

Roestvast stalen condensorpijpen (slot)

# Spleetcorrosieexpositieproeven in zeewater

**L.M. Butter en W.M.M. Huijbregts.**

De heren ing. L.M. Butter en ir. W.M.M. Huijbregts zijn werkzaam bij de NV KEMA te Arnhem.



**Wanneer zich afzettingen in roestvast stalen condensorpijpen vormen, dan treedt op het metaaloppervlak plaatselijk een sterke verzuring van het zeewater op. Als gevolg van deze verzuring kan het staal door spleetcorrosie worden aangetast.**

**Spleetcorrosieproeven aan een reeks roestvaste stalen zijn uitgevoerd in synthetisch zeewater en in ijzer(3)-chloride. Om de pijpmonsters is een PVC klem met daarin gefreesde groeven aangebracht, ter verkrijging van spleten aan het metaaloppervlak.**

**Op grond van deze experimenten kunnen vier materialen worden beschouwd als alternatief voor titaan pijpmateriaal voor toepassing in zeewatergekoelde condensors:**

**Al-6X, Al 29-4C, 254 SMO en MONIT.**

**De expositieproeven op het laboratorium in synthetisch zeewater hebben anderhalf jaar geduurd. Gelijksortige proeven zijn gestart in natuurlijk zeewater op zes locaties langs de Nederlandse kust.**

In het algemeen kiest men koperlegeringen als pijpmateriaal voor condensors in elektriciteitscentrales. De goede eigenschappen van het materiaal - warmte geleiding, corrosiebestendigheid, verwerkbaarheid, lage prijs - zijn de redenen voor deze toepassing op grote schaal. Toch worden nog al eens corrosieproblemen ondervonden, vooral bij zeewater gekoelde centrales. Naar aanleiding daarvan is door KEMA een uitgebreid onderzoekprogramma opgezet - het CONAZE project [1].

Bij zeewatergekoelde centrales of bij centrales zonder condensaatreiniging geeft men de voorkeur aan een corrosiebestendiger materiaal, zoals bijvoorbeeld titaan. Het is te verwachten dat de titaancondensor de centrale ruimschoots zal overleven, omdat het eigenlijk een te goed pijpmateriaal is voor deze toepassing. Wel moet men rekening houden met een aantal punten bij algemene toepassingen van titaan:

- titaan is gevoelig voor vermoeiing, zodat de steunplaten in de condensor niet te ver van elkaar mogen worden geplaatst;
- bij aanwezigheid van veel zand in het zeewater treedt erosie op;
- de biologische aangroei op titaan is groter dan op kopermaterialen.

Hooggelegeerd roestvast staal wordt niet op grote schaal in zeewatergekoelde condensors toegepast, maar het lijkt een goed alternatief voor eerder genoemde materialen. Gelet moet worden op verstoppingen, omdat de kans op spleetcorrosie dan groot is. In de condensor zal de verstopte pijp daarna de gecondenseerde stoomtemperatuur van circa 40°C aannemen. De tegen zeewatercorrosie bestendige roestvaste stalen bezitten een hoog chroom- en molybdeengehalte en kunnen zowel austenitisch als ferritisch zijn. Het onderzoek richt zich op deze materialen. Ze worden geexposeerd in zeewater gedurende anderhalf jaar onder gesimuleerde condities van permanente verstopping.

## Spleetcorrosie

Spleetcorrosie komt voor in spleten, die kunnen ontstaan op het roestvaste staal onder diverse omstandigheden. Hierbij kan worden gedacht aan afzettingen van vuil, zand, oxidatieproducten en bij pakkingen en losgelaten coatings.

Verstopingen in condensorpijpen treden op door zeenaalden, zeepokken, paling, krabben en sponsrubber ballen, die voor de reiniging worden toegepast (Taprogge systeem).

In de spleet zal het zuurstofgehalte sterk ver minderen. De kathodische en anodische deelreacties van het corrosieproces worden daardoor van plaats gescheiden [2]. De volgende reacties vinden plaats:

- anodische reactie in de spleet:  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}$

- kathodische reactie buiten de spleet aan het staaloppervlak:  
 $4\text{e} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{OH}^-$

Bij te sterke verzuring van het milieu in de spleet zal de passieve laag niet stabiel zijn en sterke corrosie gaat optreden. De spleetcorrosie kan echter ook worden geïnitieerd door putcorrosie als gevolg waarvan er een sterke verzuring van het milieu in de put optreedt. In de putten ontstaan daarbij  $\text{FeCl}_2$  en/of  $\text{FeCl}_3$  oplossingen. Putcorrosie treedt vooral op aan inhomogeniteiten in het staaloppervlak, zoals niet metallische insluitels.

## Beproevingsmethoden

Diverse beproevingsmethoden staan ter beschikking om een rangschikking te maken in corrosiebestendigheid van roestvaste stalen. Met snelle elektrochemische technieken kan onder andere de kritische pH-waarde worden bepaald, waarbij het roestvaste staal niet meer passivert [2].

Een dergelijke elektrochemische methode past men ook toe voor de bepaling van de pittingpotentiaal, waaruit men een eerste indruk verkrijgt omtrent de weerstand van het materiaal tegen putcorrosie. Echter meer overtuigingskracht, vanwege de eenvoud van de proeven, hebben expositieproeven in ijzer(III)-chloride [3], in synthetisch zeewater [4] en in natuurlijk zeewater.

Voor het beproeven van pijpmateriaal is de gebruikelijke proefstukvorm voor plaatmateriaal aangepast [5]. Zie voor het KEMA proefstukfiguur 1. Deze pijpproefstukhouders passen we toe bij de expositie in ijzerchloride oplossingen, in synthetisch en in natuurlijk zeewater. De proeven in de eerste twee genoemde milieus zijn beëindigd, waarvan de resultaten in de volgende hoofdstukken worden gegeven. De proeven in natuurlijk zeewater zijn in januari 1983 gestart met expositie op zes plaatsen langs de Nederlandse kust, namelijk Groningen, Texel, IJmuiden, Rotterdam, Borssele en Terneuzen. De resultaten daarvan worden dit jaar nog verwacht.

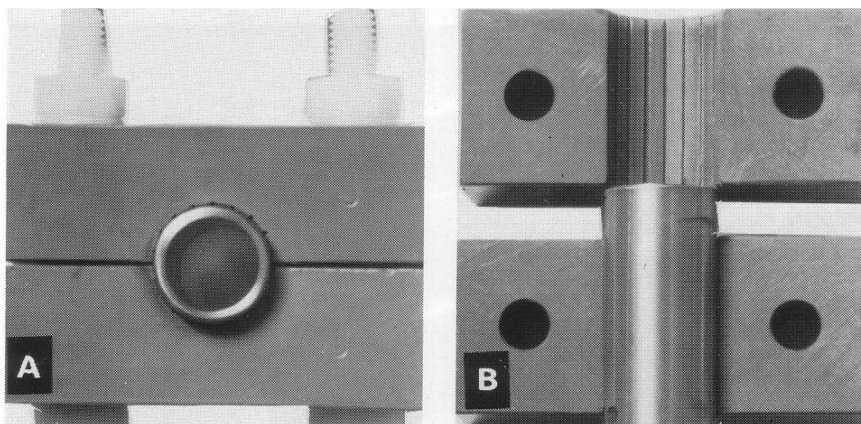


Fig 1. Testklem. A = vooraanzicht. B = bovenaanzicht opengeklapt.

## Onderzoek

Uitgegaan wordt van pijpmateriaal dat afkomstig is uit één charge, zoals deze door de fabrikant is geleverd voor industrieel gebruik. De lijst met materialen is vermeld in onderstaande tabel.

Een proefpijpstukje van 4 cm lengte wordt gezaagd. De snijkanten hebben we ontbraamd en gepolijst. De twee schroeven, waarmee de proefstukhouder rond het pijpstuk wordt geklemd, draaien we met een momentschroevendraaier vast tot een torsiëkracht van 0,28 Nm, een gebruikelijke instelling bij spleetcorrosieproeven [6]. Het proefstuk is nu gereed voor expositie in het gewenste milieu. Op het laboratorium gebeurt dit in een kunststof bak, waar de temperatuur 'au bain marie' wordt geregeld, figuur 2. Door het inblazen van lucht wordt het medium verzadigd aan zuurstof.

Bij de 72-uur test in 6%  $\text{FeCl}_3$  bij 40 °C lossen de corrosieproducten op, zodat pas na demontage van de klem het karakter van de corrosie kan worden vastgesteld.

Bij de expositie in zeewater ontstaan corrosieproducten vanuit de spleet, hetgeen aangeeft dat spleetcorrosie optreedt. Het bruine roest wordt dan zichtbaar op het pijppoppervlak aan de grens met de pvc-klem. Dit was het criterium, waarop de expositie van het proefstuk werd beëindigd. Een controle is mogelijk door de klem los te halen en te letten op aaneengesloten putvormige en spleetvormige aantasting op de pijp. Aan de snijvlakken treedt soms ook wat corrosie op. Dit wordt toegeschreven aan insluitels in het staal, welke echter wegcorroderend. Repassivering treedt dan ter plaatse van de snijvlakken op.

**Tabel:** Overzicht van de beproefde materialen.

handelsnaam	nominale samenstelling [%1					structuur	Werkstof nr.	AISI type
	C	Cr	Ni	Mo	Cu			
	< 0.08	18...20	8...12			aust	1.4301	304
	<0.03	16...18	10...12	2...3		aust	1.4401	316
	< 0.03	16...18	10...12	2...3		aust	1.4404	316L
VEW A 400		17	13	5		aust	1.4439	
URANUS 47		25	7	3		aust-ferr	1.4462	
URANUS B6		20	25	4,5	1,5	aust	1.4539	
2RK 65		20	25	4,5	1,5	aust	1.4539	
VEW A 962		20	25	4,5	1,5	aust	1.4539	
VEW A 963		17	16	6,2	1,6	aust		
SANICRO 28		27	31	3,5	1,0	aust	1.4563	
MONIT		25	4,5	4,5		ferr		
254 SMO		20	18	6,1	0,7	aust		
AI29-4C		29		4		ferr		
AI-6X		20	24	7		aust	1.4529	

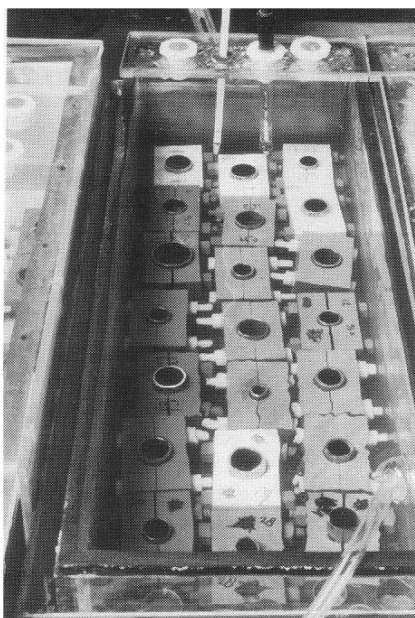


Fig. 2. Bak met proefstukken in synthetisch zeewater.

### Resultaten en discussie

- De resultaten van de ijzer (III)-chloride test bij 40 °C zijn weergegeven in figuur 3. De roestvaste stalen zijn gerangschikt met oplopende werksom [2]. Bij deze test trad weinig of geen corrosie op bij de materialen MONIT, 254 SMO, AI 29-4C en AI-6X. Van de vijf MONIT's waren twee charges wel sterk aangetast. De overige materialen zoals SANICRO 28, A 962, A 963, 2RK65 en Uranus B6 werden ook sterk aangetast.

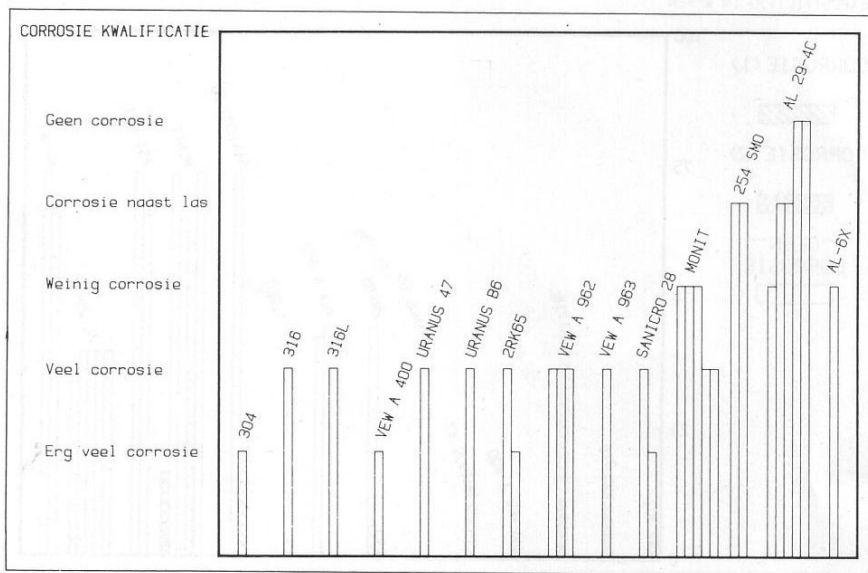


Fig. 3 Spleetcorrosietest in ijzer (III-chloride gedurende 72 uur bij 40 °C).

• Er zijn zeven roestvaste stalen beproefd in zeewater bij kamertemperatuur, namelijk AISI 304, AISI 316, 2RK65, SANICRO 28, MONIT, 254 SMO en AL-6X. Van sommige stalen 2RK65, SANICRO 28 en MONIT werden meerdere charges getest. Gebleken is dat bij expositie in synthetisch zeewater bij kamertemperatuur gedurende meer dan een half jaar op geen van de monsters enige aantasting was opgetreden.

• De resultaten van de laboratoriumexpositietest in synthetisch zeewater bij 40 °C zijn opgetekend in figuur 4. Onder 'corrosie (1)' wordt verstaan het aantal weken dat het eerste proefstuk werd geexposeerd voordat spleetcorrosie optrad. Viel een proefstuk uit dan werd een tweede proefstuk ingezet. Indien ook dit tweede (duplo) proefstuk corrodeerde, dan is dit aangegeven met 'corrosie (2)'. Een blanco staaf toont dat geen spleetcorrosie werd aangetroffen in de aangegeven looptijd. Na 76 weken wordt de expositie van de proefstukken beëindigd. In figuur 5 zijn enkele voorbeelden te zien van spleetcorrosie zoals die onder de klem is opgetreden.

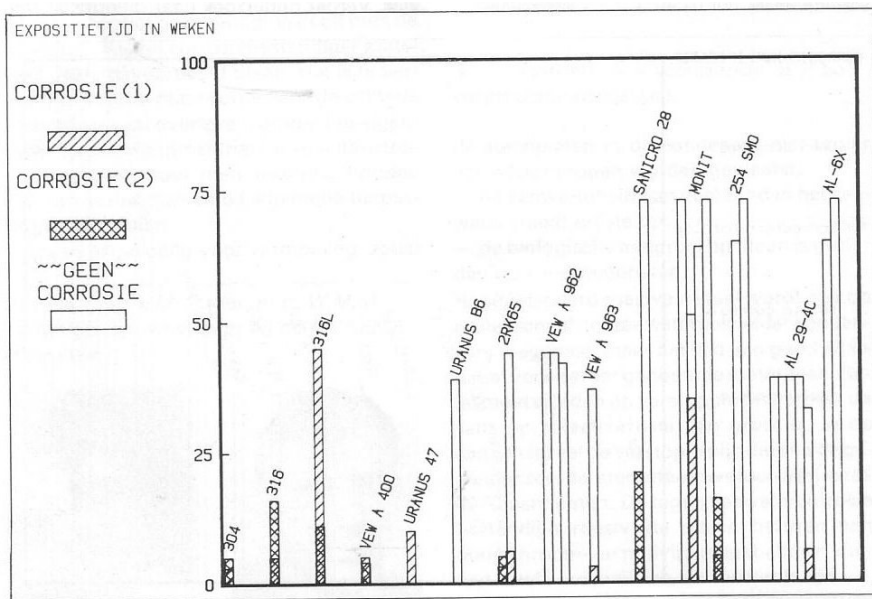


Fig. 4. Spleetcorrosietest in synthetisch zeewater bij 40 °C.  
 Corrosie (1): het eerste proefstuk corrodeert. Corrosie (2): het tweede proefstuk corrodeert ook.

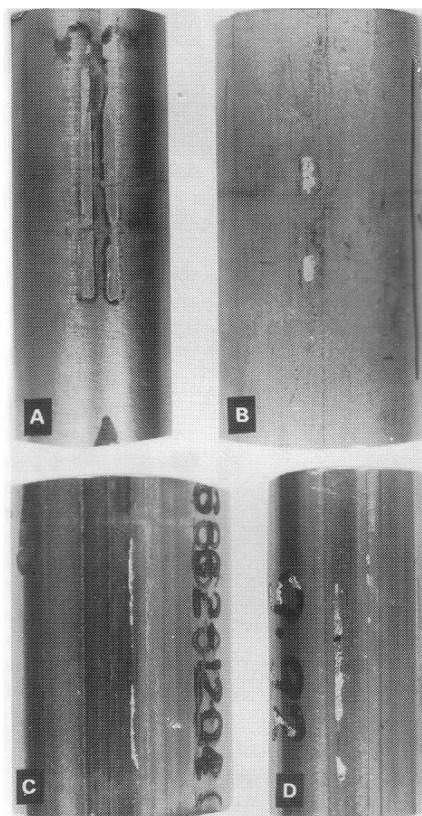


Fig 5. Voorbeelden van spleetcorrosie. A. 316 in synthetisch zeewater  
B. 2RK65 in synthetisch zeewater C. Al 29-4C in synthetisch zeewater D. VEW A 963 in ijzer (III)-chloride

Vergelijkt men de resultaten van de ijzer (III)chlorideproef met de expositie in synthetisch zeewater bij 40 °C dan blijkt dat ook de materialen Al-6X, Al 29-4C, 254 SMO en MONIT over het algemeen een goede corrosieweerstand in zeewater bezitten.

Slechts één charge van de vijf charges MONIT blijkt ook bij de herhalingsproef in zeewater te zijn aangetast. Van het materiaal Al 294C is één charge aangetast, maar bij de herhalingsproef blijkt deze charge ook een hoge weerstand te bezitten. De aard van de aantasting op de materialen Al 29-4C en MONIT was gering. Bij het MONIT was de aantasting zeer gering en slechts plaatselijk; het Al29-4C was naast de las over de gehele lengte van het proefstuk licht aangetast. De indruk bestaat dat het bij MONIT gaat om een zeer oppervlakkige aantasting, bijvoorbeeld als gevolg van een vreemd insluitsel in het staaloppervlak. Verder onderzoek naar de oorzaak van deze geringe en zeer plaatselijke aantasting werd niet uitgevoerd. De MONIT-kwaliteit, die zowel bij de eerste als duplo proef uitviel is volgens de leverancier afkomstig van één van de eerste pijpprodukties waarbij onder andere de gloeibehandeling in die periode niet voldoende was. Vooral de gloeibehandeling is sindsdien sterk verbeterd.

In de serie experimenten in het natuurlijkzeewater zal dan ook nog een serie nieuw geleverde MONIT kwaliteiten worden beproefd. Dat slechts één proefstuk van Al 29-4C op de las corrosie vertoonde, en bij de herhalingsproef na 33 weken nog niet, zou een gevolg kunnen zijn van het feit dat de corrosiegevoelige zone naast de las zich niet steeds in de kritische zone onder de spleten bevond.

In aanvullend onderzoek zullen de ferrieten (MONIT en Al 29-4C) nog met klemmen met dwarsgroeven worden beproefd. Opmerkelijk is dat in synthetisch zeewater de materialen Uranus B6 en VEW A 962 ondanks hun wat lagere Cr en Mo gehalte ook een goede weerstand bezitten.

Tevens moet worden vermeld dat in de sta len VEW A 963 en Sanicro 28 ondanks hun hoge gehalten aan Cr en Mo er toch enige corrosie is vastgesteld. Bekend is dat Sanicro 28 wel veelvuldig wordt toegepast in de procesindustrie voor zeewater gekoelde condensoren.

#### Conclusies

- Voor de toepassing in zeewatergekoelde condensoren worden de volgende materialen op grond van de verrichte laboratorium experimenten in ijzer (III)-chloride en in synthetisch zeewater beschouwd als een alternatief voor het titaan pijpmateriaal:  
Al-6X, Al 29-4C, 254 SMO en MONIT

- Gezien het feit dat bij bovengenoemde stalen sommige materiaalcharges een niet te verwachten lage corrosieweerstand bezaten is het wel gewenst de leveringscondities en goede keuringseisen voor de corrosieweerstand vast te stellen.
- De resultaten van de expositieproeven in natuurlijk zeewater zullen dit najaar bekend zijn, waaruit meer definitieve conclusies kunnen worden getrokken voor de materiaalkeuze bij de toepassing in zeewatergekoelde condensors. Hierbij zullen niet alleen de hierboven genoemde materialen worden beoordeeld maar er zal ook speciale aandacht worden geschonken aan de stalen Uranus B 6, 2RK65, VEW A 962, VEW A 963 en Sanicro 28.

#### Literatuur

1. E.J. Sneek, Condensoronderzoek met natuurlijk zeewater, KEMA intern rapport.
2. H.G. v. Zuilen, W.M.M. Huijbregts: Spleetcorrosie in zeewater Elektrochemisch gemeten. Polytechnisch tijdschrift Uprocestechniek 39 (1984) nr. 6/7.
3. ASTM G48-76 (80): Pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by the use of ferric chloride solution.
4. British Standard, 3900, DEF 10553. Sea corrosion test mixture
5. J.W. Oldfield, INCO Europe Limited: Metaux Corros. Ind. 56 (1981) 668. Crevice corrosion of stainless steels - the importance of crevice geometry and alloy composition.
6. Ronald B. Diegle: Materials Performance (March 1982) (3) 43. New Crevice Corrosion Test Cell.