

## Microscopie bij het ketelcorrosie-onderzoek

ir. W. M. M. Huijbregts N.V. KEMA, Arnhem

Elektrotechniek vol. 49, no 6 p254-259, 1971.

### Summary

Some microscopic techniques, optical microscopy, electron and scanning electron microscopy, are discussed in view of the study of corrosion products. In this field some of the results of the boiler research on the KEMA laboratories will be reviewed.

Dat het ontstaan van een oxidelaag met een goede corrosiebeschermende werking de basis vormt voor het behoud en de ongestoorde werking van ketels in elektriciteitscentrales, wordt algemeen erkend. Het belang van deze dunne oxidelagen staat echter niet in verhouding tot de momentele kennis betreffende de vorming, de samenstelling, de morfologie en de mechanische eigenschappen ervan. Nog steeds treden onverklaarbare corrosieverschijnselen op in ketels, en de discussie over de bedrijfsvoering die uit het oogpunt van corrosie een optimale werking garandeert is nog in volle gang. Het is duidelijk dat behalve de in de praktijk verzamelde ervaring de resultaten van gericht wetenschappelijk onderzoek de basis moeten vormen voor de verdere meningsvorming. Ter verkrijging van de nodige informatie dienen bij de bestudering van de oxidelagen, behalve de ingeburgerde technieken, ook meer geavanceerde onderzoekingsmethoden te worden gebruikt.

In het kader van het ketelcorrosie onderzoek ten dienste van de elektriciteitsindustriebedrijven in Nederland worden in de KEMA laboratoria dan ook diverse technieken toegepast. Zo geven elektrochemische metingen en oxidatieproeven enige informatie omtrent het corrosiereactie mechanisme en de corrosiesnelheid [1] [2] [3]. De gevormde corrosie producten kunnen echter zeer verschillend zijn voor wat betreft samenstelling en morfologie. Het onderzoek van deze corrosieproducten neemt dan ook een belangrijke plaats in bij het researchprogramma. Optische microscopie, elektronenmicroscopie en vooral rasterelektronen microscopie zijn daarbij een belangrijk hulpmiddel.

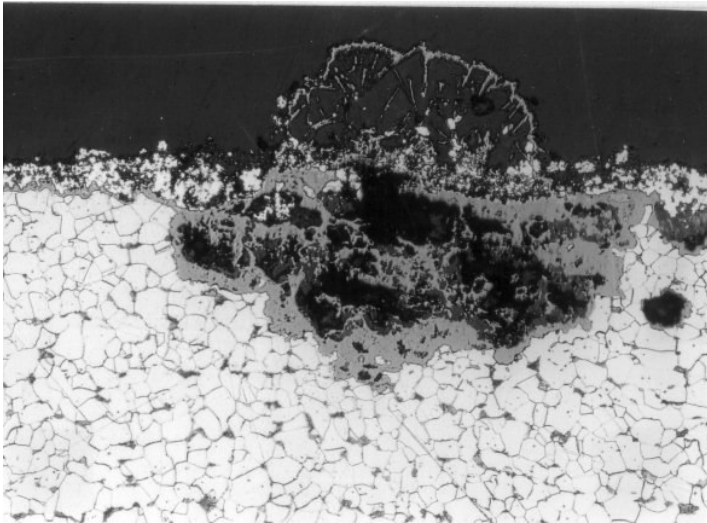
Na een kort overzicht van verschillende microscopische technieken zullen hier, mede als voorbeeld van de mogelijkheden van deze technieken, enkele onderzoekresultaten worden besproken.

### Microscopie

Optische microscopie is van oudsher het hulpmiddel bij het corrosieonderzoek geweest. Om de optische microscopie volledig tot haar recht te laten komen dient men bij het onderzoek van dwarsdoorsneden aan het prepareren van de gecorrodeerde monsters de grootst mogelijke aandacht te besteden. De beste ervaring hierbij werd opgedaan door de monsters in te bedden met plastic perspoeder of bakeliet of door ze in te gieten in araldiet. Plastic en araldiet hebben het voordeel dat ze doorzichtig zijn, zodat het gehele gecorrodeerde oppervlak nog duidelijk kan worden bekeken. Het plastic is echter zacht, zodat dit bij het polijsten meer afslijt en het gevaar van afronding aan de rand van het monster bestaat en het beeld daarom niet gelijkmatig scherp kan worden ingesteld. Om deze redenen verdient araldiet en vooral bakeliet de voorkeur. Het nadeel van bakeliet is echter dat het gemakkelijk door krimp lostrekt van het monster, zodat het oxide tijdens de schuur en polijstbehandeling uitbrokkelt. Araldiet bezit een goede hechting en het vult scheuren en oneffenheden zeer goed op, vooral wanneer de monsters onder vacuüm worden ingegoten. Het araldiet is echter minder hard dan bakeliet. Er moet tegen worden gewaakt dat niet te oud harder wordt gebruikt, daar dan de hardheid van het araldiet te gering is. De araldiet vacuüm ingietmethode wordt bij ons corrosieonderzoek het meest toegepast.

Afb. 1 geeft een optisch microscopisch beeld weer van een dwarsdoorsnede van een gecorrodeerde ketelpijp, waarop zeer dunne holle blaasjes van  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  waren gevormd. Bij het inbedden in bakeliet of plastic worden de blaasjes meestal dichtgedrukt en is het onmogelijk de structuur ervan te bestuderen. De vacuüm araldiet ingietmethode leverde echter dit zeer fraaie resultaat op. Ten einde een goed contrast tussen het oxide en de grijze inbedmassa te verkrijgen, worden de monsters soms voor het ingieten door middel van een vacuüm op damp techniek met een laagje zilver

bedekt. Indien los oxide of oplosbare bestanddelen tijdens het slijpen en polijsten worden verwijderd, is dit aan de aanwezigheid van holten tussen het oxide en de opgedampte laag vast te stellen. Een voorwaarde is echter wel dat de inbedmassa niet krimpt, zodat geen scheuren tussen het oxide en de opgedampte laag ontstaan. Aan deze voorwaarde wordt voldaan bij gebruik van araldiet.



Afb. 1 Dwarsdoorsnede van een monster gecorrodeerde ketelpijp, ingebed met behulp van de vacuüm araldiet ingietmethode

Oxideoppervlakken kunnen elektronenmicroscopisch worden onderzocht met behulp van de replicatietechniek. Hiertoe wordt op het oxideoppervlak een triafol folie gelegd, die met aceton wordt bevochtigd, zodat een reliëfbeeld van het oxide kan worden verkregen. Na verdampen van de aceton en verharding van het vlies wordt dit van het oppervlak losgetrokken waarna het met kool onder een bepaalde hoek wordt opgedampt. Hierna wordt het triafol vlies opgelost en men houdt een dun laagje kool over dat het positieve reliëfbeeld van het oxideoppervlak bezit. Dit dunne koolvlies is elektronen transparant. De schaduwwerking ontstaat door een verschil in dikte van het koolvlies, verkregen door de bovenvermelde opdamptechniek.

Het nadeel van elektronenmicroscopie is dat de kleinste vergroting reeds 7500 X bedraagt, zodat moeilijk een algemeen overzicht is te verkrijgen. Bovendien wordt het losse oxide met de replica meegetrokken. Dit losse oxide is niet elektronentransparant, zodat het reliëfbeeld van het oxideoppervlak wordt verstoord. Dit geeft echter weer wel de mogelijkheid om elektronendiffractie toe te passen.

Een zeer moderne methode van microscopie is het onderzoek met de rasterlektronenmicroscop (REM). Bij onze studie vond dit onderzoek plaats met de rasterlektronenmicroscop van het Centraal laboratorium TNO te Delft. Isings [4] heeft reeds een algemeen overzicht gegeven van deze techniek met vele zeer treffende voorbeelden. Bij deze techniek wordt met behulp van een gefocuseerde elektronenbundel het monsteroppervlak lijn voor lijn afgetast, waarbij secundaire elektronen uit het oppervlak worden vrijgemaakt. De hoeveelheid in een collector gevangen secundaire elektronen is een zekere maat voor het reflecterend vermogen van het oppervlak ter plaatse. De secundaire elektronen, vrijgemaakt in holten, zullen gedeeltelijk nog in de holten worden geabsorbeerd, zodat dan minder elektronen in de collector worden gevangen. De in de collector aangekomen elektronen worden met behulp van een scintillator en overige elektronische apparatuur in een beeld op een kathodestraalbuis omgezet.

Grote voordelen van deze apparatuur voor het corrosie onderzoek zijn o.a. de volgende:

1. Het oppervlak kan direct worden bestudeerd zonder dat loszittend oxide bij de preparatie wordt verwijderd.
2. De vergrotingen lopen van 20 tot 50 000 X, zodat wel macro- als microverschijnselen kunnen worden bestudeerd.
3. De methode is uitermate snel.
4. Een dieptescherpte van  $\mu\text{m}$  bij een vergroting van 50000.
5. Een scheidend vermogen van 150 á 200 Å.

Bovendien bestaat de mogelijkheid, dat de rasterelektronen microscoop wordt uitgebreid met een röntgenanalysator. De elektronenbundel veroorzaakt röntgenstraling, specifiek voor de aanwezige elementen, zodat behalve de veelal zeer fraaie beelden nog een kwantitatieve indruk kan worden verkregen van de chemische samenstelling van de aanwezige corrosieproducten.

## Corrosieonderzoek

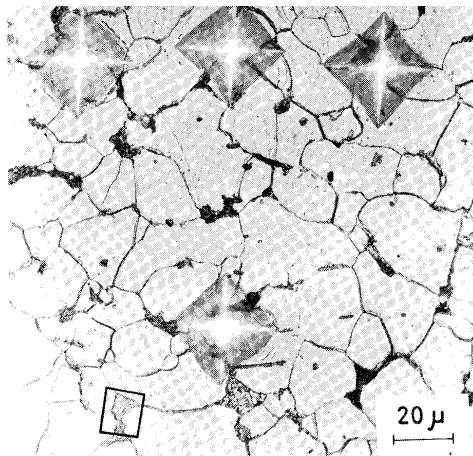
In ketels treedt zowel corrosie in hoge temperatuur water als oxidatie in oververhitte stoom op. Bovendien zijn er nog gedeelten in het ketelsysteem, waar het stoompercentage geleidelijk toeneemt. In water en stoom wordt over het algemeen een min of meer beschermende laag van magnetiet gevormd. De morfologie bepaalt in welke mate de gevormde laag bescherming tegen corrosie of verder gaande oxidatie biedt. Een aantal van deze oxidatievormen zal in het volgende ter sprake worden gebracht.

### *Vorming van oxiden in water*

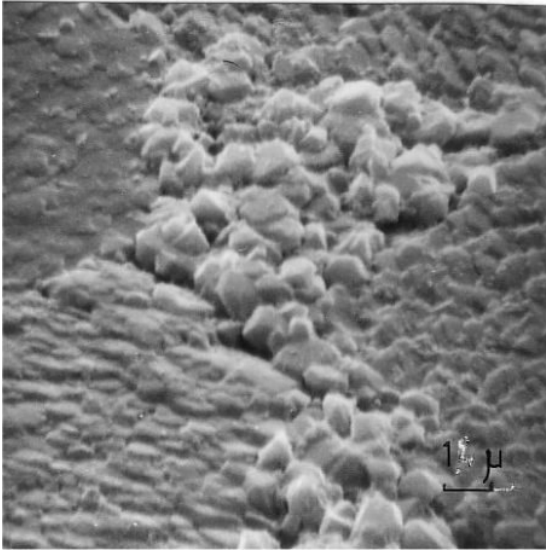
Reeds eerder werd het corrosiemechanisme van ijzer in water van hoge temperatuur en druk besproken, zonder dat daarbij uitvoerig op de gevormde oxiden en hun kristalstructuur werd ingegaan [3] [5].

Met behulp van corrosie expositieproeven in kleine autoclaafjes werd nagegaan wat de invloed van de staalstructuur op de initiële vorming van de oxidelaag is. Goed gepolijste en geëtste stalen monsters werden in NaOH (pH = 9,0 en pH = 13,0) bij 250 °C gedurende ca. 17 uur gecorrodeerd.

Alvorens de monsters te exposeren werden met Vickers microhardheid indrukken enkele plaatsen gemarkeerd en vervolgens gefotografeerd. Na beëindiging van de expositie werden de preparaten met behulp van de drie eerder genoemde microscopische technieken onderzocht. Als het meest opmerkelijke punt kwam hierbij naar voren dat de oxidegroei in zwak en in sterk alkalisch milieu zeer verschillend is. Zo is in zwak alkalisch milieu (pH = 9,0) de magnetietgroei op de perlietvelden minder ontwikkeld dan op het ferriet. In meer alkalisch milieu (pH = 13,0) werden echter op de perlietkorrels zeer grove magnetietoctaëders aangetroffen. De groei op de ferrietkorrels blijft in de laatstgenoemde oplossing duidelijk achter bij die op de perlietvelden. De afb. 2 t/m 5 tonen de hier genoemde verschillen in oxidegroei.



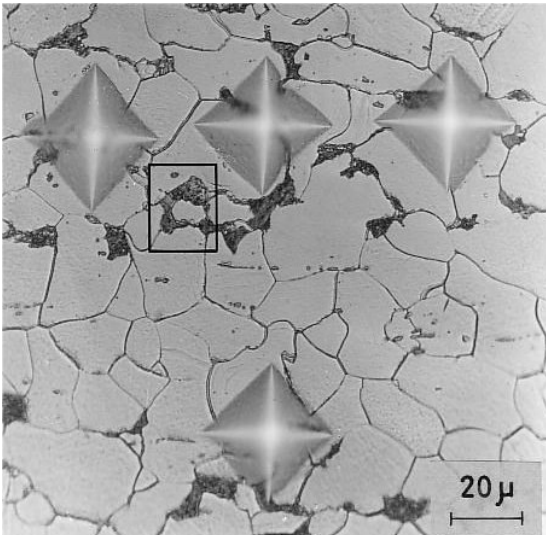
Afb. 2 Oppervlak van het ketelstaal voor de oxidatie in 0,01 n NaOH; optisch microscopisch beeld



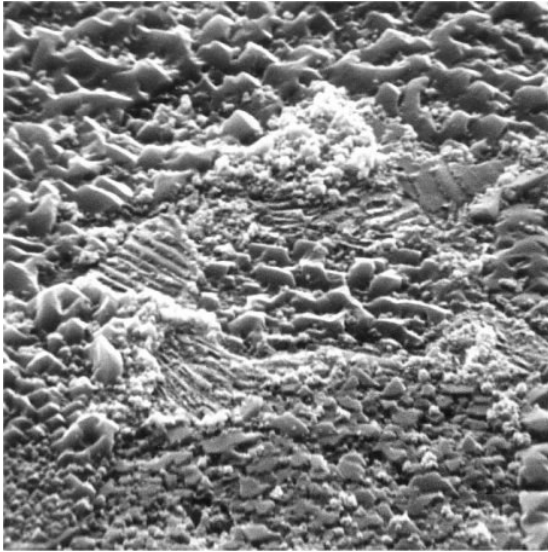
Afb. 3 Oppervlak van hef in afb. 2 gemarkeerde gebied van hef ketel-staal na de oxidatie; REM-beeld

Het gemarkeerde gebied van het ongecorrodeerde monster in afb. 2 werd na de expositie in 0,1 n NaOH met de REM gefotografeerd en is in afb. 3 weergegeven. Duidelijk is te zien dat het perlietveld met zeer grove magnetiet -octaëders is bezet.

De afb. 4 en 5 tonen vervolgens het monster voor en na de oxidatie in zwak alkalisch milieu. De perlietgebieden zijn hier na de oxidatie nog zeer goed als zodanig te herkennen.

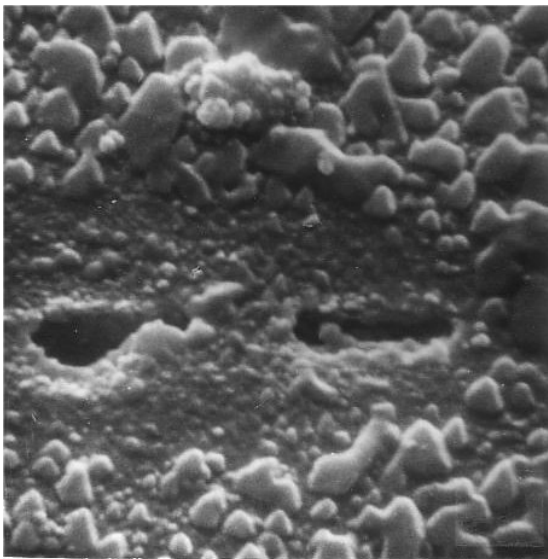


Afb. 4 Oppervlak van het ketelstaal voor de oxidatie in NaOH, pH = 9,0; optisch microscopisch beeld



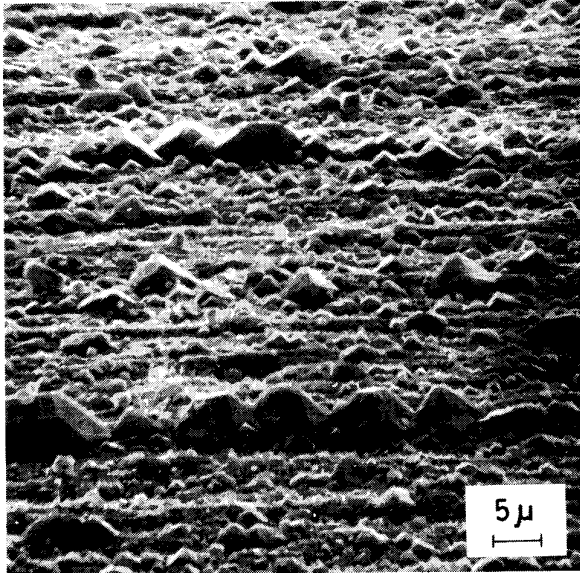
Afb. 5 Oppervlak van hef in afb. 4 gemarkeerde gebied van het ka-telstaal na de oxidatie; REM-beeld

Bij dit onderzoek bleek tevens dat de in het staal aanwezige mangaansulfide inclusions gemakkelijk oplossen, maar dat in de onmiddellijke omgeving van het MnS de magnetietoctaëders aanzienlijk kleiner waren (afb. 6). Vermoed wordt dat dit een gevolg is van kathodische bescherming, opgedrongen door het snelle oplossen van het mangaansulfide.



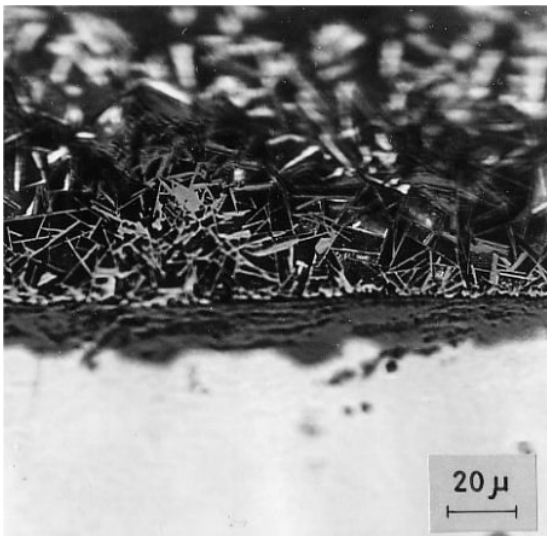
Afb. b REM-beeld van hef ketelstaal, gecorrodeerd in NaOH, pH = 9,0. Hef gebied rond de MnS-banen, die tijdens de corrosie zijn opgelost, is slechts met kleine magnetietoctaëders bedekt

Behalve de structuur van het staal bleek bij corrosie expositieproeven aan hardgetrokken ijzerdraad dat bij de oxidatie de textuur eveneens een belangrijke invloed uitoefent. Afb. 7 toont een in 0,01 n NaOH gecorrodeerde draad, waarop de magnetietoctaëders in rijen evenwijdig aan de trekrichting van de draad zijn gelegen.

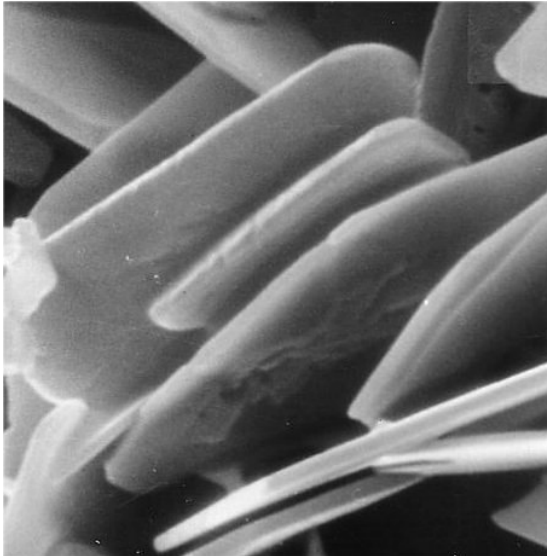


Afb. 7 REM-beeld van geoxideerd hardgetrokken ijzerdraad

Behalve magnetiet ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) wordt in zuurstofrijk 0,5 n NaOH ook hematiet ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) aangetroffen. Dit type oxide blijkt o.a. in kleine smalle plaatjes te worden gevormd (afb. 8). Opmerkelijk is dat in de onderliggende magnetietlaag scheuren parallel aan het oxideoppervlak aanwezig zijn. Naar onze mening zijn deze scheuren de oorzaak van het ontstaan van de plaatvormige hematiet kristallen. Reeds vroeger werd uitvoerig op dit mechanisme ingegaan [3] [5]. Met behulp van de rasterelektronenmicroscopie kon de morfologie van deze platen zeer goed worden bestudeerd (afb. 9).



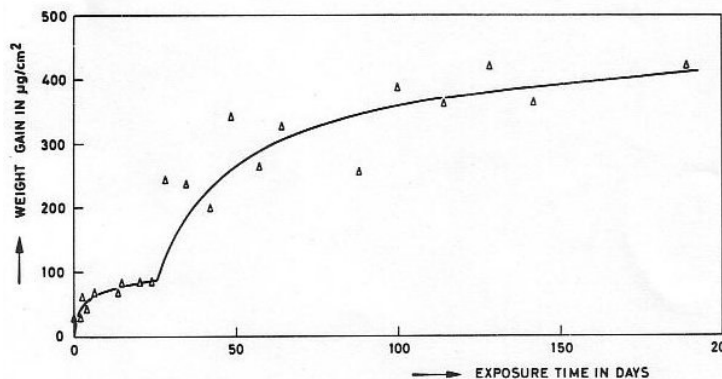
Afb. 8 Optisch microscopisch beeld. Dwarsdoorsnede van in belucht i 0,5 n NaOH geoxideerd ketelstaal. De oxidelaag bestaat uit magnetiet, waarin lengtescheuren aanwezig zijn, met aan het buitenoppervlak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -plaatjes



Afb. 9 REM-beeld van n-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plaatvormige kristallen, gevormd in beluchte 0,5 n NaOH

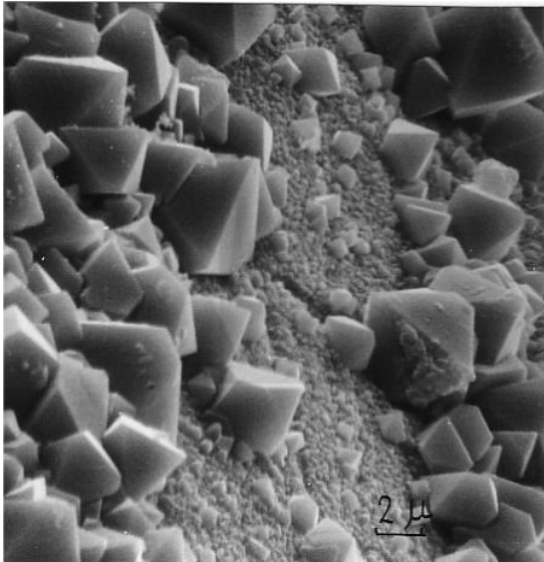
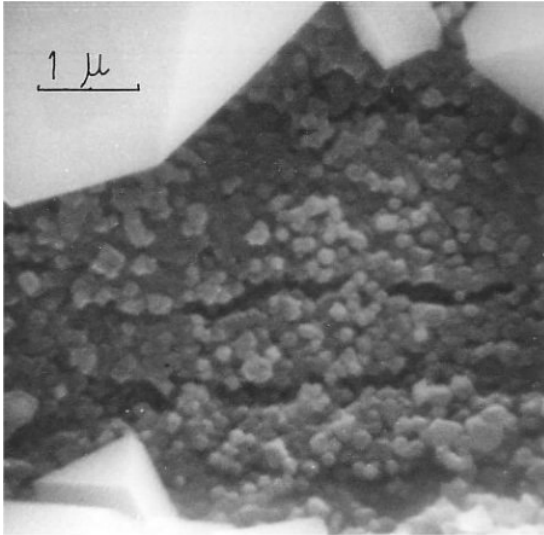
Zowel de verschillen in oxidegroei op perliet en ferriet in alkalisch milieu, als de oxidevrije zone rond de mangaansulfide insluitels wijzen op een elektrochemisch reactiemechanisme in het beginstadium van de corrosie. Indien zich echter eenmaal over het gehele oppervlak een oxidelaag heeft gevormd, zullen andere factoren, zoals diffusie en dichtheid van het oxide, een belangrijke rol gaan spelen bij de verdere oxidevorming. De in alkalisch milieu gevormde oxidelaag bestaat uit een fijnkristallijne binnenlaag en een grofkristallijne buitenlaag. De eerstgenoemde laag groeit meer topotactisch, de laatstgenoemde laag meer epitactisch. De structuur van een topotactische laag is met de kristalstructuur van het staal verweven; dit in tegenstelling tot de structuur van een epitactische laag. Het is vooral de eerstgenoemde laag die bijdraagt tot de bescherming van het onderliggende staal tegen de corrosie. Het juiste mechanisme, waarop de topotactische laag ontstaat, is nog niet voldoende bekend. Zo werd bv. aangenomen dat deze laag groeit zonder dat hierin spanningen ontstaan [6] [7].

Uit ons onderzoek, waarbij corrosie expositieproeven aan ijzerdraad werden uitgevoerd, bleek dat de oxidatie moeilijk met een bepaalde wetmatigheid was te beschrijven [8]. In afb. 10 is voor de oxidatie van ijzer in 0,01 n NaOH de oxidatiecurve weergegeven. Na een bepaalde oxidatietijd (ca. 30 dagen) was een sprong in de gewichtsvermeerdering waar te nemen, terwijl bovendien de spreiding in de meetresultaten toenam. Een dergelijke sprong in de oxidatiecurve, ook wel „break-away” genoemd, wijst op een breken van de beschermende oxidelaag.



Afb. 10 De oxidatie van chemisch zuiver, hardgetrokken ijzerdraad in zuurstofvrije NaOH-oplossing (pH = 12,5) bij 310°C en 100 atm

Met behulp van de rasterelektronenmicroscop konden in de topotactische laag zeer duidelijk microscheuren worden aangetoond, wanneer de monsters langer dan 30 dagen waren geëxposeerd (afb. 11 en 12). Bij de oxidatie van draadmonsters zal bij een Pilling-en-Bedworthrelatie  $>1$  de gevormde oxidelaag naar buiten worden gedrongen.



Afb. 11 en 12 REM-beelden van geoxideerd ijzerdraad. Expositietijd 50 dagen. In de fijnkristallijne laag zijn microscheuren ontstaan

(De Piling-en-Bedworthrelatie geeft de verhouding van het volume van het gevormde oxide en het volume van het oorspronkelijke ijzer aan). De aanvankelijk aanwezige drukspanningen zullen dan door de toenemende omtrek van het geoxideerde monster worden gewijzigd in trekspanningen. Als gevolg hiervan zullen aan de buitenzijde van het oxide initiële scheuren ontstaan, die wegens het brosse karakter van het magnetiet kunnen doorlopen tot het ijzeroppervlak.

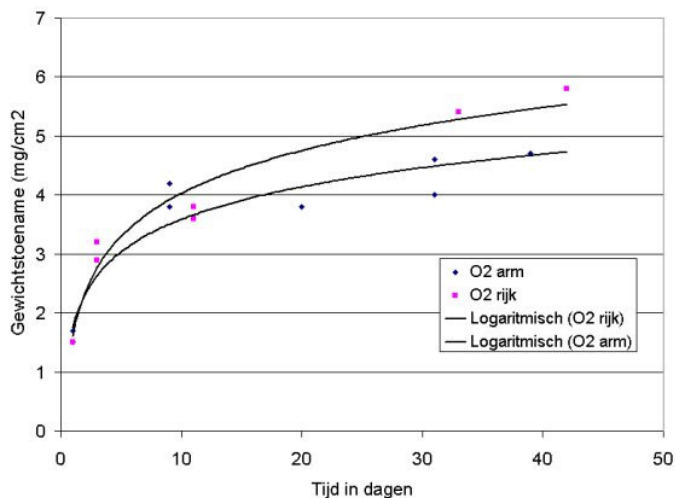
Het inwendige oppervlak van ketelpijpen is over het algemeen ruw, hetgeen bij oxidatie resulteert in een heterogene spanningsverdeling in de oxidelaag. De laag zal dan door plaatselijk aanwezige trekspanningen scheuren, waardoor het corrosieve water weer het onderliggende staal kan bereiken. Dit is een van de redenen, waarom het aanbevelenswaardig is aan de gladheid van de ketelpijpen zekere eisen te stellen.

Een punt van onderzoek is nog de sterkte van de gevormde magnetietlaag. Deze sterkte is belangrijk bij de vorming van een goede, homogene, beschermende laag. Een globale berekening leert dat bij

een bv. 15 Mo 3 stalen pijp met een wanddikte van 10 mm, als gevolg van een warmtebelasting wisseling van 200 000 naar 400 000 kcal/m<sup>2</sup> h. en een watertemperatuur van ca. 300 °C aan het oxidemetaal grensvlak een rek van ca. 0,03% optreedt. Daar bij deze berekening de ruwheid van de pijp en de door de groei van het oxide aan het oxide water grensvlak optredende trekspanningen nog niet in rekening zijn gebracht, rijst de vraag of de oxidelaag in de praktijk taai genoeg is om deze rek te kunnen weerstaan zonder te breken. Field [9] verrichtte trekproeven aan volledig doorgeoxideerde ijzerfolies, waarbij hij vaststelde dat de breukrek slechts 0,05% bedroeg. Een meer uitgebreid onderzoek met betrekking tot de sterkte van oxiden, gevormd onder verschillende omstandigheden, moet dan ook onmisbaar worden geacht voor het verdere onderzoek met betrekking tot de ketelcorrosie.

## De vorming van oxiden in oververhitte stoom

Worden bij atmosferische druk oxidatieproeven in oververhitte stoom uitgevoerd, dan blijken verschillende soorten oxiden te ontstaan, die ook in oververhitte pijpen kunnen worden aangetroffen. Afb. 13 toont twee oxidatiecurven van zuiver ijzer in oververhitte stoom van 550 °C.



Afb. 13 De oxidatie van chemisch zuiver ijzer in oververhitte stoom van 1 atm en 550 °C

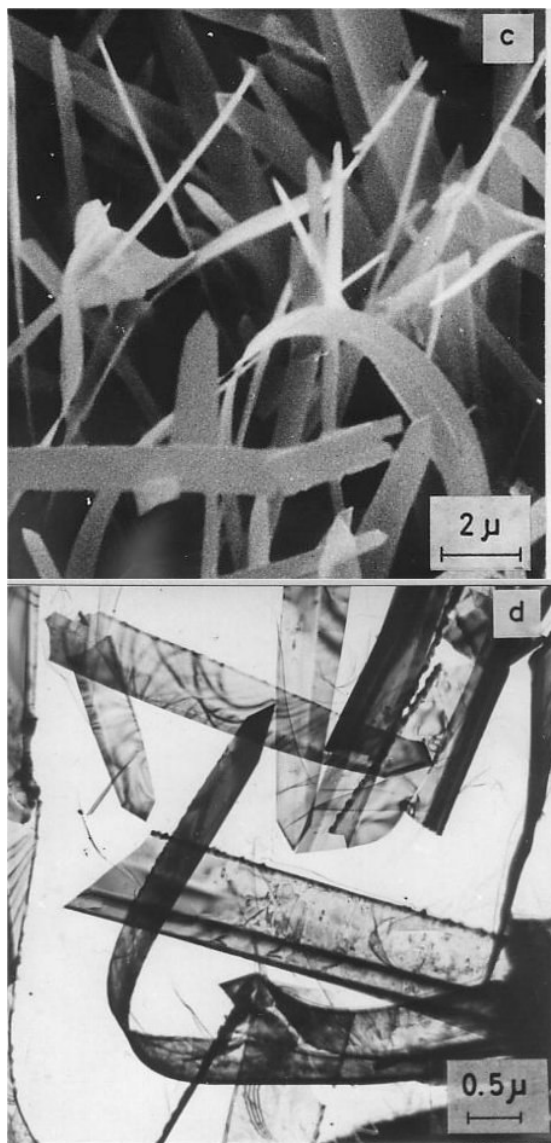
De oxidatie verloopt parabolisch, zowel in zuurstofvrije stoom als in stoom waaraan wat zuurstof is toegelaten. In zuurstofhoudende stoom wordt op het magnetiet een laagje van Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> opgebouwd, dat de diffusie en dus de verdere groei van de oxidelaag vertraagt. In zuivere stoom wordt dit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-laagje in mindere mate gevormd. Vandaar dat de oxidatie in zuurstofrijke stoom niet veel groter is dan in zuurstofvrije stoom.

Enkele monsters werden met behulp van de rasterelektronenmicroscopie onderzocht (afb. 14, 15 en 16). De door de stoom aangeblazen zijde bevindt zich hier boven in de foto's. Bij dit onderzoek blijkt dat aanvankelijk tetraëdrische kristallen worden gevormd, die staalgrijs van kleur zijn. Op deze tetraëdrische kristallen wordt een dofzwart laagje gevormd, dat een enigszins mosachtig uiterlijk heeft (afb. 15). Zeer merkwaardig zijn de uitlopers van dit „mos" over de tetraëdrische kristallen. In een later stadium van de oxidatie worden aan het oppervlak rode, scherp begrensde, plaatvormige kristallen van α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gevormd (afb. 16). Soms worden echter ook zeer smalle en dunne hematiet (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) plaatjes aangetroffen (afb. 17). Deze kristallen zijn zo dun, dat ze zich goed lenen voor elektronenmicroscopische transmissieopnamen.

Een dergelijke opname is te zien in afb. 18. De donkere lijnen in de kristallen zijn een gevolg van het aanwezige dislocatiepatroon. De smalle plaatjes blijken in doorsnede ruitvormig te zijn.



Afb. 14, 15 en 16 REM-beelden van een in oververhitte stoom geoxideerd ijzeren monster



Afb.17 REM-beeld van  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  plaatjes, gevormd in oververhitte stoom  
Afb. 18 EM-transmissiebeeld van  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  -plaatjes

## Conclusies

Uit het besprokene blijkt dat er in water en stoom vele soorten oxidekristallen worden gevormd, waarvan de samenstelling, morfologie en mechanische eigenschappen duidelijk verschillen. Een grondige kennis hiervan vormt een belangrijke bijdrage tot een steeds diepergaand inzicht in de corrosiemechanisme, hetgeen zeker onmisbaar is bij het vaststellen van schadeoorzaken en de daaruit voortkomende adviezen ter voorkoming van verdere schade.

De rasterelektronenmicroscopie en de elektronenmicroscopie moeten, naast de optische microscopie, als onmisbare technieken worden beschouwd.

## Literatuur

1. Townsend H. E. -- 4th Int. Congr. metallic corrosion, Amsterdam (1969).
2. Jones D, de G. - 4th Int. Congr. metallic corrosion, Amsterdam (1969).
3. Huijbregts W.M.M., Osch G.A. van en Snel A. - Polarisation measurements on iron in alkaline solutions at high pressures and temperatures. 4th Int. Congr. metallic corrosion, Amsterdam (1969).
4. Isings J., Burgh N. van der en Hooftman R. N. - TNO-Nieuws 25(1970)3.
5. Huijbregts W.M.M. - Electrotechniek 48(1970)(10)485,
6. Castle J. E. en Masterson H. G. - Corrosion Sci. 6 (1966)93.
7. Potter E. C. en Mann G. - Brit. Corrosion J. 1(1965) ,6.
8. Huijbregts W.M.M. (wordt nog gepubliceerd)
9. Field E., Stanley R., Adams A. en Holmes D. - Proc. 2nd Int. Congr. metallic corrosion (1963)829.