

De corrosiegevoeligheid van lasverbindingen in verdampers

Polytechnisch Tijdschrift PT, Werrktuigbouw jaargang 30,(1975) nr 3, pg 73-83

IR. W. M.M. HUIJBREGTS, ING. J. VAN DER MEER

1. Abstract

Corrosie in verdampers begint over het algemeen op de lassen. Drie factoren spelen hierbij een belangrijke rol:

1. verstoring van de stroming op de lasnaden
2. wijziging van staalstructuur en staalsamenstelling
3. de hoge warmteweerstand van de bij het lassen ontstane gloeihuid.

Drie typen ketelstaal en verschillende soorten lassen werden op hun weerstand tegen zuurcorrosie in verdampers beproefd.

2. Inleiding

Niemand zal nog in de mening verkeren, dat ketel corrosie alleen een zaak is van de edrijschemicus, die er maar voor moet zorgen, dat het water schoon blijft of, indien dit onverhoopt eens uit de hand loopt dan maar een middel bij de hand dient te hebben om het gevaar te bestrijden. Bij de constructie van de ketel kan al veel worden gedaan om de kans op corrosie zo klein mogelijk te houden. Meestal openbaart corrosie in een verdamper zich het eerst bij lassen, in of achter bochten, in hellende pijpen, op plaatsen waar de stampmassa plotseling ophoudt en direct om de branders. Een combinatie van deze factoren bij een ongunstige watersamenstelling verhoogt de kans op corrosie in hoge mate. Na toelichting van de verschillende in de ketelbouw toegepaste lasmethoden zal worden aangegeven waarom in het bijzonder lasverbindingen zo gemakkelijk aanleiding kunnen geven tot corrosie.

3. Lasmethoden, toegepast bij de bouw van verdampers

Voor de verdamperpijpen in een ketel worden overwegend ongelegeerde of laaggelegeerde staalsoorten gekozen, die in de DIN-hormen aangeduid worden met St35.8, St45.8, 14Mn4 en 15Mo3. De eerste twee coderingen, St35.8 en St45.8 hebben betrekking op de mechanische eigenschappen van de stalen. Het materiaal is een eenvoudig ongelegeerd koolstofstaal. De laatste twee coderingen 14Mn4 en 15Mo3 betreffen laaggelegeerde stalen resp. met 0,14% C en 1 % Mn en met 0,15 % C en 0,3 % Mo. Uiteraard zijn bij de constructie van een verdamper lasverbindingen nodig. Het vervaardigen van een foutloos en regelmatig doorgelaste pijplasma is alleen mogelijk indien de voorbereiding en positionering van de pijpen, - alsmede de vakbekwaamheid - van de lasser aan hoge eisen voldoen.

Bij de ketelbouw worden zowel hand als machinale lasmethoden toegepast. Bij het handlassen tijdens de montage wordt gebruik gemaakt van de autogene, elektrische (met beklede elektrode) en de TIG argon-arc methode. Bij de TIG lasmethode (Tungsten Inert Gas) wordt een niet afsmeltbare wolfram elektrode gebruikt, waarlangs argongas spoelt. Ook combinaties van deze drie methoden worden toegepast, waarbij de grondnaad autogeen of argon-arc wordt gelegd en de las verder elektrisch wordt volgelast. Vanwege het grote aantal lassen in de wanden van de verdamper hebben de machinale lasmethoden in de fabrieken, en 3 wel met name het stuijklassen, de laatste jaren steeds meer ingang gevonden bij de ketelbouw. Hierbij worden onderscheiden het stuijklassen met weerstandsverhitting, ook wel afbrandstuijklassen genoemd, en het stuijklassen met inductieve

verhitting. De op hoge temperatuur gebrachte pijphelften worden dan met een op de lasmachine afgestelde kracht door stuiken aan elkaar geweld. Over de verschillende lasmethoden is nog het volgende op te merken.

3.1 Het autogeen lassen

Deze lasmethode werd 3 a 4 jaar terug in Nederland bij de ketelbouw nog vaak toegepast. Tegenwoordig wordt er echter in de regel slechts op de montage gebruik gemaakt van de autogene lasmethode. Door de eenvoudige mobiele apparatuur en de weinig kritische positionering van de te lassen pijphelften gedurende montage biedt deze methode zeer zeker grote economische voordelen. Er zijn echter verschillende bezwaren aan verbonden:

1. Het ontstaan van een relatief dikke gloeihuid op de las ten gevolge van de grote hoeveelheid toegevoegde warmte.
2. Daar de autogene las op de montage vaak onder niet ideale omstandigheden moet worden gelegd is de doorgelaste verbinding dikwijls onregelmatig; in het ruwe lasoppervlak worden soms zelfs spleten aangetroffen.
3. Bij de autogene lassen worden vaak grofkorrelige oververhittingsstructuren gevormd, die duidelijk minder ductiel zijn.

3.2 Elektrisch lassen met beklede elektroden

Elektrisch gelaste pijpverbindingen, vervaardigd met het juiste type basische elektrode, zijn zowel bij statische als dynamische belasting ten minste gelijkwaardig aan het basismateriaal. Het uiterlijk van deze lassen is redelijk glad en er wordt slechts een dunne gloeihuid gevormd. Aan de vooropening en de positionering van de pijphelften worden bij deze lasmethode hoge eisen gesteld. Om deze reden wordt soms de eerdergenoemde combinatie van autogene grondnaad en het elektrisch vollassen toegepast.

3.3 Het TIG argon-arc lassen

Evenals bij het elektrisch lassen met beklede elektroden voldoen goed vervaardigde TIG-lassen aan de hoogste te stellen kwaliteitseisen. Het lasoppervlak is glad en zeer regelmatig, het neergesmolten lasmateriaal is zeer zuiver en ten gevolge van de beschermende gasatmosfeer en de relatief geringe warmte-input ontbreekt de gloeihuid vrijwel geheel. Aan de vooropening en de positionering van de pijphelften worden echter weer wel hoge eisen gesteld. Om de goede kwaliteit, o.a. door de regelmatigheid van de doorgelaste verbinding, wordt de combinatie van een TIG grondnaad en het elektrisch vollassen toegepast.

3.4 Het stuiklassen

Bij de ketelbouw zijn vele lasverbindingen identiek. Machinaal lassen verdient daarom zowel om technische als om economische redenen de voorkeur. Mits de stuiklasmachine goed is afgesteld is deze werkwijze zeer reproduceerbaar en kan er betrouwbaar mee worden gelast. Een strenge bewaking van de machine instelling o.a. voor wat betreft warmteinput en stuikdruk is hierbij echter een voorwaarde.

4. Corrosiegevoeligheid van lasverbindingen

Dat lasverbindingen zeer gevoelig kunnen zijn voor corrosie blijkt uit de resultaten van gammagrafisch onderzoek, dat in een aantal natuurlijke circulatieketels werd uitgevoerd om corrosie op te sporen.

Ketel nummer	Bouwjaar ketel	Aantal pijpen met corrosieindicatie		Gecorrodeerde lassen in % van het totale aantal indicaties
		totaal aantal	aantal ge corrodeerde lassen	
1	1957	28	27	95
2	1957	11	8	70
3	1963	6	4	70
4	1961	106	6	5
5	1966	104	94	93
6	1954	63	41	70

Table 1: Overzicht van de resultaten van het gammagrafisch onderzoek in ketels met natuurlijke circulatie in Nederland.

In tabel 1 zijn de resultaten van onderzoeken uit de laatste jaren samengevat. Bij dit ammagrafisch onderzoek worden vooral de kritische plaatsen (zoals op lassen, in en achter bochten, daar waar de stampmassa ophoudt) nauwkeurig onderzocht. Hieruit werd duidelijk, dat ingeval van corrosie dit juist optrad ter plaatse van lasverbindingen. Vaak is dan niet alleen de las en de warmtebeïnvloede zone aangetast, doch ook een grote gebied achter en in sommige gevallen ook voor de las. Dit wordt in verband gebracht met de versterking van het stromingsbeeld en warmteoverdracht door de lasnaad. In ketel 4, waar slechts 5 % van het totale aantal indicaties op lassen werd geconstateerd, bleek het onvoldoende aanbrengen van stampmassa zo belangrijk te zijn, dat hier zich corrosie het eerst openbaarde. Dat evenwel niet alle lasverbindingen zonder meer als uiterst corrosiegevoelig moeten worden beschouwd blijkt wel uit de volgende bedrijfservaring. In oktober 1969 werd in een natuurlijke circulatieketel een lekpijpstuk van ca. 50 cm lengte op 1,5 m onder de brandertoog vervangen. In de bovenste las werd een autogene grondnaad gelegd, waarna de las elektrisch werd opgevuld. De onderste las werd daarentegen volledig autogeen uitgevoerd. Na een half jaar was de onderste volledig autogeen gelegde las sterk gecorrodeerd, de bovenste lasverbinding was echter nog volledig intact. In Figuur 1 zijn de pijppoppervlakken en dwarsdoorsneden bij de lasverbindingen weergegeven. De aantasting van de autogene las is duidelijk te zien.

De corrosie van de las kan mogelijk worden beïnvloed door:

1. Verstoring van het stromingsbeeld en de warmteoverdracht in de pijp.
2. Wijziging van de staalstructuur en staalsamenstelling bij de las.
3. De aanwezigheid van een dikke gloeihuid door het lassen.

Deze drie factoren zullen nu verder in het kader van de corrosie in verdamperspijpen worden besproken.

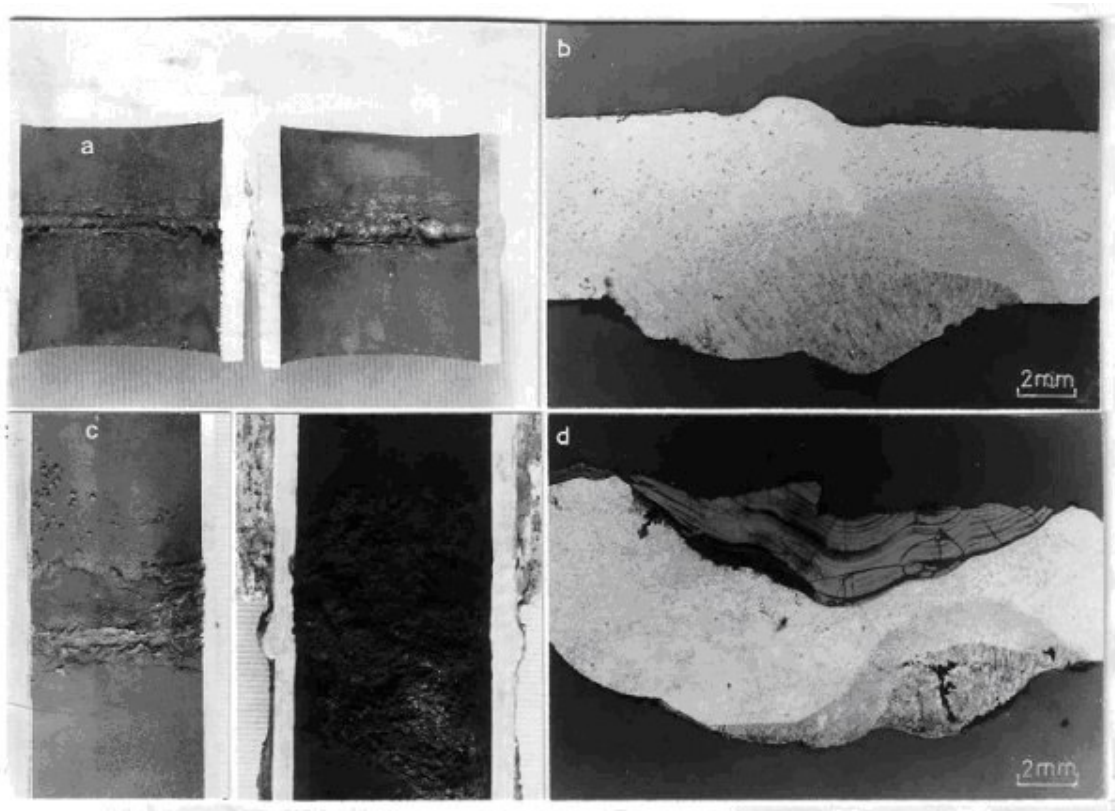


Figure 1: Twee typen lassen afkomstig uit een verdamperpijp, ca. 50 cm van elkaar verwijderd. De volledig autogene las in Figuur 1c en 1d is sterk gecorrodeerd, terwijl de elektrisch gevulde las (1a en 1b) geen corrosie vertoont

4.1 Verstoring van de waterstroming en de warmteoverdracht

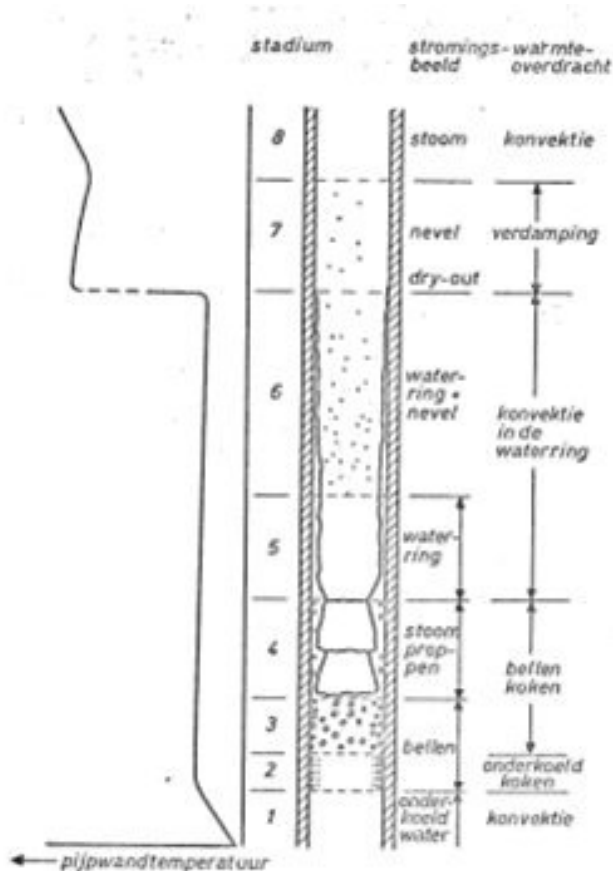


Figure 2: Schematische voorstelling van de warmteoverdracht en de tweefasestroming in een ketelpijp

In Figuur 2 zijn de verschillende stadia in de stoomproductie weergegeven, zoals deze o.a. door Collier [1, 2] en Huijbregts [3] werden voorgesteld. Aanvankelijk wordt de warmte overgedragen door convektie in het nog niet kokende water (stadium 1), waarna het onderkoeld koken (stadium 2) en het normale koken door belvorming (ook wel bellenkoken of kiemkoken genoemd) optreedt.

Dit bellenkoken vindt plaats onder stoomprop- en wateringstroming (stadia 3 en 4). In het derde stadium verenigen zich de gevormde stoombellen tot stoompropfen, waardoor het water steeds meer naar de wand wordt gedrukt en het warmtetransport gaat plaatsvinden door een watering. In deze watering treedt nog wel het bellen-kookproces op, dat echter op den duur overgaat in convektie (stadium 5). Door het verschil in absolute snelheid tussen de stoom en het water zullen van de waterfilm druppeltjes worden meegesleurd in de stoom en daar verdampen. Ten slotte is de watering geheel verdwenen (vanaf het dry-out punt) en stroomt er slechts een nevel door de pijp die verder verdampt (stadium 7) tot oververhitting van de stoom optreedt. In een doorstroomketel worden deze verschillende stadia van warmteoverdracht achtereenvolgens doorlopen; dit is echter niet het geval in een drumketel. In de stijppijpen vlak onder de drum bedraagt de stoomfractie 0,15 a 0,20. Bij een normale warmtebelasting zal dan geen dryout optreden en men mag verwachten dat dan de warmteoverdracht veelal nog door koken in bellen geschiedt onder condities waarbij stoompropfen of een waterfilm optreden. Bij hellende pijpen en in bochten mag men verwachten dat de waterfilm aan de onderzijde respectievelijk in de buitenbochten dikker is, terwijl een lasruis in de pijp een groot obstakel kan zijn voor de dunne waterfilm op de pijpwand. Door de verstoring van de stroming van het water-stoommengsel bij de las kan de warmteoverdracht en daarmee ook de vorming van afzettingen sterk worden beïnvloed. Dergelijke afzettingen van oxydedeeltjes en zout kunnen sterk warmteïsoleerend en/of corrosief zijn. Hiervan is nog weinig exact bekend. Uitgebreid onderzoek op dit gebied is daarom noodzakelijk.

4.2 Structuur van de las

Door de toegepaste lasmethode, hoeveelheid toegevoegde warmte en keuze van laselektrode kan de structuur en samenstelling van de las en van de naaste omgeving zich duidelijk wijzigen. Zo zal de korrelgrootte van de autogene las door de grote warmte-input duidelijk grover zijn dan die van de elektrisch gelegde las. Bovendien komt het nogal eens voor dat in de sluitlaag veel verbrande ijzerdeeltjes zijn ingesloten. Bovenstaande factoren kunnen de mechanische eigenschappen en mogelijk ook de corrosiegevoeligheid van de las ongunstig beïnvloeden. Teneinde een beter inzicht te krijgen in deze corrosiegevoeligheid werden in autoclaven bij hoge temperatuur en druk enige expositieproeven in chlorideoplossingen uitgevoerd met de in de praktijk gebruikelijke lasverbindingen. De stuiklassen werden niet in dit onderzoek betrokken. In de tabellen 2 en 3 is een overzicht gegeven van de onderzochte lassen en de chemische samenstelling van de materialen.

Lasmethode	Gebruikte toevoegmaterialen en laselektroden		
	St35.8 14 Mn4		15 Mo3
A volledig autogenelas	AGA H 44 Mo	AGA H 44 Mo	Bohler D Mo
AE autogene grondnaad	AGA H 44 Mo	AGA H 44 Mo	Bohler D Mo
elektrisch volgelaast	Philips 36 G (55)	Philips 36 G (55)	Smitweld SL-12
EL argon-arc grondnaad	D Mo-IG	D Mo-IG	D Mo-IG
elektrisch volgelaast	Philips 36S	Philips 36S	Smitweld SL-12

Table 2: Overzicht van het proefmateriaal voor de corrosieproeven in ferrochloride oplossingen bij 310°C en 100 bar.

	C	Si	Mn	Cr	Mo	P	S
Bohler DMO-IG	0,10	0,6	1,1		0,55		
CM2-IG	0,06	0,6	0,5	2,8	1,0		
DMO	0,14	0,1	1,1		0,55		
AGA H 44M0	0,10 ... 0,12	0,10	0,90		0,10 ... 0,15	<0,025	<0,025
HV-CrMo	0,06	0,18	0,50	2,30	1,00	<0,020	<0,020
Philips 36S	0,07 ... 0,11	0,5...0,9	0,6...1,0			<0,025	<0,025
36G (55)	0,06 ... 0,10	0,4...0,8	0,7...1,0			<0,025	<0,025
Smitweld SL 12	0,04 ... 0,06	0,35	0,8...1,0		0,40 ... 0,60		
	0,04 ... 0,06	0,35	0,8...1,0	2,0...2,4	0,9...1,1		
St 35.8	0,11	0,24	0,47			0,015	0,024
14Mn4	0,18	0,38	1,12			0,010	0,020
15Mo3	0,17	0,27	0,68		0,35	<0,015	<0,025

Table 3: Overzicht van de chemische samenstelling van de lasnaden en de gebruikte staalsoorten.

Inleidende expositieproeven werden uitgevoerd in neutrale chlorideoplossingen (50, 100 en 1000 ppm Cl), waaraan wat extra CuO was toegevoegd. Daarbij bleek, dat deze milieus te weinig corrosief waren om een onderscheid in de corrosiegevoeligheid van de verschillende lassen te kunnen vaststellen. Een meer selectief milieu werd gevonden in de oplossingen 0,05 en 0,1 n FeCl₂. Uit eerdere onderzoeken [4] was reeds gebleken, dat ketelstaal in dit milieu bij 310°C en 100 bar wordt aangetast onder de vorming van dikke oxydelagen, die sterk gelaagd zijn. De dikte van de aangetroffen oxydelagen kan als een zekere maat voor de corrosievastheid van het staal met betrekking tot het gebruik in ketels worden beschouwd.

Allereerst werd nagegaan of de drie onderzochte staalsoorten (15Mo3, St35.8 en 14Mn4) in 0,1 n FeCl₂ een gelijke corrosievastheid bezaten. De ontstane oxydelagen zijn weergegeven in Figuur 3. Het staal 14Mn4 blijkt goed corrosiebestendig te zijn, de gebruikte stalen St 35.8 en 15Mo3 zijn echter duidelijk slechter. In de detailopnamen (b, d en f) is het verschil in oxyde structuur tussen de stalen 15 Mo3, St 35.8 en 14 Mn4 duidelijk te herkennen. Bij de beproeving van de lasen werd uitgegaan van pijpmateriaal dat ook bij het onderzoek met de KEMA-proefketelinstallatie wordt gebruikt [5]. De afmetingen van de pijp zijn: 7 mm wanddikte en inwendige diameter van 13 mm. Uit de pijplas werden monsters van 3 cm lengte gezaagd. Deze stukjes werden aan de grondnaad glad geslepen, ontvet en gebeitst voordat ze in de autoclaaf werden beproefd. In een eerste serie experimenten werden lasmonsters van verschillende stalen in een 300 ml autoclaaf in een 0,05 n FeCl₂ oplossing beproefd. De resultaten zijn in Figuur 4 weergegeven. In deze Figuur zijn de lasnaden met witte strepen gemarkeerd.

De lasen in staal St35.8 en 15Mo3 zijn aangetast, die van 14Mn4 echter niet. Het materiaal naast de las in 15Mo3 is eveneens sterk gecorrodeerd. Omdat de corrosievastheid van de drie stalen onderling zoveel verschilde, werd besloten de verschillende soorten lasen per staal in een autoclaaf gezamenlijk te exposeren in een aan de staal soort aangepast milieu. 15Mo3 werd in 0,05 n FeCl₂ getest, de beide andere stalen in 0,1 n FeCl₂. Tezamen met de lasjes werd ook een monster van het uitgangsmateriaal in het onderzoek betrokken. Van de drie typen lasen A, AE en EL (tabel 2) werden steeds 2 monsters genomen, zodat in de autoclaaf in totaal 7 monsters van een gelijke staal soort werden geexposeerd. In de Figuren 5 t/m 7 zijn de resultaten van dit onderzoek weergegeven. De lasnaad van de elektrische las is breder in vergelijking tot die van de AE en de A-las. In de Figuren 8 t/m 10 zijn nog enige detailopnamen van de lasen te zien ter plaatse van de lasnaad en de warmtebeïnvloede zone. Vooral in deze foto's zijn de verschillen in structuur en oxydelagen duidelijk te onderscheiden.

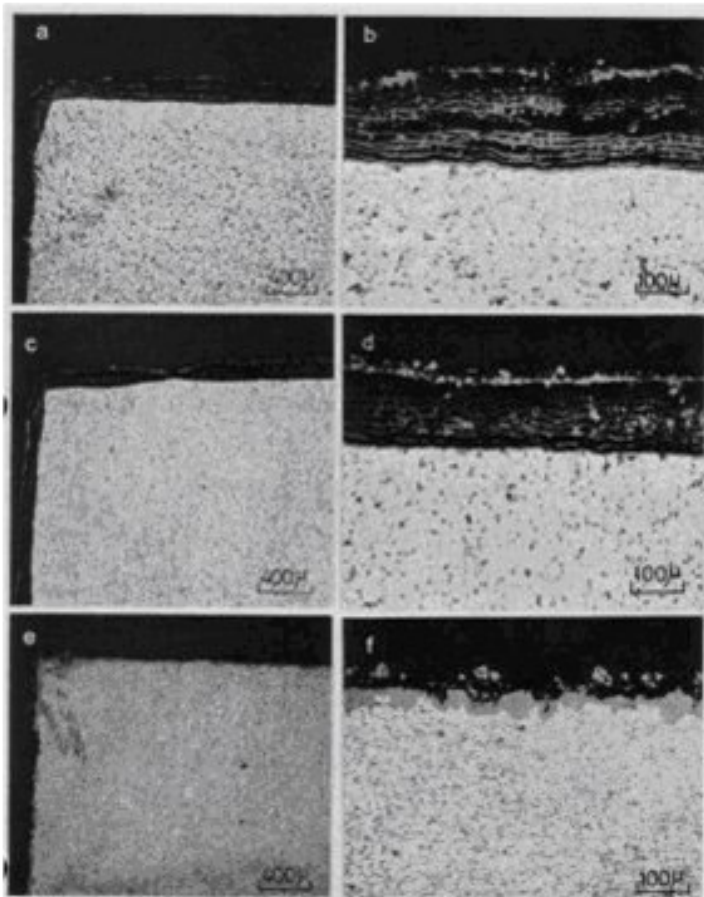


Figure 3: In 0,1 n FeCl₂ gecorrodeerde monsters staal bij 310 °C en 100 bar gedurende 4 dagen. a,b. staal 15 Mo3 c,d. staal St. 35.8 e,f. staal 14 Mn4

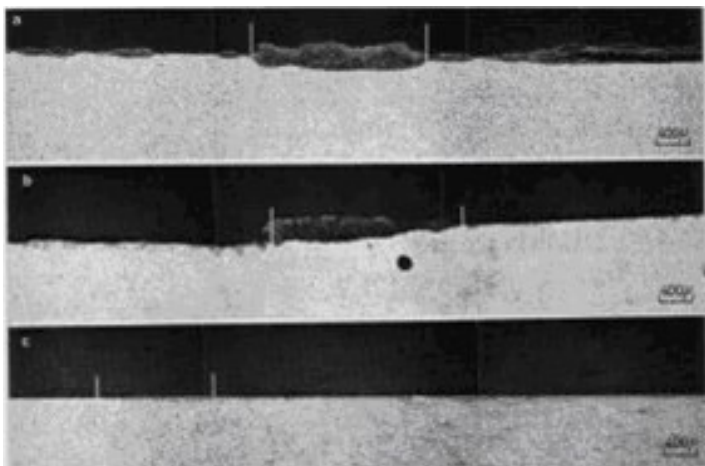


Figure 4: Expositieproeven met autogene grondnaad en elektrisch volgelaste lassen in 0,05 n FeCl₂ bij 310°C en 100 bar gedurende 4 dagen. a: Staal 15Mo3, b: St35.8 en c: 14Mn4.

Uit het onderzoek kan worden geconcludeerd, dat bij alle staalsoorten de volledig autogene las de meest corrosiegevoelige en de argon-arc grondnaad en elektrisch gevulde las de minst corrosiegevoelige is. De corrosie bij de autogene las vindt vooral plaats op de lasnaad zelf. Het duidelijkst is dit te zien in de A-las van het staal 14Mn4 (Fig. 7 en 10). Dankzij de bindings fout in de las, waarbij minder opmenging van het gesmolten lasdraad (AGA H 44 Mo) met het pijpmateriaal optreedt, wordt duidelijk, dat het lasmateriaal corrosiegevoeliger is dan het staal 14Mn4 zelf. De chemische samenstelling of de gietstructuur van de las heeft dan ook waarschijnlijk een belangrijke invloed op de corrosiegevoeligheid.

Bij de autogene grondnaad en elektrisch gevulde lassen is de corrosie minder scherp begrensd. In staal 15Mo3 is de las zelf sterk aangetast, doch slechts een van de warmtebeïnvloede zones vertoont een duidelijk mindere corrosie gevoeligheid in dit milieu (Fig. 5). Bij het staal St35.8 is de lasnaad zelf putvormig aangetast, de warmtebeïnvloede zone echter meer algemeen, zoals ook hetgeval was bij het uitgangsmateriaal (Fig. 6a, c en 9c, d). De lasnaad en de warmte-beïnvloede zone in staal 14Mn4 vertoont geen bijzondere corrosiegevoeligheid.

Gemeenend wordt dat voor de AE-lassen in 15Mo3 een nog minder geconcentreerde ferrochlorideoplossing en voor staal 14Mn4 een geconcentreerde oplossing gekozen zou moeten worden om meer scherp begrensde gebieden van corrosie te verkrijgen. Uit alle foto's blijkt wel de goede corrosievastheid van de argon-arc grondnaad en elektrisch gevulde lassen. Bij staal St35.8 is de lasnaad zelfs beter corrosiebestendig dan het basismateriaal (Fig 6a en 9a, b). Uit de beschreven onderzoeken komt duidelijk naar voren dat de lasprocedure, de staalkwaliteit, de chemische samenstelling van de laselektrode en de warmtetoevoer bij het lassen de corrosiegevoeligheid belangrijk kunnen beïnvloeden, zodat een uitgebreid onderzoek hiernaar zeer zeker verantwoord is.

Figuur	Staal	Foto	Omschrijving
5	15Mo3	a	ongelast
5	15Mo3	b	argon-arc grondnaad on met beklede elektrode elektrisch volgelaast
5	15Mo3	c	autogene grondnaap en met beklede elektrode elektrisch volgelaast
5	15Mo3	d	volledig autogene las
6	St 35.8	a	ongelast
6	St 35.8	b	argon-arc grondnaad on met beklede elektrode elektrisch volgelaast
6	St 35.8	c	autogene grondnaap en met beklede elektrode elektrisch volgelaast
7	14Mn4	a	ongelast
7	14Mn4	b	argon-arc grondnaad on met beklede elektrode elektrisch volgelaast
7	14Mn4	c	autogene grondnaap en met beklede elektrode elektrisch volgelaast
7	14Mn4	d	volledig autogene las
8, 9, 10		a, b	argon-arc grondnaad en elektrisch volgelaast
8, 9, 10		c, d	argon-arc grondnaad en elektrisch volgelaast
8, 9, 10		e, f	volledig autogene lasb,d en f. in de lasnaad
8, 9, 10		a, c en e	naast de las

Table 4: Coderingen bij de Figuren 5 t/m 10.

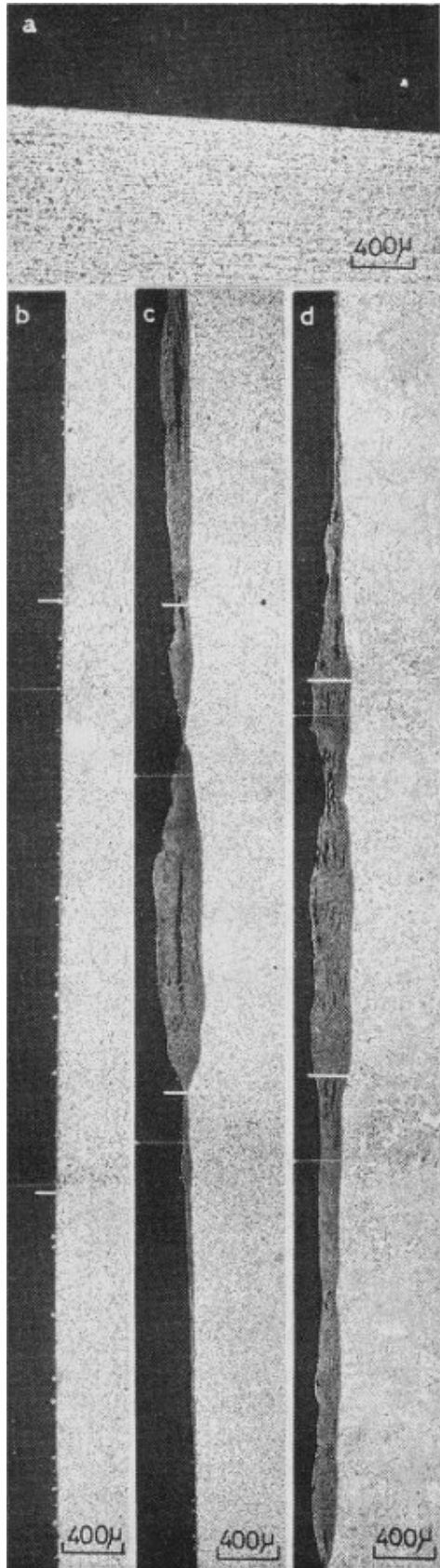


Figure 5: Expositieproeven met 15 Mo₃-staal in 0.05 n FeCl₂ bij 310 °C en 100 bar.

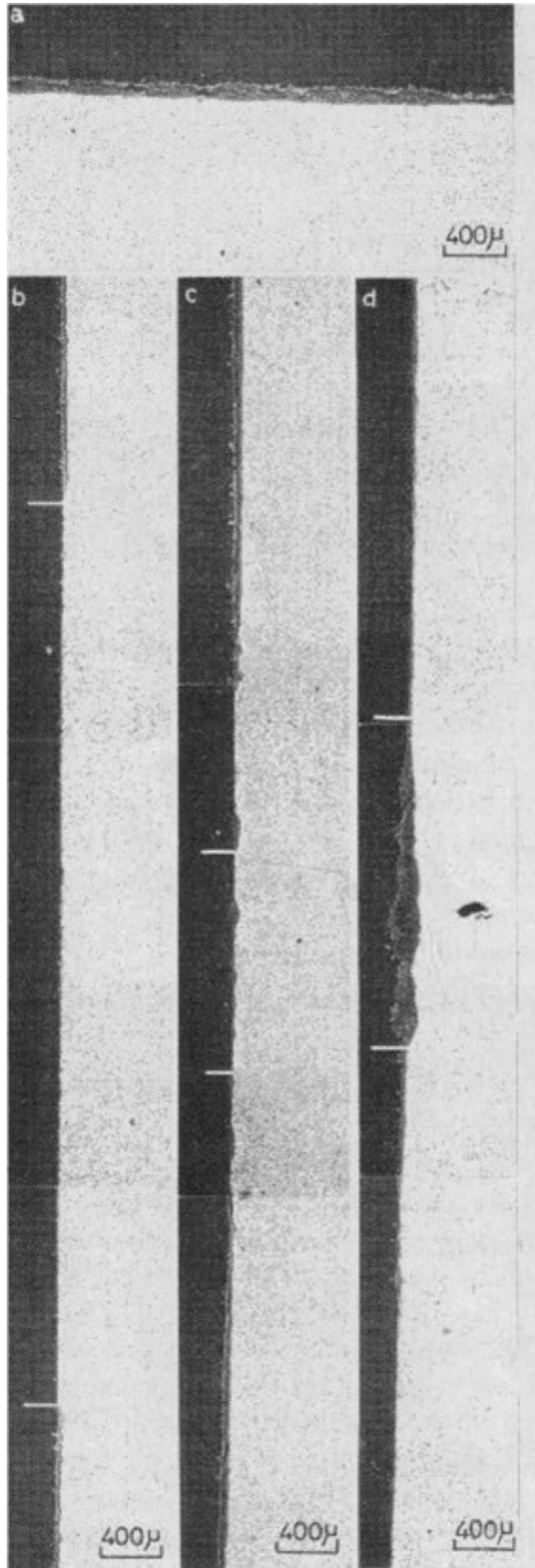


Figure 6: Expositieproeven met staal St 35.8 in 0,1 n FeCl₂ bij 310°C en 100 bar.

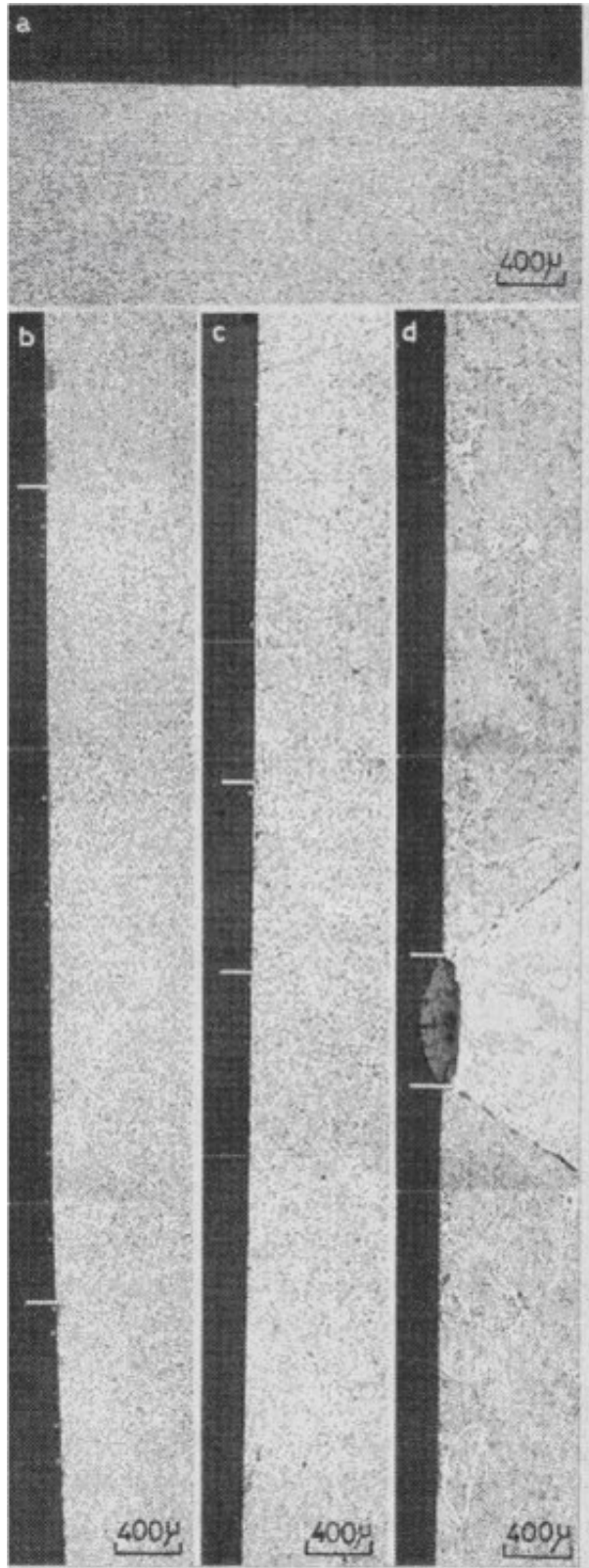


Figure 7: Expositieproeven met staal 14 Mn4 in 0,1 n FeCl₂ bij 310°C en 100 bar.

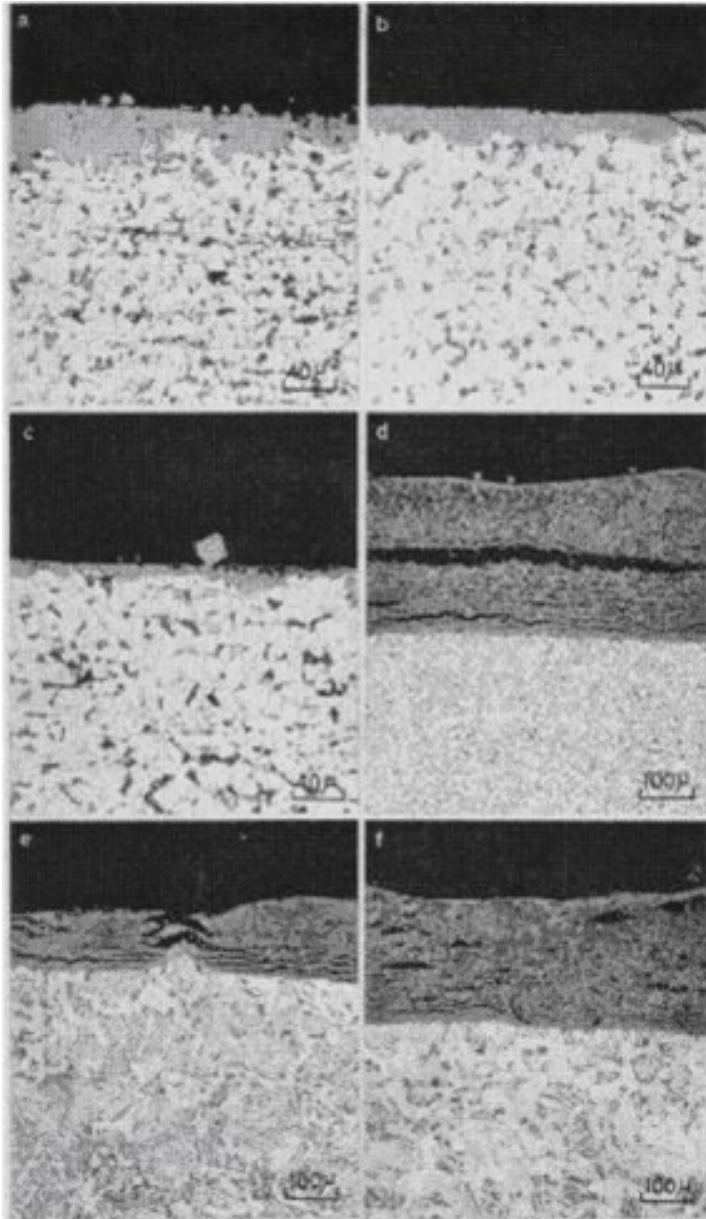


Figure 8: Detailopnamen uit Figuur 5 - staal 15 Mo3.

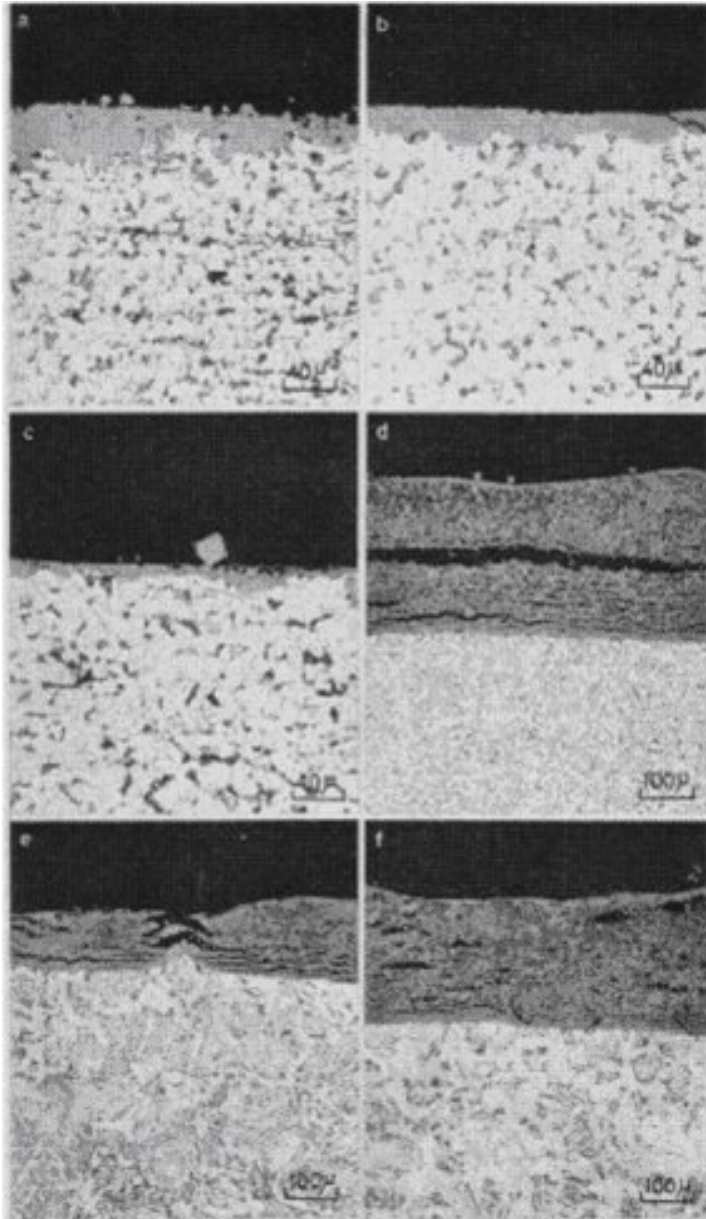


Figure 9: Detailopnamen uit Figuur 6 - staal St 35.8.

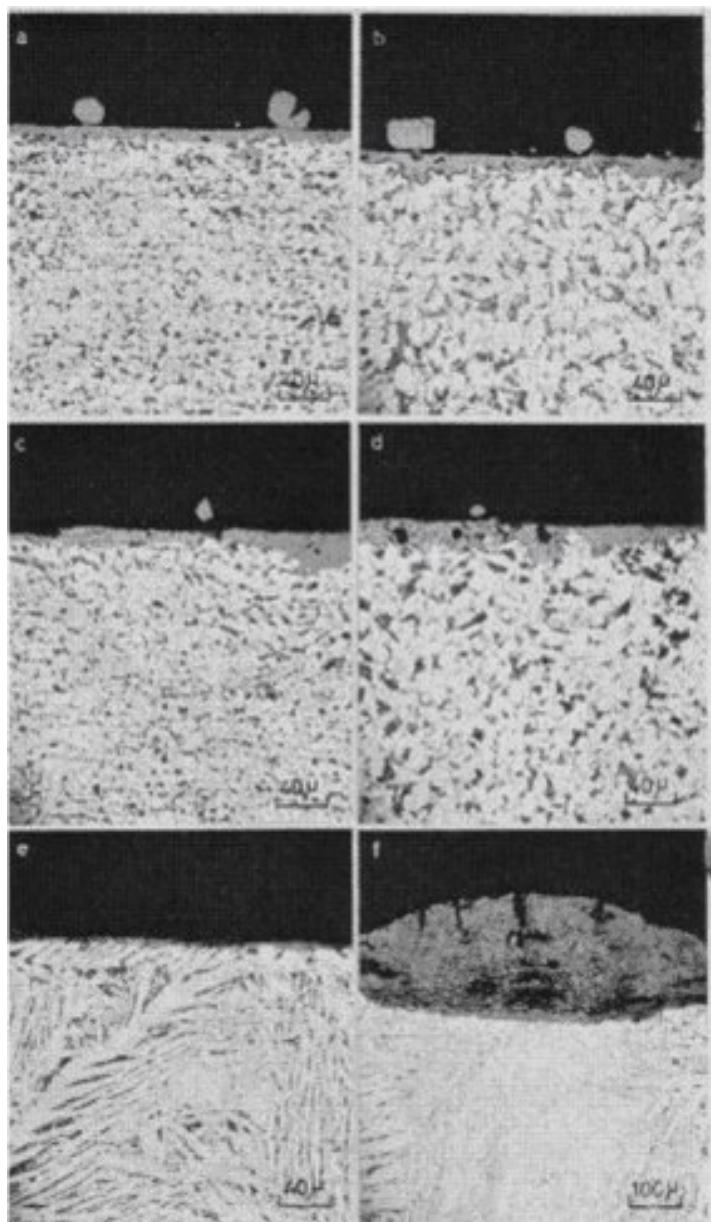


Figure 10: Detailopnamen uit Figuur 7 - staal 14 Mn4.

4.3 Invloed van de gloeihuid op de corrosie

Door de warmtetoever bij het lassen zonder een beschermend gas wordt het pijpmateriaal in de naaste omgeving van de las en de las zelf min of meer geoxydeerd. Vooral bij een volledig autogeen gelegde las ontstaat dan een dikke compacte gloeihuid (ca 200 μ) met een grote warmteweerstand. Deze heeft een duidelijk ongunstige invloed op de corrosie.

Enkele bedrijfservaringen met gecorrodeerde lassen wijzen dan ook zeker op moeilijkheden die kunnen worden verwacht bij toepassing van autogene lassen op kritieke plaatsen in verdampers. Bij corrosieschaden aan lassen vindt men op de niet door de vuurhaard aangestraalde zijde van de pijp nog vaak de bij het lassen gevormde gloeihuid terug. Op de aangestraalde zijde echter is deze laag door de gevormde corrosieproducten van de pijp wand afgedrukt.

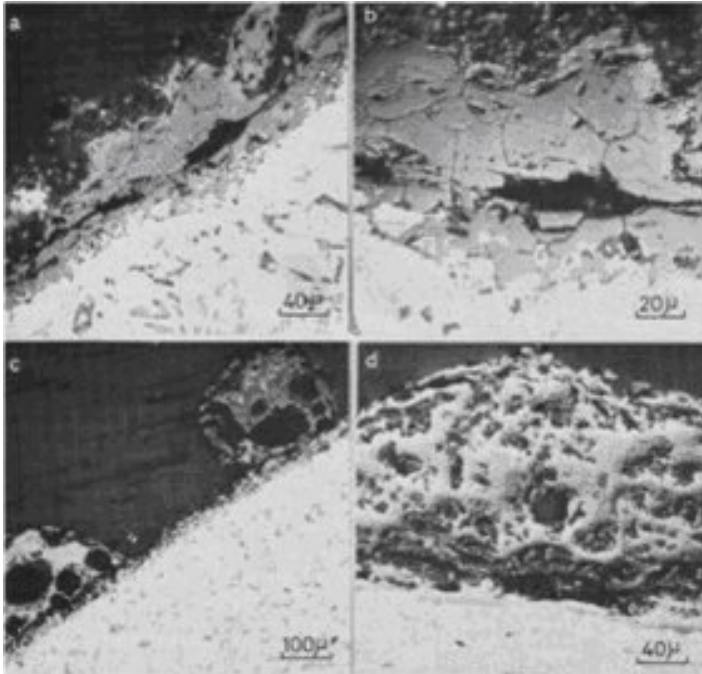


Figure 11: Enkele beelden van de gloeihuid op de niet aangestraalde zijde van een autogene las uit een verdamperspij.

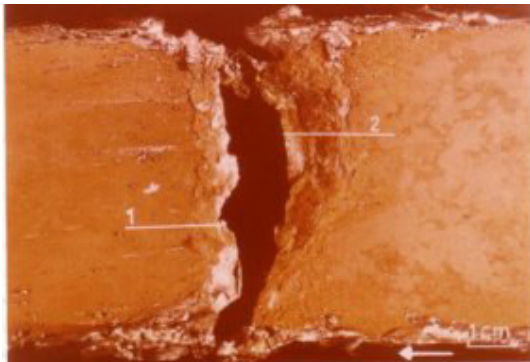


Figure 12: Aangestraalde zijde van de gecorrodeerde autogene las uit een verdamperspij. Op de plaatsen 1 en 2 werden doorsneden voor het microscopisch onderzoek gemaakt.

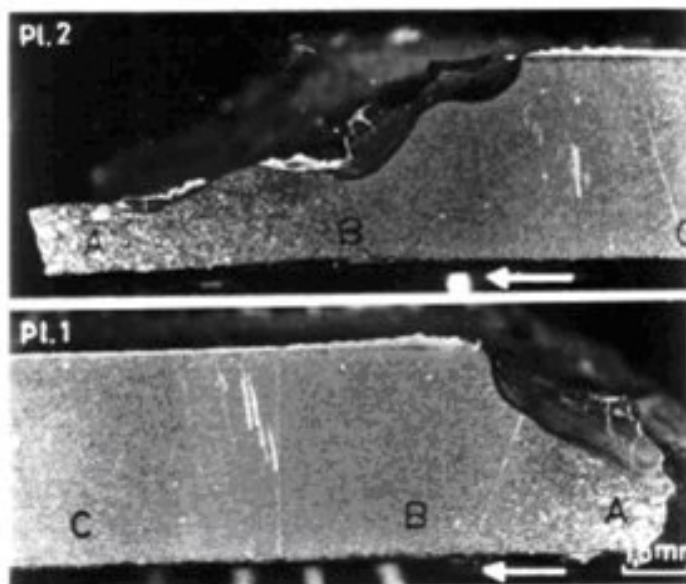
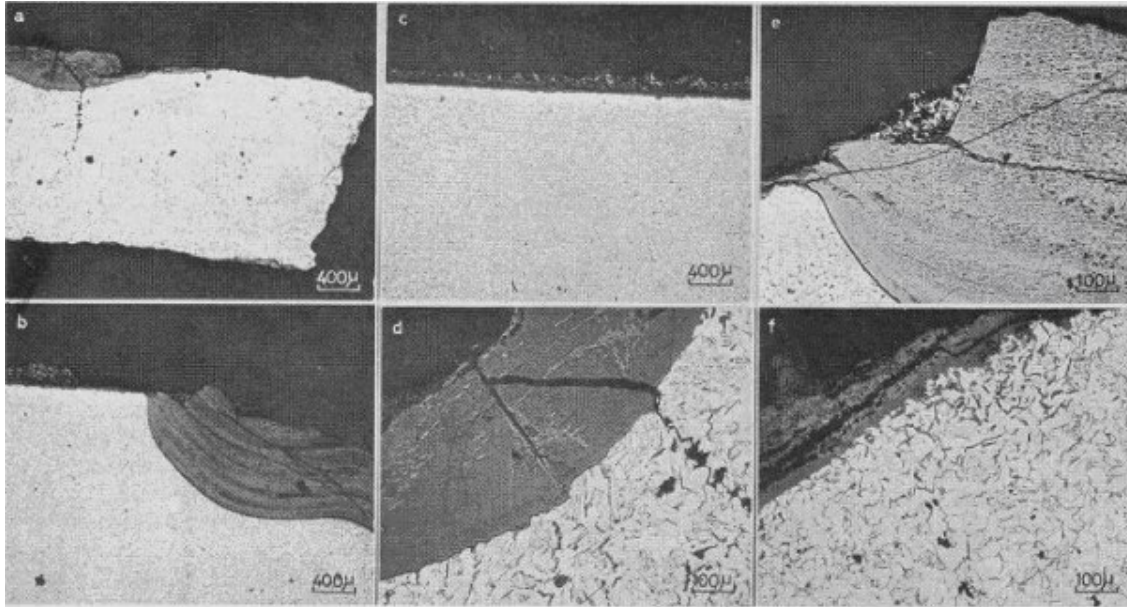
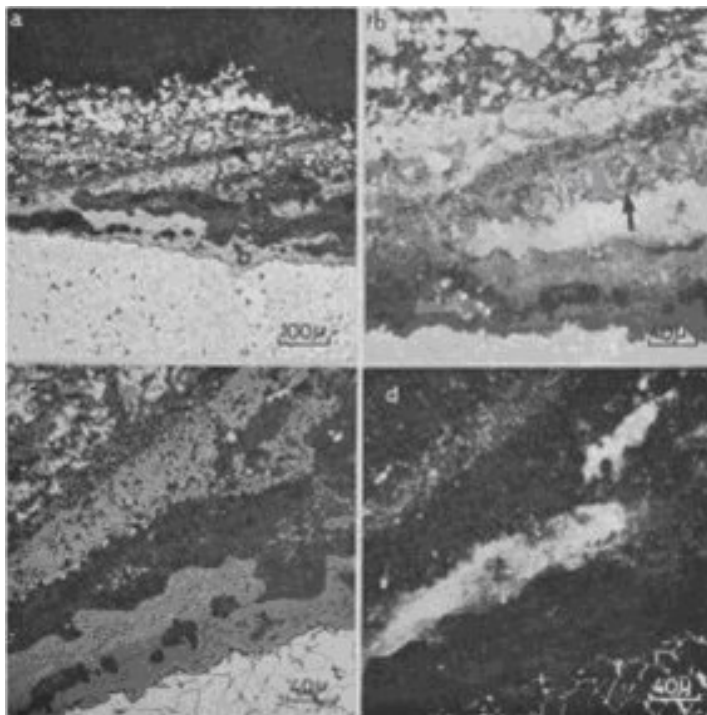


Figure 13: Doorsneden van de aangestraalde zijde. De stroomrichting is met pijlen aangegeven. Het opgesmolten lasmateriaal, de door warmte beïnvloede zone en de oorspronkelijke structuur zijn respectievelijk met A, B en C aangegeven.

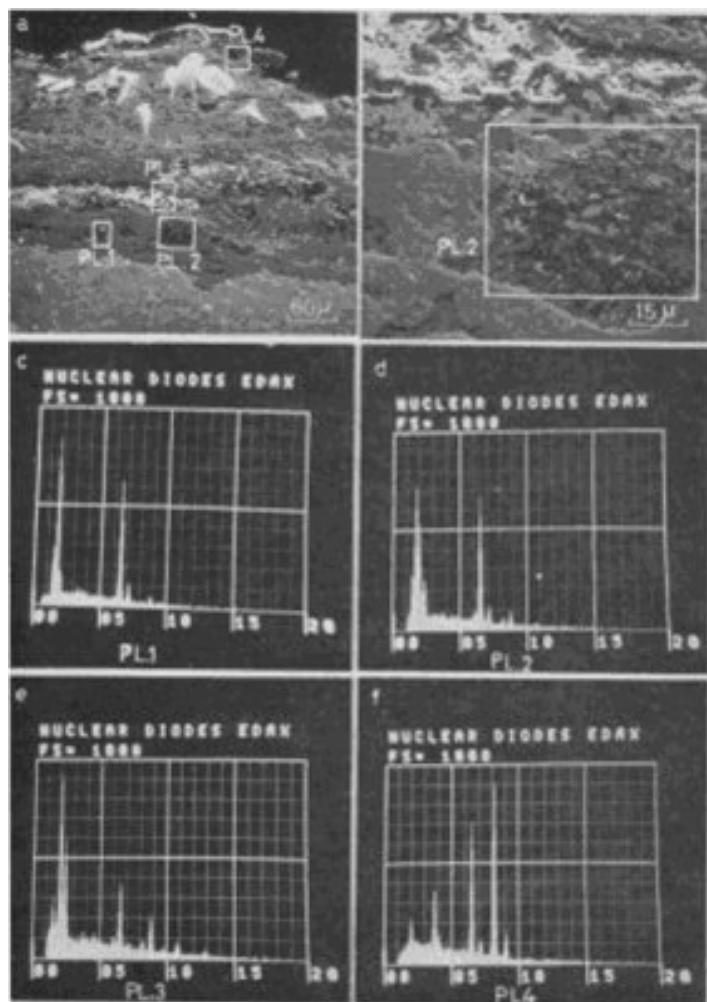
Dit wordt geïllustreerd met de resultaten van een onderzoek aan een gecorrodeerde las in een bedrijfspijp (Fig. 11 t/m 15). Van de niet gecorrodeerde pijphelft (van de vuurhaard afgekeerde zijde), werd een monster voor het microscopisch onderzoek genomen (Fig. 11). De gloeihuid, ontstaan bij het autogeen lassen was hier nog duidelijk zichtbaar. De zo specifieke grofkristallijne laag en de dendritische structuur wijzen op de hoge gloeitemperatuur tijdens het lassen zonder schermgas. In Figuur 12 is het door de vuurhaard aangestraalde en gecorrodeerde gedeelte van de las weergegeven. Ter plaatse van de strepen 1 en 2 werden doorsneden voor het microscopisch onderzoek gemaakt (Fig. 13). In Figuur 13 zijn de drie gebieden in de las: Het opgesmolten lasmateriaal (A), de door warmte beïnvloede zone van de las (B) en de nog oorspronkelijke structuur (C) duidelijk te onderscheiden. De las en ook de door warmte beïnvloede zone aan de aangestraalde zijde van de pijpen zijn sterk aangetast onder vorming van een dikke gelamineerde oxydelaag. In Figuur 14 zijn nog enige details van deze oxydelaag weergegeven. Voor en achter de las (Fig. 14c) blijken zich op de pijp naast het metallische koper en het hematiet ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ook ketelzouten te hebben afgezet.



Figuur 14: Detailopnamen van de in Figuur 13 weergegeven gecorrodeerde las.



Figuur 15: Detailopnamen van de in Figuur 14c, weergegeven plaats. De zouten zijn niet gepolariseerd licht sterk wit oplichtend (foto b en d).



Figuur 16: Rasterelektronenmicroscopische opnamen van de in Figuur 15 weergegeven plaats. Van de zouten werden op verschillende plaatsen rontgenemissiespectra opgenomen. De analyseplaatsen zijn met een kader aangegeven.

Figuur 15 is een detailopname van deze zoutafzettingen. De donkergrijze afzetting blijkt zeer compact te zijn en is in gepolariseerd licht duidelijk van het araldiet, waarmee de monsters worden ingegoten, te onderscheiden (Fig. 15c en d). Het lichtgrijze oxyde blijkt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ te zijn, waarvan de anisotropie met gepolariseerd licht kan worden aangetoond (zie pijl Figuur 15b). De zoutlagen werden met de behulp van de rasterelektronenmicroscopie en de energiedispersieve rontgen analysator van het Centraal Laboratorium TNO te Delft nader onderzocht (Fig. 16). Bij dit onderzoek werden de elementen Al, Si, P, S, Ca, Fe, Zn en Cu aangetroffen. Daarnaast waren nog in geringe hoeveelheden Bi, Ni en Ba aanwezig. Veel voorkomende stoffen in ketelafzettingen zijn aluminiumsilicaten, calciumhydroxyapatiet ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) en BaSO_4 , die dus ook zeer waarschijnlijk in de onderzochte afzetting aanwezig kunnen zijn. Silicaten en fosfaten hebben over het algemeen een sterk warmte-isolerende werking. Is er dan bovendien ter plaatse van de autogene las nog een dikke gloeihuid aanwezig, dan kan de pijpwandtemperatuur sterk toenemen en bij een ongunstige watersamenstelling de corrosie gemakkelijk inleiden, vooral wanneer de corrosievastheid van de las gering is. De proeven met verschillende lassen en materialen in de ferrochlorideoplossingen in autoclaven wezen reeds op grote onderlinge verschillen in de corrosiegevoeligheid.



Figure 17: Sterk gecorrodeerde autogene las in een verdamperspijp. De pijl geeft de stroomrichting in de pijp aan.

Een tweede bedrijfservaring wordt geïllustreerd met de Figuren 17 t/m 19. Uit een gammagrafisch onderzoek van een verdampers was gebleken, dat van een aantal pijpen vooral de lasplaatsen sterk waren gecorrodeerd (Fig. 17). Op de niet aangestraalde zijde was nog een ca. 200 µm dikke gloeihuid aanwezig, terwijl op de aangestraalde en gecorrodeerde zijde ook nu weer een compacte laag van ketelzouten werd aangetroffen (Fig. 18). Bij nader onderzoek met de rasterlektronenmicroscop bleken deze zouten Na, Al en Si te bevatten, waarschijnlijk het natriumaluminiumsilicaat (analcium) (Fig. 19). Daar waar het analcium aan het oxyde grenst blijkt het Al door het Fe vervangen te worden.

Een veel voorkomend Na-Al-Fe silicaat in verdampers is het akriet. Ook nu werden, evenmin als bij het reeds beschreven schadegeval, geen duidelijk corrosieve zouten, zoals vrije loog of chloriden, aangetroffen. Het moet waarschijnlijk worden geacht, dat ten gevolge van de gloeihuid op de autogene lassen en de afgezette ketelzouten (silicaten, fosfaten en sulfaten), de pijp wandtemperatuur zo hoog is opgelopen, dat reeds bij geringe concentraties aan bijv. vrije loog of zuur corrosie optreedt. De vrije loog of het zuur kunnen weer gemakkelijk bij het prepareren van de monsters, of mogelijk tijdens bedrijf onder lagere belastingen, zijn uitgespoeld.



Figure 18: Microscopisch beeld van een dwarsdoorsnede uit de las van Figuur 17. Er is een sterk gelamineerde oxydelaag ontstaan onder de compact donkergrijze zoutlaag.

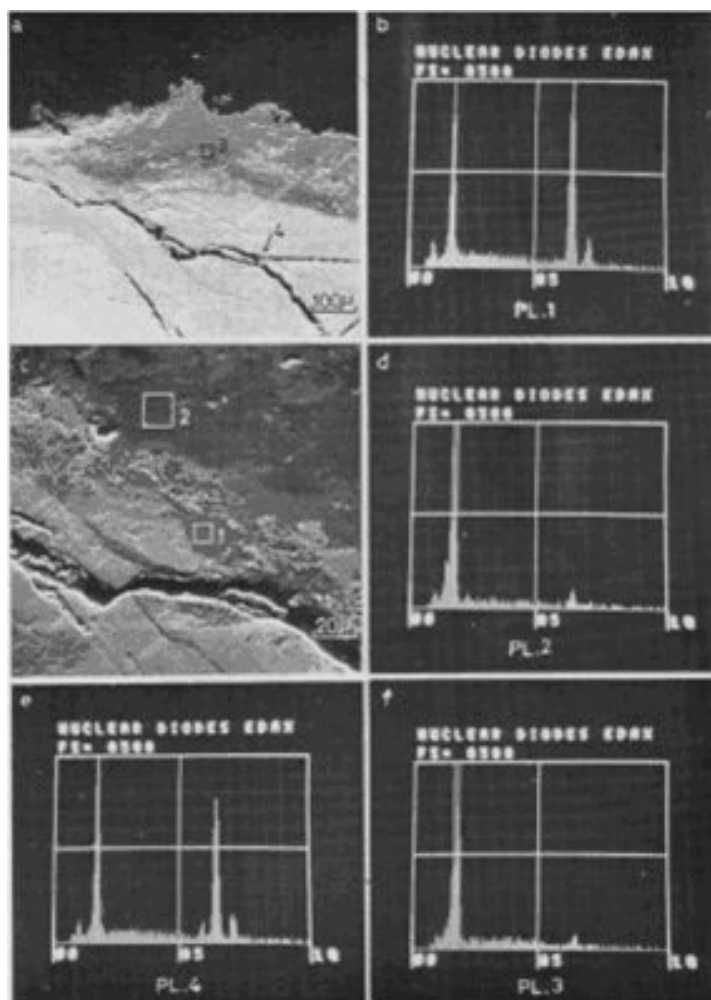


Figure 19: Raster elektronenmicroscopische opnamen van de las van Figuur 18. De zouten op plaats 2 bleken vooral Na, Al en Si te bevatten. Daar waar het zout aan het oxyde grenst (plaats 1) wordt minder Al en meer Fe gevonden.

5 Conclusies

1. Lasverbindingen kunnen de stroming in de verdamperspijp verstoren. Uit schadegevallen in de praktijk is gebleken, dat dit zeer zeker een ongunstige invloed op de corrosie van verdampers heeft. Om hierover een goed en kwantitatief inzicht te verkrijgen, zullen echter meer direct op de praktijk gerichte experimenten moeten worden verricht.
2. Uit de besproken laboratorium onderzoeken blijkt, dat volledig autogene lassen met de huidige in Nederland gangbare toevoegmaterialen duidelijk minder corrosievast zijn dan het gebruikte pijpmateriaal en dan de elektrisch gelegde lasverbindingen.
3. De corrosiegevoeligheid van de stalen 15Mo3 en St 35.3 in ferrochlorideoplossingen is hoger dan die van het staal 14Mn4. Het staal 14Mn4 heeft een redelijke corrosievastheid in deze oplossingen. Bij ongunstige watersamenstelling (bijv. bij grote koelwaterlekkages) zullen, als zich bovendien bij de las corrosieve zouten kunnen concentreren, de volledig autogene lassen gemakkelijk worden aangetast.
4. De corrosievastheid van de autogene las kan mogelijk worden verbeterd door de keuze van een geschikter type lasdraad. Een meer uitgebreid onderzoek is noodzakelijk om dit vast te stellen.

5. Uit de praktijk blijkt, dat vooral de autogene lassen met een dikke gloeihuid corrosiegevoelig zijn. Behalve deze gloeihuid worden ook silicaten, fosfaten en sulfaten aangetroffen, die evenals de gloeihuid een warmtestroombarriere vormen. Daardoor kan de pijpwandtemperatuur bij de las sterk stijgen. Ten gevolge van deze hoge pijpwandtemperaturen kan reeds bij geringe hoeveelheden zouten in het water corrosie optreden. Van de drie genoemde factoren, te weten:
 - verstoring van de stroming in de pijp,
 - de staalstructuur en chemische samenstelling en
 - de gloeihuid,moeten de beide laatstgenoemde factoren eveneens van het grootste belang worden geacht voor het al of niet optreden van corrosie.
6. Dikke gloeihuiden ontstaan vooral bij het leggen van volledig autogene lassen. Deze zijn, zoals uit de laboratoriumexperimenten bleek, waarschijnlijk als gevolg van de chemische samenstelling toch al corrosiegevoeliger dan de elektrisch gelegde lassen. Te allen tijde moet dus een dikke gloeihuid op de lasverbindingen worden voorkomen, zeker in een sterk door warmtebelast gedeelte van de verdampers. Een beitsbehandeling kan nog niet altijd de volle zekerheid verschaffen dat ook de gloeihuid wordt verwijderd. Daarom moet, zelfs indien een chemische reiniging van de installatie is voorzien, de volledig autogene las worden vermeden.

6 Literatuur

1. I. J. G. Collier; Nuclear Power (6), 61-66 (1961).
2. J. G. Collier; Nuclear Power (7), 64-67 (1961).
3. W. M. M. Huijbregts; Elektrotechniek 50 (5) 195-202 (1972). Verdamping, vorming van afzettingen en corrosieschade.
4. W. M. M. Huijbregts; VGB Speisewassertagung Sonderheft (1970) 76-80.
5. W. M. M. Huijbregts; Polytechnisch tijdschrift, editie Procestechiek 29 (7) 205-14 (1974).