Material- och kemiteknik

1168

Åtgärder mot eldstadskorrosion på panntuber etapp 2

Jan Storesund, Ragna Elger, Magnus Nordling, Peter Viklund



Åtgärder mot eldstadskorrosion på panntuber Etapp 2

Countermeasures to corrosion on water walls Part 2

Jan Storesund, Ragna Elger, Magnus Nordling, Peter Viklund

M08-806

VÄRMEFORSK Service AB 101 53 STOCKHOLM · Tel 08-677 25 80 Januari 2011 ISSN 1653-1248

Abstract

I projektets andra etapp har försök pågått med påsvetsmaterial i ytterligare ett år i tre eldstäder. Det har blivit utslagsgivande för den inbördes rangordningen mellan försöksmaterialen: Alloy 625 var det bästa allroundmaterialet i två avfallspannor och en torveldad panna. Alloy 625mod fungerade bäst i oxiderande miljö. Alloy 22 och Alloy 59 hade sämre korrosionsmotstånd är Alloy 625 och är dessutom dyrare. Alloy 650, den billigaste Ni-basen, korroderade betydligt mer än de andra. Det austenitiska stålet 310 klarade sig bra i den torveldade pannan men räckte inte till i avfallspannan.

VÄRMEFORSK

Sammanfattning

Med anledning av ökande problem med korrosion i eldstaden hos avfalls- och bioeldade pannor har ett Värmeforskprojekt genomförts där skydd mot eldstadskorrosion har studerats i syfte att lyfta fram de metoder och de material som fungerar bäst. Särskilt har påsvetsning, som ett relativt billigt alternativ till kompoundtuber, studerats.

I en andra etapp av eldstadskorrosionsprojektet har litteraturstudien och erfarenhetsinventeringen följts upp. Försöken med påsvetsgods har följts upp i tre pannor: E.ON Händelöverket P14, Fortum Högdalenverket P6 och Uppsala KVV. Sex påsvetsmaterial, 5 Ni-baser (Alloy 625, Alloy 625mod, Alloy 59, Alloy 650 och Alloy 22) samt ett austenitiskt stål (310) studerades på provpaneler i Händelö och Uppsala efter två driftsäsonger. I Högdalenverket studerades endast Alloy 625. Dessutom har två skikttjockleksmätare och en tjockleksmätare utvärderats vid användning på påsvetsade väggtuber.

Genom litteraturstudien, omfattande publikationer efter utförandet av etapp 1, erhölls intressant information rörande framför allt material termisk sprutning. Följande varianter har gett en betydligt längre livslängd än mer konventionella metoder:

- Inblandning keramiska beståndsdelar i pulverblandningen för den termiska sprutningen, t.ex. TiO₂, Al₂O₃ och ZrO₂ tillsammans med Ni-bas (Alloy 625)
- Flamspruta ett tjockt skikt av Ni-bas med relativt stora fraktioner B och Mo i tillägg och sedan induktionshärda panelsektioner i syfte att sintra det sprutade skiktet till en bättre täthet och bindningsförmåga till substratet.
- Komposit av Ni-bas närmast substratet och ett keramiskt ovanpå som har förmågan att sammanbindas till Ni-skiktet genom diffusion och ge ett mycket tätt skydd.

Erfarenhetsinventeringen följer upp statusen vad gäller korrosionsproblem i eldstaden hos tio olika avfalls- och biobränslepannor i Sverige.

Utvärderingen av skikttjockleksmätarna visade att de gav närapå samma resultat och att repeterbarheten var god för samtliga instrument. I fall av gropfrätning erhålls dock icke konservativa resultat eftersom mätarna inte detekterade groparna.

Efter ytterligare ett års drift efter etapp 1 erhöll försökspanelerna i Händelö P14 fortsatt allvarliga korrosionsangrepp, främst genom allmänkorrosion. De djupa frätgropar som bildades på Ni-baserna efter etapp 1 hade inte blivit djupare under etapp 2. Alloy 625 mod och Alloy 625 klarade sig bäst i Händelöverket. Korrosionen bestod av saltsmältakorrosion tillsammans med tidvis reducerande miljö.

Provpanelerna från Uppsala KVV (bakvägg och höger sidovägg) byttes ut efter två år istället för de tre som planerats pga. fyra läckor under den andra driftsäsongen. De berodde sannolikt på genomgående eller nästan genomgående bindfel.

Korrosionen i pannan var måttlig upp till 0,33 mm avverkning uppmättes på 4000 drifttimmar. Alloy 625 stod sig bäst. Bränslet har till största delen varit torv, vilket har gett tillräckligt hög svavelhalt för att hindra saltsmältakorrosion.

I Högdalenverket P6 observerades mycket begränsade korrosionsangrepp på påsvetsat material av endast Alloy 625 trots närvaro av saltsmälta. En ganska hög svavelhalt och en oxiderande eldstadsmiljön konstaterades, vilket är gynnsamt ur korrosionssynpunkt.

Sammantaget visade Alloy 625 de bästa allroundegenskaperna. Alloy 625mod fungerar bäst i oxiderande miljö. Alloy 22 och Alloy 59 uppvisade något sämre korrosionsegenskaper samtidigt som de är dyrare än Alloy 625. Alloy 650 är trots sitt lägre pris inte prisvärt och även 310 kan korrodera mycket i avfallspannor – där krävs ofta en bra nickelbas. Däremot är 310 en vinnare i biobränsleeldade pannor: lika bra korrosionsmotstånd men mycket billigare än nickelbaserna.

Eldstadskorrosion, påsvetsning, termisk sprutning, murning, saltsmälta, reducerande förbränning, avfallsförbränningspanna, biobränslepanna

Executive Summary

Background

The problems with water wall corrosion have been accelerating over the last years. There are a number of reasons for this. Originally mild steels were successfully used in power plant water walls. The magnetite layer that forms at the fire side of the tubes when the boiler is taken into operation protected from corrosion attack. The fuels at that time (oil, coal, gas) were not able to break down the magnetite by corrosion. In addition, there were no restrictions for pollutions and for the combustion itself that could contribute to corrosion attack.

The usage of fossil fuels has decreased substantially over the last 25 years, not least by environmental reasons. As a replacement a number of different kinds of bio mass fuels are used. These are typically more or less corrosive and the magnetite layers are attacked. The corrosion is often supported by reducing conditions as a result of the restrictions of the NOx –pollution.

Also the waste fuelled boilers have huge corrosion problems. This has been the case for the last 25 years but nowadays the number of such plants is so much higher and the service data have been turned up.

Corrosion protection of the water wall tubes started to be successful in the beginning of the seventies by the introduction of the composite tube. Such tubes are fabricated by mild steel or a low alloy core and corrosion resistant austenite steel or nickel base as an about 2 mm thick corrosion protective coating.

Weld cladding of the water wall tubes was introduced in the 1980'es as a significantly cheaper alternative to the composite tubes. Thermal spraying and refractory protection are other methods.

These corrosion protection methods have not always been effective. For example, depending on incorrect materials selection, incorrect performance and incorrect method selection for the current corrosion or erosion attack. Therefore, there is a need for increased knowledge of which protection method and material that will work economically for a given situation.

In the first phase of the present project a literature survey concerning water wall corrosion protection methods was carried out [1]. Advantages, disadvantages and possibilities by the use of refractories, composite tubes, thermal spraying, hybrid coatings and weld cladding were investigated. An experience survey of problems with and protection of, water wall corrosion in Swedish plants was conducted as well. In an experimental part of the project six different weld clad materials were tested in water walls of five different boilers, representing different types of operation and fuel data.

The test materials consisted of some conventional and newly developed weld clads for high temperature corrosion. These trials gave many interesting results but the exposure time was only one year of operation. A second phase of the project has now been carried out. In this study the test materials has been service exposed for another year. In addition, the literature and the experience surveys have been updated.

Literature survey

There are some recent developments of water wall corrosion protection methods. One way is to flame spray relatively thick layers onto water wall sections. Then these sections were heat treated by induction heating such as the spray layers sintered see Figure 0.1 below. The sinter material consisted of 15 % Cr, 4,3 % Si, 3.1 % B and 2,5% Mo which gave very high hardness, HV = 815. Three years service exposure of test panels gave no significant corrosion at all whereas carbon steel tubes exposed at the same time corroded 1.5 mm. In addition, the output of the boiler increased as a result of flame spray + sintering method. The reason is that refractory, with lower heat transfer properties, otherwise should be the solution for the water wall corrosion.



Figure 0.1 Induction heating of flame sprayed coatings

Thermal spraying with ceramic constituents mixed into the metallic powder has been tested successfully. Figure 0.2 below shows the bonding between the coating and the substrate with increasing exposure time for a conventional metal coating and for the cermet coating.

In another trial ceramic materials were sprayed on a Ni-base coating. However, the bonding between the two coatings was too poor. A ceramic powder was then developed that bonded to the Ni-base coating by diffusion as the operation started. This kind of composite coating has initially been performing in a very promising way.



Figure 0.2 Exposure time as a function of bonding strength between the sprayed coating and the substrate

The literature survey also deals with construction modifications of the boiler that may decrease the risk for water wall corrosion. The Segher's prism is a prism shaped component that is placed from one side wall to the opposite one in the centre of the furnace, see Figure 0.3. This will lead to a better and more and even combustion through the boiler.



Figure 0.3 An example of a installation of the Segeher's prism

Other improvements are:

- Recirkulation of flue gas
- Injection of chemicals in the furnace
- Improved cleaning in the furnace

Experience survey

The status in a number of Swedish boilers with water wall corrosion problems has been followed up since the first phase of the project. It can be mentioned that no corrosion was observed in the boiler in Tekniska Verken, Linköping, which had had severe problems before composite tubes of the quality SAN 63 were installed 2003.

Dovaverket in Umeå experienced serious corrosion attack at their water walls in 2006. This was somewhat surprising since no significant corrosion had been observed earlier. A malfunctioning flue gas fan was the possible explanation.

The water walls of the two trial boilers that participated in the first phase of the present project but not in the second phase were protected by thermal spraying. The coatings performed in the typical way. Repairs have to be carried out every year, some years in rather small extents but other years in large ones.

In the Uppsala power plant the trial panels installed in phase one started to leak in the second phase. In total four leaks appeared. Lack of fusion in the cladding was likely the reason for the leaks.

Experimental

The experimental study was focussed on overlay weld cladding. Six trial panels with six different overlay weld materials each were fabricated and installed in three different kinds of boilers. The compositions of test panel materials can be found among the six first ones in Table 0.1. A drawing of the test panel is shown in Figure 0.4. Type of boiler, fuel and test panel configuration is shown in Table 0.2.

Denotation	Material	Cr	Ni	Мо	Fe	Nb	W	С
А	Alloy 625	22,23	64,40	8,70	0,27	3,66	-	0,011
В	Alloy 625mod	21,62	64,79	9,98	0,14	0,01	3,07	0,006
С	Alloy 59	24,75	59,90	14,85	0,11	-	0,01	0,006
D	Alloy 650	19,56	51,60	11,55	13,70	0,24	1,50	0,005
Е	Alloy 22	22,27	57,50	14,09	2,31	-	3,01	0,003
F	Alloy 310	25,80	20,70	0,04	51,08	-	-	0,12

Table 0.1 Denotation, designation and compositions of the test cladding materials





Boiler	Туре	Fuel	Number of trial panels
E.ON Händelö, P14	CFB	Waste, household and industry	1
Uppsala KVV	Benson, once- through boiler	Peat, wood chips and coal in campaigns	2
Fortum Högdalen P6	CFB	Industry, PTP/"RB2"	0 (just 1 test material; alloy 625)

Table 0.2 Trial boilers, boiler type, fuel and number of test panels per boiler

In Fortum Högdalen P6 the area above the refractory was overlay weld cladded with alloy 625. Two discs were cut from the weld clad at the edge to the refractory at the back side wall with service exposure for one and two years, respectively, for metallurgical and chemical analysis.

- The trial panels with six different overlay weld clads were investigated in the following way:
- Fabrication of a reference panel and analyses of parameters such as dilution of the clad/substrate compositions, fusion line bonding, hardness and weld overlay thicknesses.
- Measurements of weld clad thicknesses at 6 positions of every test material in each trial panel (altogether 36 positions) before and after service exposure, see Figure 0.5.
- Extraction of disc samples from the test material of the Högdalen P6 water walls, otherwise the entire panels were cut out for metallographical and chemical analysis by SEM-EDS and WDS.
- Collection of deposits on the test materials and elsewhere for chemical analysis by SEM-EDS and WDS.

Coating thickness gauges

The performance or two coating thickness gauges, Elcometer 456 and Elektrophysik Minitest eXacto, as well as one thickness gauge, Sonatest Sonagage II, were tested. Their capacity and particularly the performance on areas where pitting appear were investigated. The investigation was carried out on a part of the trial panel that was taken out from the Händelö P14 boiler.

The positions of the field measures were marked by a pen, see Figure 0.6. In this way the measures could be quickly repeated with a high precision (approximately \pm 0.1 mm) in the laboratory. The investigation showed that the two coating thickness gauges gave almost the same results although the Elcometer 456 avails Eddy Current whereas magnetic induction is utilised in the Minitest eXacto. Only small differences could be noticed: The Minitest eXacto was somewhat more difficult to use for a measure at a

precise point because of a collar on the probe that obscured. This was not a great problem in the laboratory but possibly at water walls in the field. However, the Minitest eXacto managed to measure the coating thickness at positions where there is a lack of fusion. The Elcometer 456 gave no result at all in such case. Both gauges showed non-conservative results in case of pitting and should therefore be used very carefully if pitting may be present. The Sonatest Sonagage II did not work at all in case of pitting but in case of necessity when no pitting is present.



Figure 0.5 Test panel installed for service. Thickness measurements were carried out in the centre of the grinded glossy spots.



Figure 0.6 Measurement positions for material A; Alloy 625 **Results of coating thickness measures**

Händelö P14

During the service exposure in phase 2 of the project a continued reduction of the coating thickness was indicated by the coating thickness gauges. The measure points were also investigated metallographically. This investigation showed pitting depths at the Ni-base claddings similar to the ones after the first stage of the project. Thus, the coating thickness reduction has been mostly due to general corrosion. The stainless steel material in the test panel, 310, had similar corrosion rate as in the first phase.

Among the Ni-bases Alloy 650 still showed the lowest corrosion resistance in the Händelö P14 furnace. After the first phase of the project it was difficult to rank the corrosion resistance of the other four Ni-bases. After another year in service Alloy 59 showed significantly deeper pitting depths than the other ones. Alloy 22 showed larger coating thickness reductions than Alloy 625 and Alloy 625mod by the gauges. The behaviour of the last two materials almost identical, alloy 625mod showed marginally better corrosion resistance.

Uppsala Power Plant

The trial panels in Uppsala power plant showed a rather slight corrosion, typically 0,2-0,3 mm, after the service exposure in phase 2, see Table 0.3. In the first phase the service exposure was just a few hundreds hours whereas it was 3500 h in the second phase. It is difficult to rank all the test materials but Alloy 650 corroded slightly more than the others. Most materials showed rather small differences in result comparing the back side wall and right hand side wall except for Alloy 625mod that showed the highest corrosion rate of all at the right hand side wall. One possible explanation is that a higher amount of under -stoichiometrical combustion may have taken part at the back side wall compared the right hand side wall. Alloy 625mod is more sensitive to corrosion in an understoichiometrical atmosphere than in an oxidizing one.

The stainless steel 310, and probably also similar steel qualities, behave very well and is at the same time also the cheapest material. Therefore 310 can be recommended in boilers where the corrosive atmosphere is moderate.

Påsvetsmaterial	Genomsnittlig minskning i skikttjocklek (mm)			
	Höger sidovägg plan 60	Bakvägg plan 70		
Alloy 625	0,17	0,13		
Alloy 625mod	0,05	0,33		
Alloy 59	0,15	0,10		
Alloy 650	0,33	0,30		
Alloy 22	0,27	0,18		
310	0,20	0,13		

Table 0.3 In field measured decrease in coating thickness after service exposure for the test panels in Uppsala power plant

Fortum Högdalen P6

The Alloy 625 cladding in Högdalen P6 has been in operation up to 20600 hours. No coating thickness measures have been conducted. A visual inspection, however, indicate small corrosion attacks.

Investigation of corrosion products on the test material after service exposure

Table 0.4 shows a matrix for the investigations where SEM = Scanning Electron Microscope; XRD = X-ray diffraction and LOM = Light Optical Microscope. In SEM chemical analyses were performed by EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) and WDS (Wavelength dispersive X-ray spectroscopy) particularly in cases when the EDS results can be difficult to interpret.

Plant	Test	Water wall	Tube	Sample	Material	Analysis	Attach
	material	position	position				ment
Uppsala	2 test	Rear wall,		Tube	A-F	SEM	4
Power	panels	Right hand		sample			
plant	with 6	side		_			
-	clad	Rear wall		Deposit	B,C	SEM,	6
	materials			1	ŕ	XRD	
		Right hand		Deposit	E,F	SEM,	6
		side		_		XRD	
Fortum	One	Front-right,		Disc	В	SEM	5
Högdale	cladded	Front-left					
n	material	Back pass		Disc	В	SEM	
P6		-					
E.ON	1 test	Front wall	Up +	Tube	A-F	SEM	3
Händelö	panels		down	Sample		LOM	2
P14	with 6		side of			Lom	-
	clad		test				
	materials		panel				

Table 0.4 Programme for the corrosion investigation

Results of corrosion analyses

Händelö P14

Mo is present in the corrosion front in Händelö P14. This was quite of a surprising observation in the first phase of the project but can be confirmed by the present analyses. In fact, the presence of Mo now is even stronger that at phase I.

In SEM/EDS analyses of the up side and the down side of the test panel it was observed that the amount of many elements varied significantly, for example, Pb and Cu. The variation of Pb and Cu can be explained by the fact that these elements occurs only at occasional points in the samples. Therefore, Pb and Cu can be present in all over the samples although it cannot be seen by the SEM/EDS everywhere.

Because of the huge variation in composition between the upside and the downside of the test panel is not possible to determine if there is any difference between the compositions of the deposits that is due to the material under the deposit. However the amount of deposits on the 310 material is small compared to the other materials in the study.

Alloy 650 was more even corroded than after the first phase at which extensive pitting was dominant. However, the general corrosion was extensive instead. In the samples for chemical analyses pitting up to 1 mm was observed in Alloy 59, Alloy 22, Alloy 625 and Alloy 625mod. I.e. the same pit depths as after the first phase. It was also found that the seriousness of the pitting attack is more depending of the cladding surface condition than the position along the tube in the test panel.

The dominant corrosion process is due to fluid salt smelts with low melting points. The Cl content is sometimes high but in most cases below 10 %. However both K and Zn appear; a mix of KCl/ZnCl₂ melts already at 230°C.

Another mechanism that may occur is fluxing by nickel sulphides. The S/Cl ratio is well above 4 in some areas which makes corrosion by nickel sulphides possible. However the melting point for such sulphides is 635°C. Since the water wall water temperature is 350°C melting nickel sulphides should only be possible in case of extensive and thick deposits on the walls that would increase the temperature significantly close to the water walls.

Högdalenverket P6

Si and O were found in all analysed samples. It is probably due to blast sand, SiO₂. Cu, Zn, Pb and Hg were also found. These elements could also be found in the fuel. High amounts of Al could be established. The chlorine and the sodium are probably appearing in the forms of KCl and/or NaCl and CaSO₄, respectively.

The attack of aggressive salt smelt has probably been limited compared to Händelöverket P14.

The claddings have been in operation up to over 20 000 hours without significant corrosion. Thus, Alloy 625 performs very well in this waste fuelled boiler. One reason could be that the refractory covers up to a relatively high level in the furnace. At the level where the cladding starts there are therefore low risks for reducing conditions. Another reason is that the sulphur content is relatively high and suppresses the risks for chlorine corrosion and salt smelts quite well.

Uppsala Power Plant

The analyses showed significant appearance of Fe and Ni in the corrosion products together with small amounts of K and S. Cl was only observed in one case. Fe and Ni are predominantly occurring as oxides.

It can be noted that Alloy 625mod, according to the coating thickness measurements, corroded more at the back wall than at the right hand side wall, also had significantly more corrosion products at the deposits close to the metal/deposit interface. This indicates that the relatively small differences in coating thickness measurements between different materials and position of the test panels at Uppsala power plant is due to differences in the corrosion rate rather than measure discrepancies.

The deposit samples that were scraped away consisted mostly of gypsum which can be associated with the decreasing corrosion problems the last year of service exposure for the test panel. The decreasing corrosion attack is likely due to the installation of new burners that have reduced the reducing atmosphere at the combustion to very low levels. In addition the fuel nowadays almost entirely consists of peat. At the time of the first phase of the project the fuel consisted of 35 % wooden chips in addition to the peat.

Conclusions

- There are some new methods for water wall corrosion protection found in the literature. For example, Ni-base flame spraying with significant Mo and B additions, powder mixes of both metals and ceramics cermets and a composite with a Ni-base that bonds to the substrate and a ceramic on top of the Ni-base. These two coating layers form a dens intermediate layer by diffusion in service which promotes spalling of the coating.
- The follow-up of the experience survey indicates that severe water wall corrosion can form quite suddenly at unprotected water walls. It can also be difficult to know in advance which parts of the water wall that corrodes most severely.
- Evaluation of different coating thickness gauges shows that the results will be non-conservative when pitting occurs. Two different gauges were tested: Elcometer 456 and eXacto minitest. They showed similar results. Also a regular thickness gauge was tested. It worked quite well in absence of pitting but the nominal wall thickness of the substrate must be subtracted from the results resulting in more precise results (the current tube wall thickness may deviate from the nominal one).
- Metallographic investigations of the test panel from Händelö P14 shows that the pitting depth has not increased since the first phase. They are still up to 1 mm. However, the coating thickness decreased significantly during the second year in service. For Alloy 650 and 310 the remaining wall thickness was less than 1 mm.
- The SEM/EDX/WDS analyses show that there are both alkalis and a smaller amount of chlorides together with zinc and lead in the Händelö boiler. Thus, there are conditions for salt smelt corrosion. Locally, there were also large amounts of sulphur and nickel in the corrosion products.
- In the test panels from Uppsala power plant the corrosion rate was low but still significant up to 0.33 mm within 4000 hours service time. No significant salt smelt corrosion was observed.
- In Högdalen, boiler 6 a certain amount of alkali chloride was observed but there were limited corrosion attacks. This is likely due to sufficiently high sulphur content and oxidising combustion conditions at the cladded part of the water walls.

Innehållsförteckning

1	INLED	NING	1
	1.1 BAKG 1.2 BESK 1.3 FORS	GRUND (RIVNING AV FORSKNINGSOMRÅDET GKNINGSUPPGIFTEN OCH DESS ROLL INOM FORSKNINGSOMRÅDET	2
2			2 2
-	0110/		
	2.1 AVAN 2.2 KERA 2.3 KERA 2.4 TILL KRAFTIGT K 2.5 KOST 2.6 KONS <i>2.6.1</i> <i>2.6.2</i>	NCERAD SKYDDSBELAGGNING AV ELDSTADSTUBER MMETALLISKA MATERIAL VID TERMISK SPRUTNING MISKA MATERIAL VID TERMISK SPRUTNING ÄMPNING AV HÖGTEMPERATURKORROSIONSRESISTENTA MATERIAL OCH BELÄGGNINGAR ORROSIVA MILJÖER I AVFALLSPANNOR INADER FÖR HÖGTEMPERATURKORROSION I AVFALLSFÖRBRÄNNINGSANLÄGGNINGAR STRUKTIONSFÖRBÄTTRINGAR SOM SYFTAR TILL ATT MINSKA ELDSTADSKORROSIONEN <i>Seghers prisma</i>	3 7 VID 8 .10 .10 .10
	2.6.3	Injicering av kemikalier in i eldstaden	, 12
	2.6.4	Förbättrad rengöring	.12
3	UPPD/	ATERING AV ERFARENHETSINVENTERING	13
	311	F ON Värme Sverige AB-Händelöverket	13
	3.1.2	Linnsala KVV	.13
	3.1.3	Fortum Värme AB. Höndalenverket P6	13
	3.1.4	Tekniska Verken i Linköning.	.13
	3.1.5	Söderenerai. Taelstaverket	.13
	3.1.6	Öresundskraft. Västhamnsverket	.14
	3.1.7	Renova	.14
	3.1.8	Vattenfall, Uppsala KVV	.18
	3.1.9	Sysav Panna 3	.18
	3.1.9	.1 Sidoväggar	. 18
	3.1.9	.2 Frontvägg	. 18
	3.1.10	Umeå Energi, Dåvaverket	.18
4	EXPER	RIMENTELLT	21
	4.1 Förs	SÖKSPANNOR	.21
	4.2 Förs	SÖKSMATERIAL	.21
	4.3 Skik	TTJOCKLEKSMÄTNING	22
	4.3.1	Händelöverket	,22
	4.3.2	Uppsala kraftvärmeverk	,23
	4.4 Utv	RDERING AV SKIKTTJOCKLEKSMÄTARE	23
	4.4.1	Elcometer 456	.23
	4.4.2	Elektrophysik Minitest eXacto	.24
	4.4.3	Sonatest Sonagage II	.25
	4.4.4	Mätutförande	.26
	4.5 UND	ERSOKNING AV KORROSIONSANGREPP HOS DRIFTEXPONERAT PROVMATERIAL	29
	4.5.1	Uversiktiig uttorandebeskrivning	.29
	4.5.2	EUS OCH WUS	.30
	4.5.3	ULIUI alluedeskrivining	, <i>31</i>
	4.5.3	.2 SEM/EDS	. 31
5	DECIII	TATPEDOVISNING	22
9	VE301		22

	5.1 Skikt	TJOCKLEKSMÄTNING	32
	5.1.1	Händelöverket samt utvärdering av olika typer av mätapparater	32
	5.1.2	Uppsala kraftvärmeverk	34
	5.2 Meta	LLOGRAFI I SAMBAND MED SKIKTTJOCKLEKSMÄTNING	37
	5.3 RESU	LTAT AV KORROSIONSANALYSER	41
	5.3.1	Händelöverket; tubprover (ljusoptiskt mikroskop)	41
	<i>5.3.2</i>	Händelöverket; tubprover (SEM/EDS)	
	5.3.3	Uppsala KVV; tubprover (ESM/EDS)	43
	5.3.4	Uppsala KVV; avlagringsprover (SEM/EDS och XRD)	
	5.3.5	Högdalen; rondellprover (SEM/EDS)	47
6	RESUL	TATANALYS	
•			
	6.1 SKIKT	TJOCKLEKSMÄTARE	
	6.2 SKIKT		
	6.2.1	Uppsala KVV	
	6.2.2	Handeloverket P14	
	6.3 KORR	OSIONSANALYS	
	6.3.1	Handeloverket	
	6.3.2	Hogdalenverket P6	
	6.3.3	Uppsala KVV; avlagringar	
	6.3.4	Uppsala KVV; provmaterial	
	6.4 RANG	ORDNING AV PASVETSMATERIALEN	54
7	SLUTS	ATSER	56
0	DEVON		57
O	RENUP		
9	FÖRSL	AG TILL FORTSATT FORSKNINGSARBETE	58
10		ATURREFERENSER	59

Bilagor

- A. DRIFT- OCH BRÄNSLEDATA FRÅN FÖRSÖKSANLÄGGNINGARNA
- B. ANALYSERADE PROVER FRÅN HÄNDELÖ (LJUSMIKROSKOP)
- C. ANALYSERADE PROVER FRÅN HÄNDELÖ (SEM-EDS/WDS)
- D. ANALYSERADE PROVER FRÅN UPPSALA KVV (SEM/EDS)
- E. ANALYSERADE PROVER FRÅN HÖGDALEN (SEM/EDS)
- F. ANALYS AV AVLAGRINGAR FRÅN UPPSALA

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Problemen med eldstadskorrosion har accelererat under senare år. Det finns flera orsaker till detta. Ursprungligen användes olegerade stål framgångsrikt i eldstäderna till kraftvärmeverk beroende på att det magnetitskikt som bildas på eldstadstuberna då de tas i drift skyddade mot korrosionsangrepp. Det berodde i sin tur på att de fossila bränslen som användes (olja, kol, gas) inte var tillräckligt aggressiva för att bryta ned magnetitskiktet. Dessutom fanns det inga restriktioner för utsläpp och för förbränningen i sig som kunde bidra till att korrosion skulle uppstå.

Under de senaste 25 åren har användningen av de fossila bränslena minskats allt mer, inte minst av miljöskäl. Som ersättning används nu ett antal olika typer biobränslen. De är i regel mer eller mindre korrosiva och många gånger angrips magnetitskiktet på eldstadstuberna. Korrosionen underblåses också många gånger av att restriktioner på NOx -utsläpp medför reducerande förbränning intill eldstadens väggar. I vissa fall är det den understökiometriska förbränningen som är den huvudsakliga orsaken till att korrosion uppstår.

En annan typ av anläggningar som har problem med eldstadskorrosion är avfallsförbränningsanläggningarna. Det har de egentligen haft länge men problemen har ökat i och med att många sådana anläggningar har byggts på senare år och att driftdata också har skruvats upp.

Trots att avfallsförbränningen oftast är mycket korrosiv byggdes många eldstäder på traditionellt vis, dvs. av olegerat stål med hopp om ett skyddande magnetitskikt. Man kom dock ganska snabbt underfund med att tuberna behövde skyddas mot korrosion på annat vis. Detsamma gäller även sodapannorna där olegerade stål inte heller står emot korrosionsangreppen.

Kompoundtuben började användas i början av 1970-talet. Den har ett yttre skikt av höglegerat material och en kärna av kolstål för värmeledningens och prisets skull. Höglegerade material är dessutom inte är godkända för att ensamma användas i eldstadstuber, pga. dess relativt låga värmeledningsförmåga och risken för spänningskorrosionssprickning. Påsvetsning av höglegerat material på eldstadstuber etablerades på 1980-talet. Termisk sprutning och murning är andra metoder att skydda tubytan.

Det har visat sig att skyddsmetoderna inte alltid ger ett effektivt korrosionsskydd. Det kan t.ex. bero på felaktigt materialval, felaktigt utförande eller att metoden i sig inte kan ge ett lämpligt skydd mot den typ av korrosion eller erosion som råder. Det finns därför ett stort behov av att få bättre kunskap om vilken skyddsmetod som är lämpligast att välja, inte minst totalekonomiskt, för en given situation.

I en första etapp av föreliggande projekt gjordes en litteraturstudie rörande skyddsmetoder mot eldstadskorrosion [1]. Fördelar, nackdelar och möjligheter med murning, kompoundmaterial, termisk sprutning, hybridbeläggningar samt påsvetsning granskades. En erfarenhetsinventering av problem med och skydd mot eldstadskorrosion i svenska anläggningar genomfördes. I en experimentell del av projektet provades sex olika påsvetsmaterial i eldstadsmiljö. Fem pannor som representerade olika typer av drift- och bränsledata ingick i studien. Provmaterialen, som bestod av några konventionella, några alternativa och några nyutvecklade påsvetsmaterial sattes in i form av provpaneler på kritiska positioner i de pannor som ingick i försöken under en driftsäsong. Det gav många intressanta resultat. Frågan var dock om slutgiltiga slutsatser kunde dras efter bara ett års drift.

I syfte att få svar på den frågan har en andra etapp av projektet genomförts. Där har testmaterialen i tre av försökspannorna varit i drift i ytterligare ett år. Dessutom har ny litteratur och nya erfarenheter bevakats.

1.2 Beskrivning av forskningsområdet

I föreliggande projekt, framför allt i projektets första etapp, har erfarenheten av de olika skyddsmetoderna mot eldstadskorrosion samt utvecklingen av nya, studerats i en litteraturstudie och i en erfarenhetsinventering. I den andra etappen följs litteraturstudien och erfarenhetsinventeringen upp.

1.3 Forskningsuppgiften och dess roll inom forskningsområdet

Projektets tyngdpunkt ligger på att studera ett antal olika utvalda påsvetsmaterial som sätts in under en driftsäsong i olika eldstäder med uppenbara korrosionsproblem. Korrosionsanalyser utförs på driftpåkända försöksmaterial och kopplas till de drift-, bränsle- och förbränningsparametrar som har varit aktuella. Ett liknande helhetsgrepp har veterligen aldrig tidigare genomförts. Tidigare studier av påsvetsning har t.ex. begränsats till endast en panna. I och med att en andra etapp av projektet genomförs ökar projektets tyngd ännu mer i och med att exponeringstiden för provmaterialen fördubblas.

1.4 Mål och målgrupp

Målet med föreliggande studie är att öka kunskapen om skyddsmetoder mot eldstadskorrosion och ta fram lämpliga rekommendationer för hur panntuber ska skyddas i eldstaden. Påsvetsning studeras särskilt, där förståelse för att kunna göra rätt materialval är ett mål. Målgruppen är alla anläggningsägare med pannor där bio- och avfallsbränslen eldas.

2 Uppdatering av litteraturstudie

Det har gått några år sedan litteraturstudien gjordes i etapp 1. Det har publicerats en del intressant litteratur sedan den första etappens litteraturstudie avslutades i början av 2007. Det gäller främst vidareutvecklade former av termisk sprutning och erfarenhet av nyutvecklade legeringar och användning av cermet (kerammetall) vid termisk sprutning. Avsnitten nedan redogör för artiklar som behandlar detta.

2.1 Avancerad skyddsbeläggning av eldstadstuber

Den så kallade avancerade skyddsbeläggningen består av ordinär flamsprutning med en pulverblandning motsvarande en korrosionsresistent beläggning. Man sprutar dock på ett relativt tjockt skikt, 1,2 - 1,5 mm (vid konventionell termisk sprutning blir skiktet typiskt i storleksordningen 0,15 – 0,5 mm). Sedan värmebehandlas det sprutade skiktet med induktionsvärme i syfte att sintra det sprutade skiktet [2]. En förfabricerad panel flamsprutas och värmebehandlas med ett aggregat med induktionsspolar som sakta förs längs panelen (1,5 mm/s), se Figur 1. En fördel med denna värmebehandling är att panelen slår sig relativt lite. Sammansättningen hos den pulverblandning som skyddsbeläggningen tillverkades av ges i Tabell 1. Hårdheten hos skyddsskiktet efter sintring var lika med HV 810. Substratet bestod av SA 192, ett ordinärt kolmanganstål.





Figure 1. Sintering of flame sprayed water-wall sections by induction heat that runs along the wall section [2].

Tabell 1. Sammansättning av pulverblandningar för termisk sprutning [2]

Table 1. Composition of powder mixes for thermal spraying [2]					
	Kemisk sammansättning wt. %				
Pulver	Ni	Cr	Si	В	Мо
Α	Bal.	15	4,3	3,1	2,5

aitian of neurolay mixed for the model and wine [0]

Panelen sattes sedan in i eldstaden i en avfallspanna, 20 meter ovanför botten. Provpanelen hade en längd på sex meter och bestod av 11 tuber. Ovan för dessa tuber installerades nya svarta tuber som referensmaterial, se Figur 2.



Figur 2. Illustration av provpanelens (tub 1-11) och referensmaterialets (tub 21-31) placering på försökspannans frontvägg [2]

Figure 2. Illustration of the locations of the trial wall section (tube 1 -11) and the reference material (21-31) [2]

Driftförsöken pågick i tre år. Tubernas tjocklek mättes varje halvår. Medan kolstålstuberna korroderade ca 1,5 mm per år var de belagda tuberna opåverkade. Ingen minskning i godstjocklek kunde påvisas. Figur 3 visar några av de belagda tuberna som togs ut efter 2 års drift. Kemisk analys av ytan visar på förekomst av Pb, Cl, Na, K, Al, B men små förekomster av Ni, vilket visar att korrosionen har varit mycket liten. Figur 4 visar mikrostrukturen efter drift.





Figur 3. Försökstuber efter 2 års driftförsök [2] Figure 3. Trial water wall tubes after 2 years in service [2]

Figur 4. Mikrostruktur efter driftförsök [2]

Figure 4. Microstructure after trials in service [2]

Normalt sett är eldstaden murad vid den position där provpanelen sattes in. Provpanelen utgjorde 50 m² utav totalt 230 m² murad yta. Det noterades att denna ändring i murad yta medförde att drifttemperaturen sjönk i pannan utan att effekten minskade. I eldstaden sjönk temperaturen 70°C (från 990 till 920°C) medan drifttemperaturen i överhettarnas slutsteg sjönk 80°C (från 600 till 520°C). Det innebär att pannans livslängd kan förväntas öka väsentligt.

2.2 Kerammetalliska material vid termisk sprutning

Termisk sprutning med inblandning av keramer i olika grad har framgångsrikt provats [3]. T.ex. TiO2-Al2O3/625 cermet, som hade sprutats med HVOF (High Velocity Oxygen Fuel), visade ingen signifikant avverkning efter 2 år i drift (13 800 h). Figur 5 visar ett metallografiskt tvärsnitt av cermeten efter denna exponering. Även ZrO2/625 dual lager system sprutat med plasma jet metoden visade liknande goda egenskaper. Användning av cermet vid sprutning ger även bättre bindningsförmåga till substratet än konventionella pulverblandningar, se Figur 6.

Termiskt sprutade skikt kan angripas på olika sätt, exempelvis att:

a) tjockleken minskar å grund av korrosion,

b)defekter i det sprutade skiktet ökar,

c) beläggning av korrosionsprodukter och oxidation bildas på substratets yta,

d)beläggningen växer till och ger ökad temperatur och termisk spänning

e) det sprutade skiktet sväller samtidigt som bindningen till substratet minskar

f) sprickor bildas även i det sprutade skiktet

g)det sprutade skiktet till slut lossnar helt från substratet



Figur 5. TiO2-Al2O3/625 (50 %/50 %) sprutat skikt på en överhettare efter två års drift [3]

Figure 5. TiO2-Al2O3/625 (50 %/50 %) sprayed coating at a super heater after two years service [3]



- Figur 6. Diagrammet ovan visar bindstyrkan mellan substrat och två olika sprutade skikt som funktion av exponeringstid. Bilden under visar ett snitt av bindningen mellan beläggning och substrat efter 3 års drift. Det har bildats ett skikt av korrosionsprodukter vid gränsområdet och längs korta partier har även en del av bindningen lossnat. [3]
 - Figure 6. The diagram above shows the binding force between the substrate and two different sprayed coatings vs. service exposure time. The picture below shows a section of the bonding between the coating and the substrate after 3 years in service. A layer of corrosion products has been formed at the interface and at some shorter distances the bonding is detached. [3]

2.3 Keramiska material vid termisk sprutning

I referens [4] görs laboratorieexperiment där termisk sprutning utförs med en sammansättning motsvarande Alloy 690. På de sprutade provbitarna målas ett syntetiskt salt av ungefär lika stora beståndsdelar vardera av NaCl, KCl, Na₂SO₄ och K₂SO₄. Därefter utförs försök i ugn vid 430°C i en korrosiv miljö (luft, vatten, saltsyra och sulfat). Efter 470 timmar har beläggningen delvis skiktats av och efter 1100 timmar har dessutom korrosion trängt djupt ner via partikelgränserna. Man konstaterar att detta sprutade skiktet inte fungerar som korrosionsskydd.

Man beslutar sig för att prova olika kombinationer av skikt: nickelbas + hårdmetall och nickelbas + keram. Inget fungerar. Till sist provas en nickelbas + ett keramiskt material där det keramiska materialet har den egenskapen att det genom diffusion och termiska lösningsprocesser med nickelbasskiktet bildar ett tätt mellanliggande skikt i drift, se Figur 7. Poängen med det mellanliggande skiktet är att det då blir självreparerande då det uppstår sprickor i det keramiska skiktet. Inledande försök har varit framgångsrika. Det framgår dock inte vad det keramiska skiktet består av. Driftemperaturen (540°C) som anges i figuren indikerar att bildandet av det mellanliggande skiktet skulle kunna fungera för överhettare med kanske inte alltid för eldstadsväggar eftersom temperaturen oftast är betydligt lägre än 540°C och diffusionsprocesser i regel har ett påtagligt temperaturberoende.



Figur 7. Komposit av termiskt sprutade skikt a) efter sprutning b) i drift förenas nickel- och det keramiska skiktet genom diffusion (500 h 540°C) c) visar det bildade täta mellanliggande skiktet i högre förstoring [4]

Figure 7. Composite of thermal sprayed coatings with a) after spraying b) the nickel and the ceramic coating will bond to each other by diffusion in service (500 h 540°C) c) shows the dense thin intermediate in larger magnification [4]

2.4 Tillämpning av högtemperaturkorrosionsresistenta material och beläggningar vid kraftigt korrosiva miljöer i avfallspannor

I ref.[3] finns bland annat en sammanställning från litteraturen av livslängd hos olika typer av påsvetsning samt termisk sprutning med avseende på korrosion i avfallsförbränningspannor, se Tabell 2. Från tabellen ser att påsvetsning generellt sett ger flera års längre livslängd än termiskt sprutning. Livslängden varierar dock även mycket inom respektive metod för korrosionsskydd.

		Tillämpningar, förhållanden, C			
Typ av beläggning	Kemisk sammansättning, material	Komp- onenter	Metall- temp.	Gastemp.	Livslängd, år
Påsvets					
MIG	21Cr-9Mo-3.5Nb-Al,Ti-Ni base (Alloy 625)	ES, ÖH	270-330	700-1000	>10
PPW	18Cr-14Mo-4W-Ni base (C-276M, 625M)	ÖΗ	470-510	510-650	(625)
MIG	23Cr-16Mo-1.6Cu-Ni base (HC-2000)	ES, ÖH	260-480	870-1730	(0.52mm/ y) (>625)
PAW	Alloy 625	ÖΗ	470-530	510-650	>1 Ref
Laser påsvetsning	625, HC-22, NiCr 309L, 686 etc	ES	(Coal f	ired black quor)	
Termisk flamsprutning	Al/80Ni20Cr	ES	230-300	700-900	>3
Sintrad flamsprutning	10Cr-Si, B-Ni base (12C)	ÖΗ	370-540		>1
Sintrad termisk plasmasprutning,	15Cr-Si, B, Fe-75Ni base	ES	230	700-800	
Termisk sprutning, HVOF					
Hybrid munstycke	18Cr-5Fe-5Nb-6Mo-Ni base (diamalloy)	ÖΗ	370-540		>0.4
DJ-1000 sprutpistol	17Cr-4Fe-3.5B-4Si-Ni base (no- fused)	ES, ÖH	230-330	700-900	
DJ- och DJ- 1000 sprutpistoler	50TiO2-50 Alloy 625 (cermet)	ÖΗ	430-460	700-900	>3
JP-5000 sprutpistol	17Cr-4Fe-3.5B-4Si-Ni base	ES	230	700-900	>3
Plasma jet, modifierad	ZrO2/Alloy 625, NiCrSIB-legering	ÖΗ	430-500	510-615	>3

Tabell 2. Livslängd av korrosionsresistenta beläggningar i avfallsförbränningspannor [3]Table 2. Life time of corrosion resistent coatings in waste-to-energy plants [3]

* ES = eldstad, $\ddot{O}H = \ddot{o}verhettare$

Vid en jämförelse mellan olika höglegerade material visade det sig att ökande summa av legeringsämnena Cr, Ni och Mo (dvs. Cr+Ni+Mo) tenderar med små undantag till att ge minskande korrosionshastighet, se Figur 8.



Figur 8. Korrosionshastighet som funktion av [Cr+Ni+Mo] koncentrationen i legeringar efter 6000 timmars exponering i fält [3]

Figure 8. Corrosion rate vs. [Cr+Ni+Mo] concentration in alloys after 6000 hours service exposure [3]

2.5 Kostnader för högtemperaturkorrosion i avfallsförbränningsanläggningar

Kostnader för korrosionsskador hos avfallsförbränningsanläggningar i USA analyserades år 2004 av forsknings- och teknologirådet för avfallsförbränning (Waste-to-Energy Research and Technology Council = WTERT) [5]. Oplanerade stopp varierade från 0 till 20 dagar om året. De årliga underhållskostnaderna per panna med avseende på korrosion var från 18 000 till 1 200 000 dollar. Kostnaden omräknat i per ton avfallsbränsle rör det sig om från 0,23 till 8,17 dollar per ton, dvs. ca 1,7 - 61 kr.

I en tysk anläggning, där korrosionen stod för en tredjedel av underhållskostnaderna, utgjorde kostnaderna för korrosion ca 5 % av anläggningens totala årliga kostnad (den totala kostnaden inkluderar utöver underhåll poster såsom kapital, personal, skatter, försäkringar och bränsle).

2.6 Konstruktionsförbättringar som syftar till att minska eldstadskorrosionen

2.6.1 Seghers prisma

Seghers prisma är en prismaformad anordning av tuber, utrustad med ett flertal luftdysor [5, 6]. Den placeras horisontellt genom centrum av eldstaden, se Figur 9. Seghers prisma passar utmärkt för optimerad sekundärlufttillförsel i avfallsförbrännings-anläggningar med hög kapacitet. Prismat kan sättas in i nya såväl som gamla anläggningar.



Figur 9. Seghers prisma a) schematiskt i eldstaden (vid pilen) [5], b) så som det ser ut i verkligheten [6].

Figure 9. Seghers prism a) schematic diagram (at the arrow) [5], b) as it appears in the combustion chamber [6].

Med ett Seghers prisma installerad reduceras beläggningarna på grund av att efterförbränningen blir mer homogen och så kallade hot spots uteblir. Det mekaniska underhållet minskar därmed och anläggningens tillgänglighet ökar. Även korrosionen minskar i eldstad och överhettare, mindre flygaska bildas på grund av lägre primärluftflöde.

Med ett Seghers prisma kan sekundärlufttillförseln optimeras. Därmed kan också redan tidigt förbränningen styras till mera homogena rökgasförhållanden, oberoende av hur mycket värme som avges från rostern.

Temperaturmätning av rökgaser i närheten av prismat reglerar inte bara den sekundära lufttillförseln, utan styr också luftfördelningen under rostern.

2.6.2 Recirkulation av rökgas

I några av de senast byggda avfallsförbränningsanläggningarna recirkuleras en del av rökgaserna genom de sekundära dysorna i eldstaden. Det ger liknande effekter som Seghers prisma (bättre blandning, ökad turbulens, färre hot spots) [5].

2.6.3 Injicering av kemikalier in i eldstaden

Kemikalier som Ca(OH)₂ eller Mg(OH)₂ injiceras i syfte att minska HCl concentrationen i rökgasen och underlätta borttagandet av beläggningar samt minska deras korrosionspotential. Till nackdelarna hör dock ökade kostnader och ökad mängd flygaska [5].

2.6.4 Förbättrad rengöring

Rengöringsmetoder där MgO tillförs direkt på utsatta ytor har provats. Poängen är att MgOtillsatsen reagerar med beläggningarna så att de lossnar och blir lättare att avlägsna. På så sätt kan rengöringen i pannan göras mer effektiv [5].
3 Uppdatering av erfarenhetsinventering

Även erfarenheterna har ökat under de senaste åren vad gäller eldstadskorrosion och korrosionsskydd av eldstaden. Uppdaterad status hos de pannor som ingick i den första etappen redovisas i de följande avsnitten.

3.1.1 E.ON Värme Sverige AB, Händelöverket

Materialavverkningen på panelväggarna i övre delen av eldstaden som ej är infodrad med eldfast material, ca 100 m² har hela tiden fortgått. Tuberna här är kompoundtuber av Sanicro 28. Materialavverkningen är mycket kraftig på frontväggen och främre delarna av sidoväggarna, men nästan obefintlig på bakväggen. Mätningar har gjorts som visar på en reducerande miljö utmed frontväggen men inte utmed bakväggen. Försök att styra om luftfördelningen för att förändra förhållandena nämnvärt har gjorts men har hittills inte varit lyckosam.

Under 2006 vändes panelväggen i fronten då stora delar av Sanicroskiktet var borta. Under revisionen 2010 planeras att infodra frontväggspanelerna och halva sidoväggarna med kiselkarbid. Samtidigt byts murverk av lågcementmassa (vanligt murverk) i nedre delen av eldstaden ut mot kiselkarbid, för att få oförändrad värmebalans i eldstaden.

3.1.2 Uppsala KVV

På Uppsala KVV har man bytt ut brännarna till nya. När man eldar rätt med dessa, dvs. efter att ha trimmat in luften har korrosionen i eldstaden minskat rejält. Den kraftiga korrosion som observerades tidigare berodde främst på reducerande förhållanden intill eldstadens väggar och det har man alltså kommit till rätta med. Dessutom används inte längre de nedersta väggsotblåsarna. De gjorde mer skada än nytta.

3.1.3 Fortum Värme AB, Högdalenverket P6

I de mest utsatta delarna av tomdraget installerades sommaren 2007 påsvetsade tuber av Alloy 625 (utförare WSI). Den rådande skademekanismen i tomdraget är övervägande erosion. Påsvetsningen i eldstaden har fungerat bra de senaste åren.

3.1.4 Tekniska Verken i Linköping

Tekniska verken hade under den senare halvan av 90-talet allvarliga problem med eldstadkorrosion. Reducerande förbränning kunde konstateras bidra till det snabba korrosionsförloppet. Flera försök med termisk sprutning gjordes men det fungerade aldrig längre än en driftsäsong. Kompoundtuber av Sanicro 63 sattes in 2003. Vid den senaste kontrollen (2009) observerades inga mätbara förändringar i tjocklek. Korrosionsskyddet kan därför konstateras vara mycket framgångsrikt.

3.1.5 Söderenergi, Igelstaverket

Termisk sprutning av eldstaden i panna 1 påbörjades 2002 med sidoväggar, 2003 sprutades framvägg och 2004 bakvägg. Därefter har reparationer skett, där ca 125 kvm sprutas om, varje år. Det utgör ca hälften av eldstaden.

3.1.6 Öresundskraft, Västhamnsverket

Termisk sprutning av fastbränslepannans eldstad utfördes första gången 2001 och har utökats till större områden genom åren. Varje år inspekteras de termiskt sprutade (metalliserade) skikten och mindre reparationer är vanligt. Sommaren 2009 krävdes dock ny sprutning i betydande delar av eldstaden. Följande handelsnamn på de pulverblandningar som används till metalliseringen var ursprungligen: CA-ARC FM72-S503, därefter CA-ARC 4SCT-S503 och slutligen Excalibur 2000 UTEx 5306.

3.1.7 Renova

I mars 2007 uppstod en tubläcka på utsidan av taxdelen i panna 5. Läckan var lokaliserad intill ett slagstift, för sotning av överhettare 2, på höger sidovägg.

Det visade sig att styrningarna från början hade varit svetsade direkt mot tryckbärande tub men efter ett antal läckor så konstruerade man om infästningen till att endast vara svetsad i mellanliggande fena. Den nuvarande läckan var troligen ett resultat av den tidigare svetsningen i tuben. Det kan med tanke på detta finnas risk att liknade läckage uppstår intill någon annan styrning för slagsstift på pannorna 4 eller 5.

Pannan nedeldades, nedtappades och svetsarna kunde påbörja sitt arbete. En svets-lagning av befintlig tub utfördes.

Vid visuell inspektion av en reparerade tuben några timmar senare konstaterades en ny läcka precis under den utförda reparationen, se Figur 10. Den tryckupptagning som påbörjats fick avbrytas och istället pannan fick tappas ner på nytt.



Figur 10. Ny läcka under lagad väggtub efter påbörjad tryckupptagning

Figure 10. A new leak beneath a repaired wall tube after pressurise

Vid rengöring från påslag på väggarna visade det sig att uppskattningsvis 10-15 m² infodring hade släppt, främst från höger sidovägg. Skadade ytor blästrades. Innan infodringen återställdes utfördes stickprovsmässig tjockleksmätning på tuberna i de blästrade områdena.

Den övervägande delen av de blästrade ytorna var i bra skick med en godstjocklek på mellan 3,9 - 4,9 mm. Det fanns dock några fläckar som var betydligt sämre, med tjocklekar ner mot 3,0 mm. Detta var främst runt undanbockningarna vid rökgasrecirkulationen.

Dessutom detekterades ett stråk med frätgropar ungefär mitt i den skadade ytan på höger sidovägg, se Figur 11. Dessa ytor är normalt skyddade med infodring och åtgärder planeras till nästa revision.



Figur 11. Yta med skadad murning där ett stråk av frätgropar påträffades

Figure 11. Surface with damaged refractory in which a string of pitting has been found

Materialstatus på pannans sidoväggar år 2006 ges i Figurerna 12 och 13. Stegvis har en allt större del av väggarna i den övre delen av eldstaden ersatts av kompoundtuber. Den högra sidoväggen fick kritiska korrosionsskador tidigare än den vänstra men idag är ungefär lika stor ytor utbytta på båda väggarna.



Figur 12. Materialstatus höger sidovägg 2006

Figure 12. Materials status at right hand side wall



Figur 13. Materialstatus vänster sidovägg 2006

Figure 13. Materials status left hand side wall 2006

3.1.8 Vattenfall, Uppsala KVV

Hösten 2007 uppstod en läcka i provpanelen på sidovägg. Läckan svetslagades. I februari 2008 uppstod två läckor till (ungefär samtidigt) i samma provpanel. Provpanelerna togs ut i sin helhet sommaren 2008. Den troliga anledningen till uppkomsten av läckorna är förekomst av genomgående bindfel. Sådana påträffades i de referenspåsvetsningar som undersöktes i projektets första etapp. I drift medför genomgående bindfel stor katod och liten anod och snabb korrosion av det svarta stålet. Några andra observationer som skulle kunna förklara läckorna har inte kunnat göras.

3.1.9 Sysav Panna 3

3.1.9.1 Sidoväggar

Ett antal kiselkarbidplattor byttes (i höjd med tändvalv) och murningen runt instegsluckorna kompletterades 2007, se Figur 14. Under de senaste åren har kiselkarbidplattorna ersatts med murning allt eftersom de har förstörts i drift.



Figur 14. Murning i eldstaden med både plattor och massa

Figure 14. Refractory in the furnace consisting of both plates and sludge.

3.1.9.2 Frontvägg

Där plattorna vattenblästrats bort, utfördes stickprovsvis tjockleksmätning av tuberna. På dessa (synliga) tuber, var förändringen mindre än 0,3-0,6 mm.

3.1.10 Umeå Energi, Dåvaverket

I rapporten från projektets etapp 1 finns inga noteringar om någon påtaglig eldstadskorrosion i Dåvaverket. Dessa uppgifter daterar sig fram t o m 2005. Vid undersökningar 2006 uppdagades dock allvarliga angrepp då frontväggen undersöktes. En eddyMax databaserad provningsutrustning med RF-sökare (Radio Frekvens) användes för skanning av frontväggen: 30 st. tuber provades ca 23 meter. Två tuber kunde inte provas pga. en port. Figur 15 visar resultaten där röda områden indikerar kritiska nivåer av återstående godstjocklek.



Figur 15. Resultat av mätning med virvelström, eddyMax, på frontvägg, Dåvaverket 2006

Figure 15. Results of scanning with eddy current on front wall, Dåva plant 2006

Ett läckage uppstod mitt på frontväggen 2007 och orsakade även en sekundärskada på intilliggande tub. Båda tuberna ersattes med nya med en längd på ca 400 mm. De nya tuberna var av materialet P235GH. Figur 16 visar att läckan uppstod strax ovanför frontväggens murkant. Figur 17 visar att kraftig korrosion har föregått läckaget.



Figur 16. Tubläckan var vid det upplysta området strax ovanför murkanten

Figure 16. The tube leak took place at the lightened area just above the concrete and naked water wall interface.



Figur 17. Kraftigt korroderade tuber vid läckaget

Figure 17. Heavily corroded tubes at the leakage

Stickprovsvis tjockleksmätning utfördes på åtkomliga tuber på frontvägg från en gunga och det visade sig att de lägsta värdena fanns i mitten av pannan och nära den gjutna kanten, just där läckaget fanns. Mot respektive sidovägg minskade korrosionen liksom uppåt mot taket. Korrosionen var störst på sidan av tuben och minskade sedan upp mot kronan.

För att uppnå en minsta godstjocklek på 4,0 mm byttes ca 70 tuber med en längd på ca 2,5 meter med placering från gjutna kanten och uppåt.

Skadorna uppstod i ett område som tidigare inte utsatts för korrosion i någon nämnvärd grad. Orsaken till detta kan eventuellt vara att rökgasrecirkulationsfläkten inte gått senaste året medförande en förändrad förbränningsbild i pannan.

4 Experimentellt

4.1 Försökspannor

Data för de pannor som har ingått i försöksstudien finns sammanställda i Tabell 3. De representerar olika driftdata, bränslen och material i eldstaden. Närmare information om panndata, bränsleanalyser, förhållanden i panna m.m. finns i formulären som varje anläggningsägare har fyllt i. De återges Bilaga A. På det hela taget var bränslet i etapp 2 likartat med det i etapp 1 för respektive panna. Största skillnaden är att Uppsala KVV mest eldade med torv under etapp 2 (perioden 2007/2008) plus en liten fraktion kontaminerat avfall (etapp 1: torv, flis, kol, olja).

Tabell 3.	Drift- och	bränsledata	på försö	ökspannorna
-----------	------------	-------------	----------	-------------

	Händelöverket	Högdalenverket	Uppsala KVV
Pannamn	Panna 14	Panna 6	00NA00B001
Bränsle	55% industriavfall,	Industriavfall/	Torv, kontaminerat avfall
	45% hushållsavfall	PTP/"RB2"	
Tillsatser som	NH ₃	NH ₃	Dolomit samt NH ₃ vid hög
påverkar			temperatur och urea vid låg
eldstaden			temperatur
Effekt	75 MW	91 MW	250MW värme 120 MW el
Eldstadstyp	CFB	CFB	Pulver
Tubmaterial	San 28	15Mo3/	13 CrMo 4 4
		Alloy 625	
Panntyp	Naturl. Cirk.	Naturl. Cirk.	Genomströmning
			(Benson)
Tryck	65bar	60bar	204bar
Vattentemp	470	480	535

Table 3. Service and fuel data for the trial boilers

4.2 Försöksmaterial

För fältförsöken togs provpaneler fram som svetsades med fem austenitiska nickelbaslegeringar och ett austenitisk 310 rostfritt stål. Nickelbaslegeringar med olika sammansättningar valdes för att undersöka inverkan av legeringsnivå och legeringsämnen på korrosionen. Alloy 625 är den vanligaste legeringen för påsvetsning och har sammansättningen 22 % Cr, 8.7 % Mo och 3.7 % Nb. Dessutom inkluderades två W-legerade material: ett modifierat Alloy 625 där Nb ersatts med 3 % W och Alloy 22 som också har 3 % W och dessutom en förhöjd Mo- halt på 14 %. Alloy 59 innehåller varken Nb eller W, dock en förhöjd halt av Mo (14 %) medan Alloy 650 är en billigare legering tack vare den högre Fe-halten (ca 14 %).

Provpaneler tillverkades i verkstad av Uddcomb Engineering med vertikalt fallande (PG) gasmetall-bågsvetsning (GMAW; även MAG). Tråddiametern och värmetillförseln var 1,2 mm respektive 0,45 kJ/mm. Överlappningen var 40-50 %. Som skyddsgas användes argon. Varje provpanel hade två angränsande tublängder om 50 cm av varje utvalt material. Tabell 4 anger beteckning (A-F), provmaterial, motsvarande svetstillsatsmaterial som använts, och prisindex. Tabell 5 anger svetstillsatsmaterialens sammansättning. Påsvetsningen utfördes på tuber med dimension och materialsort överensstämmande med vad som finns i respektive panna. Provpanelens höjd var 1 m och den totala storleken var ca 0,5 m².

I projektets andra etapp studerades Händelöverkets panna 14 med en provpanel i mitten av frontvägg, på 35-36 meters nivå och Uppsala KVV med två provpaneler, den ena i höger sidovägg, plan 60 och den andra i bakvägg, högersida, plan 70. Dessutom studerades påsvetsningen Högdalenverkets panna 6 (bakvägg ca 12 m från botten, nära murkant).

 Tabell 4. Materialsort, motsvarande svetstillsatsmaterial och beteckning för ingående material i försökspanelen.

Beteckning	Material	Motsv. svetstillsatsmtrl.	Prisindex*
А	Alloy 625	Phyweld 625	1,0 (35 Euro/kg)
В	Alloy 625 mod	Phyweld NCW	1,1
С	Alloy 59	Phyweld 16Mo	1,6
D	Alloy 650	UTP A5020 Mo	< 1,0 (0,8)
Е	Alloy 22	Phyweld 22	1,3
F	Alloy 310	ESAB 16.70	0,6

Table 4. Material, corresponding weld metal and designation of the test panel constituents

*2006

Tabell 5. Kemisk sammansättning av tillsatsmaterial som används för påsvetsning

Beteckning	Namn	Cr	Ni	Мо	Fe	Nb	W	С
А	Alloy 625	22.23	64.40	8.70	0.27	3.66	-	0.011
В	Alloy 625mod	21.62	64.79	9.98	0.14	0.01	3.07	0.006
С	Alloy 59	24.75	59.90	14.85	0.11	-	0.01	0.006
D	Alloy 650	19.56	51.60	11.55	13.70	0.24	1.50	0.005
Е	Alloy 22	22.27	57.50	14.09	2.31	-	3.01	0.003
F	Alloy 310	25.80	20.70	0.04	51.08	-	-	0.12
S28*	Sanicro 28	27	31	3.5	38.5	-	-	-

 Table 5.
 Chemical composition of filler metals used for weld overlays

*För A-F gäller att dessa är ett svetsgods medan S28 är ett vanligt kompoundskikt för jämförelse.

4.3 Skikttjockleksmätning

4.3.1 Händelöverket

Vid skikttjockleksmätning i fält av försökspanelen i Händelöverket i projektets etapp 1 erhölls en minskande skikttjocklek med ökad exponeringstid. Detta skedde under perioden april 2006 – april 2007. Minskningen var signifikant för alla de sex försöksmaterialen men var sinsemellan olika stor. Materialen Alloy 650 och 310 uppvisade de största skikttjockleksminskningarna vid

mätningarna, vilket också var i enlighet med de verkliga observationerna. Vid metallografiska studier observerades gropfrätning i samtliga Ni-baslegeringar bland försöksmaterialen (dvs. alla försöksmaterial utom 310). Groparnas djup var dock större än den registrerade skikttjockleksminskningen.

Det austenitiska stålet 310 uppvisade en signifikant allmänkorrosion. Ca 1 mm av påsvetsmaterialet avverkades och det var i paritet med frätgroparnas djup i Alloy 650.

I föreliggande etapp två togs panelen ut i sin helhet i april 2008. Den hade alltså då varit i drift i ytterligare 1 år efter att de sista rondellproverna som utvärderades i etapp 1, hade tagits ut. Eftersom hela panelen togs ut och ett moment i etapp 2 var att utvärdera olika skikttjockleksmätare i labb gjordes ingen skikttjockleksmätning i fält. Resultat av hur stor tjockleksminskning som uppmättes i etapp 2 återges i avsnitt 5.1 i samband med att skikttjockleksmätare utvärderas.

4.3.2 Uppsala kraftvärmeverk

I eldstaden av Uppsala kraftvärmeverk gjordes skikttjockleksmätningar i fält sommaren 2008. De två försökspanelerna hade då exponerats i ett år efter projektets första etapp. Senare under samma stopp togs även dessa provpaneler ut i sin helhet.

4.4 Utvärdering av skikttjockleksmätare

I syfte att utvärdera möjligheter och begränsningar för skikttjockleksmätning av påsvetsade tuber har två olika typer av skikttjockleksmätare provats på tuber av Händelöpanelen som togs ur drift i sin helhet 2008. Försöken utfördes i laboratorium efter att panelen tagits ut.

Vid påsvetsning konstaterades det i projektets första etapp att skikttjockleken i stor utsträckning varierar lokalt, vilket försvårar återkommande kontroller. Man måste hela tiden mäta på exakt samma ställe. Vid fältmätningarna infördes koordinater för mätpunkterna. Med hjälp av dessa koordinater kunde de tidigare mätpunkterna identifieras även i labbet.

4.4.1 Elcometer 456

Den första mätaren som provades var en Elcometer 456, samma mätare som användes på panelerna i fält. Figur 18 visar en Elcometer 456 tillsammans med en slags givare som användes vid försöken (och tidigare i fält). Utrustningen nyttjar dels virvelströms- teknik för att kunna mäta ferritiska material och dels elektromagnetisk induktion för att kunna mäta övriga material.



Figur 18. Elcometer 456 skikttjockleksmätare med standardsökare

Figure 18. Elcometer 456 coating thickness gauge with a standard probe

Vid försöken visade instrumentet vissa begränsningar vid själva mätningen. Det går inte att föra proben för långsamt ned mot mätobjektet. Då ger den ett mätvärde innan kontakt nås med mätpunkten. Detta värde är betydligt högre än det förväntade mätvärdet. Antagligen är det avståndet på luftspalten plus det påsvetsade skiktet som återges.

Denna egenhet gör att avvikelser på någon mm i positioneringen lätt uppstår vid repetitiv mätning eftersom man måste applicera mätproben relativt snabbt.

Standardproben kräver en yta på minst 4 mm i diameter för en mätning. Det finns dock specialprober av olika slag med vilka mindre och även mer svåråtkomliga objekt kan mätas.

4.4.2 Elektrophysik Minitest eXacto

Minitest eXacto är ett liknande instrument som använder magnetisk induktion för att mäta icke magnetiska skikt på ett substrat av ferritiskt stål. Används mycket för mätning av kompoundtuber. Figur 19 visar instrumentet tillsammans med en standardsökare.

Vid mätningen trycks proben försiktigt men bestämt mot mätpunkten. Den metalliska delen i sökarens mitt fjädrar då in en bit i det svarta höljet. Ett mätvärde erhålls då proben blivit intryckt till bottenläget.

Även för den här sökaren finns det en viss osäkerhet i att repetitivt kunna mäta på samma punkt. Det beror på att höljets nedre del utgörs av en krage som skymmer sikten då proben ska appliceras. I laboratorium fungerar det ganska bra ändå eftersom det går att hålla blicken nära och bredvid sökaren. Vid mätning av väggpaneler i fält kan det vara svårare att komma åt att se på tillräckligt nära håll.



Figur 19. Elektrophysik Minitest eXacto skikttjockleksmätare med standardsökare

Figure 19. Elektrophysik Minitest eXacto coating thickness gauge with a standard probe

4.4.3 Sonatest Sonagage II

Även ett tredje alternativ provades, en tjockleksmätare i basutförande. Med den uppmäts den totala tjockleken med ultraljud. Tanken är att substratets tjocklek, som i det här fallet är 5 mm, räknas bort från mätvärdet så att skikttjockleken erhålls. Figur 20 visar tjockleksmätarens utseende. Vid mätning bör ett kontaktmedium mellan sökare och mätobjekt användas för ett bra resultat. I övrigt är det enkelt att mäta repetitivt.



Figur 20. Mätning med tjockleksmätare, Sonatest Sonagage II

Figure 20. Measure with a thickness gauge, Sonatest Sonagage II

4.4.4 Mätutförande

Två delar av provpanelen erhölls för skiktjockleksmätning. På dessa fanns ett mätställe av tre (det nedersta) för varje provmaterial. Figur 21 visar de delar av provpanelen som användes för skikttjockleksmätning. Provmaterialens beteckningar finns angivna på panelen. Det är två tubbitar för varje material.



Figur 21. Delar av provpanelen från Händelö som användes för försök med skikttjockleksmätning med påsvetsmaterialen markerade.

Figure 21. Parts of the Händelö trial water wall that were used for coating thickness measurements. The different overlay weld metals are marked.

Först identifierades de mätpunkter som användes vid mätningarna i fält i projektets första etapp med hjälp av de koordinater som ursprungligen definierade mätpunkternas position. I centrum av varje mätpunkt ställdes Elcometerns sökare. En ring, vars bredd var ca 1 mm, ritades runt om, se Figur 22.



Figur 22. Mätpunkter för material A; Alloy 625.

Figure 22. Measure points for material A; Alloy 625

Med hjälp av denna ring genomfördes mätserier enligt följande:

Elcometer 456: Mätning och verifikation av mätning samt mätning 1 mm till vänster i omkretsled för material D-F.

Minitest eXacto: Mätning, verifikation av mätning samt mätning och verifikation i axiell led, 1 mm åt vardera hållet.

Sonatest Sonagage II: Mätning, verifikation av mätning samt mätning och verifikation i axiell led, 1 mm åt vardera hållet.

4.5 Undersökning av korrosionsangrepp hos driftexponerat provmaterial

4.5.1 Översiktlig utförandebeskrivning

Enligt projektbeskrivningen skulle ett antal prov erhållas i enlighet med Tabell 6.

Tabell 6. Ungefärligt antal uttag enligt projektbeskrivning av material- och avlagringsprover som har
analyserats under projektperioden

Table 6. Approximate number of analysed material and deposition samples in the project planning

Anläggning	Antal	Uttag 2008	Uttag 2009
	provpaneler/ material	avlagring/rondell/tub	avlagring/rondell/tub
Uppsala KVV	2/6	2/-/-	2/12/-
Högdalenverket P6	-/1	2/-/-	2/2/-
Händelöverket P14	1/6	-/-/6	-/-/-

Under driftsäsongen 2007/2008 uppdagades sammanlagt 4 läckor i provpanelerna hos Uppsala KVV. Man fick stoppa pannan för att svetslaga vid varje tillfälle en läcka upptäcktes. Därför togs samtliga provpaneler ut sommaren 2008, vilket innebar att provuttagen för Uppsala KVV var tvungna att göras 2008 istället för planerade 2009. Av det skälet togs de två avlagringsproverna vilka inplanerats för 2009 istället 2008.

Rondellproverna för Uppsala KVV togs från höger sidovägg och från bakvägg, och då av samtliga materialen A-F (se Tabellerna 4-5). För avlagringsprover valdes material B, C, E och F, varav de två förstnämnda från bakvägg medan de två andra från höger sidovägg.

För Högdalen P6 togs rondellproverna också ut 2008. För Högdalenverket var ingen provpanel insatt, utan det tillgängliga materialet var eldstadens ordinarie påsvetsmaterial, Alloy 625. Rondellprov togs ut från höger respektive vänstra sidan av bakvägg, intill murningens kanter. Dessutom togs ett rondellprov från tomdraget, något som ursprungligen inte var inplanerat. Detta prov analyserades främst för att få en uppfattning om inblandning av järn i svetsgodset, eftersom svetsningen utförts med ett annat svetsande företag än av provpanelerna. Inga analyser av avlagringsprover från Högdalen gjordes.

Provpanelen i framvägg i Händelöverket P14 togs ut i sin helhet april 2008 (den sattes in i april 2006). Anledningen var dels att den hade fått kraftiga korrosionsangrepp redan under det första året i drift och dels för att det skulle vara värdefullt att ha möjlighet att granska en större materialkvantitet än enstaka rondellprover. Resultaten i etapp 1 pekade ju på lokala variationer redan i en så pass liten materialkvantitet som rondellerna utgör.

Provpanelernas storlek gör att det finns risk för stråkbildning, d v s att olika punkter på panelen utsätts för delvis olika miljö eftersom gasen som strömmar över panelen inte är helt homogen. För att få bättre uppfattning om huruvida läget på panelen påverkade resultatet, togs för varje material två prover med ett avstånd på ca 30 cm.

Undersökningarna skulle i enlighet med projektbeskrivningen göras dels som metallografisk undersökning, och dels som analys med energidispersiv röntgenanalys (EDS) och våglängdsdispersiv röntgenanalys (WDS). Den metallografiska undersökningen skulle studera förekomsten av korrosionsskador och lokala variationer i skikttjocklek, samt karaktärisera eventuell punktkorrosion. Med EDS och WDS-analysen skulle korrosionsprodukter/påslag studeras samt mängden klorider, alkalimetaller och tungmetaller bestämmas. Dessa mängder skulle sedan relateras till bränslen och korrosionsskador. För samtliga rondellprov utfördes analyser med SEM och vid behov även med WDS. För rondellprov från Händelö gjordes även analys med ljusmikroskop. För samtliga avlagringsprover utfördes analys med XRD (X-ray diffraction).

Samtliga analyser utfördes av Swerea KIMAB.

Tabell 7 beskriver det utförda arbetet i tabellform.

Tabell 7. Utförda provtagningar och analyser

Anläggning	Panel	Pannläge	Tubläge	Prov	Material	Analys	Bil.
Uppsala	Prov	Bak, Hö.		Tubprov	A-F	SEM	4
KVV		Sida					
		Bak		Avlagring	B,C	SEM,	6
						XRD	
		Hö. Sida		Avlagring	E,F	SEM,	6
						XRD	
Högdalen-	Egen	Höger,		Rondell	В	SEM	5
verket P6		Vänster					
		Tomdrag		Rondell	В	SEM	
Händelö-	Prov	Frontvägg	Övre,	Tubprov	A-F	SEM	3
verket P14			Nedre			LOM	2

Table 7. Performed sampling and analyses

'LOM = Ljusoptisk mikroskopi

4.5.2 EDS och WDS

Avlagringar innehåller flera ämnen som vid en analys med energidispersiv röntgenanalys (EDS) ger överlapp. Detta gäller framförallt energinivåer kring 2,2 keV. De ämnen som ligger i detta område är: $S(K\alpha)$: 2,3075, Nb(L α): 2,1659, Mo(L α):2,2932, Hg (M α): 2,1953, Pb (M α): 2,3426. Vågdispersiv röntgenanalys (WDS) är nödvändigt för att kunna särskilja dessa element. WDS-analys är dock väsentligt mer tidskrävande, varför vanligen endast de ämnen som anses kunna överlappa analyseras. Förutom ovan nämnda ämnen är även kvantifiering av kol problematisk. Detta då kol är ett så pass lätt grundämne att energin hos dess karakteristiska röntgenstrålning är svår att detektera (däremot går kol att detektera med WDS). Det största problemet med att kvantifiera kol är dock närvaron av föroreningar i form av luftens kolväten.

EDS och WDS ger en kvantitativ analys med högre analysnoggrannhet för plana och jämna ytor än för ojämna. Informationsområdet för EDS och WDS är cirka 1 μ m vid yta och 2-3 μ m i djup (päronformad volym), vilket innebär att analyserna kan innehålla komponenter från flera partiklar eller områden med olika fassammansättningar. I vissa fall utfördes även areaanalys för att bestämma den genomsnittliga sammansättningen på ett större område.

Bakåtspridda elektroner ger kontrast efter atomnummer hos provet. Ett område med oxider (lågt genomsnittsatomnummer) blir då mörkare i bilden än ett metalliskt område.

4.5.3 Utförandebeskrivning

4.5.3.1 Provtagning

Prov på avlagringarna från Uppsala KVV togs ut före paneluttag.

4.5.3.2 SEM/EDS

Avlagringsprover undersöktes i en Jeol 820 med EDS. Övriga analyser gjordes i en Jeol 7000F. Här användes även WDS. Analysresultaten för de analyser som är gjorda med WDS är markerade med fetstil (se ex. i bilaga 3g).

Vid prepareringen kapades och slipades proverna utan vätska för att undvika att eventuellt lättlösliga korrosionsprodukter förlorades. Proverna lindades sedan in i aluminiumfolie för att skydda mikroskopet vid analysen och förbättra ledningsförmågan hos provet. Därefter göts proverna in i ledande bakelit med järnspån, även detta för att skydda mikroskopet. De flesta bilder är tagna med bakåtspridda elektroner.

5 Resultatredovisning

5.1 Skikttjockleksmätning

5.1.1 Händelöverket samt utvärdering av olika typer av mätapparater

Tabell 8 visar mätresultaten för Elcometer 456. Som jämförelse anges även resultaten från de senaste mätningarna i fält i projektets etapp 1. Resultaten för Minitest eXacto ges i Tabell 9. Av tabellerna framgår det att mätvärdena av skikttjockleken fortsatte att minska mellan 2007 och 2008. Elcometer 456 och Minitest eXacto ger ungefär samma mätvärden. Avvikelsen är \pm 0,2 mm, vilket är på samma nivå som avvikelsen för repetitiva mätningar på samma punkt. Av Tabell 8 framgår det att mätning i sidled i omkretsriktningen kan ge ganska stora variationer med 1 millimeters avstånd, vilket också kan förväntas eftersom svetssträngarna läggs på i axiell led.

I Tabell 9 har 1 mm förskjutning, upp och ned, mätts i axiell led istället. Detta resulterade i de flesta fall till inga eller små skillnader jämfört med skikttjocklekarna i de ursprungliga mätpunkterna. I något fall var dock avvikelsen lika stor som den maximala vid mätningarna med förskjutning i omkretsled.

Mätningen av materialbeteckning E2-3 i Tabell 9 gav inte något utslag. Däremot då mätproben försköts något gav mätningen utslag.

Material	Beteckn.	Fältmätning	Fältmätning	Mätning	Repeti-	Mätning
		2006 [mm]	2007 [mm]	i lab, cirkel	tion	1 mm t v
A 625	A1-3	2,9	2,6	2,4	2,4	
	A2-3	3,2	3	2,7	2,7	
A 625 _{mod}	B1-3	2,5	2,2	2,2	2,2	
	B2-3	3	2,6	2,4	2,4	
A 59	C1-3	2,2	2	1,7	1,6	
	C2-3	2,7	2,3	2,2	2,3	
A 650	D1-3	2,3	1,9	1	1	1,3
	D2-3	3,5	2,7	2	2,1	2,2
A 22	E1-3	3,6	3,3	2,8	2,8	2,7
	E2-3	3,7	3,2	3	3	3
310	F1-3	3,7	2,7	1,1	1,2	1,6
	F2-3	4.5	3.3	1.8	1.8	2

Table 8. Results of coating thickness measurements with Elcometer 456

Tabell 8. Resultat av skikttjockleksmätning med Elcometer 456

	Table 9. Results of coaling incomess measurements with minitest exacto						
Material	Beteckn.	Mätning	Repeti-	1 mm	Repeti-	1 mm	Repeti-
		i lab, cirkel	tion	ovanför	tion	under	tion
		,					
A 625	A1-3	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	A2-3	2,8	2,8	3	2,9	2,9	2,9
A 625 _{mod}	B1-3	2.3	2,2	2.3	2.3	2,3	2,3
	B2-3	2,6	2,5	2,8	2,7	2,6	2,6
A 59	C1-3	1,7	1,8	1,8	1,8	1,9	1,8
	C2-3	2,2	2,4	2,6	2,5	2,5	2,5
A 650	D1-3	0,9	1	0,8	0,9	1	0,9
	D2-3	2,1	2,2	2,1	2,1	2,1	2,1
A 22	E1-3	3	2,8	2,9	2,9	2,9	2,8
	E2-3	-	-	3	2,9	3	3
310	F1-3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1
	F2-3	2	1,9	2	1,9	2	2

Tabell 9. Resultat av skikttjockleksmätning med Minitest eXacto

Table 9. Results of coating thickness measurements with Minitest exac	Table 9.	9. Results of coating thicknes	s measurements with Minitest eXact
---	----------	--------------------------------	------------------------------------

Tabell 10 ger resultaten för mätningarna med Sonatest Sonagage II. Ibland erhölls mätvärden som kunde tänkas motsvara skikttjockleken medan de flesta mätningarna gav resultat som borde ha motsvarat hela tjockleken. De senare värdena anges med parentes efter de värden som antas härröra till själva skikttjockleken, dvs. värdet i parentes minus 5,0 mm (nominell tjocklek av substratet).

Av värdena i tabellen att döma är det endast material 310 (F1-3 och F2-3) som ger konsekventa resultat. Mätning med närvaro av frätgropar fungerar inte alls med ordinär tjockleksmätning med ultraljud.

Material	Beteckn.	Mätning	Repeti-	1 mm	Repeti-	1 mm	Repeti-
		i lab, cirkel	tion	ovanför	tion	under	tion
A 625	A1-3	2,8	3	2,1	2,9	3	3
	A2-3	3,1	3,1	3,8	3,9	3,1	3
A 625 _{mod}	B1-3	3,2	3,3	2,5 (7,4)	2,6	2,3 (7,3)	2,0 (7,0)
	B2-3	4-9	4	4-9	3,6	4-9	2,0 (7,0)
A 59	C1-3	2,3 (7,3)	2,6 (7,6)	2,3 (7,3)	2,3 (7,3)	2,4 (7,4)	2,5 (7,5)
	C2-3	2,4 (7,4)	2,5 (7,5)	2,5 (7,5)	2,6 (7,5)	2,4 (7,4)	2,5 (7,5)
A 650	D1-3	1,0 (6,0)	1,1 (6,1)	1,3 (6,3)	1,3 (6,3)	1,2 (6,2)	1,2 (6,2)
	D2-3	4-8	6-8	4-8	4,6	4,8	4,8
A 22	E1-3	4,0 (9,0)	3,3	3,2 (8,2)	3,3 (8,3)	3,2 (8,2)	4,3
	E2-3	3,5	3,4	3,7	3	3,3	2,9
310	F1-3	1,3 (6,3)	1,3 (6,3)	1,3 (6,3)	1,3 (6,3)	1,4 (6,4)	1,3 (6,3)
	F2-3	1,9 (6,9)	1,9 (6,9)	1,9 (6,9)	1,8 (6,8)	1,9 (6,9)	1,9 (6,9)

Table 10. Results of coating thickness measurements with Sonatest Sonagage II

5.1.2 Uppsala kraftvärmeverk

Figur 23 och 24 ger resultaten av skikttjockleksmätningarna både från etapp 1 och etapp 2 för panelerna vid plan 60 respektive plan 70. Från figurerna kan det konstateras att ingen eller en liten minskning i godstjocklek uppmättes. För de flesta mätserierna minskar skikttjockleken mest påtagligt mellan etapp 1 och etapp 2. Det kan förklaras av att driftsäsongen under etapp 1 fick en extremt kort drifttid, 400 timmar, medan den under etapp 2 låg på 3500 timmar.

Metallografiska studier visar att det inte förekommer någon gropfrätning. Den genomsnittliga korrosionshastigheten ges i Tabell 11. Mätvärdena pekar på att korrosionen har varit relativt begränsad under de två driftsäsongerna då panelen varit i drift. I panelen vid höger sidovägg plan 60 hade Alloy 650 och Alloy 22 lite högre avverkning än övriga material medan Alloy 625mod hade mest avverkning vid bakvägg, plan 70.

Höger sidovägg plan 60



Figur 23. Resultat av skikttjockleksmätning av försökspanelen vid höger sidovägg, plan 60: nollvärden samt från projektets etapp 1 och etapp 2.

Figure 23. Results of coating thickness measurements of the trial panel at the right side wall, level 60: zero values, from phase 1 and from phase 2 of the project.

Bakvägg höger plan 70



Figur 24. Resultat av skikttjockleksmätning av försökspanelen vid bakvägg, plan 70: nollvärden samt från projektets etapp 1 och etapp 2.

Tabell 11. Genomsnittlig minskning av skikttjocklek för påsvetsmaterialen som provats i Uppsala KVV (etapp 1+2)

Figure 24. Results of coating thickness measurements of the trial panel at the rear wall, level 70: zero values, from phase 1 and from phase 2 of the project.

Påsvetsmaterial	Genomsnittlig minskning i skikttjocklek (mm)				
	Höger sidovägg plan 60	Bakvägg plan 70			
Alloy 625	0,17	0,13			
Alloy 625mod	0,05	0,33			
Alloy 59	0,15	0,10			
Alloy 650	0,33	0,30			
Alloy 22	0,27	0,18			
310	0.20	0.13			

 Table 11. Average decrease in coating thickness for the cladding materials tested in Uppsala power plant (phase 1+2)

5.2 Metallografi i samband med skikttjockleksmätning

En mätpunkt per material snittades i axiell led och provpreparerades metallografiskt så att snittet låg i mitten av den röda cirkeln. På varje snitt mättes skikttjocklek på ställen där det inte fanns gropar och i botten av de största groparna. Dessutom mättes från ytterytan av snitten gropdjup och djupet ned till svetsdefekter där sådana fanns närvarande. Resultaten ges i Tabell 12.

Av tabellen framgår det att de värden som erhålls vid oförstörande skikttjockleks-mätning motsvarar den nominella skikttjockleken. Frätgropar blir alltså inte detekterade av skikttjockleksmätare.

Vidare visade det sig att det fanns ett stråk av svetsdefekter i prov E2-3, vilket sannolikt gjorde att det inte gick att mäta med Minitest eXacto mätaren i det området. Däremot gav Elcometer 456 resultat, helt i överensstämmelse med den verkliga skikttjockleken.

Det kan också konstateras att mätning med mätnål inte alltid ger rätt djup på frätgropar. De metallografiska snitten visar att de ofta är fyllda av oxider och korrosionsprodukter, vilket förklarar mätresultaten. För övrigt är det ganska besvärligt att mäta med mätnål i labb. Det är därför möjligt att mätning med mätnål inte är användbart i praktiken, på eldstadspaneler i fält. Figur 25 visar mätnålen i fråga.

Figur 26-31 visar bilder av tvärsnitten i ljusoptiskt mikroskop.

Tabell 12. Resultat av skikttjockleksmätning, mätning av djup av frätgropar (medelvärde) samt djup ned till ev. svetsdefekter på metallografiskt preparerade axiella snitt av mätcirkeln för oförstörande skikttjockleksmätning. Resultaten av Minitest eXacto finns med som jämförelse

Material	Beteckn.	Skikt-tjm	Metallografi	skt prepar	Frätgropar		
						Gropdjup	Gropdjup
		t _{exacto}	t _{nom}	t _{grop}	t _{defekt}	i snitt	med mätnål
Alloy 625	A1-3	2,4	2,3-2,5	1,8		0,6	0,1
Alloy 625 _{mod}	B2-3	2,6	2,3-2,6	1,9	2	0,5	0,5
Alloy 59	C1-3	1,7	1,7-1,8	0,4		1,3	0,2
Alloy 650	D1-3	0,9	0,8-1,1	0,6		0,4	0,8
Alloy 22	E2-3	-	2,8-3,0	2,4	1,8	0,5	0,5
310	F2-3	2	1,7-1,9	-	1,5	-	-

 Table 12. Results of measurements of coating thickness (mean value), pitting depth and depth down to possible weld defects. The results of Minitest eXacto are included for comparison.





Figur 25. Mätnål med mätklocka för mätning av t.ex djup av frätgropar

Figure 25. Measure needle with a dial gauge for measures of for example pitting depths



Figur 26. Korrosionsangrepp i axiellt tvärsnitt av Alloy 625 efter två års drift, 25 x förstoring till vänster och 100 x förstoring till höger

Figure 26. Corrosion attack in axially orientated cross section of Alloy 625 after 2 years in service; enlargement: 25 times on the lefthand side and 100 times on the right hand side.



Figur 27. Korrosionsangrepp och svetsdefekter i axiellt tvärsnitt av Alloy 625mod efter två års drift, 25 x förstoring både till vänster och höger

Figure 27. Corrosion attack and weld defects in axially orientated cross section of Alloy 625mod after 2 years in service; enlargement: 25 times both on the left and the right hand sides.



Figur 28. Korrosionsangrepp samt svetsdefekter i axiellt tvärsnitt av Alloy 59 efter två års drift, 40 x förstoring

Figure 28. Corrosion attack and weld defects in axially orientated cross section of Alloy 59 after 2 years in service; enlargement: 40 x



Figur 29. Korrosionsangrepp i axiellt tvärsnitt av Alloy 650 efter två års drift, 40 x förstoring

Figure 29. Corrosion attack in axially orientated cross section of Alloy 650 after 2 years in service; enlargement: 40 x



Figur 30. Korrosionsangrepp och svetsdefekter i axiellt tvärsnitt av Alloy22 efter två års drift, 25 x förstoring både till vänster och höger

Figure 30. Corrosion attack and weld defects in axially orientated cross section of Alloy 22 after 2 years in service; enlargement: 25 times both on the left the right hand sides.



Figur 31. Korrosionsangrepp samt svetsdefekter i axiellt tvärsnitt av 310 efter två års drift, 25 x förstoring både till vänster och höger

Figure 31. Corrosion attack and weld defects in axially orientated cross section of 310 after 2 years in service; enlargement: 25 times both on the left and the right hand sides.

5.3 Resultat av korrosionsanalyser

5.3.1 Händelöverket; tubprover (ljusoptiskt mikroskop)

Tvärsnitt av prover undersöktes i ett första skede med ljusmikroskop, bilderna kan ses i Bilaga 2. Samtliga nickelbaslegeringar hade drabbats av punktangrepp, men gropdjupet varierade mellan materialen. Alloy 625, Alloy 625mod, Alloy 59 och Alloy 22 uppvisade punktangrepp

 \sim 0.7-1mm djupa, medan Alloy 650 uppvisade en något jämnare avverkning med ett gropdjup på ungefär 0,25 mm. Alloy 310, som är järnbaserad, uppvisade inga gropangrepp utan endast en allmänkorrosion.

Eftersom tjockleken på svetssträngarna innan exponering inte är känd för dessa prover, är en jämförelse mellan de olika materialens prestanda svår att göra. På de uttagna proverna uppmättes dock den minimala tjockleken av påsvetsningen, och de minsta värdena uppmättes för Alloy 310 och Alloy 650 med 1,25 mm respektive 1,5 mm opåverkad metall. För Alloy 625, Alloy 625 mod, Alloy 59 och Alloy 22 var motsvarande värden 2-2,5 mm. För Alloy 22 observerades dock ett kraftigt bindfel, vilket gjorde att en skikttjocklek på endast 1,1 mm kunde observeras. Detta beror alltså inte på dålig korrosionsresistens, utan på hur svetsningen är genomförd.

5.3.2 Händelöverket; tubprover (SEM/EDS)

Tvärsnitt av prover analyserades med SEM-EDS (se Bilaga 3). På nickelbasmaterialen observerades gropangrepp, se exempelvis för Alloy 625mod (B), Figur 32, medan Alloy 310 (B) var jämnt avverkad. Analys av korrosionsprodukterna visade att inte bara kromoxid bildats på några av materialen, utan även Ni, Mo och Fe återfinns i höga halter bland korrosionsprodukterna.



Material F, undre del av tub

Material B, nedre del av tub

```
Figur 32. 32 Allmän korrosion för Alloy 310 (vänster), samt gropangrepp på Alloy 625mod (höger)
```

Figure 32. 32 Uniform corrosion on Alloy 310 (left) and pitting attack on Alloy625mod (right)

Längre ut från metallen detekteras i allt högre grad element som inte härrör från påsvetsningen. I Figur 33 anges fördelningen för de ämnen som återfinns i störst andel. Resultaten baseras på punktanalyser med EDS och antalet mätpunkter per prov har varierat. Pb, Zn, Cu, K, Na och Cl detekteras alla i relativt höga halter, även om koncentrationerna kan skilja sig kraftigt mellan olika mätpunkter. Svavel och kol har uteslutits i resultaten pga. svårigheter att kvantifiera dessa element (se avsnitt 4.5.3). På ett fåtal prover utfördes WDS-analys vilket visade på höga svavelhalter, framförallt för Alloy 625mod och Alloy 22 med upp till 30 vikts- % (se Bilaga 3c och 3i).



Figur 33. Maximal respektive minimal uppmätt halt av utvalda ämnen för samtliga provuttag

Figure 33. Maximal and minimal amount (weight percentage) of different substances in all analysed samples from Händelö.

5.3.3 Uppsala KVV; tubprover (ESM/EDS)

Tvärsnitt av rondellprover från Uppsala KVV analyserades med SEM-EDS och resultaten återfinns i Bilaga 4. Alla material var jämnt angripna utan tecken på gropfrätning. Ett typiskt exempel ges i 04 visande Alloy 625mod. Under en avlagring med höga koncentrationer av främst Ca, S och O, syns en jämnt avverkad metallyta.

Det finns dock flera fall med mer korrosionsprodukter i beläggningarna, se exempel i Figur 35. Här finns förekomst av Cl, K, betydande mängd Fe samt mindre mängder Ni och Cr i beläggningen.



- Figur 34. Tvärsnitt av material B uttaget från Uppsala KVV samt SEM/EDS analyser av områdena 1 och 2 i tvärsnittet, sidovägg
- *Figure 34.* Cross-section of material B exposed in Uppsala KVV and SEM/EDS analyses of areas 1 and 2 indicated in the section, side wall.



	50	νμπ														
	С	0	Al	Si	Р	S	Cl	Κ	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo	W
1		1.4									21.7	3.4	58.6		12.3	2.6
2	34.4	26.2	0.9	2.8	0.3	4.7	0.5	4.3	2.1	8.1		15.8				
3	9.1	27.3	1.4	9.2	2.3	9.3		17.6			1.1	10.5	1.6	8.6		
4	74.4	14.6	0.2				0.4			10.3						
5	57.0	19.8	0.6			0.3	0.8			20.1	0.4		1.1			
6	62.8	16.3	0.4				0.5			8.9	0.3	9.4	1.0		0.4	
7	4.2	3.2	54.4									36.8	0.6			
8	4.9	5.2	74.8									14.6				

Figur 35. Tvärsnitt av material E uttaget från Uppsala KVV samt SEM/EDS analyser av områdena 1 och 2 i tvärsnittet, bakvägg

Figure 35. Cross-section of material E exposed in Uppsala KVV and SEM/EDS analyses of areas 1 and 2 indicated in the section, back side wall.

5.3.4 Uppsala KVV; avlagringsprover (SEM/EDS och XRD)

Även avlagringsanalyser gjordes på proverna från Uppsala KVV (se Bilaga 6). I Figur 36 anges fördelningen av beläggningselementen med högst andel på Alloy 625mod (i Bilaga 6 återfinns motsvarande diagram för avlagringsanalys även för material Alloy 59, och då med liknande resultat). Resultaten är baserade på areaanalyser med EDS, och visar på en beläggningen bestående av framförallt Ca, K, S och O. Även kol detekterades i avlagringen, men exkluderades från resultatet pga. svårigheter av kvantifiera kol. Resultaten är normaliserade efter det att kol avlägsnat från analysen.



Figur 36. EDS-analys av avlagringssammansättningen från material B i Uppsala.

Figure 36. EDS analysis of the deposit composition from material B in Uppsala

Analyser med röntgendiffraktion (XRD) utfördes på avlagringarna för att bestämma de ingående kristallina föreningarna och diffraktogrammen kan ses i Figur 37 och 38. Utifrån EDS-analysen i Figur 36 begränsades sökningen till i första hand till Si, S, K, Ca, Fe och O. Resultaten anges i Tabell 13, där höga halter kalciumsulfat (CaSO₄), samt hydratiserat kalciumsulfat (CaSO₄x2H₂O) detekterades i alla avlagringar. I två av avlagringarna detekterades stora mängder hydratiserat kalium/kalciumsulfat (K₂Ca(SO₄)2xH₂O) och mindre halter järnoxid (Fe₂O₃) kunde observeras i alla analyser. Förutom dessa detekterades kiseloxid (SiO₂), karbonatföreningar (CaCO₃ och CaMg(CO₃)₂), samt kaliumklorid (KCl) i varierad grad. Resultaten stämmer väl överens med EDS-analysen. Från Figur 37 kan ses att diffraktogrammen är relativt lika för två olika underliggande material, B och C, uttagna från samma område i pannan. Diffraktogrammen i Figur 38 visar dock att påslaget skiljer sig något i sammansättning mellan bakvägg och sidovägg.

Skillnaderna mellan resultaten ovan består av att CaSO₄+2H₂O (gips) -halterna är lägre för bakväggen än för sidoväggen.

Tabell 13. Kristallina föreningar detekterade med XRD. I tabellen framgår om föreningen detekteras för
respektive prov, samt i vilken intensitet (låg, medium eller hög).

40100104	or not, and at		y (iew, mealam	, mgn)			
	Mater	ial B	Materi	ial C	Material E		
	Detekterad	Intensitet	Detekterad	Intensitet	Detekterad	Intensitet	
	(J, N, ?)	(L, M, H)	(J, N, ?)	(L, M, H)	(J, N, ?)	(L, M, H)	
CaSO ₄ x2H ₂ O	Ja	Hög	Ja	Hög	J	Hög	
CaSO ₄	Ja	Medium	Ja	Medium	J	Medium	
Fe ₂ O ₃	Ja	Låg	Ja	Låg	J	Låg	
$K_2Ca(SO_4)2xH_2O$	Ja	MedHög	Ja	MedHög	Nej	-	

Table 13. Crystalline compounds detected by XRD. In the table is given whether the compound is detected or not, and at what intensity (low, medium, high)

KCl	Ja	Låg-Med.	Ja	Låg-Med.	?	Låg.
SiO ₂	?	Låg	?	Låg	J	Medium
$CaMg(CO_3)_2$?	Låg	?	Låg	J	MedHög
CaCO ₃	?	Låg	?	Låg	?	Låg







Figure 37. Deposition from material B (black line) and C (red line), both material are from back side wall, level 70

- Figur 38. Jämförelse mellan avlagring från material B från bakvägg (nivå 70, svart linje) och material E, höger sidovägg (nivå 60, röd linje).
 - *Figure 38.* Comparison between the deposition from material B from back side wall (black line) and C from the right hand side wall (red line)

5.3.5 Högdalen; rondellprover (SEM/EDS)

I Högdalen panna 6 finns endast påsvetsning med Alloy 625 (material B). Provuttag har gjorts med rondell från vänster och höger sida av bakvägg strax ovanför murningskanten samt från tomdraget, och analys har gjort med SEM-EDS, se Bilaga 5. Endast mindre gropangrepp kunde detekteras, <30µm djupa. Ett exempel på ett lindrigt gropangrepp ges i Figur 39.



30µm



I Figur 40 anges fördelningen från de huvudsakliga ämnen som återfinns i anlagringarna. Resultaten baseras på punktanalyser med EDS och antalet mätpunkter per prov har varierat. K, Ca, Si, Al, Pb, Cu och Zn detekteras frekvent i höga koncentrationer, om än med stora lokala variationer. Svavel och kol har uteslutits i resultaten pga. svårigheter att kvantifiera dessa element (se avsnitt 4.5.2). De WDS-analyser som gjorts tyder dock på relativt höga svavelkoncentrationer. Klor däremot detekterades i de allra flesta fall endast i små mängder.



Figur 40. EDS-analys av avlagringssammansättningen i Högdalen visande maximal respektive minimal uppmätt halt av utvalda ämnen för samtliga analyserade områden.

Figure 40. EDS-analysis of the deposit composition showing maximum and minimum amount (weight percentage) of different substances from all analysed areas.

Ett rondellprov togs även ut från tomdraget efter en driftssäsong. Här analyserades uppblandningen mellan påsvetsmaterial (Alloy 625) och underliggande material, samt förekomsten av eventuella bindfel, se Figur 41. (detta är av intresse med tanke på den extremt låga uppblandningen och den stora förekomsten av bindfel som observerades i provpanelerna från eldstaden). Påsvetsningen av tomdraget i Högdalen P6 är i ett lager av svetssträngar (till skillnad från eldstaden som har två) och har utförts av ett annat svetsande företag än det som svetsade provpanelerna. Inga bindfel observerades. Emellertid var den studerade materialmängden liten och förekomst av bindfel kan inte uteslutas. Uppblandningen har medfört att Fe-halten är ca 10-15 % i den undre hälften av det påsvetsade skiktet. Något försämrade korrosionsegenskaper kan alltså förväntas då hälften av påsvetsskiktet har korroderat bort.



Figur 41. Koncentrationsprofiler från påsvetsningens ytteryta från vänster, igenom påsvetsgodset och in i substratet vid mätpunkt 20, till höger

Figure 41. Concentration profiles from the ouside surface of the cladding on the left hand side of the diagram, through the cladding and into the substrate at measure point 20, on the right hand side.
6 Resultatanalys

6.1 Skikttjockleksmätare

Skikttjockleksmätarna Elcometer 456 och Minitest eXacto gav lika mätresultat – skillnaderna var samma som vid repetitiv mätning med ett instrument på samma punkt. Den enda skillnaden var att Elcometer, till skillnad från Minites eXacto, klarade att mäta skikttjockleken även i närvaro av bindfel. Båda mätarna ger dock missvisande resultat då det finns frätgropar. Resultaten pekar på att ju större frätgropar det är desto mer missvisande blir resultaten, på ett icke-konservativt sätt. Trots dessa nackdelar fungerar ändå mätningarna som en indikation på korrosionsangrepp.

Mätning med en ordinär tjockleksmätare, i det här fallet en Sonatest Sonage II, gav endast användbara resultat då frätgropar inte finns närvarande. Man får dock ofta hela godstjockleken, vilket betyder att man får subtrahera den nominella tjockleken hos substratet från resultatet. Ibland uppmättes dock i stället endast skikttjockleken.

Med tanke på att uppblandningen mellan påsvets och substrat i stort sett var obefintlig, kan man förvänta sig en mer diffus skikttjocklek i fall då uppblandningen är mer signifikant. Det skulle dock inte påverka skikttjockleksmätningarna nämnvärt, eftersom eventuella minskningar är relaterade till en nollmätning.

I projektets första etapp föreslogs det att skikttjockleksmätningar med fördel skulle kunna kompletteras med mätnål. En mätnål med en mätklocka provades i laboratoriet i den andra etappen. Det visade sig att många frätgropar var fyllda med korrosionsprodukter och avlagringar. Dessutom kan det förmodas vara ganska besvärligt att komma till med att utföra mätningar med mätnål på panelväggar i praktiken.

6.2 Skikttjockleksmätning

6.2.1 Uppsala KVV

Skillnaderna i resultat mellan de två panelerna, höger sidovägg och bakvägg är i de flesta fall så pass små att onoggrannheten i mätningarna gör det svårt att dra slutsatser om vad som orsakar dem. Enda undantaget är Alloy 625mod som hade lägst värde av alla i Tabell 11 på den ena panelen (hö sidovägg, plan 60) men högst på den andra (bakvägg, plan 70).

En tänkbar förklaring skulle kunna vara att det har varit en högre grad av reducerande förhållanden vid bakväggen än vid högra sidoväggen. Alloy 625mod har sämre korrosionsegenskaper än Alloy 625 vid reducerande förbränning. Alloy 625mod har däremot bättre korrosionsmotstånd under oxiderande förhållanden och mindre känsligt för gropfrätning.

6.2.2 Händelöverket P14

Skikttjockleksmätningen i fält pekade först på en liten avverkning/gropfrätning efter det första halvåret i drift medan det efter det andra halvåret i etapp 1 kunde konstateras allvarlig gropfrätning i samtliga Ni-baslegeringar och allvarlig allmänkorrosion i det austenistiska rostfria stålet 310. Under etapp 2 fortsatte, enligt skikttjockleks-mätningarna, avverkningen i ungefär samma takt som det i genomsnitt gjort året innan. De metallografiska studierna

påvisade dock en väsentlig skillnad mellan korrosionsangreppen i etapp 2 jämfört med etapp 1. Frätgroparnas djup i de flesta Ni-baserna hade inte ökat – det var i vissa fall snarare en tendens till minskning – på grund av att även Ni-baserna hade korroderat genom allmänkorrosion under etapp 2 (april 2007 – april 2008). Undantaget var Alloy 59, där frätgroparnas djup hade en signifikant ökning.

Vid en rankning av försöksmaterialen i etapp 2 kan det konstateras att Alloy 650 och 310 fortsatt visar mycket sämre korrosionsegenskaper än de övriga.

Efter etapp 1 var det svårt att rangordna de fyra återstående legeringarnas korrosionsmotstånd i Händelös Panna 14. Efter etapp 2 (ytterligare 1 års full drift) visar det sig att Alloy 59 har korroderat betydligt mer än de övriga tre, främst genom gropfrätning. Alloy 625mod uppvisar minst korrosion i form av uppmätt skikttjocklek och frätgropsdjup. Resultaten för Alloy 625 och Alloy 22 är likvärdiga och endast marginellt sämre än för Alloy 625mod. I jämförelsen mellan Alloy 625 och Alloy 22 har den förstnämnda nackdelen av att även vara känslig för interdendritisk korrosion, vilket också observerades i detta material efter exponeringen i etapp 2. Dessa angrepp var dock mindre än gropfrätningen, se Figur 26. Ingen additiv inverkan av dessa två mekanismer observerades men det kan inte uteslutas att det kan förekomma.

På provpanelen från Händelö P14 utvärderades även repetitiv mätning. Mätning på samma punkt ger ganska små avvikelser, upp till $\pm 0,2$ mm. Mäter man med 1 mm avvikelse i axiell led respektive i omkretsled blev avvikelsen upp till 0,4 mm i bägge fallen, även om mätningar med axiell förskjutning oftast gav en liten avvikelse i mätresultat, jämfört med den ursprungliga mätpunkten.

6.3 Korrosionsanalys

6.3.1 Händelöverket

Analys av proverna från Händelöverket visar på gropangrepp för nickelbasmaterialen. För Alloy 650 som även innehåller en del järn är dock groparna relativt små och angreppet är nästan av allmän karaktär, till skillnad från observationerna i Etapp 1. Alloy 310 som är järnbaserad uppvisar en jämn avverkning, utan tecken på gropangrepp. Analys med SEM-EDS visar på att en skyddande kromoxid inte har bildats utan såväl molybden, som nickel och järn, återfinns i höga halter bland korrosionsprodukterna.

EDS-analys av de avlagringar som bildats på legeringarna visade på höga halter av K, Na, Pb, Cu, Zn och Cl. På ett fåtal prover utfördes WDS-analys och höga svavelhalter kunde observeras. Resultaten tyder på att avlagringen består av en blandning av klorider och sulfater. Stora variationer i sammansättning kunde ses mellan olika analysområden, vilket kan förklara korrosionsangreppens lokala karaktär. På Alloy 310 var mängden avlagring relativt liten vilket kan förklaras av att ev. korrosionsprodukter och avlagring har flagnat av innan eller under provberedning.

I Händelöverkets P14 används vanligen kompoundtuber med vattentemperatur på ca 350°C, medan rökgastemperaturen kan överstiga 800°C. Tumregeln säger att vattenväggens utsidiga materialtemperatur ligger upp till 50°C högre än vattentemperaturen, dvs. upp mot 400°C. När tjocka avlagringar bildas på tuberna är det möjligt att avlagringens yttertemperatur kan höjas ytterligare.

I Etapp 1 var ett antagande att klorider var viktiga under korrosionsprocessen. Antagandet grundandes dels på gropangreppens utseende och dels på att kloridsmältor kan förväntas under drift pga. deras låga smälttemperaturer. Exempelvis har en eutektisk blandning av KCl/ZnCl₂ en smältpunkt på 230°C [7] och ett flertal andra kloridföreningar har också låga smältpunkter, se Tabell 14.

I undersökningar som har gjorts av 2008 års uttag, varierar klorhalterna mellan olika prover. Vissa prover har, enligt Figur 33, 20-40 vikts % Cl (Alloy 625, övre del av tub samt material Alloy 650, nedre del av tub), medan de flesta har halter under 10 vikts %. I båda fallen har de högsta halterna analyserats nära metallytan. Här är det rimligt att anta att klorider i form av smälta orsakar saltflussning, dvs. att metalloxider löses upp av smältan.

Som framgår i Tabell 14 kan, förutom kloridblandningar, även sulfatblandningar ge upphov till saltsmältor. Svavel detekteras ofta i påslaget och vid temperaturer kring 400°C kan vissa sulfatföreningar leda till smältakorrosion.

Ett tredje alternativ skulle kunna vara att lågsmältande korrosionsprodukter har bildats. I svavelrika miljöer kan nickelbaserade material angripas kraftigt pga. bildandet av eutektiska Ni-Ni₃S₂ blandningar. Denna blandning smälter vid temperaturer över 635° C och skulle alltså kräva en kraftigt förhöjd temperatur. Av de prover som har analyserats med WDS visar Bilaga 3 att Alloy 625mod och Alloy 22 från övre del av tuben har höga halter av svavel (15-30 viktsprocent) i korrosionsfronten. Antagligen är dock temperaturen i detta fall för låg för att angreppen ska kunna förklaras med flussning pga. nickelsulfider.

Eldstaden i avfallseldade anläggningar utgör en mycket komplex miljö, med stora lokala variationer. Ett flertal mekanismer kan förväntas bidra till korrosionsangreppen, men från de analyser som gjorts från rondellprover i Händelöverket kan anses att närvaron av lågsmältande salter utgör den viktigaste orsaken. Vidare har det visats att de element som utgör påslaget (Pb, Zn, Cu, K, Na, Cl, S) kan bilda eutektiska blandningar med en smältpunkt som är lägre än vattenväggens temperatur. Framförallt klorider anses som en bidragande orsak till angreppen, men även andra föreningar kan bidra till angreppen.

American Ceramic Society Inc. 1969]						
	Förening	Smältpunkt [°C]				
	KCl-ZnCl ₂	230				
	NaCl-ZnCl ₂	262				
	ZnCl ₂ -KCl-PbCl ₂	275				
	ZnCl ₂ -PbCl ₂	300				
Klorider:	ZnCl ₂	318				
	CuCl-NaCl	320				
	KCl-FeCl ₂	355				
	NaCl-PbCl ₂	410				
	KCl-PbCl ₂	411				
	KCl-NaCl	658				
	K2SO4-ZnSO4-Na2SO4	384				
Sulfater:	K_2SO_4 -ZnSO ₄	440				
	Na_2SO_4 -ZnSO ₄	472				
	K ₂ SO ₄ -PbSO ₄	795				
Korrosionsprodukter:	$Ni-Ni_3S_2$	635				

Tabell 14. Eutekitska smältpunkter för ett antal föreningar som kan förväntas på panntuberna

Table 14. Eutectic melting points for a number of compounds which can be expected on the surface of the tubes [Phase diagrams for ceramists, E.M. Levin, C.R. Robbing, H.F. McMurdie, The

6.3.2 Högdalenverket P6

I Högdalenverket fanns endast ett material, Alloy 625, tillgängligt för analys. Precis som i Händelö observerades gropangrepp, men dessa var betydligt mindre (~30 μ m i Högdalen jämfört med ~1000 μ m i Händelö). I de avlagringar som analyserades detekterades bl. a Cu, Zn och Pb (se Figur 39), vilka kan ge upphov till lågsmältande saltblandningar, se tabell 14. Till skillnad från Händelö var dock halten klor betydligt lägre i Högdalenverket vilket är en trolig orsak till de lindrigare angreppen. Si detekterades ofta i höga halter och anses härröra från blästersand. Även höga halter av aluminium kunde konstateras i anlagringarna. Visserligen har aluminium använts vid provprepareringen, men eftersom halterna är så pass höga i korrosionsangreppen och det är känt att halten aluminium i bränslet varierar mellan 0.3-10 % beroende på provuttag¹, är det sannolikt att åtminstone större delen härrör från bränslet.

Alloy 625 har varit i drift i över 20 000 timmar utan anmärkningsvärda korrosionsangrepp, och får därmed anses fungera bra i denna avfallsförbränningspanna. En bidragande orsak till det goda resultatet är möjligen att murning går ganska högt upp i pannan, och att det därmed vid den nivå där påsvetsad tub tar vid och provet tagits, är liten risk för reducerande miljö. En annan rimlig orsak är att svavelhalten för det mesta är så pass hög i förhållande till klorhalten att kloridkorrosion och alkalismälta undertrycks relativ väl (se avsnitt 6.5.3).

¹ Enligt Anders Eklund, Fortum Värme

6.3.3 Uppsala KVV; avlagringar

Avlagringsanalyser från Uppsala KVV visar att kalciumsulfat är dominerande i beläggningen, medan klorider inte kunde detekteras. En S/Cl kvot i bränslet som överstiger 4 har visat sig undertrycka klorinducerad korrosion [8]. Bränslet i Uppsala består nästan uteslutande av torv, vilket anses ge mindre korrosionsproblem än avfallsförbränning då torv ur korrosionssynpunkt innehåller lägre halter av aggressiva komponenter samtidigt som svavelhalten är hög. I likhet med de analyser som gjorts i Händelö och Högdalen, visar det sig att resultaten kan variera kraftigt beroende på från vilken position i pannan uttag har gjorts.

Det kan konstateras att korrosionen minskat i pannan under det senaste året. Den minskade korrosionen kan bero på att nya brännare har tagits i drift, vilket skulle kunna ha motverkat den reducerande förbränningen i eldstaden så pass att korrosionen minskat till låga nivåer. Dessutom består bränslet numera nästan uteslutande av torv. Andelen, ur korrosionssynpunkt, aggressiva komponenter i bränslet har alltså minskat.

Från Figur 37 och 38 kunde ses att diffraktogrammen är lika för två olika material om de är från samma placering, medan diffraktogrammen skiljer sig mellan bakvägg och sidovägg. Det indikerar att placeringen av provmaterialen i pannan kan vara viktigare för vilken avlagring det blir än vilket material det är under beläggningen.

6.3.4 Uppsala KVV; provmaterial

Analys av korrosionsprodukter på provpanelerna visade betydande förekomst av Fe och Ni i korrosionsprodukterna, tillsammans med begränsade mängder av K och S. Cl observerades endast på provet av Alloy 22 från bakvägg. Fe och Ni föreligger till stor del som oxider.

Det kan noteras att Alloy 625mod som, enligt skikttjockleksmätningarna, hade en större korrosionsavverkning vid bakvägg än vid sidovägg, också hade betydligt mer korrosionsprodukter i avlagringarna metallytan. indikerar närmast Det att skikttjockleksmätningarna i det här fallet visar en signifikant skillnad i avverkning, trots att det rör sig om relativt låga korrosionshastigheter.

Proverna från Uppsala visade inga tecken på gropangrepp utan var alla jämnt avverkade utan större skillnader. Även för Uppsala kunde ingen homogen kromoxid detekteras, utan även nickel och järnoxider hade bildats som korrosionsprodukter.

De begränsade halterna svavel och framförallt klor innebär dock betydligt mildare korrosionsangrepp, i synnerhet i jämförelse med proverna från Händelöverket.

6.4 Rangordning av påsvetsmaterialen

I projektets första etapp noterades signifikanta korrosionsangrepp endast på provpanelen i Händelö P14. Slutsatsen från detta var att Alloy 650 korroderade kraftigt och dessutom med gropfrätning, 310 korroderade lika kraftigt men genom allmänkorrosion, vilket är lättare att övervaka än i fallet med gropfrätning. Gropfrätning drabbade även de övriga fyra påsvetsmaterialen, se Tabell 15 (samma som Tabell 4), i en utsträckning som var svår att särskilja.

Tabell 15. Materialsort, beteckning för ingående material i försökspanelen, motsvarande svetstillsatsmaterial samt prisindex [1].

Beteckning	Material	Motsv. svetstillsatsmtrl.	Prisindex*
А	Alloy 625	Phyweld 625	1,0 (35 Euro/kg)
В	Alloy 625 mod	Phyweld NCW	1,1
С	Alloy 59	Phyweld 16Mo	1,6
D	Alloy 650	UTP A5020 Mo	< 1,0 (0,8)
Е	Alloy 22	Phyweld 22	1,3
F	Alloy 310	ESAB 16.70	0,6

Table 15. Material, designation of the test panel constituents, corresponding weld metal and price index [1].

*2006

I den andra etappen har provpaneler, med de sex påsvetsmaterialen, studerats i Händelö P14 och Uppsala KVV. I Händelö P14 visade Alloy 650 och 310 fortsatt sämst korrosionsegenskaper. Bland de övriga fyra påsvetsmaterialen hade nu Alloy 59 betydligt djupare frätgropar än Alloy 625, 625mod och 22 i det provmaterial som Inspecta tittat på. Dessa tre återstående material visar innebörders relativt små skillnader där Alloy 22 har uppmätts korrodera något mer än Alloy 625 och 625mod. Den enda skillnaden mellan Alloy 625 och 625mod är att det förstnämnda materialet uppvisade selektiva korrosionsangrepp som dock var betydligt mindre djupa än frätgroparna. I andra fall med något mildare miljö skulle man däremot kunna tänka sig att de selektiva angreppen kan initiera gropfrätning.

I Uppsala visade Alloy 625mod bland de högsta korrosionshastigheterna vid bakväggen men lägst vid sidoväggen. I övrigt uppvisade Alloy 59, 625 och 310 något mindre avverkning än Alloy 22 och 650, se Tabell 11. Även om de uppmätta minskningarna i skikttjocklek i samtliga fall kan betraktas som relativt små får man beakta att livslängden för det påsvetsade skiktet ändå inte är längre än 5-10 år om man extrapolerar linjärt.

Summa summarum pekar undersökningarna på att Alloy 625 är det bästa allroundmaterialet med avseende på korrosionsangrepp. Materialet har dock några

svagheter: känsligare för selektiv korrosion och utskiljningshärdning sker vid temperaturer över 540°C.

Alloy 625mod har något bättre korrosionsmotstånd än Alloy 625 i oxiderande miljö men sämre i reducerande. Alloy 22 och Alloy 59 är ett sämre materialval än Alloy 625/625mod i avfallsförbränningspannor eftersom de är dyrare samtidigt som de inte har bättre korrosionsmotstånd. Alloy 650 är det minst dyra bland de provade nickelbaserna men korrosionsegenskaperna matchade i de två försökspannorna inte ens 310 som är ännu mindre dyr.

Nickelbaser krävs oftast i avfallsförbränningspannor. I biopannor bör i de flesta fall austenitiska stål av typerna 310 och EN 1,4563 (SAN 28) vara det mest ekonomiska materialvalet.

7 Slutsatser

En andra etapp av ett Värmeforskprojekt rörande åtgärder mot eldstadkorrosion har genomförts i form av uppföljande litteraturstudie och erfarenhetsinventering samt försök med påsvetsat provmaterial i tre pannor under ytterligare en driftsäsong. Provmaterialens korrosionsmotstånd har studerats genom att mäta minskningen av godstjocklek med avseende på tid, metallografiska undersökningar efter driftexponering samt kemiska analyser av ingående element i korrosionsprodukterna. En provpanel bestående av sex olika påsvetsmaterial (fem Ni-baser: A625, A625mod, A59, A650, A22 och ett austenitiskt stål 310) har varit i drift i Händelöverket P14. Uppsala KVV hade två paneler (bakvägg och höger sidoväg) och Högdalenverket där rondellprover från eldstaden, med påsvetsat Alloy 625, med upp till tre års drift studerades. Följande resultat har framkommit:

- I litteraturen har några nyutvecklade metoder för skydd mot eldstadskorrosion påträffats. Det rör sig dels om flamsprutning med en Ni-bas pulverblandning med inslag av Mo och B. Dels rör det sig om så kallade kerammetaller eller ett laminat av Ni-bas innerst och en keram ytterst där keramen har den egenskapen att den uppblandas genom diffusion med Ni-basen i samband med att skyddsbeläggningen tas i drift.
- Den uppföljande erfarenhetsinventeringen pekar bl.a. på att eldstadskorrosion kan uppstå ganska plötsligt i oskyddade eldstäder. Det är också svårt att på förhand veta var det korroderar som mest på en eldstadsvägg.
- Utvärdering av olika skikttjockleksmätare visar att mätresultaten blir ickekonservativa om frätgropar finns i mätområdena. Två olika apparater provades; Elcometer 456 och eXacto minitest. Det visade likvärdiga resultat. Även en ordinär tjockleksmätare provades. Det fungerar hyfsat på material utan frätgropar men man får dra ifrån den nominella godstjockleken, vilket ger en sämre noggrannhet i resultatet (den aktuella tubtjockleken kan avvika från den nominella).
- Metallografiska undersökningar av panelen från Händelö P14 visar att frätgroparnas djup inte har ökat under den andra driftsäsongen. De är fortfarande upp mot 1 mm djupa. Däremot har skikttjockleken minskat väsentligt under det andra året. Där var det för Alloy 650 och 310 mindre än 1 mm kvar av godset.
- SEM EDX/WDS analyserna visar att det finns både alkali och viss mängd klor tillsammans med zink och bly i Händelöpannan. Det råder därför förutsättningar för saltsmältakorrosion. Lokalt fanns också stora förekomster av svavel och nickel i korrosionsprodukterna.
- I panelerna från Uppsala KVV var korrosionshastigheten liten men ändå signifikant, upp till 0,33 mm på ca 4000 timmar. Ingen signifikant saltsmältakorrosion observerades.
- I Högdalenverket P6 observerades viss närvaro av alkaliklorider men det var begränsade korrosionsangrepp. Det beror sannolikt på tillräckligt hög svavelhalt och oxiderande miljö i den påsvetsade delen av eldstaden.

8 Rekommendationer och användning

Följande rekommendationer kan ges som följd av de resultat och de slutsatser som har dragits:

- Kartlägg vilka korrosionsformer som föreligger och fastställ korrosionshastigheten innan val av korrosionsskydd i eldstaden.
- Om saltsmältakorrosion eller risk för sådan föreligger är det lämpligt med påsvetsning som skyddsmaterial på områden i eldstaden där murning inte är lämpligt.
- I fall av måttliga korrosionshastigheter i eldstaden kan det vara mer kostnadseffektivt att välja påsvetsning med ett austenitiskt stål, t.ex. 310, än med Ni-bas.
- Vid ursprungligt höga korrosionshastigheter bör nickelbaslegeringar övervägas. Klassiska Alloy 625 står sig i de flesta fall väl jämfört med de andra materialen som provades. Så länge som oxiderande förbränning råder klarade sig Alloy 625mod bäst. Alloy 22 korroderade något mer än Alloy 625/625mod och är dessutom dyrare. Alloy 625 kan sägas vara det bästa allroundmaterialet.
- Alloy 650 och 310 korroderade kraftigt redan från början i den mest korrosiva miljön E.ON Händelöverket P14. Alloy 59 och Alloy 22 korroderade något mer än Alloy 625 och Alloy 625mod i denna miljö.
- Om reducerande förbränning råder vid eldstadsväggarna är inte Alloy 625mod optimalt. Detta material fungerar bäst i oxiderande miljö.
- I fall av mild, men med tiden ändå påtaglig, korrosion av kolstålstuber i eldstaden kan termisk sprutning av hög kvalitet vara ett alternativ. Inte minst då det finns en vidareutveckling på området med en del lovande resultat.

9 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Många använder sig av termisk sprutning fastän det varje år innebär ganska höga kostnader för reparationer av det sprutade skiktet. Nyutvecklade metoder, t.ex. sådana som beskrivs i föreliggande rapport skulle kunna testas på ett liknande sätt som påsvetsmaterialen i det här projektet på ett urval av olika anläggningars eldstäder i syfte att påvisa vad de går för och rangordna försöksmaterial och -metoder inbördes med avseende på prestanda/pris samt jämföra resultaten med andra skyddsmetoder mot eldstadskorrosion.

10 Litteraturreferenser

- [1] Storesund J, Sund G, Nordling M, Pettersson R; Åtgärder mot eldstadskorrosion på panntuber, Värmeforskrapport 1023, Stockholm, december, 2007
- [2] Matsubara Y, Sochi Y, Yanabe M, Takeya, A: "Advanced Coatings on Furnace Wall Tubes", Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 16 (2) June 2007, pp. 195 – 201.
- [3] Kawahara Y;"Application of High Temperature Corrosion-Resistant Materials and Coatings Under Severe Corrosive Environment in Waste-to-Energy Boilers", Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 16 (2) June 2007, pp. 202 – 213.
- [4] Bendix D, Tegeder GP, Crimmann, Metschke J, Faulstich M; Development of thermal sprayed layers for high temperature areas in waste incineration plants, Volume 59 Issue 5, Pages 389 – 392, May 2008.
- [5] Lee S-H, Themelis N, Castaldi M; "High-Temperature Corrosion in Waste-to-Energy Boilers", Journal of Thermal Spray Technology Vol.16 (1) March 2007, pp. 104 - 110.
- [6] http://www.keppelseghers.com/files/pdf/July2007/MStore_3F_en_004_A%20-%20Boiler%20Prism%20English.pdf (keppelseghers hemsida)
- [7] Levin E M, Robbing C R, McMurdie H F; "Phase diagrams for ceramists", The American Ceramic Society Inc. 1969
- [8] Salmenoja K, Mäkelä K, "Prevention of superheater corrosion in the combustion of biofuels", Paper No. 00238 NACE 2000

Bilagor

A. Drift- och bränsledata från försöksanläggningarna

Händelöverket

Panna	Panntyp (bifoga gärna principskiss)
Panna 14, Händelöverket	CFB
Ångtemp/Tryck	
470°C/65 bar	
Analyser - Snittvärde över exponer	ingstiden eller tidsvariation
Bränsletyp (+eventuella tillsatser)	Finns bränsleanalys? Nja, kan antas vara liknande bränslet

Avfall: ca 50-55% Hushållsavfall: ca 45-50% Industriavfall	<u>r mns bransleanarys :</u>	under etapp 1 (45 C, 6 H, 27 H, 0,3 S, 0,8Cl, 20 aska)
tillsats av ammoniak	<u>Finns rågasanalys?</u>	Ja, förekomst av HCl och SO2 varierar över tid, tid vis ganska höga halter. Svavel och ammoniumsulfat delvis tillsatt från och till

Avlagringsprov - Helst tagen före rengöring

Beteckning på avlagringsprovet	Har någon rengöring skett innan provtagning?
N.A.	Nej
Från vilka material är prov tagna?	Finns risk för påverkan från exempelvis sotblåsning?
Samtliga – hela panelen togs ut	Nej
Provtagningsdatum	Datum för ev. föregående rengöring
2008-04-12	2006-10-26, 2007-04-19, 2007-10-17

Metallprover

Hela panelen skars ut								
Provbeteckning	Material	Position	Insättningsdatum	Uttagsdatum	Drifttid			
(A-F)					(n)			
А	625		2006-04-24	2008-04-12	15511			
В	625mod		2006-04-24	2008-04-12	15511			
С	59		2006-04-24	2008-04-12	15511			
D	650		2006-04-24	2008-04-12	15511			
Е	22		2006-04-24	2008-04-12	15511			
F	310		2006-04-24	2008-04-12	15511			

Exempel på resultat från rågasanalys, Händelö P14

	Pannlast Regl., P14 (F_CV)	CO mg/Nm3* ^ (F_CV)	CO- Mätning F Economi ser, P14 (F_CV)	O2-halt Panna hoger fuktig gas O2-Halt F Economi ser, P14 (F_CV)	O2-halt Panna vanster fuktig gas O2-Halt F Economi ser, P14 (F_CV)	rågas SO2 fuktig gas SO2 RG FÖRE FILTER P14 [mg/Nm3 tg] (F_CV)	rågas HCL fuktig gas HCI RG FÖRE FILTER P14 [mg/Nm3 tg] (F_CV)
	MW	mg/Nm3* ^	ppm	%	%	mg/N	mg/N
2007-05-06	76.0	26.2	95.0	E 1	F 0	7 5	692.4
2007-05-06	70,0	20,2	05,0	Э, I	5,0	7,5	003,4
14:00 2007-05-06	75,9	14,2	84,8	5,4	6,0	5,1	686,1
16:00	75,6	21,1	88,2	5,6	6,1	3,5	586,0
2007-05-06							
18:00	74,9	17,2	93,4	5,6	6,0	5,6	625,4
2007-05-06	75.0	22.7	97 7	54	6.1	2.0	651 9
2007-05-06	75,0	22,1	51,1	5,4	0,1	2,0	001,0
22:00	75,1	40,0	96,6	5,1	5,9	4,9	686,4
2007-05-07							
00:00	74,9	34,4	90,4	5,2	5,8	4,7	670,4
2007-05-07	74 0	15 /	86.7	53	5.8	5.0	707.0
2007-05-07	77,5	10,4	00,7	5,5	0,0	0,0	101,5
04:00	74,5	21,9	86,8	5,0	5,6	5,1	724,0
2007-05-07							
06:00	73,8	31,6	89,3	5,3	5,8	4,1	696,7
08.00	75.8	25.4	91.5	49	54	6.9	744 2
2007-05-07	10,0	20,1	01,0	1,0	0,1	0,0	· · · ·, <u>–</u>
10:00	76,0	60,2	93,8	4,9	5,4	4,6	781,7
2007-05-07	75.0	05.0	00.0	- 4	5.0		704.0
12:00	75,6	65,0	96,6	5,1	5,9	5,8	781,8
14:00	74,0	45,2	98,7	5,4	6,4	5,5	744,1
2007-05-07							
16:00	74,3	30,4	100,0	5,3	6,1	39,7	730,1
2007-05-07	75 /	27.2	101 5	53	57	5.6	661 5
2007-05-07	75,4	27,2	101,5	5,5	5,7	5,0	001,5
20:00	75,3	24,2	107,5	5,6	5,6	2,6	702,1
2007-05-07							
22:00	73,6	41,0	110,6	6,0	5,7	2,1	699,3
00.00	75.6	35.2	115 1	56	57	59	737 3
2007-05-08	,.	00,2		0,0	0,1	0,0	,.
02:00	72,8	33,8	120,3	5,8	6,1	3,0	689,6
2007-05-08	75.0	40.5	105 5	5.0	5.0	0.7	000.4
04:00 2007_05	10,0	40,5	125,5	5,Z	0,C	0,7	698,4
08 06.00	74 0	25.0	131 4	59	56	64	691 2
2007-05-	,0	_0,0	,	0,0	0,0	0,1	
08 08:00	75,4	30,0	136,7	5,7	5,6	6,9	705,8

Uppsala KVV

Panna		Panntyp Banson (ganomströmningsnanna)			
00NA00B001		Denson (gene	sinstronningspanna)		
Angtemp/Tryck					
535°C/204 bar					
Analyser - Snittvärde över expone	eringstiden elle	r tidsvariation	1		
Bränsletyp (+eventuella tillsatser) Torv och kontaminerat avfall (bifoga gärna		nalys?	Ja, bifogas		
	Finns rågasana (bifoga gärna)	ilys?	Nej		

Avlagringsprov - Helst tagen före rengöring

<u></u>	0
Beteckning på avlagringsprovet	Har någon rengöring skett innan provtagning?
B, C, E, F	Spolning med vatten
Från vilka material är prov tagna?	Finns risk för påverkan från exempelvis sotblåsning?
625mod, 59, 22 och 310	Ja
Provtagningsdatum	Datum för ev. föregående rengöring
20080617	20070604, 20080605

Metallprover. Hur uttagna? Har olja/skärvätska används? Hela panelerna sågades ut

Provbeteckning (A-E)	Material	Position	Insättningsdatum	Uttagsdatum	Drifttid (h)
А	625		2006-07	2008-07	ca 4000
В	625mod		2006-07	2008-07	ca 4000
С	59		2006-07	2008-07	ca 4000
D	650		2006-07	2008-07	ca 4000
Е	22		2006-07	2008-07	ca 4000
F	310		2006-07	2008-07	ca 4000

Exempel på Bränsleanalys från Uppsala KVV

LINJE DATUM FUKT SVAVEL ASKA VÄRMEVÄRDE	Differan stryck	Kommentar/ anmärkning
---	--------------------	--------------------------

		%	% tp	% tp	kalorimetriskt MJ/kg tp	effektivt tp MJ/kg tp	effektivt fp MJ/kg tp	effektivt fp MJ/kg	kal. askfritt MJ/kg tp	kvarn mbar	
											EME
1	09-01-09	7,9	0,21	-	21,50	20,23	20,03	18,44	-	42	Smålandtorv
2	09-01-09	7,2	0,28	-	21,49	20,22	20,04	18,59	-	33	Sveg, HMAB
1	00 01 12	0.2	0.17	2.2	21.20	20.02	10.90	10.16	21.70	22	EME
	09-01-13	8,3	0,17	2,2	21,29	20,02	19,80	18,10	21,70	32	Smalandlorv
	09-01-13	6,6	0,40	7,1	21,39	20,12	19,95	18,65	23,02	28	Sveg, HMAB
1	09-01-23	7,3	0,32	7,0	21,40	20,13	19,94	18,48	23,01	34	Sveg, HMAB
2	09-01-23	6,3	0,29	7,2	20,56	19,29	19,13	17,92	22,14	28	Sveg, HMAB
1	09-01-30	6,8	0,26	4,9	21,47	20,20	20,03	18,66	22,56	37	Smålandtorv
2	09-01-30	7,1	0,36	6,6	21,56	20,29	20,11	18,69	23,09	35	Sveg, HMAB
1	09-02-06	7,6	0,20	4,3	20,92	19,65	19,45	17,98	21,86	34	EME Torv
2	09-02-06	6,3	0,29	6,4	21,41	20,14	19,98	18,72	22,87	27	Sveg, HMAB
1	09-02-11	6,6	0,36	6,5	20,99	19,72	19,55	18,26	22,45	42	Sveg, HMAB
2	09-02-11	6,2	0,36	8,1	21,00	19,73	19,57	18,36	22,85	47	Sveg, HMAB
1	09-02-20	6,5	0,36	6,9	21,30	20,03	19,87	18,57	22,88	36	Sveg, HMAB
2	09-02-20	8,0	0,33	7,9	21,46	20,19	19,98	18,38	23,30	46	Sveg, HMAB
2	00 02 27	6.6	0.25	5.0	21.36	20.09	10.02	18.60	22.70	31	Svegtorv + 10-
	09-02-27	5.0	0,25	5,9	21,50	20,09	20.02	10,00	22,70	20	Swag UMAD
2	09-03-00	5,9	0,30	7.4	21,44	20,17	10.04	10,05	23,04	20	Sveg, HMAD
1	09-03-00	0,0	0,32	7,4	21,50	20,09	19,94	10,75	25,00	25	Sveg, HMAD
	09-03-11	8,5	0,31	0,3	21,40	20,19	19,98	18,33	22,91	35	Sveg, HMAB
	09-03-11	1,2	0,33	6,6	21,37	20,10	19,92	18,49	22,88	31	Sveg, HMAB
	09-03-16	6,9	0,33	7,9	21,34	20,07	19,89	18,51	23,17	34	Sveg, HMAB
2	09-03-16	6,6	0,33	8,2	21,28	20,01	19,84	18,53	23,18	39	Sveg, HMAB
1	09-03-26	8,2	0,20	4,3	20,58	19,31	19,10	17,52	21,50	38	EME torv (dålig)
2	09-03-26	8,7	0,28	5,3	21,06	19,79	19,56	17,85	22,24	33	Sveg, HMAB (uppskrapat)
	00.04.02	7.5	0.22	0.7	20.65	10.20	10.10	12.24	22 (1	20	Sveg+trä+open
2	09-04-03	1,5	0,32	8,/	20,65	19,38	19,19	1/,/4	22,61	29	$\frac{\text{top (HVC)}}{\text{Sveg HMAR}+}$
2	09-04-09	6,9		7,3						26	trä (HVC)

Högdalenverket P6

Panna	Panntyp
Panna 6	CFB 91 MW
Ångtemp/Tryck 480°C/60 bar	

Analyser - Snittvärde över exponeringstiden eller tidsvariation

Bränsletyp (+eventuella tillsatser) Industriavfall, RB	Finns bränsleanalys?	Ja, varierande innehåll av C, H, N, O, S, Cl, As, Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Hg, Al, Si, Ca, Mg, Mn, Ti, Fe, Ba, Na, K, P
	Finns rågasanalys?	Ja, bifogas

Metallprover.

Rondellprover, uttagna efter rengöring (blästring), olja har används.

Provbeteck- ning	Material	Position	Insättningsd atum	Uttags- datum	Drifttid (h)
Vänster	Inconel 625	Eldstad bakvägg, vänster Strax ovanför murningskant	2004-09-01	2008-07-6	20 600
Höger	Inconel 625	Eldstad bakvägg, höger, strax ovanför murningskant	2005-09-01	2008-07-6	13 600
Tomdrag	Inconel 625		2007-07	2008-07-06	5 600

Rågasanalysen följande:

Gaskomponent	Minhalt (mg/nm ³)	Medelhalt (mg/nm ³)	Maxhalt (mg/nm ³)
SO2 fuktig gas	0	47,5	186
NH3 fuktig gas:	0	3,5	19
Rågas fukthalt	0	13,4	21
Rågas HCl fuktig gas	9,5	381	972
HCl driftkorrigerad	0	32745900	83971999
HCl drifttidskorrigerad	9,5	384	970
Rågas NO fuktig gas	0,9	20,2	73
CO efter panna	0,5	5,2	32 ppm
CO efter panna	0	401850	2165080 ppm
driftkorrigerad			

B. Analyserade prover från Händelö (ljusmikroskop)



A-Alloy 625-Övre del av tub



A-Alloy 625-Nedre del av tub



B-Alloy 625 mod-Övre del av tub



B-Alloy 625 mod-Nedre del av tub



C-Alloy 59-Övre del av tub



C-Alloy 59-Nedre del av tub



D-Alloy 650-Övre del av tub



E-Alloy 22-Övre del av tub



D-Alloy 650-Nedre del av tub



E-Alloy 22-Nedre del av tub



F-Alloy 310-Övre del av tub



F-Alloy 310-Nedre del av tub

C. Analyserade prover från Händelö (SEM-EDS/WDS)

a) Material A (prov från övre del av tub)

Analys med SEM/EDS av grop i yta av materialet



	100µ	m								
	С	0	Na	Si	S	Κ	Cr	Fe	Ni	Total
1	2.1	21.6	5.3		25.3	40.1		5.6		100.0
2	7.5	17.7	2.8		25.2	46.9				100.0
3	2.0	8.3	5.3	1.6	5.6	5.1	8.8	33.2	30.2	100.0
4	1.2	25.2	6.5		12.0	16.7	2.5	32.1	3.8	100.0
5		22.1	3.1		16.3	58.5				100.0
6	16.7	29.3	6.7		17.4	22.9	1.6	4.2	1.3	100.0



Analys av område A i bild ovan



	С	0	Na	Al	Si	S	Cl	K	Cr	Fe	Ni	Cu	Total
1	4.8	21.3	2.0			4.0	10.6	5.8	20.8	1.5	25.4	3.9	100.0
2		20.0	1.6			4.8	33.6	20.2	6.2	2.0	11.6		100.0
3		17.1	0.8	0.3		1.2	34.8	7.4	3.5	0.8	34.2		100.0
4	5.9	19.1	1.5		0.8	2.5	4.5	2.2	22.0	3.0	36.2	2.3	100.0

Mätningar kompletterades med wds-analys på molybden och svavel (markeras med fetstil i tabellen under bilden). Bilden nedan visar vänster kant av gropen i föregående analys. Svavelhalten är låg jämfört med molybdenhalten.



Spectrum	S	Cl	Κ	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Nb	Мо	Pb	Total
1	0.6	0.9	0.6	64.9	0.4		3.8				17.3		100.0
2	3.7	4.3	2.8	31.5		1.7	19.8	2.5	4.0	3.7	9.8	4.9	100.0
3	2.2	3.9	1.7	36.8	0.4	2.6	25.8	1.9	4.9		11.8		100.0
4	0.1			21.5		0.6	69.3				8.1		100.0
Max.	3.7	4.3	2.8	64.9	0.4	2.6	69.3	2.5	4.9	3.7	17.3	4.9	
Min.	0.1	0.9	0.6	21.5	0.4	0.6	3.8	1.9	4.0	3.7	8.1	4.9	

Nedre del av grop, motsvarande området märkt med 2 i område A



Spectrum	0	S	Cl	K	Cr	Fe	Ni	Mo	Total
1	1.1	0.3	28.3	16.0	7.5	1.0	42.1	3.8	100.0
2	2.9	0.4	24.1	7.6	15.5	8.6	35.6	5.4	100.0
3	2.8	1.0	27.0	14.1	18.5	2.2	26.4	8.1	100.0
4	2.1	0.5	22.8	17.4	18.0	0.9	30.9	7.5	100.0
Mean	2.2	0.6	25.5	13.8	14.9	3.2	33.7	6.2	100.0
Std. deviation	0.8	0.3	2.6	4.3	5.1	3.7	6.7	2.0	
Max.	2.9	1.0	28.3	17.4	18.5	8.6	42.1	8.1	
Min.	1.1	0.3	22.8	7.6	7.5	0.9	26.4	3.8	

Analys av område B



Spectrum	0	S	Cl	Κ	Cr	Fe	Ni	Мо	Total
1	4.7	0.4	37.1	9.3	1.7	1.8	45.0		100.0
2	5.0		27.4	6.1	8.6	1.0	49.7	2.2	100.0
3	7.2	0.6	32.3	6.7	5.8	1.3	46.2		100.0
4	3.6		24.9	6.0	10.0	0.7	51.8	2.9	100.0



b) Material A (prov från nedre del av tub)

Analys med SEM/EDS av område a. Punkter 8 och 10 har uteslutits p g a dålig signal:

	a	-			<i>a</i> :		â	C1		m'	~		-		~	-	
	C	0	Na	Al	Sı	Р	S	CI	K	Tı	Cr	Mn	Fe	N1	Cu	Zn	As
1		27.9		0.9		1.0	3.9	2.7	1.9		33.3		2.1	13.0	1.8	7.4	
2	6.0	26.1	1.6	3.9	0.4		2.6	3.0	1.7	0.5	27.6		3.1	13.1	2.0	7.4	0.9
3		25.4		0.5			3.8	3.4	2.1		26.4		4.4	19.7	2.1	6.0	
4		23.0					3.4	2.4	2.0	0.5	37.9		1.8	20.9		8.0	
5		21.3					5.6	1.6	3.7		42.2		1.3	11.5		12.9	
6		24.5					3.6	2.2	2.1	0.8	37.3			10.2		11.6	
7		22.8	2.4				7.5	4.1	7.2		23.2		1.9	11.7	9.5	9.8	
9		19.1					6.2	2.2	1.8		40.3		2.5	11.7		16.2	
11	2.9	29.7	6.9				19.0	1.6	27.8		5.9		1.9	2.2		2.0	
12		20.3	2.5				9.2	6.2	11.0		17.0		2.1	8.9	15.7	7.2	
13		22.8	1.9				7.0	5.5	8.7		15.6		1.4	17.8	12.7	6.6	
14		27.9	2.7				6.5	4.6	6.4		25.0		1.9	10.3	4.9	10.1	
15		1.0									21.3		0.7	68.0			
16	4.7	4.2		81.2							0.7	0.6	7.4	1.2			

Analys med SEM/EDS av område b:

	С	0	Na	S	Cl	Κ	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Nb	Total
1		26.7		5.9	2.7	3.0		37.0	1.1	6.9	1.6	15.1		100.0
2		20.0		4.2	2.1	2.2		33.8	12.1	9.3	2.2	14.0		100.0
3		26.5		6.4	2.1	3.5		36.6	1.6	8.3		15.2		100.0
4		30.8	1.5	9.7	1.6	6.0	0.6	39.2		6.1		4.7		100.0
5	2.8	28.9		4.6	1.8	2.1		38.4	0.9	6.8		7.9	5.8	100.0
6		24.4	2.1	5.9	2.0	2.9	0.6	41.6		6.5		8.9	5.0	100.0



c) Material B (prov från övre del av tub)

Översiktsbild i 500 ggr förstoring med detalj i 3500 ggr förstoring. Analyspunkter 5 och 6 har uteslutits p g a dålig signal.

	С	0	Na	Al	Р	S	Cl	Κ	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	W	Total
1	2.6	12.9	1.32	15.55	0.6	2.3	1.5	1.2	26.2	3.8	27.9			4.1	100
2	2.5	14.1	1.38		2.0	2.9	2.4	2.3	34.1	3.1	19.2	2.6	8.0	5.3	100
3		23.3		0.38	2.3	3.3	3.0	2.2	32.1	2.5	15.5	3.5	6.1	5.7	100
4		8.9	1.13	0.57	0.8	2.9	1.6	1.2	28.5	2.4	44.9		3.6	3.5	100

Analys med WDS på svavel och molybden, visar att signaler i oxidskiktet framför allt är molybden, medan svavel återfinns i avlagringar utanför oxidskiktet.



-													
0	Na	S	Cl	Κ	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	W	Pb	Tot
1 6.8	.8 1.3	31.0		34.9	9.9	2.2	10.2	2.82		0.9			100.0
2		23.9		47.6	11.1		16.6			0.8			100.0
3 12	2.5 0.8	1.0		1.4	3.7	0.7	32.2			45.1	2.5		100.0
4 11	1.5 0.9	0.9		0.8	2.8	0.4	34.8			46.9	1.1		100.0
5 7.	1	1.5	0.8	0.5	26.5	4.3	20.2		4.6	25.9	2.8	5.8	100.0
6 3.4	4 0.3	0.9	0.6	1.0	39.9	4.2	28.5		5.6	13.6	2.1		100.0
7 4.9	9 0.4	1.6	1.1	1.4	33.4	4.1	28.3	1.6	5.2	14.4	3.6		100.0
8 6.3	.3	1.2	0.8	0.7	30.1	2.9	36.5		3.0	14.1	2.3	2.2	100.0
9 0.4	.4	0.1			20.4	1.7	66.4			10.2	0.8		100.0

KIMAB COMPO 20.0W X50 WD 10.0mm 10.pm

Analys av punkter 1,3 och 6 har dålig signal och utesluts.

	С	0	Na	Al	Si	S	Cl	Κ	Cr	Fe	Ni	Cu	W	Total
2	4.4	39.5	9.4		0.4	18.0	1.2	25.2		1.1	0.9			100.00
4		42.4	7.9			11.1	1.1	19.0	8.3	1.6	5.9		2.7	100.00
5	3.2			18.5	0.4				12.6	10.4	54.8			100.00

Nedan detalj ur korrosionsskiktet i botten av en grop



	С	0	Na	Al	Si	S	Cl	Κ	Cr	Fe	Ni	Cu	Total
1	4.1	5.3	3.7	13.4		2.1	0.7	2.4	16.1	2.8	49.4		100.0
2		2.7	2.2	11.7		1.1		1.5	39.2	2.8	33.1	5.7	100.0
3		0.7		5.8	0.5	0.7		0.3	16.6	18.3	57.1		100.0
4		5.5	2.3	21.0		2.6		2.4	24.1	4.5	27.1	10.5	100.0
5	4.3	35.5	11.1	0.7		16.5	6.1	24.5		1.3			100.0

e) Material C (prov från övre del av tub)

d) Material B (prov från nedre del av tub)

Skiktet närmast metallytan (analyspunkter 5-10) har även analyserats med WDS, och det visar sig då att molybden är kraftigt anrikat tillsammans med syre och krom. Skiktet utgörs alltså av en blandad krom/molybdenoxid med inslag av Na, Cl och K i halter under 5 % samt Zn (5-10%). Analyspunkt 4 har uteslutits p g a dålig signal.



EDS-analys av markerade punkter/områden

	С	0	Na	Р	S	Cl	Κ	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Total
1	4.3	27.5	6.2	0.4	4.1	6.9	4.4		12.9	7.0	18.7	1.3	6.3		100.0
2	4.2	19.4	5.1	0.6	5.2	7.4	7.2		19.4	3.9	19.4		8.4		100.0
3	2.6	24.7	9.5		5.1	8.4	2.9		16.7	2.8	19.7		7.6		100.0
5	2.8	29.3	2.6	0.8	14.1	2.0	2.4		13.7	1.2	31.0				100.0
6	5.4	23.3	2.3		12.4	3.3	4.6	0.7	21.0	1.0	19.8		6.3		100.0
7	1.4	27.2			6.1	1.9	2.4		29.5	0.9	21.9		8.7		100.0
8		29.4	0.8			1.0	0.6		4.0		25.2	1.6		37.4	100.0
9		25.4	1.2			1.4	1.3		14.6	0.9	24.3			31.0	100.0
10	3.6	26.6	0.8			1.2	1.1		5.6	1.0	25.9			34.2	100.0
11		28.9				1.4	0.7		3.7	0.7	24.1		3.0	37.5	100.0
12		32.3	4.2	0.7	11.3	2.1	3.7		16.6	1.1	22.9		5.4		100.0
13	3.3	27.5					0.9		6.0		26.2			36.1	100.0
14	2.3	1.1							23.9	0.8	59.3			12.6	100.0



30µm WDS-analys av fetmarkerade ämnen

	0	Na	Р	S	Cl	Κ	Cr	Fe	Ni	Zn	Мо	Pb	Total
1	15.2			1.4	1.6	1.5	30.1	1.3	17.2	4.0	25.0	2.8	100.0
2	16.6		0.1	1.9	1.6	2.4	30.9	1.2	17.3	5.1	19.9	3.0	100.0
3	15.0	1.1	0.2	1.7	0.9	2.0	14.8	2.2	39.3	2.6	20.4		100.0

f) Material C (Prov från nedre del av tub)



83		40µr	n	1								
	0	Na	Р	S	Cl	Κ	Cr	Fe	Ni	Zn	Мо	Total
1	35.9	2.1	0.6	16.8	1.5	11.1	25.6	1.2	5.1			100.0
2	32.9	2.6		12.4	2.8	5.7	33.7		10.0			100.0
3	32.7	1.6		10.8	2.5	5.9	32.0	1.1	8.2	5.2		100.0
4	31.0	1.7		12.2	2.7	5.4	31.9		9.7	5.5		100.0
5	31.0	1.6	0.7	11.6	2.3	5.1	31.5	1.2	10.4	4.8		100.0
6							24.5	0.6	60.9		14.1	100.0



20		40µr	n	1998-1								
	0	Na	S	Cl	Κ	Cr	Fe	Ni	Zn	Мо	Pb	Total
1	22.6	1.1	2.6		2.4			1.4		21.2	48.7	100.0
2	26.8	1.7	3.7	0.8	3.9	2.2		7.5		16.5	37.0	100.0
3	17.0	4.3	24.5	2.3	40.1	7.0		4.8				100.0
4	25.3	6.7	20.4	1.2	27.9	9.4	3.9	5.2				100.0
5	14.4	5.5	21.9	2.0	27.1	15.4		6.6	7.1			100.0
6	24.9	5.2	9.4	4.7	6.6	12.9		11.8			24.6	100.0
7	10.9	9.8	8.5	9.1	11.7	18.0	1.7	30.3				100.0
8	19.1	5.3	13.7	1.2	19.2	22.8		18.6				100.0

Material D (övre del av tub) g)

Det finns antydan till oxidskikt där halten molybden är hög, liksom halten järn. Denna analys styrks av WDS analys på liknande område. I skiktet utanför oxidskiktet finns alkalimetaller samt klor.



DDS-analys. I unkt o nai utosiutits p g a uang signa	EDS-ana	lys. Punl	ct 8 har	uteslutits	pga	dålig	signa
--	---------	-----------	----------	------------	-----	-------	-------

	С	0	Na	Al	Si	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Ni	Мо	W	Total
1	0.9	3.0	1.6	1.3		0.8		16.9		19.7	43.2	10.6	1.9	100.0
2	2.0	13.3	2.6	0.9		5.5	5.6	11.0		21.9	25.2	11.0	1.1	100.0
3	0.8	6.3	1.2	1.0		1.1	0.8	15.0		21.2	42.1	9.1	1.5	100.0
4		9.3						1.2	0.8	85.8	2.1	0.9		100.0
5		13.9				0.3		1.6	1.0	81.2	2.1			100.0
6		1.4						18.9		16.2	52.6	9.3	1.6	100.0
7	2.2	12.2	1.3	1.8	0.7	2.2	3.0	10.2		29.7	26.7	10.1		100.0
9	0.7	19.6	0.8	0.3		2.1	4.2	2.6		41.5	13.8	14.3		100.0



40µm

	С	0	Al	S	Cl	Κ	Cr	Mn	Fe	Ni	Мо	W	Total
1	0.1	1.1	0.3	0.1	0.1		18.2	0.3	18.5	50.8	9.9	0.7	100.0
2		9.2	0.9	1.0	1.7	2.0	19.0		16.1	31.2	16.0	2.9	100.0

h) Material D (nedre del av tub)



С 0 Na S Cl Κ Cr Fe Ni Cu Zn Mo Pb Total 11.4 14.1 2.0 0.5 7.3 1.3 1 1.6 3.2 2.4 17.1 39.3 100.0 2 17.2 0.8 1.1 1.3 1.4 2.4 26.0 49.9 100.0 3 100.0 17.9 0.8 4.7 4.7 23.7 44.6 1.2 2.4 4 21.9 2.6 6.0 1.6 7.7 1.3 51.1 3.9 100.0 3.9 5 100.0 3.5 22.5 5.5 4.4 2.7 8.5 0.9 48.7 3.3 22.8 6 2.1 3.2 5.1 1.7 19.9 29.3 4.5 11.4 100.0 2.0 7 21.3 4.0 4.6 1.9 16.9 33.3 6.1 10.1 100.0 8 21.9 5.2 5.0 30.2 1.9 17.5 100.0 1.7 16.8 9 22.9 2.5 4.7 1.0 16.3 38.6 4.5 9.4 100.0 10 2.2 23.2 2.9 1.3 100.0 4.7 17.2 34.8 4.5 9.4



		μu												
	С	0	Na	Al	S	Cl	Κ	Ca	Cr	Fe	Ni	Мо	W	Total
1		33.4	0.9	0.5	11.1	6.9	11.8		9.7	6.7	15.0	4.0		100.0
2		14.0			2.6	23.8	35.5		8.8	5.6	6.5	3.1		100.0
3		14.0			7.2	21.8	32.5	5.1	6.0	4.3	9.2			100.0
4		15.2	1.9	0.5	7.3	2.2	8.3		6.1	3.5	51.0	4.3		100.0
5		28.7	8.2			12.4	12.0	4.5	2.6	2.5	5.2	23.9		100.0
6	3.1	3.2				0.6	0.7		19.2	2.2	59.4	9.7	1.9	100.0
7		17.2	3.2		9.2	6.5	14.9		6.5	4.3	31.4	6.8		100.0
8		29.0	3.3	0.4	13.0	7.0	15.7		7.8	13.2	10.4			100.0
9		28.9	2.3			4.5	15.6	2.1	4.1	6.3	9.5	26.8		100.0
10	2.6	1.3							18.8	16.3	50.0	9.6	1.4	100.0



		404	4111													
	С	0	Na	Al	Р	S	Cl	Κ	Cr	Fe	Ni	Zn	Mo	W	Pb	Total
1		30.1				2.9	1.8	2.5	7.0	2.3	3.5		14.8		35.1	100.0
2		31.7	4.4			4.5	13.8	1.4	6.3	9.8	13.3		13.4	1.5		100.0
3		33.9	1.5		1.0	13.6	3.1	4.7	9.4	17.7	11.3			3.8		100.0
4	3.4	30.0				2.7	2.3	2.7	7.0	3.8	2.7		17.5	2.0	25.9	100.0
5	3.2	37.2	1.1			5.7	3.8	4.3	16.1	4.9	6.1		15.6	2.1		100.0
6	7.1	25.3	1.7	0.4		5.2	8.3	8.3	28.1	9.7	4.2			1.7		100.0
7		31.3	1.3			6.0	3.0	7.0	20.3	12.9	16.1			2.1		100.0
8	4.3	31.2				6.7	5.1	7.3	29.6	6.3	7.4			2.3		100.0
9		30.6				6.4	5.0	7.7	32.6	7.4	8.3	0.3		1.9		100.0
10		30.2			0.5	7.1	4.6	7.2	32.9	9.1	8.5					100.0
11	2.0	32.8				3.3	2.7	3.0	8.0	7.1	6.5		10.3	1.0	23.4	100.0
12		27.1			0.2	2.7	1.8	1.4	6.5	2.6	3.4		17.4		37.0	100.0

i) Material E (övre del av tub)

Det finns en antydan till oxidskikt med mycket Cr, Mo och Ni. Materialet har antydan till gropar med ett djup av $100\mu m$.



KIMA	3	C	COMPO 2	0.0kV X1	00 WD	10.0mm	100µm										
	С	0	Na	Si	Р	S	Cl	Κ	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	W	Total
1	10.3	9.5	1.4	0.5		0.6		0.9	17.3		4.2	42.9			9.2	3.3	100.0
2	13.1	9.6		0.9			0.3	0.6	16.0	0.5	7.2	39.1			10.0	2.7	100.0
3	3.0	32.3			0.2	1.7	1.2	1.7	26.5		2.0	9.2		6.4	11.9	3.9	100.0
4	3.7	32.8	2.2		0.4	1.9	1.2	2.0	24.5		2.1	8.2	1.0	5.3	10.2	4.4	100.0
5	3.0	4.7							20.7	0.6	3.8	57.5			7.8	1.9	100.0
6	21.9	19.4	2.3			1.3		2.3	12.9		3.7	26.3			7.6	2.4	100.0
7	12.3	19.1	1.8	0.4	0.1	1.2	0.4	2.0	16.1		6.2	26.9			10.9	2.7	100.0
8	15.4	22.0	2.0			2.1	0.4	2.9	14.5		3.6	24.8		1.1	8.0	3.3	100.0
9	8.3	28.6	2.8		0.3	3.2	0.5	4.3	16.4		2.5	20.7		1.2	8.8	2.5	100.0
10	28.4			49.9					5.6	0.5	0.7	12.0			3.0		100.0
11	2.7	1.5							21.0	0.7	2.8	57.6			11.2	2.5	100.0



Wds-analys av S och Mo (fetstilt). Notera att svavel återfinns i avlagring, medan molybden framförallt återfinns i skiktet närmast metallen. Punkter 1-4 har dålig signal och bedöms endast kvalitativt.

	0	Na	S	Cl	Κ	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	W	Pb	Total
1	1.9	1.2	17.7		22.0	11.3			36.2		5.7	4.0			100.0
2	6.1	5.7	13.2	0.9	13.0	11.2		0.6	32.6	2.8	4.2	6.8		2.8	100.0
3	12.1	0.8	2.7	0.5	3.3	6.3		0.8	10.1		3.2	39.3		21.1	100.0
4	12.5		1.0		0.6	2.8		2.2	5.5		2.0	43.4		30.1	100.0
5	10.06		0.7	2.1	0.9	24.1		1.5	21.2	4.3	15.4	12.3	2.4	5.2	100.0
6	9.39		0.6	1.8	0.8	26.1		1.3	18.7	2.0	17.7	14.1	2.5	5.0	100.0
7	0.56		0.1			19.1		3.1	61.3			14.6	1.1		100.0
8	7.91		0.7	1.0	0.5	23.8	0.9	4.2	36.8		5.6	16.1		2.6	100.0

1	2		7			1
1		3	4		B	
- <mark>6</mark>	-		3	-	5 <mark>9</mark> 10	
					NT.	12

j) Material E (nedre del av tub)

20		40µm													
	С	0	Na	Al	S	Cl	Κ	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo	W	Pb
1	5.4	21.0	1.9		1.3	4.2	1.6		14.7	0.8	15.0	12.9	13.3	3.6	4.5
2	34.3	13.9	1.0		8.7	1.8	2.7		7.3	0.9	21.3	5.4		2.8	
3		30.2	2.8		10.2	0.9	12.4		5.0	3.9	14.8	2.0	17.9		
4	4.7	21.7	1.3		9.9	2.0	1.7	0.75	19.1	2.8	25.8	4.3		6.0	
5		26.0	1.1		1.8	0.6	0.9		10.5	0.8	7.6		18.0	3.4	29.2
6		1.1							21.7	1.3	64.8		9.2	2.0	
7		12.0	2.7		26.7		53.6		1.95		2.9				
8		12.8	3.6		20.0		35.6		12.57		15.6				
9	1.5	30.2	3.1		10.3	0.1	9.9		3.05	1.2	2.6				38.2
10	3.4	24.0	0.8	4.3	1.6	0.7	0.8		7.57	1.7	9.3		18.1	3.0	24.8

Punkter 12-14 i analys nedan är aluminiumfolie som har använts vid provpreparering.



ġ.		40µm																
	С	0	Na	Al	Si	S	Cl	Κ	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	W	Pb
1	8.8	22.3				2.7	0.7	0.5			14.5	1.4	49.2					
2	8.1	21.6				3.2	0.9	0.8			16.2	1.7	44.9					2.6
3	8.7	21.6				2.2	0.7				8.2	1.2	57.4					
4	6.8	23.2				4.7	0.8	0.7			11.2	1.5	33.3					17.9
5	16.9	12.1		0.7		3.0	0.7	0.6		1.7	10.9	24.3	29.1					
6	6.4	24.8				1.6	0.6	0.5		0.5	10.4	1.6	29.3		1.5	7.8	1.4	13.7
7	7.2	29.2	1.5			2.8	0.9	2.5			22.4	2.1	23.2			6.7	1.5	
8	2.7	30.2	1.0		2.3	3.5	0.9	0.9	0.9	5.3	21.4	4.4	24.9	1.7				
9	2.3	17.4				7.3	1.1	3.8			31.9	2.6	33.7					
10	3.6	11.1	3.5			8.0	0.6	9.7			14.9	1.7	46.9					
11	9.2	19.3				2.1	0.4	0.4			12.1	2.5	54.1					



	С	0	Al	S	Cl	Κ	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	W	Total
1		22.4	0.7	5.1	0.9	1.0	0.6	33.8	2.6	17.6		6.5		8.9	100.0
2	5.1	24.4	0.6	4.7	0.8	1.2	0.6	29.0	1.9	16.5	2.5	4.3		8.5	100.0
3		20.3		4.1		1.0		29.0	2.6	33.4		3.1		6.4	100.0
4		30.6	0.7	5.2	0.9	1.4		29.7	2.3	14.6		5.3		9.4	100.0
5	9.2	17.5		4.8		1.6		30.1	2.4	24.5		5.8		4.1	100.0
6	10.6	15.4	0.6	3.8		1.5	0.6	28.5	17.7	18.0				3.2	100.0
7								21.5	1.3	65.9			9.0	2.2	100.0

k) Material F (övre del av tub)



	С	0	F	Na	Al	Si	S	Cl	Κ	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
1	0.5	1.5				0.5					22.6	2.1	53.5	19.4	100.0
2	3.5	13.5		1.3	16.7	0.8	1.9	1.5	3.2	0.5	12.6	0.7	33.5	10.3	100.0
3	2.9	5.0			28.1	0.5	1.3	1.6	3.5	0.5	9.7	1.1	40.3	5.5	100.0
4	2.1	6.9		0.8	11.2	0.4	0.9	1.7	1.2		21.9	1.7	39.5	11.7	100.0
5	3.9	13.8	6.9	4.8	9.7	0.5	1.8	2.8	3.9	0.5	13.6	0.9	27.7	9.2	100.0

I) Material F (nedre del av tub)



	С	0	Na	Si	S	Cl	Κ	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Pb	Total
1	2.0	28.0			1.1	1.9	1.1	6.2	0.9	41.4	14.3	3.0		100.0
2		26.0			2.3	2.2	2.3	10.8	1.5	37.9	12.9	4.0		100.0
3		28.9			3.0	1.2	3.6	5.6		43.0	12.0	2.7		100.0
4		27.4			1.6	1.2	1.4	7.2	1.3	43.9	13.6	2.4		100.0
5		29.2	2.6		16.2	3.2	16.4	3.		3.7	23.5	2.0		100.0
6		23.9	3.2		14.2	2.1	15.7	5.6		10.9	20.7	3.8		100.0
7		29.4	3.		16.3	2.2	13.8	4.1		8.6	22.5			100.0
8		25.2	3.1		13.6	2.5	11.5	7.6	1.0	8.9	22.8	3.8		100.0
9	2.0	31.2			7.9	1.4	8.7	4.7		21.9	6.2	2.2	14.0	100.0
10		17.8	1.1		17.4	3.5	16.1	12.1		6.5	21.0	4.4		100.0
11		22.6			11.4	2.1	11.7	8.1		12.1	6.6	2.3	23.0	100.0
12		30.8			3.1	4.0	2.3	18.5		28.6	9.1	3.8		100.0
13	1.5	28.9			1.3	4.0	1.4	17.4		28.3	12.1	4.9		100.0
14	2.4	29.8			1.5	3.2	1.3	13.0	0.7	34.6	8.4	5.1		100.0
16	1.7	1.1		0.4				23.8	1.7	51.1	20.2			100.0

Punkt 15 ligger i aluminiumfolie från provpreparering.

15

1						8		~	s						
		15		79	2				1						
							6	3 4							
							£								
	. h.,														
		40													
		40µ	III -												
	С	- 40μ Ο	Na	Al	S	Cl	Κ	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Total
1	С	0 29.8	Na	Al 1.0	S 1.5	Cl 2.5	K 1.6	Cr 15.3	Mn 1.6	Fe 25.9	Ni 13.9	Cu 7.0	Zn	Ag	Total 100.0
1 2	С	0 29.8 28.8	<u>Na</u> 1.8	Al 1.0	S 1.5 1.3	Cl 2.5 6.2	K 1.6 1.2	Cr 15.3 17.2	Mn 1.6 1.0	Fe 25.9 26.2	Ni 13.9 10.8	Cu 7.0 5.6	Zn	Ag	Total 100.0 100.0
1 2 3	С	0 29.8 28.8 23.6	<u>Na</u> 1.8	Al 1.0	S 1.5 1.3 1.4	Cl 2.5 6.2 2.5	K 1.6 1.2 1.6	Cr 15.3 17.2 11.1	Mn 1.6 1.0 1.3	Fe 25.9 26.2 41.2	Ni 13.9 10.8 13.0	Cu 7.0 5.6 4.4	Zn	Ag	Total 100.0 100.0 100.0
1 2 3 4	C 2.1	O 29.8 28.8 23.6 28.1	<u>Na</u> 1.8	Al 1.0	S 1.5 1.3 1.4 1.3	Cl 2.5 6.2 2.5 8.1	K 1.6 1.2 1.6 1.2	Cr 15.3 17.2 11.1 12.8	Mn 1.6 1.0 1.3 1.1	Fe 25.9 26.2 41.2 24.5	Ni 13.9 10.8 13.0 12.2	Cu 7.0 5.6 4.4 8.7	Zn	Ag	Total 100.0 100.0 100.0 100.0
1 2 3 4 5	C 2.1	40µ O 29.8 28.8 23.6 28.1 17.8	<u>Na</u> 1.8 10.4	Al 1.0	S 1.5 1.3 1.4 1.3 7.8	Cl 2.5 6.2 2.5 8.1 3.0	K 1.6 1.2 1.6 1.2 1.4	Cr 15.3 17.2 11.1 12.8 16.1	Mn 1.6 1.0 1.3 1.1 1.8	Fe 25.9 26.2 41.2 24.5 28.1	Ni 13.9 10.8 13.0 12.2 10.6	Cu 7.0 5.6 4.4 8.7 3.1	Zn	Ag	Total 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0
1 2 3 4 5 6	C 2.1	40µ O 29.8 28.8 23.6 28.1 17.8 17.8	<u>Na</u> 1.8 10.4 8.1	Al 1.0	S 1.5 1.3 1.4 1.3 7.8 7.9	Cl 2.5 6.2 2.5 8.1 3.0 4.5	K 1.6 1.2 1.6 1.2 1.4 1.5	Cr 15.3 17.2 11.1 12.8 16.1 23.9	Mn 1.6 1.0 1.3 1.1 1.8	Fe 25.9 26.2 41.2 24.5 28.1 29.2	Ni 13.9 10.8 13.0 12.2 10.6 7.1	Cu 7.0 5.6 4.4 8.7 3.1	Zn	Ag	Total 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0
1 2 3 4 5 6 7	C 2.1	40µ 0 29.8 28.8 23.6 28.1 17.8 15.3	<u>Na</u> 1.8 10.4 8.1 2.7	Al 1.0	S 1.5 1.3 1.4 1.3 7.8 7.9 2.0	Cl 2.5 6.2 2.5 8.1 3.0 4.5 7.2	K 1.6 1.2 1.6 1.2 1.4 1.5 1.8	Cr 15.3 17.2 11.1 12.8 16.1 23.9 23.5	Mn 1.6 1.0 1.3 1.1 1.8	Fe 25.9 26.2 41.2 24.5 28.1 29.2 26.3	Ni 13.9 10.8 13.0 12.2 10.6 7.1 9.5	Cu 7.0 5.6 4.4 8.7 3.1 1.9	Zn	<u>Ag</u> 9.7	Total 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0
1 2 3 4 5 6 7 9	C 2.1	40µ 0 29.8 28.8 23.6 28.1 17.8 17.8 15.3 26.9	Na 1.8 10.4 8.1 2.7 1.5	Al 1.0	S 1.5 1.3 1.4 1.3 7.8 7.9 2.0 2.1	Cl 2.5 6.2 2.5 8.1 3.0 4.5 7.2 5.1	K 1.6 1.2 1.6 1.2 1.4 1.5 1.8 2.6	Cr 15.3 17.2 11.1 12.8 16.1 23.9 23.5 15.5	Mn 1.6 1.0 1.3 1.1 1.8	Fe 25.9 26.2 41.2 24.5 28.1 29.2 26.3 24.0	Ni 13.9 10.8 13.0 12.2 10.6 7.1 9.5 7.6	Cu 7.0 5.6 4.4 8.7 3.1 1.9	Zn 1.6	Ag 9.7 13.3	Total 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0
D. Analyserade prover från Uppsala KVV (SEM/EDS)

m) Material A (sidovägg)

Område 2 är aluminiumfolie från provpreparering.



	С	0	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Κ	Ca	Cr	Fe	Ni	Total
1	4.1	45.5	0.5	0.3	1.5	4.4	0.9	12.9	7.0	12.5		9.7	0.7	100.0
2	7.3	4.2			83.4						0.4	3.8	0.7	100.0

n) Material A (bakvägg)

Alloy 625 innehåller cirka 3.6 viktsprocent Nb. I projektets första del kunde inte niob analyseras eftersom proverna hade belagts med guld och Nb och Au överlappar. När nu Nb analyseras, återfinns inte något prov med halter Nb i nivå med Alloy 625 i något av påsvetsmaterialen från bakväggen. Däremot överensstämmer påsvetsmaterial från fyra tuber med Alloy 59 (Material C).

o) Material B (sidovägg)

Materialet är jämnt avverkat med ett tjockt avlagringsskikt. Skiktet består till stor del av Ca, O och S samt viss andel järn och kalium. Troligen föreligger Ca i form av sulfat och Fe i form av oxid. Vid elementmappning av avlagringen syns även W i avlagringen.



	С	0	Mg	Al	Si	Р	S	Κ	Ca	Cr	Fe	Ni	Mo	W	Total
1	15.6	44.9	0.3	0.9	2.6	0.6	14.0	1.4	15.6		3.8	0.5			100.0
2		1.2								20.9	1.9	64.8	8.3	2.9	100.0

p) Material B (bakvägg)

Analyser 1,3,4,11 är uteslutna p g a dålig signal.



40µm	

	С	0	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Κ	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Zn	Mo	W
2	17.6	29.5			2.4	11.1	2.0	7.8	8.8	4.1	11.7		5.0				
5	14.0	29.3		3.1	9.7			0.9	0.3		2.6	22.7	5.4	9.8	2.4		
6	5.6	1.1										13.3	1.4	64.3		11.0	3.4
7	2.3	0.8										20.5	1.2	64.7		8.2	2.3
8	22.9	27.4	0.5	0.8	2.3	2.3		6.5	5.1	2.1	4.4	8.3	3.9	13.4			
9	6.8	32.4		2.8	19.6			0.9			1.4	13.7	1.1	21.4			
10	8.6	20.7		2.5	12.3			1.3			1.8	18.2	1.6	33.0			
12	9.4	34.0		4.7	20.0						0.8	11.4	1.1	17.0		1.7	
13	7.9	26.9		4.5	22.7						1.0	12.8	0.8	21.9		1.6	

q) Material C (bakvägg)

På ett ställe finns lite avlagring som analyseras.



r) Material D (sidovägg)

Aluminiumfolie		0	2
		4	5 6
		and the	
	12		
		7	at the
		40µm	

_	ED)S-ana	lys på a	avlagr	ing ov	/an. A	nalysp	unkt 4	1,5,6 ut	eslutn	a p g a	dålig s	ıgnal.				
_		С	0	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Κ	Ca	Cr	Fe	Ni	Мо	W	Total
	1	5.1	44.5		1.7	6.3	10.5	0.4	1.1	0.6	17.4		11.7	0.7			100.0
	2	5.9	48.7	1.7	0.3	4.4	11.2	1.0	3.7	4.0	1.5	0.5	12.0	4.9			100.0
	3	9.0	37.2	0.7	0.4	0.9	0.6	0.5	18.9	3.0	22.8		6.1				100.0
	7	15.5	3.7				50.5					7.3	5.0	15.2	3.0		100.0
	8	111	3.6				29.0					11.8	9.2	30.7	4.7		100.0
	9	2.5	1.2									18.9	14.4	52.8	9.0	1.3	100.0

s) Material D (bakvägg)

Provet är jämnt avverkat med en tunn avlagring (<10 μ m). På ett ställe är avlagringen tjockare. Analyspunkter 1-3, 5, 7-9 har uteslutits p g a dålig signal. Med ledning av WDS-resultat från Händelö antas svavel i analyspunkt 6, 10 och 11 huvudsakligen vara molybden.

10			2	6		2.5											
	0	40µm	NL.	M	A 1	<u>C:</u>	D	C	1/	0	0	M	Г.	NI:	7	M	117
-	0	0	Na	Mg	Al	51	P	8	<u>K</u>	Ca	Cr	Mn	Fe	IN1	Zn	MO	W
4	6.38	34.4	0.7	1.0	1.48	17.4	0.8	14.2	5.7	13.6			4.4				
6	21.0	23.8		0.9	22.6	3.8	1.2	3.1	2.1	0.7	8.0		6.3	4.7	1.7		
10	6.64	32.8		4.8	14.3	1.5	0.9	3.3	2.2	1.8	18.2	2.5	5.1	6.2			
11	14.8	28.1		4.3	9.00	0.4		0.4		0.4	19.7	2.9	9.2	10.8			
12	11.7	43.3	0.6	0.8	2.09	15.1	1.5	4.9	5.1	3.5	0.9		9.0	1.5			
13	3.3	1.3									18.3		15.6	51.1		8.8	1.6

t) Material E (sidovägg)



På ett ställe är metallen tydligt uppdelad i två skikt (se bild nedan). Halten järn är högre i det mörka partiet i provet (märkt "1"). Analys av skiktet på ytan visar även här höga halter av järn. Halten av syre är förhållandevis låg och avlagringar syns inte alls.



	С	0	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Мо	W	Total
1	3.0				6.7	0.5	74.6	12.6	2.6		100.0
2		1.3			22.0		3.2	58.7	12.4	2.5	100.0
3	1.3	0.5	14.1	0.1	2.8	0.5	75.8	4.5	0.4		100.0
4	3.4	2.4	4.5		7.2	0.5	62.5	17.5	2.1		100.0

u) Material E (bakvägg)



	00	opin															_
	С	0	Al	Si	Р	S	Cl	Κ	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Мо	W	
1		1.4									21.7	3.4	58.6		12.3	2.6	
2	34.4	26.2	0.9	2.8	0.3	4.7	0.5	4.3	2.1	8.1		15.8					
3	9.1	27.3	1.4	9.2	2.3	9.3		17.6			1.1	10.5	1.6	8.6			
4	74.4	14.6	0.2				0.4			10.3							
5	57.0	19.8	0.6			0.3	0.8			20.1	0.4		1.1				
6	62.8	16.3	0.4				0.5			8.9	0.3	9.4	1.0		0.4		
7	4.2	3.2	54.4									36.8	0.6				
8	4.9	5.2	74.8									14.6					

v) Material F (sidovägg)



	С	0	Mg	Al	Si	Р	S	Κ	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Total
1		24.5		2.1	16.2	1.8	9.6	11.7	13.7			20.4			100.0
2	2.6	33.4		4.0	16.3	3.2	5.6	9.2	9.9			16.0			100.0
3		24.3		2.0	10.1	2.3	16.9	19.1	14.2			5.6		5.5	100.0
4		51.4		0.4	4.2	0.4	15.9	13.0	12.9	0.5		1.3			100.0
5		49.5					17.6	15.8	16.1			1.0			100.0
6	4.3	43.1	0.3		0.4		18.8	14.9	16.2	0.8		1.1			100.0
7	4.4	35.6	0.6	0.8	12.9		16.8	15.7	10.7			2.5			100.0
8	1.3	1.5			0.4					24.4	1.9	50.9	19.7		100.0

w) Material F (bakvägg)

Materialet är jämnt avverkat utan särskilt mycket avlagringar. Svetsen är dock ojämn med partier som är högre legerande än avsett, se bild nedan.



Nedan en analys av avlagring på den del av svetsen som innehåller önskat material.

				- / s/				3	2				
/	4	14							5 .				
		100բ	Im										
	С	0	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Κ	Ca	Cr	Fe	Br
1	15.5	46.4	0.4	0.4	2.3	6.4	0.4	10.6	3.2	11.2		3.3	
2	8.6	48.5	0.4	0.4	1.3	9.6	0.5	9.1	3.8	7.5	0.4	10.14	
3	7.6	54.0				15.4		8.2	0.4	11.4		2.4	0.6
4	16.3	48.6		0.3	0.9	17.8	0.9	4.5	4.6	1.5	0.4	4.1	

E. Analyserade prover från Högdalen (SEM/EDS)

x) Eldstadsvägg höger

Prov torrslipat till P2500 med SiC-papper. Analyspunkter som har givit för dålig signal har uteslutits ur resultaten.



	С	0	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Κ	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Мо	W
1	14.7	16.3				1.4	0.9	0.7	0.4		1.3	4.0	2.5	58.2			
2	10.7	14.8			0.8	1.6	2.1	1.2	0.8		0.5	1.3	2.1	64.3			
3	31.7	26.3	2.7		0.5	2.2	10.0	4.0	3.4		1.2	3.5	8.6	4.2			1.7
5	5.9	49.4	0.4	0.8	9.0	17.9			1.7	5.5	1.0	5.9	1.7				
6		50.2	1.0	1.0	10.7	22.4			1.8	5.1	0.6	4.9	1.6				
7		36.8		1.1		0.5	19.8	1.1	17.8	9.6	1.6	0.8	9.4		1.6		
8	5.8	47.5	0.5		6.9	23.5	2.2	0.6	10.9			0.5	1.6				
9	27.4	10.2			1.9	11.9	1.3	0.5	1.3	2.0	5.5	22.0	15.4				
10	22.9	5.5			0.3	7.1				0.3	5.8	39.4	16.7			2.0	
11	15.8	37.8	4.0		1.4	3.2	14.1	4.6	6.3		1.1	2.2	5.7	1.6			2.2
12	31.7	14.8	1.1	1.6		0.2	7.8	1.1	6.6		4.1	8.2	21.0	1.3			



30µm

	С	0	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Κ	Ca	Cr	Fe	Ni	W	Total
1	6.1	39.3		1.7	1.6	13.5	0.5		0.3	0.6	0.3	36.1			100.0
2	4.7	34.8		1.8	1.4	12.1	0.6	0.3	0.4	0.7	0.5	42.0	0.9		100.0
3	4.1	34.4		3.3	1.0	11.7	2.6	0.4	2.6		1.0	37.3	1.7		100.0
4	9.1	32.3		1.4	1.5	12.7	0.5	0.2	0.4	0.6	0.6	39.7	0.9		100.0
5	7.1	35.9	1.4	0.8			13.9	0.5	7.1		13.3	3.3	16.0	0.9	100.0
6	15.1	28.9		0.6	1.8	9.7	0.9	0.2	0.9	0.7	2.5	31.7	7.0		100.0



		30	μm		\sim										
	С	0	Mg	Al	Si	S	Cl	Κ	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Мо	Total
1	12.9	22.5		20.9	0.3	0.3		0.2	0.4		1.1	38.4	3.1		100.0
3	11.1	32.8		30.2			0.4		0.5		4.0	5.7	13.4	1.8	100.0
4	5.3	42.8	0.8	39.1			0.3		1.4	0.6	1.7	1.8	5.2	1.1	100.0
5	3.3	48.9		43.7					1.0		0.7	0.7	1.8		100.0



30µm

	С	0	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Κ	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
6	26.1	27.6	2.8	0.4	1.3	1.1	16.2	4.8	5.1	3.8	5.1		1.7	2.0	1.5		
9	28.5	26.0	2.1	0.6	2.8	3.0	13.1	2.8	4.7	6.3	1.4		1.5	1.4	1.1	4.8	
12	10.6	32.7		1.0	0.4	0.9	18.2	1.1	12.7	9.7		0.5	1.5	1.3	1.6	7.9	
13		47.6		5.1	6.0	12.5	5.6	0.3	4.7	2.1	0.9	0.5	12.6	0.9		1.3	
14	22.3	13.4					9.8	0.6	0.6	1.1	0.5		3.4	1.2			47.1



	С	0	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Κ	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Мо	W	Hg
1	4.5	35.7		0.4	1.6	16.5	0.6		0.5	1.8	0.7	36.2	0.7			0.8		
2	4.4	36.5	0.5	0.4	1.7	15.6	1.6		1.0	2.1	0.7	33.9	0.8	0.7				
3	46.8	22.4	1.1	0.4	1.3	5.7	7.1	1.9	4.7	1.8		5.1	0.7		1.0			
4	3.1	33.7		0.7	1.7	15.0	1.2		0.6	2.2	1.9	36.1	2.2		1.1			
5	17.3	12.9		1.4			4.4		3.5		12.7	2.6	36.8		1.3	5.5	1.6	
6	6.3	29.2		1.7	0.4	2.1	10.2		6.6		24.7	4.6	6.8		4.0	3.3		
7	7.7	27.0			0.8	7.0	2.6		2.0	1.1	20.2	21.0	7.4			3.3		
8	6.0	10.6			0.4	2.3	2.4		0.8	1.0	14.8	4.5	49.2			5.5	2.6	
9	5.1	21.9		0.5		0.7	3.6		2.2		35.0	2.7	18.4		1.3	6.0		2.8
10	8.5	37.7		1.7	3.9	7.4	7.2	0.8	6.5		6.4	9.1	4.6		2.9	3.0		
11	37.7	20.7		2.6	0.7	2.5	13.4	0.6	8.2	1.0	0.3	2.0	1.2		9.3			

y) Eldstadsvägg vänster

z) Tomdrag



	Ni	Cr	Mo	Fe
Medel	51.86	17.61	6.94	6.40
SD	5.01	1.41	0.82	3.94
× × 1	11	1 1.1 /	1 1 10)	

Värdena gäller yttre svetsgodsskikt (mätpunkt 1-18).



Provet har bakats in i en icke-ledande polymer och sedan belagts med guld. Eftersom signalen från guld överlappas av niob, har signal för guld och niob inte presenterats, men de är inräknade vid analysen för att inte förändra halterna av övriga ämnen. Analyserna har normaliserats. De mörka stråken i bilden är stråk där halten guld är lägre än i omgivande material. Det syns även i analysen i punkt 8, där halterna av övriga ämnen är högre än i omgivande punkter.

F. Analys av avlagringar från Uppsala

Avlagring från material B och C har tagits från bakvägg, högra sidan (Nivå 70). Avlagring från material E och F har tagits på höger sidovägg (Nivå 60), inte långt från bakväggen.

å) Analyser med SEM/EDX

Kolsvaret för material B och C kan komma från koltejpen som har använts vid provpreparering.





ä) Analyser med XRD





Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem.

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED STATENS ENERGIMYNDIGHET