

De vorming van magnetiet als gevolg van en als bescherming tegen corrosie

Wally Huijbregts

October 1970

Electrotechniek 48, (1970), 10, pg 485

1 Summary

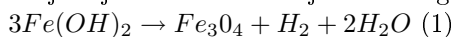
A brief survey has been given about the result of corrosion research of different scientists in the past. Some results of the KEMA laboratories during the last few years is shortly discussed. For this study electrochemical measurements at 250°C as well as corrosion exposition tests in small experimental autoclaves were performed.

2 Inleiding

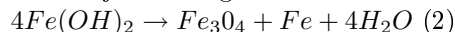
De laatste jaren wordt steeds meer aandacht geschonken aan het corrosieonderzoek ten behoeve van het ketelbedrijf in energiecentrales. Men verwacht dat het energieverbruik in Nederland de komende 8 jaar zal verdubbelen. In 1960 was het grootste vermogen per eenheid nog 125 MW; thans is dit reeds 250 MW. Een storing in het bedrijf als gevolg van corrosie zal bij dergelijke eenheden grote financiële consequenties meebrengen. Ondanks de vele onderzoeken op het gebied van de waterzijdige ketelcorrosie is echter nog geen duidelijk omschreven reactiemechanisme voor dit type corrosie opgesteld. In het kader van deze onderzoeken zal hier een overzicht worden gegeven van de reeds door andere onderzoekers verrichte experimenten, waarna enkele aspecten van het corrosieonderzoek, zoals dit wordt verricht op het waterzijdig researchlaboratorium van de N.V. KEMA, zullen worden besproken. Reeds eerder werd door de heren Elshout en Snel [1] een algemeen overzicht gegeven voor de magnetietvorming bij ketelcorrosie, zodat minder uitgebreid op de verschillende onderzoeken behoeft te worden ingegaan.

3 Het in de laatste jaren verrichte onderzoek ten behoeve van de ketelcorrosie

Schikorr [2] stelde in 1929 reeds vast dat magnetietvorming bij lage temperaturen (beneden 230°C) plaatsvindt door oxydatie van ferrohydroxide, dat aanvankelijk bij de corrosie van ijzer wordt gevormd:



Shipko en Douglas [3] vonden dat bij omzetting van ferrohydroxyde in magnetiet ook ijzer werd gevormd:



Bij temperaturen hoger dan 230°C verloopt de omzetting van ferrohydroxyde momenteel. In het ketelbedrijf wordt de ontwikkelde waterstof gemeten en deze wordt wel beschouwd als een maat voor de ketelcorrosie. Indien echter plaatselijk versterkte corrosie optreedt zal het waterstofgehalte van het ketelwater niet meetbaar toenemen. Indien de omzetting van ferrohydroxyde grotendeels verloopt volgens de door Shipko en Douglas voorgestelde reactie, dan is de corrosiesnelheid hoger dan de gemeten waterstofgashoeveelheid zou doen vermoeden. Hardelius [4] en Bloom [5], ervan uitgaande dat slechts uniforme corrosie optrad, verrichtten waterstofgasmetingen bij hun corrosie-expositieproeven in autoclaven bij ca. 300°C. Hardelius bepaalde aldus de corrosiesnelheden van ketelstaal in loogoplossingen van verschillende alkaliteit. De ketelstalen monsters met een oppervlak van 4,7 cm² werden in een autoclaaf met een inhoud van 700 cm³ gecorrodeerd. In Fig. 1 zijn enkele resultaten van dit onderzoek weergegeven. Bij lage alkaliteit (pH = 7) is de corrosiesnelheid aanvankelijk hoog, maar deze wordt na langere expositietijden lager. Bij een pH = 11,5 daarentegen is de corrosiesnelheid in het begin laag in vergelijking met die in neutrale oplossingen; bij langere expositietijden neemt de corrosiesnelheid toe.

Door Bloom werden ketelstalen pijpjes met een inwendig oppervlak van 5,2 cm² gevuld met 15% NaOH en aan beide zijden dichtgeweld en gepuntlast. Deze pijpmonsters werden in een pijpoven op 316°C verhit. De bij de corrosie ontwikkelde waterstof diffundeerde door de stalen pijpwand, zodat deze hoeveelheid gas in de afgesloten ovenbuis kwantitatief kon worden bepaald. De hierbij gevormde oxydelaag bestond uit een dichte, grofkristallijne laag, zoals in Fig. 2 is weergegeven.

Potter en Mann [6] vonden echter bij hun experimenten in 15% NaOH en bij 310°C een oxydelaag, bestaande uit een compacte doch poreuze binnenlaag en een grofkristallijne oxydelaag aan de buitenzijde (zie Fig. 3). Stalen plaatjes met een oppervlak van 2,5 cm² werden in roestvaststalen autoclaafjes met een inhoud van 3 ml in 15% loogoplossing gecorrodeerd. Naar hun mening zou de porositeit van de binnenlaag kunnen worden verklaard met het feit dat het bij de corrosie ontstane waterstofgas via het oxyde moest ontwijken. Bij de experimenten van Bloom kon dit gas echter door de stalen pijpwand wegdiffunderen. Dit verschil in testomstandigheden zou de twee typen oxydelagen, te weten de enkele, grofkristallijne laag van Bloom en de compacte poreuze binnenlaag met de grofkristallijne buitenlaag van Potter en Mann, verklaren. Marsh [7] toonde echter in 1966 aan dat galvanisch contact van het proefmateriaal met vreemde kathodische oppervlakken, zoals Pt, Ni, Au, of zelfs een reeds gevormde oxydelaag op een deel van het proefstuk, een belangrijke invloed had op de morfologie van de gevormde lagen in 15% NaOH bij 316°C. Indien geen galvanisch contact bestond werden compacte lagen gevormd zoals deze door Bloom werden omschreven; een poreuze binnenlaag met een grofkristallijne buitenlaag werd gevormd bij aanwezigheid van een van bovenvermelde kathodische materialen. Volgens Marsh wordt door het galvanisch contact de kathodische reactie sterk gedepolariseerd, waardoor de corrosiesnelheid toeneemt en een Potter-en-Mann-laag ontstaat. Dit betekent dat de kathodische reactie snelheidsbepalend zou zijn voor de magnetietvorming. Castle en Mann [8] toonden onlangs aan dat de verhouding oxyderend oppervlak/volume NaOH en het roeren van de

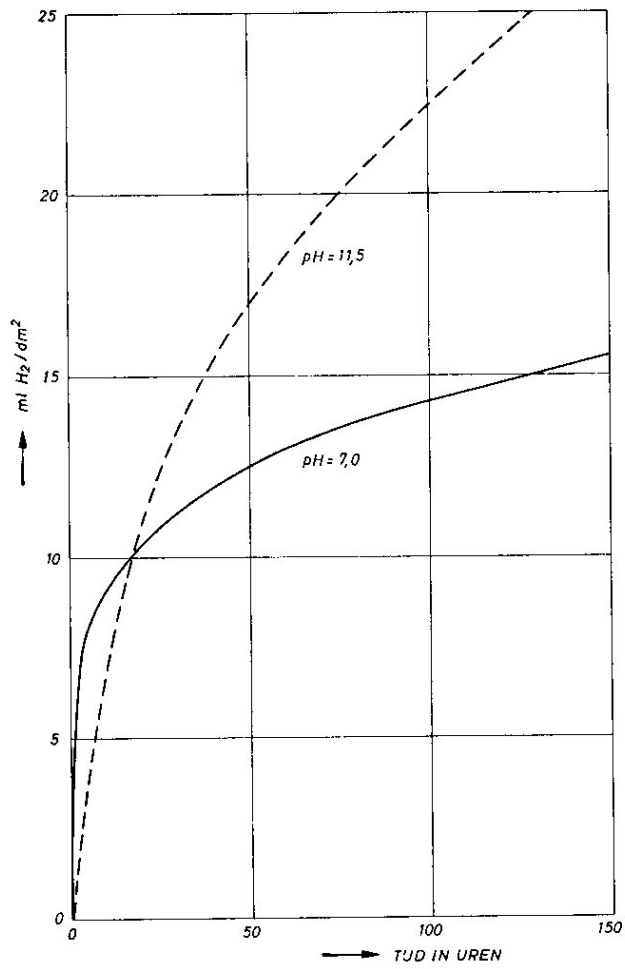


Figure 1: Corrosie van staal in NaOH bij 260° C, bepaald door Hardelius; 22 ml H₂/dm² komt overeen met 1 μ oxydelaagdikte.



Figure 2: (Vergr. 500x) Ketelstaal, gecorrodeerd in 0.5 n NaOH bij 250° C gedurende 5 dagen; er is een Bloom-type oxydelaag gevormd, bestaande uit een enkele compacte laag van aaneengegroeide magnetietkristallen.

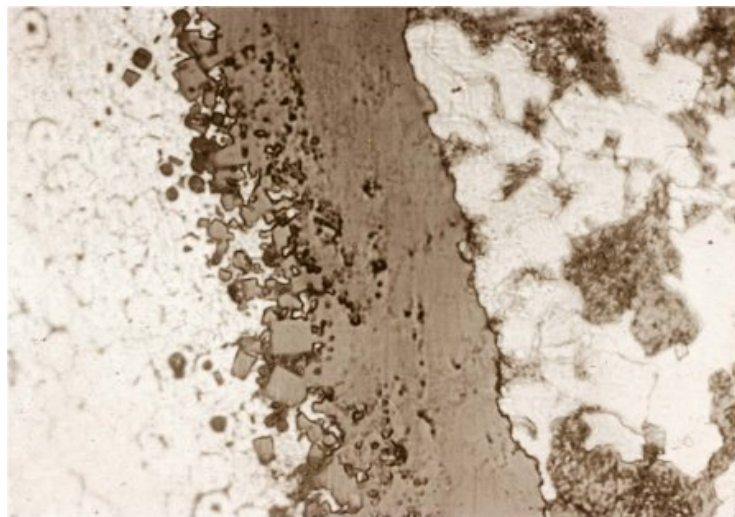
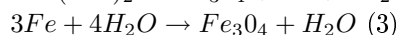
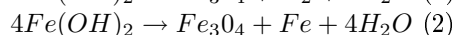
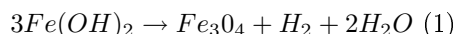


Figure 3: (Vergr. 1000 x) Ketelstaal, gecorrodeerd in 0.5 n NaOH bij 250° C gedurende 5 dagen in galvanisch contact met een reeds voorgeoxideerd stalen monster; een compacte poreuze binnenlaag met een grofkristalline buitenlaag van is ontstaan, een Potter en Mann type oxydelaag.

oplossing eveneens een belangrijke invloed hebben op de morfologie van de oxydelagen. Indien de oplossing sterk wordt geroerd, ontstaat een enkele compacte, doch poreuze laag, gelijk aan de binnenlaag zoals Potter en Mann deze eerder omschreven. Bovendien bleek uit hun experimenten in 15% NaOH, dat bij aanwezigheid van platina, al dan niet in galvanisch contact met het ijzer, op het platina magnetietoctaeders ontstaan, hetgeen wijst op ionentransport van het ijzer naar het platina. In deze sterk alkalische oplossingen komt het ijzer ioegen voor als ferroaat (FeO_2^{2-}). De meeste hierboven vermelde onderzoeken werden verricht in sterk geconcentreerde loog, deels wegens de betere reproduceerbaarheid en minder langdurige proeftijden en deels wegens de vaak in ketels voorkomende corrosie onder afzettingen waarbij optreden van een zeer hoge alkaliteit wordt verondersteld. Naar onze mening is het echter niet juist de resultaten van de boven beschreven experimenten toe te passen op de ketelcorrosie in haar algemeenheid, daar het ketelwater slechts zwak alkalisch wordt geconditioneerd. Daarom wordt bij ons onderzoek zowel de corrosie in sterk als in zwak alkalisch milieu bestudeerd.

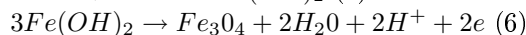
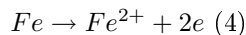
4 Enkele resultaten van het waterzijdig corrosieonderzoek

Uit het onderzoek van Marsh is reeds duidelijk gebleken dat bij de vorming van een magnetietlaag vreemde kathodische oppervlakken een grote invloed hebben op het corrosieproces. Hieruit moet dan ook worden geconcludeerd dat behalve meer fysische factoren, zoals vastestofdiffusie van ijzer in het oxyde, ook elektrochemische processen een belangrijke rol spelen. In een reeds eerder verschenen publikatie [9] werd de invloed van elektrochemische reacties op het corrosieproces besproken. Daar de elektrochemische reacties ook bij de ketelcorrosie een grote invloed uitoefenen is het, zoals vaak geschiedt, minder juist deze ketelcorrosie met onderstaande chemische reacties te beschrijven.

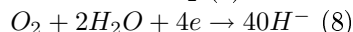
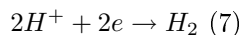


Het is voor een juist begrip van de ketelcorrosie de bovenstaande reacties uit anodische en kathodische deelreacties samengesteld te denken:

anodisch:



kathodisch:



Reactie (3) kan worden opgebouwd uit de reacties (4), (5), (6) en (7). Het is echter eveneens mogelijk dat de zuurstofreductie volgens reactie (8) een belangrijke rol speelt bij de magnetietvorming, zodat dan geen of in ieder geval minder waterstofgas wordt ontwikkeld. Om een indruk te verkrijgen van de diverse elektrochemische reacties die bij het corrosieproces optreden, werden op ons laboratorium polarisatiemetingen bij hoge druk en temperatuur (tot 100 atm en 310°C) uitgevoerd. Metingen onder deze testcondities vereisen een zeer

geperfectioneerde meettechniek, waarvoor in de laatste jaren vele technische problemen moesten worden overwonnen. Voor deze metingen werd een autoclaaf geconstrueerd waarin drie elektrodendoorvoeren zijn gemonteerd. De elektrodendraden werden met behulp van teflonpakkingen drukdicht en elektrisch geïsoleerd van de autoclaaf in het deksel van de autoclaaf doorgevoerd. In de Figuren 4 en 5 zijn enkele van de gemeten curven samengevat. Hieruit ziet men dat verschillende stroommaxima optreden bij potentiaalwaarden, die zeer pH-afhankelijk zijn. De polarisatiecurven, gemeten bij lage pH's ($\text{pH} < 10,0$) vertonen een geheel ander karakteristiek dan de curven bij hogere pH-waarden. Het corrosiereactiemechanisme is in zwak alkalisch milieu verschillend van dat in sterk alkalisch milieu. In een latere publikatie [10] zal zeer uitvoerig op deze polarisatiemetingen worden ingegaan.

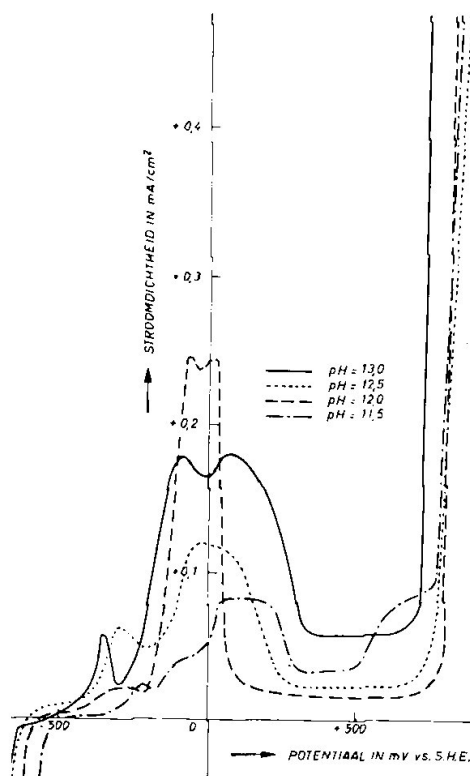


Figure 4: Polarisatiecurven van ijzer bij 250°C en 42 atm; pH 11.5 tot 13.

Volgens Marsh zouden kathodische oppervlakken depolariserend werken op de kathodische reactie. Indien de corrosiesnelheid wordt bepaald door de kathodische reactiesnelheid, dan zal aanwezigheid van vreemde kathodische oppervlakken een verschuiving van de corrosiepotentiaal naar een hogere waarde tot gevolg hebben. Met behulp van de potentiostaat kan de ijzerelektrode op een bepaalde potentiaal worden gebracht, zodat de invloed van de corrosiepotentiaal op de morfologie van de gevormde oxydelaag kan worden bestudeerd. Uit deze onderzoeken is ons gebleken dat in sterk alkalische oplossingen bij lage poten-

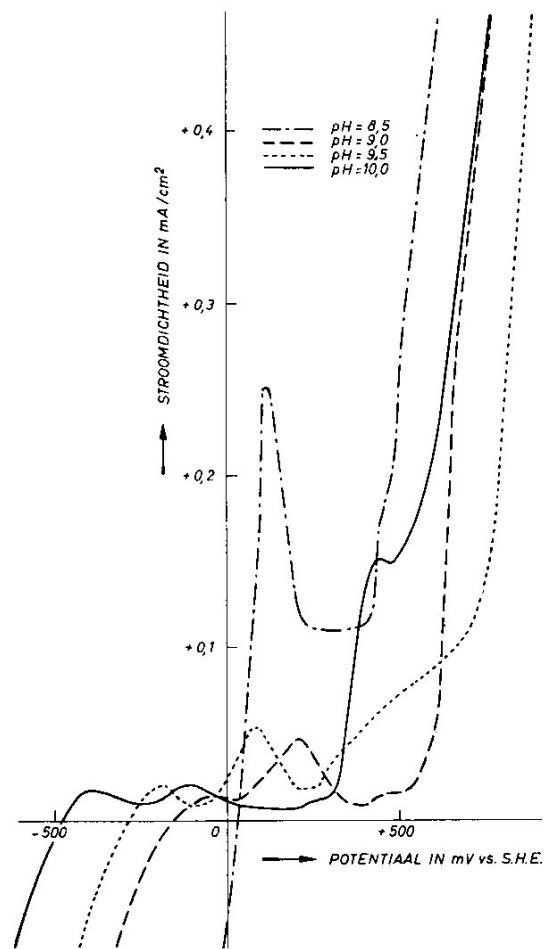


Figure 5: Polarisatiecurven van ijzer in zwak alkalkische oplossingen bij 250°C en 42 atm.

tialen een poreuze binnenlaag met een grofkristallijne oxydelaag aan de buitenzijde wordt gevormd. Bij hoge potentialen ontstaat echter een laag van aaneengegroeide grofkristallijne magnetietoctaeders (zie Fig. 6, 7 en 8). Dit is geheel in tegenstelling met de theorie van Marsh, dat zogeheten Potter-enMann-oxydelagen ontstaan als gevolg van depolarisatie van de kathodische reactie. Door deze depolarisatie stijgt immers de corrosiepotentiaal.

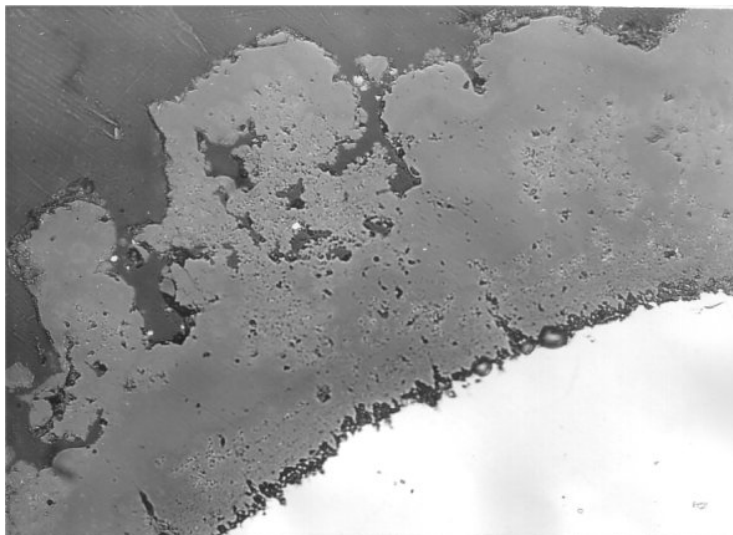


Figure 6: (Vergr 500x) Ijzer, gecorrodeerd in 0.5 n NaOH bij -800 mV gedurende 64 uur bij 250° C; een poreuze binnenlaag met grofkristallijne magnetietoctaeders aan de buitenzijde.

Op ons laboratorium werden ook corrosie-expositieproeven in kleine autoclaafjes uitgevoerd in zwak en sterk alkalisch milieu. Chemisch zuiver ijzerdraad met een oppervlakte van ca. $0,5 \text{ cm}^2$ wordt in 5 ml vloeistof gecorrodeerd. Met behulp van thermogravimetrische reductie wordt na afloop van de expositieproeven het oxyde op het ijzerdraad kwantitatief bepaald. In zwak alkalische oplossingen bleek een fijnverdeeld oxyde in de oplossing achter te blijven. Dit oxyde wordt eveneens kwantitatief bepaald. In Fig. 9 zijn enkele van deze oxydatiecurven weergegeven.

De polarisatiemetingen, de corrosieproeven, waarbij een constante potentiaal op de ijzeren meetelektrode werd aangebracht, de experimenten van Castle en Mann en de laatstgenoemde corrosie-expositieproeven met het zuiver ijzerdraad hebben ertoe bijgedragen dat een reactiemechanisme voor de corrosie van ijzer bij hoge druk en temperatuur kon worden opgesteld, zowel voor de corrosie in zwak als die in sterk alkalisch milieu.

4.1 De corrosie van ijzer in zwak alkalisch milieu, pH lager of gelijk aan 10,0

De beschermende oxydelaag wordt vooral gevormd door omzetting van ferrohydroxyde in magnetiet volgens de door Schikor voorgestelde reactie. De oxydelaag biedt een relatief goede bescherming dank zij de fijnkristallijne structuur

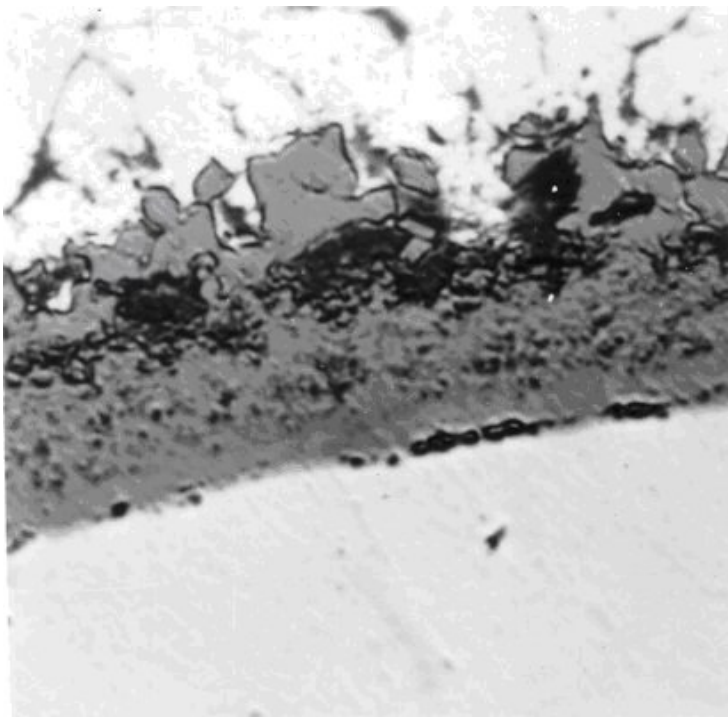


Figure 7: Ijzer, gecorrodeerd in 0.5 n NaOH bij -400 mV gedurende 64 uur bij 250° C.

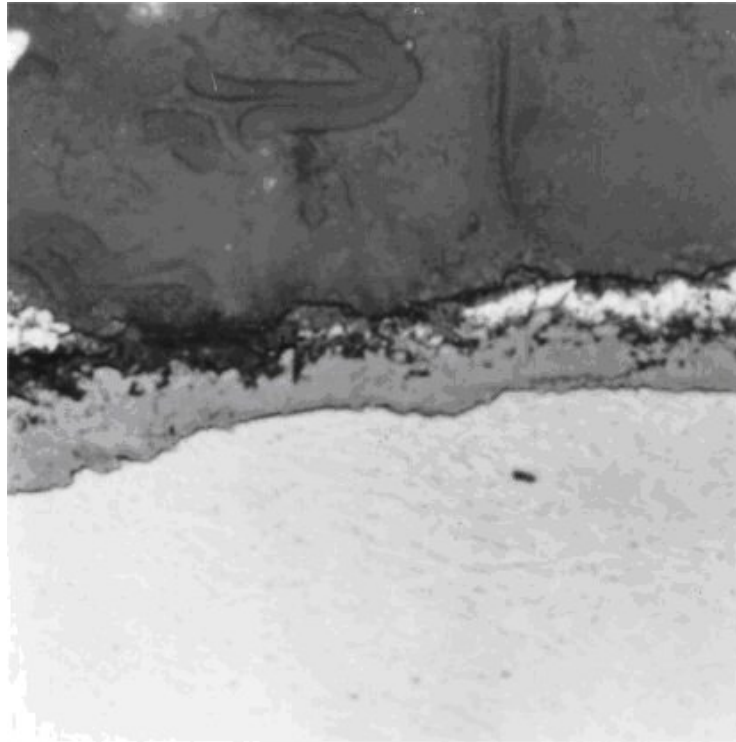


Figure 8: Ijzer, gecorrodeerd in 0.5 n NaOH bij -200 mV gedurende 112 uur bij 250° C; er is een laag van aaneengegroeide magnetietkristallen gevormd.

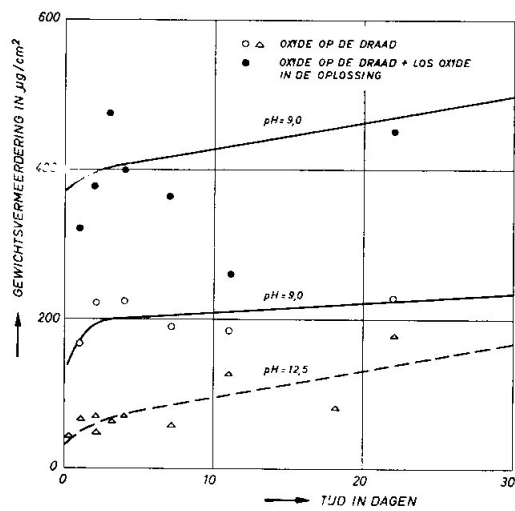
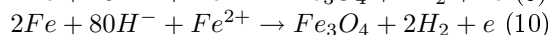
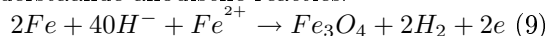


Figure 9: Oxydafecurve van chemisch zuiver ijzer in een beluchte NaOH-oplossing van pH = 9,0 en pH = 12,5 bij 250° C

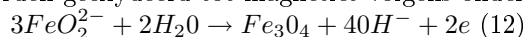
van de laag. Er wordt echter waarschijnlijk ook magnetiet gevormd volgens onderstaande anodische reacties.



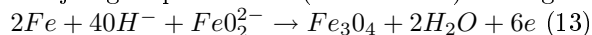
Het bij deze reacties gevormde magnetiet zal niet bijdragen tot de opbouw van de beschermende laag. Het magnetiet wordt tesamen met het waterstofgas op de anodische plaatsen gevormd, zodat dit oxyde als gevolg van de gasontwikkeling gemakkelijk zal losspoelen van het ijzeroppervlak. Het fijnverdeelde oxyde kan als ketelslib op de plaatsen waar aan de ketelpijpen hoge warmtebelastingen optreden, worden afgezet. De bovenstaande reacties kunnen worden belemmerd door verlaging van de corrosiepotentiaal, hetgeen kan worden bereikt door verlaging van het zuurstofgehalte in het ketelwater. Bovendien zal bij aanwezigheid van een goed beschermende magnetietlaag de ijzerionenconcentratie in het ketelwater laag zijn en zal de vaste-stofdiffusie van ijzer in de magnetietlaag wegens de goede stochiometrische samenstelling ervan, ook gering zijn. Beide factoren zijn gunstig om de vorming van het fijnverdeelde oxyde tegen te gaan. Indien de corrosiepotentiaal zeer hoog is, bv. door veel zuurstof in het water of door aanwezigheid van koperoxyden en/ of koperionen in het ketelwater [1], dan zal de beschermende magnetietlaag worden afgebroken onder de vorming van oplosbare ferraten.

4.2 De corrosie van ijzer in sterk alkalisch milieu, pH hoger dan 11,0 en lager dan 14,0

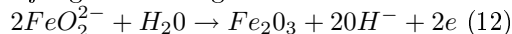
Bij lage corrosiepotentialen (ca. -600 mV) wordt een poreuze oxydelaag gevormd. Het oxyde ontstaat volgens de door Schikorr voorgestelde reactievergelijking. De omzetting van ferrohydroxyde in magnetiet gaat gepaard met een volumevermindering van 43%. De waterstofgasontwikkeling en deze volumevermindering veroorzaken naar onze mening de hoge porositeit van de gevormde magnetietlaag. Behalve de vorming van ferrohydroxyde zal het ijzer ook oplossen, waarbij het $HFeO_2^-$ ion ontstaat. Dit ijzeranion wordt via de poriën in het magnetiet naar het oxyde/watergrensvlak getransporteerd, waar het dissocieert in het ferroaation (FeO_2^{2-}). Dit ferroaation kan reeds bij relatief lage corrosiepotentialen worden geoxydeerd tot magnetiet volgens onderstaande reactie:



Indien de vaste-stofdiffusie van ijzer door de magnetietlaag voldoende groot is zal bij hogere potentialen (ca. -350 mV) de volgende reactie optreden:

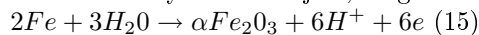


De reacties (12) en (13) resulteren in de vorming van grofkristallijne magnetietoctaeders. Indien bij ca. -350 mV de vaste-stofdiffusie van ijzer in de magnetietlaag onvoldoende is dan zullen ondanks een hoge ferroaatenconcentratie de reacties (12) en (13) niet verlopen. In dit geval wordt hematiet in kristallijne plaatjes gevormd volgens onderstaande reactie:



In Fig. 10 zijn dergelijke plaatjes goed te onderscheiden.

Dat de oxydatiereacties van FeO_2^{2-} onder deze verschillende omstandigheden optreden, kon o.a. ook worden geconcludeerd uit thermodynamische berekeningen. Bij nog hogere corrosiepotentialen (ca. 0 mV bij pH = 12) wordt αFe_2O_3 gevormd door oxydatie van ijzer, magnetiet en ferriet.



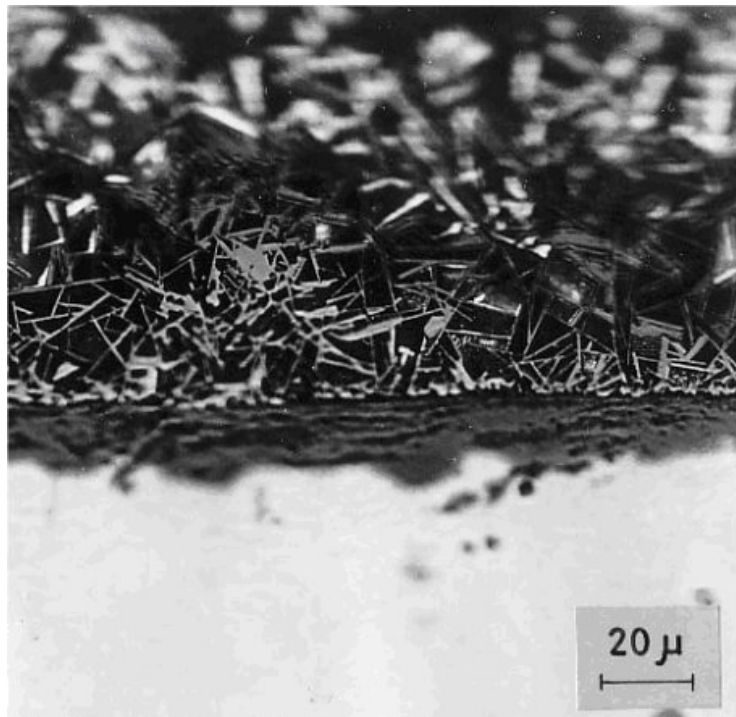
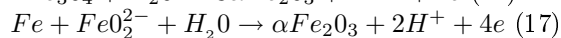
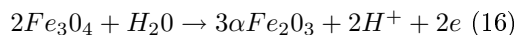


Figure 10: (500 x) Staal, gecorrodeerd in beluchte 0,5 n NaOH bij 250°C; de scheuren in de magnetieflaag verhinderen vaste-stofdiffusie van ijzer naar het oxyde water grensvlak, zodat Fe_2O_3 plaatjes ontstaan



Door de vorming van dit hematiet treedt onder de gebruikte proefomstandigheden een goede passivering van het ijzer op. Een dergelijke hoge corrosiepotentiaal kan worden bereikt door de aanwezigheid van veel zuurstof in het milieu. Als gevolg van deze sterk oxyderende omstandigheden, alsook door verontreinigingen in het ketelwater en beschadiging van de magnetietlaag door temperatuurswisselingen, bestaat er echter een groot gevaar voor plaatselijk sterke putcorrosie en loogbrosheid in bedrijfsketels. Een dergelijke sterk oxyderende waterconditionering wordt dan ook niet geadviseerd.

5 Slot

Uit het besprokene blijkt dat bij de corrosie van ijzer bij hoge temperatuur en druk zowel het ijzerionentransport in het water als de vaste-stofdiffusie van ijzer in het oxyde een belangrijke rol spelen. Het corrosiereactiemechanisme is een complex geheel en is niet eenvoudig te beschrijven met enkele brutoreacties zoals door Schikor werd voorgesteld. Het is duidelijk dat elektrochemische reacties een grote invloed uitoefenen op het corrosiemechanisme. Elektrochemische metingen bij hoge druk en temperatuur zullen ons meer gefundeerde en uitgebreide informatie moeten verschaffen omtrent de invloed van inhibitoren en verontreinigingen zoals chloride, SiO_2 en koper [11], in het ketelwater.

6 Literatuur

1. A. J. Elshout en A. Snel - *Electrotechniek* 45(1967)137.
2. G. von Schikor - *Z. f. Elektrochem.* 35(1929)(2)65.
3. D. Douglas en F. Shipko - *J. Phys. Chem.* 60(1956) 1519.
4. H. Hardelius - *Mitt. Ver. Grosskessel Bes.* 101(1966) 132.
5. J. Bloom - *J. Electrochem. Soc.* 104(1965)264.
6. E. Potter en G. Mann - *Brit. Corr. J.* 1(1965)26.
7. T. Marsh - *J. Electrochem. Soc.* 113(1966)313.
8. J. Castle en G. Mann - *Corr. Sci.* 6(1966)253.
9. W. Huijbregts - *Electrotechniek* 47(1969)369.
10. W. Huijbregts, G. van Osch en A. Snel Polarisation measurements on iron in alkaline solutions at high pressures and high temperatures. 4th Int. Congr. on metallic corrosion.
11. W. Huijbregts - *Intern. rapp.* 4474-69 (nog niet gepubl.).