

SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA

Uusien materiaalivaihtoehtojen jännityskorroosio vesiolosuhteissa

Pekka Pohjanne VTT

Tiivistelmä

Tulevaisuuden soodakattilan materiaalivalinnat edellyttävät tietoa uusien runsasnikkelisten ja nikkelipohjaisten materiaalivaihtoehtojen jännityskorroosionkestävyydestä niin kattilan käytönaikaisissa vesipuolen olosuhteissa kuin tulipesässä kattilan alasajon yhteydessä tapahtuvan vesipesun aikana vallitsevista olosuhteissakin. Tässä raportissa on tarkasteltu nikkeliseosten jännityskorroosionkestävyyteen puhtaassa korkean lämpötilan vedessä ja alkalisissa sulfidiliuoksissa vaikuttavia tekijöitä. Työ on tehty kirjallisuusselvityksenä perustuen lähinnä ydinvoimalaitosmateriaalitutkimuksiin sekä viimeaikaisiin pohjoisamerikkalaisiin ja Suomalaisiin soodakattila- ja keitinmateriaalitutkimuksiin.

Selvitys osoitti, että nikkeliseoksilla on hyvä, jopa erinomainen, jännityskorroosionkestävyys olosuhteissa, joissa ruostumattomat tai runsasnikkeliset materiaalit eivät enää kestä. Nikkeliseosten käyttö ei kuitenkaan aina ole ongelmattonta, kuten ydinvoimalaitosten käyttökokemukset osoittavat. Uusien runsasnikkelisten ja nikkelipohjaisten materiaalivaihtoehtojen onnistunut käyttöönotto soodakattiloissa edellyttää lisäselvityksiä ja jatkotutkimuksia ainakin seuraavien valmistusteknisten ja vanhenemiskysymysten selvittämiseksi:

- Kylmämuokkauksen ja jäännösjännitysten merkitys jännityskorroosionkestävyyteen,
- Lämpökäsittelyjen ja käyttöolosuhteissa tapahtuvan vanhenemisen vaikutukset mekaanisiin ominaisuuksiin ja jännityskorroosionkestävyyteen,
- Korroosion- ja jännityskorroosionkestävyys soodakattilaolosuhteissa (alkaliset rikkiyhdisteet, uudet vedenkäsittelykemikaalit jne.) ja
- Uusien materiaalien liittäminen; hitsaus ja lisääineenvalinta.

Sisällysluettelo

1	Johdanto	4
2	Vesipuolen käytönaikainen jännityskorroosio	4
2.1	Puhdasvesi	4
2.1.1	Seostus	4
2.1.2	Jännitystila ja muokkaus	7
2.1.3	Lämpökäsittelyt ja mikrorakenne	9
2.1.4	Lämpötila ja pH	10
2.1.5	Epäpuhtaudet	12
2.2	Lipeäjännityskorroosio	13
2.2.1	Seostus ja lämpökäsittelyt	13
2.2.2	Muokkaus ja jännitystila	17
2.2.3	NaOH -pitoisuus ja lämpötila	17
2.2.4	Potentiaali	17
2.2.5	Epäpuhtaudet	22
3	Jännityskorroosio alas- ja ylösajon aikana	23
3.1	Seostus ja mikrorakenne	23
3.2	Natriumsulfidi	25
3.3	Epäpuhtaudet	25
3.4	Potentiaali	26
3.5	Muokkaus ja lämpökäsittelyt	26
4	Yhteenveto	27
	Lähdeviitteet	28

1 Johdanto

Tulevaisuuden soodakattilan materiaalivalinnat edellyttävät tietoa uusien runsasnikkelisten ja nikkelipohjaisten materiaalivevaihtoehtojen jännityskorroosiokestävyydestä niin kattilan käytönaikaisissa vesipuolen olosuhteissa kuin tulipesässä kattilan alasajon yhteydessä tapahtuvan vesipesun aikana vallitsevilla olosuhteissakin. Seuraavassa on tarkasteltu nikkeliseosten jännityskorroosiokestävyyteen puhtaassa korkean lämpötilan vedessä ja lipeäliuoksissa vaikuttavia tekijöitä. Työ on tehty kirjallisuusselvityksenä perustuen lähinnä ydinvoimalaitosmateriaalitutkimuksiin sekä viimeaikaisiin yhdysvaltalaisiin, kanadalaisiin ja suomalaisiin soodakattila- ja keitinmateriaalitutkimuksiin.

2 Vesipuolen käytönaikainen jännityskorroosio

Tässä osassa käsitellään ydinvoimalaitosten höyrystimissä käytössä olevien Alloy 600, Alloy 800 ja Alloy 690 materiaalien jännityskorroosioherkkyyttä korkean lämpötilan vedessä. Tarkasteltavia tekijöitä ovat mm. veden happi- ja kloridipitoisuus, pH-arvo, veden epäpuhtaudet (esim. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}) sekä muokkaus ja lämpökäsittelyt.

2.1 Puhdasvesi

Käyttökokemukset ovat osoittaneet että Alloy 600 nikkeliseos, jota on käytetty mm. korvaamaan austeniittisia ruostumattomia teräksiä höyrykehittimissä, on myös altis jännityskorroosiolle korkean lämpötilan vedessä. Kun taas Alloy 800 ja Alloy 690 seosten käyttökokemukset höyrykehittimissä ovat hyviä. Taulukossa 1 on esitetty em. seosten kemialliset koostumukset. Esimerkiksi Alloy 690 on kestänyt ydinvoimalaitosten höyrykehittimissä korroosiota ja jännityskorroosiota jo 14 vuotta. Toisaalta Alloy 600 seoksella murtumisen höyrykehittimissä on todettu alkavan noin 10 käyttövuoden jälkeen, joten on vielä ennen aikaista tehdä lopullista päätelmää Alloy 690 seoksen immuunisuudesta edes ydinvoimalaitosolosuhteissa (Staehle & Gorman 2003).

2.1.1 Seostus

Erittäin paljon nikkeliä sisältävillä seoksilla, kuten Alloy 600 (Ni > 72 %) seoksella, esiintyy raerajajännityskorroosiota (InterGranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC) puhtaassa hapettomassa vedessä lämpötilan ollessa 300...350 °C (Sridhar & Gagnolino 1992).

Kromiseostus parantaa nikkeliseosten jännityskorroosiokestävyyttä sekä puhtaassa hapettomassa korkean lämpötilan vedessä (kuva 1) että kloridi- ja happipitoisessa korkean lämpötilan vedessä, kuva 2. Jännityskorroosion kannalta turvallinen Ni-pitoisuusalue ulottuu noin 20:sta aina 60 %:iin asti. Pienillä Ni-pitoisuuksilla esiintyy kloridipitoisessa vedessä rakeiden läpi etenevän jännityskorroosion ongelma (TransGranular Stress Corrosion Cracking, TGSCC), kun taas suurilla Ni-pitoisuuksilla esiintyy raerajajännityskorroosiota korkean lämpötilan vedessä. Hiili parantaa raerajajännityskorroosiokestävyyttä hapettomassa korkean lämpötilan vedessä, muodostamalla kromin kanssa raerajoille karbideja (Szklańska-Smiałowska 1989, Staehle & Gorman 2004b)

Runsaskromisen Alloy 690 (28,5-31,0 %Cr) nikkelseoksen jännityskorroosionkestävyys puhtaassa hapettomassa PWR-laitoksen primääripiirin vedessä on parempi kuin Alloy 600 seoksella. Alloy 690 seoksella ei ole todettu jännityskorroosiota tyypillisissä primääripiirin olosuhteissa ($T = 360/365\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2 < 4.4\text{ ppm}$ (50 ml/kg), $\text{O}_2 < 20\text{ ppb}$, $\text{B} = 0 / 200\text{...}1500\text{ ppm}$, $\text{Li} = 0 / 1\text{...}2\text{ ppm}$) tehdyissä tutkimuksissa, pisimpien koeaikojen ollessa jopa 100 000 tuntia (11 vuotta) (Crum & Nagashima 1997). Runsashappisessa korkean lämpötilan vedessä Alloy 690 seoksella voi esiintyä jännityskorroosiota. Tutkimuksissa on jännityskorroosiota todettu lämpötilassa $288\text{ }^{\circ}\text{C}$ happipitoisuudella 36 ppm, mutta ei enää happipitoisuudella 16 ppm, edes raollisilla koekappaleilla (Crum & Nagashima 1997, Staehle & Gorman 2004b).

Myös runsasnikkelisellä titaanistabiloidulla Alloy 800NG (Nuclear Grade, NG) seoksella on korkeasta kromipitoisuudesta (20-23 %Cr) johtuen puhtaassa korkeanlämpötilan vedessä parempi jännityskorroosionkestävyys kuin Alloy 600 nikkelseoksella. Alloy 800NG seos on kestänyt murtumatta pitkäaikaisissa, yli kolme vuotta kestäneissä, primääripiirin olosuhteita simuloivissa laboratoriokokeissa ($T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_2 < 50\text{ ppb}$, $\text{B} = 1500\text{ ppm}$, $\text{Cl}^- < 0,2\text{ ppm}$ ja $\text{NH}_3 = 10\text{...}20\text{ ppm}$). Myös käyttökokemukset ovat hyviä. Alloy 800NG seoksesta valmistetuissa höyrystinputkissa ei ole todettu primääripuolen jännityskorroosiovauriota 13 käyttövuoden aikana (Stellwag et al. 1985).

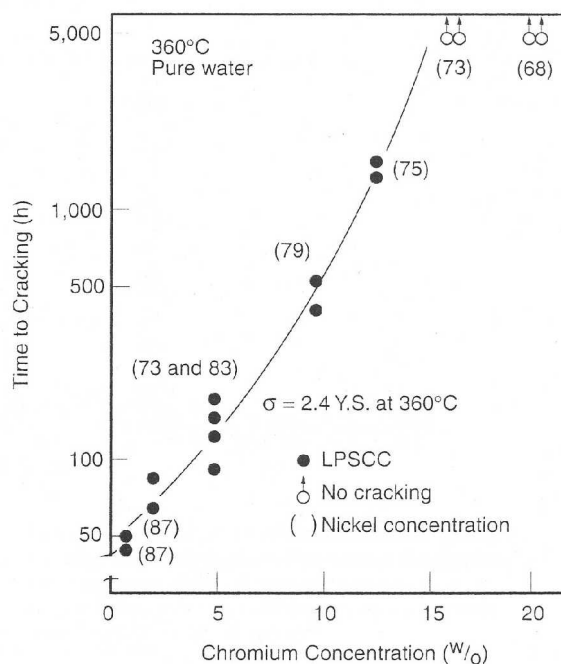
Taulukossa 2 on esitetty yhteenveto kromin, nikkelin ja hiilen vaikutuksesta nikkelseosten jännityskorroosionkestävyyteen korkean lämpötilan vedessä.

Taulukko 1. Ydinvoimalaitosten höyrykehittimissä käytettyjen Alloy 600, 800 ja 690 seosten kemialliset koostumukset. Vertailun vuoksi taulukossa on esitetty myös soodakattiloissa nykyisin käytössä olevien compound-putkimateriaalien pinnoitteiden kemialliset koostumukset (Staehle & Gorman 2003, Pohjanne et al. 2005).

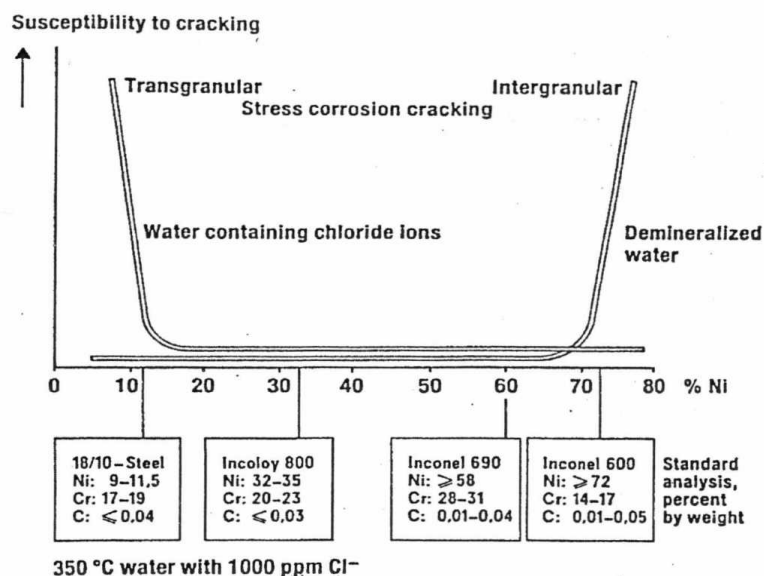
Alkuaine (%)	Alloy 600 (EPRI Guidelines)	Alloy 690 (EPRI Guidelines)	Alloy 800NG (Nuclear grade)	Sanicro 3R12/4L7 (Kompound)	Sanicro 38/4L7 (Kompound)	Sanicro 63/4L7 (Kompound)
C	0,025...0,05	0,015...0,025	0,03	<0,03	<0,03	<0,025
Mn	1,00 (max)	0,50	0,4...1,0	1,3	0,8	<0,5
P	0,015	0,015	0,020			
S	0,010 (max)	0,003	0,015			
Si	0,50 (max)	0,50	0,3...0,7	0,5	<0,5	<0,5
Cr	15,0...17,0	28,5...31,0	20,0...23,0	18,5	21,5	21
Ni	> 72,0	> 58,0	32,0...35,0	10	40	62,0
Mo	-	0,2	-		3	8,5
Fe	6,0...10,0	9,0...11,0	Bal	Bal.	Bal.	<3
Cu	0,50 (max)	0,10	0,75		1,7	
Co	0,015	0,014	0,10			
Al	-	0,40	0,15...0,45			
Ti	-	0,40	0,60		0,8	
Muut	-	N: 0,050 B: 0,005 Nb: 0,1	Ti/C ≥ 12 Ti/(C+N) ≥ 8 N $\leq 0,03$			Nb 3,3

Taulukko 2. Seosaineiden vaikutus nikkeliseosten jännityskorroosionkestävyyteen korkean lämpötilan vedessä (Szkarska-Smialowska 1989, Crum & Nagashima 1997, Stahle & Gorman 2004b).

Seosaine	Vaikutus
Kromi	+ Parantaa jännityskorroosionkestävyyttä puhtaassa hapettomassa tai happipitoisessa vedessä + Parantaa jännityskorroosionkestävyyttä kloridi- ja happipitoisessa korkean lämpötilan vedessä.
Nikkeli	- Pienillä Ni-pitoisuuksilla (< 20 %) kloridipitoisessa vedessä rakeiden läpi etenevää jännityskorroosiota. - Suurilla Ni-pitoisuuksilla (> 60 %) raerajajännityskorroosiota korkean lämpötilan vedessä.
Hiili	+ Raerajakarbideilla jännityskorroosionkestävyyttä parantava vaikutus puhtaassa hapettomassa korkeanlämpötilan vedessä. - Liian matala hiilipitoisuus heikentää jännityskorroosionkestävyyttä



Kuva 1. Kromiseostuksen vaikutus Ni-Cr-Fe seosten jännityskorroosionkestävyyteen puhtaassa vedessä lämpötilassa 360 °C (Yonezawa & Onimura 1989).



Kuva 2. Nikkelipitoisuuden vaikutus ruostumattomien terästen ja Ni-seosten jännityskorroosioalttiuteen korkean lämpötilan vedessä (350 °C vesi, jossa on epäpuhtautena 1000 ppm Cl⁻) (Coriou et al. 1969).

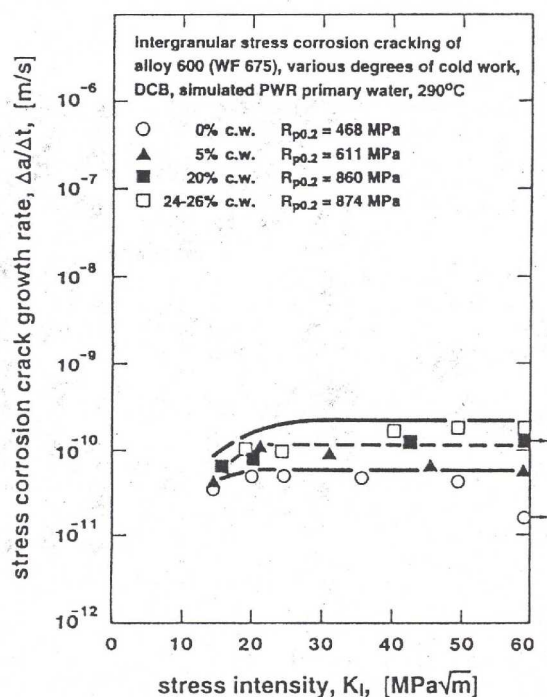
2.1.2 Jännitystila ja muokkaus

Alloy 600 seoksen jännityskorroosionkestävyys puhtaassa hapettomassa PWR-laitoksen primääripiirin vedessä on lämpötilan ohella riippuvainen materiaalin jännitystilasta, lämpökäsittelystä, ja muokkausasteesta.

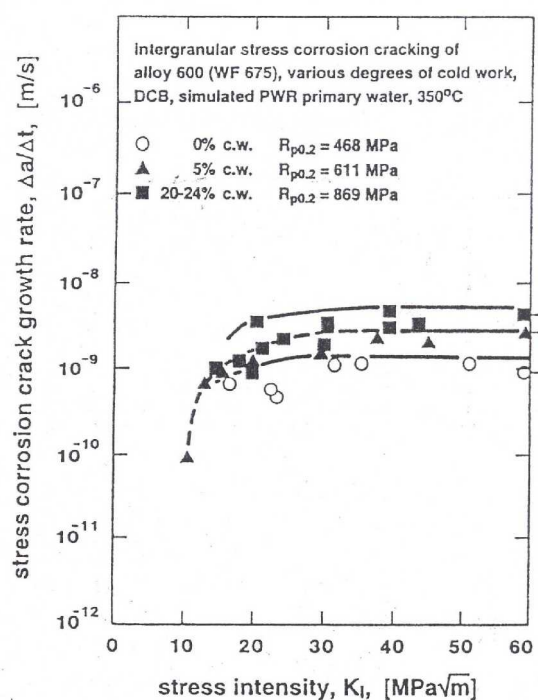
Raerajajännityskorroosiota on todettu, kun materiaaliin kohdistuva kokonaisjännitys ylittää myötölujuuden. Kylmämuokkaus heikentää Alloy 600 seosten jännityskorroosionkestävyyttä puhtaassa hapettomassa PWR-laitoksen primääripiirin vedessä lyhentämällä säröjen ydintymiseen kuluva aika ja nopeuttamalla särönkasvua. Kylmämuokkauksen jännityskorroosionkestävyyttä heikentävä vaikutus on suurin pienillä muokkausasteilla, kuvat 3 ja 4. Jo 5 % kylmämuokkaus kasvattaa särönkasvunopeuden kaksinkertaiseksi muokkaamattomaan materiaaliin verrattuna. Materiaalin myötölujuuden kasvu kiihdyttää raerajajännityskorroosiosäröjen kasvua samoin kuin kylmämuokkaus, kuva 4b. (Sridhar & Gragnolino 1992, Magdowski et al. 1997, Staehle & Gorman 2004b)

Työstö, koneistus ja hionta heikentävät jännityskorroosionkestävyyttä, mikäli kappaleen pinnassa tapahtuu muokkautumista tai lujittumista. Myös hitsauksessa syntyneiden suurten jäännösjännitysten on todettu aiheuttavan jännityskorroosiota Alloy 600 seoksessa (Staehle & Gorman 2004b).

Kylmämuokattujen rakenteiden jännityskorroosionkestävyyttä voidaan parantaa mm. lämpökäsittelyllä laukaisten haitallisia vetojännityksiä ja kuulapuhalluksella muuttaen pinnan jännitystila puristukseksi. Kuulapuhalluksen jännityskorroosionkestävyyttä parantava vaikutus on suurin, kun se tehdään ennen rakenteen tai komponentin käyttöönottoa eli ennen säröjen ydintymistä (Staehle & Gorman 2004b).

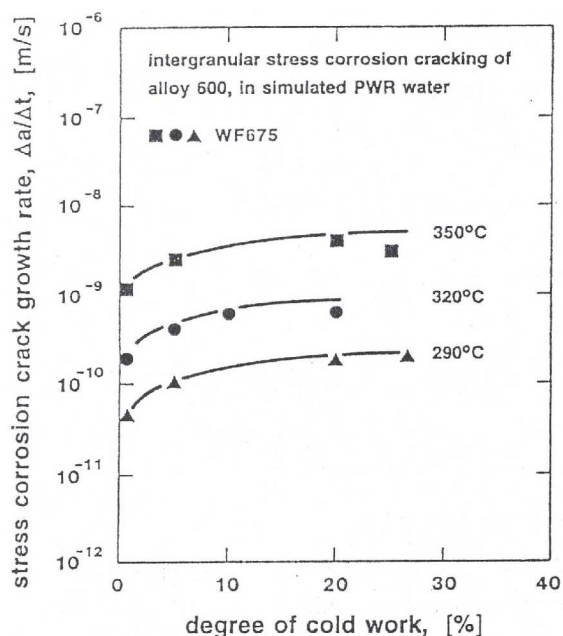


a)

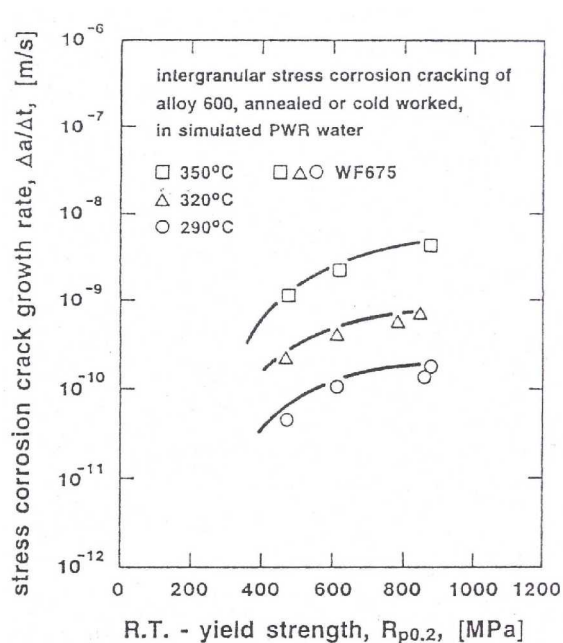


b)

Kuva 3. Kylmämuokkauksen ja jännitysintensiteetin vaikutus Alloy 600 seoksen särönkasvunopeuteen simuloidussa PWR-laitoksen primäärivedessä: a) lämpötilassa 290 °C (1000 ppm B, 2 ppm Li, $pH_{RT} = 6,4$, H_2 (290 °C) = 1,8 ppm) ja b) lämpötilassa 350 °C (1000 ppm B, 2 ppm Li, $pH_{RT} = 6,4$, H_2 (350 °C) = 2,9 ppm) (Magdowski et al. 1997).



a)



b)

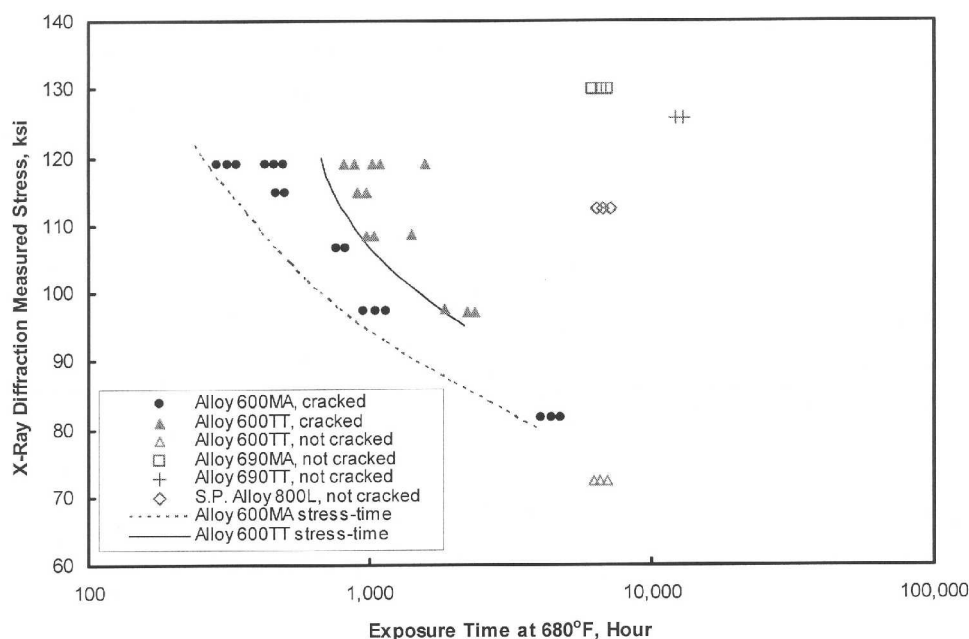
Kuva 4. Alloy 600: a) muokkausasteen ja lämpötilan vaikutus ja b) myötölujuuden ja lämpötilan vaikutus nk. 2-alueen (plateau) särönkasvunopeuteen simuloidussa PWR-laitoksen primäärivedessä (1000 ppm B, 2 ppm Li, $pH_{RT} = 6,4$, H_2 (350 °C) = 2,9 ppm, H_2 (320 °C) = 2,7 ppm, H_2 (290 °C) = 1,8 ppm) (Magdowski et al. 1997).

2.1.3 Lämpökäsittelyt ja mikrorakenne

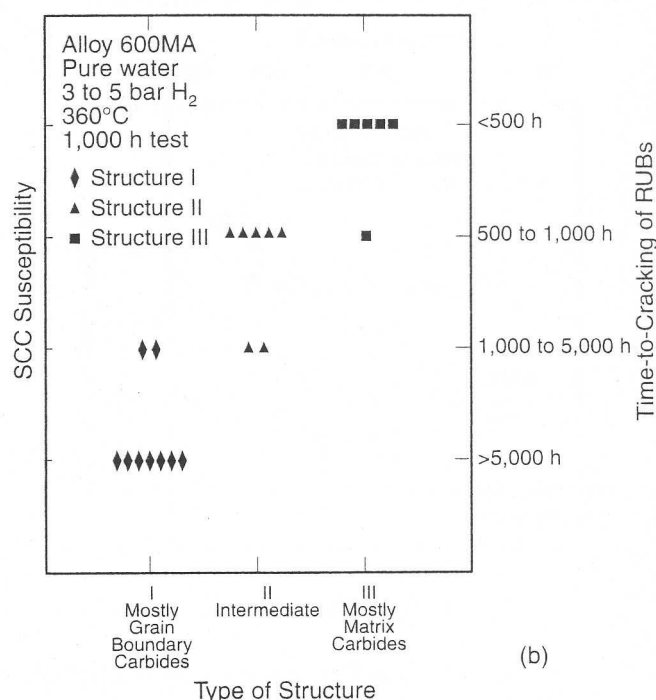
Tutkimukset ja käyttökokemukset ovat osoittaneet, että hehkutettu Alloy 600 (Mill-Annealed, MA) nikkeliseos on alttiimpi raerajajännityskorroosiolle puhtaassa hapettomassa korkean lämpötilan vedessä kuin erkautushehkutettu (Thermally Treated, TT) tai herkistynyt materiaali (Sensitized). Toisaalta herkistyminen heikentää Alloy 600 seoksen jännityskorroosionkestävyyttä niin happamissa kuin hapettavissa vesiliuoksissakin.

Matalassa lämpötilassa tehty hehkutus (Low Temperature Mill-Annealing, LTMA, $T < 920^{\circ}\text{C}$) johtaa hienorakeiseen mikrorakenteeseen, jossa karbidit erkautuvat lähinnä rakeiden sisälle jolloin raerajakarbideja ei muodostu tai niiden määrä jää hyvin pieneksi. Tällainen mikrorakenne on altis raerajajännityskorroosiolle niin puhtaassa hapettomassa korkean lämpötilan vedessä kuin kuumissa lipeäliuoksissakin. Korkeammassa lämpötilassa tehty hehkutus (High Temperature Mill-Annealing, HTMA, $T > 1000^{\circ}\text{C}$) parantaa raerajajännityskorroosionkestävyyttä, koska raekoko ja raerajakarbidien määrä kasvavat (Staehle & Gorman 2004b).

Alloy 600 seoksilla paras raerajajännityskorroosionkestävyys puhtaassa korkean lämpötilan vedessä saavutetaan erkautushehkutuksella, kuva 5. Korkeassa lämpötilassa tehty hehkutus ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) yhdistettynä matalassa lämpötilassa ($T \sim 700^{\circ}\text{C}$) tehtyyn erkautukseen johtaa rakenteeseen, jossa raerajakarbidien määrä ja jakauma ovat optimaaliset, kuva 6. Lisäksi lämpötilassa 700°C tehty hehkutus parantaa jännityskorroosionkestävyyttä poistamalla rakenteista jäännösjännityksiä (Szkarska-Smialowska 1989, Staehle & Gorman 2004b). Lämpökäsittelylämpötilat ja -ajat ovat riippuvaisia mm. materiaalin hiilipitoisuudesta (Szkarska-Smialowska 1989). Vaikka erkautushehkutus parantaa Alloy 600 seoksen jännityskorroosionkestävyyttä puhtaassa korkean lämpötilan vedessä niin se jää lämpökäsittelystä huolimatta jännityskorroosionkestävyydeltään huonommaksi kuin esimerkiksi Alloy 690MA, kuva 5.



Kuva 5. Lämpökäsittelyn vaikutus Alloy 600 ja 690 seosten jännityskorroosionkestävyyteen simuloidussa PWR-laitoksen primäärivedessä lämpötilassa 360°C (Yonezawa et al. 1985).

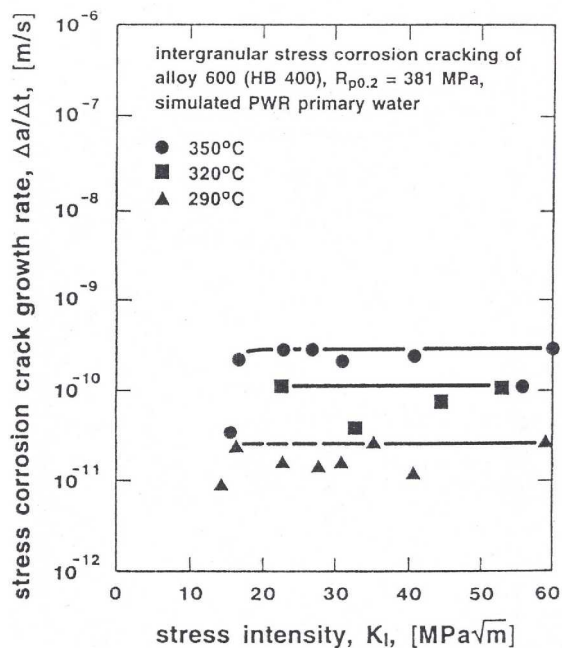


Kuva 6. Raerajakarbidien vaikutus Alloy 600MA seoksen jännityskorroosionkestävyyteen puhtaassa vedessä lämpötilassa 360 °C (Gras 1992).

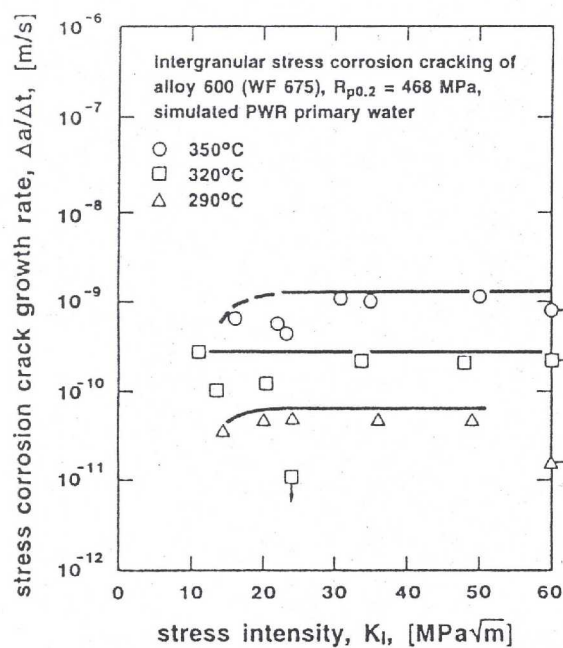
2.1.4 Lämpötila ja pH

Alloy 600 seoksen raerajajännityskorroosionkestävyys heikkenee ja särönkasvunopeudet kasvavat puhtaassa hapettomassa PWR-laitoksen primääripiirin vedessä lämpötilan kasvaessa, kuvat 3 ja 7. Muutos on samankaltainen sekä muokkaamattomilla että kylmämuokatuilla materiaaleilla, kuvat 4, 5, 7 ja 8.

Veden pH-arvon normaalilla vaihtelulla ei ole kovin merkittävää vaikutusta Alloy 600 seoksen jännityskorroosiokäyttäytymiseen puhtaassa vedessä korkeassa lämpötilassa ($T = 320$ °C). Happamassa tai alkalisessa vedessä särönkasvunopeudet ovat suurempia kuin veden pH-arvon ollessa lähellä neutraalia, kuva 9. Neutraaleissa ja alkalisissa vesissä korkeassa lämpötilassa ($T = 320$ °C) jännityskorroosiosäröt etenevät tyypillisesti raerajoja pitkin, kun taas happamissa olosuhteissa ($\text{pH} \sim 3,4$) on todettu rakeidenläpi etenevää jännityskorroosiota. Matalammissa lämpötiloissa ($T = 250$ °C) rakeidenläpi etenevää jännityskorroosiota on todettu myös lievästi alkalisissa vesissä ($\text{pH} \sim 8,6$).

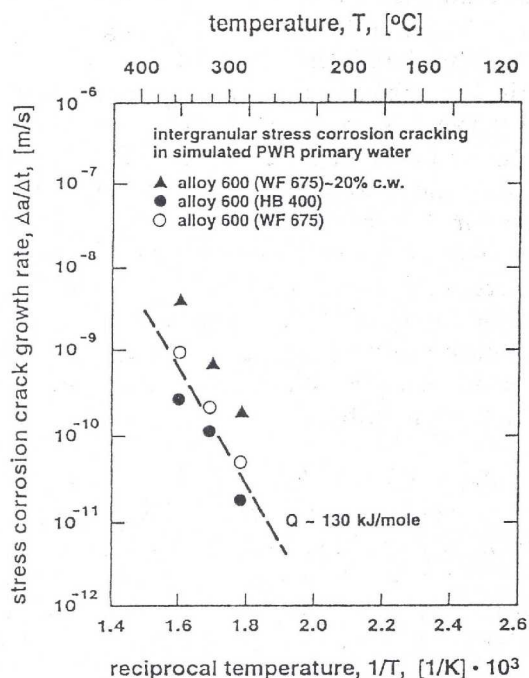


a)

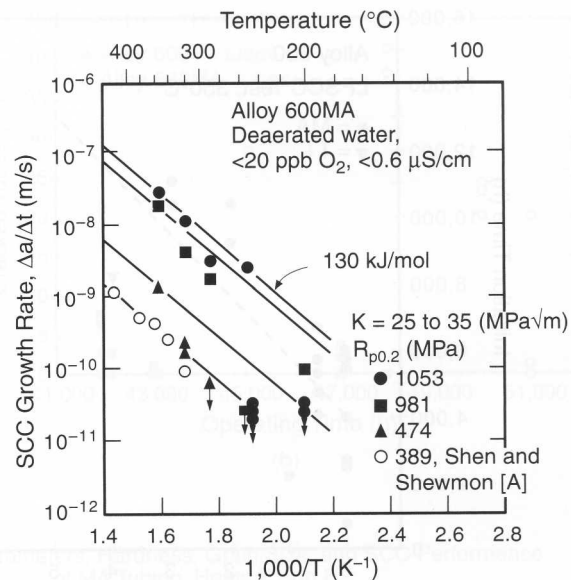


b)

Kuva 7. Lämpötilan, myötölujuuden ja jännitysintensiteetin vaikutus Alloy 600 seoksen särönkasvunopeuteen simuloidussa PWR-laitoksen primäärivedessä (1000 ppm B, 2 ppm Li, $pH_{RT} = 6,4$, H_2 (350 °C) = 2,9 ppm, H_2 (320 °C) = 2,7 ppm, H_2 (290 °C) = 1,8 ppm): a) $R_{p0.2} = 380$ MPa) ja b) $R_{p0.2} = 468$ MPa. (Magdowski et al. 1997).

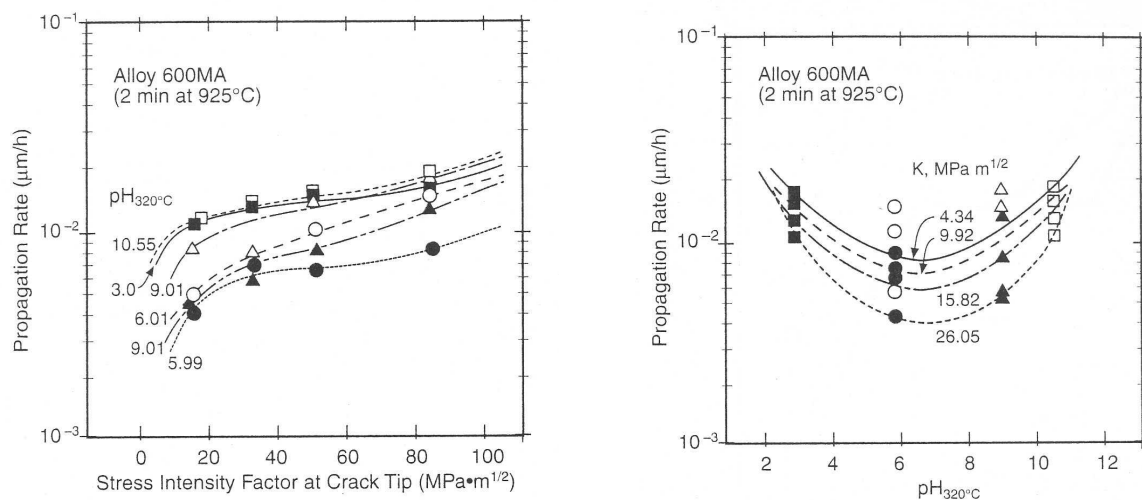


a)



b)

Kuva 8. Alloy 600: a) Lämpötilan ja jännitysintensiteetin vaikutus Alloy 600 materiaalin nk. 2-alueen (plateau) särönkasvunopeuteen simuloidussa PWR-laitoksen primäärivedessä (1000 ppm B, 2 ppm Li, $pH_{RT} = 6,4$, H_2 (350 °C) = 2,9 ppm, H_2 (320 °C) = 2,7 ppm, H_2 (290 °C) = 1,8 ppm) (Magdowski ym. 1997) ja b) lämpötilan ja myötölujuuden vaikutus nk. 2-alueen (plateau) särönkasvunopeuteen simuloidussa (Staehle & Gorman 2004b).



a)

b)

- 37 ppm HCl + 600 ppm H₃BO₃ △ 3 ppm NH₃ + 200 ppm NaOH
- 3 ppm NH₃ + 600 ppm H₃BO₃ ▲ 3 ppm NH₃ + 266 ppm NaOH/3,000 ppm H₃BO₃
- 3 ppm NH₃ □ 3 ppm NH₃ + 10,000 ppm NaOH

Kuva 9. pH-arvon vaikutus Alloy 600MA seoksen jännityskorroosiokäyttäytymiseen lämpötilassa 320 °C: a) Särönkasvunopeus jännitysintensiteetin funktiona ja b) särönkasvunopeus pH-arvon funktiona (Kawamura et al. 1995).

2.1.5 Epäpuhtaudet

Voimalaitoksissa on austeniittisten ruostumattomien terästen todettu olevan alttiita jännityskorroosiolle myös näennäisesti hapettomissa vesissä, jos vedessä on epäpuhtautena esim. kloridi- ja/tai kupari-ioneja. Happamat epäpuhtaudet kiihdyttävät särönkasvua voimakkaammin kuin emäksiset epäpuhtaudet, vaikkakin happamat olosuhteet syntyvät joka tapauksessa särön kärjessä kromin hydrolyysin seurauksena. Puhtaassa höyryssä tai hapettomassa tislatussa vedessä ei austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä esiinny jännityskorroosiota. Jännityskorroosiota voi esiintyä lauhteessa, jos klorideja ja happea on kontaminoituneena höyryyn. Höyryturbiineissa todetut jännityskorroosiomurtumat ovat yhteydessä höyryn tai veden epäpuhtauksiin, kuten emäkset, kloridit tai sulfaatit (McIntyre & Dillon 1985).

Epäpuhtauksien vaikutusta Alloy 600 ja Alloy 690 seosten jännityskorroosion kestävyyspuhtaassa korkean lämpötilan vedessä on tutkittu suhteellisen vähän. Sulfaatti kiihdyttää nikkelseosten (Alloy 600 ja Alloy 182 (15%Cr-65%Ni)) jännityskorroosiota puhtaassa vedessä. Kriittiset sulfaattipitoisuudet ovat kuitenkin suurempia kuin austeniittisella AISI 304 teräksellä (McIntyre & Dillon 1985). Alloy 690 seoksen on todettu olevan altis jännityskorroosiolle korkean pH:n ympäristöissä, joissa esiintyy lyijyä epäpuhtautena sekä lievästi happamissa olosuhteissa, joissa esiintyy matalavalenssista rikkiä (Staehle & Gorman 2004). Matalavalenssiset rikkiyhdisteet ja lyijy aiheuttavat jännityskorroosiota myös Alloy 600 seoksessa. Matalavalenssisia rikkiyhdisteitä voi syntyä mm. liiallisen hydratsiinin käytön seurauksena. Kooste eri epäpuhtauksien vaikutuksesta nikkelseosten jännityskorroosionkestävyyteen puhtaassa korkean lämpötilan vedessä on esitetty taulukossa 3.

Epäpuhtaudet ovat usein ongelmallisia sen takia, että särönkasvunopeus ei välttämättä palaudu normaalille tasolle heti epäpuhtaustransienttien jälkeen, koska epäpuhtaudet kertyvät usein korroosiotuotekerroksiin ja säröihin, joista niiden poistumien vie aikaa. Jännityskorroosioriskin pienentämiseksi on pyrittävä estämään kerrostumien syntymistä, sillä kerrostumat, toimiessaan raonmuodostajina, aiheuttavat epäpuhtauksien konsentroitumista. Kerrostumien syntymistä voidaan hidastaa mm. varmistamalla että virtausnopeudet ovat joka kohdassa riittäviä. Rakenteiden suunnittelussa on huomioitava myös tulevat peittaustarpeet.

Taulukko 3. Epäpuhtauksien vaikutus nikkeliseosten jännityskorroosionkestävyyteen puhtaassa vedessä korkeassa lämpötilassa (Crum & Nagashima 1997, Staehle & Gorman 2004b).

Epäpuhtaus	Vaikutus
Kloridi, Cl^-	- Lisää jännityskorroosioriskiä.
Lyijy	- Lisää jännityskorroosioriskiä.
Orgaaniset hapot	? Oletetaan, että nikkelin kanssa komplekseja muodostavat hapot kiihdyttävät jännityskorroosiota.
Kupari	- Kupari-ionit ovat hapettavia epäpuhtauksia ja kiihdyttävät mm. piste-, raeraja- ja jännityskorroosiota
Sulfaatti, SO_4^{2-}	- Lisää jännityskorroosioriskiä - Voi pelkistyä matalavalenssisiksi rikkiyhdisteiksi.
Matalavalenssiset rikkiyhdisteet	- Lisäävät jännityskorroosioriskiä
Hydratsiini, N_2H_4	+ Hapenpoistaja - Suurina pitoisuuksina voi pelkistää sulfaattia matalavalenssisiksi rikkiyhdisteiksi.
Amiinit	+ Morfoliini, ETA eivät ole niin helposti höyrystyviä kuin ammoniakki NH_3 - Hajoamistuotteina voi syntyä orgaanisia happoja

2.2 Lipeäjännityskorroosio

Nikkeliseosten jännityskorroosiota NaOH-liuoksissa korkeissa lämpötiloissa on tutkittu paljon. Syynä tutkimuksiin on ollut Alloy 600 seoksesta valmistetuissa höyrynkehittimissä esiintyneet sekundääripuolen raerajajännityskorroosiosäröt. Ensimmäiset lipeän aiheuttamat jännityskorroosiovauriot havaittiin sekundääripuolella vuonna 1970. Tutkimuksissa näiden sekundääripuolen vaurioiden syyksi on osoittautunut lämmönvaihdingintojen raoissa ja kerrostumissa tapahtunut epäpuhtauksien konsentroituminen, kun lämpötilaero nesteen kiehumispisteen ja lämmönvaihdinginnan välillä on paikallisesti ylittänyt kriittisen arvon. Vaurioiden määrä on vähentynyt, kun sekundääripuolella on luovuttu fosfaattivesikemiasta ja vedenpuhtausvaatimuksia on tiukennettu. (Paine et al. 1987, Sridhar & Gragnolino 1992, Staehle & Gorman 2004a)

2.2.1 Seostus ja lämpökäsittelyt

Nikkeliseosten jännityskorroosionkestävyys hapettomissa kuumissa lipeäliuoksissa paranee kromipitoisuuden kasvaessa, kuva 10. Alloy 800 (20-23 % Cr) seoksella on hapettomissa kuumissa lipeäliuoksissa parempi jännityskorroosionkestävyys kuin Alloy 600 (15-17 % Cr) seoksella, kuva 11. Alloy 690 (28,5-31,0 % Cr) seoksen jännityskorroosionkestävyys on hapettomissa ja kuumissa lipeäliuoksissa vieläkin parempi kuin Alloy 800 seoksen, kuva 11b. Poikkeuksena väkevä 50 % NaOH lämpötilassa 315 °C, jossa Alloy 690 on kestävyydeltään

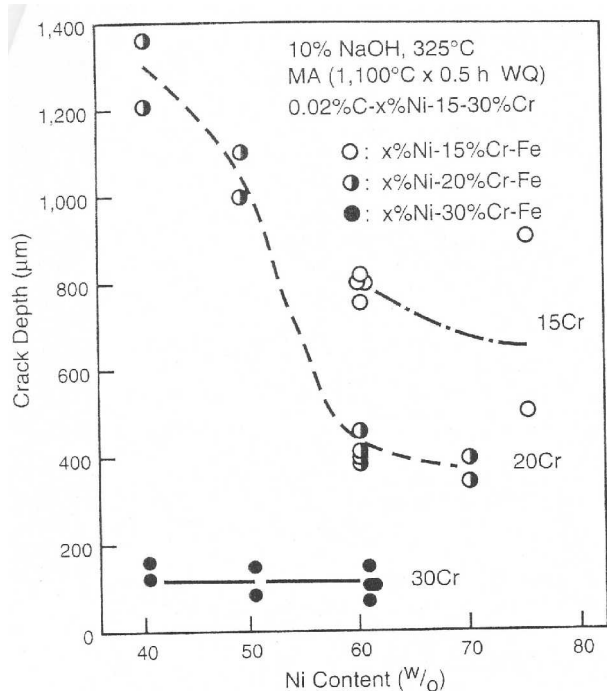
huonompi kuin erittäin paljon nikkeliä sisältävä Alloy 600 (Ni > 72 %) (Staele & Gorman 2004a). Nikkeli parantaakin jännityskorroosionkestävyyttä väkevissä hapettomissa lipeäliuoksissa ja puhtaalla nikkelillä, Alloy 201, on kuumissa lipeäliuoksissa erinomainen jännityskorroosionkestävyys. Taulukossa 4 on esitetty yhteenveto eri seosaineiden vaikutuksesta nikkeliseosten jännityskorroosionkestävyyteen kuumissa lipeäliuoksissa.

Alloy 600 ja 690 nikkeliseosten raerajajännityskorroosionkestävyyttä kuumissa lipeäliuoksissa voidaan parantaa lämpökäsittelyllä, kuvat 12 ja 13. Alloy 600 seoksella paras jännityskorroosionkestävyys hapettomissa lipeäliuoksissa saavutetaan erkautushehkutuksella (Thermally Treated, TT), joka pidentää säröjen ydintymiseen kuluvaa aikaa ja hidastaa särönkasvunopeutta. Myös herkistyminen parantaa Alloy 600 seoksen jännityskorroosionkestävyyttä hehkutettuun (Mill-Annealed, MA) materiaaliin verrattuna, kuva 12a. Erkautushehkutus parantaa myös Alloy 690 seoksen jännityskorroosionkestävyyttä hapettomissa lipeäliuoksissa (kuva 13b).

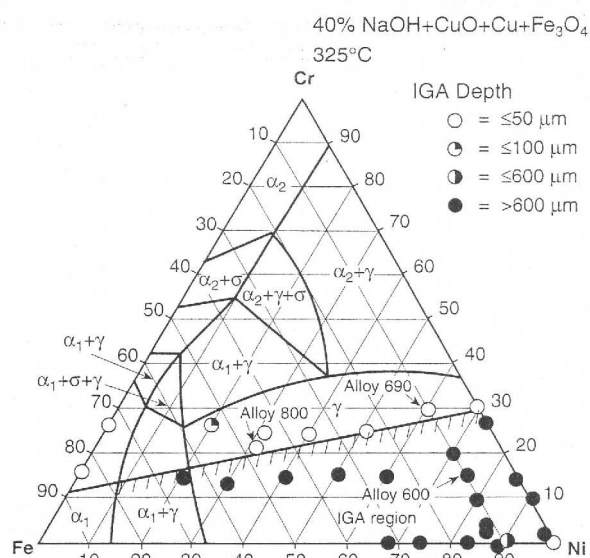
Siitä miksi erkautushehkutus parantaa raerajajännityskorroosionkestävyyttä kuumissa lipeäliuoksissa ei ole varmuutta. Herkistymiskäsittelyn ja erkautushehkutuksen on esitetty parantavan raerajajännityskorroosionkestävyyttä koska em. käsittelyissä raerajoille muodostuu nikkelin suhteen rikastunut vyöhyke, jolla on hyvä korroosionkestävyys lipeäympäristöissä. Toisaalta on myös esitetty, että erkautushehkutuksessa muodostuvat raerajakarbidit parantavat jännityskorroosionkestävyyttä pienentämällä raerajoilla esiintyviä paikallisia jännityksiä, jolloin jännitykset homogenisoituvat ja jännityskorroosionkestävyys paranee. (Szkarska-Smialowska 1989, Staele & Gorman 2004a)

Taulukko 4. Seosaineiden vaikutus Alloy 600 ja Alloy 690 nikkeliseosten jännityskorroosionkestävyyteen lipeäliuoksissa (Crum & Nagashima 1997, Staele & Gorman 2004b).

Seosaine	Vaikutus
Kromi	+ Parantaa jännityskorroosionkestävyyttä.
Nikkeli	+ Parantaa jännityskorroosionkestävyyttä hapettomassa väkevässä natriumhydroksidissa (NaOH > 50 %) + Puhtaalla nikkelillä on hyvä jännityskorroosionkestävyys
Molybdeeni	+/- Ei vaikutusta Alloy 600 seoksen jännityskorroosionkestävyyteen hapettomassa natriumhydroksidissa - Heikentää Alloy 690 seosten jännityskorroosionkestävyyttä hapettomassa natriumhydroksidissa
Hiili	- Liian matala hiilipitoisuus (C ~ 0,01 %) heikentää jännityskorroosionkestävyyttä kun raerajakarbidien muodostuminen estyy
Niobi	- Heikentää Alloy 690 seosten jännityskorroosionkestävyyttä hapettomassa natriumhydroksidissa
Boori	- Heikentää Alloy 690 seosten jännityskorroosionkestävyyttä

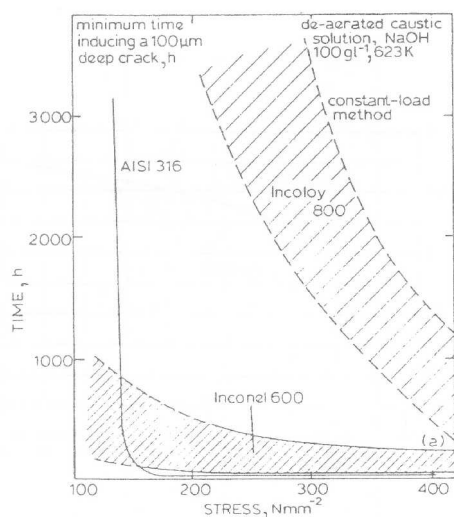


a)

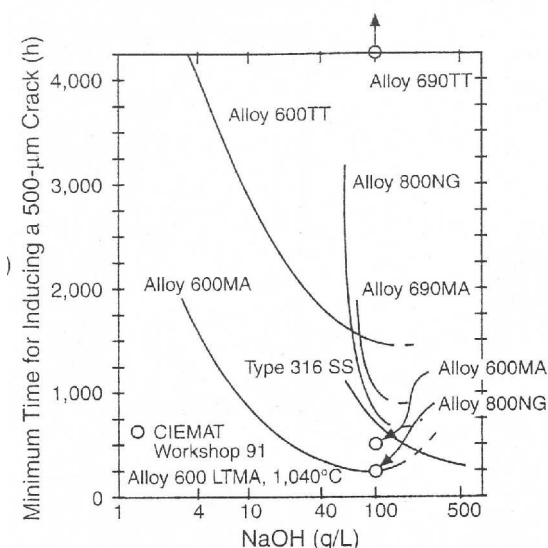


b)

Kuva 10. Seostuksen vaikutus Ni-Cr-Fe seosten jännityskorroosionkestävyyteen hapettomissa kuumissa lipeäliuoksissa: a) Nikkelipitoisuuden vaikutus (Nagano et al. 1986) ja b) rauta-, kromi- ja nikkelpitoisuuden vaikutus (Gorman & Staehle 2004a).

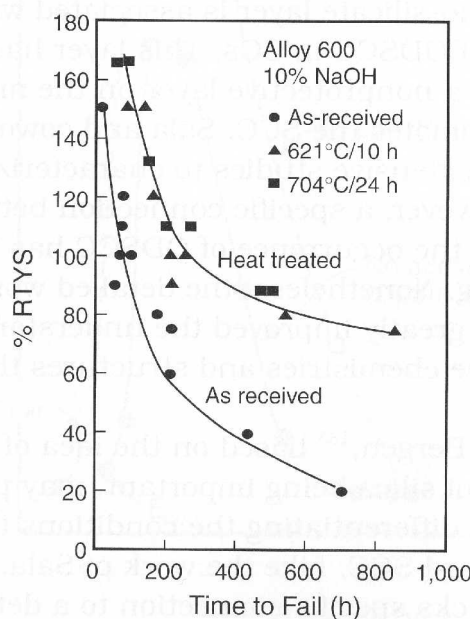


a)

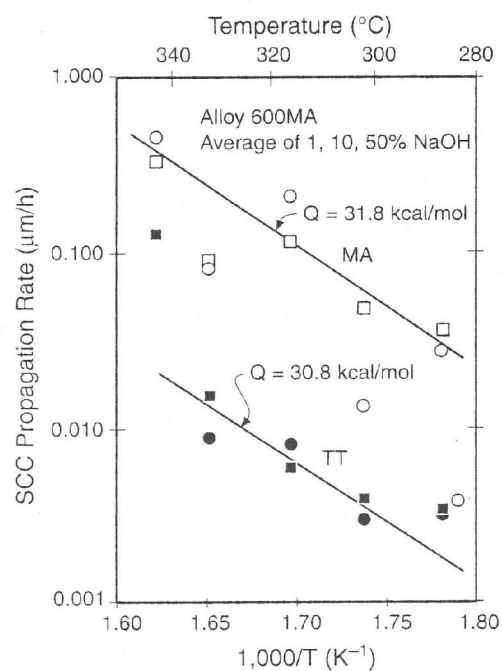


b)

Kuva 11. a) Jännityksen vaikutus austeniittisen ruostumattoman AISI 316 teräksen sekä Alloy 600 ja 800 nikkelseosten jännityskorroosionkestävyyteen hapettomassa lipeäliuoksessa (NaOH = 100 g/l) lämpötilassa 330 °C (Berge & Donati 1981) ja b) Jännityksen ja lämpökäsittelyjen vaikutus Alloy 600 seoksen jännityskorroosionkestävyyteen 10 % NaOH liuoksessa lämpötilassa 350 °C (Theus 1981).

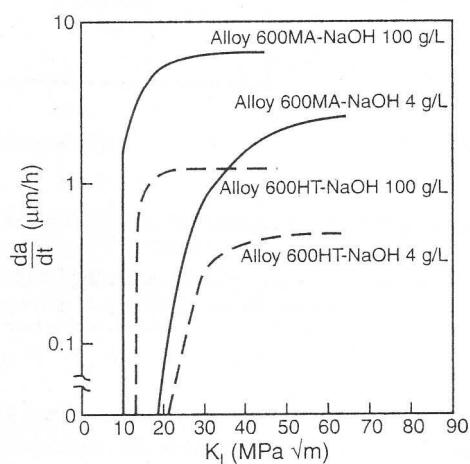


a)

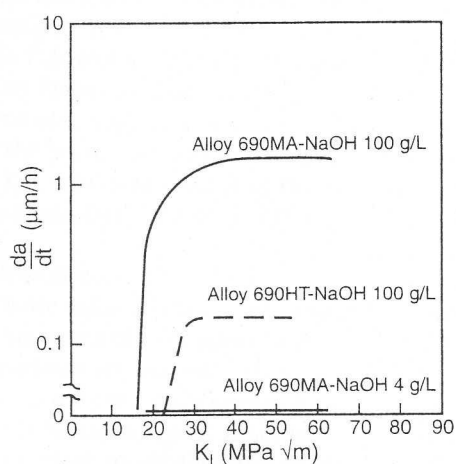


b)

Kuva 12. a) Jännityksen ja lämpökäsittelyn vaikutus Alloy 600 seoksen jännityskorroosionkestävyyteen 10 % NaOH-liuoksessa (Theus 1981) ja b) lämpötilan ja lämpökäsittelyn vaikutus Alloy 600 seoksen särönkasvunopeuteen lipeäliuoksissa (Jacko 1990).



a)



b)

Kuva 13. Liuoksen NaOH-pitoisuuden ja lämpökäsittelyn vaikutus Alloy 600 ja 690 nikkelseosten särönkasvunopeuteen lämpötilassa 350 °C: a) Alloy 600 ja b) Alloy 690 (Berge & Donati 1981).

2.2.2 Muokkaus ja jännitystila

Kylmämuokkaus heikentää nikkelseosten jännityskorroosionkestävyyttä kuumissa lipeäliuoksissa. Jännityskorroosionkestävyys heikkenee myös materiaalin lujuuden ja kovuuden kasvaessa (Staehle & Gorman 2004a). Samoin jännityskorroosioriski kasvaa jännityksen kasvaessa ja jännityskorroosionkestävyyttä voidaan parantaa pienentämällä jännityksiä, kuvat 11-14.

Jännityskorroosiosta aiheuttavat jännitykset ovat useimmiten valmistuksesta peräisin olevia jäännösjännityksiä. Nämä jäännösjännitykset voivat olla hyvinkin suuria, esimerkiksi erästä Alloy 600 seoksesta valmistetusta höyrynkehittimestä on mitattu jopa +240 MPa:n suuruisia vetojäännösjännityksiä (Paine et al. 1987).

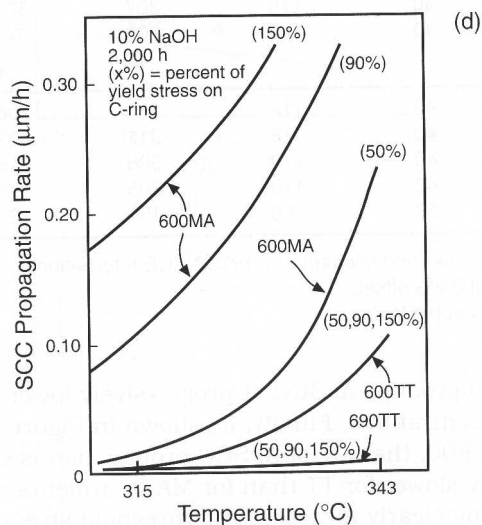
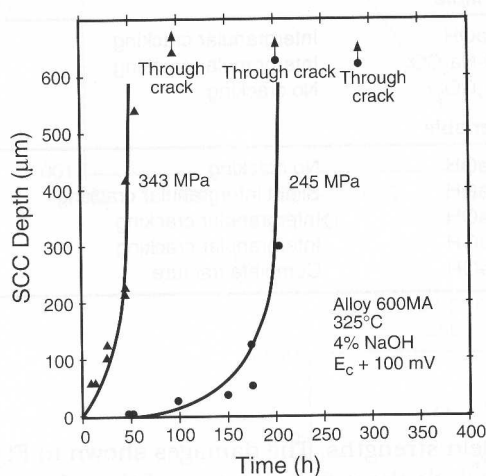
Haitallisia vetojäännösjännityksiä voidaan pienentää mm. valmistuksen jälkeisillä lämpökäsittelyillä tai kuulapuhalluksella. Alloy 600 seoksen jännityskorroosionkestävyyttä höyrynkehittimissä on menestyksellisesti parannettu lämpökäsittelyillä (Staehle & Gorman 2004a). Myös pinnanlaatu vaikuttaa jännityskorroosionkestävyyteen. Tutkimuksissa paras jännityskorroosionkestävyys on saavutettu elektrolyttisellä kiillotuksella (Berge & Donati 1981, Staehle & Gorman 2004a).

2.2.3 NaOH -pitoisuus ja lämpötila

Nikkelseosten jännityskorroosioriski on suurin väkevissä liuoksissa ja riski alkalijännityskorroosioon pienenee yleisesti ottaen NaOH-pitoisuuden laskiessa. Tutkimusten mukaan esimerkiksi Alloy 600 seoksilla ei enää esiinny merkittävässä määrin alkalijännityskorroosiota, kun korkealämpötila $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$ -arvo on luokkaa 9...9,5 (kuva 15). Lämpötilan kasvu lyhentää murtumaan kuluva aikaa ja nopeuttaa särönkasvua. Esimerkkejä NaOH-pitoisuuden ja lämpötilan vaikutuksesta Alloy 600, 690 ja 800 seosten jännityskorroosionkestävyyteen on esitetty kuvissa 11-16.

2.2.4 Potentiaali

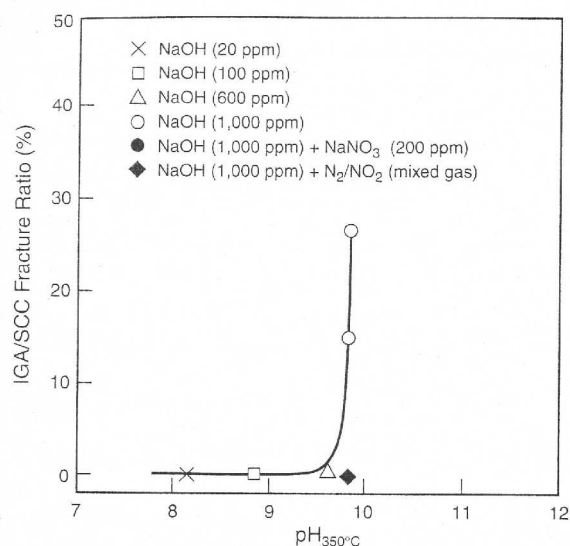
Ruostumattomilla teräksillä ja nikkelseoksilla esiintyy emästen aiheuttamaa jännityskorroosiota potentiaalialueilla, jotka ovat lähellä aktiivi-passiivialuetta tai transpassiivialuetta, kuvat 17 ja 18. Jännityskorroosion kannalta kriittinen potentiaalialue on riippuvainen mm. materiaalista, lämpötilasta ja liuosväkevyydestä. Esimerkiksi Alloy 600 seoksella jännityskorroosion kannalta kriittinen potentiaalialue kasvaa NaOH-pitoisuuden kasvaessa, kuva 19. Vastaavasti Alloy 690 TT seoksen kriittinen potentiaalialue on 10% NaOH-lioksessa lämpötilassa kapeampi kuin Alloy 600 MA seoksella, kuva 20 (Paine et al. 1987 ja Gorman & Staehle 2004a).



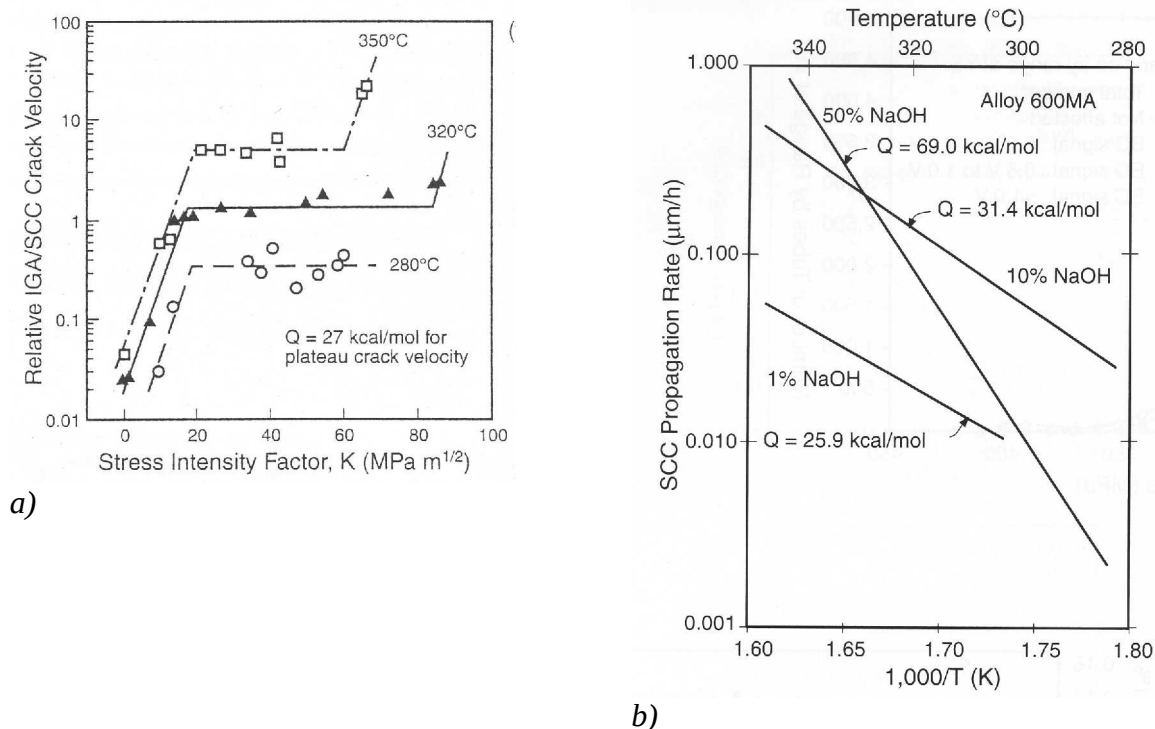
a)

b)

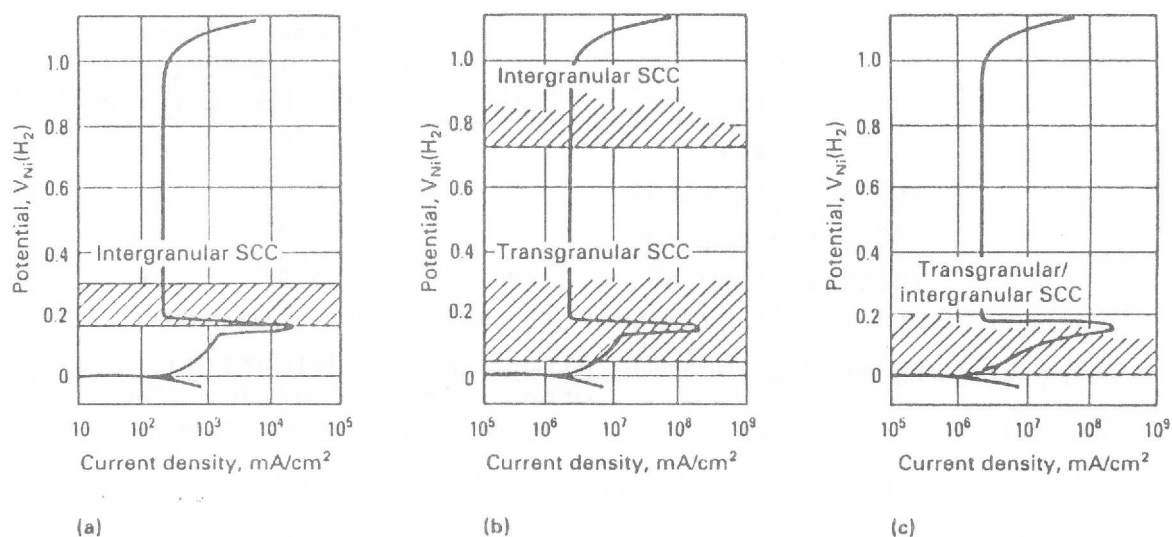
Kuva 14. a) Jännityksen vaikutus Alloy 600 seoksen jännityskorroosionkestävyyteen 4 % NaOH-liuoksessa lämpötilassa 325 °C (Nagano et al. 1990) ja b) jännityksen ja lämpökäsittelyjen vaikutus Alloy 600 ja 690 seosten jännityskorroosionkestävyyteen 10 % NaOH liuoksessa (Theus 1981).



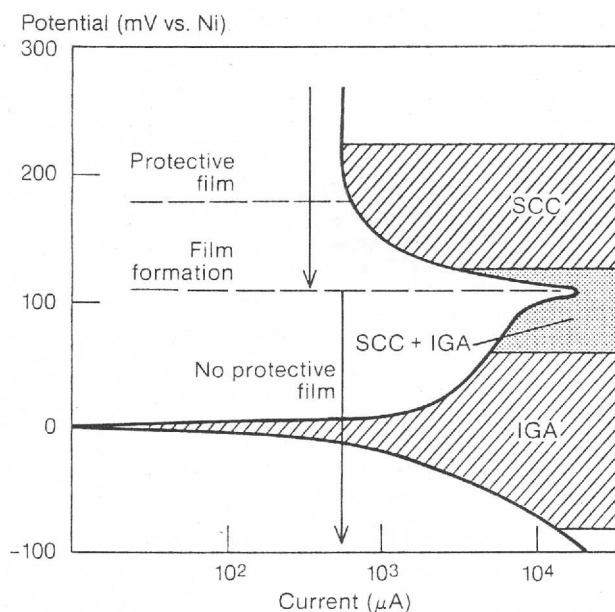
Kuva 15. pH-arvon vaikutus Alloy 600MA seoksen jännityskorroosioherkkyyteen lämpötilassa 350 °C (Kawamura & Hirano 1993).



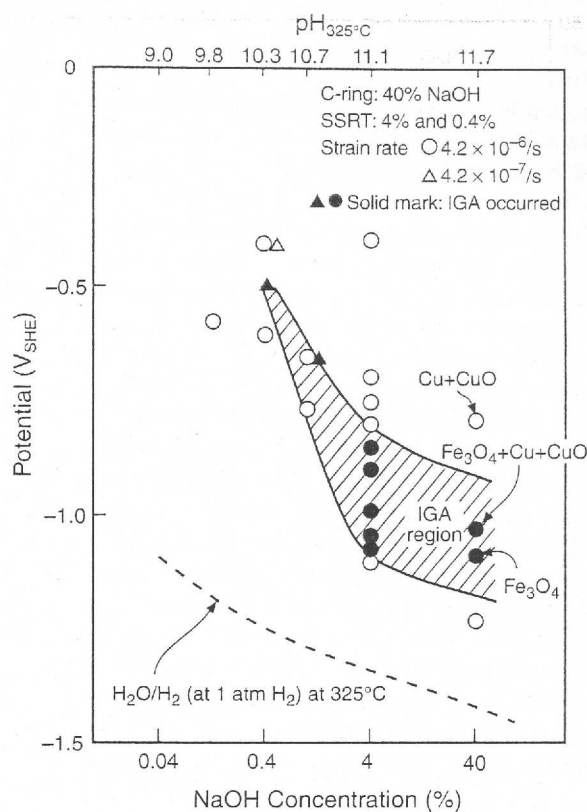
Kuva 16. a) Lämpötilan ja jännitysintensiteetin vaikutus Alloy 600MA seoksen särönkasvunopeuteen 20 % NaOH - 4 % Na₂CO₃ liuoksessa (Kawamura & Hirano 1993) ja b) lämpötilan ja NaOH-pitoisuuden vaikutus Alloy 600MA seoksen jännityskorroosionkestävyyteen kuumissa lipeäliuoksissa (Jacko 1990).



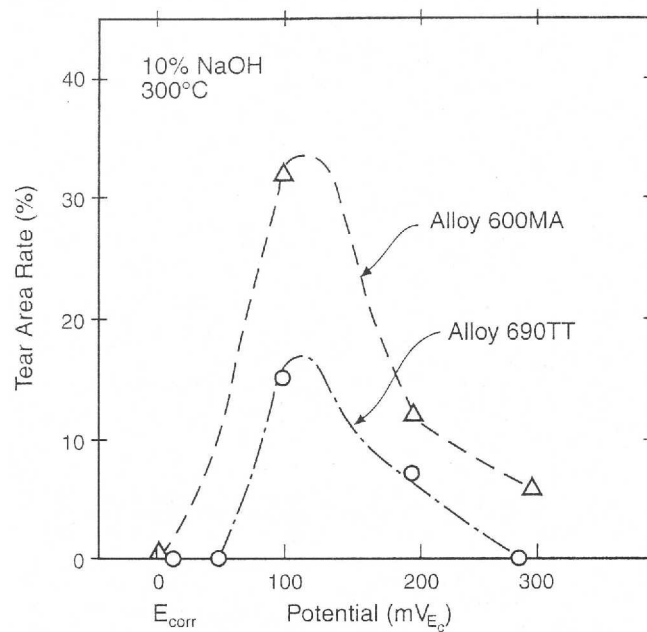
Kuva 17. Austeniittisille seoksille 10 % NaOH-liuoksessa lämpötilassa 288 °C mitatut polarisaatiokäyrät. Käyriin on myös merkitty potentiaaialueet, joissa on todettu jännityskorroosiota: a) Alloy 600, b) Alloy 800 ja c) AISI 304 (Jones & Ricker 1987).



Kuva 18. Alloy 600 seokselle 10 % NaOH - 1 % Na₂CO₃ -liuoksessa lämpötilassa 315 °C mitattu polarisaatiokäyrä. Käyrään on merkitty ne potentiaali-alueet joissa esiintyy jännitys- (SCC) ja raerajakorroosiota (IGA) (Paine et al. 1987).



Kuva 19. Liuoksen NaOH-pitoisuuden ja potentiaalin vaikutus Alloy 600MA seoksen jännityskorroosioherkkyyteen lämpötilassa 325 °C (Nagano et al. 1990).



Kuva 20. Potentiaalin vaikutus Alloy 600MA ja Alloy 690TT seosten jännityskorroosioherkkyyteen 10 % NaOH-liuoksessa lämpötilassa 300 °C (Suzuki 1992).

2.2.5 Epäpuhtaudet

Taulukossa 5 on esitetty kooste eri epäpuhtauksien vaikutuksesta nikkeliseosten jännityskorroosionkestävyyteen NaOH-liuoksissa. Matalavalenssiset rikkiyhdisteet (S^{y-} , $y = 4...-2$) heikentävät Alloy 600, 690 ja 800 seosten jännityskorroosionkestävyyttä lipeäliuoksissa. Sulfaatilla (SO_4^{2-}) ei ole vaikutusta jännityskorroosionkestävyyteen, mutta se voi esimerkiksi hydratsiinin vaikutuksesta pelkistyä matalampiavalenssisiksi rikkiyhdisteiksi ja siten kiihdyttää jännityskorroosiota (Staehle & Gorman 2004a, b). Hapettavat epäpuhtaudet, kuten Cu, CuO ja Fe_3O_4 , voivat lipeäliuoksen väkevyydestä riippuen joko heikentää tai parantaa jännityskorroosionkestävyyttä, kuva 19 (Crum & Nagashima 1997).

Taulukko 5. Epäpuhtauksien vaikutus nikkeliseosten jännityskorroosionkestävyyteen NaOH-liuoksissa korkeissa lämpötiloissa (Szkarska-Smialowska 1989, Staehle & Gorman 2004a, b).

Vaikutus	
Natriumkarbonaatti, Na_2CO_3	- Heikentää Alloy 600 seosten jännityskorroosionkestävyyttä
Kupari, Cu^{2+}	- Hapettava epäpuhtaus, heikentää jännityskorroosionkestävyyttä.
Magnetiitti, Fe_3O_4	- Hapettava epäpuhtaus, heikentää jännityskorroosionkestävyyttä.
Lyijymonoksidi, PbO	- Heikentää erityisesti Alloy 690 seoksen jännityskorroosionkestävyyttä.
Hydratsiini, N_2H_4	- Voi pelkistää sulfaatin matalavalenssisiksi rikkiyhdisteiksi.
Tiosulfaatti, $Na_2S_2O_3$	- Hapettava epäpuhtaus, heikentää erityisesti Alloy 690 seoksen jännityskorroosionkestävyyttä.
Matalavalenssiset rikkiyhdisteet	- Heikentävät erityisesti Alloy 690 seoksen jännityskorroosionkestävyyttä.
Pii	+/- SiO_2 : lisää natriumhydroksidiliuosten aggressiivisuutta, vaikutus on riippuvainen pitoisuudesta.
Na_2O	+/- vaikutus on riippuvainen pitoisuudesta.
Boorihappo, H_3BO_3	+ Parantaa raeraja- ja jännityskorroosionkestävyyttä alkalisissa olosuhteissa (rako)
Fosfaatti, PO_4^{3-}	- Fosfaattivesikemiaa ei käytetä höyrynkehittimien sekundaaripuolen jännityskorroosioaurioiden takia (alkalijännityskorroosio)
Sulfaatti, SO_4^{2-}	- Voi pelkistyä matalavalenssisiksi rikkiyhdisteiksi.
Sinkki	- Edesauttaa sekä rakeiden läpi etenevää että raerajajännityskorroosiota happamissa ja emäksisissä olosuhteissa Alloy 600 ja 690 seoksilla.

3 Jännityskorroosio alas- ja ylösajon aikana

Tässä osassa käsitellään soodakattilan vesipesun ja alasajon sekä alasajoa seuraavan ylösajon vaikutusta uusien materiaalin jännityskorroosionherkkyyteen eli uusien materiaalien jännityskorroosiota alkalisissa sulfidiliuoksissa. Tarkasteltavia tekijöitä ovat mm. lämpötila, jännitystila, muokkaus, sulfidi- ja natriumhydroksidipitoisuus sekä kloridit.

Soodakattilan alasajonaikainen vesipesu ja pesua seuraava ylösajo on väärin tehtynä riski perinteisten compound-putkien kestävyydelle. Pesuvesi päästessään kosketuksiin kattilan pohjalla olevien alkalisten sulfidipitoisten kerrostumien kanssa ja korkean lämpötila synnyttävät jännityskorroosiolle otolliset olosuhteet. Tutkimukset ovat osoittaneet, että kattilan alas- ja ylösajon aikaiseen pohjaputkien säröily- ja korroosioriskiinkin voidaan vaikuttaa sekä materiaalinvalinnalla että pesu- ja ylösajokäytäntöjen muutoksella.

3.1 Seostus ja mikrorakenne

Austeniittis-ferriittisillä ns. duplex ruostumattomilla teräksillä on alkalisissa sulfidipitoisissa ympäristöissä parempi jännityskorroosionkestävyys kuin austeniittisillä ruostumattomilla teräksillä. Myös ferriittisillä ruostumattomilla teräksillä on alkalisissa natriumsulfidiympäristöissä parempi jännityskorroosionkestävyys kuin perinteisillä austeniittisillä AISI 304L ja 316L teräksillä, kuva 21 (mm. Adouard et al. 1989, Honda et al. 1992 ja Kottila & Rauscher 2001).

Kromiseostus parantaa ruostumattomien terästen ja nikkelseosten korroosionkestävyyttä alkalisissa sulfidiliuoksissa (Adouard et al. 1989, Wensley 2002, Alfonsson & Olsson 1999). Esimerkiksi eräkeittimien duplex ruostumattomille hitsauspinnoitteille on annettu suositus että pinnoitteen todellisen kromipitoisuuden tulee olla vähintään 25% (Wensley 2002).

Molybdeeni heikentää korroosionkestävyyttä vahvoissa lipeäliuoksissa (Schillmoller 1988, Adouard et al. 1989, Troselius 2005). Tämä aiheutuu siitä, että molybdeeni ei ole korkeilla pH-arvoilla stabiili, vaan se liukenee molybdaatti-ionina. Molybdeenin vaikutus on kuitenkin riippuvainen liuoksen kloridipitoisuudesta. Lipeän kloridipitoisuuden ollessa alle 10 g/l molybdeenivapaat ruostumattomat teräkset kestävät paremmin kuin Mo-seostetut (Adouard et al. 1989).

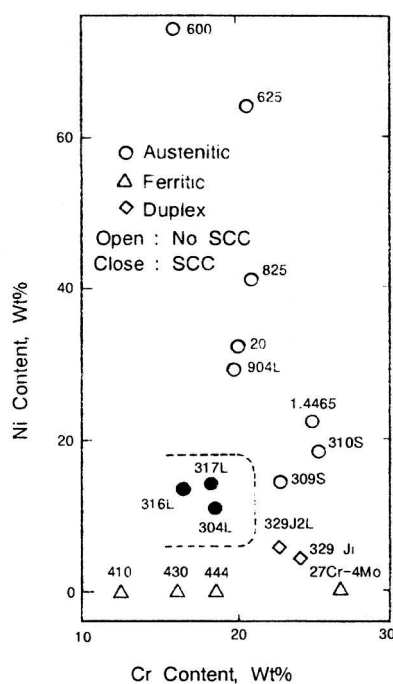
Tiedot nikkelin vaikutukset ovat ristiriitaisia. Puhtaalla nikkellillä on alkalisissa sulfidiympäristöissä huono korroosionkestävyys toisin kuin puhtaassa lipeässä (Nadezhdin & McDonald 1998). Adouard et al. (1989) mukaan nikkeli yhdessä molybdeenin kanssa heikentää perinteisten ruostumattomien terästen korroosionkestävyyttä valkolipeässä. Toisaalta runsas nikkelseostus (Ni > 30%) parantaa Cr-Ni-Fe seosten jännityskorroosionkestävyyttä lipeässä.

Jatkuvatoimisen sellukeittimen imeytysvyöhykkeellä, jossa lipeän lämpötila on 105-130 °C, on Alloy 600 ja 625 (21,5%Cr-62%Ni-9%Mo) nikkelseosten korroosionkestävyyden todettu olevan jopa parempi kuin austeniittisen ruostumattoman 304 teräksen. Alloy 600 ja Alloy 800 nikkelseoksia on menestyksellä käytetty myös sellunkeittimien lipeänesilämmittimissä (Wensley 2002). Toisaalta valkolipeässä tehtyjen korroosiokeiden perusteella Hastelloy C-276 (15,5%Cr-57%Ni-16%Mo) nikkelseos ei sovellu käytettäväksi alkalisissa sulfidiympäristöissä (Troselius & Kivisäkk 1996).

Taulukossa 6 on esitetty yhteenveto kromin, nikkelin ja molybdeenin vaikutuksesta ruostumattomien terästen jännityskorroosionkestävyyteen alkalisissa sulfidiliuoksissa.

Taulukko 6. Seosaineiden vaikutus ruostumattomien terästen ja nikkeliseosten korroosionkestävyyteen alkalisissa sulfidiliuoksissa (Adouard et al. 1989, Honda et al. 1991, Rondeli et al. 1997, Alfonsso 2001, Kottila 2001, Crum & Shoemaker 2006).

Seosaine	Vaikutus
Kromi	+ Parantaa sekä korroosion että jännityskorroosion kestävyttä.
Nikkeli	+ Parantaa jännityskorroosionkestävyyttä korkeilla pitoisuuksilla (Ni > 30 %). - Puhtaalla nikkelillä on alkalisissa sulfidiympäristöissä huono korroosionkestävyys.
Molybdeeni	- Huonontaa korroosionkestävyyttä mustalipeässä - Huonontaa korroosionkestävyyttä keittolipeissä matalilla kloridipitoisuuksilla. + Parantaa korroosionkestävyyttä keittolipeissä korkeilla kloridipitoisuuksilla.



Kuva 21. Kromi- ja nikkelipitoisuuden vaikutus jännityskorroosionkestävyyteen alkalisessa sulfidiliuoksessa lämpötilassa 150 °C (5 % NaOH, 2 % Na₂S, 2 % Na₂CO₃, 0,2 % NaCl, 0,1 % Na₂SO₄) (Honda et al. 1992).

3.2 Natriumsulfidi

Natriumsulfidi (Na_2S) heikentää ruostumattomien terästen jännityskorroosion kestävyyttä puhtaisiin lipeäliuoksiin verrattuna. Uusimmat keitinmateriaalitutkimukset (Singh et al. 2003, Leinonen & Pohjanne 2006) ovat osoittaneet, että austeniittisilla ja duplex ruostumattomilla teräksillä on NaOH - Na_2S liuksissa huonompi jännityskorroosionkestävyys kuin puhtaissa NaOH tai Na_2S -liuksissa. Samansuuntaisia tuloksia on saatu myös hydratoituneissa alkalisissa sulfidisuolaseoksissa tehdyissä kokeissa (mm. Keiser et al. 2000 ja 2002). Natriumsulfidin lisäksi myös muut sulfidit kuten vetysulfidi ja merkaptaanit kiihdyttävät nikkelseosten korroosiota lipeäliuksissa (Special Metals 2006). Myös osittain hapettuneet rikkiyhdisteet kuten tiosulfaatti ja sulfiitti kiihdyttävät jännityskorroosiota, joskaan niiden vaikutus ei ole yhtä suuri kuin sulfidien vaikutus (NiDi 1973, Special Metals 2006), taulukko 7.

3.3 Epäpuhtaudet

Liuoksen kloridipitoisuudella (0...2 g/l NaCl) ei tutkimusten mukaan ole vaikutusta jännityskorroosionkestävyyteen (Honda et al. 1992) alkalisissa sulfidiliuksissa. Samanlaisia tuloksia on saatu myös puhtaissa lipeäliuksissa (7...30 % NaOH , 0...3 % NaCl) (Turnbull & Reid 1999). Toisaalta Troselius (2004) on todennut, että kloridit (12 g/l) heikentävät austeniittisen ruostumattoman AISI 316 teräksen jännityskorroosionkestävyyttä 15 % NaOH liuoksessa lämpötilassa 150 °C. Valkoliipeässä, johon kuplitettiin H_2S , ei kolmella eri kloriditasolla (10, 50 ja 100 g/l Cl^-) havaittu eroja austeniittisten ja duplex ruostumattomien terästen jännityskorroosiokestävyydessä (Audouard 1997). Myöskään natriumsulfaatilla (Na_2SO_4) tai natriumkarbonaatilla (Na_2CO_3) ei ole todettu olevan vaikutusta jännityskorroosionkestävyyteen alkalisissa lipeäliuksissa (Honda et al. 1992), taulukko 7.

Taulukko 7. Epäpuhtauksien vaikutus ruostumattomien terästen ja nikkelseosten jännityskorroosionkestävyyteen NaOH -liuksissa (NiDi 1973, Honda et al. 1992, Troselius 2004, Leinonen & Pohjanne 2006, Special Metals 2006).

Vaikutus	
Kloridit, Cl^-	+/- Ei vaikutusta - Erittäin suurilla pitoisuuksilla ($>>10$ g/l) saattaa olla jännityskorroosionkestävyyttä heikentävä vaikutus.
Natriumsulfaatti, Na_2SO_4	+/- Ei vaikutusta
Natriumkarbonaatti, Na_2CO_3	+/- Ei vaikutusta
Natriumsulfidi, Na_2S	- Heikentää jännityskorroosionkestävyyttä.
Merkaptaani	- Heikentää jännityskorroosionkestävyyttä.
Tiosulfaatti, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	- Heikentää jännityskorroosionkestävyyttä. Vaikutus ei ole yhtä suuri kuin sulfidilla.
Sulfiitti	- Heikentää jännityskorroosionkestävyyttä. Vaikutus ei ole yhtä suuri kuin sulfidilla.

3.4 Potentiaali

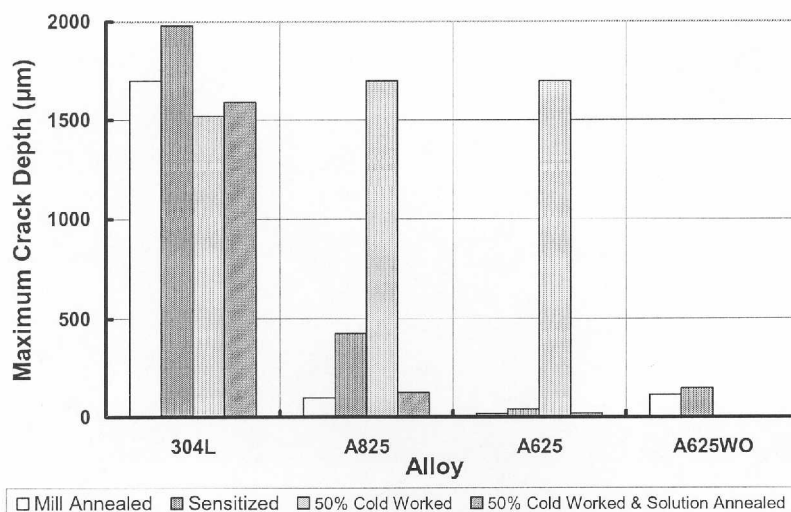
Jännityskorroosiota esiintyy alkalisissa sulfidiliuoksissa potentiaalialueella, jossa terästen pinnalle muodostuvat hapettumakerrokset eivät ole täysin pysyviä, jolloin muuttamalla liuoksen hapettavuutta voidaan murtuman etenemistä hidastaa tai estää se kokonaan. Kokeissa on todettu, että anodinen suojaus soveltuu ruostumattomien terästen jännityskorroosion estämiseen alkalisissa sulfidiympäristöissä. Laboratoriokokeissa on AISI 304L tyyppisen austeniittisen ruostumattoman teräksen jännityskorroosio 5%NaOH-2%Na₂S ympäristössä lämpötilassa 150°C pystytty estämään anodisella suojauksella (Honda et al. 1992). Vastaavia tuloksia on saatu myös soodakattilan vesipesukokeista. Simuloiduissa ylösajokokeissa AISI 304 teräksen jännityskorroosio natriumsulfidissa pystyttiin estämään anodisella suojauksella olosuhteissa, joissa uudet Alloy 825 (23%Cr-39%Ni-3,5%Mo) ja 625 (18,6%Cr-65,3%Ni-9%Mo) nikkelseokset säröilivät (Pohjanne et al. 2002).

3.5 Muokkaus ja lämpökäsittelyt

Tutkimukset ovat osoittaneet että kylmämuokkaus ja herkistyminen heikentävät ruostumattomien terästen ja nikkelseosten jännityskorroosionkestävyyttä alkalisissa sulfidiympäristöissä. Esimerkiksi 50 % kylmämuokkaus laskee Alloy 625 ja 825 seosten jännityskorroosionkestävyyden AISI 304L ruostumattoman teräksen tasolle, kuva 22 (Keiser 2002). Samansuuntaisia tuloksia on saatu myös keitinmateriaalitutkimuksista, joissa duplex ruostumattomien terästen jännityskorroosionkestävyyden on todettu heikkenevän plastisen deformaation kasvaessa (Leinonen & Pohjanne 2006).

Herkistyminen heikentää AISI 304L, Alloy 825 ja Alloy 625 materiaalien jännityskorroosionkestävyyttä alkalisissa sulfidiympäristöissä, muutoksen ollessa suurin Alloy 825:n kohdalla, kuva 22 (Keiser 2002).

Kylmämuokkauksen jännityskorroosionkestävyyttä heikentävä vaikutusta voidaan vähentää lämpökäsittelyillä. Esimerkiksi Alloy 600 materiaalista valmistetuille rakenteille suositellaan jännityksenpoistohehkutusta vaativissa käyttökohteissa, joissa epäillään lipeäjännityskorroosion riskiä (Schillmoller 1988). Jo herkistymiskäsittelyn on todettu parantavan muokatun Alloy 625 materiaalin jännityskorroosionkestävyyttä, joskin paras tulos on saavutettu liuotushehkutuksella, kuva 22 (Keiser 2002).



Kuva 22. Kylmämuokkauksen (Cold Work, CW), herkistymisen (Sensitized) ja lämpökäsittelyjen (hehkutettu = Mill annealed, liuostushehkutettu = Solution Annealed) vaikutus erityyppisten levy materiaalien ja hitsauspinnoitteiden (Weld Overlay, WO) jännityskorroosionkestävyyteen hydratoituneessa 75% Na₂S-25% NaOH -suolaseoksessa lämpötilassa 180 °C (Keiser et al. 2002).

4 Yhteenveto

Edellä on käsitelty nikkelseosten jännityskorroosionkestävyyteen puhtaassa vedessä ja lipeäliuoksissa vaikuttavia tekijöitä. Tutkimukset ovat osoittaneet, että Alloy 600, 625 ja 690 nikkelseoksilla on hyvä, jopa erinomainen, jännityskorroosionkestävyys olosuhteissa, joissa ruostumattomat tai runsasnikkeliset materiaalit eivät enää kaikissa tilanteissa kestä.

Nikkelseosten käyttö ei kuitenkaan aina ole ongelmaton, kuten edellä esitetyt tutkimustulokset osoittavat. Uusien runsasnikkelisten ja nikkelipohjaisten materiaalivev vaihtoehtojen onnistunut käyttöönotto soodakattiloissa edellyttää lisäselvityksiä ja jatkotutkimuksia ainakin seuraavien kysymysten selvittämiseksi:

- Kylmämuokkauksen ja jäännösjännitysten merkitys jännityskorroosionkestävyyteen,
- Lämpökäsittelyjen ja käyttöolosuhteissa tapahtuvan vanhenemisen vaikutukset mekaanisiin ominaisuuksiin ja jännityskorroosionkestävyyteen,
- Korroosion- ja jännityskorroosionkestävyys soodakattilaolosuhteissa (alkaliset rikkiyhdisteet, uudet vedenkäsittelykemikaalit jne.) ja
- Uusien materiaalien liittäminen; hitsaus ja lisäaineenvalinta.

Lähdeviitteet

Adouard, J-P., Dupoirion, F. & Jobard, D. 1989. Stainless Steels for Kraft Digesters in New Pollution Free Mills. 6th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, Helsinki, August 29 - September 1. s. 322.

Alfonsson, E. & Olsson, J. 1999. Duplex Stainless Steel for the Pulp and Paper Industry. NACE Corrosion'99, April 25.-30. 1999, San Antonio TX. Paper No. 278, 7 p.

Berge, P. & Donati, J.R. 1981. Materials Requirements for Pressurized Water Reactor Steam Generator Tubing. Nuclear Technology, Vol. 55, No 2, s. 88.

Coriou, H., Grall, L., Oliver, P & Willermoz, H. 1969. Influence of Carbon and Nickel Content on Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Alloys in Pure or Chlorinated Water at 350°C. Teoksessa: Staehle, R.W., Forty, A.J., van Rooyen, D. (toim.). Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking - NACE-1, Houston, Texas, U.S.A. s. 352.

Crum, J.R. & Nagashima, T. 1997. Review of Alloy 690 Steam Generator Studies. Proceedings of 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Vol.1. American Nuclear Society, La Grange Park, IL, U.S.A. s. 127.

Crum, J.R. & Shoemaker, L.E. 2006 Corrosion Resistance of Nickel Alloys in Caustic Solutions. Corrosion 2006. San Diego, CA, U.S.A, 12-16 March, 2006. 13s.

Gras, J.M. 1992. Stress Corrosion Cracking of Steam Generator tubing Materials Review and Assessment. Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, TMS, Warrendale, PA, U.S.A. s. 411.

Honda, M., Tamada, A., Kato, K. & Kobayashi, Y. 1991. Stress Corrosion Cracking of Stainless Alloys in Alkaline-sulfide Solutions. Corrosion, Vol. 48, No 10, s. 822.

Jacko, R.J. 1990. Corrosion Evaluation of Thermally Treated Alloy 600 Tubing in Primary and Faulted Secondary Water Environments. EPRI NP-6721, EPRI, 1990, Palo-Alto, CA, U.S.A.

Jones, R.H. & Ricker, R.E. 1987. Stress Corrosion Cracking. Teoksessa: Metals Handbook, Vol. 13 Corrosion. ASM, Metals Park, OH, U.S.A. s. 145.

Kawamura, H., Hirano, H. 1993. Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking Propagation Behavior of Inconel 600 in High Temperature Water. Proceedings of 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors. TMS, Warrendale, PA, U.S.A. s. 71.

Kawamura, H., Hirano, H., Koike, M. & Suda, M. 1995. Inhibitory effect of Boric Acid on Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Water. Corrosion '95. NACE, Houston, TX, U.S.A. Paper No 408.

Keiser, J.R., Sarma, G.B., Wang, X.L., Hubbard, C.R., Swindeman, R.W., Singbeil, D.L. & Singh, P.M. 2000. Why Do Kraft Recovery Boiler Composite Floor Tubes Crack? Proc. 2000 TAPPI Engineering Conference, Atlanta, Georgia, USA. 8s.

Keiser, J.R., Singbeil, D.L., Sarma, G.B., Choudhury, K.A., Kish, J.R. Frederick, L.A., Hubbard, C.R. & Singh, P.M. 2002. Relationship of Recovery Boiler Parameters and Primary Air Port Cracking. Proc 2002 TAPPI Fall Conference & Trade Fair, San Diego, CA, USA, September 8-11. Session 29-2. 20s.

Kottila, M. & Rauscher, J.W. 2001. Selecting the Proper Material for Black Liquor Concentrators. Teoksessa: Hakkarainen, T. (toim.). Proc. of 10th International Symposium on

Corrosion in the Pulp and Paper Industry, Helsinki, 21- 24 August, Volume 2, VTT Manufacturing Technology, Espoo. s. 497.

Leinonen, H. & Pohjanne, P. 2006. Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Duplex Stainless Steels and Their Welds in Simulated Cooking Environments. Corrosion 2006. San Diego, CA, U.S.A, 12-16 March, 2006. 17s.

Ljungberg, L.G., Renström, K., Hallden, E., Cubicciotti, D. & Trolle, M. 1985. Effects of Water Impurities on Environmental Cracking in BWRs. 2nd International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors. Monterey, 9-12 September, CA, U.S.A. 7s.

Magdowski, R., Vaillant, F., Amzallag, C. & Speidel, M.O. 1997. Stress Corrosion Crack Growth Rates of Alloy 600 in Simulated PWR Coolant. Proceedings of 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Vol.1. American Nuclear Society, La Grange Park, IL, U.S.A. s. 333.

McIntyre, D.R. & Dillon, C.P. 1985. Guidelines for Preventing Stress Corrosion Cracking in the Chemical Process Industries. MTI Publication No 15. 302s.

Nadezhdin, A. & McDonald, R. 1998. In-Situ Coupon Immersion Study of Stainless Steels in Kraft Cooking. 9th Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. May 26-29, 1998. Ottawa, Canada. s. 39.

Nagano, H., Yamanaka, K., Minami, T., Inoue, M., Yonezawa, T., Onimura, K., Sasaguri, N. & Kusagabe, T. 1986. Effect of Alloying Elements and Heat Treatment on the Corrosion Resistance of Alloy 690. Proceedings Workshop on Thermally Treated Alloy 690 Tubes for Nuclear Steam Generators, NP-4665S SR, EPRI, Palo Alto, CA., U.S.A. s. 10/1.

Nagano, H., Yamanaka, K., Tokimasa, K., Miyuki, H. 1990. Intergranular Attack Behavior and Mechanisms for Nickel Based Alloys in Caustic Solutions at Elevated Temperatures. Environment Induced Cracking of Metals - NACE-10. NACE, Houston, TX, U.S.A. s. 407.

NiDi 1973. Corrosion Resistance of Nickel and Nickel Containing Alloys in Caustic Soda and Other Alkalis. Nickel Development Institute, NiDi, Publication No. 281, 1973. 41s.

Paine, J.P.N., Pathania, R.S. & Shoemaker, C.E. 1987. Effect of Caustic Environment on Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600. Proceedings of the 3rd International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors. Traverse City, August 30 – September 3, 1987, Michigan, U.S.A. s.501.

Pohjanne, P., Hänninen, H., Kiesi, T., Mäkipää, M. & Oksa, M. 2002. Soodakattilan uudet materiaalit (SOMA, 1998-2001). Tekninen loppuraportti. Suomen Soodakattilayhdistys ry, Raportti 12/2002. 49s.

Pohjanne, P., Hänninen, H. & Kiesi, T. 2005. Soodakattila tulevaisuudessa - Materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti. Suomen Soodakattilayhdistys ry. Raportti 2/2005. 44s.

Rondelli, G., Vicentini, B. & Sivieri, E. 1997. Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in High Temperature Caustic Solutions. Corrosion science, 36, 6, s.1037-1049.

Schillmoller, C.M. 1988. Alloy Selection for Caustic Soda Service. NiDi , Nickel Development Institute, Technical Series No. 10019. 9s.

Singh, P.M., Ige, O. & Mahmood, J. 2003. Stress Corrosion Cracking of Type 304L Stainless Steel in Sodium Sulfide Containing Caustic Solutions. Corrosion, Vol. 59, No. 10, s. 843.

Special Metals 2006. High-Performance Alloys for Resistance to Aqueous Corrosion. <http://www.specialmetals.com/documents/SM%20Aqueous%20Corrosion%20Book.pdf>. 61s.

Sridhar, N. & Gragnolino, G. 1992. Stress Corrosion Cracking of Nickel Base Alloys. Teoksessa: Jones, R.H. (toim.). Stress Corrosion Cracking - Materials Performance and Evaluation. ASM International, Metals Park, Ohio, U.S.A. s. 131.

Staehle, R.-W. & Gorman, J. A. 2003. Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 1. Corrosion, Vol. 59, No. 11, s. 931.

Staehle, R.-W. & Gorman, J. A. 2004a. Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 2. Corrosion, Vol. 60, No 1, s. 5.

Staehle, R.-W. & Gorman, J. A. 2004b. Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 3. Corrosion, Vol. 60, No 2, s. 115.

Stellwag, B., Wieling, N. & Stieding, L. 1985. Corrosion Resistnace of SG Tubing Materials Alloy 800 and Alloy 690 – A Comparative Study. Proceedings of 2nd International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Monterey, September 9-12, 1985, CA, 1985. s. 301-309.

Suzuki, S. 1992. IGA resistance of TT Alloy 690 and Concentration Behavior of Broached Egg Crate Tube Support Configuration. Proceedings of 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors. American Nuclear Society, La Grange Park, IL, U.S.A. s. 752.

Szklarska-Smialowska, Z. 1989. Factors Influencing IGSCC of Alloy 600 in Primary and Secondary Waters of PWR Steam Generators. Proc. of the 4th International Symposium on Environmental Degardation of Materails in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Jekyll Island, 6-10 August, 1989, Georgia, U.S.A. s. 6-1.

Theus, G.J. 1981 Summary of the Babcock and Wilcox Company's Stress Corrosion Cracking Tests of Alloy 600. EPRI Workshop on Cracking of Alloy 600 U-bend tubes in Steam Generators, WS-80-136. EPRI, Palo Alto, Ca, U.S.A. s. 15-1.

Troselius, L. & Kivisäkk, U. 1996. The Corrosion Properties of Carbon and Stainless Steels in Sulphate Cooking Liquors. Korrosionsinstitutet KI, Sweden. KI Report No 1996:2. 60s.

Troselius, L. 2004. Corrosion in Evaporator Plants and Heavy Black Liquor Tanks. Proc. of 11th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, Charleston, 7-11 June, SC, U.S.A. s.91.

Turnbull, A. & Reid, T. 1999. Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steels in Caustic Solutions at Elevated Temperature. Stainless Steel World. December 1999. s. 63.

Wensley, A. 2002. Digesters. Teoksessa: Tuthill, A.H. (toim.) Stainless Steel and Speciality Alloys for Moden Pulp and Paper Mills. NiDi , Nickel Development Institute, Reference Book Series No. 11025. s. 21.

Yonezawa, T., Onimura, K., Sasaguri, N., Kusagabe, T., Nagano, H., Yamanaka, K., Minami, T. & Inoue, M. 1985. Effect of Heat Treatment on Corrosion Resistance of Alloy 690. Proceedings of 2nd International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Monterey, September 9-12, 1985, CA, 1985. s. 593-600.

Yonezawa, T. & Onimura, K. 1989. Effect of Chemical Compositions and Microstructure on the Stress Corrosion Cracking Resistance of Nickel Based Alloys in High Temperature Water. International Conference on Evaluation of Materials Performance in Severe Environments, EVALMAT '89. The Iron and Steel Institute of Japan, 1989. s. 235.
