

Vorming van beschermende deklagen op aluminiummessing condensorpijpen in kunstmatig zeewater

ir. W. M. M. Huijbregts

Elektrotechniek 57 (1979) 4 (april)

SUMMARY

The formation of protective coatings on aluminium brass tubes in synthetic seawater was studied by means of electrochemical techniques. Different methods of ferrousulphate dosing were applied. Besides the influence of shut-down periods was studied. It appeared possible to get very protective, adherent coatings on the tubes, provided the initial surfaces are clean.

SAMENVATTING

In een circuit op het laboratorium werd in kunstmatig zeewater de vorming van deklagen bestudeerd. In het bijzonder werd nagegaan wat de invloed is van ferrosulfaatdosering, de toepassing van het Taprogge reinigingssysteem, de oppervlaktebehandeling van de pijpen en geringe variaties in materiaalsamenstelling van het aluminiummessing.

De vorming van deklagen werd met behulp van een elektrochemische meetmethode gevolgd. Met deze metingen en visuele inspecties van de monsters werd de kwaliteit van de lagen beoordeeld.

Het blijkt mogelijk door middel van dosering van ferrosulfaat en het gelijktijdig toepassen van het Taprogge reinigingssysteem binnen korte tijd een goede, hechtende deklaag te vormen. Voorwaarde daarbij is dat wordt uitgegaan van een schoon pijppoppervlak.

Er kon geen duidelijke invloed van geringe variaties in de samenstelling van het aluminiummessing worden vastgesteld op de vorming van deklagen.

De elektrochemische meetmethode blijkt goed te voldoen voor de beoordeling en vergelijking van de gevormde deklagen.

1 INLEIDING

Sinds Bostwick [1] in 1961 publiceerde dat hij zijn corrosieprobleem had opgelost door dosering van ferrosulfaat, zijn er in verschillende bedrijven als een laatste redmiddel al heel wat kilo's ferrosulfaat door condensoren gestuurd. Soms hielp het en soms niet. Het is dan ook zeker zinvol de factoren te bestuderen die het welslagen van deze corrigerende maatregel beïnvloeden.

De controle van de kwaliteit van de gevormde deklagen is meestal een visuele, zodat het moeilijk is de ervaringen van de verschillende centrales met elkaar te vergelijken. De kwaliteit van het koelwater en van het materiaal van de condensorpijp alsmede de temperatuur en de bedrijfsvoering kunnen sterk verschillen. Sinds kort wordt in Duitsland de kwaliteit van de deklaag met behulp van een elektrochemische meetmethode gecontroleerd [2, 3].

Ook in Nederland werd een eerste begin gemaakt met dergelijke metingen. De kwaliteit van de gevormde deklaag wordt daarbij in een getalwaarde uitgedrukt, hetgeen een betere vergelijking mogelijk maakt. Deze meetmethode berust op de weerstandsmeting van de deklaag.

Deze weerstand wordt in belangrijke mate bepaald door de ionen- en elektronengeleidbaarheid van de deklaag en de microporeusheid. Deze factoren zijn belangrijk bij bijv. de corrosieprocessen: putcorrosie, impingementcorrosie en erosiecorrosie. Zij bepalen daarmee dus in hoge mate de kwaliteit van de deklaag.

Algeheel inzicht in de kwaliteit van de deklagen op condensorpijpen kan men echter pas verkrijgen, indien ook de samenstelling bekend is. De lagen zijn meestal dun, zodat moderne oppervlakte-analysetechnieken moeten worden ingeschakeld. Castle en Epler [4] hebben aangetoond dat met de ESCA-techniek de samenstelling van de deklaag goed is te onderzoeken en dat een grote verscheidenheid in lagen aanwezig is.

In het KEMA-laboratorium is sinds enige jaren een onderzoek gaande naar de vorming van deklagen op condensorpijpen. De vorming van deze lagen wordt met behulp van elektrochemische metingen gevolgd, zonder dat daartoe de monsters uit het circuit behoeven te worden genomen. Aan de hand van deze metingen en visuele inspectie van de monsters na de expositie kan de kwaliteit van de deklaag worden beoordeeld. De resultaten van dit onderzoek worden besproken. De resultaten van het microscopisch en chemisch onderzoek van de lagen zullen in de toekomst afzonderlijk worden gepubliceerd. Bij dit laatste onderzoek wordt gebruik gemaakt van lichtmicroscopie, raster- elektronenmicroscopie, ESCA, SIMS, röntgendiffractie en infrarood analyse. Alvorens de resultaten van het onderzoek te bespreken, zal worden ingegaan op het elektrochemisch facet van de laagvorming.

1.1 Elektrochemie van de laagvorming op condensors

In Nederland worden drie soorten pijpmateriaal voor condensers gebruikt nl.: Cunifer 90/10, Cunifer 70/30 en aluminiummessing. De twee laatstgenoemde materialen zijn het belangrijkste.

In alle drie materialen zal, ingeval van de vorming van een passieve deklaag vooral koperoxyde of meer complexe verbindingen zoals atacamiet ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) en malachiet ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) moeten ontstaan. Uiteraard kunnen in de lagen ook legeringselementen van het pijpmateriaal (Zn, Ni, Fe, Al), stoffen uit het koelwater en additieven (bijv. FeSO_4) worden ingebouwd. Op deze wijze kan de kwaliteit van de laag sterk worden beïnvloed. In alle gevallen zal echter de oxydatiereactie $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e$ verlopen. De concentratie van koper in het water aan het pijppoppervlak wordt bepaald door de potentiaal volgens de betrekking van Nernst.

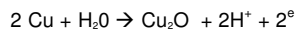
$$E = E^1_0 + 0,059 \log (\text{Cu}^+)$$

(Cu^+): koperconcentratie

E^1_0 : normaalpotentiaal van het Cu^+/Cu systeem

De waarde van E_0 wordt uit thermodynamische grootheden berekend.

Koperoxyde kan worden gevormd bij een hoge Cu^+ concentratie als gevolg van overschrijding van het oplosbaarheidsproduct ofwel door de directe oxydatie van koper. In het laatste geval luidt de reactie:



Ook hiervoor geldt weer de betrekking van Nernst:

$$E = E^2_0 + 0,059 \log (\text{H}^+)$$

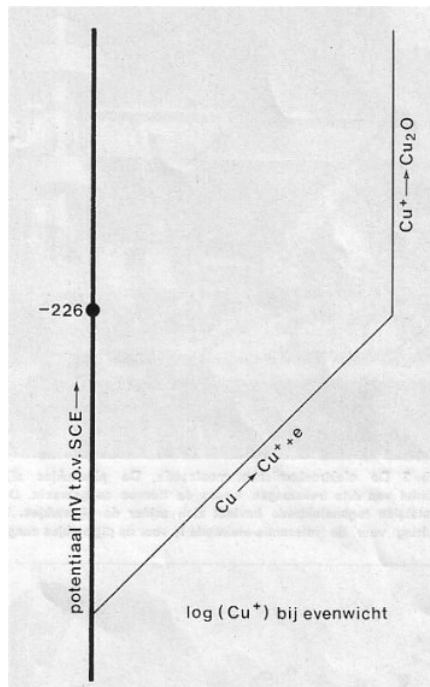
E^2_0 : normaalpotentiaal van het $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ systeem

In zeewater (pH = 8.0) kan Cu_2O ontstaan door de directe oxydatie van Cu boven een potentiaal van -226 mV ten opzichte van de calomelelektrode (SCE=Saturated Calomel Electrode). Boven deze waarde wordt de evenwichtsconcentratie van koper bepaald door de oplosbaarheid van het Cu_2O , hetgeen in afb. 1 schematisch is voorgesteld. Dit alles is een zeer eenvoudige voorstelling van het gehele mechanisme van de deklaagvorming. In zeewater kunnen vele verschillende koper-verbindingen ontstaan, zoals:

HCuO_2^- , CuOHCl^- , CuO , CuCl , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (atacamiet), $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (malachiet) etc.

In tabel 1 zijn de stoffen die vaak in condensorpijpen worden aangetroffen genoemd.

Bij het ontstaan van een oxydelaag zullen ook kathodische of reductiereactie(s) moeten verlopen om de bij de anodische of oxydatiereactie(s) vrijkomende elektronen te consumeren. De anodische stroom moet altijd gelijk zijn aan de kathodische stroom. De potentiaal waarbij dit optreedt wordt rustpotentiaal of corrosiepotentiaal genoemd.

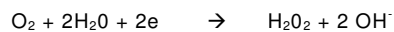


Afb. 1 Schematisch verloop van de evenwichtsconcentratie aan koperionen bij toenemende potentiaal

TABEL 1 Stoffen, gevonden in condensorpijpen

Chemische formule	Benaming	Kleur	Kristal-rooster	Litt.
Cu ₂ O	cupriet	rood	kub.	2, 3, 11
CuO	tenuriet	zwart	tricl.	2, 3, 11
Cu(OH) ₂		blauw	amorf	6
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	atacamiet	wit		4, 6
CuCl	nantociet	wit	kub.	6
CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	malachiet	donkergroen	monokl.	4, 6
FeCuO ₂	delafossiet			2, 3
NaCuFeO ₂		oranje		4
γ-FeOOH	lepidocrociet	rood-bruin	rhomb.	2, 3
Mg ₆ A ₁₂ C ₀₃ (OH) ₁₆	hydrotalciet	wit	hex	4, 11
Mg ₆ Fe ₂ C ₀₃ (OH) ₁₆	pyroauriet			7
Zn ₆ A ₁₂ C ₀₃ (OH) ₁₆				4

Enkele reductiereacties die in aanmerking komen zijn:



Bij bijv. een hoge O₂-concentratie in het water zal de potentiaal hoog zijn en zolang nog geen passivering is opgetreden, zal ook de corrosiesnelheid hoog zijn. Wanneer de koperconcentratie hoog is zal gemakkelijk koperoxyde worden gevormd waarbij de mogelijkheid tot passivering groot is.

Wanneer nu een pijpstukje in zeewater met behulp van een spanningsbron, een hulpelektrode en een referentie-elektrode wordt gepolariseerd, dan kan de gemeten weerstand als een zekere maat voor de corrosiesnelheid worden beschouwd.

Bij de corrosiepotentiaal is de anodische corrosiestroom gelijk aan de kathodische stroom. Bij gelijk blijven van de kathodische processen zal wanneer de vormingssnelheid van het koperion minder groot wordt, de

polarisatieweerstand (polarioverspanning/stroom) toenemen. Bij aanwezigheid van een deklaag zal het koperiontransport sterk worden geremd, zodat dan de polarisatieweerstand hoger wordt. De meting van de polarisatieweerstand kan dan ook worden gebruikt om het verloop van de vorming van een deklaag te volgen. De corrosiesnelheid, ofwel het transport van koperionen door de deklaag heen, is omgekeerd evenredig met de polarisatieweerstand.

In formule uitgedrukt: $V = K \cdot 1/R_p$

V : corrosiesnelheid in mg/ cm².dag R_p: polarisatieweerstand in Ω/ cm²

K : constante met dimensie mg. Ω /dag

De waarde 1/R_p wordt de corrodance genoemd. Als K bekend is voor een corrosiesysteem kan uit de meting van de polarisatieweerstand de snelheid van de corrosie berekend worden. Deze K-waarde kan worden bepaald door bijv. over langere tijd de polarisatieweerstand te meten en na afloop van de expositietijd de gewichtsvermindering van het monster vast te stellen.

Uit integratie van de corrodance (1/R_p) over de tijd en uit de gewichtsvermindering van het monster kan dan K worden berekend.

2 ONDERZOEK

De belangrijkste vragen die bij het begin van het onderzoek zijn gesteld, waren:

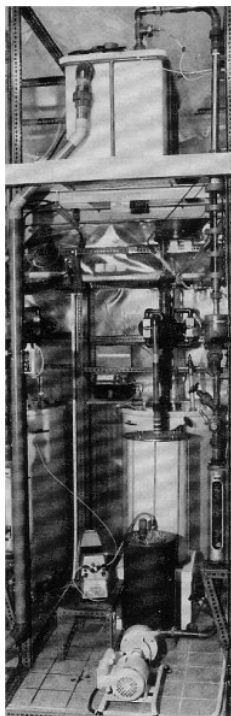
1. Wordt er een beschermende laag gevormd op aluminiummessing in kunstmatig schoon zeewater?
2. Wat is de invloed van regelmatige inspecties van de condensor?
3. Onder welke omstandigheden kan door dosering van ferrosulfaat een passieve deklaag worden gevormd?
4. Wat is de invloed van een reinigingssysteem in condensors, zoals dat van Taprogge?
5. In hoeverre is de samenstelling en hardheid van het aluminiummessing pijpmateriaal van belang bij de vorming van de deklaag?
6. Wat is de invloed van een oppervlaktebehandeling van de pijpen?

Voor de vragen is getracht een antwoord te vinden. In totaal zijn er 22 experimenten uitgevoerd, die in proefduur varieerden van 1 week tot 4 maanden. Er zal worden ingegaan op bovengenoemde vragen aan de hand van de resultaten van de elektrochemische metingen tijdens en de visuele inspectie van de monsters na de proeven.

De gevormde deklagen worden uitgebreid onderzocht met optische microscopie, rasterelektronenmicroscopie, röntgendiffractie, infrarood analyse, ESCA en SIMS. De resultaten van dit onderzoek zullen later worden gepubliceerd.

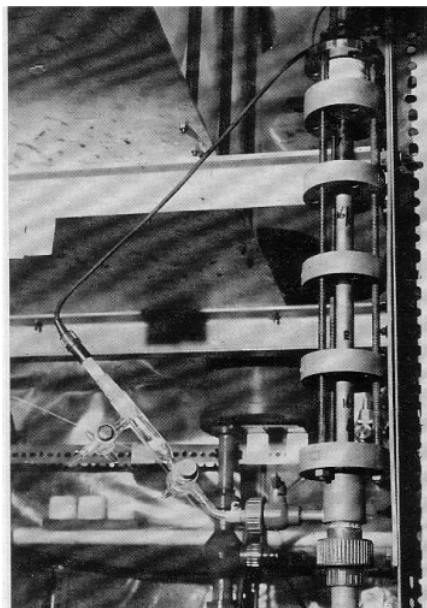
2.1 Proefopstelling

Ten behoeve van dit onderzoek werden er drie PVC circuits gebouwd. Metalen delen werden gecoat ten einde het circulerende zeewater niet te verontreinigen. In afb. 2 is de meetopstelling weergegeven. Het zeewater wordt volledig over een anionuitwisselaar geleid om de koperionenconcentratie (CuCl₂) laag te houden. Bovendien zijn in het systeem een drietal kaarsenfilters ingebouwd om vaste deeltjes te verwijderen.



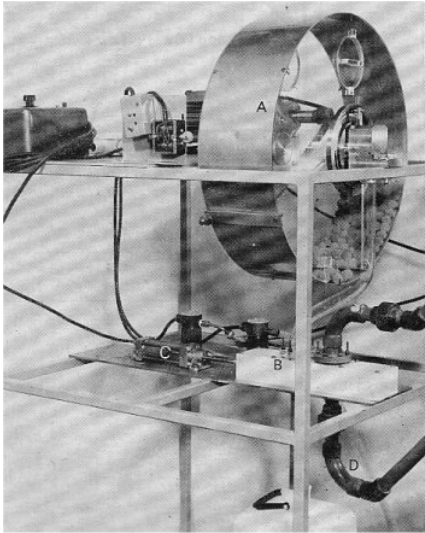
Afb. 2 Het circuit, waarin de condensorpijpen werden geëxposeerd

Met behulp van een slangenpomp kan een zure oplossing van ferrosulfaat vlak voor de proefsectie worden gedoseerd. In dit geval wordt ter handhaving van de pH in het circulerende zeewater in het voorraadvat NaOH gedoseerd. Het zeewater wordt met een centrifugaalpomp met polypropyleen waaijer door de proefsectie gepompt. De proefsectie (afb. 3) bestaat uit een aantal condensorpijpjes en een roestvaststalen hulpelektrode.



Afb. 3 De elektrochemische meetsectie. De pijpstukjes zijn door middel van drie trekstangen tussen de flenzen aangebracht. De roestvaststalen tegenelektrode bevindt zich achter de pijpstukjes. De aansluiting voor de referentie-elektrode is voor de pijpstukjes aangebracht

De condensorpijpjes zijn geïsoleerd van elkaar door middel van PVC-flenzen en O-ring-afdichtingen en ze zijn achter elkaar geplaatst. De flenzen worden door middel van drie trekstangen gecentreerd. Voor het eerste condensorpijpie bevindt zich een aansluiting voor de calomel referentie-elektrode. Met behulp van een speciale doseermachine worden Taprogge sponsrubber balletjes in het water door de proefpijpjes gestuurd (afb. 4).



Afb. 4 De doseermachine voor de Taprogge sponsrubberballen. Door middel van de draaiende trommel (A) valt elke drie minuten een balletje in de sluis (B), waarna dit met een op luchtdruk werkende zuiger (C) in de koelwaterstroom (D) wordt geschoven

2.2 Metingen

Na het inbouwen van de proefsectie werden op regelmatige tijden aan de monsters de polarisatieweerstand en de corrosiepotentiaal gemeten. Het monster krijgt bij de weerstandsmeting een overspanning van slechts 5 mV. Op deze wijze is het mogelijk het effect van bepaalde maatregelen op de vorming van deklagen zeer goed te volgen. Tijdens de proef werden ook zeer regelmatig monsters van het zeewater genomen ter bepaling van het koper- en het ijzergehalte. Voor en na elke proef en bij langdurige experimenten ook enkele malen tijdens de proef, wordt een volledige analyse van het water gemaakt ter controle op de samenstelling. Het zeewater werd bereid volgens ASTM D 1141.52 (tabel 2). De temperatuur van het circulerende zeewater wordt op 27 a 28° C

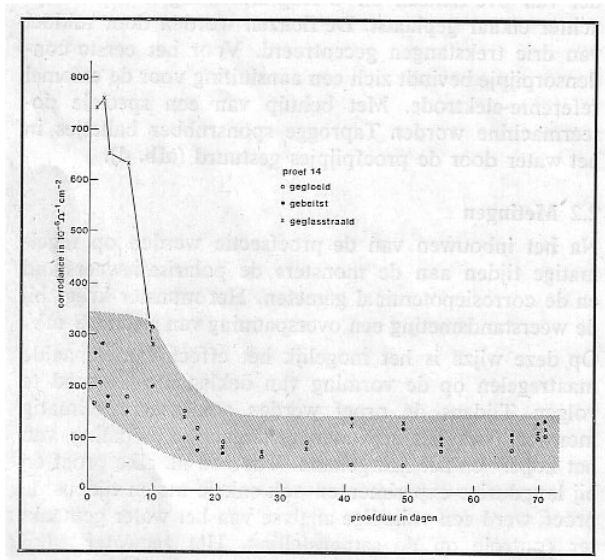
TABEL 2. Samenstelling van het gebruikte kunstmatige zeewater volgens ASTM D 1141.52

	Mg/l
Na	11 026
Cl	19 854
Mg	1 336
Ca	419
K	397
SO ₄	2765
Br	68
HCO ₃	146

3 RESULTATEN VAN HET ONDERZOEK

3.1 Laagvorming in schoon zeewater

Een langdurige ononderbroken proef werd uitgevoerd met aluminiummessing in zeewater zonder enige dosering. Vergeleken met natuurlijk zeewater in een bedrijfscondensator moet dit synthetisch zeewater als zeer schoon worden beschouwd. In de proefsectie waren 4 monsters ingebouwd, nl.: een gebeitste pijp, een geglasstraalde pijp en twee onbehandelde pijpjes. Op deze onbehandelde pijp is een zwarte oxydehuid aanwezig, die is gevormd tijdens de gloeibehandelingen bij de pijpproductie.



Afb. 5 De waarden van de corrodance van monsters in schoon zeewater. Er wordt geen passieve deklaag gevormd

In afb. 5 is het verloop van dit experiment aangegeven. De glasstraalde pijpstukken zijn bij het begin van de proef duidelijk actiever, waardoor de corrodance hoger is. Na 72 dagen ligt de corrodance ($1/R_p$) waarde van alle monsters nog tussen 100 en $140 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\Omega$. De rustpotentiaal heeft de waarde van -310 mV ten opzichte van SCE. Het kopergehalte in het zeewater steeg gelijkmatig van 15 tot $45 \mu\text{g/L}$. Ook bij de volgende experimenten 16, 17 en 18 bleef de corrodance waarde van de proefpijpjes hoog in het schone zeewater in de periode dat nog geen ferrosulfaat werd gedoseerd.

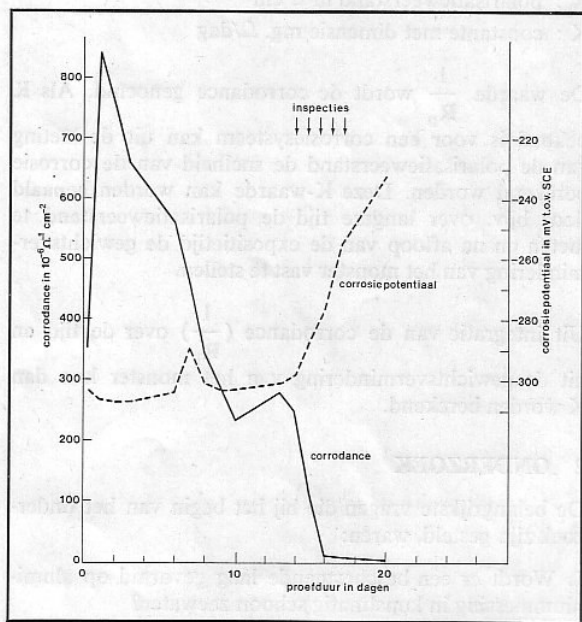
De monsters van deze proef 14 hadden na 72 dagen een geetst uiterlijk. Op de gegloide, onbehandelde pijpstukken was de gloeihuid voor het grootste gedeelte van het oppervlak verdwenen.

Uit deze experimenten moet worden geconcludeerd dat in schoon, steriel zeewater geen deklaag wordt gevormd op aluminium.

3.2 Regelmatige inspecties

Reeds bij de inleidende experimenten was opgemerkt dat de waarden van de corrodance na een inspectie van het oppervlak van de binnenpijp sterk was gedaald, hetgeen wees op een zekere laagvorming. In een apart experiment (no. 13) werd daarom na een periode van ononderbroken bedrijf (ca. 10 dagen) geregelde „inspecties” uitgevoerd.

Op vijf achtereenvolgende dagen werden overdag gedurende vijf uur de pijpstukken niet met zeewater doorstroomd. Het zeewater werd afgetapt, waarna op de vertikaal geplaatste monsters een dunne zeewaterfilm achterbleef.



Afb. 6 Het effect van regelmatige inspecties op de waarden van de corrodance en de corrosiepotentiaal. Proef no. 13, monster no. 1

Zoals in afb. 6 weergegeven daalt de corrodance daardoor tot lage waarde. De corrosiepotentiaal stijgt gelijktijdig, waaruit kan worden geconcludeerd dat de laag gelijkmatig is opgebouwd en er geen lokale corrosie plaatsvindt.

De pijpstukken bleken bedekt te zijn met een wit-grijze deklaag. Wordt op een dergelijke laag een rode laag gevormd door middel van de ferrosulfaatdosering, dan blijkt deze deklaag gemakkelijk los te scheuren. De breuk loopt door de onderliggende witte laag. Deze ervaring is in overeenstemming met die van Castle [4], die dergelijke effecten ook vond bij onderzoek van pijpstukken uit de condensor van de Fawley centrale.

Ondanks de lage corrodance van de witte lagen moet de kwaliteit echter onvoldoende worden beschouwd, daar de lagen gemakkelijk scheuren. Dit kan aanleiding geven tot lokale corrosie in de pijpen.

3.3 Vorming van deklagen door middel van ferrosulfaatdosering

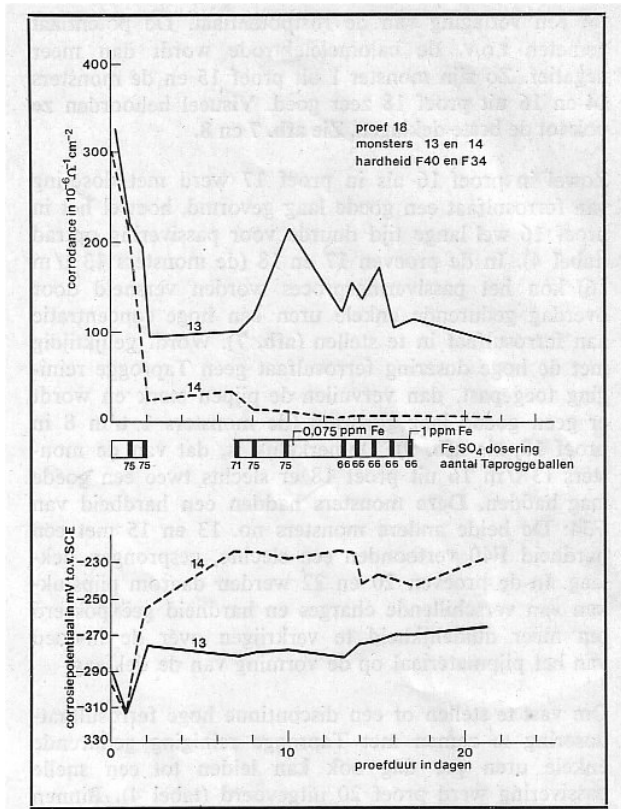
Daar in schoon steriel zeewater geen passieve deklaag werd verkregen werd in verschillende experimenten overgegaan tot dosering van ferrosulfaat. Hierbij werden diverse concentraties en doseertijden gekozen. De gekozen concentraties waren 0,075, 0,15 en 1 ppm Fe.

Hot doseerpunt lag 1,8 meter voor de pijpstukjes. De watersnelheid bij alle proeven bedroeg 1,2 m/ s.

In tabel 4 zijn de omstandigheden samengevat van de experimenten waarin het effect van dosering van ferrosulfaat wordt onderzocht. In de zesde kolom zijn de omstandigheden van de dosering vermeld. Wanneer twee concentraties worden aangegeven, dan betekent dit dat de eerste waarde wordt ingesteld gedurende de nacht en de tweede waarde overdag gedurende 4 a 6 uur.

De Taprogge ballenreiniging werd, indien aangegeven in de tabel, slechts overdag gebruikt gedurende een tijdsperiode van 4 a 6 uur. Wanneer overdag een hoge concentratie aan ferrosulfaat wordt ingesteld, dan viel de Taprogge reiniging samen met deze hoge sulfaatdosering. Ingeval van reiniging wordt elke 3 minuten een middelmatig zachte sponsrubber bal door de pijpjes gestuurd. De diameter van de gebruikte pijp en ballen waren respectievelijk 18 en 19 mm. De achtereenvolgende omstandigheden van dosering zijn in tabel 4 gescheiden met horizontale streepjes.

De in de tabel vermelde waardering van de hechting is gebaseerd op visuele beoordeling. Wanneer stukjes deklaag waren losgeraakt, dan wordt een min gegeven. Bij een homogene, goed uitzienende laag wordt een plus als waardering gegeven. Naast deze subjectieve beoordeling voor de hechting, is de gemeten waarde van de rustpotentiaal ook een goede maat voor de homogeniteit van de deklaag. Geringe beschadigingen van de laag leiden niet direct tot een verhoging van de corrodance (die wordt gemeten als gemiddelde van het gehele pijppoppervlak), wel echter



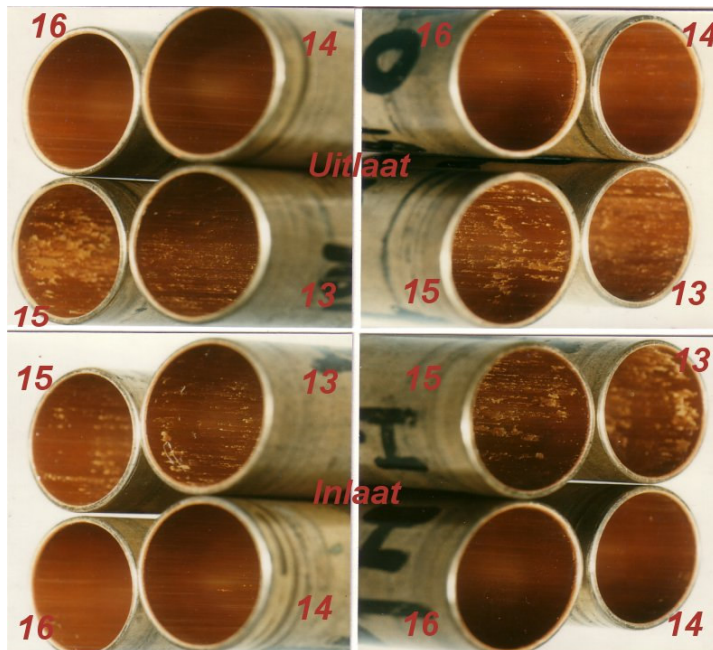
Afb. 7 Het verloop van de corrodance en corrosiepotentiaal van aluminiummessing pijpstukjes bij dosering van $FeSO_4$ en toepassing van reiniging met Taproge ballen

TABEL 4 Overzicht van de proeven met dosering van ferrosulfaat

Proefnummer	Monsternummer	Materiaalcode	Hardheid	Voorbehandeling ^{*)}	Koelwaterbehandeling tijd in dagen / $FeSO_4$ concentratie / t = Taproge	Corrodance in $10^{-6} g/cm^2$	Corrosiepotentiaal in mV tov SCE	Kleur	Laaghechting
13	8	4	34	geb.	4/0,13 - 10/0,13/t	2	-275	rood	+
	9	5	40	geb.	10/0,13/t	300	-300	geel-rood	-
15	3	5	34	geb.	17/0,13/t - 1 1/0/t - 3/0,13/t - 3/0,075	20	-210	rood	+
	1	8	34	gestr.	21/0 - 3/0,15 - 5/0,075 - 12/0,075/t -	3	-275	oranje en	+
16	2	8	34	gestr.	4/0,15/t - 3/0,075 - 4/0,15 - 11/0,075 -	1	-243	locaal	+
	4	8	34	gestr.	6/0,075/t	5	-265	rood	+
17	1 t/m 5	8	34	gestr.	57/0 - 18/0,075 + 1,0/t - 25/0,075	<5	-270 tot -245	oranje	+
18	2, 6	5, 9	40	geb.	26/0 - 27/0,075 + 1,0 - 17/0 -	25, 42	-270, -268	rood, ranje	-
	4, 8	8, 10	34	geb.	15/0,075 + 1,0	10, 6	-255, -262	wit	-
	13, 15	5, 9	40	geb.	16/0,075 + 1,0/t	95, 97	-265, -265	rood	-
	14, 16	8, 10	34	geb.	16/0,075 + 1,0/t	5, 10	-225, -220		+
20	1, 6	5		geb.		12, 45	-266, -264		-
	2, 5	9	40	geb.		10, 52	-267, -266	rood	-
	4	2		geb.		35	-251		-
	3	1		geb.	4/0 + 1,0/t - 3/0 - 5/0 + 1,0/t - 3/0	45	-251		-
	7	8	34	geb.		47	-264	rood	-
	8	10		geb.		25	-245		-
22	1, 6	5		geb.		50, 12	-214, -214		+
	2,5	9	40	geb.		40, 20	-215, -213	rood	+
	4	2		geb.	3/0,075 + 1,0/t - 3/0 - 4/0,075 + ,0/t	16	-218		+
	3	1		geb.	3/0 - 4/0,075 + 1,0/t	33	-214		+
	7	8	34	geb.		18	-214	rood	+
	8	10		geb.		20	-214		+

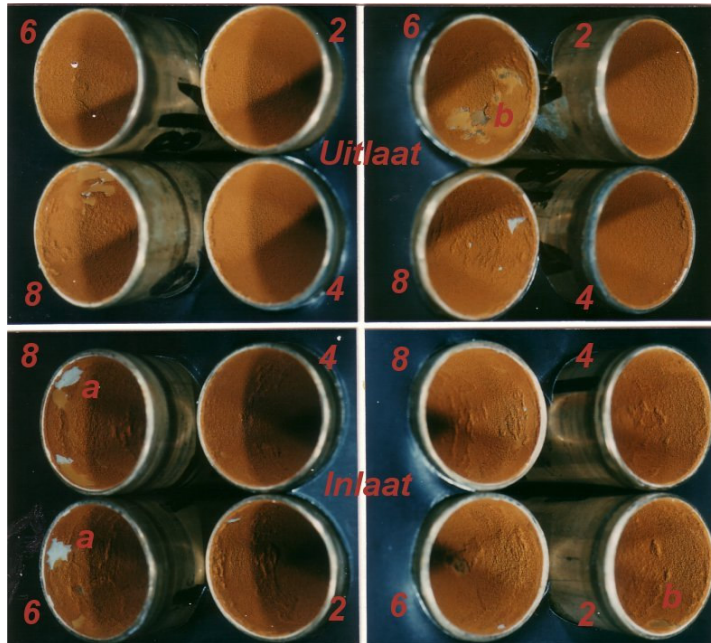
^{*)} geb.: gebeitst in geinhibiteerd zoutzuur gestr.: gestraald met glasparels

tot een verlaging van de rustpotentiaal. De potentiaal gemeten t.o.v. de calomelelektrode wordt dan meer negatief. Zo zijn monster 1 uit proef 15 en de monsters 14 en 16 uit proef 18 zeer goed. Visueel behoorden ze ook tot de beste deklagen. Zie **afb. 7 en 8**.



Afb. 8 De pijpstukjes van proef no. 18. De inlaat- en uitlaat-zijden van de pijpstukjes zijn steeds van twee zijden gefotografeerd. De deklagen op de monsters 13 en 15 zijn gesprongen, die op de monsters 14 en 16 zijn glad en goed hechtend

Zowel in proef 16 als in proef 17 wordt met dosering van ferrosulfaat een goede laag gevormd, hoewel het in proef 16 wel lange tijd duurde voor passivering optrad (tabel 4). In de proeven 17 en 18 (de monsters 13 t/m 16) kon het passiveringsproces worden versneld door overdag gedurende enkele uren een hoge concentratie aan ferrosulfaat in te stellen (**afb. 7**). Wordt gelijktijdig met de hoge dosering ferrosulfaat geen Taprogge reiniging toegepast, dan vervuilen de pijpen sterk en wordt er geen goede laag gevormd (de monsters 1 t/m 8 in proef 18, zie **afb. 9**). Opmerkelijk is, dat van de monsters 13 t/m 16 uit proef 18 er slechts twee een goede laag hadden. Deze monsters hadden een hardheid van F34. De beide andere monsters no. 13 en 15 met een hardheid F40 vertoonden een slechte, gesprongen deklaag. In de proeven 20 en 22 werden daarom pijpstukken van verschillende charges en hardheid geexposeerd om meer duidelijkheid te verkrijgen over de invloed van het pijpmateriaal op de vorming van de deklaag.



Afb. 9 De pijpstukjes no. 2, 4, 6 en 8 van proef 18 na dosering van ferrosulfaat in hoge concentratie (1 ppm Fe) zonder reiniging met Taprogge ballen. Onder de afzet:ing is lokaal een witte corrosielaag (a) ontstaan. Op sommige plaatsen is erosie-corrosie opgetreden (b)

Om vast te stellen of een discontinue hoge ferrosulfaatdosering te zamen met Taprogge reiniging gedurende enkele uren per dag ook kan leiden tot een snelle passivering werd proef 20 uitgevoerd (tabel 4). Binnen de totale proeftijd van 15 dagen waren de monsters niet gepassiveerd. Na drie dagen lagen de waarden van de corrodance al wel tussen $15 \cdot 10^{-6}$ en $50 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\Omega$. Gedurende de overige proeftijd was het niet mogelijk ze verder te verlagen. De corrosiepotentialen waren laag, hetgeen wees op een inhomogene laag. Bij inspectie na de proef bleek dat de lagen slecht van kwaliteit waren. Op vele plaatsen was de laag losgesprongen. Het uiterlijk van de monsters was gelijk aan dat van de monsters 13 en 15 uit proef 18 (afb. 8). Dit was het geval voor alle pijpkwaliteiten, zowel die met hardheid F34 als die met hardheid F40.

Uit de beschreven resultaten van de experimenten 18 en 20 bleek, dat een goede en snelle passivering gemakkelijk lijkt te kunnen worden bereikt door middel van een continu lage ferrosulfaatdosering met enkele uren per dag een hoge dosering en gelijktijdige Taprogge reiniging. Ter bevestiging van deze veronderstelling werd proef 22 uitgevoerd.

In proef 22 werden vijf materialen met hardheid F40 en drie met hardheid F34 geexposeerd. Deze acht pijpstukken waren afkomstig van vijf verschillende charges.

Twee charges (materiaalcode 5 en 9) waren dus in tweevoud ingezet. Naast de hardheid was er ook een gering verschil in chemische samenstelling. In tabel 3 zijn de samenstellingen gegeven. De omstandigheden van deze proef werden gelijk gekozen aan die van proef 18 bij de monsters 13 t/m 16. De corrodance daalde niet tot zeer lage waarde; daarentegen stegen de corrosiepotentialen wel tot hoge waarden, hetgeen duidde op een goede homogene deklaag. Bij inspectie van de pijpstukken blijken nu alle monsters een egale, rood-bruine laag te bezitten, ongeacht de hardheid of samenstelling van het pijpmateriaal. De nog wat hoge corrodance wijst op een minder dichte, doch wel homogene deklaag.

TABEL 3 Samenstelling van de gebruikte aluminiummessing pijpen

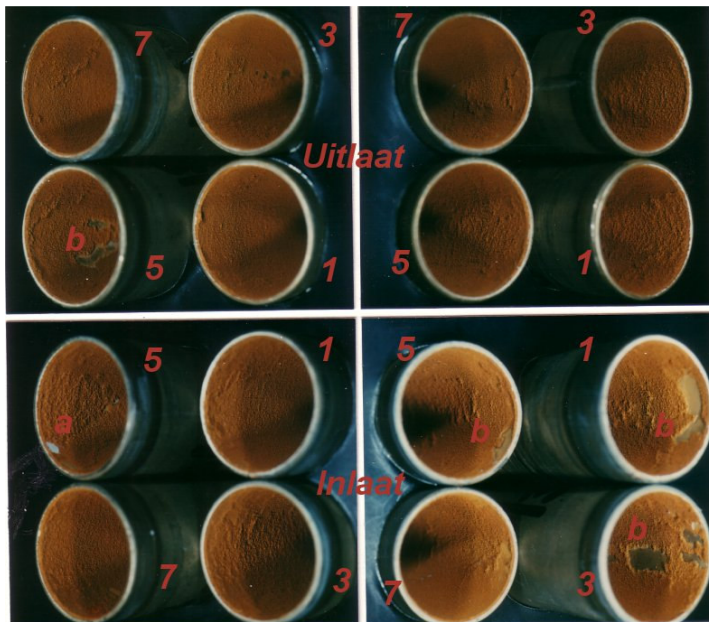
Code nr.	Hardheid	Cu	Zn	Al	Ni	Samenstelling in Fe	gew. % Mn	Sn	As	Si
1	F34	76,8	rest	2,20	<0,01	0,007	<0,005	<0,05	0,026	<0,03
2	F40	76,9	rest	2,12	<0,01	0,006	<0,005	<0,05	0,027	<0,03
4	F34	77,1	rest	2,16	0,02	0,010	< 0,005	<0,05	0,023	<0,03
5	F40	77,0	rest	2,15	<0,01	0,008	<0,005	<0,05	0,025	< 0,03
8	F34	76,9	rest	2,0	0,016	0,014	0,002	<0,09	0,024	0,02
9	F40	76,9	rest	2,0	<0,005	0,012	0,001	<0,01	0,022	0,01
10	F34	77,0	rest	2,0	<0,005	0,015	0,001	<0,01	0,026	0,02

Uit het onderzoek blijkt, dat bij hoge concentratie aan ferrosulfaat een reinigingssysteem (Taprogge ballen) noodzakelijk is. Een discontinue hoge concentratie blijkt in onze experimenten geen goede passivering te veroorzaken. Daarentegen kan met een continue dosering van ferrosulfaat in lage concentratie en met enkele uren per dag een verhoging van de concentratie aan ferrosulfaat binnen korte tijd een goede laag worden opgebouwd, mits ook gelijktijdig reiniging met Taprogge ballen wordt toegepast.

3.4 Invloed reiniging door middel van sponsrubber Taprogge ballen

Zoals in paragraaf 3.3 werd behandeld is bij een dosering van ferrosulfaat een reinigingssysteem noodzakelijk ter voorkoming van vervuiling. De monsters 1 t/m 8 uit proef 18 vertoonden een dikke afzettinglaag die gemakkelijk lossprong (afb. 9). Onder deze rode lagen werd meestal een witte zinkrijke laag gevonden. Soms sprong de gehele laag los, waarbij het blote messingoppervlak te zien was. Het losspringen van deze lagen kan gemakkelijk aanleiding geven tot erosie-corrosie.

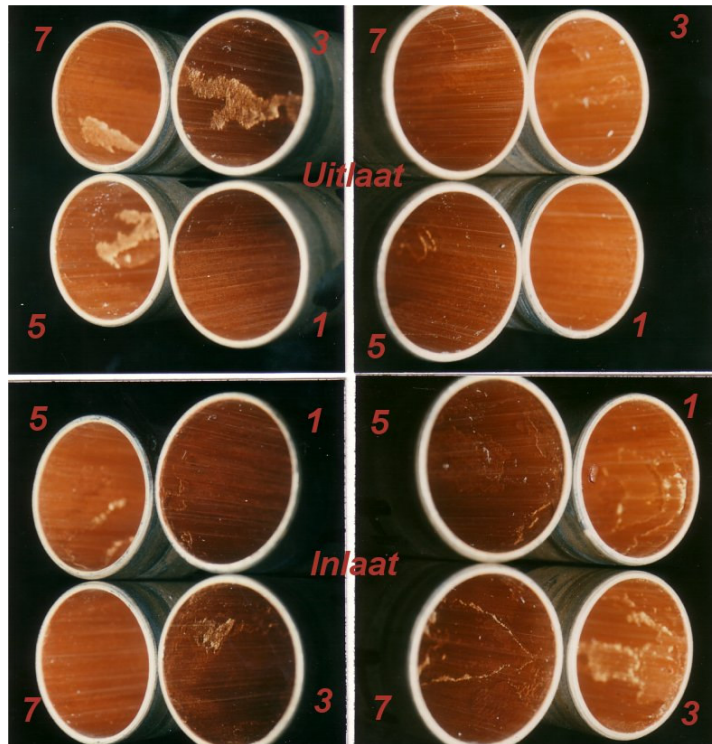
In een tweede fase van proef 18 werd getracht door middel van reiniging met Taprogge sponsrubber ballen en gelijktijdige dosering van ferrosulfaat de deklagen op de monsters 1, 3, 5 en 7 uit **afb. 10** in kwaliteit te verbeteren. Gedurende 16 dagen werd een continue dosering aan ferrosulfaat van 0,075 ppm Fe toegepast met overdag gedurende 4 uur een dosering van 1 ppm en gelijktijdig reiniging met Taprogge ballen.



Afb. 10 De pijpstukjes 1, 3, 5 en 7 van proef 18 na dosering van ferrosulfaat in hoge concentratie (1 ppm Fe) zonder reiniging met Taprogge ballen. Erosie-corrosie (b) en de witte corrosiekorsten (a) zijn ook hier duidelijk te zien

Elke drie minuten werd een sponsrubber bal door de pijpstukjes gestuurd. De corrodance waarden lagen op het einde van deze periode in het gebied $10 \cdot 10^{-6}$ tot $30 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\Omega$, terwijl de corrosie-potentiaal nog -265 mV bedroeg. De

rode laag was niet homogeen. Lokaal was de messingkleur op de oude corrosieplaatsen nog te zien. Vergelijk hiertoe de **afb. 10 en 11**.



Afb. 11 Monsters uit afbeelding 10, nadat deze nog 16 dagen werden geexposeerd met ferrosulfaatdosering en gelijktijdige reiniging met Taprogge ballen. De erosie-corrosie-plaatsen zijn niet met een goede laag bedekt. Vergelijk afbeelding 10

Ter voorkoming van vervuiling is bij dosering van ferrosulfaat in hoge concentratie een reinigingssysteem noodzakelijk. Op de eenmaal vervuilde pijpen is het niet mogelijk met eenvoudige sponsrubber Taprogge ballen de laag alsnog te verbeteren. Voor de vorming van een goede homogene deklaag moet van een schoon homogeen oppervlak worden uitgegaan.

3.5 Samenstelling pijpmateriaal

Verschillende aluminiummessing kwaliteiten werden beproefd. In tabel 3 zijn de samenstellingen en de hardheden weergegeven. Er zijn in samenstelling geen grote verschillen aan te wijzen.

Aanvankelijk, tot en met proef 18, leek het erop dat de kwaliteit messing met hardheid F34 eerder een passieve deklaag vormde dan bij de kwaliteit met hogere hardheid het geval was. Daarentegen kon in proef 22 geen verschil in kwaliteit van de deklaag worden geconstateerd op de pijpen van verschillende samenstelling en hardheid.

Het feit dat in proef 18 van de vier achter elkaar geplaatste monsters, twee pijpjes een goede en twee een slechte laag bezaten, wijst er echter op dat er wel een invloed van pijpmateriaal, hardheid of oppervlakte gesteldheid moet zijn, doch dat deze slechts bij, voor wat betreft de passivering, kritische koelwateromstandigheden tot uiting komen.

TABEL 5 Overzicht van de proeven ter bestudering van de invloed van de toestand van het oppervlakte op de vorming van de deklaag

Proefnummer	Monsternummer	Materiaalcode	Hardheid	Oppervlakte*)	Behandeling van het koelwater**)	Corrodance 10^6 cm ² /Ω	Corrosie potentiaal In mV tov	Uiterlijk
	1, 4	4	31	gegl.	71/0	105, 120	-310	gele messing kleur met rest gloeihuid
	2	4	34	geb.		145	-310	gele messing kleur
	3	4	34	gestr.		1?_5	-10	gele messing kleur
1	4	4	34	gegl.	13/0 - 5/0/st 2/0 -	1	-258	zwart, rand geerodeerd
	1	4	34	geb.	4/0,13	1	-246	oranje
15	2	8	34	gegl.	17/0,13/t - 11/0/t -	100	-250	rood, gespronge,
	1	8	34	geb.	3/0,13/t - 3/0,075	20	-210	rood

*) Gegl.: gegloeide pijppoppervlakken, zoals van de leverancier oncvangen

Geb.: gebeitst in geïnhibiteerd zoutzuur
Gestr.: gestraald met glasparels

***) at.: periodes van stilstand van 4 uur

3.6 Oppervlaktebehandeling

De vorming van de deklaag werd onderzocht op pijpstukken met daarop een gloeihuid en op gebeitste en op geglasstraalde pijpmoesters. Zoals uit paragraaf 3.1 bleek wordt een gloeihuid in steriel schoon zeewater geleidelijk aan opgelost. Het hangt van de dikte, de aard van de gloeihuid en van de samenstelling van het natuurlijk zeewater af hoe snel de gloeihuid oplost. In tabel 5 zijn de experimenten vermeld, waarbij de invloed van de oppervlaktebehandeling op de vorming van de deklaag werd bestudeerd. In de proeven 13 en 15 werd op de gebeitste monsters een goede deklaag gevormd.

Op de gegloeide monsters was de gloeihuid nog niet geheel opgelost. Aan de rand van het pijpstuk no. 4 uit proef 13 was erosie-corrosie opgetreden en de laag op monster no. 2 uit proef 15 was sterk gesprongen. Uit proef 74 is gebleken dat zelfs na 71 dagen de gloeihuid op de condensorpijpen niet geheel verdwenen is. Om een goede hechtende deklaag te verkrijgen is het nodig van een schoon gloeihuidvrij oppervlak uit te gaan. Wanneer in onbehandelde, gegloeide pijpen direct ferrosulfaat wordt gedoseerd, wordt het oplossen van de gloeihuid in zeewater vertraagd, waarmee de uiteindelijke vorming van een goede deklaag wordt bemoeilijkt. Zoals in bedrijfscondensoren veel wordt toegepast, kunnen de pijpen worden schoongemaakt met behulp van spons rubberballen waarop een carborundum laagje is aangebracht [8]. Dit carborundum slijpt de pijppoppervlakken schoon. Deze voorbehandeling van de pijpstukken zal in ons verdere onderzoek nog worden betrokken.

4 DISCUSSIE EN CONCLUSIES

Er blijkt een groot aantal factoren te zijn dat de vorming van een goede deklaag op aluminiummessing in kunstmatig zeewater beïnvloedt. Kennis van deze factoren kan belangrijk zijn bij de mogelijke verbetering van de bedrijfsvoering van condensoren.

Gebleken is dat in kunstmatig schoon zeewater geen passiverende deklaag op aluminiummessing ontstaat. Natuurlijk zeewater kan o.a. door vervuiling sterk verschillen van het bij ons onderzoek gebruikte zeewater, zodat onder bedrijfsomstandigheden op de pijpen wel een zekere deklaag ontstaat. De bedrijfservaring in Nederland heeft wel geleerd dat zonder bepaalde maatregelen de aluminiummessing pijpen gemakkelijk worden aangetast.

Een direct gevolg van schade in een condensor is dat de condensor dan regelmatig wordt geïnspecteerd teneinde de aard en ernst van de corrosie te kunnen volgen. Nu is uit de experimenten op het laboratorium wel gebleken dat verschillende kortdurende op achtereenvolgende dagen vallende inspectieperiodes al een belangrijke oorzaak zijn van de vorming van een deklaag en directe vermindering van de algemene aantasting geven. Vastgesteld werd echter dat dergelijke lagen gemakkelijk scheuren. Het wordt niet onmogelijk geacht dat bij langdurige inspecties van een bedrijfscondensor de vorming van dergelijke witte lagen ook plaatsvindt. Scheuring van deze lagen brengt gevaar voor lokale putcorrosie en erosiecorrosie met zich mee.

Het is mogelijk gebleken in schoon kunstmatig zeewater met behulp van dosering van ferrosulfaat een passieve deklaag te vormen. Een continue dosering in lage concentratie (< 0,15 ppm) is niet voldoende om binnen redelijke tijd de vereiste laagvorming te verkrijgen. Een dosering van ferrosulfaat in een concentratie van 1 ppm Fe gedurende enkele uren per dag en gelijktijdige Taprogge reiniging geeft bij een continue dosering van ferrosulfaat in lage concentratie zeer goede resultaten. Een discontinue dosering in hoge concentratie blijkt niet het vereiste resultaat te geven.

Wanneer ferrosulfaat in hoge concentratie van 1 ppm Fe wordt gedoseerd dan is het noodzakelijk reiniging met Taprogge ballen toe te passen teneinde vervuiling van de pijpen te voorkomen. Zonder reiniging vervuilen de pijpen sterk en treedt onder deze laag corrosie op. De vervuilingslaag is met de eenvoudige reiniging met sponsrubber ballen wel te verwijderen, maar de deklaag kan niet meer worden verbeterd.

De resultaten van enkele proeven wijzen erop, dat variatie in samenstelling van het aluminiummessing slechts een geringe invloed heeft op de kwaliteit van de gevormde deklaag. Slechts in één proef waren twee van de vier verschillende charges aluminiummessing bedekt met een slechte laag. Het vermoeden bestaat, dat de materiaalsamenstelling slechts van invloed is onder wateromstandigheden die kritisch zijn voor wat betreft de passivering.

Om een goede deklaag te vormen is het gewenst uit te gaan van een schoon pijppoppervlak. Er werden geen verschillen gevonden tussen gebeitste en geglasstraalde pijpstukken voor wat betreft de uiteindelijk gevormde kwaliteit van de deklaag. Monsters, waarop de gloeihuid nog aanwezig is (zogenoemde gezwarte pijpen), kunnen niet met een goede, hechtende deklaag worden bedekt. Alhoewel in ons onderzoek niet onderzocht, volgt uit de bedrijfservaringen dat slijpen met carborundum sponsrubber ballen een goede methode is om de pijppoppervlakken schoon te maken [8].

LITERATUUR

1. Th. W. Bostwick, Corrosion 17, aug. 1961, 13-19
2. P. H. Effertz, W. Fichte, P. Forchhammer, Der Maschinenschaden, 46 (1973), Heft 6, 189-200
3. P. H. Effertz, W. Fichte, Der Maschinenschaden, 49 (1976), Heft 4, 163-172
4. E. Castle, D. C. Epler, D. P. Peplow Corrosion Science 16, (1976), 145-157
5. van Muylder, CEBEDEAU, dec. 1976, no. 397, Corrosion par piqûres de tubes de cuivre pour distribution d'eau urbaine
6. G. Bianchi, P. Longhi, Corrosion Science 13, (1973), 853-864
7. E. B. Shone, Br. Corros. J. 1, 33 (1974)
8. B. K. Lo, Procestechniek 31, 4 (1976) 215
9. Ferraro I. R., Walker W. R. Inorg. Chem (4) 1382 (1965)
10. Tartre P, Spectrochim. Acts 13, 107 (1958)
11. Handbook of Chemistry