloys exposed in laboratory to chlorine environments may at least in the short term depend decisively on the initial oxidation state of the specimen besides of its preparation using some accepted method.

5.2 Corrosion mechanistic considerations

Laboratory corrosion test atmosphere of ambient air can be considered as preliminary relevant for the case of high-solids firing of soft wood where SO₂ content of flue gases before ESP of less than 1 ppm have been reported, [21]. Pitting resistance of various high-chromium alloys (e.g., Super 625, SAN 28, AC66) is rather good when exposed to alkali sulphate-alkali chloride melt in laboratory under an air atmosphere.

In short term (65 h) alkali sulfate – chloride - carbonate melt exposures applying half immersed specimens made of steels mentioned above enhanced localised corrosion was observed post-exposure at locations proximate to the melt-air interface. In that location a thin molten salt film present and continuously replenished from the melt pool. The oxygen potential of the molten salt film is obviously high favouring basic fluxing of chromium and iron, [8]. Rate of localized metal loss of high-chromium steels and alloys may then reach, or even exceed, corrosion rate of low alloy and lower grade stainless steels. In the presence of KCl and CO₂ the role of chloride rich melts as compared to that of active oxidation is emphasized in the corrosion mechanism. Then, type 625 nickel alloys, and certain austenitic stainless steels alloyed highly with chromium but moderately with nickel seem to perform best. The role of molybdenum (and that of niobium) in the type 625 alloys is considered, preliminary, as beneficial but as intrinsic very complex at the same time.

An interesting result of equilibrium calculations performed was that any chlorine that is present at low partial pressures of both chlorine and oxygen is apt to retain in the metal preferably as CrCl₂ with extremely low vapour pressure. Important amounts of gaseous nickel chloride NiCl₂(g) and that of gaseous copper species (CuCl)₃(g) in particular were predicted to be present even the conditions mentioned above. Copper originating from the corroding alloy itself (as SAN 28) or from external sources (liquor, soot blowing steam, corroding materials) may in theory be involved in transport of chlorine species within the corrosion scale and sub-scale volumes of the corroding high-chromium, high-nickel alloys. See analytical data for Super 625 and SAN 69 specimens exposed in this study; copper contamination during specimen handling and preparation is a possible but highly accidental source of copper.

5.3 Concluding remarks

The basic view taken in this study emphasizing the role of formation of complex melts with contents of various transition metals is basically in accordance with the recent understanding of alkali chloride-alkali sulphate enhanced deposit corrosion of high-alloy steels in boilers, see [21]. Localised corrosion attack of highly with chromium alloyed materials is considered, however, to be of statistical nature in the recovery boiler superheater area. Long-term progression of localised corrosion of high-alloy steels and nickel alloys can not be evaluated based on known behaviour of low-alloy steels and lower grade austenitic steels showing enhanced scale growth mainly. Perforation of tube walls of high pressure components such as superheaters is not acceptable. In continuation efforts to apply here statistical methods developed for predictive analysis of hot corrosion test data, e.g., [22], on larger data sets of corrosion depth measuring values are recommended.

6 Conclusions

The corrosion performance of materials 347H, AISI 310, HR11N, SAN 28, Super 625 and SAN 69 at high material temperatures of recovery boiler superheaters was studied. Full scale material exposures were carried out in Joutseno RB by September-October 2010. Two identical cooled probes with 6 material samples in each were exposed in the boiler for a time of one month. Nominal material temperatures on the exposed side of each probe were 530 °C and 570 °C. The boiler operated in high solids firing mode using softwood liquor with some 0.1 chlorine as fuel.

Corrosion conditions were found to be highly variable depending on the flue gas flow direction and the temperature exposure history. Maximum metal loss was typically observed to occur on the leeward side of the probe. The extent of metallic corrosion at locations was, however, related to the presence of chloride. Corrosion morphologies noticed are known as typical of each material tested in terms of oxide scale growth, grain boundary attack and internal penetration.

The materials ranking according to the maximum total metal loss typically found on the leeward side of the probe for each material tested was considered to be as: SAN 28 < 347H < AISI 310 < HR11N < SAN 69 ~ Super 625 (best). Predictive calculations referring to deposit conditions with about 0.5 % chloride, 5 % potassium and certain amount of carbonate resulted to a similar ranking considered to be as: SAN 28 < 347H < AISI 310 < HR11N < Super 625 ~ SAN 69 (best).

Performance of the six materials tested is considered as unsatisfactory, Super 625 and possibly SAN 69 excluded, in the actual test conditions; i.e., at such conditions where the probes were exposed to steam blowing from a close vertical distance and at average tube material temperatures of about 570 and 540 °C, peaking for short time up to 590 °C. There exist, however, no major quantitative or qualitative differences between the results of the present study and recent full scale recovery boiler and laboratory test data available in the open literature taking in regard the temperature sensitivity of the corrosion phenomena in question and the statistical nature of the extent of localised corrosion in place and time.

References

1. Alexander, P.A., *Laboratory Studies of the Effects of Sulphates and Chlorides on the Oxidation of Superheater Alloys*, *Dummy Tijdschrift*, 1963, 571-582
2. Ross, W., Umland, F., *Untersuchung chlorid-induzierter Hoch-Temperaturkorrosion an Eisen-, Nickel-, Cobalt-Basislegierungen*, *Werkstoffe und Korrosion*, 35, 1984, 47-54
3. Shinata, Y., Nishi, Y., *NaCl-induced Accelerated Oxidation of Chromium*, *Oxidation of Metals*, 26, 1986, 3 / 4, 201-211
4. E. Reese, E.M. Muller-Lorenz and H.J. Grabke, *Investigation of the transient state of oxidation-chloridation*, *JOURNAL DE PHYSIQUE IV*, Volume 3, Colloque C9, supplément au *Journal de Physique* 111, Volume 3, décembre 1993, 133-141
5. H. E. Evans, A. T. Donaldson and T. C. Gilmour, *Mechanisms of Breakaway Oxidation and Application to a Chromia-Forming Steel*, *Oxidation of Metals*, Volume 52, Numbers 5-6, 379-402
6. James M. Rakowski, Charles P. Stinner, *Prediction Of Oxidation-Limited Lifetime Of Stainless Steel Foils For Primary Surface Recuperators*, Paper Number 07463, *CORROSION* 2007, March 11 - 15, 2007, Nashville, Tennessee, 2007. NACE International. 12 p.
7. Mäkipää, M., Oksa, M and Koivisto, L., *Superheater Tube Corrosion in Changing Operation Conditions of Recovery Boilers*, Paper NACE 01424-01-T-5H
8. Mäkipää, M., Lind, T., Pyykönen, J., McKeough, P., Oksa, M., Malkow, Th., Fordham, R.J., Baxter, D., Koivisto, L., Saviharju, K. and Vakkilainen, E., *Superheater tube corrosion in recovery boilers*, 10th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry (10th ISCPPI). Helsinki, 21 - 24 August 2001, Hakkarainen, Tero (ed.), 2001. VTT Manufacturing Technology, Espoo
9. James R. Keiser; Joseph R. Kish, Douglas L. Singbeil, *RECOVERY BOILER SUPERHEATER CORROSION FIELD STUDY*, *CORROSION* 2010, March 14 - 18, 2010, San Antonio, TX. 2010, NACE International.
10. Chyrkin, A., Schulze, S. L., Pirón-Abella, J., Bleck W., Singheiser. L. Quadackers, W.J., *Oxidation Limited Lifetime of Ni-Base Metal Foams in the Temperature Range 700–900 °C*, *Advanced Engineering Materials*, Volume 12, Issue 9, pages 873–883
11. V. Buscaglia, P. Nanni and C. Bottino, *The mechanism of sodium sulphate-induced low temperature hot corrosion of pure iron*, *Corrosion Science*, Volume 30, Issues 4-5, 1990, Pages 327-333, 335-349.
12. MÄKIPÄÄ, M., MÄKINEN, S., BACKMAN, R., and HÄMÄLÄINEN, M., "Corrosion of BLRB Floor Tubes in Reduced Kraft Smelts: Experimental and Theoretical Studies", in: *TAPPI Proceedings, 1996 Engineering Conference, Book 2*. TAPPI Press, Atlanta, USA, 682-691 (1996).
13. M. Mäkipää, S. Mäkinen, R. Backman, M. Hämäläinen. *Material performance in reducing sulfur containing environments*. Report VALC207. VTT Manufacturing Technology, Espoo. 1996, 17 p.

14. Mäkipää, M., and Backman, R., *Proceedings of the 9th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, CPPA, Montreal, PQ, p. 199-207 (1998).*
15. K. Hack and T. Jantzen, *Development of databases and generation of stability diagrams pertaining to the modelling of processes during hot corrosion of heat exchanger component, Materials and Corrosion 2006, 57, No. 3*
16. Wm. James. Frederick Jr., Esa K. Vakkilainen, *Sintering and Structure Development in Alkali Metal Salt Deposits Formed in Kraft Recovery Boilers, Energy & Fuels 2003, 17, 1501-1509*
17. Wm. James. Frederick Jr., Esa K. Vakkilainen, *The Conditions for Boiler Bank Plugging by Submicrometer Sodium Salt (Fume) Particles in Kraft Recovery Boilers, Energy & Fuels 2004, 18, 795-803*
18. B.-J. Skrifvars, R. Backman, M. Hupa, K. Salmenoja, E. Vakkilainen, *Corrosion of superheater steel materials under alkali salt deposits Part 1: The effect of salt deposit composition and temperature, Corrosion Science 50 (2008) 1274–1282*
19. B.-J. Skrifvars, M. Westén-Karlsson, M. Hupa, K. Salmenoja, *Corrosion of super-heater steel materials under alkali salt deposits. Part 2: SEM analyses of different steel materials Corrosion Science 52 (2010) 1011–1019*
20. C. Pettersson, T. Jonsson, C. Proff, M. Halvarsson, J.-E. Svensson and L.-G. Johansson, *High Temperature Oxidation of the Austenitic (35Fe27Cr31Ni) Alloy Sanicro 28 in O₂ + H₂O Environment, Oxidation of Metals, Volume 74, Numbers 1-2, 93-111*
21. David A. Tillman, Dao Duong, Bruce Miller, *Chlorine in Solid Fuels Fired in Pulverized Fuel, Boilers Sources, Forms, Reactions, and Consequences: a Literature Review Energy & Fuels 2009, 23, 3379–3391*
22. J.R. Nicholls and P. Hancock, *Prediction of high-temperature corrosion performance using statistical analysis techniques. In: J. E. Srutt and J.R. Nicholls (eds.) Plant Corrosion Prediction of Materials Performance. Institution of Corrosion Science/Ellos Horwood Limited, 1987. pp 258-273*
23. Pirita Mikkonen, Esko I. Kauppinen, Jouni Pyykönen, Jorma K. Jokiniemi, Minna Aurela, Esa K. Vakkilainen, Kauko Janka, *Alkali Salt Ash Formation in Four Finnish Industrial Recovery Boilers, Energy & Fuels 1999, 13, 778-795*

Appendix

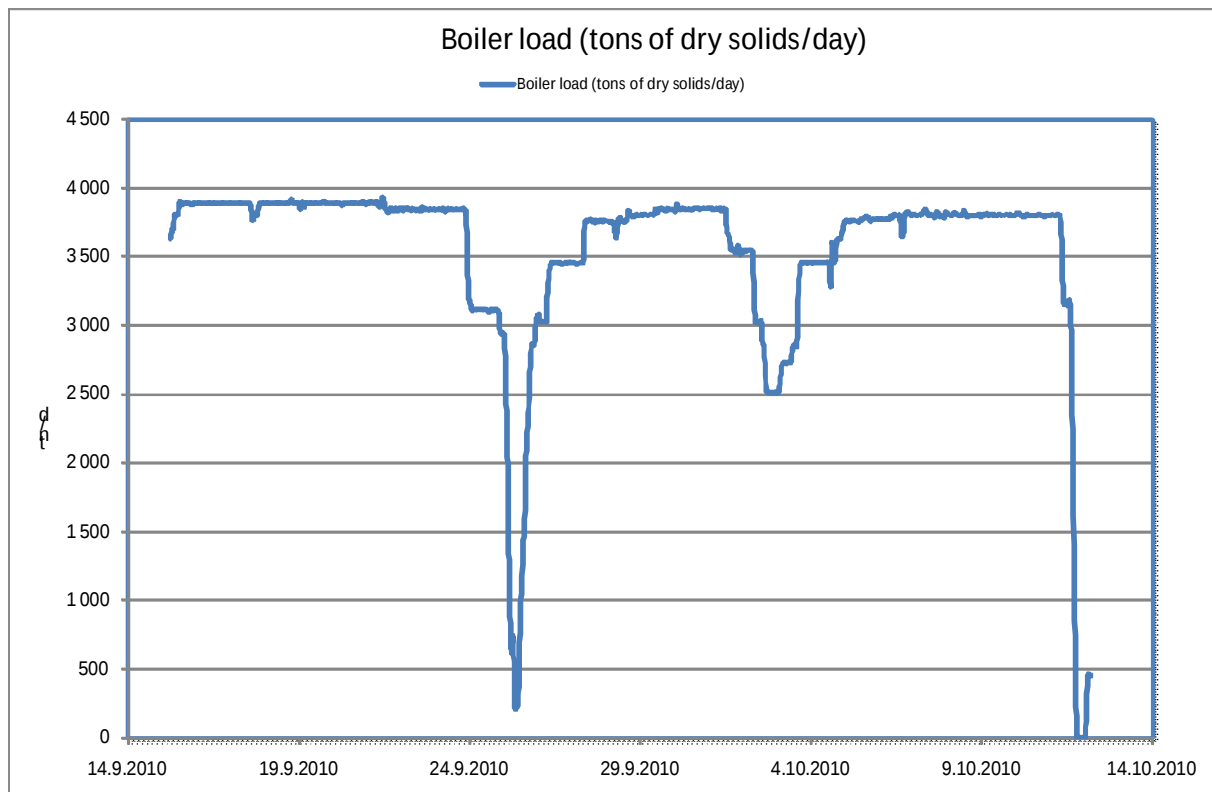


Figure 1. Boiler load (tons of dry solids/day) during the measurement period.

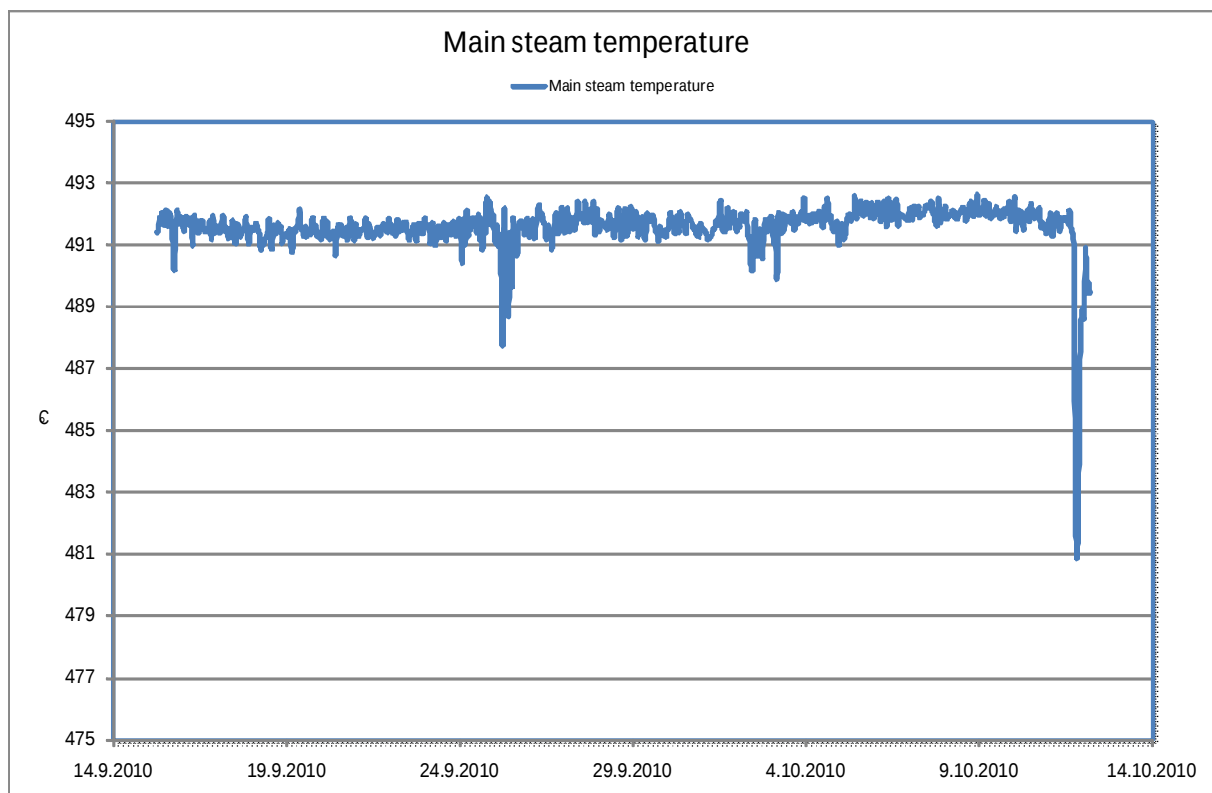


Figure 2. Main steam temperature during the measurement period.

Appendix

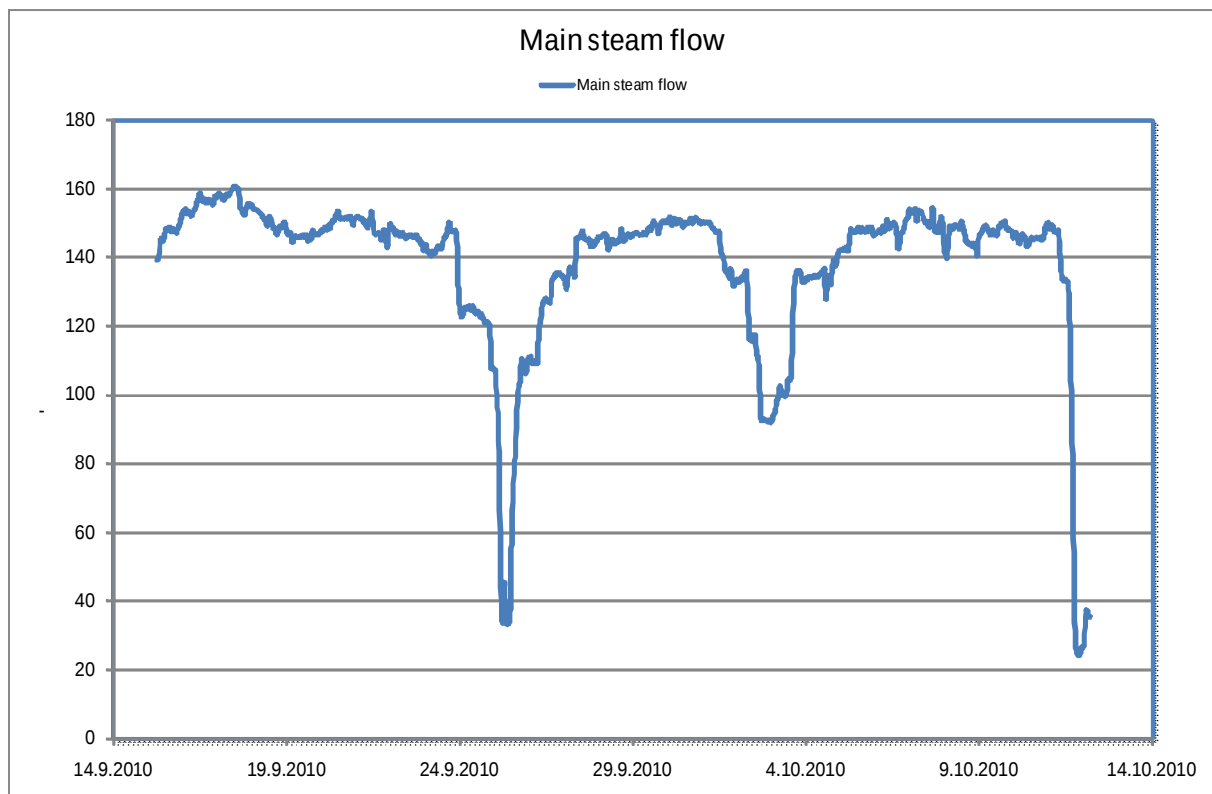


Figure 3. Main steam flow during the measurement period.

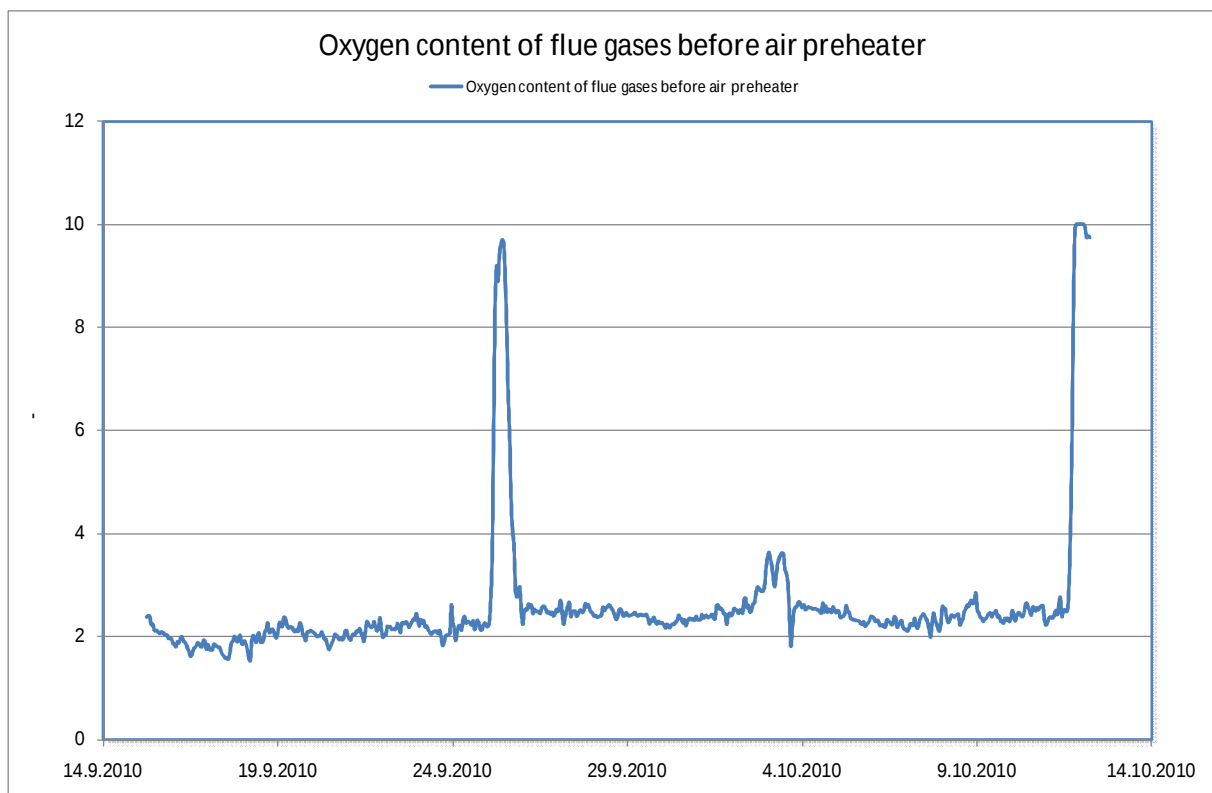


Figure 4. Oxygen content of flue gases before air preheater during the measurement period.

Appendix

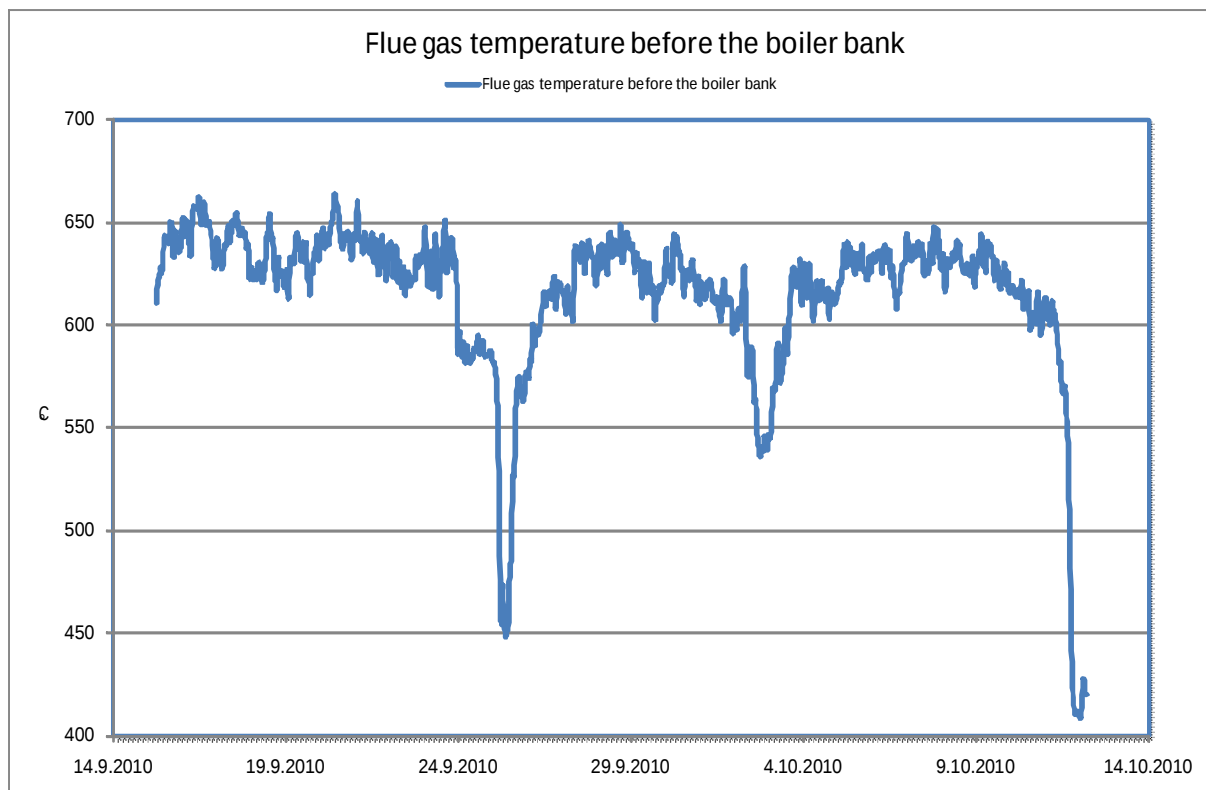


Figure 5. Flue gas temperature before the boiler bank during the measurement period.

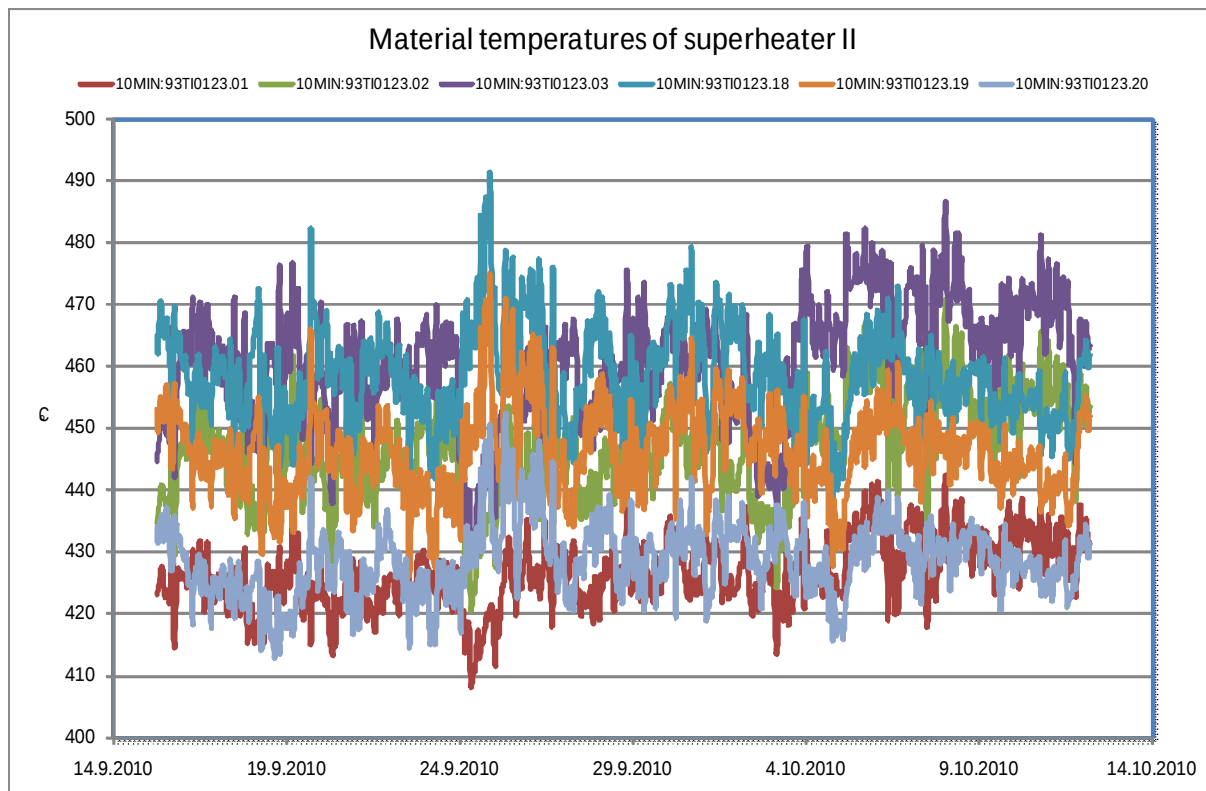


Figure 6. Material temperatures of superheater II during the measurement period.

Appendix

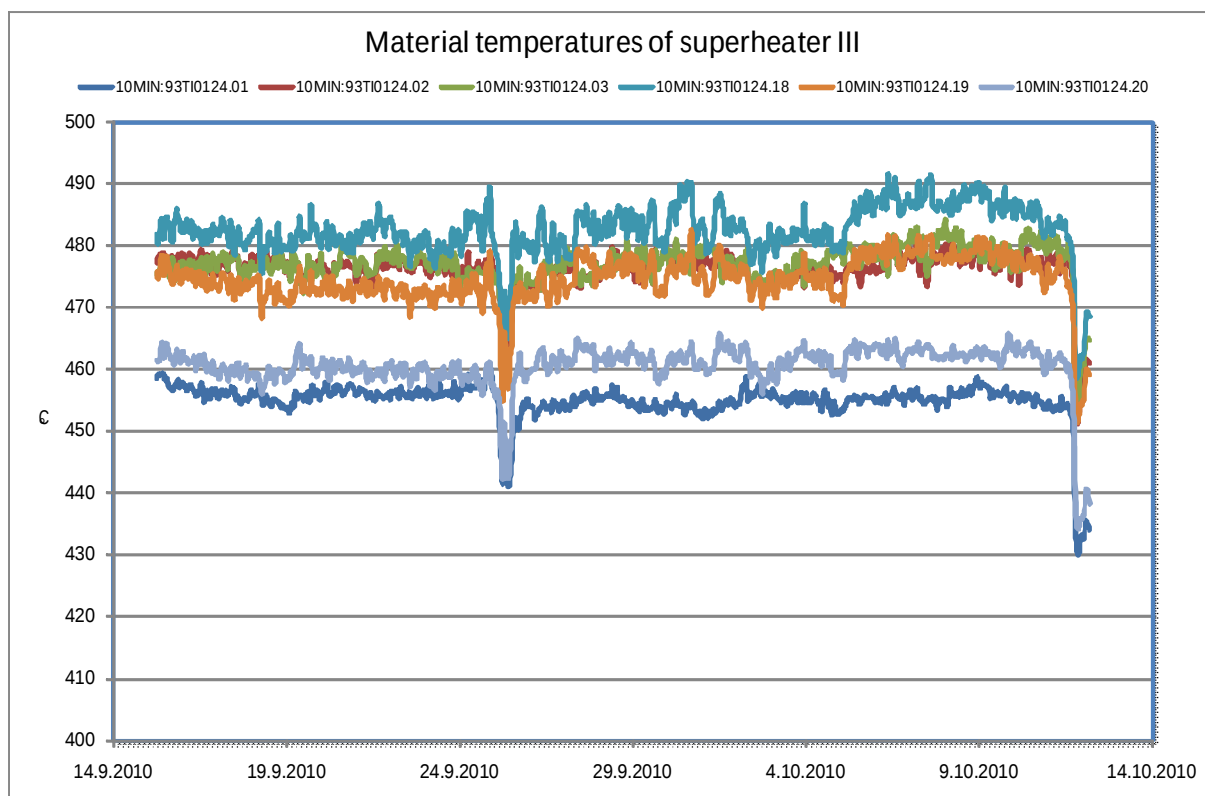


Figure 7. Material temperatures of superheater III during the measurement period.

Appendix

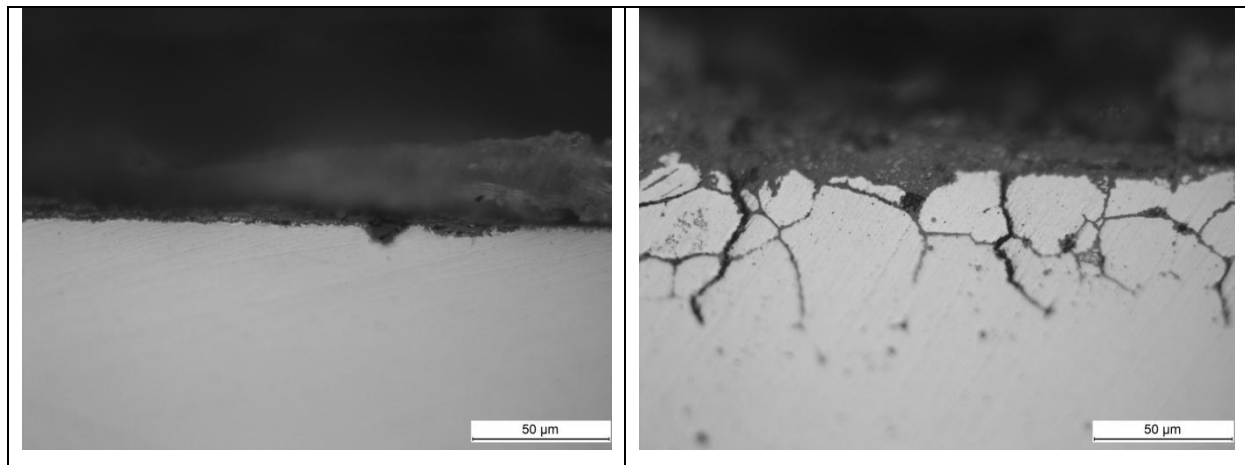


Figure 8. Cross sectional views of the material 347H exposed in the Probe 1: Windward position ($T: 526^{\circ}\text{C}$), left picture; Leeward position ($T: 487^{\circ}\text{C}$), right picture. Un-etched specimen. Temperature values are tentative, in average values.

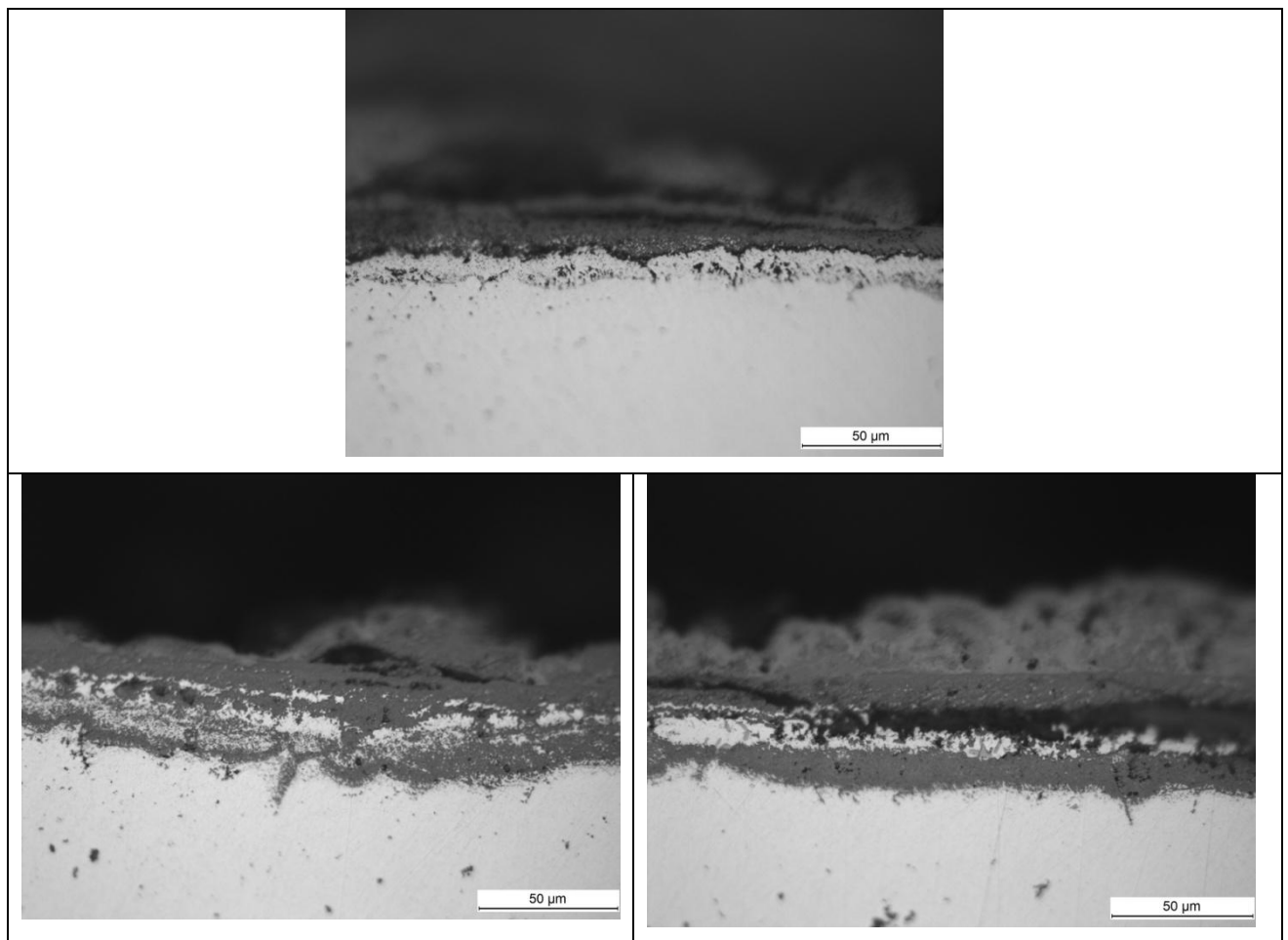


Figure 9. Cross sectional views of the material SAN 28 exposed in the Probe 1: Windward position ($T: 526^{\circ}\text{C}$), top picture; Leeward position ($T: 487^{\circ}\text{C}$), two bottom pictures. Un-etched specimen.

Appendix

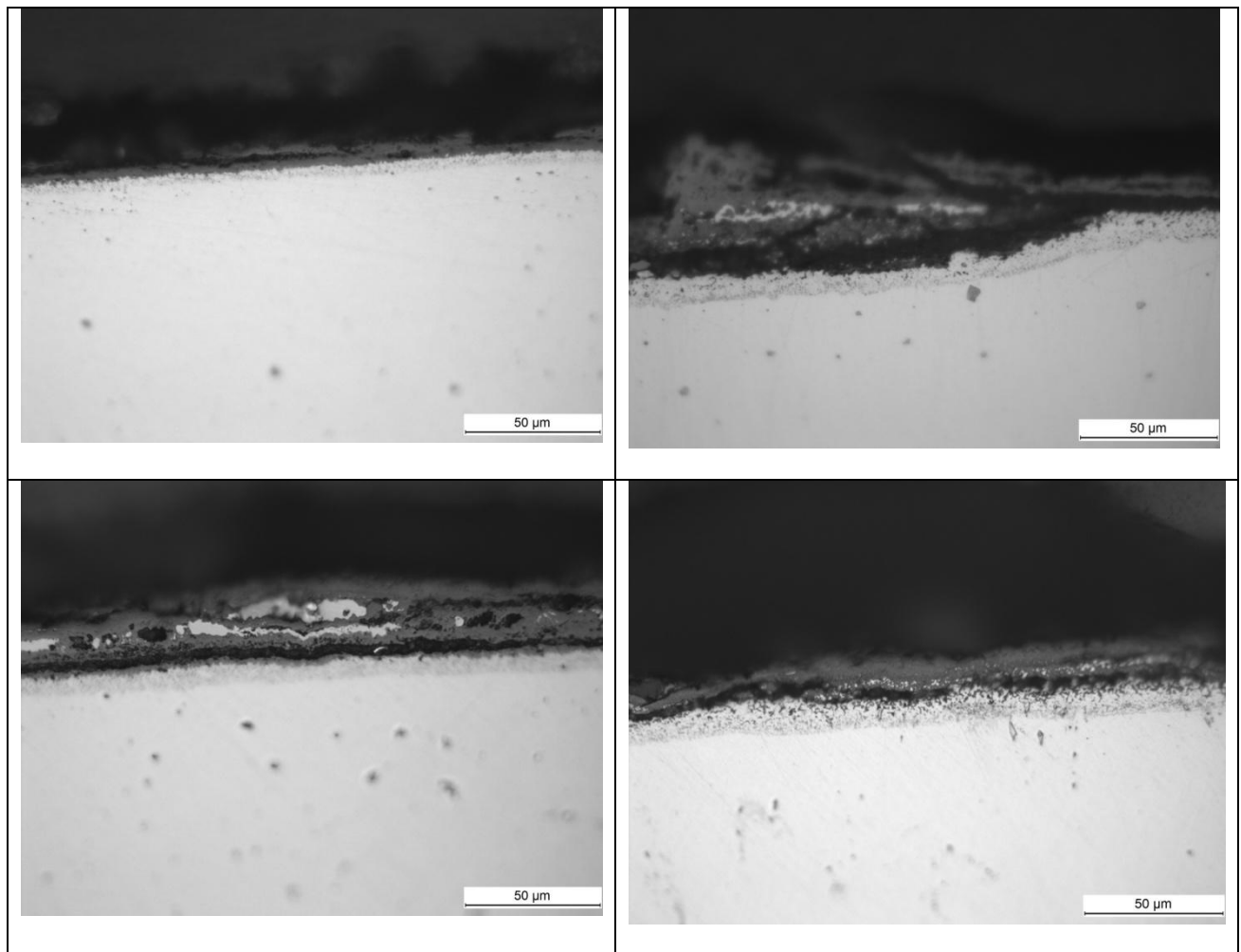


Figure 10. Cross sectional views of the material Super 625 exposed in the Probe 1. Top row: Windward position (T: 526 °C), left picture; Leeward position (T: 487 °C), right picture. Bottom row: 30 degrees Up from Windward position, left picture; 30 degrees Down from Windward position, right picture. Un-etched specimen. Material temperatures at positions 30 degrees away from Windward or Leeward position are actually not known.

Appendix

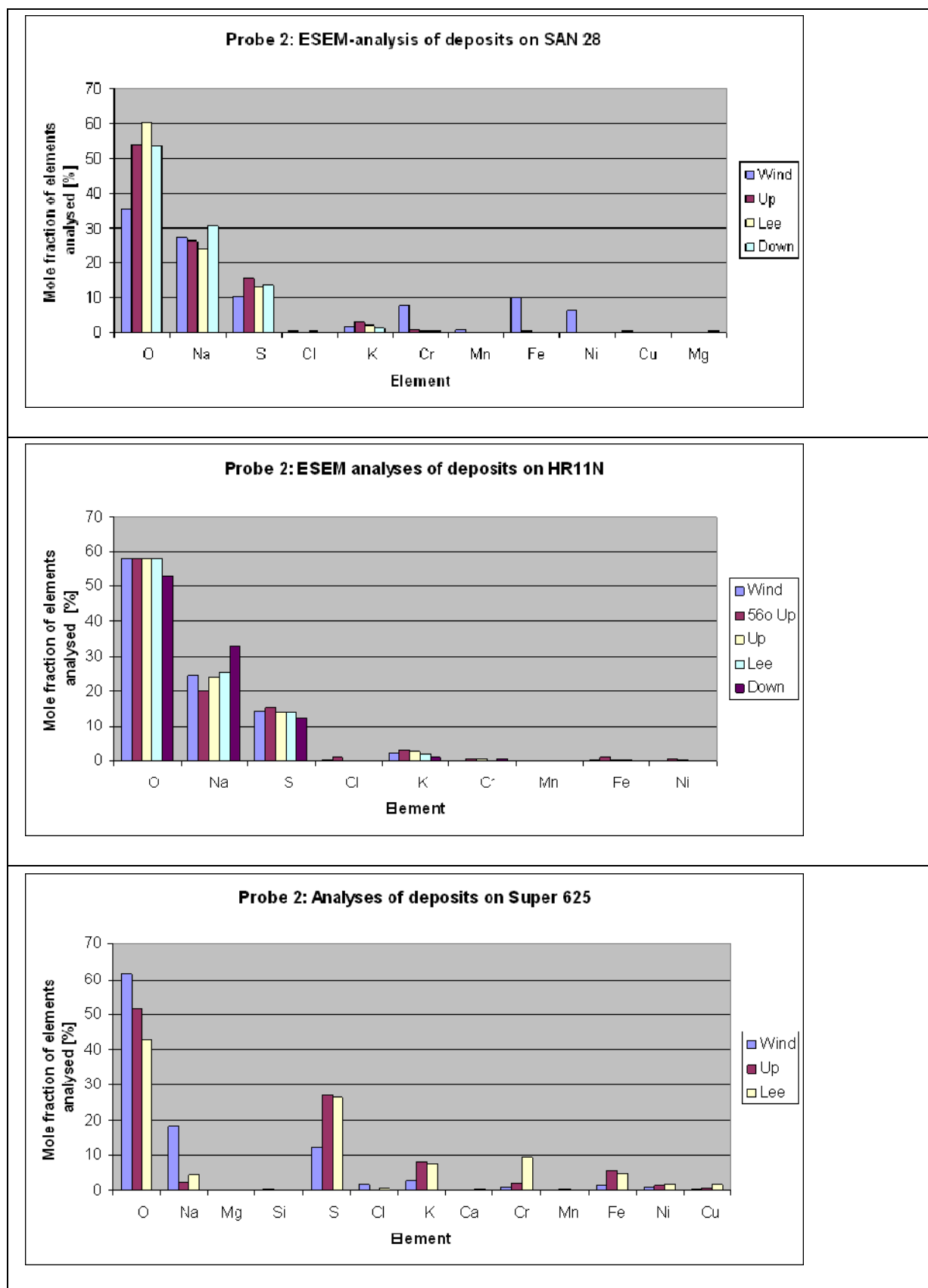


Figure 11. Representative deposit analyses for the material samples SAN 28, HR11N and Super 625 exposed in Probe 2.

Appendix

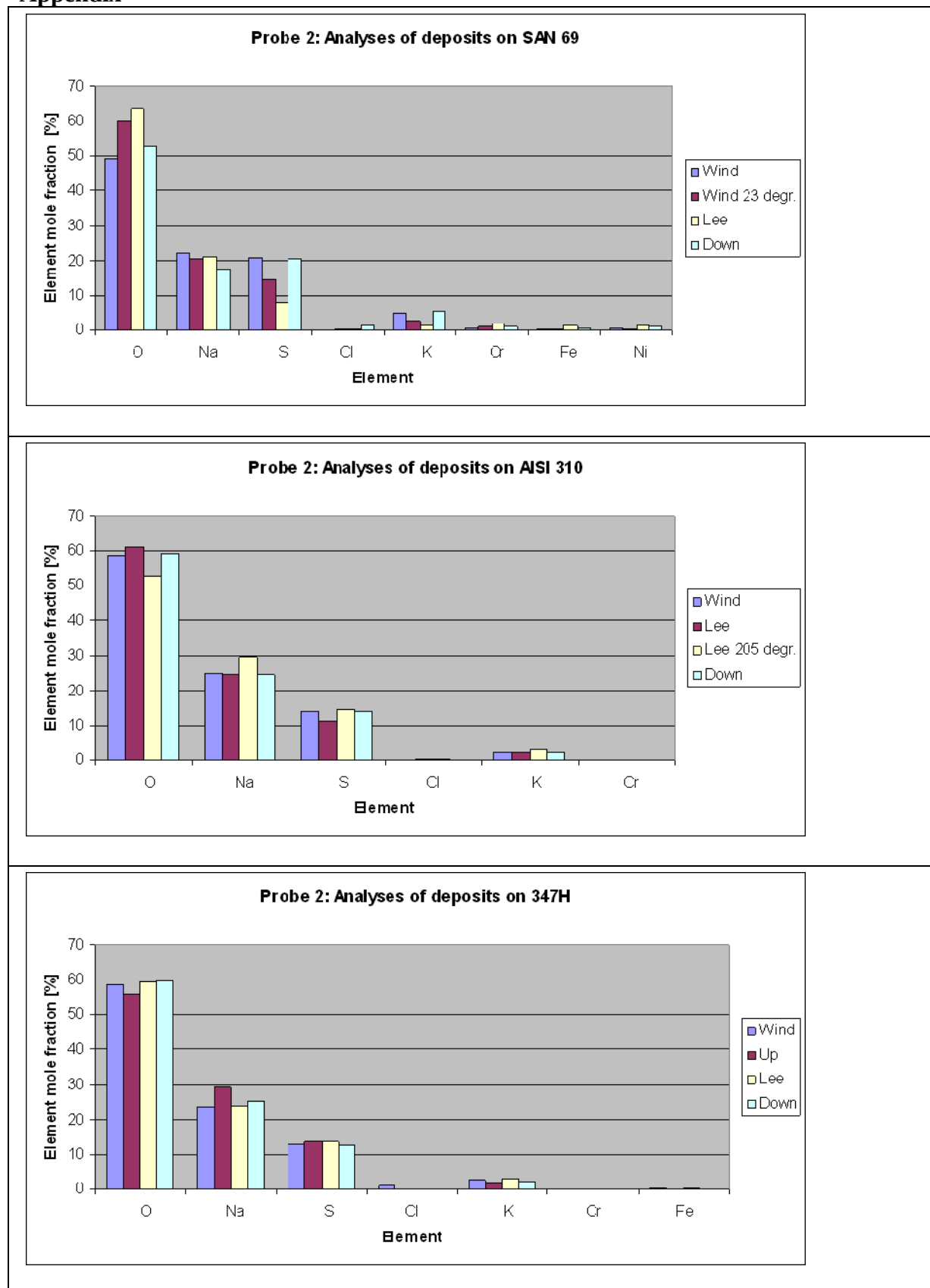


Figure 12. Representative deposit analyses for the material samples SAN 69, AISI 310 and 347H exposed in Probe 2.

Appendix

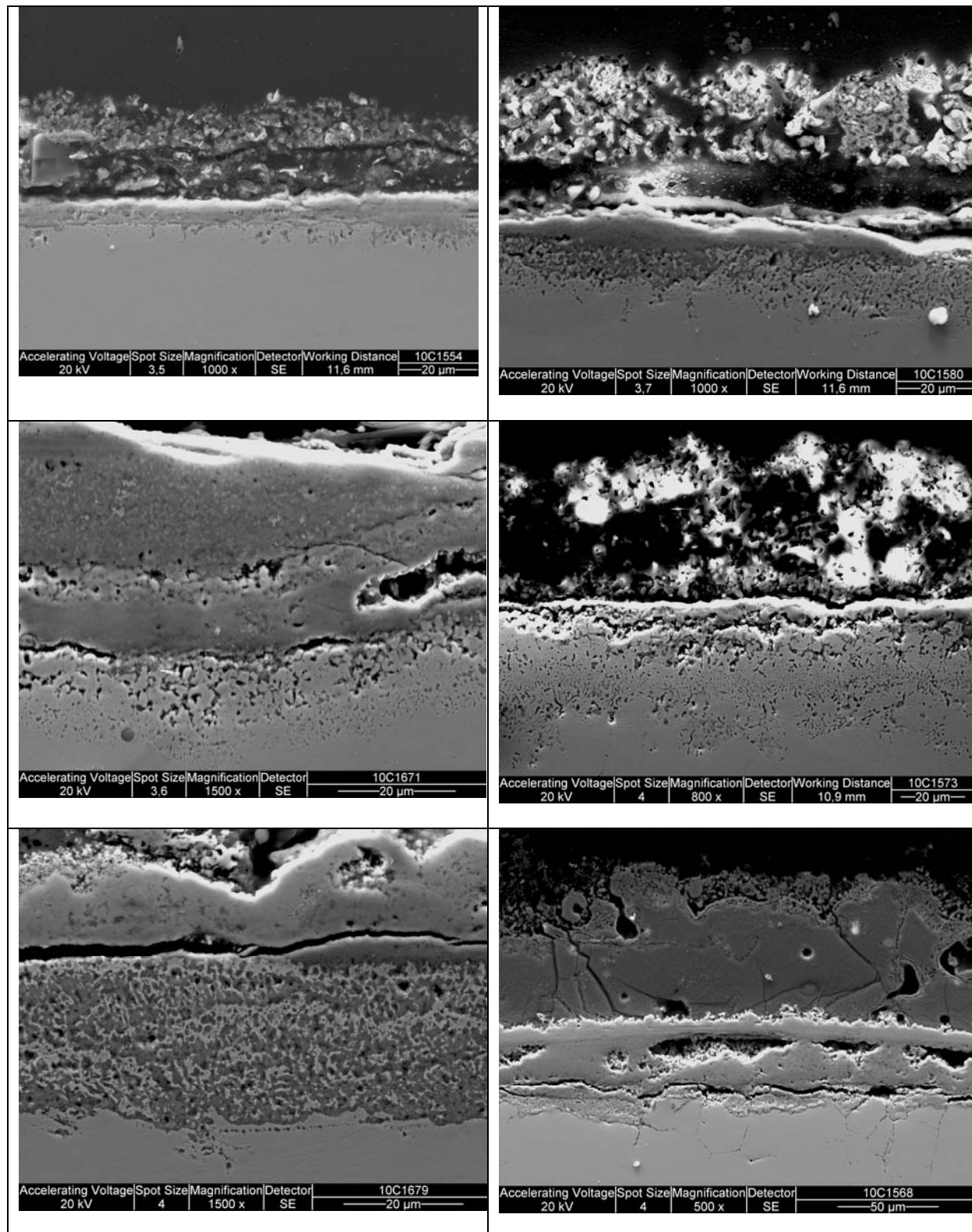


Figure 13. Cross-sectional view showing the total thickness of internally attacked zones and oxide scales observed on the Windward side for each material sample exposed in Probe 2. Left column from top to bottom: SAN 28, Super 625, AISI 310. Right column from top to bottom: HR11N, SAN 69, 347H. Note different magnifications. Material surface temperature in average 562°C. Estimated metal losses range from 0.1 mm (357H) to 0.01 mm (SAN 28).

Appendix

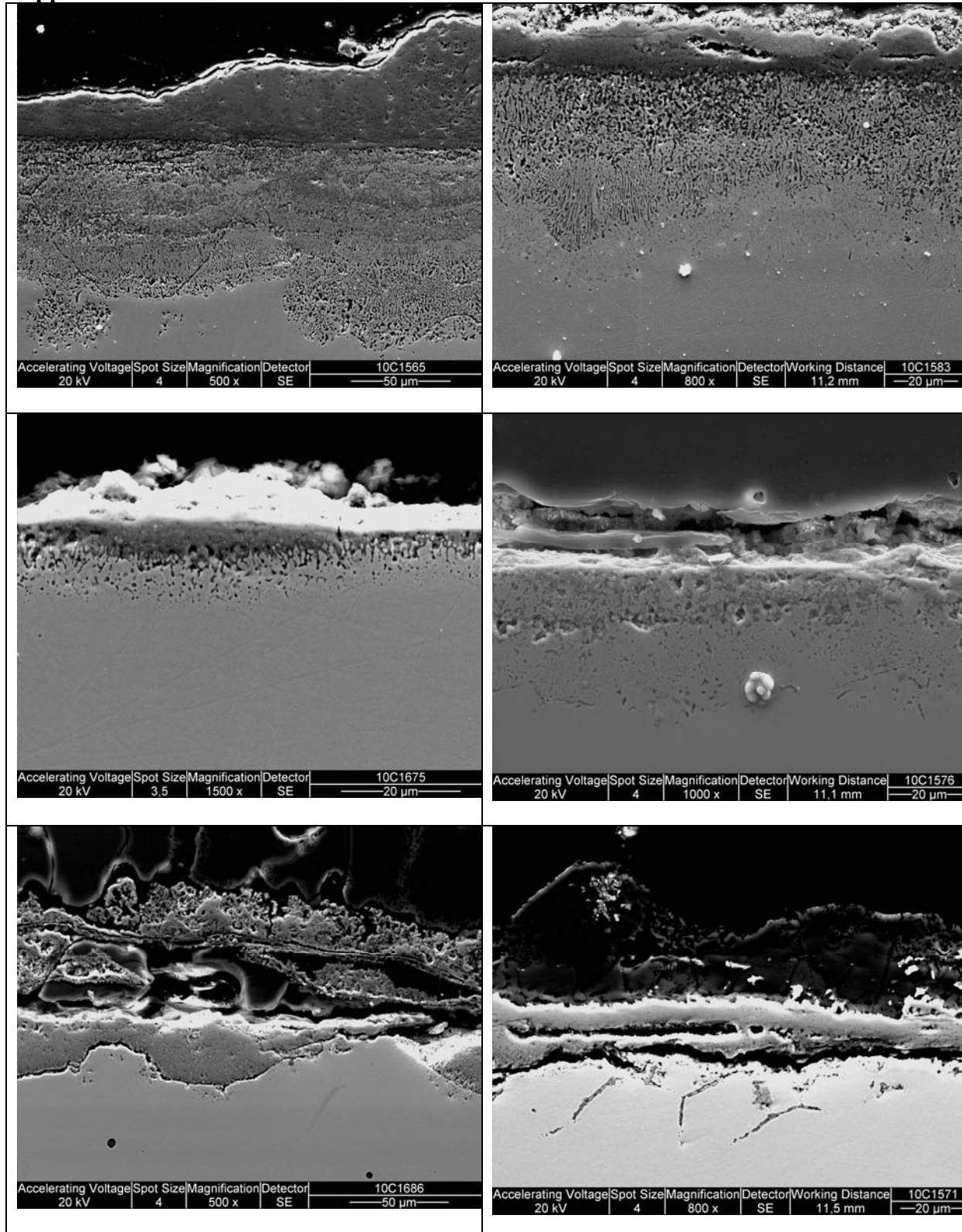


Figure 14. Cross-sectional view showing the total thickness of internally attacked zones and oxide scales observed on the Leeward side for each material sample exposed in Probe 2. Left column from top to bottom: SAN 28, Super 625, AISI 310. Right column from top to bottom: HR11N, SAN 69, 347H. Note different magnifications. Material surface temperature in average 542°C. Estimated metal losses range from 0.11 mm (SAN 28) to 0.015 mm (Super 625).

Appendix

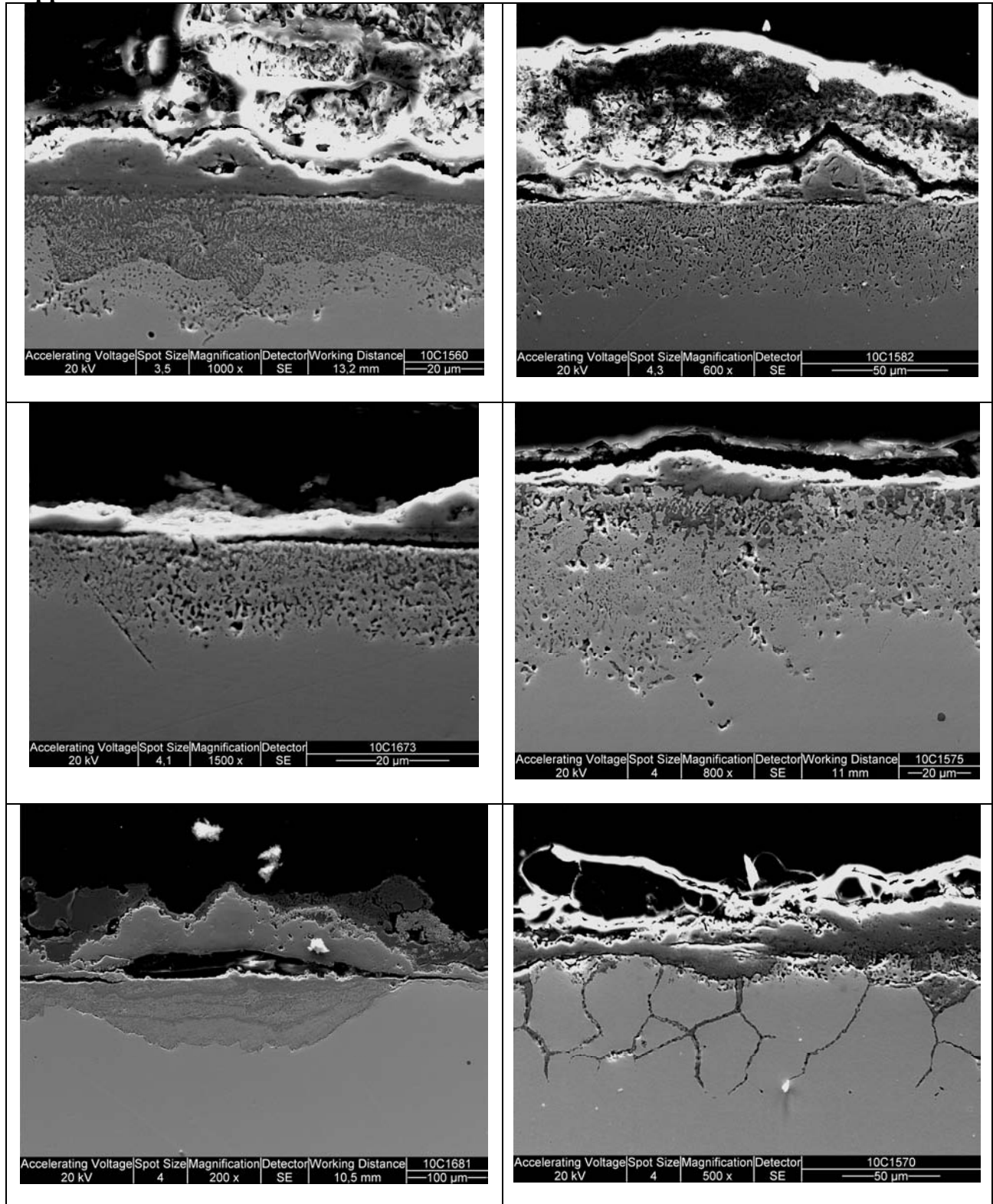


Figure 15. Cross-sectional view showing the total thickness of internally attacked zones and oxide scales observed on the Up side for each material sample exposed in Probe 2. Left column from top to bottom: SAN 28, Super 625, AISI 310. Right column from top to bottom: HR11N, SAN 69, 347H. Note different magnifications. Material surface temperature in average 518°C. Estimated metal losses range from 0.09 mm (AISI 310) to 0.025 mm (Super 625).

Appendix

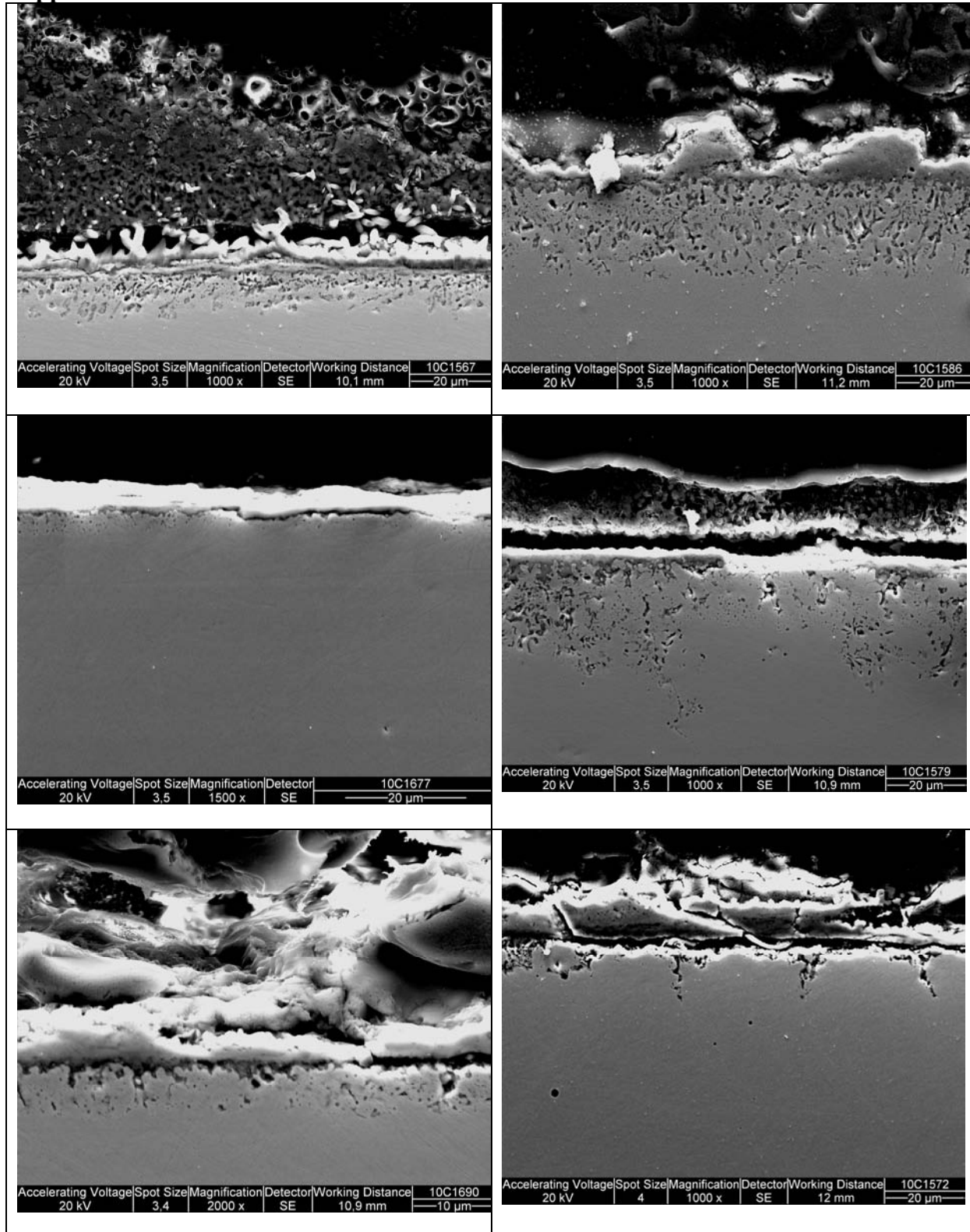


Figure 16. Cross-sectional view showing the total thickness of internally attacked zones and oxide scales observed on the Down side for each material sample exposed in Probe 2. Left column from top to bottom: SAN 28, Super 625, AISI 310. Right column from top to bottom: HR11N, SAN 69, 347H. Note different magnifications. Material surface temperature in average 508°C. Estimated metal losses range from 0.040 mm (SAN 69) to 0.005 mm (Super 625 and AISI 310).

Appendix

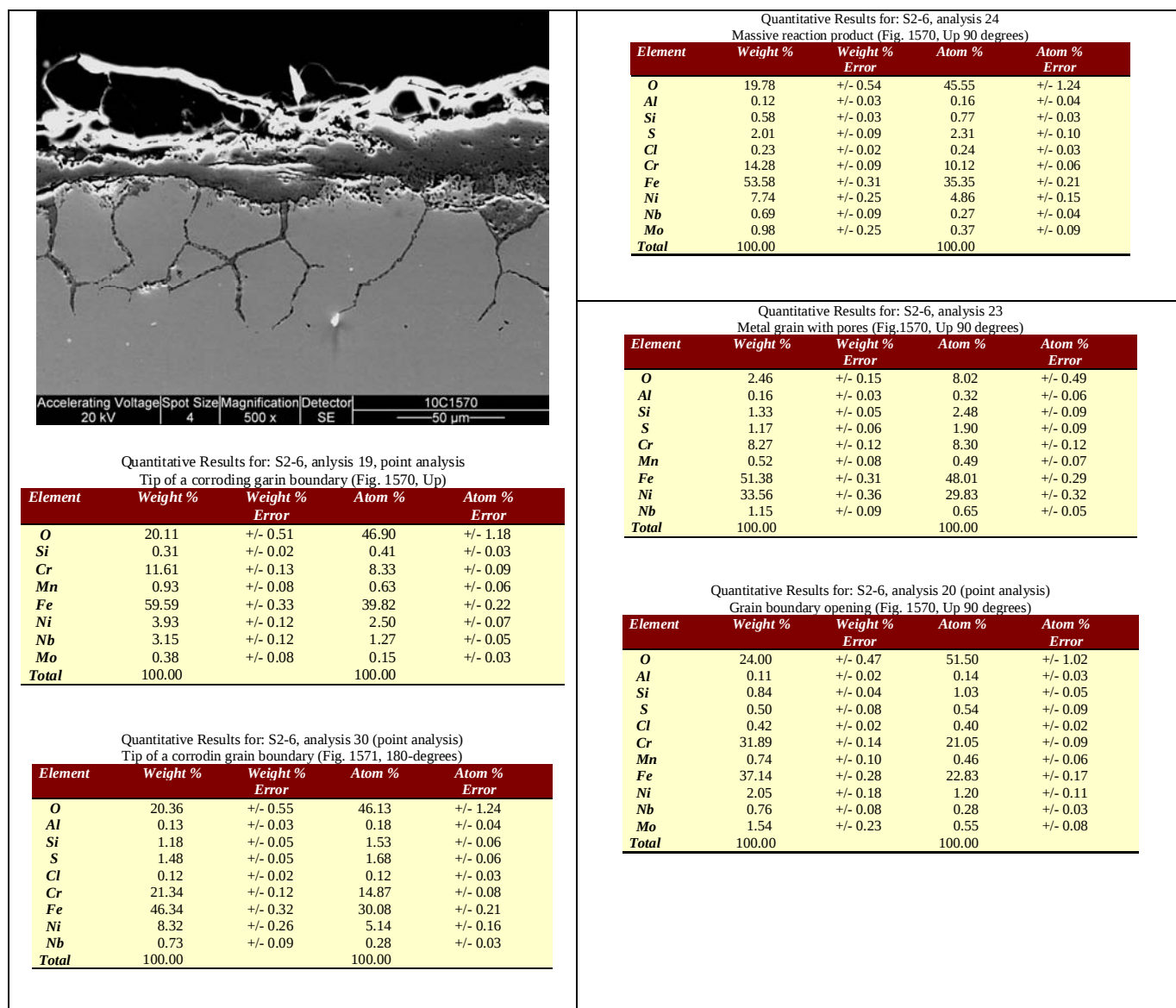


Figure 19. Cross sectional view featuring morphologies and compositional characteristics of grain boundary attack, de-alloying of superficial metal grains, and enhanced oxide growth typical of the exposed sample of material 347H. Note that the conventional detection limit for Cl is 0.1 wt-%. SEM-picture.

Appendix

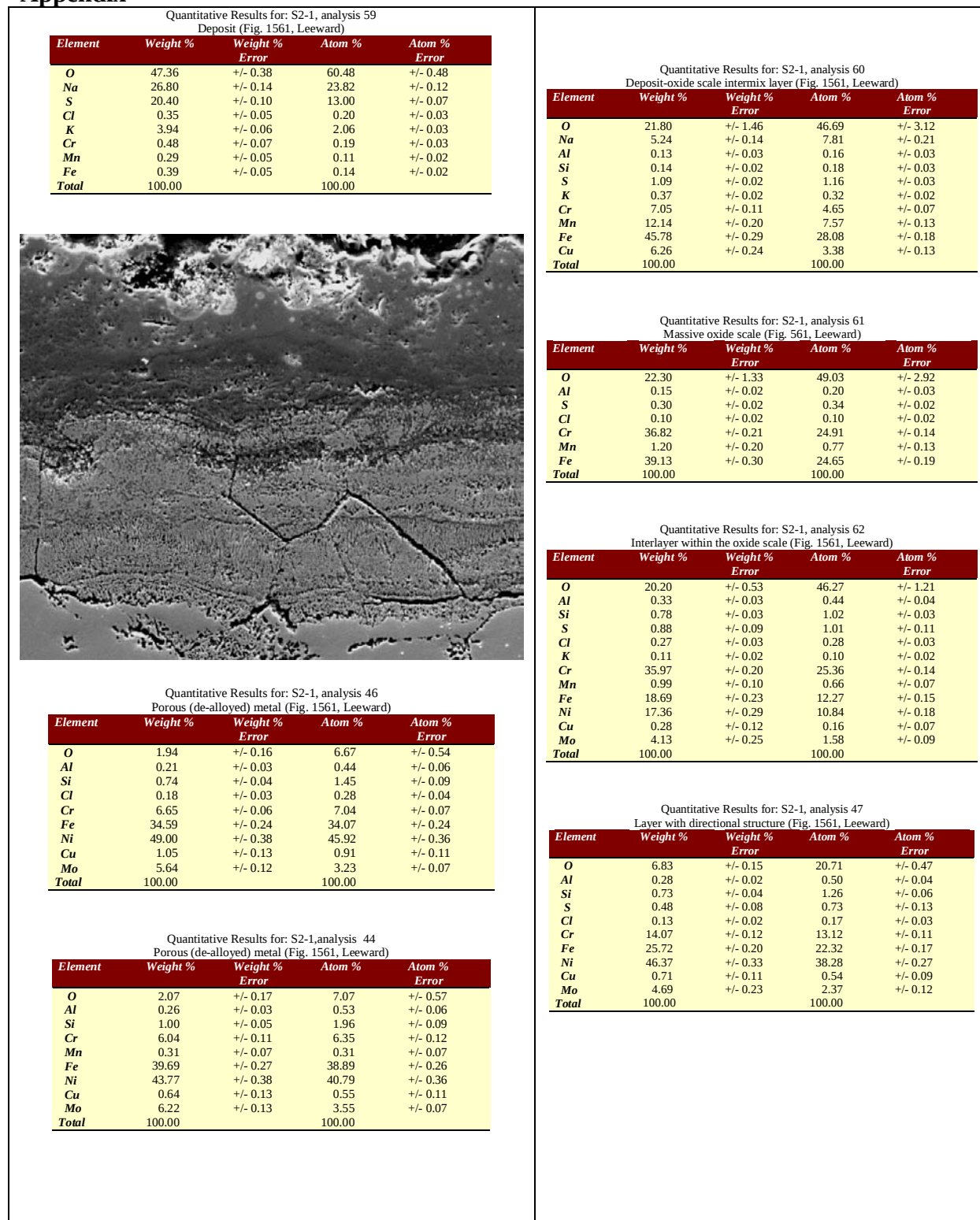


Figure 20. Cross sectional view featuring morphologies and compositional characteristics of locally enhanced corrosion of SAN 28. Outer scale of mixed iron-chromium oxide type, and various oxygen, sulphur and chlorine penetrated de-alloyed zones in the ale metal are typical also of locally enhanced corrosion of HR11N, AISI 310, SAN 69 and Super 625. Corrosion performance at high temperatures is severely reduced due to depletion of chromium.

Appendix

Quantitative Results for: S2-4, point analysis 22
Metal chloride rich protrusion (Fig. 1576, Leeward)

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	28.49	+/- 0.79	53.79	+/- 1.50
Al	0.26	+/- 0.03	0.29	+/- 0.03
Si	0.10	+/- 0.02	0.10	+/- 0.03
Cl	19.97	+/- 0.12	17.02	+/- 0.10
Cr	36.22	+/- 0.23	21.04	+/- 0.13
Fe	2.12	+/- 0.16	1.14	+/- 0.09
Ni	12.84	+/- 0.28	6.61	+/- 0.14
Total	100.00		100.00	

Quantitative Results for: S2-3, analysis 1
Analysis of base metal Super 625 (Fig. 1668, Windward)

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
Al	0.29	+/- 0.03	0.63	+/- 0.06
Si	0.37	+/- 0.04	0.77	+/- 0.08
Ti	0.21	+/- 0.03	0.25	+/- 0.04
Cr	22.18	+/- 0.15	24.66	+/- 0.16
Fe	16.82	+/- 0.19	17.42	+/- 0.19
Ni	52.48	+/- 0.36	51.68	+/- 0.35
Mo	7.64	+/- 0.13	4.61	+/- 0.08
Total	100.00		100.00	

Quantitative Results for: S2-4, analysis 3

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	1.15	+/- 0.13	3.97	+/- 0.46
Al	0.20	+/- 0.03	0.41	+/- 0.06
Si	0.37	+/- 0.03	0.72	+/- 0.05
Cl	0.12	+/- 0.02	0.18	+/- 0.03
Cr	16.16	+/- 0.09	17.14	+/- 0.10
Fe	11.21	+/- 0.16	11.07	+/- 0.16
Ni	70.80	+/- 0.41	66.50	+/- 0.38
Total	100.00		100.00	

Quantitative Results for: S2-4, point analysis 13
Tip of corrosion penetration deep in the metal (Fig. 1575, Up)

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	3.03	+/- 0.14	9.84	+/- 0.47
Al	0.23	+/- 0.03	0.44	+/- 0.06
Si	1.23	+/- 0.05	2.27	+/- 0.09
S	0.13	+/- 0.02	0.21	+/- 0.04
Cl	0.51	+/- 0.03	0.75	+/- 0.04
Cr	16.84	+/- 0.16	16.86	+/- 0.16
Mn	0.26	+/- 0.08	0.24	+/- 0.08
Fe	9.23	+/- 0.18	8.60	+/- 0.17
Ni	68.56	+/- 0.45	60.78	+/- 0.40
Total	100.00		100.00	

Quantitative Results for: S2-3, analysis 18
Oxide scale, outer layer (Fig. 1671, 45 degrees)

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	20.19	+/- 0.63	46.06	+/- 1.43
Al	0.27	+/- 0.03	0.36	+/- 0.04
Si	0.28	+/- 0.03	0.37	+/- 0.03
S	4.07	+/- 0.20	4.64	+/- 0.22
Cl	0.25	+/- 0.03	0.26	+/- 0.03
K	0.20	+/- 0.02	0.19	+/- 0.02
Ti	0.27	+/- 0.03	0.20	+/- 0.02
Cr	34.80	+/- 0.20	24.43	+/- 0.14
Fe	11.88	+/- 0.21	7.76	+/- 0.14
Ni	21.40	+/- 0.31	13.30	+/- 0.19
Mo	6.39	+/- 0.41	2.43	+/- 0.15
Total	100.00		100.00	

Quantitative Results for: S2-3, analysis 16
Oxide scale, inner layer (Fig. 1671, 45 degrees)

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	25.27	+/- 0.58	53.76	+/- 1.23
Al	0.16	+/- 0.03	0.20	+/- 0.04
Si	0.35	+/- 0.03	0.43	+/- 0.03
S	0.53	+/- 0.05	0.56	+/- 0.05
Cl	0.12	+/- 0.03	0.12	+/- 0.02
K	0.16	+/- 0.02	0.14	+/- 0.02
Ti	0.20	+/- 0.03	0.14	+/- 0.02
Cr	11.79	+/- 0.14	7.72	+/- 0.09
Mn	0.60	+/- 0.09	0.37	+/- 0.05
Fe	47.02	+/- 0.33	28.66	+/- 0.20
Ni	13.33	+/- 0.30	7.73	+/- 0.18
Nb	0.48	+/- 0.08	0.17	+/- 0.03
Total	100.00		100.00	

Quantitative Results for: S2-3, analysis 12
Porous metal, inner layer (Fig. 1671, 45 degrees)

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	0.46	+/- 0.18	1.64	+/- 0.63
Al	0.28	+/- 0.03	0.59	+/- 0.07
Si	0.26	+/- 0.03	0.53	+/- 0.06
S	2.96	+/- 0.21	5.24	+/- 0.37
Cr	8.53	+/- 0.08	9.30	+/- 0.09
Fe	13.03	+/- 0.20	13.22	+/- 0.20
Ni	68.07	+/- 0.47	65.70	+/- 0.45
Mo	6.39	+/- 0.44	3.78	+/- 0.26
Total	100.00		100.00	

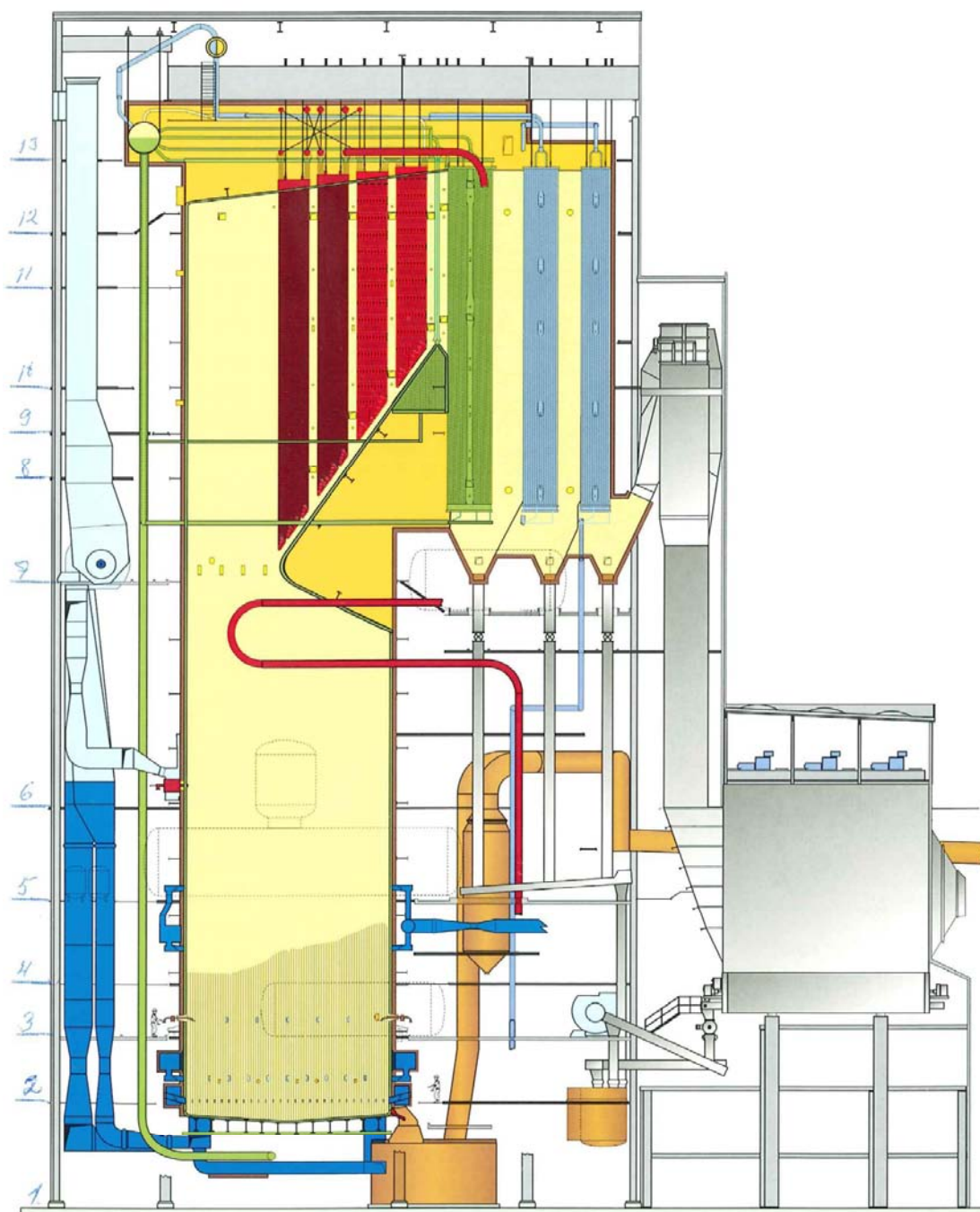
Figure 21. Cross sectional view featuring morphologies and compositional characteristics of locally enhanced corrosion of SAN 69 (top field) and Super 625 (bottom field). Mixed-type oxide scales and sub-scale zones depleted in chromium are typical.

Appendix

RECOVERY BOILER

3150 tds/d

133,7 kg/s, 92 bar, 490°C



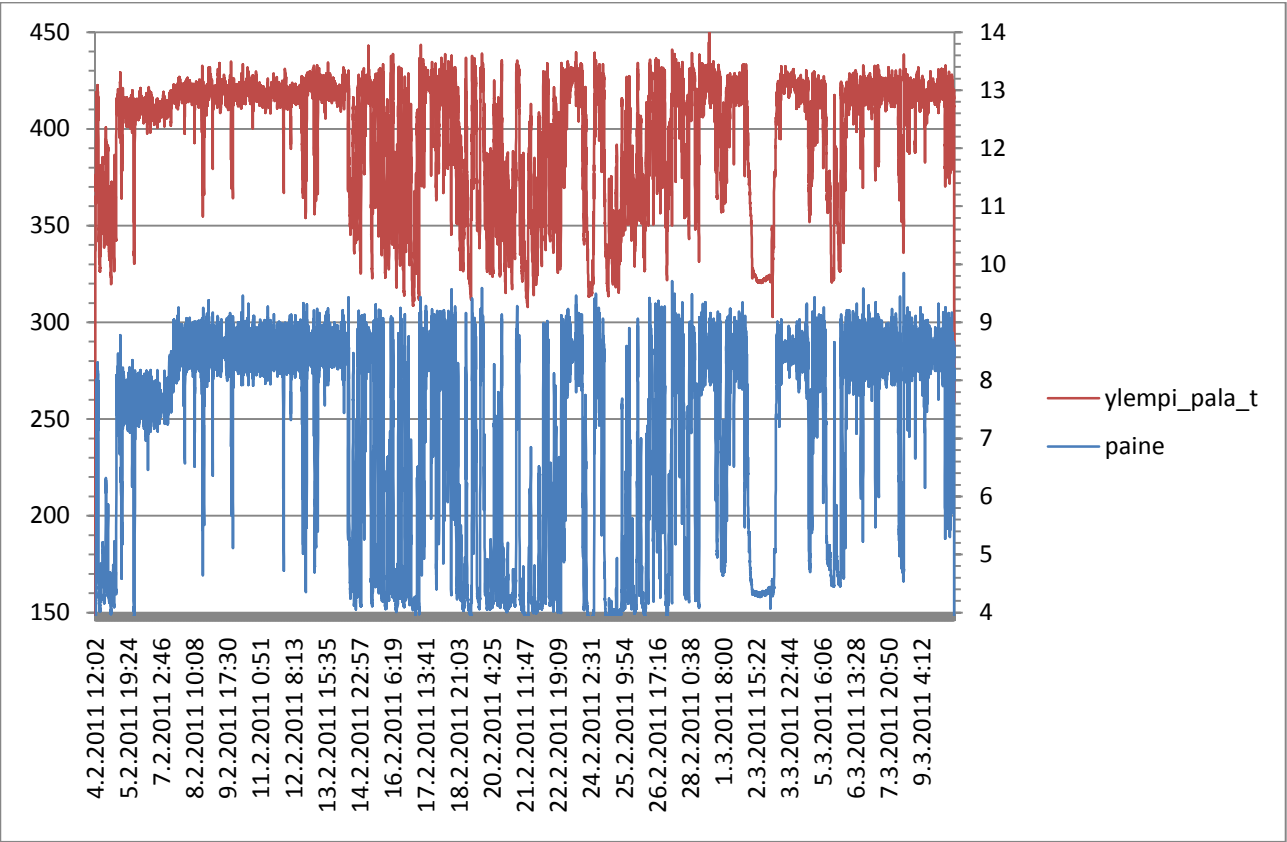
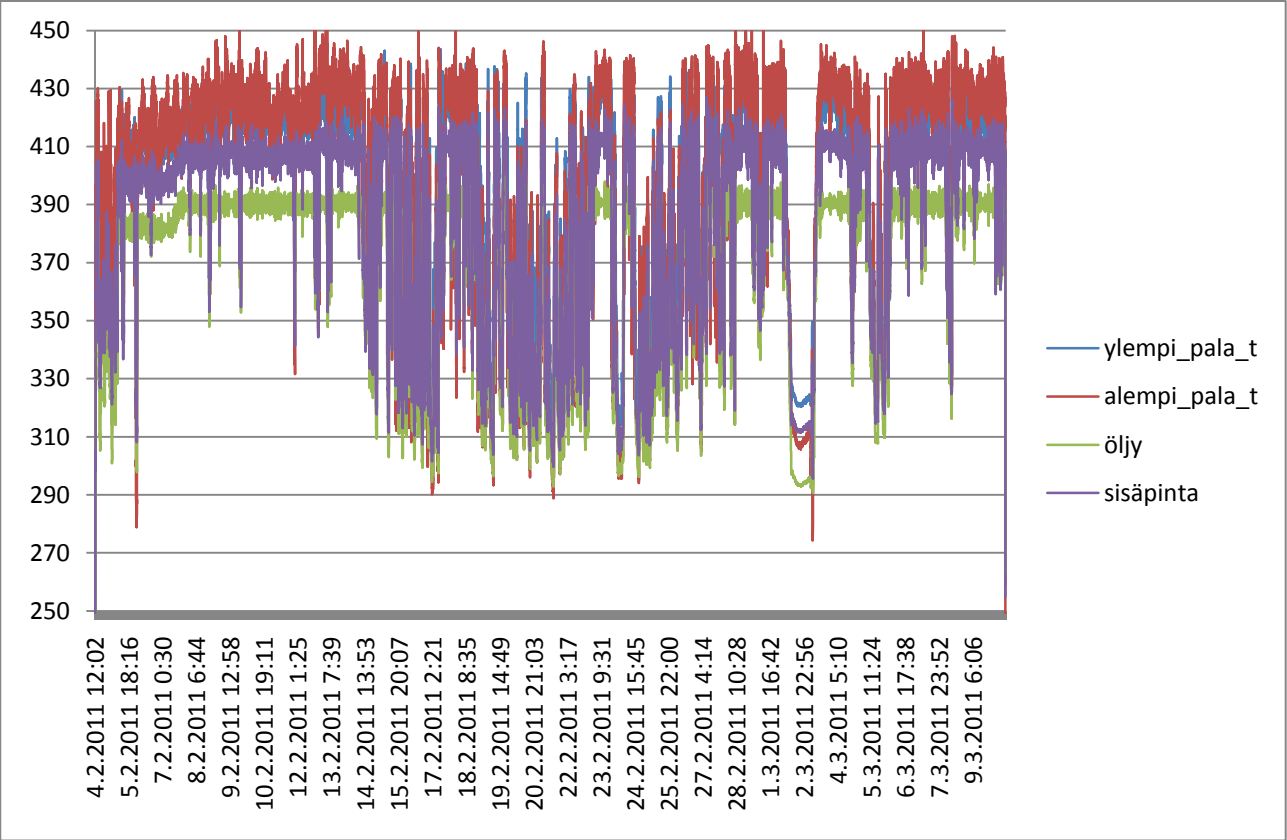
Oy Metsä-Botnia Ab
Joutseno Pulp, Finland

Copyright © 1997 by Ahlstrom Machinery Corporation

Figure 22. Schematic representation of the boiler. The probes were inserted on the level of 10½ between 2nd and 3rd superheaters on opposite side walls of the boiler.

Liite 3

**Boildec Oy
Materiaalikoe nro 4
sondidata
4.2. – 10.3.2011**



Liite 4

**Oulun yliopisto
Tulenkestävät massat
Loppuraportti
2.5.2011**



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle –
projekti:

Kokeellinen vertaileva tutkimus tulenkestävistä massoista
soodakattilassa

Loppuraportti

Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto

Prosessimetallurgian laboratorio

Toukokuu, 2011

Tilaustyö, vain tekijän ja tilaajan tietoon, ei julkaistu.

JAKELU:

Suomen Soodakattilayhdistys ry, projektin johtoryhmä ja kestoisuustyöryhmä.

Reijo Hukkanen Stora Enso, Riku Mattila ja Timo Fabritius Oulun yliopisto

Sisällys

1. Kokeen tavoitteet.....	3
2. Koekappaleiden valmistelu, koe1.....	4
3. Kokeen suorittaminen, koe1.....	5
4. Tulokset kokeesta 1.....	6
5. Kokeen 1 tulosten tarkastelu.....	8
6. Koe 2	9
Nanospinellin valmistaminen.....	9
7. Koekappaleiden valmistelu, koe2.....	10
8. Kokeen 2 tulokset.....	11
9. Yhteenveto ja suositukset.....	14

LIITE 1. KOEMATERIAALIT JA LEIKKAUSPINNAT KOKEESSA 1

LIITE 2. KOKEEN 2 HALKILEIKKAUSKUVAT

1. Kokeen tavoitteet

Tavoitteena oli löytää paremmin soodakattilaolosuhteita kestävä tulenkestävä massa kuin nykyinen.

Koemenetelmäksi valittiin vertaileva tutkimus suoraan prosessissa.

Edellisessä lyhyessä kokeessa $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ spinelliä sisältäneet koekappaleet kestivät soodakattilan olosuhteita paremmin kuin nykyisin käytetty materiaali.

Spinelliä sisältävän materiaalin lisäksi jatkotutkimuksiin suositeltiin myös ZrO_2 -pohjaista materiaalia sekä forsteriitin ja ceriumoksidin soveltuvuuden arviointia.

Päätettiin tehdä ensimmäinen kokeilu suurella joukolla materiaaleja, joista sitten valittaisiin parhaat pitempään koejaksoon.

2. Koekappaleiden valmistelu, koe1

Tulenkestävistä massoista valmistettiin noin 150mm pitkä neliöprofiilinen tanko jonka sivu on noin 50mm. Massat tehtiin valmistajien ohjeen mukaan. Massojen annettiin muodostaa sidos 24 h, jonka jälkeen ne kuivattiin 120 °C 2h nostettiin lämpötila 1100 °C 3 °C/min pidettiin 2h sekä laskettiin lämpötila 3 °C/min huoneen lämpötilaan.

Tiilet saatiin valmiiksi sahattuina Stora Enson tehtaalta.

Massoihin ja tiiliin tehtiin timanttisahalla lovetukset kiinnityksiä varten. Koekappaleet kuivattiin tämän jälkeen 110 °C 12h.

Koekappaleet kiinnitettiin teräs kehikkoon "tikkariksi" jonka kokonaispituus oli 110cm. Kehikko tehtiin tulenkestävästä 3mm vahvasta teräksestä. Laatikon ulkomitat 290x70x170mm. Laatikon toiseen pätyyn tehtiin lovetukset tunnistamista varten. Kiinnitys pidikkeet viidelle koepaloille. Kuvassa 1 on kummatkin valmiit kehiöt



Kuva 1. Molemmat valmiit kehiöt. Kappaleiden ulkonema oli 50 mm.

3. Kokeen suorittaminen, koe1

Koemateriaalit kehikkoineen sijoitettiin 16.2.2010 klo 12 tulipesään lipeäruiskutusaukoista vastakkaisilta puolilta kattilaa. Merkit olivat alaspäin ja upotussyvyys oli noin 2-3 cm kehikon takareunan ja ruiskutusaukon kehyksen takareunaan verrattuna.

1 viikon koejakson jälkeen 23.2.2010 noin klo 12 tarkistettiin tilanne. Massoista koostuvassa kehikossa katkesi ZrO_2 massa kehikkoa irrottaessa. Kaksi alinta massaa hassle ja betker näyttävät hyviltä. Toisessa kehikossa omatekoinen valmista spinelliä sisältävä massa katkesi, mutta pala saatiin talteen. Tiivis sulavalettu aloksi näytti todella hyvältä. Kuva 2. Päätettiin jatkaa koetta vielä viikolla.



Kuva 2. Omatekoinen valmista spinelliä sisältävä massa ei ollut mekaanisesti tarpeeksi lujaa vaan katkesi kehikkoa irrotettaessa. Molemmat tiilet näyttävät hyviltä verattuna alinna vertailumateriaalina olevaan hasslen massa.

1 viikon 3 päivän koejakson jälkeen 26.2.2010 noin klo 14 tarkistettiin tilanne. Tiivis sulavalettu aloksi oli lohjennut, ilmeisesti tunkeutuneiden alkalien ja lämpövaihteluiden vuoksi. Todettiin että erot alkavat olla riittävän selviä ja päätettiin että koetta jatkataan enään vain viikonlopun yli. Upotussyvyudeksi laitettiin 5 cm.

2 viikon jälkeen koe lopetettiin 2.3.2010 käyttömiehet ottivat kehikot jäähtymään noin klo 15. Jäähtyneet koemateriaalit noudettiin purettaviksi ja kuvattaviksi yliopistolle 3.3.2010.

4. Tulokset kokeesta 1

Kuvassa 3 näkyy massa kehikon tilanne. Kuvassa 4 näkyy tiili kehikon tilanne. Molemmissa oli vertailumateriaalina hasslen massaa, jonka kuluminen on 1 mm tarkkuudella sama kummakin puolella kattilaa. Olosuhteet olivat siis melko samanlaiset kehikoiden välillä.

Parhaiten pärjäsi hasslen D39A massa ja MgO-rauta tiili.

Taulukko 1. Koemateriaalien kuluminen kokeessa.

Koemateriaali	Kuluma
Hassle D39A	8 mm
Betker	18 mm
Forsteriitti	45 mm
ZrO ₂	60 mm (lohkesi alussa)
Ankoflo	20 mm
Hassle D39A	9 mm
Sulavalettu aloksi	15 mm
MgO-rauta tiili	9 mm
CeO ₂ lisätty	42 mm
Spinelliä sisältävä	50 mm (lohkesi alussa)



Kuva 3. Massoista parhaiten on pärjännyt alinna oleva hassle kuluma noin 10 mm. Seuraavana betker on jo huomattavasti enemmän kulunut. Siitä seuraava forsteriitti , ZrO_2 ja Ankoflo.



Kuva 4. Oikella oleva hasslen massa on pärjännyt MgO -rauta tiilen (keskellä) kanssa parhaiten. Niiden välissä oleva sulavalettu aloksi on heti kolmantena. Omavalmisteiset kellertävä CeO_2 lisätty ja spinelliä sisältävä massa pärjäsivät huonosti.

5. Kokeen 1 tulosten tarkastelu

Kolme parasta olivat Hassle D39A, MgO-rauta tiili sekä sulavalettu aloksitiili.

Lisäkokeiden mielekkyyttä piti pohtia koska käytössä oleva oli osoittautunut parhaaksi.

Vertailu soodakattilassa paljasti että mekaanisesti heikot materiaalit eivät pärjää, vaikka olisivatkin kemiallisesti stabiileja alkalisulia vastaan.

Täysin tiivis materiaali ei takaa hidasta kulumista myöskään, koska alkalisula tunkeutuu diffuntoitumalla rakenteeseen ja aiheuttaa viimeistään jäähdytyssyklissä imeytymisalueen irtilohkeamisia.

Ankoflon spinelliä muodostava massa on tarkoitettu teräksen teko ympäristöön joten se olisi pitänyt polttaa 1500 °C lämpötilassa ennen koetta.

Omatekoisten massojen kovuutta on merkittävästi paranettava.

Samanlaiseen jatkokokeeseen voisi laittaa haslen ja MgO-rauta tiilen lisäksi korkeammalla poltettu ankoflo spinelliä muodostava massa sekä omatekoiset CeO₂ ja valmis spinelli massat, jotka ovat kovuudeltaan edellämainittujen massojen luokkaa.

Täysin mullitisoitua massaa voisi myös kokeilla, sideaineen voisi tehdä esimerkiksi kolloidisesta silikasta ja aloksista.

6. Koe 2

Yritettiin parantaa omatekoisen massan kovuutta lisäämällä kalsiumaluminaatti sementin määrää, tosin tämä johtaa luultavasti heikentyneeseen kemialliseen keston. Toisena vaihtoehtona lähdettiin tavoittelemaan täysin spinellirakenteista massaa, jonka sideaines olisi nano hienoa spinelliä jonka sulamispiste romahtaa normaali raekokoisen materiaalin verrattuna, jolloin se voi toimia sideaineena jo 800-1000 °C asteen lämpötiloista alkaen. Tässä kuitenkin epäonnistuttiin ja otettiin vertailuun kahteen kehikkoon Hassle D39A massa, MgO-rautatiili, sulavalettu aloksitiili sekä uutena Hasslen P1800 massa. Toiseen kehikkoon laitettiin korkeammassa lämpötilassa poltettu spinelliä muodostava massa ja toiseen omatekoinen enemmän kalsiumaluminaattia sisältävä spinellimassa.

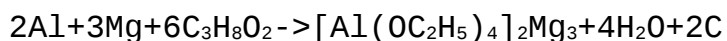
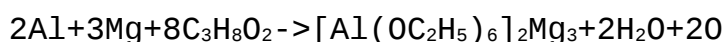
Nanospinellin valmistaminen

Nanospinellin valmistamiseksi oli kaksi pääsuuntaa. Toinen oli mekaaninen jauhaminen ja toinen kemiallinen. Mekaanisella jauhamisella päästään noin 30-100 nm raekokoluokkaan ja kemiallista tietä 1-10 nm luokkaan. Oulun yliopistolla ei ollut 2010 nanomyllyä, joten valinta oli suhteellisen helppo.

Nanospinelliä lähdettiin tekemään kemiallisella menetelmällä. Lähtöaineena oli metalliset alumiini ja magnesium. Liuottimena käytettiin 2-Methoxyethanolia, aikaisemmin oli kokeiltu etanolilla ilman toivottua liukenemista, vaikka kirjallisuus väittää toista. Hapettumakerroksen rikkomiseen käytettiin pientä määrää jodia, joka muodostaa jodideja oksidien kanssa. Metallia käytettiin yhteensä 78,27 g, jotka tarvitaan koepalan valmistaiseksi, liuotinta käytettiin vastaava määrä noin 500 ml. Höyryn räjähdysvaaran vuoksi huuhdeltiin reaktioastiaa argon kaasulla noin 0,5 l/min. Pystyjäädytin oli avoin toisesta päästä kaasunvaihdon takaamiseksi.

Reaktio käynnistyi noin 48°C asteen kohdalla jolloin jodin väri hävisi, eli jodi suoritti tehtävänsä reagoiden jodideiksi. Seuraavana käynnistyi liukenemisreaktio, joka oli exoterminen. Tämä ei ollut tiedossa. Lämmitys kytkettiin pois päältä noin 50 °C asteen kohdalla. Reaktio kuitenkin tuotti tarvittavan energiansa itse ja tuotteena oli geelimäinen aine, jonka viskositeetti on suurehko. Lisäksi reaktio tuotti kaasuja CO, CO₂, H₂. Nämä tekijät yhdessä aiheuttivat reaktiotuotteen ripeän nousun ulos reaktioastiasta jäähdyttimen kautta.

Mahdollisia reaktioita:



Koetta ei saatu loppuun työturvallisuustekijöistä johtuen. Nanomyllyn hankinta saatiin vireille, ja sen saapuu ennen kesää 2011.

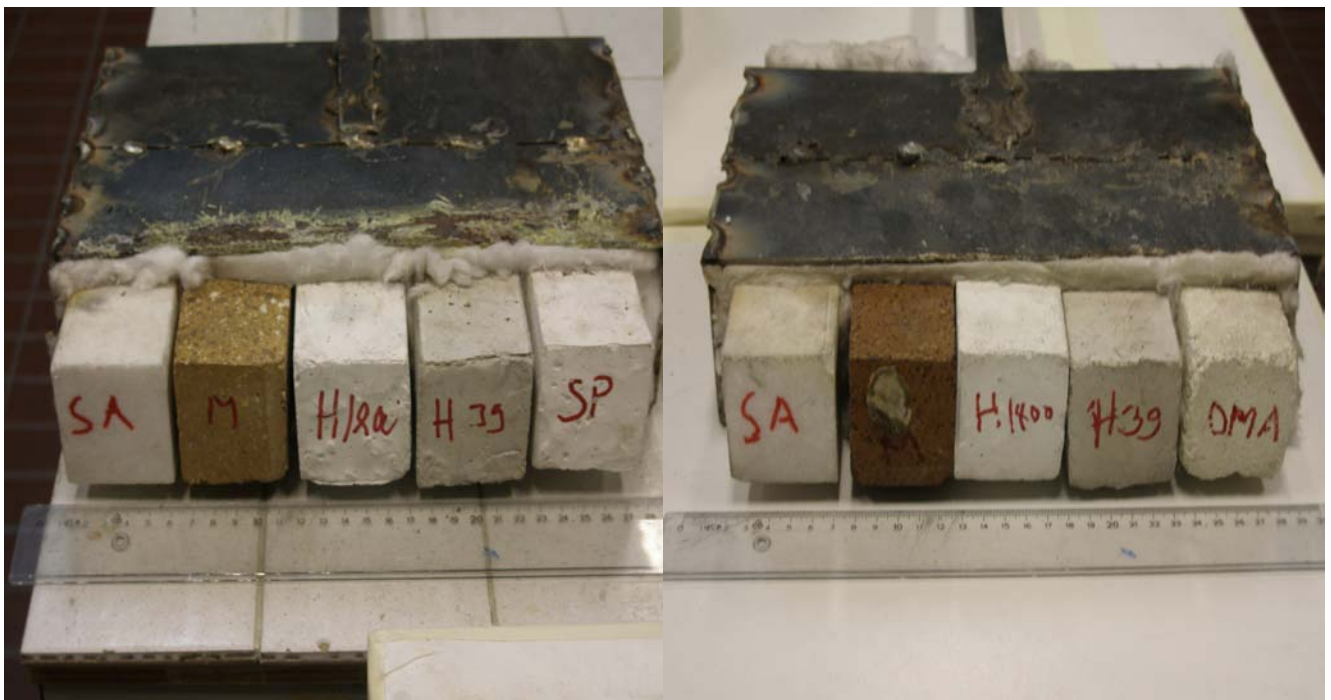
7. Koekappaleiden valmistelu, koe2

Tulenkestävistä massoista valmistettiin noin 150mm pitkä neliöprofiilinen tanko jonka sivu on noin 50mm. Massat tehtiin valmistajien ohjeen mukaan. Massojen annettiin muodostaa sidos 24 h, jonka jälkeen ne kuivattiin 120 °C 2h nostettiin lämpötila 1100 °C 3 °C/min pidettiin 2h sekä laskettiin lämpötila 3 °C/min huoneen lämpötilaan. Oma massa sekä spinelliä muodostava terässenkkamssa poltettiin 1500 °C lämpötilassa.

Tiilet saatiin valmiiksi sahattuina Stora Enson tehtaalta.

Massoihin ja tiiliin tehtiin timanttisahalla lovetukset kiinnityksiä varten. Koekappaleet kuivattiin tämän jälkeen 110 °C 12h.

Koekappaleet kiinnitettiin teräs kehikkoon "tikkariksi" kuten kokeessa 1. Valmis kehikko kappaleineen on kuvassa 5.



Kuva 5. Valmiit kehikot koekappaleineen kokeeseen 2.

8. Kokeen 2 tulokset

Koe tehtiin 4.4.2011-18.4.2011 aikana kuten kokeessa 1. Uputussyvyytenä oli noin 5 cm ruiskutusaukon kehiksestä. Pari koekappaletta oli juuttunut soodakattilasulaan kiinni ja lohkesivat irti kehikkoa irrotettaessa. Toinen kappaleista lensi tulipesään (Hassle B1800) ja toinen (MgO-rauta tiili)saatiin talteen, kuva 6. Pikainen näkemys oli että Hassle B1800 kuluneisuus oli samaa luokkaa MgO-rauta tiilen kanssa.



Kuva 6. Kiinni juuttuneet kappaleet.



Kuva 7. Koekappaleet kokeen 2 jälkeen. Huomataan aika erilaiset kulumiset kattilan eri puolilla samoilla koemateriaaleilla. Nro 1 ja 3 ovat parhaimman näköiset toisessa ja A4 toisessa kehikossa.

Kuvasta 7 havaitaan ero kattilan eri puolilla tällä kertaa. Kokeessa 1 ero Hasslen D39A kulumisessa oli minimaalinen eri puolilla kattilaa, kun kokeessa 2 se on 10 kertainen.

Poikkileikkauspinnat ovat liitteellä 2. Poikkileikkauksista huomataan joidenkin kuluvan lohkeamalla. Soodakattilasula on tunkeutunut tiileen tai massaan ja sitten osa imeytyneestä alueesta lohkeaa tai murenee, joko jäädyttäessä tai virtausten vaikutuksesta. Hassle D39A massa ei sula juurikaan tunkeudu. Hasslen B1800 massa sen sijaan kyllä, lieneekö syynä korundipohjainen massa?

Kulumista arvioitiin kahdella luvulla vähiten kulunut kohta sekä eniten kulunut kohta. Kulumat on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Koemateriaalien kuluminen kokeessa 2.

Nro	Koemateriaali	Kuluma
1	Sulavalettu aloksi	0-0 mm
2	MgO-rauta tiili	5-13 mm
3	Hassle B1800	+5-10 mm
4	Hassle D39A	10-20 mm
5	Oma spinellimassa	30-48 mm
A1	Sulavalettu aloksi	25-32 mm
A2	MgO-rauta tiili	10-18 mm
A3	Hassle B1800	-
A4	Hassle D39A	2-5 mm
A5	Spinelliä muodostava senkkamassa	10-19 mm

Taulukosta kaksi näyttäisi sulavalettu aloksi olevan paras toisessa kehikossa. Tämä on osittain harhaa, sillä siitä oli juuri lohkeamassa iso palanen, joka leikatessa putosi pois. Samoin Hasslen B1800 massan hyvyys on kyseenalainen kulumislukeman perusteella, koska imeytynyt sula on turvottanut massaa jopa noin 5 mm ja sitten lohkeaa pois ajan myötä. Hasslen B1800 massan toinen kappale imeytyi kattilaan kehikon irroittamisen aikana. MgO-rautatiilen kuluminen näyttää myös olevan lohkeamalla kulumista, joten aivan luotettavia lukuja on vaikea antaa.

9. Yhteenveto ja suositukset

Näyttää siltä että omavalmisteiset massat vaativat pitempää kehitystyötä ennenkuin niitä kannattaa testata soodakattilassa. Jos kehitystyötä jatketaan täytyy niiden mekaaninen kesto ensin varmistaa ja sitten upokaskokeella alustava kemiallinen kesto.

Yrityksistä huolimatta näitä uusia materiaaleja ei näytä olevan kaupallisesti saatavilla paitsi ZrO₂ massa. Toisaalta toimittajat ovat kyllä kiinnostuneita kehittämään tuotteitaan myös tähän ympäristöön kuten kotimainen valmistaja Betker.

Hasslen D39A massa näyttäisi olevan edelleen paras. Heillä voisi olla kiinnostusta jatkokehitykseen, tätä ei tosin tiedusteltu.

Heijastavia tai emittoivia massoja ei varsinaisesti kokeiltu muuten kuin tuota CeO massaa, jonka mekaaninen lujuus ei ollut riittävä, eikä kemiallinen kestävyyskään näyttänyt olevan mitenkään lupaava. Toisaalta käyttökohteen laajuus (miehistöluukut) verrattuna muuhun kattilapinta-alaan ei varmaa tuo merkittäviä energiasäästöjä vaikka muutaman prosentin tehon kasvusta onkin raportoitu erilaisissa kuumennusuuneissa.

Massojen tekotapaa prosessissa ei seurattu mutta oletus on että se tehdään ohjeen mukaan. Samoin asennusvaihe, kuivaus ja poltto. Esimerkiksi esipolttoa voisi miettiä toisiko se parannusta kestoon.

Koeolosuhteet soodakattilassa saattavat vaihdella huomattavasti eri puolilla kattilaa eri aikoina, tämä on toisaalta prosessille ja prosessikokeille tyypillistä. Vuorauksen kesto saattaa romahtaa testien perusteella samalla massalla kymmenteen osaan olosuhteiden muuttuessa kattilassa.

Oulussa 2.5.2011 _____

Laboratorioinsinööri Riku Mattila

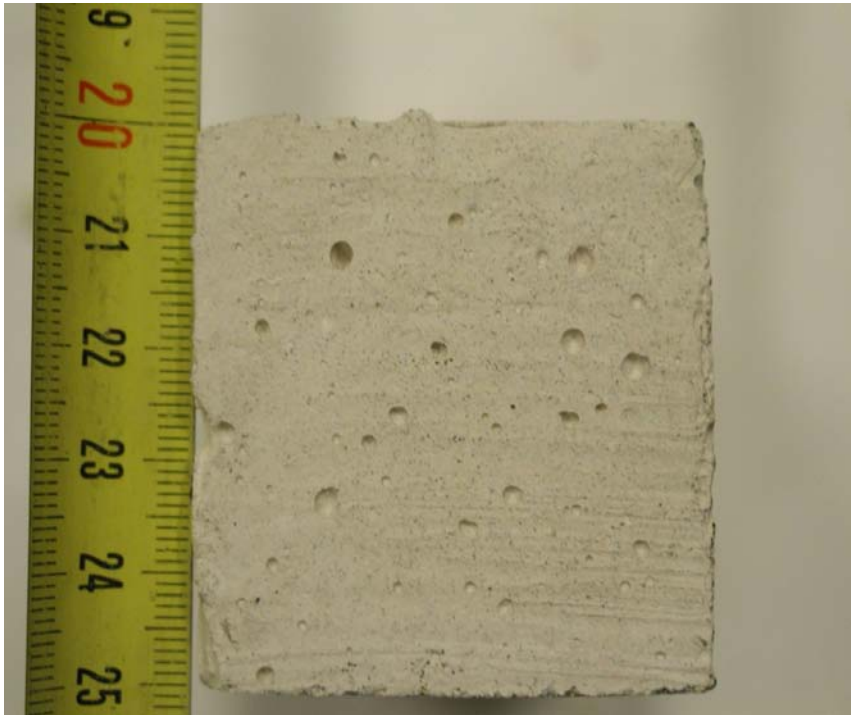
KOEMATERIAALIT Kokeessa 1



Kuva1. Oma massa kokeessa1. Syntetisoitu forsteriitti. Tehty kiinalaisesta magnesiasta ja nilsiän kvartsista. Sidokseen käytettiin kolloidista silikaa sekä puhdasta erittäin hienorakeista magnesiumoksidia. Synteesi tehty 1500°C 2h. Mittoja 50x50x150mm. Poltossa hieman käyrästynyt ja halkeillut.



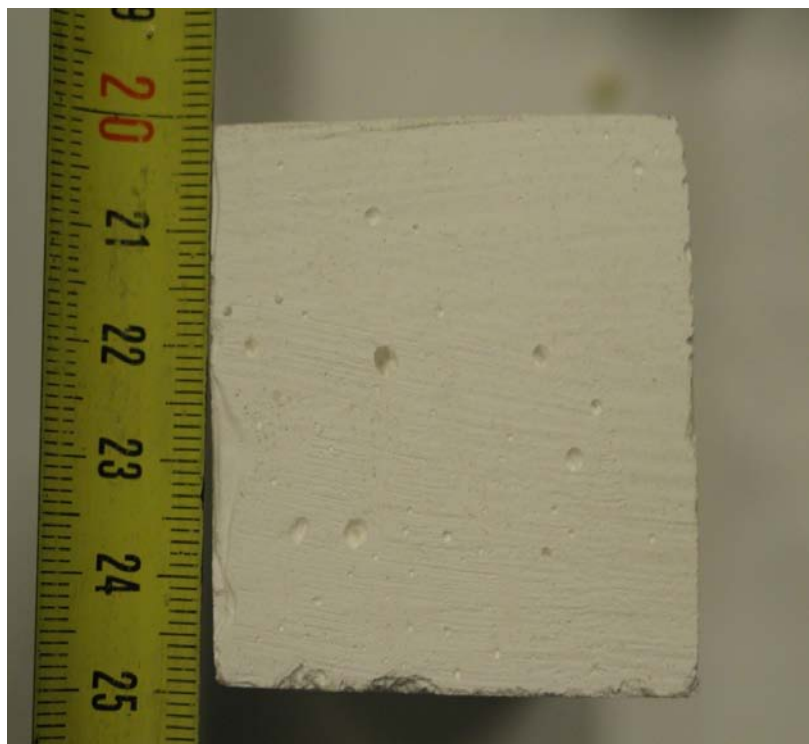
Kuva 2. Oma massa. Valmis-spinelliä magnesarikasta + CeO_2 + kalsiumaluminaattisementtiä 2%. 50x50x148mm



Kuva 3. Hassle D39A vertailumateriaali



Kuva 4. Spinelliä muodostava massa SiC lisätty. Betker



Kuva 4. Ankoflo $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ spinelliä muodostavaa massaa.



Kuva 5. ZrO_2 massa



Kuva 6. Sulavalettu aloksi tiili.



Kuva 7. MgO-rauta tiili.



Kuva 8. Oma massa. Ankoflon isot rakeet on korvattu valmis spinelillä.



Kuva 9. Testissä 1 huonoiten menestyneet. Ei paljoa raportoitavaa.



Kuva 10. Parhaiden leikkauspinnat. Vasemmalta oikealle Hassle, MgO-rauta tiili, Sulavalettu aloksi. Betker ja AnkoFlo. Huomataan silminhavaittavat diffusio / imeytymä kerrokset muissa paitsi Hasle ja Betker massoissa.



Kuva 1. Sulavalettu aloksitiili näyttää hyvältä päällepäin mutta sahatessa se halkesi ja soodakattilasulan on tunkeutunut melkein puoleenväliin tiiltä.



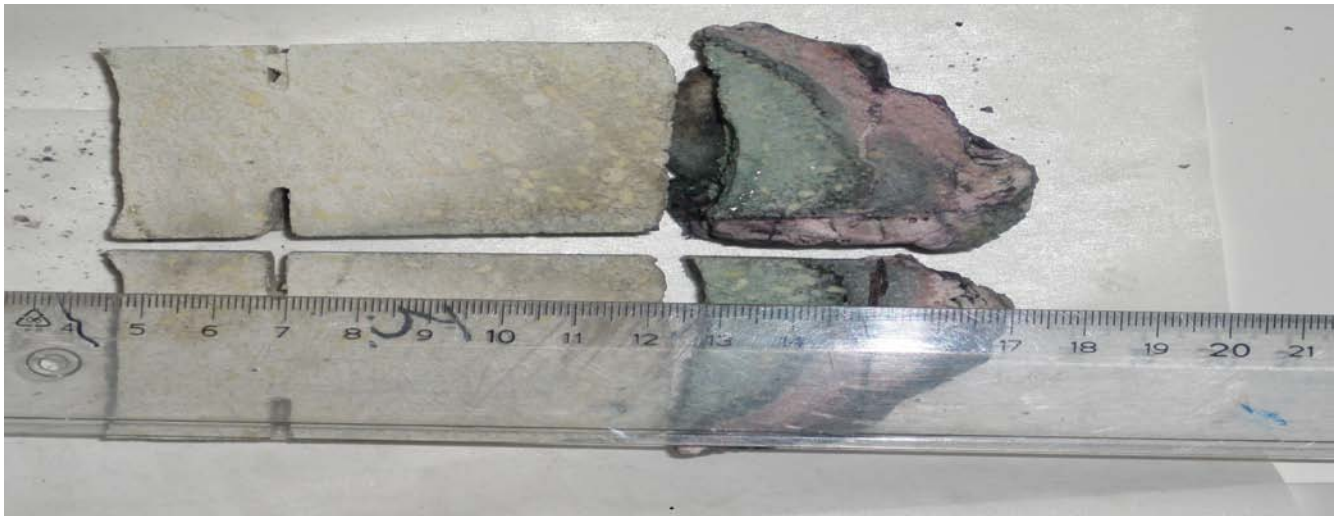
Kuva 2. MgO-rauta tiiliessä on joitain halkeamia ja sula on tunkeutunut noin 50 mm. Tiilen pinta on lohkeilleen näköinen.



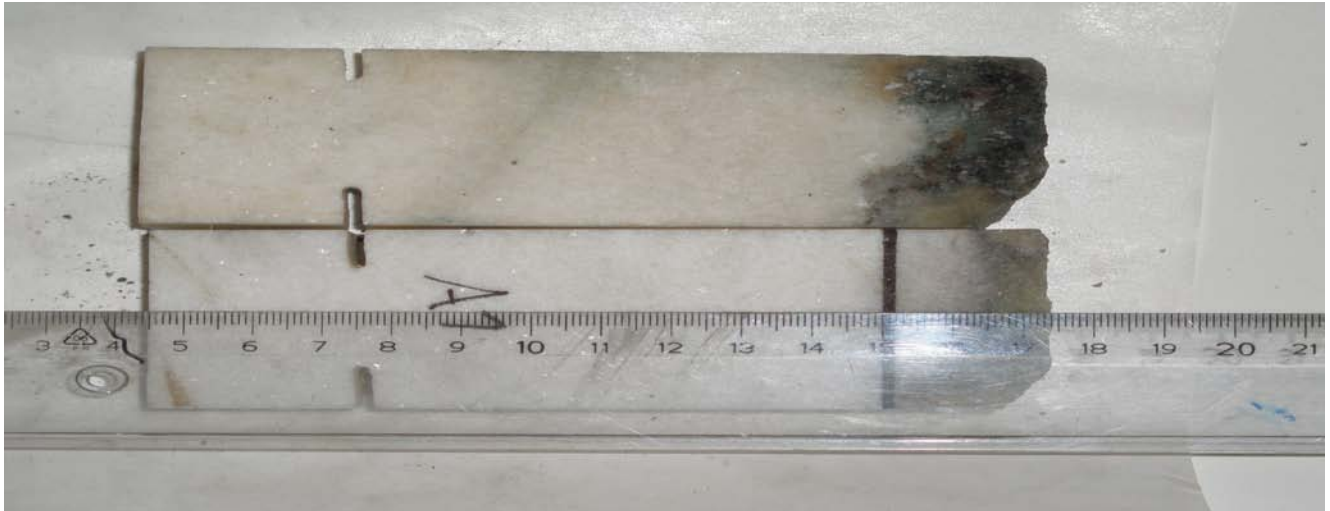
Kuva 3. Hassle B1800 on turvonnut soodakattila sulan tunkeutumisen johdosta. Pinta näyttää lohkeilevan, samoin joitain halkeamia näkyy. Sula on tunkeutunut yli puolenvälin tiiltä.



Kuva 4. Hassle D39A ei sula juurikaan tunkeudu. Joitain halkeamia näkyy ja kulumisprofiili on epätasainen.



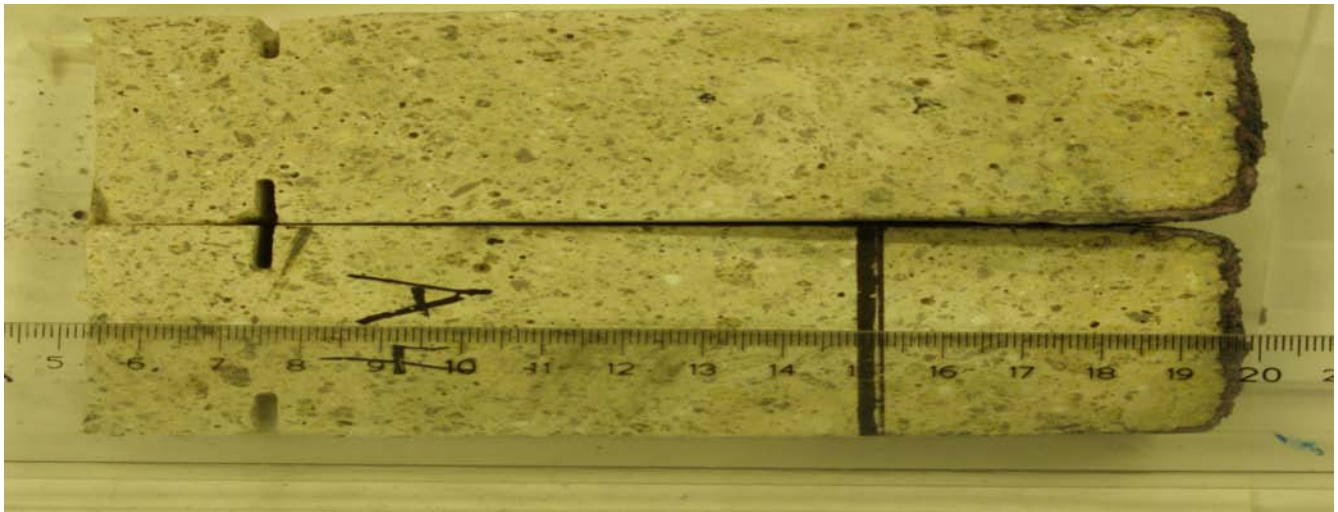
Kuva 5. Oma spinellimassa. Sula on tunkeutunut huokosiin ja sideaineeseen. Lujuus on parempi kuin kokeessa 1, mutta ei edelleenkään riittävä.



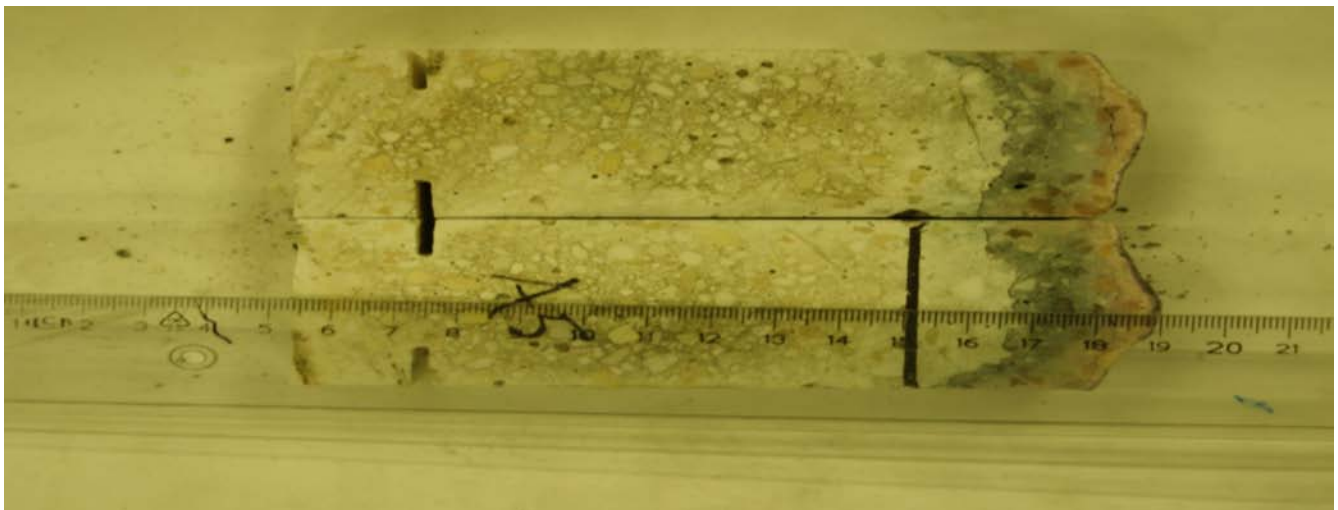
Kuva 6. Sulavalettussa aloksitiilessä ei näytä olevan kovin paljoa tunkeutumista, toisin kuin samassa kappaleessa eri puolella soodakattilaa, mutta osa tiilestä on ilmeisesti lohjennut pois testin aikana.



Kuva 7. MgO-rauta tiilessä sula on tunkeutunut noin 50 mm. Tiilen pinta on melko pyöreä.



Kuva 8. Hassle D39A ei sula juurikaan tunkeudu. Kulumisprofiili on tasainen.



Kuva 9. Spinelliä muodostava massa. Noin 25 mm sulan tunkeuma ja epätasainen kulumispinta, joitain halkeamia näkyy myös.

Liite 5

**Inspecta
Materiaalisuosituksen tarkastusosuus**

SISÄLLYSLUETTELO

1	SOODAKATTILATARKASTUKSET.....	2
1.1	Yleistä.....	2
1.2	Tarkastusmenetelmät.....	3
1.2.1	Silmämääräinen tarkastus/VT (visual testing).....	4
1.2.2	Paksuusmittaus/ TM (thickness measurement)	4
1.2.3	Magneettijauhetarkastus / MT (magnetic particle examination).....	5
1.2.4	Tunkeumanestetarkastus / PT (liquid penetrant examination)	5
1.2.5	Radiografia/RT (radiographic examination)	6
1.2.6	Ultraäänitarkastus / UT (ultrasonic examination)	7
1.2.7	Pyörrevirtatarkastus/ET (eddy current testing).....	Error! Bookmark not defined.
1.2.8	Jäljennemenetelmä/REP (replica).....	8
1.2.9	Endoskoopitarkastus/END (endoscopy).....	8
1.2.10	Akustinen emissioseuranta / AE (acoustic emission).....	9
1.2.11	Lämpökuvaus (thermography)	9
1.2.12	Kovuusmittaus/HT (hardness test)	9
1.2.13	T-Scan paksuusmittaus	9
1.2.14	IRIS-tekniikka	10
1.2.15	Sisäpuolisen kerrostuman tarkastus.....	10
1.2.16	Guided Wave	12
1.2.17	Magneettinen vuotokenttätarkastus (MFL)	13
1.2.18	Jäännös jännitystilat.....	13
1.2.19	Ainetta rikkovat tarkastukset	14
1.3	Tarkastettavat kohteet.....	14
1.4	Vesipainekoe tarkastuksen jälkeen (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)	14
1.5	Dokumentointi	14

Laajoissa revisioissa NDT-tarkastuksille pitää olla selkeästi nimetty vetäjä, joka tuntee kattilarakenteet, niiden tarkastettavuuden ja niihin liittyvät vikaantumismekanismit.

Sen lisäksi että tarkastuksista tehdään asianmukaiset tarkastuspöytäkirjat, tarkastuksessa havaitut merkittävät viat/poikkeamat tulee merkitä rasvaliidulla tai vastaavalla kohteeseen, jotta korjaavat toimenpiteet tehdään oikeaan kohtaan ja ajallaan.

Revision aikaisissa tarkastuksissa menetelmä valitaan sen mukaan, mitä vauriomekanismeja ollaan etsimässä. Tarkastuksissa haetaan seuraavia ilmiöitä tai vauriomekanismeja: eroosio, korroosio, väsyminen, viruminen, ylikuumentuminen, jännityskorroosio, korroosioväsyminen, terminen väsyminen, puutteellisen tuennan aiheuttamat rasitukset, väärä vesikemia jne.

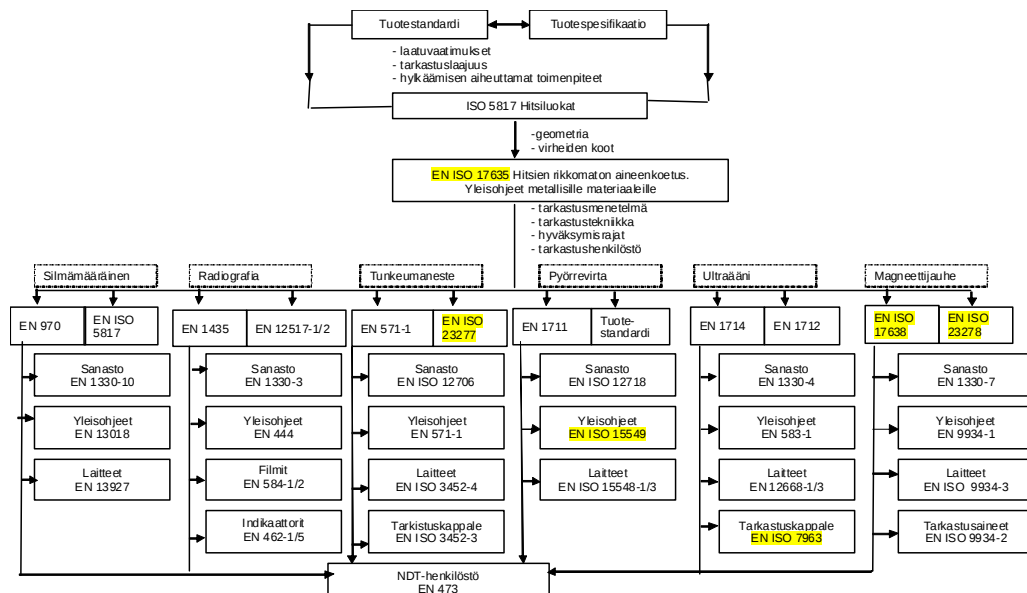
NDT-tarkastusmenetelmät ovat vertaavia, eli tarvitaan kalibrointikappale tai vastaava. Tästä syystä vauriotapauksessa on aina syytä ottaa näytekappale ja säilyttää se tulevia NDT-tarkastuksia ja opetusta silmällä pitäen.

1.2

Tarkastusmenetelmät

Yleisesti NDT-menetelmät voidaan jakaa pintatarkastuksiin ja volymetrisiin tarkastuksiin. Tärkeimmät ja yleisimmin käytettävät tarkastusmenetelmät ovat visuaalinen tarkastus, röntgenkuvaus, ultraääni-, magneettijauhe- ja tunkeumaneste- ja pyörrevirtatarkastus.

Yleisellä tasolla NDT-menetelmien käytöstä saa hyvän kuvan standardista SFS-EN-ISO 17635, jossa on annettu suositukset hitsien tarkastamiselle eri materiaaleille ja menetelmille.



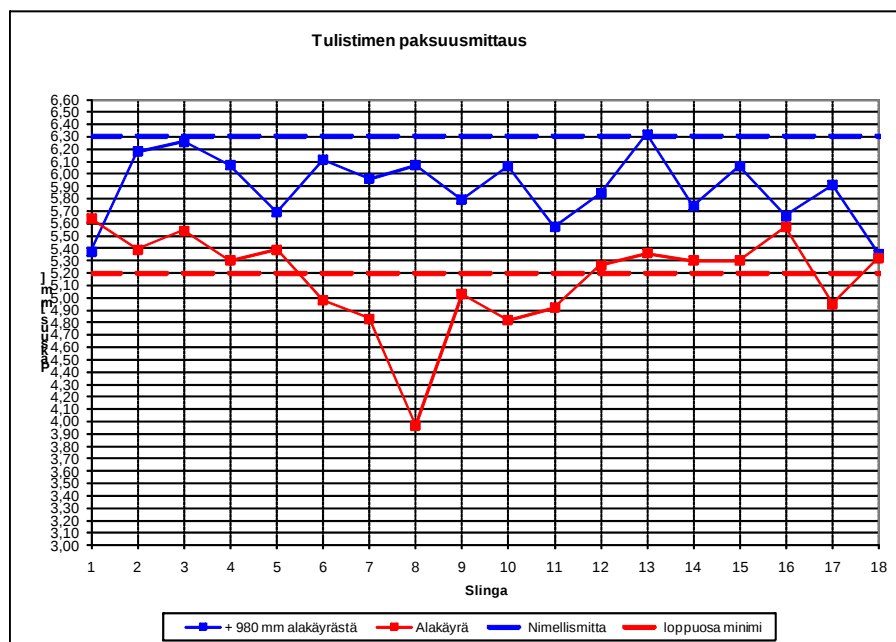
Kaavio 1. Kaaviossa on esitetty vuoden 2010 lopussa voimassa ja työn alla olevat hitsien tarkastukseen liittyvät standardit. Tarkemmin standardit on esitetty liitteessä ??

1.2.1 Silmämääräinen tarkastus/VT (visual testing)

- Menetelmistä kaikkein tärkein
- Hitsien silmämääräinen tarkastus EN-SFS 970
- Nykyisin myös testaajilta vaaditaan EN pätevyys
- Tekijän on tunnettava kattilan rakenne ja mahdolliset vauriomekanismit
- Vaatii hyvän valaistuksen
- Suurennuslasi ja peili ovat usein välttämättömiä apuvälineitä
- Käytä valokuvausta ja videointia!

1.2.2 Paksuusmittaus/ TM (thickness measurement)

- Paksuusmittauksesta on oma standardi SFS-EN 14127-2 ”Paksuusmittaus ultraäänellä”
- Mittauksissa suositellaan käytettäväksi a-kuvallista mittalaitetta. A-kuvassa x-akseli kertoo näyttämän paikan (aika / mm) ja y-akseli näyttämän amplitudin.
- A-kuva mahdollistaa taustakaiun ja kerrannaiskaikujen vaimenemisen seuraamisen, mikä antaa viitteitä sisäpuolisesta likaantumisen tai korroosiosta.
- Vaativissa mittauskohteissa suositellaan tarkastajalle UT EN pätevyyttä.
- Ohentuminen voi olla epäsymmetristä: esim. seinäputken mittauksessa mittausikkuna on evästä evään.
- Kohdassa erikoismenetelmät käsitellään muita paksuusmääritys menetelmiä mm. EMAT ja RFET.



Kuva 2. Tulistimen paksuusmittaustulokset kaaviona.

Kuvassa punainen suoraviiva kuvaa kohteen laskennallista minimiä. Ennen paksuusmittauksien suorittamista on kyseisen kohteen kriittiset rajat selvitettävä tarkastuksien vetäjille ja ennen kaikkea mittauksia suorittaville henkilöille, jotta alimittaisuudesta saadaan välittömästi tieto kattilanomistajalle.

1.2.3 Magneettijauhetarkastus / MT (magnetic particle examination)

- Hitsausliitosten magneettijauhetarkastuksen standardit (SFS-EN ISO 17638 "Hitsien rikkomaton aineenkoetus, Magneettijauhetarkastus". vahvistettu 23.8.2010, vanha SFS-EN 1290).
- Testaajalta vaaditaan EN-pätevyys.
- Pintamenetelmä, jossa kohteen on oltava magnetoituva ferriittinen teräs (hiiliteräs), jolloin lähes aina on suositeltavaa käyttää magneettijauhetarkastusta haettaessa särötyyppisiä vikoja
- Fluoresoiva menetelmä parantaa tarkastuksen herkkyyttä, mutta vaatii hämärän ympäristön ja ultraviolettilampun
- Magneettijauhetarkastuksessa on myös sovellettu vieruskaapelimenetelmää, joka mahdollistaa ahtaiden kohteiden tarkastamisen ("putkirykelmät").
- Päähöyryputkiston MT tarkastukset on suositeltavaa tehdä fluoresoivalla menetelmällä hiotulle (n 120 Grit) pinnalle, kun etsitään virumisen aiheuttamia säröjä.

1.2.4 Tunkeumanestetarkastus / PT (liquid penetrant examination)

- Hitsausliitosten tunkeumanestetarkastuksen standardit: SFS-EN ISO 23277 "Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Hitsien tunkeumanestetarkastus . Hyväksymisrajat". vahvistettu 23.8.2010. Vanha SFS-EN 1289), SFS-EN571-1 "Rikkomaton aineenkoetus. Tukeumanestetarkastus. Osa 1. Yleisperiaatteet"
- Testaajalta vaaditaan EN pätevyys
- Pintamenetelmä, joka soveltuu kaikille muille paitsi huokoisille materiaaleille
- Paljastaa pintaan asti ulottuvat viat (myös pintahuokoset ja kuonan, jotka eivät näy luotettavasti magneettijauhetarkastuksessa)
- Vaatii pinnan puhdistamisen metallipinnalle.

Kattilaolosuhteissa on suositeltavaa käyttää fluoresoivaa menetelmää, joka helpottaa tunkeumanesteen poistoa/puhdistusta erityisesti silloin, kun käytetään vedellä poistettavaa tunkeumanestettä. Riittävä puhtausaste nähdään heti uv-valossa eikä kohdetta tarvitse puhdistaa varmuuden vuoksi, kuten värillisellä menetelmällä joudutaan tekemään. Jos puhtausaste ei ole riittävä, lian aiheuttamat indikaatiot peittävät todelliset viat. Jos epäillään esim kattilapesun aiheuttamaa kosteutta säröissä rakenne kuivattava. Apuna voidaan käyttää lämmittämistä tai kehitettä, jolla imetään kosteus ennen tunkeumanesteen levitystä.

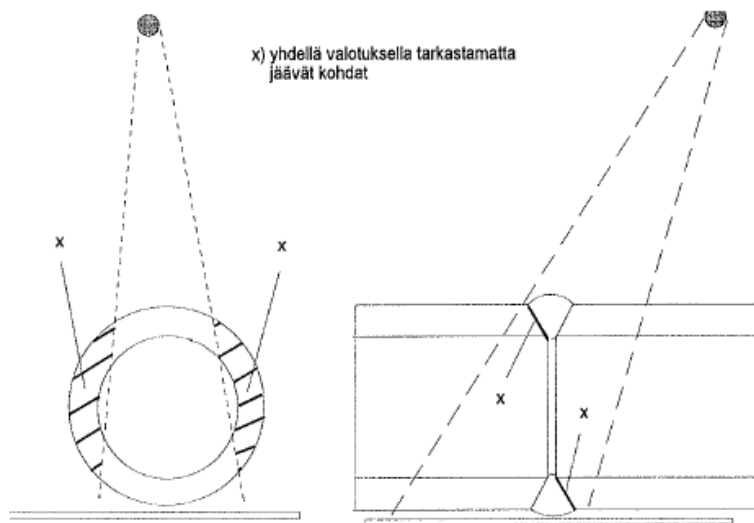


Kuva 3. Fluoresoivalla tunkeumanesteellä tarkastetun pohjan särönäyttämiä

1.2.5

Radiografia/RT (radiographic examination)

- **Standardit: SFS EN 1435 (ISO 17636) "Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Hitsausliitosten radiografinen kuvaus" ja SFS-EN 12517-1 "Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Osa 1: Teräksestä, nikkelistä, titaanista ja niiden seoksista hitsattujen hitsausliitosten arviointi radiografisella kuvauksella. Hyväksymisrajat"** Näihin standardeihin on odotettavissa muutoksia lähitulevaisuudessa 2011.
- **Tarkastajalta vaaditaan EN-473 pätevyys**
- Volymetrinen tarkastus, joka soveltuu erityisesti kolmiulotteisten vikojen, kuten huokosten ja kuonan toteamiseen.
- Lineaaristen vikojen, kuten liitosvikojen ja halkeamien suhteen valotus on tehtävä vian suuntaisesti. Kuvassa 1 on esitetty ellipsikuvauksessa yhdellä valotuksella tarkastamatta jäävät alueet. Hitsin täysin kattava röntgenkuvaus vaatii 4 valotusta, mikä jo kustannussyistä jää toteutumatta.
- Säteilylähteinä voidaan käyttää isotooppeja, puoli- ja tasavirta röntgen koneita sekä pulssikoneita (digitaalinen)
- Röntgen kuvauksen kohteet ja edut kunnonseurannassa ovat mm. korroosiokuvaus myös eristeiden läpi, ruiskujen kunto rakennetta purkamatta....
- Digitaalinen radiografia tulee yleistymään kunnonseurannassa, koska se on reaaliaikaista, nopeampaa verrattuna filmiin, rajalliset säteilymäärät ja säteilykeilan suuntaaminen mahdollista.



Kuva 4. Ellipsikuvauksessa yhdellä valotuksella tarkastamatta jäävät alueet.

Soodakattilaympäristöön soveltuvana sovelluksena on isotoopilla suoritettu korroosiokuvaus.

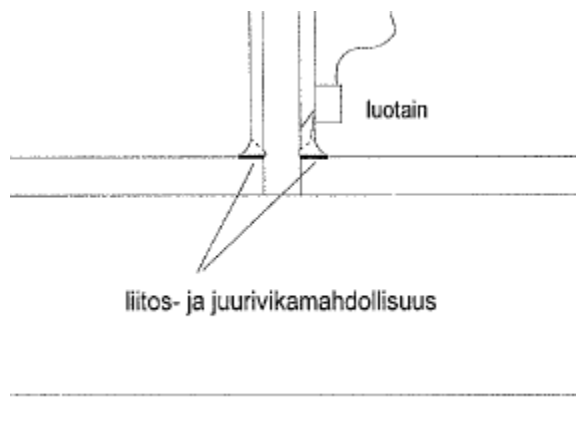
1.2.6

Ultraäänitarkastus / UT (ultrasonic examination)

Standardit: SFS-EN 1714 "Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Hitsausliitosten ultraäänitarkastus", SFS-EN 1712 "Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Hitsausliitosten ultraäänitarkastus. Hyväksymisrajat" ja SFS-EN ISO 23279 "Non-destructive testing of welds - Ultrasonic testing - Characterization of indications in welds" (päivitetty 24.2.2010, vanha SFS-EN 1713)

Ultraäänitarkastus on volymetrinen menetelmä, joka paljastaa kaksidimensionaaliset viat, kuten liitosvian ja halkeaman. Lineaarisen vian on kuitenkin oltava lähes kohtisuoraan äänikeilaan nähden, mikä paksummassa aineessa edellyttää useamman luotauksulman käyttämistä. Nykyaikaisella vaiheistetulla UT-tarkastuslaitteistolla mahdollistaa useamman luotauksulman samanaikaisen käytön yhdellä scannauksella. Hitsiin nähden poikittaiset viat vaativat hitsin suuntaisen luotauksen. Hitsien tarkastuksessa UT-menetelmää on syytä täydentää pintamenetelmillä, jotta kaiken suuntaiset pintaviat todetaan.

Ultraäänitarkastusta voidaan käyttää standardin vastaisesti ohuiden materiaalien (seinämä < 8 mm) tarkastuksessa. Esim. jakotukin ja putken välistä pienaliitosta (kuva 2), jossa liitosvian mahdollisuus on suurempi kuin päittäisliitoksessa, ei voida tarkastaa röntgenkuvauksella. Ultraäänitestauksen herkkyys ei ole vioissa sama kuin optimikulmassa tehdyllä röntgenkuvauksella, mutta se on nopeampi suorittaa eikä vaadi kattilan tyhjentämistä muista työntekijöistä. Tarkastuksen luotettavuutta voidaan parantaa magneettijauhe- tai tunkeumanestetarkastuksella ja/tai pistokoeluontoisella röntgenkuvauksella (kuona ja huokokset).



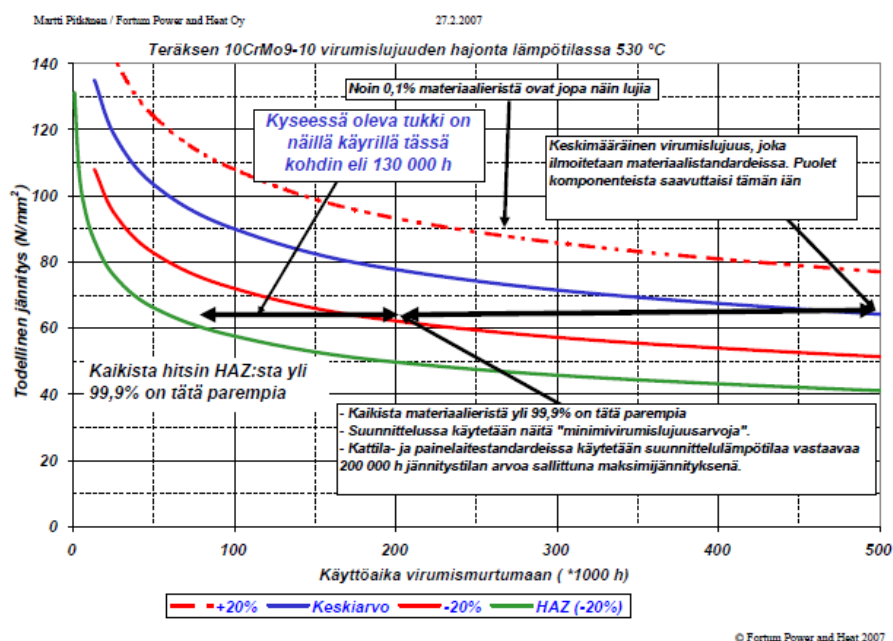
Kuva 5. Jakotukin ja putken välinen pienaliitos.

- SFS-EN 1711 "Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Hitsien pyörrevirtatarkastus kompleksitasoanalyysillä"
- Ei reagoi veteen
- Maalikalvo mahdollinen
- Soodakattilan pohjan pyörrevirtatarkastus
- Compound tarkastus
- Särön syvyyden määrittäminen, kalvonpaksuuden määrittäminen
- Suurin käyttö on lämmönvaihtimien putkien sisäpuolisessa tarkastuksessa, kun kyseessä on sähköä johtava metalli

- Käytetään myös pintatarkastusmenetelmänä (myös ferriittinen teräs)
- Erikoissovellutuksina ferriittisen materiaalin tarkastukset kaukokenttä- (RFET) ja magneetikentän kyllästysmenetelmällä.

1.2.7 Jäljennemenetelmä/REP (replica)

- Paineastiat ja putkistot
- Virumisasteen arviointi **SFS 3280 / Nordtest ohjeen mukaisesti / ISO 3057.**
- Menetelmällä määritetään metallin virumis- ja hajaantumisasie mikrorakenteesta jäljenteen avulla. Virumisalue alkaa tyypillisesti yli 450 °C lämpötiloista ja on materiaalista riippuvainen.
- Ennen hitsien jäljennetarkastusta suoritetaan aina magneettijauhetarkastus fluoresoivalla menetelmällä.
- Jäljennemenetelmällä voidaan paljastaa virumisasteen lisäksi ylikuumeneminen ja selvittää säröilyn syytä ainetta rikkomatta.



Kaavio 2. 10CrMo9-10 KP-tukin perusaineen ja hitsin virumislujuuden hajonta ja käyttäminen käyttötuntien mukaan. Perusmateriaalille suunniteltu käyttöikä 200 000 h (-20%) saattaa HAZ-alueella pudota jopa alle 100 000 käyttötunnin n 60 N/mm² jännitystasolla. Syynä tähän HAZ:n heikompi virumislujuus /Fortum Service, Martti Pitkänen/.

Virumisen mukaan mitoitettujen komponenttien hitsien kuntoon pitää kiinnittää erityistä huomiota ja aloittaa tarkastukset kriittisten komponenttien osalta selvästi ennen suunnittelussa käytettyä elinikää. Kriittiset komponentit päähöyryputkistossa ovat mm. T-haarat ja jakotukit, joissa, joissa yhdeputken halkaisija on hyvin lähellä itse pääputkea.

1.2.8 Endoskooppitarkastus/END (endoscopy)

- Endoskoopilla tai putkistokameralla päästää tarkastamaan rakenteita ahtaissa koh-teissa, kuten putkissa, onkaloissa ja raoissa.
- Menetelmällä täydennetään sisäpuolista tarkastusta
- Nykyisillä endoskoopeilla on mahdollista mitoittaa vikoja ja näyttämiä käyttämällä varjostavia tai stereolinssejä.

- Nykyaikaisissa endoskoopeissa on suora videointi ja valokuvausmahdollisuus

1.2.9 Akustinen emissioseuranta / AE (acoustic emission)

- Paineekokeiden ja rakenteiden käytönaikainen valvonta
- Voidaan käyttää rakenteen kuunteluun säröilyn ja rasituksen toteamiseksi sekä atmosfääriin kuunteluun vuotojen ilmaisemiseksi. Putkirikko kasvaa vuodon seurauksena ja pienikin vuoto voi aiheuttaa viereisen putken vaurioitumisen, mikä lisää esim. sulavesiräjähdyriskiä.
- Rakenteen kuuntelu tehdään aaltotankojen (hitsattu putkeen) välityksellä. Ne mahdollistavat antureiden asennuksen eristeen ulkopuolelle ja samalla pudottavat antureiden lämpötilaa.
- AE-seuranta auttaa ohjaamaan muiden tarkastusmenetelmien käyttöä.
- Antaa tietoa ajokäyttäytymisen vaikutuksista ja siitä, missä vaiheessa käyttöä vioittuminen mahdollisesti tapahtuu.

1.2.10 Lämpökuvaus (thermography)

- Lämpökamera mittaa kohteiden lähettämää lämpösäteilyä (infrapuna-aallonpituus), joka voidaan muuttaa lämpötiloiksi kalibroinnin avulla.
- Voidaan käyttää laajasti kunnonseurannassa laitoksen käynninaikana.
- Nopea menetelmä tarkastella laajoja alueita ja useita kohteita samanaikaisesti.
- Lämpökameran käyttö edellyttää menetelmän syvällistä osaamisesta (emissiivisyys, lämmönsiirtyminen...)
- On käytetty mm. kattilan täytön seurannassa.

1.2.11 Kovuusmittaus/HT (hardness test)

- Kovuusmittaus korreloi hyvin mittauskohteen lujuusominaisuuksien kanssa.
- Kovuusmittaustulokset kertovat materiaaliteknisistä muutoksista, esim vauriotilanteissa.
- Hitsauksen laadunhallinta (HAZ kovuus piikit) päähöyryputkistossa.
- Mittaamenetelmä pitää valita kohteen mukaan (materiaali, ainevahvuudet jne..)
- Pinnanlaatu vaikuttaa oleellisesti mittaustulosten hajontaa, minkä tähden pitää pyrkiä vähintään 220 karheuteen.
- Tarkempia tietoja ja sovellusohjeita eri menetelmistä löytyy laitevalmistajan sivuilta.

1.2.12 T-Scan paksuusmittaus

Kattilan seinämät ja tulistimet ovat mahdollista paksuus mitata suurella laajuudella (lähes 100 %:sti) käyttämällä T-scan tekniikkaa. Tekniikka perustuu Perustuu EMAT:iin (ElectroMagneticAcousticTransducer), joissa ei tarvita erillistä kytkentäainetta. Kattilan seinämäputkien paksuudet voidaan mitata kolmella mittalinjalla, jopa yhden millin välein kokoseinän korkeuden matkalta. Menetelmä on erittäin herkkä asteittaiselle kulumiselle. Voidaan tarkastaa putkia jotka ovat pinnanlaadultaan huonoja

– ilman hiontaa. Menetelmällä on mahdollista tarkastaa pinnoitettuja ja kompond putkia. Soveltuu ferriittisille kohteille



Kuva 6. T-scan laitteisto kattilan seinällä

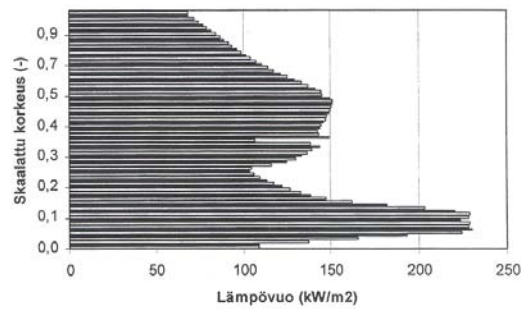
1.2.13 IRIS-tekniikka

- Ultraäänitekniikkaan perustuva menetelmä, joka soveltuu ferriittisten tuubien sisäpuoliseen tarkastukseen
- Putken suunnassa lähetty ääni käännetään peilin avulla putken seinämän suuntaan putkeen ollessa vesitäytössä ja peiliä pyöritetään vesiturpiinilla tai sähköisesti.
- Menetelmä on tarkempi kuin pyörrevirtamenetelmällä tehty tarkastus, mutta huomattavasti hitaampi ja työläämpi.

1.2.14 Sisäpuolisen kerrostuman tarkastus

Kattilaputken sisäpintaa suojaa normaalisti magnetiittikerros, jonka paksuus vaihtelee 10 μm :stä 200 μm :iin. Vedenkäsittelyongelmat voivat kasvattaa magnetiittikalvon paksuutta tai aiheuttaa erilaisista epäpuhtauksista koostuvan kerrostuman, jonka alle saattaa syntyä korroosioaurio, mikä pahimmillaan on aiheuttanut ns. vetyhyökkäyksen.

Vetyhyökkäysriski on pahin siellä, missä lämpökuorma on suurin. Kuvassa 7 on lämpövuon jakautuminen etuseinän keskellä primääritason alapuolelta nokan tasolle kattilassa, jossa perinteisesti laskettuna keskimääräinen lämpövuoto 90 kW/m^2 . Kuvan mukaan primaari-ilma-aukkojen alueella lämpövuoto ylittää 230 kW/m^2 .



Kuva 7. Lämpövuon jakaantuminen kattilan etuseinällä.

Korroosiovaurioita on todettu kohdissa, jossa virtaus häiriintyy. Tällaisia paikkoja ovat aukkojen ohitusputket (käyrät) ja hitsien vierusalueet, jonka syynä ovat ylisuuret juurikuvut. Vaurioriskiä lisää ylileveät evärakenteet, jotka kasvattavat paikallista lämpövuota.

Vetyhyökkäys aiheuttaa aina sulavesiräjähdyksriskin ja mittavat korjaustoimenpiteet.

Ilmiötä voi tutkia ultraäänimenetelmillä seuraavasti:

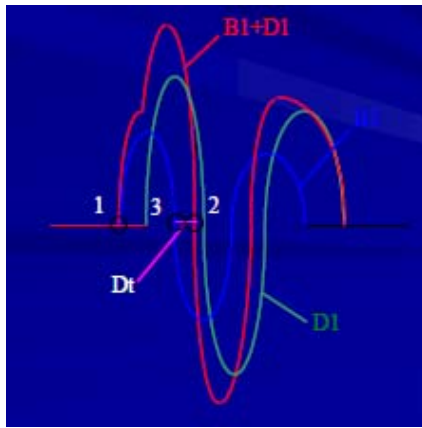
Alkava sisäpinnan korrosio tai paksu epäpuhtauksista koostuva kerros vaimentaa ultraääntä voimakkaasti. Normaalisti ultraäänilaitteen a-näytössä näkyy useampi taustakuva kuten kuvan 8 vasemman puoleisessa a-näytössä. Jos korrosiovaihe on alkanut tai sisäpinnalla on paksu epäpuhtauksista koostuva kerros, niin taustakuviut vaimenevat voimakkaasti kuten kuvan oikean puoleisessa näytössä. Vaimennuksen arviointi vaatii kuitenkin tarkastajalta kokemusta, sillä vaimennukseen vaikuttaa ulkopinnan kunto/puhtaus ja käyriässä geometria.



Kuva 8. A-näytöt ehjästä putkesta ja vetyhyökkäyskohdalta.

Kerrostuman tarkempi määrittäminen perustuu kahteen ultratekniikkaan. Sisäpuolisen magnetiitin paksuuden määrittämisen mittaustekniikka perustuu korkeaan taajuuteen ja poikittaiseen aaltomuotoon. Poikittainen aaltomuoto mahdollistaa ohuemman kalvonpaksuuden mittaamisen. Tällä menetelmällä on voitu mitata magnetiittipaksuuksia 80 μm :stä ylöspäin.

Toinen kerrostuman paksuuden mittaaminen perustuu siihen, että kerrostuma ilman/veden rajapinnasta heijastuva aalto levittää signaalia verrattuna puhtaasta metalli-ilma/vesi signaaliin, katso kuva 10. Tässä mittauksessa käytetään pitkittäistä aaltomuotoa ja menetelmällä luvataan päästävän jopa 20-40 μm minipaksuuteen.



Kuva 9. Ultraäänikaikujen käyttäytyminen saostuma/putki rajapinnassa

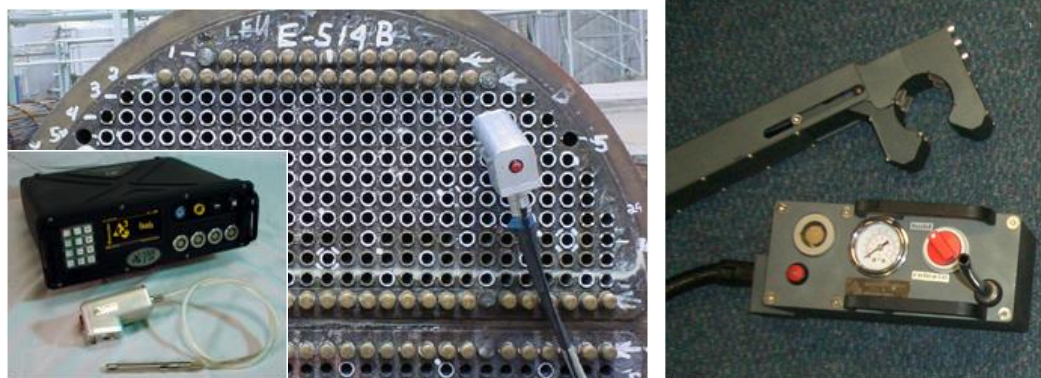
Molemmat tarkemmat mittaustavat vaativat erillisen kalibrointipalan, jolla varmenne-
taan äänennopeus kerrostumassa.

Sisäpuolisen kerrostuman mittauksissa on muistettava, että ongelmakohdat saattavat
olla hyvin paikallisia. Jos kattilassa todetaan epäpuhtauksia ja edellä olevat mittausta-
vat antavat viitteitä sisäpuolisista kerrostumista, niin varmin tapa on ottaa kattilasta
näytepalat, joista mitataan kerrostumien paksuus ja koostumus. NDT-menetelmät
kohdistavat näytepalojen oton ongelmakohtiin.

1.2.15 Guided Wave

Guided wave tekniikka perustuu ultraääneen, joka on matalataajuisia ja etenee materiaa-
lin pinnasuuntaisesti. Menetelmä havaitsee muutoksi putkien poikkipinta-alassa. Tekniik-
kan herkkyys on 5 % poikkipinta-alasta. Tekniikalla on mahdollista luodata jopa satoja
metrejä anturipannasta molempiin suuntiin. Testaus tehdään normaalisti asentamalla kiin-
teä tai ilmatäytteinen lähetinrengas putken ulkopinnalta.

Tekniikan uusia sovelluskohteita on mm. lämmönsiirtimien tarkastaminen synnyttämällä
ultraääni putken sisäpinnan kautta ja tuubiputkien tarkastaminen ns kouran avulla (Kuva
10).



Kuva 10. Guided wave laitteiston sovelluksia lämmönvaihtimelle sekä tuubiputkistolle.

1.2.15.1 RFET (kaukokenttämenetelmä pyörrevirtatekniikalla)



Kuva 11. RFET laitteisto putkiston tarkastukseen.

Sisäpuolinen pyörrevirtatarkastus ferriittisille putkille, jolla voidaan todeta laaja-alaiset ohentumat (esim. nuohoimen aiheuttama kuluma).

1.2.16 Magneettinen vuotokenttätarkastus (MFL)

Tarkastettava kohde magnetoidaan kestopagneetilla ja ylä- tai alapinnalla olevien vikojen synnyttämä magneettinen vuotokenttä havaitaan Hall-anturilla. Erityisen käyttökelpoinen menetelmä on pistesyöpymien ja paikallisten korroosioaurioiden paikantamiseen silloin, kun kohde on ferromagneettista materiaalia paksuusalueella 6...20 mm. Menetelmällä paikannetaan vikakohdat, joiden tarkempi analysointi suoritetaan esim. ultraäänimenetelmällä. MFL:n tarkastusherkkyys on riippuvainen kohteen paksuudesta. Menetelmä ei ole herkkä havaitsemaan tasaisesti ohentunutta laaja-alaista syöpymää. Tänä päivänä löytyy laitteita, joissa on yhdistetty ET- ja MF-tekniikka.

1.2.17 Jäännös jännitystilat

Materiaalin jäännösjännitystiloja voidaan mitata ainetta rikkomatta. Mittausmenetelmät perustuvat barkhausenin-kohinaan ja röntgendiffraktioon.

Barkhausen-kohina on materiaalista mitattava magneettinen parametri. Se on riippuvainen jäännösjännityksistä. Menetelmä vaatii kalibrointipalat, joihin tarkastuskohdetta verrataan.

Röntgendiffraktio menetelmässä mitataan jännitysten kiteisessä metallissa synnyttämien siirtymien aiheuttamia muutoksia tilavakioissa. Tutkittavaan näytteeseen kohdistetaan röntgensäde kahdessa kulmassa. Intensiteetinhuippukohdan ja muodon perusteella voidaan laskea vastaava jännitystila. Mittausherkkyys on noin 50 N/mm².

1.2.18 Ainetta rikkovat tarkastukset

Vauriotapauksessa ja materiaaliselvityksissä on aina syytä ottaa kunnolliset näytepalat, joita voidaan myöhemmin laboratoriossa tutkia. **Näytepalojen turhaa puhdistusta ja käsittelyä on vältettävä. Jos mahdollista on näyte irrotettava sahaamalla, jotta materiaaliominaisuudet eivät muutu.** Riittävän taustatiedon kerääminen on erittäin tärkeää, joka korostuu vauriotapauksissa.

1.3 Tarkastettavat kohteet

Liitteessä II on esitetty luettelomaisesti seisokinaikaiset tarkastuskohteen, vikaantumismekanismin ja soveltuvan tarkastusmenetelmän mukaan.

Listaus on suuntaa antava, eikä voi olla täydellinen, kun otetaan huomioon kattiloiden ikäjakauma sekä erilaiset rakenteet ja ajotavat.

1.4 Vesipainekoe tarkastuksen jälkeen (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)

Veden lämpötila on oltava vähintään 60 astetta. **Tulee jatkumaan**

1.5 Dokumentointi

Kaikista tarkastuksista, mukaan lukien silmämääräiset ja toteamisluontoiset tarkastukset, on tehtävä selkeät pöytäkirjat ja raportit, joista selviää erityisesti korjaustarpeet. Korjauskohdat on myös merkittävä selvästi itse kohteisiin, jotta korjaukset kohdentuvat varmasti oikeisiin paikkoihin.

Pöytäkirjat on syytä tehdä heti tarkastuksen jälkeen, jolloin asiat ovat vielä tuoreessa muistissa. Tarkastuksista ja korjauksista tulee tehdä yhteenveto, joka auttaa myöhemmissä tarkasteluissa.

Dokumentointiin on saatavissa ATK-ohjelmia, joihin voidaan liittää mm hitsausohjeita, pitkäntähtäimensuunnitelmia jne.

LIITTEET

Komponenttikohtaiset suositukset NDT-tarkastuksille
MetSta:n NDT-standardilista (tilannekatsaus)

Carl-Gustaf Lindewald

EUROOPPALAISTEN NDT-STANDARDIEN TILANNEKATSAUS

YLEISTÄ

Eurooppalaiset NDT-standardit laaditaan komiteassa CEN/TC 138 "Non destructive testing". Hitsaukseen liittyvät NDT-standardit laaditaan alakomiteassa CEN/TC 121/SC 5 "Non destructive testing of welds". Sen lisäksi laaditaan NDT-standardeja myös valuille ja takeille. Nämä standardit ovat ns. horisontaaleja standardeja, johon tuotestandardit tarvittaessa viitataan. Liitteessä on kaavio NDT-standardeja koskevasta järjestelmästä.

Komiteat TC 138 ja TC 121/SC 5 tekevät kiinteästi yhteistyötä ja ne ovat perustaneet kullekin NDT-menetelmälle työryhmät. Organisaatio näkyy alla olevasta taulukosta, jossa su-
luissa oleva maa toimii sihteeristönä.

Yleiset NDT-standardit	Hitsaukseen liittyvät standardit
CEN/TC 138 (Ranska)	CEN/TC 121/SC 5 (Ranska)
WG 1 Radiografia (Saksa)	WG 1 Radiografia (Saksa)
WG 2 Ultraääni (Saksa)	WG 2 Ultraääni (Saksa)
WG 3 Pyörrevirta (Ranska)	WG 3 Pyörrevirta (Ranska)
WG 4 Tunkeumaneste (Saksa)	WG 4 Tunkeumaneste (Saksa)
WG 5 Magneettijauhe (Espanja)	WG 5 Magneettijauhe (Suomi)
WG 6 Vuototestaus (Italia)	WG 6 Silmämääräinen (Englanti)
WG 7 Akustinen emissio (Italia)	
WG 8 Silmämääräinen tarkastus (Englanti)	

Hitsaukseen liittyvä standardisointitoiminta on siirtymässä ISOLle (ISO/TC 44/SC 5). Tällöin sihteeristöt saattavat vaihtua (ainakin Suomen osalta).

Seuraavassa esitetään standardisointitilannetta menetelmittäin. Kohteita edeltävä numero viittaa saatavissa olevaan työryhmän asiakirjaan. Jos tunnus alkaa kirjaimilla SFS tarkoittaa se, että standardi on saatavana suomenkielisinä.

RADIOGRAFIA

YLEISSTANDARDIT

Julkaistu:

EN 25580 NDT - Industrial radiographic illuminators - Minimum requirements.

SFS-EN 444 NDT - General principles for radiographic examination of metallic materials by X- and gamma-rays.

EN 462-1 NDT - Image quality of radiographs - Part 1: Image quality indicators (wire type) - Determination of image quality value.

EN 462-2 NDT - Image quality of radiographs - Part 2: Concepts, image quality indicators (step and hole type), determination of image quality value.

- EN 462-3 NDT - Image quality of radiographs - Part 3: Image quality classes for ferrous metals.
- EN 462-4 NDT - Image quality of radiographs - Part 4: Experimental evaluation of image quality values and image quality tables.
- EN 462-5 NDT - Image quality of radiographs - Part 5: Image quality indicators (Duplex wire type), determination of total image unsharpness value.
- EN 584-1 NDT - Industrial radiographic film - Part 1: Classification of films systems for industrial radiography (2.issue).
- EN 584-2 Industrial radiographic film - Part 2: Control of film processing by means of reference values
- SFS-EN 1330-3 NDT - Terminology - Part 3: Terms used in industrial radiographic testing.
- EN 12543-1 Characteristics of focal spots in industrial X-ray tube assemblies. Part 1: Scanning method.
- EN 12543-2 Characteristics of focal spots in industrial X-ray tube assemblies. Part 2: Pinhole camera radiographic method.
- EN 12543-3 Characteristics of focal spots in industrial X-ray tube assemblies. Part 3: Slit camera radiographic method.
- EN 12543-4 Characteristics of focal spots in industrial X-ray tube assemblies. Part 4: Edge method.
- EN 12543-5 Characteristics of focal spots in industrial X-ray tube assemblies. Part 5: Measurement of effective focal spot size of mini and microfocus X-ray tubes used for industrial radiography.
- EN 12544-1 Evaluation and determination of the X-ray voltage. Part 1: Voltage divider method.
- EN 12544-2 Measurement and evaluation of the X-ray voltage. Part 2: Constancy check by the thick filter method.
- EN 12544-3 Measurement and evaluation of the X-ray tube voltage. Part 3: Spectrometric method.
- EN 12679 Non-destructive testing - Determination of the size of industrial radiographic sources - Radiographic method
- EN 13068-1 NDT-Radioscopic testing. Part 1: Quantitative measurement of imaging properties.
- EN 13068-2 NDT-Radioscopic testing. Part 2: Qualitative control and long term stability of imaging devices.
- EN 13068-3 General principles of radioscopic testing of construction materials by X- and gamma rays

2010-12-22

- EN 13925-1 NDT-X- ray diffraction from polycrystalline and amorphous material – Part 1: General principles
- EN 13925-2 NDT-X- ray diffraction from polycrystalline and amorphous material – Part 2: Procedures
- EN 13925-3 NDT – X-ray diffraction from polycrystalline and amorphous materials – Part 3: Instruments
- EN 14096-1 NDT-Qualification of radiographic film digitization systems - Part 1: Definitions, quantitative measurements of image quality parameters, standard reference film and qualitative control
- EN 14096-2 NDT-Qualification of radiographic film digitization systems - Part 2: Minimum requirements for digitization systems according to the application field
- EN 14784-1 NDT – Industrial computed radiography with storage phosphor imaging plates – Part 1 – Classification of systems
- EN 14784-2 NDT – Industrial computed radiography with storage phosphor imaging plates – Part 2 – General principles for testing of metallic materials using X-rays and gamma rays
- EN 15305 NDT – Test method for measurement of residual stress by X-ray diffraction
- CEN ISO TS 21432 NDT – Test method for measurement of residual stress by neutron diffraction

Äänestysvaiheessa

- prEN 12543-2 Revision of EN 12543-2
- FprEN 16016-1 (N376) NDT – Radiation method – Computed tomography - Part 1: Terminology
- FprEN 16016-2 (N 377) NDT - Radiation method - Computed tomography - Part 2: Principle, equipment and samples
- FprEN 16016-3 (N 378) NDT- Radiation methods - Part 3: Operation and interpretation
- FprEN 16016-4 (N 379) NDT - Radiation methods - Part 4: Qualification

Lausuntovaiheessa:

- prEN 1330-11 NDT – Terminology – Part 11: X-ray diffraction from polycrystalline and amorphous materials
- ISO/DIS 10878 NDT – Infrared thermography – Vocabulary

Työn alla:

prEN ISO 5579 Revision of EN 444
(N 390) Revision of EN 14784-2
prEN ISO 11699-1 Revision of EN 584-1

2010-12-22

prEN ISO 11699-2 Revision of EN 584-2

prEN ISO 19232-1 Revision of EN 462-1
 prEN ISO 19232-2 Revision of EN 462-2
 prEN ISO 19232-3 Revision of EN 462-3
 prEN ISO 19232-4 Revision of EN 462-4
 prEN ISO 19232-5 Revision of EN 462-5

N 394

Radiographic inspection of corrosion and deposits in pipes by X- and gamma rays – Tangential radiographic inspection

N 397

Radiographic inspection of corrosion and deposits in pipes by X- and gamma rays – Double wall radiographic inspection

HITSIT

Julkaistu:

SFS-EN 1435

NDT of welds – Radiographic examination of welded joints

ISO 17636

NDT of welds – Radiographic examination of welded joints

SFS-EN 12517-1

NDT of welds – Part 1: Evaluation of welded joints in steel, nickel, titanium and their alloys by radiography – Acceptance levels

SFS-EN 12517-2

NDT of welds – Part 1: Evaluation of welded joints in aluminium, and its alloys by radiography – Acceptance levels

Lausunnolla:

prEN ISO 17636-1

NDT of welds – Radiographic examination of welded joints - Part 1: X- and gamma-ray techniques with film (Revision of EN 1435)

prEN ISO 17636-2

NDT of welds – Radiographic examination of welded joints - Part 2: Computed testing

VALUT

Valujen radiograafisesta kuvauksesta on julkaistu SFS-EN 12681.

ULTRAÄÄNI**YLEISSTANDARDIT***Julkaistu:*

SFS-EN 583-1

Ultrasonic examination - Part 1: General principles.

EN 583-2

Ultrasonic examination - Part 2: Sensitivity and range setting

SFS-EN 583-3

Ultrasonic examination - Part 3: Transmission technique.

EN 583-4

Ultrasonic examination - Part 4: Examination for defects perpendicular to the surface.

2010-12-22

EN 583-5	Ultrasonic examination – Part 5: Characterization and sizing of discontinuities
EN 583-6	Ultrasonic examination - Part 6: Time-of-flight diffraction technique. (Revision of ENV 583-2)
SFS-EN 1330-4	Ultrasonic examination – Terminology (2. painos)
EN ISO 7963	Welds in steel - Calibration block nr 2 for ultrasonic examination of welds (Revision of EN 27963)
SFS-EN 12223	Ultrasonic examination - Specification for calibration block no. 1.
SFS-EN 14127	NDT - Ultrasonic thickness measurements.
EN 12668-1	Ultrasonic examination - Characterization and verification of ultrasonic examination equipment - Part 1: Instruments (2. painos.)
EN 12668-2	Ultrasonic examination - Characterization and verification of equipment - Part 2: Probes (2. painos).
SFS-EN 12668-3	Ultrasonic examination - Characterization and verification of ultrasonic examination equipment -Part 3: Combined equipment
EN 27963 (SFS-ISO 7963)	.
CEN/TR 15134	NDT - Automated ultrasonic examination – Selection and application of system
EN 15317	NDT – Ultrasonic testing - Characterization and verification of ultrasonic thickness equipment

Äänestysvaiheessa:

FprEN 14127	Revision of EN 14127
FprEN 16018 (N 442)	NDT – Terminology – Terms used in ultrasonic testing with phased arrays

Työn alla:

prEN ISO 2400	(N 441) Revision of EN 12223
N 437	Non-destructive testing - Ultrasonic testing - Specification for step wedge calibration block
N 439	NDT - Ultrasonic testing - Performance checks of phased array systems

HITSIT

Julkaistu:

SFS-EN 1712	NDE of welds - Ultrasonic examination of welded joints - Acceptance levels
-------------	--

SFS-EN 1713	NDE of welds - Ultrasonic examination - Characterization of imperfections in welds
SFS-EN 1714	NDE of welds - Ultrasonic examination of welded joints
EN ISO 11666	NDT of welds - Ultrasonic examination of welded joints - Acceptance levels (Revision of EN 1712)
CEN/TS 14751	Welding – Use of time-of-flight diffraction technique (TOFD) for examination of welds
EN 15617	NDT of welds. Time of flight diffraction technique (TOFD). Acceptance levels
EN ISO 17640	NDT of welds - Ultrasonic examination of welded joints (Revision of EN 1714)
EN ISO 22825	NDT of welds – Ultrasonic method – Testing of welds in austenitic steels and nickel based alloys.
EN ISO 23279	Revision of EN 1713

Äänestysvaiheessa:

FprEN ISO 10863	Revision of CEN/TS 14751
FprEN ISO 22825	(N 386) Revision of EN ISO 22825

Lausuntovaiheessa:

prEN 13588	Welding – Use of (semi)automated phase array technology for examination of welds
ISO/DIS 15626	EN 15617

VALUT

Julkaistu:

SFS-EN 12680-1	Founding - Ultrasonic inspection - Part 1: Steel castings
SFS-EN 12680-2	Founding - Ultrasonic inspection - Part 2: Steel castings for highly stressed components
SFS-EN 12680-3	Founding - Ultrasonic inspection - Part 3: Spheroidal graphite cast iron castings

TAKEET

Julkaistu:

EN 10228-3	NDT of steel forgings - Part 3: Ultrasonic testing of ferritic or martensitic steel forgings
EN 10228-4	NDT of steel forgings - Part 4: Ultrasonic testing of austenitic or austenitic-ferritic stainless steel forgings

LEVYT, TANGOT JA PROFILIT

Julkaistu:

SFS-EN 10160	Ultrasonic testing of steel flat product of thickness equal or greater than 6 mm (reflection method)
EN 10306	Iron and steel - Ultrasonic testing of broad flanged beams with parallel flanges and IPE beams
EN 10307	Non-destructive testing - Ultrasonic testing of austenitic and austenitic-ferritic stainless steels flat products of thickness equal to or greater than 6 mm (reflection method)
SFS-EN 10308	Non destructive testing - Ultrasonic testing of steel bars

PYÖRREVIRTATARKASTUS

YLEISTÄ *Julkaistu:*

EN ISO 15549	Eddy current examination - General principles and basic guidelines (Revision of EN 12084)
SFS-EN ISO 12718	NDT - Terminology - Terms used in eddy current testing. (Revision of EN 1330-5)
EN ISO 15548-1	Eddy current testing - Equipment characteristics and verification - Part 1: Instrument characteristics and verification (Revision of EN 13860-1)
EN ISO 15548-2	Eddy current testing - Equipment characteristics and verification - Part 2: Probe characteristics and verification (Revision of EN13860-2)
EN ISO 15548-3	Eddy current testing - Equipment characteristics and verification - Part 3: System characteristics and verification (Revision of EN 13860-3)

HITSIT Hitsien pyörrevirtatarkastuksesta on julkaistu SFS-EN 1711. Erillistä hyväksymisrajastandardia ei tässä vaiheessa tehdä, koska on ajateltu, että magneettijauhetautarkastuksen hyväksymisrajoja voidaan käyttää myös pyörrevirtatarkastuksessa.

PUTKET Kupariputkien pyörrevirtatarkastuksesta on julkaistu SFS-EN 1971.

PINNOITEET

SFS-EN ISO 2360	Non-conductive coatings on non-magnetic electrically conductive basis materials -- Measurement of coating thickness -- Amplitude-sensitive eddy current method".
SFS-EN ISO 21968	Non-magnetic metallic coatings on metallic and non-metallic basis materials - Measurement of coating thickness - Phase-sensitive eddy-current method

TUNKEUMANESTETARKASTUSYLEISTÄ *Julkaistu:*

SFS-EN 571-1	NDT - Penetrant testing - Part 1: General principles.
SFS-EN ISO 3059	Penetrant and magnetic particle testing - Viewing conditions.
EN ISO 3452-2	NDT - Penetrant testing - Part 2: Testing of penetrant materials (Revision of ISO 3452-2:2000).
EN ISO 3452-3	NDT - Penetrant testing - Part 3: Reference test blocks.
EN ISO 3452-4	NDT - Penetrant testing - Part 4: Equipment.
EN ISO 3452-5	NDT – Penetrant testing – Part 5: Penetrant testing at temperatures higher than 50 °C.
EN ISO 3452-6	NDT – Penetrant testing – Part 6: Penetrant testing at temperatures lower than 10 °C.
SFS-EN ISO 12706	NDT - Terminology - Part 6: Terms used in penetrant testing (2. painos)

Työn alla:

ISOWD 3059 (N402) Revision of EN ISO 3059

ISO/WD 3452-1 (N401) Revision of ISO 3452-1 (EN 571-1)

HITSIT	SFS-EN ISO 23277	NDT of welds – Penetrant testing of welds – Acceptance levels (Revision of EN 1289)
--------	------------------	---

VALUT *Julkaistu:*

SFS-EN 1371-1	Founding - Liquid penetrant inspection - Part 1: Sand, gravity die and low pressure die casting
SFS-EN 1371-2	Founding - Liquid penetrant inspection - Part 2: Investment castings

TAKEET *Julkaistu:*

EN 10228-2 NDT of steel forgings – Part 2: Penetrant testing

MAGNEETTIJAUHETARKASTUSYLEISTÄ *Julkaistu:*

SFS-EN ISO 9934-1	Non-destructive testing - Magnetic particle testing - Part 1: General principles
EN ISO 9934-2	Non destructive testing - Magnetic particle testing - Part 2: Detecting media

2010-12-22

EN ISO 9934-3 Non-destructive testing - Magnetic particle testing - Part 3: Equipment

SFS-EN 1330-7 Magnetic particle inspection - Terminology.

Lausuntovaiheessa:

ISO/DIS 12707 EN 1330-7

HITSIT

SFS-EN ISO 17638 NDT of welds – Magnetic particle examination of welds (Revision of EN 1290)

SFS-EN ISO 23278 NDT of welds – Magnetic particle testing of welds – Acceptance levels (Revision of EN 1291)

Uudet kansainväliset standardit ovat teknisesti yhtäpitävät vanhojen EN-standardien kanssa.

VALUT *Julkaistu:*

SFS-EN 1369 Founding - Magnetic particle inspection.

TAKEET *Julkaistu:*

EN 10228-1 NDT of steel forgings – Part 1: Magnetic particle inspection

SILMÄMÄÄRÄINEN TARKASTUS

YLEISTÄ *Julkaistu:*

EN 13018 NDT - Visual testing - General principles

SFS-EN 1330-10 Vocabulary - Part 10: Terms used in visual testing

EN 13927 NDT - Visual testing - Equipment

HITSIT Hitsien silmämääräistä tarkastusta koskeva standardi SFS-EN 970 on julkaistu. Vastaava kansainvälinen standardi ISO 17637 on myös julkaistu.

Hyväksymisrajastandardina voidaan käyttää suoraan hitsiluokkastandardia SFS-EN ISO 5817.

VALUT Julkaistu on SFS-EN 12454 "Founding - Visual examination of surface discontinuities - Steel sand castings.

VUOTOTESTAUS

Julkaistu:

EN 1330-8 NDT - Terms used in leak tightness testing.

2010-12-22

EN 1518	NDT - Leak testing - Characterization of mass spectrometer leak detector.
EN 1593	NDT - Leak testing - Bubble emission method.
EN 1779	NDT - Leak testing - Guide to the method selection.
EN 13184	NDT - Leak testing - Pressure change method.
EN 13185	NDT - Leak testing - Trace gas method.
EN 13192	NDT - Leak testing - Calibration of reference leaks for gases.
EN 13625	NDT – Leak testing – Guide to selection of instrumentation for the measurement of gas leakage
<i>Työn alla:</i>	NDT - Leak testing - Minimum requirements for MSLD and for sensor used in leak detection

AKUSTINEN EMISSIO

Julkaistu:

SFS-EN 1330-9	NDT- Terminology – Part 9: Terms used in acoustic emission.
EN 1330-9	Revision of EN 1330-9
EN 13477-1	Acoustic emission - Equipment characterisation – Part 1: Equipment description.
EN 13477-2	Acoustic emission - Equipment characterisation – Part 2: Verification (2. pianos)
EN 13554	Acoustic emission - General principles.
EN 14584	Acoustic emission – Examination of metallic pressure equipment during proof testing – Planar location of AE sources
EN 15495	Acoustic emission – Examination of metallic pressure equipment during proof testing – Zone locations of AE-sources
EN 15856	Acoustic emission – General principles of acoustic emission testing of corrosion within metallic surrounding filled with liquid
EN 15857	Acoustic emission – Testing of fibre-reinforced polymers. Specific methodology and general evaluation criteria

Lausuntovaiheessa:

prEN 13554 (TC 138 N 1114)	Revision of EN 13554
----------------------------	----------------------

NDT-HENKILÖSTÖN PÄTEVÖINTI*Julkaistu:*

SFS- EN 473	Qualification and certification of NDT personnel - General principles (toinen painos).
EN 473	Qualification and certification of NDT personnel - General principles (kolmas painos).
EN 10256	Non-destructive testing of steel tubes - Qualification and competence of level 1 and 2 non-destructive testing personnel
EN 4179	Aerospace series - Qualification and approval of personnel for non-destructive testing
ISO/TR 25107	NDT – Guidelines for NDT training syllabuses
ISO/TR 25108	NDT – Guidelines for NDT personnel training organisations
CEN/TR 15589	Code of practice for the approval of NDT personnel by recognized third party organisations under the provisions of Directive 97/23/EC

Äänestysvaiheessa:

ISO/FDIS 11484.2	Steel products – Employer's qualification system for non-destructive testing (NDT) personnel
------------------	--

Lausuntovaiheessa:

ISO/DIS 11774	NDT – Performance based qualification
---------------	---------------------------------------

Työn alla:

TS 22809 (N 694)	NDT – Discontinuity types to be exhibited in the test specimens for use in NDT personnel qualification examinations
------------------	---

MUITA STANDARDISOINTIKOhteita

SFS-EN 12062	"Hitsien NDT-tarkastuksen yleisohjeet" ja vastaava kansainvälinen standardi ISO 17635
FprEN ISO 17635	Revision of EN 12062
CEN/TR 15135	"NDT-tarkastuksen huomioon ottaminen suunnittelussa".
EN 12799	Brazing – Non-destructive examination brazed joints
EN 1330-1	Non destructive testing - Terminology - Part 1: General terms

SFS-EN 1330-2 Non destructive testing - Terminology - Part 2: Terms common to the non destructive methods

Lisäksi on valmistunut putkia (EN 10246-1/18) koskevia NDT-standardeja. Ne ovat uusinnan alla ja tullaan julkaisemaan tunnuksella EN ISO 10893.

Julkaistu on myös tekninen raportti CR 13935 NDT – Generic NDE data format model

Julkaistu on myös hitsien jännitysten mittaamista koskevia standardeja:

ISO 24497-1 NDT – Metal magnetic memory – Part 1: General requirements

ISO 24497-2 NDT – Metal magnetic memory – Part 2: Terms and definitions

ISO 24497-3 NDT – Metal magnetic memory – Part 3: Inspection of welded joints

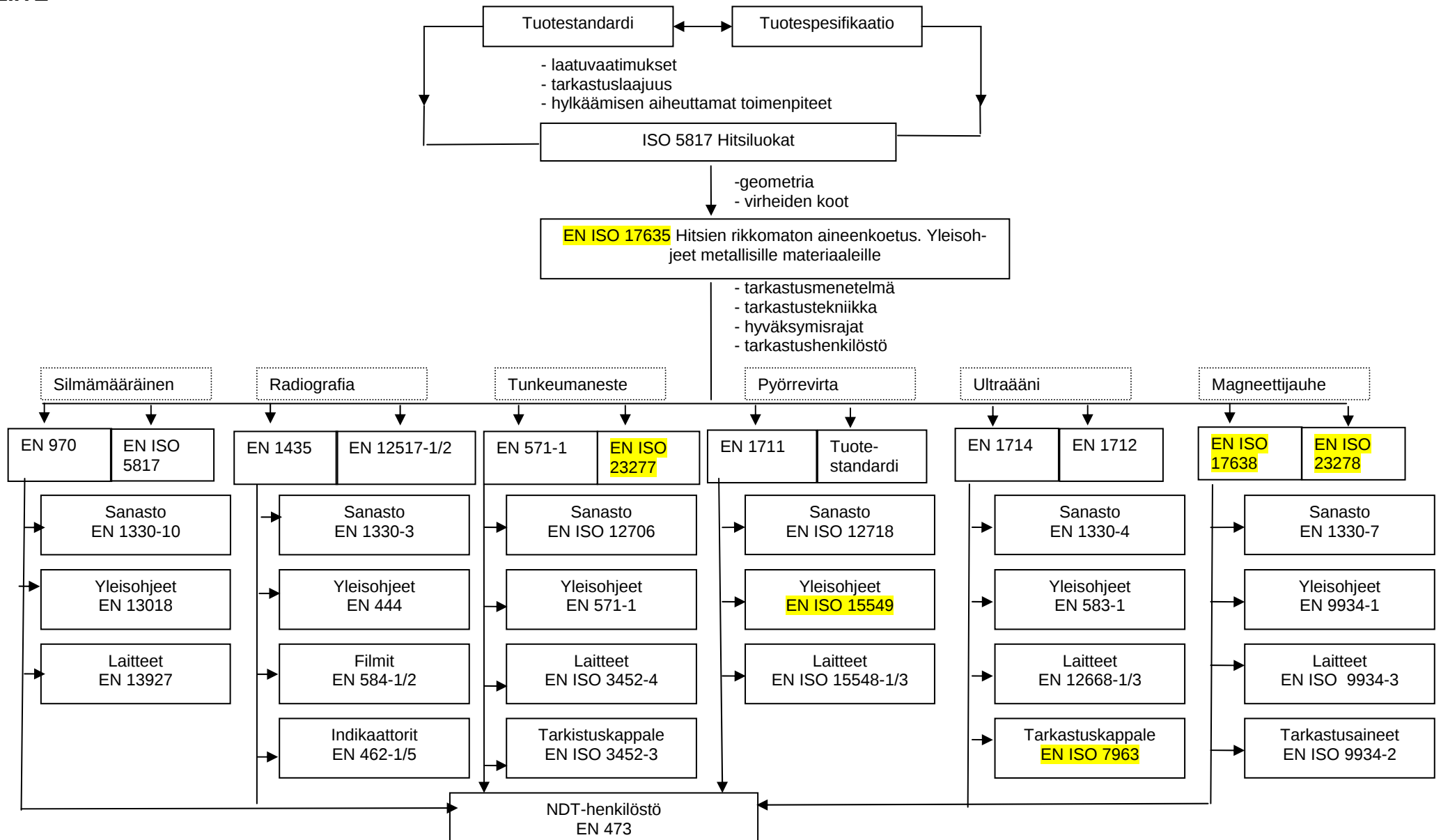
MISTÄ STANDARDEJA JA EHDOTUKSIA SAA?

Valmiit standardit (EN) ja ehdotukset (prEN) voi tilata Suomen Standardisoimisliitosta, puh. (09) 1499 331.

Muut asiakirjat saa Metalliteollisuuden Standardisoimisyhdistyksestä puh. (09) 1923 278 (Lindewald)

9.5.2011

LIITE



Seisokinaikaiset tarkastuskohteet ja menetelmät

Visuaalinen tarkastus oletetaan tehtävän kaikille komponenteille aina, eikä mainita alla olevassa menetelmä kohdassa ilman erityistä tarvetta.

KOHDE	MENETELMÄ	KOMMENTIT
Syöttövesisäiliö	MT, TM	Saumat. Kaasunpoistimien visuaalinen tarkastus. Erityishuomio hienorakenneteräksissä säiliöissä ”Raex”.
Syöttövesilinja	TM, RT	Eroosio/korroosio.
Päähöyrylinja	MT, REP, HT	Viruminen. Erityisesti isot yhteet ja liitokset sekä venttiilit. MT tarkastus suoritetaan hiotetulta pinnalta fluoresoivalla menetelmällä.
Tulistimet	MT, REP, HT TM MT VT, TM VT, (TM) VT, REP, HT, OK	Viruminen, kammiot. Eroosio/korroosio, tulistinputkien alakäyrät mukaan lukien paketista ulos tulleet käyrät. Sidehitsien päät. Suolavuodot kattokaappien läpivientikohdissa voivat olla putkivaurioiden esiaste. Nuohoimien kohdat joka seisokissa (eroosio/korroosio paketista irti päässeissä putkissa). Putkien värin ja muodon muutokset voivat johtua ylikuumenemisesta.
Verhot/nokat	TM VT	Korroosio/eroosio. Kolhut ja muotovirheet (kamit).
Tulipesän seinät	TM VT, PT RT tai UT, PT	Paksuusmittaus linjoittain (huomioi epäsymmetrinen oheneminen). Säröt/syöpymä compound/hiiliteräs-hitseissä. Jatkohitsit: kriittisimmät sularännien ympäristön hitsit (terminen rasitus).
Seinät (eristepuoli)	VT, TM	Hiiliteräksen syöpyminen (onko ulkopuolelta pinnoittamattomia compound-hitsejä?).
Aukot	VT, PT TM	Säröt ilma-aukkojen ja sularännien ohitusputkissa ja evä rakenteissa. Katso Kuva L3 Aukkojen reunaputket. Huomioi kaikukäyttäytyminen (huono vesikemia)

Pohja/kompound	VT PT, ET TM	Syöpymät ja kolhut. Katso Kuva L4 ja 5 Koko pohjan alue. Fluoresoiva menetelmä ja pohjan kuivaus (katso ETY:n ohje). Sivuseinien tiivistelevyissä on tavattu alapuolista korroosiota (hiiliteräksen puoli). Katso Kuva L4
Pohja/hiiliteräs	VT, TM	Korroosio on usein hyvin tasaista, jonka johdosta oheneminen selviää vain paksuusmittauksella. Hitsien, compound-alueen ja tiivisterautojen tarkastus tehdään kuten edellä.
Pohjakaappi	VT	Sulavuodot ja muodonmuutokset
Lieriöt	VT MT UT	Sisäpuolinen tarkastus ennen puhdistustoimia, sillä pahimmat säröt/halkeamat näkyvät ruostejälkinä Sisäpinnan tarkastus vaipan ja päätyjen hitseille (myös juoksuputket, miesluukut, miesluukkujen saranat ja muiden varusteiden pienasaumat) sekä reikäkenttäalueet ja alalieriön pohja-alue pistokoeluonteisesti. Vaipan ja päätyjen hitsit. Onko esim. pääty/miesluukku-hitsissä rakenteellinen juurivirhe?
Keittopintaputkisto	VT TM UT VT, TM	Keittopintaputkien päät lieriön sisäpuolelta ja putkien syöpyminen ulkopuolelta. Keittopintaputken korroosio lieriön vaipan kohdalla mankelointikohdan vieressä: tarkastus suoritetaan luotainpidikkeen avulla tai ultraääneen perustavalla IRIS-laitteella, joka vaatii kuitenkin putken vesitäytön. Huonon tuennan aiheuttama säröytyminen mankelointikohdan vieressä. Tarkastus tehdään pidikkeellä kuten edellä, mutta kulmaluotaimella. Nuohoimien kohdat.
Veden esilämmitin (ekonomaiserit)	TM TM, UT VT, TM PT, MT	Eroosio vesipuolella maksimivirtauskohdissa, kammiot ja yhdysputket. Jos syöttöveden lämpötila on alle 120°C, saattaa ilmetä kastepistesyöpymää aivan alakammion vieressä putkessa ja putki/alakammio-hitsissä Nuohoimien kohdat sekä paikat joihin kerääntyy suolaa (esim. seinän ja reunimmaisen elementin väli). Evien päät ja tukki/putki-hitsit.
Tukit	END, (TM)	Epäpuhtaudet, syöpymät, hitsit
Tuenta	VT	Pohjaputkien lepääminen palkkien päällä, ripustintankojen kireys, kattilan asema ja päähöyryputki sekä käynnissä että seisokissa.

Vesikemia	VT END OKS, UT	Yleensä lieriön sisäpinnan punerrus kertoo huonosta vesikemiasta. Toisena selvänä indikaationa on epäpuhtaudet alajakotukeissa ja vesityslinjoissa. Oksidi- ja kerrostumakalvon paksuusmittaukset
Nuohomet	VT, TM	Ensimmäisessä elementissä seinästä katsottuna saattaa olla nuohoimen vuodon aiheuttamaa eroosiota/korroosiota. Tarkista nuohoimien venttiilit sekä höyrykierto (lauhteenpoisto)

Lyhenteet

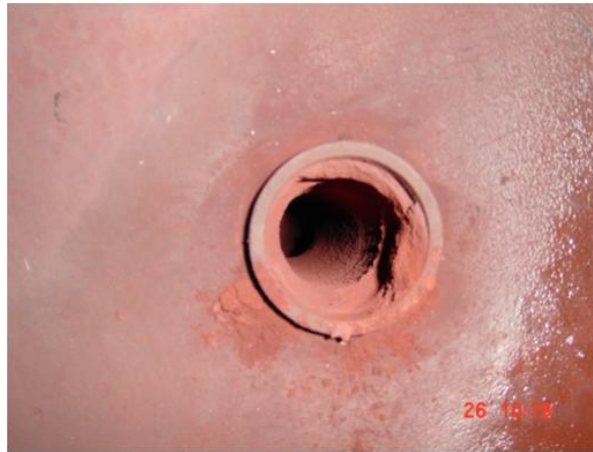
VT	=	silämääräinen tarkastus
TM	=	paksuusmittaus
PT	=	tunkeumanestetarkastus
MT	=	magneettijauhetarkastus
UT	=	ultraäänitarkastus
RT	=	radiografia
ET	=	pyörrevirtatarkastus
REP	=	jäljennetarkastus
HT	=	kovuusmittaus
AE	=	akustinen emissio
OKS	=	oksidikalvon paksuusmittaus
END	=	endoskooppitarkastus

VALOKUVIA SOODAKATTILAN ERI OSISTA JA VAURIOISTA



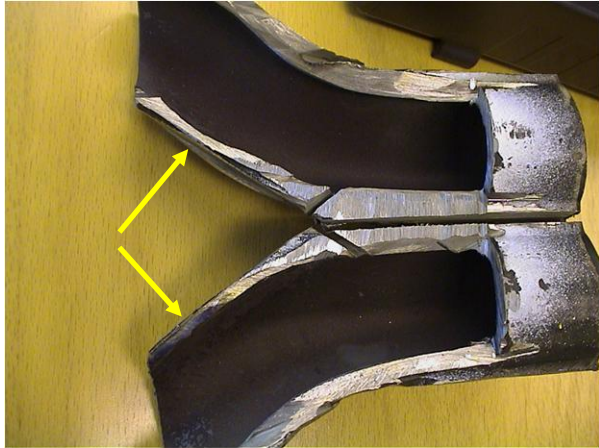
Kuva L 1. Värimuutoksia seinällä

Kuva L1 on vauriokattilan seinältä. Osa vikakohdista oli mustunut. Kattilatarkastus pitää aina aloittaa silmämääräisellä tarkastuksella, jossa selvitetään väripoikkeamat normaalista. Erityisiä riskipaikkoja ovat mm. poltinaukkojen yläpuolet (virtauksen vaikutus liekkiin). Värimuutokset aiheuttavat aina lisätutkimuksia.



Kuva L 2. Lieriössä epäpuhtauksia ja värimuutoksia

Kuva L2. Epäpuhtaudet ja harmaasta poikkeavat värimuutokset johtavat lisätutkimuksiin. Sen lisäksi että tehdään höyrystimensisäpinnan ndt-tarkastuksia tulipesässä, tarkistetaan jakotukkien puhtausasteet. Oikean kuvan tapauksessa on riskinä höyrystinputkien sisäpuolen kerrostumat ja jopa tukkeumat vesityslinjoissa.



Kuva L 3. Korroosioaurio ilma-aukon ohitusputkissa. Vikakohdat merkitty nuolilla

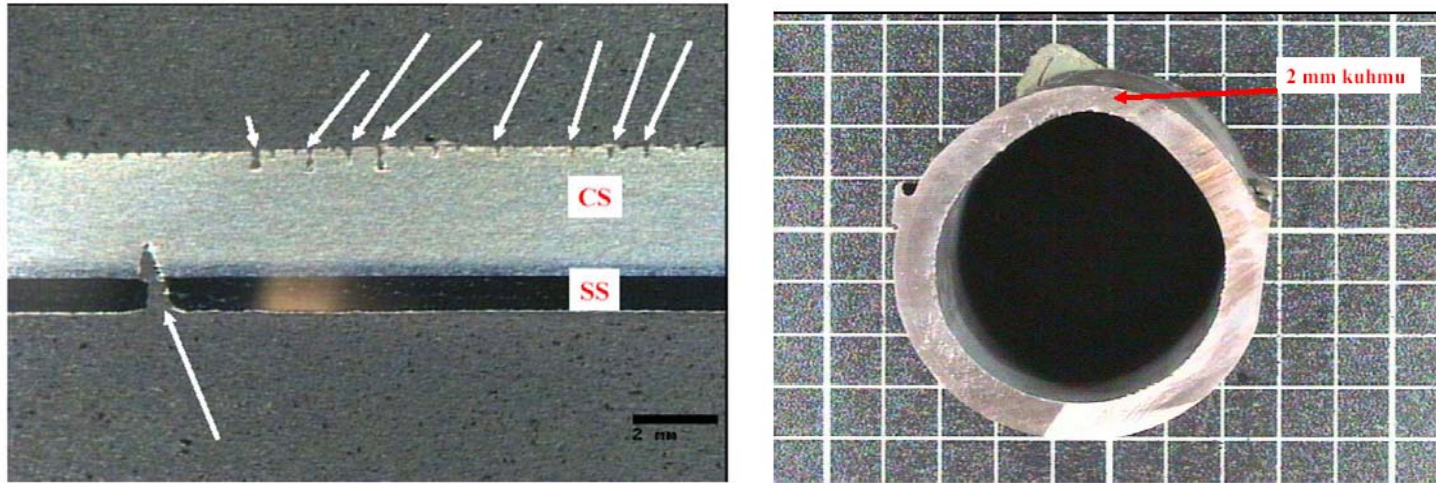
Kuvassa L3 on soodakattilan ilma-aukon ohitusputket, joissa vetyhyökkäys on aiheuttanut korroosioaurion. Kuvasta L3 selviää todennäköisin vikaantumiskohta.



Kuva L 4. Korjauskohta pohja-seinä-kamparaudassa

Kuva L4. Pohjan ja seinien väliset kamparaudat on tarkastettava tunkeumanestemenetelmällä, kun pohja tyhjennetty. Jos pohjaa ei ole tyhjennetty,

varmennetaan pohjakaapista, että kamparaudan rikkoutuminen ei ole aiheuttanut sulavuotoa.



Kuva L 5. Kuvassa kiertohäiriön aiheuttama ylikuumeneminen pohjaputkessa, joka on aiheuttanut jopa muodonmuutoksen putkeen

Kuvissa L5 pohjaputken säröytyminen on edennyt compound-pinnoitteen läpi ferriittiseen materiaaliin. Vikaantumista voidaan todeta myös vesipuolella ja putkessa on selvä muodonmuutos. Ylikuumenemisen syynä voi olla kiertohäiriö aiheuttama korkea lämpövuoto, jonka voi aiheuttaa ylileveä seinä-pohja-kamparauta tai pudonneen ”kamin” aiheuttama muodonmuutos tai saostumat vesipuolella.

Liite 6

**Savukaasuräjähdyksen riippuvuus savukaasun koostumuksesta
projektiehdotus**

1 Tausta ja tavoite

Soodakattilan TLJ-järjestelmiä rakennettaessa on tullut yhä yleisemmäksi tehdä lukitukset happipitoisuuden alarajasta. Lukitusten tarkoituksena on estää vajaasta ilmamäärästä aiheutuva savukaasuräjähdyks palamattomien (vety ja hiilimonoksidi) savukaasukomponenttien seurauksena Lukituksista on aiheutunut kattilan käytettävyyden laskua ja lukituksia on jouduttu muuttamaan suunnittelemattomasti.

On tunnettua ettei savukaasuräjähdyksistä voi tapahtua olemattomassa tai hyvin matalassa happipitoisuudessa. Esimerkkinä raakaöljyä kuljettavissa tankkilaivoissa turvallisen happipitoisuuden raja-arvona pidetään 8 % happipitoisuutta säiliöiden kaasutilassa.

Työn yhteydessä selvitetään turvallisen savukaasukoostumuksen raja-arvoja ja niiden riippuvuus muista prosessiarvoista kuten lämpötilasta, vesihöyry ja hiilidioksidipitoisuudesta savukaasussa. Rajojen valvonta, mahdollinen laskenta prosessiarvoista ja tehdään ehdotukset TLJ järjestelmien rakentamisen ohjeistuksesta. Ohjeistuksessa huomioidaan myös pikapysäytys ja pikatyhjennys jälkilähteen hoito.

2 Toteutus

Työ suoritetaan tehtävään valitun tutkijan toimesta. Soodakattilayhdistys antaa tutkijan käyttöön nykyiset TLJ ohjeistukset.

3 Organisointi

Työ suoritetaan kestoisuustyöryhmän alaisuudessa. Selvittävänä on saada tutkija palkattua Oulun yliopistosta.

4 Kustannukset ja rahoitus

Työn arvioitu kustannukset ovat 15 000€. Rahoitus kokonaisuudessaan Soodakattilayhdistys.

5 Aikataulu

Työ suoritetaan kokonaisuudessaan vuoden 2011 aikana.

Liite 7

Muiden työryhmien kuulumiset

OTR KUULUMISET



TAPAHTUMAT

- Soodakattilapäivä 19.10.2011 ja SKYREC-seminaari 20.10.2011
 - Sokos hotel Presidentti Helsinki
- SKP 2011: Ohjelma
 - Mustalipeän kaasutus, Chemrec (Patrik Lövner), Piteå
 - Mustalipeän karakterisoinnin karikot, VTT (reduktioaste jäännösalkali, viskositeettimittaus)
 - IE-direktiivi, Anneli Karjalainen YM
 - Sellun valmistuksen trendit (liukosellu, esihydrolyysi yms.), Pöyry
 - Sulan/viherlipeän laadun hallinta
 - Andritz
 - Metso
 - Ruotsin terveiset
 - Pohjois-Amerikan terveiset
 - Opinnäytetyöpalkinto

SKYREC-OHJELMA 20.10.2011

- WP1: New recovery boiler concepts
 2. ÅA, Co-combustion of mixed fuels
 3. ÅA, Dew point measurements
 4. LUT, Pulp mill optimal steam pressure levels
- WP2: INCREASE OF STEAM TEMPERATURE
 5. ÅA, Corrosion tests of superheater materials in reducing conditions
 6. VTT, Mill tests of superheater materials
 7. ORNL project - Keiser
- WP3: Increase of the steam pressure
 8. Boildec/VTT, Field test of furnace materials
 9. OY, Ceramics in furnace
- WP4 Water quality
 10. Teollisuuden vesi: TOC removal methods and their applicability in make-up water treatment
 11. Cewic, Activated carbon and UV-treatment - field tests



ATR KUULUMISET



ATR PROJEKTIT

Määräaikaistestausprojektin jatko, Pöyry/BMS

- Parhaat käytännöt/menetelmät testausvälin pidentämiseksi
- Seisokin aikaisen testauskuorman vähentäminen
- Raportti kommentoitu ATR:n toimesta -> päivitetään

Turva-automaatiosuosituksen päivitys

- Käännös saatu FMGlobalilta
- Kommentoitavana ATR:llä

Selvitys: UPS-kytkennät tehtailla

- Gruvön tehtaalla Ruotsissa sattunut UPS-vika, 30 min blackout
- Selvitetään onko mahdollista tapahtua Suomessa
- Pöyry tehnyt ohjeen ja ehdotuksen UPS-järjestelmä toteutuksesta
- Työryhmä tekee vika-analyysi Pöyryn toteutuksesta

YTR KUULUMISET

YTR PROJEKTIT

BAT/BREF-dokumenttiluonnoksen kommentointi / NOx-asiat

- Alustava dokumentti julkaistu keväällä 2010
- Ruotsissa alhaisemmat NOx-päästöt kuin Suomessa
- Yhdistyksen lausunto lähetetty Michael Suhrille 22.12
- Dokumentin lukuarvot julkaistaan toukokuussa

Ammoniakki / natriumsyanaattiprojekti, ÅA

- Tehdasmittaukset Kymillä vko 48
- Analysointi kesken, ongelmia NH₃-määrityksessä sellusta ja lauhteista

Päästötason riippuvuus tarkasteluajanjaksosta, LUT

- Työssä selvitetään ilmapäästöjen ajallista vaihtelua
- Datan käsittely menossa, tiedot saatu Imatralta, Kymiltä, Joutsenosta

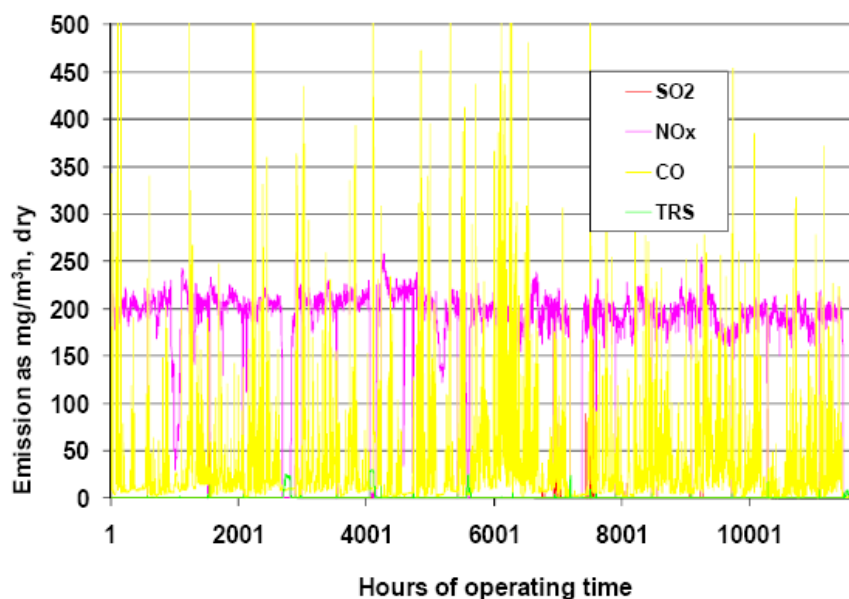
Päästömittaus/laskenta koulutuspäivä

- Järjestettiin 16.3.2011, Otaniemi, Puu2-luentosali
- Yhteistyössä Metsäteollisuus ry:n ympäristötutkimustoimikunnan kanssa
- 75 osallistujaa



Konsentraatio mittausaikana

Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

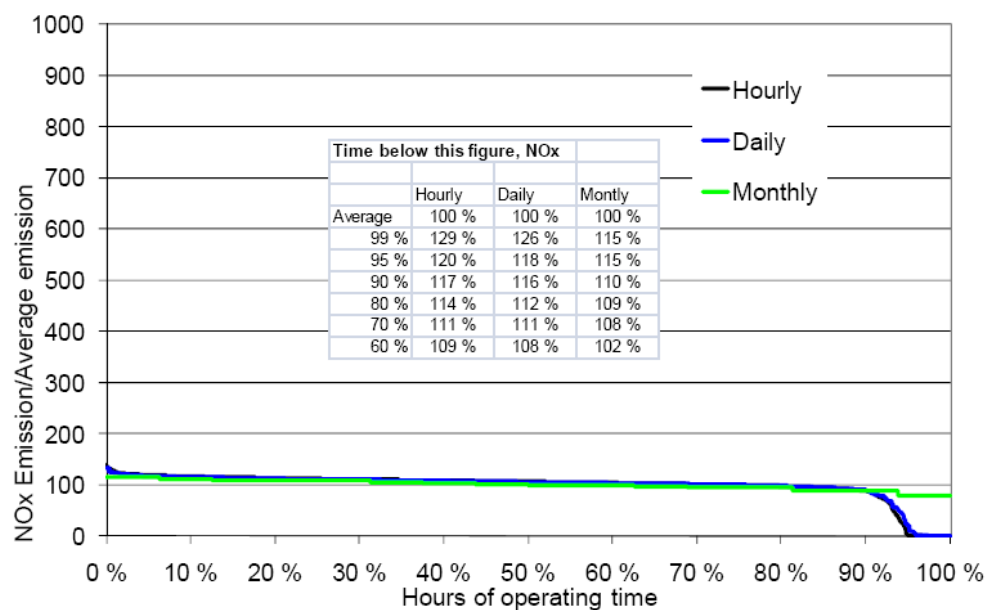


EkV



NOx jakauma keskiarvosta

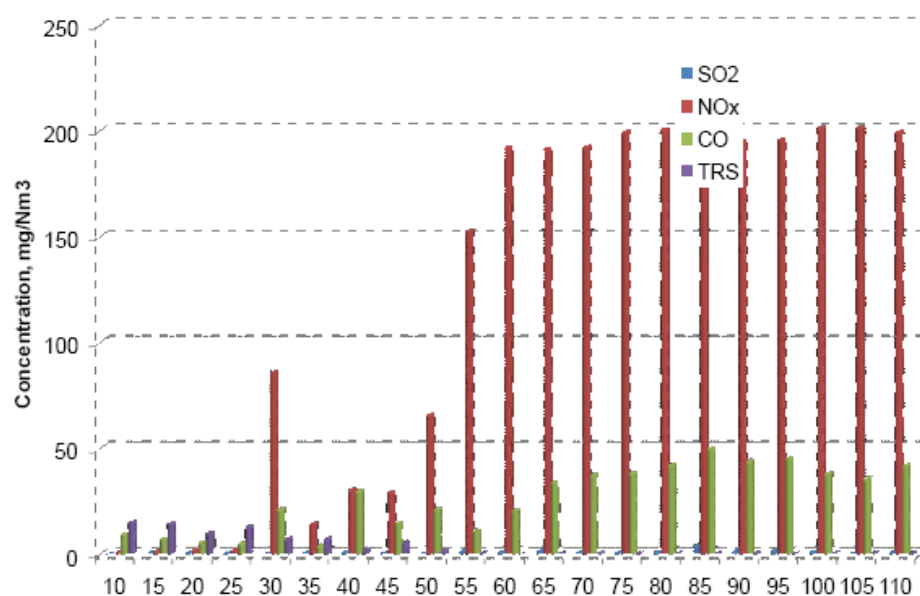
Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology



EkV

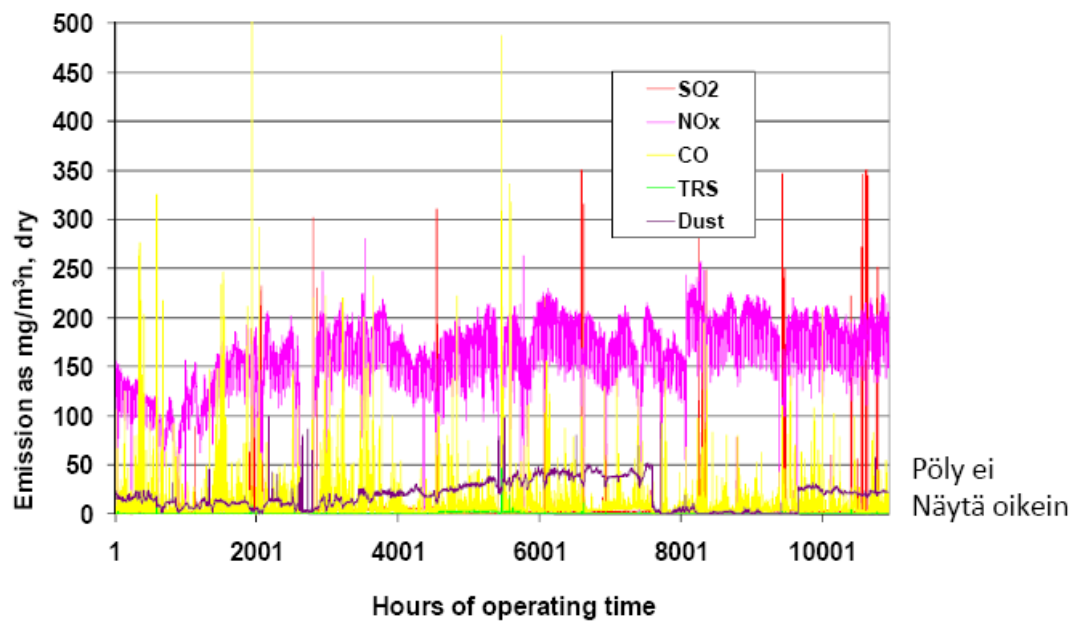
Kuorman vaikutus päästöön

Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology



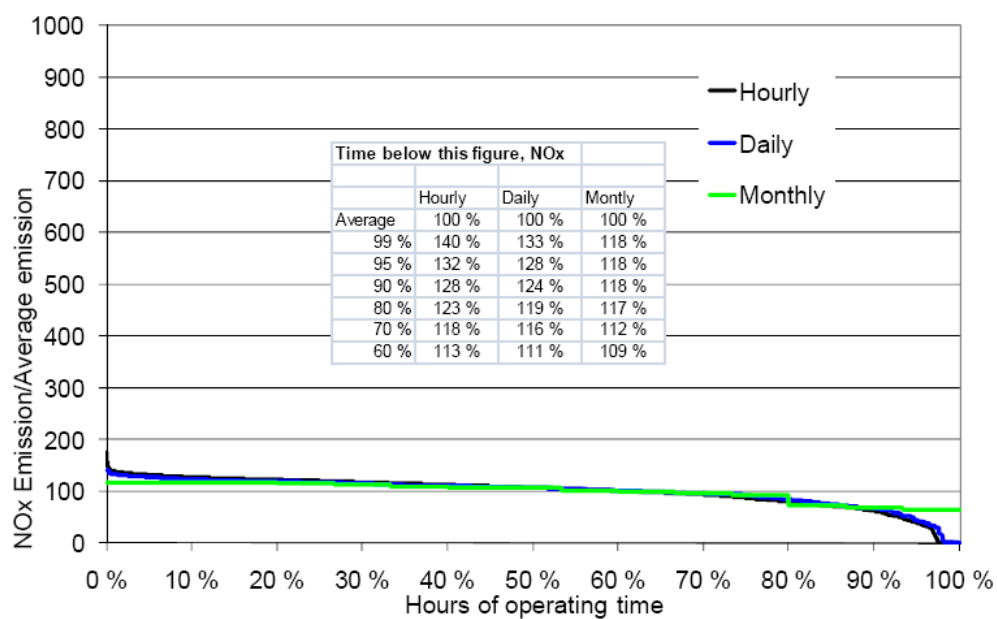
Konsentraatio mittausaikana

Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology



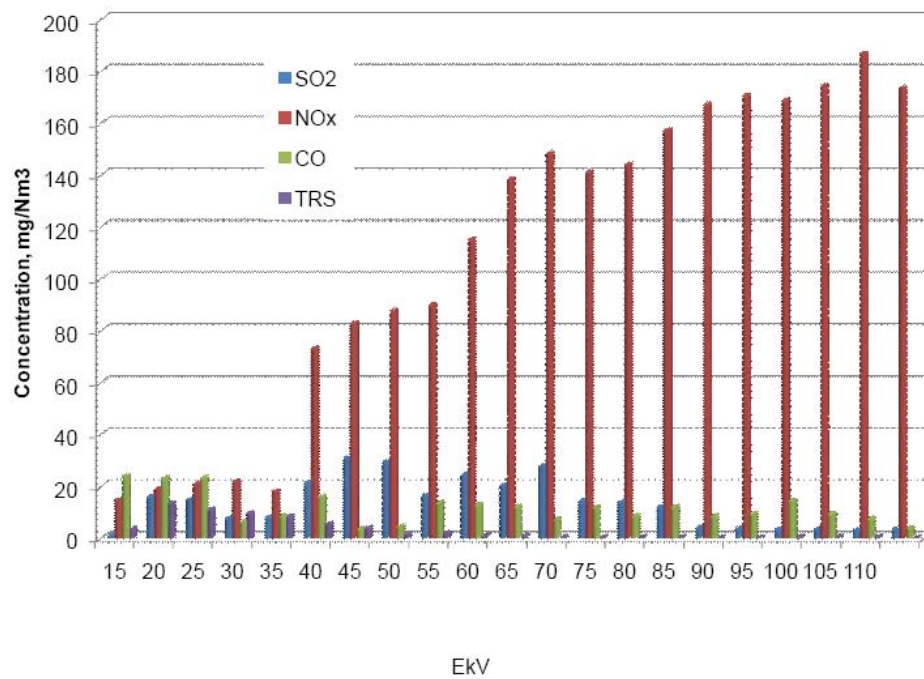
NO_x jakauma keskiarvosta

Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology



EKV





LTR KUULUMISET

LTR/SKYREC projektit

Pulp mill optimal steam pressure levels, LUT

- Selvitetään mahdollisuudet ja keinot soodakattiloiden rakennusasteen nostamiseen sellutehtaan modernisoinnin yhteydessä
- Loppuraportti kommentoitavana

Dew point measurements, ÅA

- Selvittää matalin taloudellinen savukaasu loppulämpötila
- Land-sondi happokastepisteen mittaukseen
- Savukaasuista analysoidaan SO₂/SO₃
- Korroosiosondi viikon ajan savupiipussa
- Mittaukset Heinolassa ja Raumalla

Mustalipeän viskositeetti, VTT

- 90-luvulla tehty laaja selvitys mustalipeistä (LIEKKI 2-ohjelmassa) ja nyt tehdään viskositeettikäyrät ja selvittää, onko tilanne jotenkin muuttunut 15 vuodessa.
- Muutamalta tehtaalta puuttuu vastaus