

Roestvast stalen condensorpijpen (deel 1)

Spleetcorrosie in zeewater elektrochemisch gemeten.

H.G. van Zuilen, W.M.M. Huijbregts

De heren ing. H.G. van Zuilen en ir.W.M.M. Huijbregts zijn werkzaam bij de NV KEMA te Arnhem



Roestvaste stalen met een hoog gehalte aan chroom en molybdeen zijn mogelijk een alternatief materiaal voor zeewatergekoelde condensorpijpen. Met behulp van snelle elektrochemische metingen zijn de kritische pH waarden bepaald, waarbij de stalen zich niet meer passief gedragen. Deze pH-waarden zijn een maat voor de weerstand tegen spleetcorrosie. Onderzocht werden de stalen AISI 304, AISI 316L, Uranus 50, Uranus B6, 254 SMO en Al-6X. Uit de elektrochemische metingen bleek rlat alleen de stalen 254 SMO en Al-6X mogelijk geschikt zijn voor toepassing in zeewatergekoelde condensorpijpen van elektriciteitscentrales. In een tweede deel zullen expositieproeven in zeewater aan de orde komen.

Metalen kunnen op verschillende wijzen corroderen. Naast de algemene corrosie zijn vooral de verschillende vormen van plaatselijke aantasting van groot belang. Deze laatste aantasting leidt meestal tot onverwacht plaatselijk falen van constructies, machines of apparaten. Bij de opwekking van elektriciteit doen zich soms ernstige corrosieproblemen voor. De daaruit voortkomende stilstand van een elektriciteitscentrale kan men zich niet veroorloven in verband met de grote financiële gevolgen. Hooggelegerde roestvaste staalsoorten worden hierdoor steeds meer toegepast. Een toepassingsgebied van deze stalen in de elektriciteitsindustrie bij de opwekking is onder andere zeewatergekoelde condensors.

Elektriciteitscentrales zijn vaak aan zee gebouwd in verband met de beschikbaarheid van zeewater als koelwater. Het toegepaste materiaal moet dus corrosiebestendig zijn in zeewater-milieu's. De temperatuur van het koelwater kan oplopen tot ongeveer 45°C wanneer een pijp op een of andere wijze wordt geblokkeerd. Nu past men bij grote corrosieschades met aluminiummessing of cunifer-condensors herbepijping van titaan toe. We verwachten dat roestvast staal in de toekomst zeker een alternatief pijpmateriaal is. Men moet dan echter wel hoge eisen stellen aan het materiaal voor wat betreft de weerstand tegen put- en spleetcorrosie.

Elektrochemische karakterisering

Een roestvast staal zal ondanks zijn passiviteit in meer of mindere mate worden aangetast. Geringe hoeveelheden ijzer zullen daarbij in oplossing gaan. Onder afzettingen, in spleten en kieren zal het zuurstofgehalte in het water duidelijk minder worden. Dit heeft tot gevolg dat de O₂-reductie reactie gescheiden wordt van de ijzeroxidatiereactie. Het mechanisme is in figuur 1 weergegeven. In de spleet bijvoorbeeld bij een deels losgesprongen coating treedt langzaam verzuring van het milieu op als gevolg van de oxidatiereactie:



Ook bij putcorrosie treedt verzuring van het milieu in de put op. Onderzoekers hebben na invriezen van een door putcorrosie aangetast staal in de put wel pH-waarden van 1 tot 2 gemeten [5].

Het is van belang de pH-waarde te weten waarbij het roestvast staal niet meer passiveert ofwel weer actief wordt [1, 2, 3]. Wordt in een spleet deze pH via welke oorzaak dan ook bereikt, dan zal spleetcorrosie optreden. Door meting van

polarisatiecurves in milieu's met verschillende pH-waarden hebben we deze kritische pH-waarde voor een aantal stalen bepaald. Deze waarde beschouwt men als een zekere maat voor de spleetcorrosieweerstand van het betreffende materiaal.

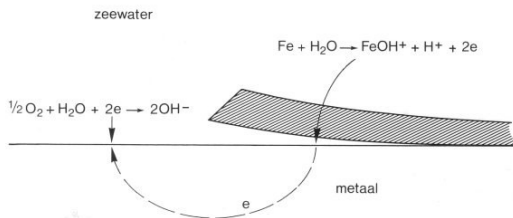


Fig. 1. Eenvoudige weergave van het verzuringproces in een spleet-aan het metaaloppervlak.

De mate van verzuring in kieren en spleten hangt onder andere af van de kwaliteit van de passieve oxidelaag. De doorlaatbaarheid van de oxidelaag komt tot uiting in de rest- of lekstroom in het passieve gebied van de polarisatiecurve (fig. 2). Een hoge lekstroom zal dus sneller tot een verzuring in de spleet leiden en aanleiding zijn tot het optreden van spleetcorrosie [3]. We kunnen de hoogte van de lekstroom dan ook gebruiken als tweede uitvalscriterium bij de selectie van materialen op weerstand tegen spleetcorrosie. Daarnaast zal het materiaal ook een hoge weerstand tegen putcorrosie dienen te hebben, daar spleetcorrosie ook kan worden geïnitieerd door putcorrosie. De weerstand tegen putcorrosie kan ook met behulp van elektrochemische metingen worden nagegaan. Daarbij wordt de polarisatiecurve tot in het putcorrosiegebied opgenomen. De waarden van de zogeheten putcorrosie- en repassiveringspotentialen zijn een maat voor de weerstand tegen putcorrosie. In dit onderzoek hebben we aan dit facet echter geen aandacht geschonken. Vele onderzoekers hebben hierover al gepubliceerd [4 t/m 7].

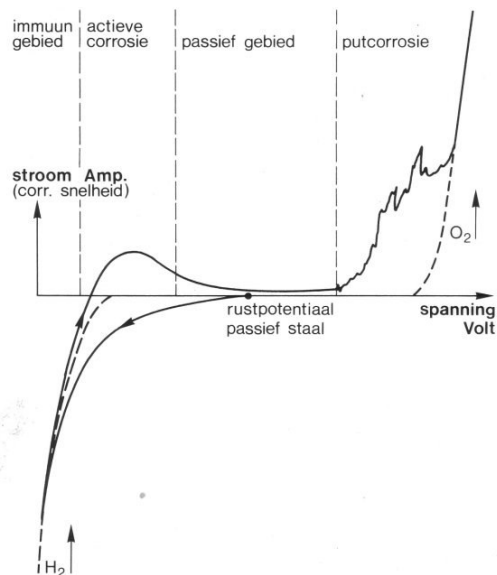


Fig 2. Schematische weergave van een polarisatiecurve.

Onderzoek

De elektrochemische metingen werden uitgevoerd in een molair NaCl oplossingen waaraan zoutzuur werd toegevoegd voor de gewenste pH-waarde. De temperatuur van de oplossing was 45 °C. De waarde van 45 °C is gekozen in verband met de heersende temperatuur aan de stoomzijde van de condensor. Bij verstopping van de pijp aan de koelwaterzijde zal de zeewatertemperatuur dus ook kunnen stijgen tot 45 °C. Tijdens de metingen werd stikstofgas doorgeleid. De polarisatiecurves zijn opgenomen met een scansnelheid van 300 mV/min (60 stappen per min., elke stap 5 mV) (fig. 2).

Vanaf de rustpotentiaal is de curve in kathodische richting opgenomen tot een stroomdichtheid van 100 wA/cm², waarna we de scanrichting omkeerden tot in het anodische gebied weer een stroomdichtheid van 100 uA/cm² optrad (putcorrosie of zuurstofontwikkeling).

Voor zeewatergekoelde condensorpijpen zijn alleen stalen geschikt met voldoende hoog Cr en Mo gehalte. Voor het onderzoek werden de stalen uit tabel 1 gekozen.

Tabel 1. Overzicht van de beproefde materialen

handelsnaam	nominale samenstelling				structuur	werkstof nr.	AISI type
	C	Cr	Ni	Mo			
	<0,08				austenitisch	1,4306	304
	<0,08				austenitisch	1,4571	316 Ti
Uranus 50	20	8	2,5	1,5	aust.-ferritisch	1,4539	
Uranus B6	20	25	4,5	1,5	austenitisch		
254 SMO	20	18	6,1	0,7	austenitisch		
A1-6X	20	24	7		austenitisch	1,4529	

De eerste drie materialen zijn in het onderzoek meegenomen als referentiemateriaal. Deze stalen worden niet geschikt geacht voor zeewatergekoelde condensorpijpen. De overige drie materialen Uranus B6, 254 SMO en A1-6X zijn mogelijk wel geschikt voor deze toepassing. De stalen 254 SMO en Uranus 50 hebben geen werkstofnummer. Het monstermateriaal is genormen van pijpen welke door de staalleveranciers voor onderzoek ter beschikking waren gesteld. Van elke pijp werd een lengte van 2 cm afgestoken, welke in de roterende elektrode werd gemonteerd. Figuur 3 toont de roterende elektrode.

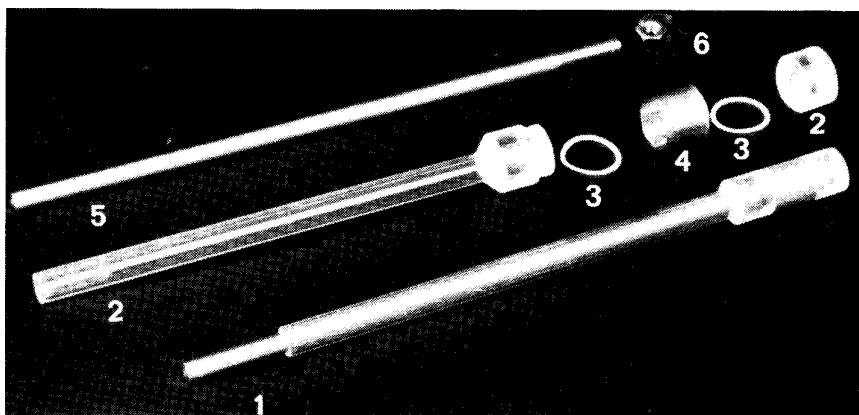


Fig. 3 Monsterhouder voor toepassing als roterende elektrode.

1 = gemonteerde toestand, 2 = perspex afdichtingspijp, 3 = teflon afdichtingsringen, 4 = monster, 5 = roestvaststalen as 6 = veercontact

Deze elektrode wordt in een boorkop geplaatst zodat rotatiesnelheden van 5000 omw./min kunnen worden gehaald, hetgeen overeenkomt met een berekende lineaire vloeistofsnelheid langs het monster van 5 m/s. Uit de eerste serie metingen bleek dat de rotatiesnelheid in het gebied 0...5000 omw./ min. geen invloed had op de hoogte van de passiveringspiek en de lekstroom in het passieve gebied. De hier gepresenteerde resultaten zijn dan ook slechts afkomstig van metingen aan een stilstaand monster.

De resultaten van de metingen - de waarden van de passiveringspieken en van de lekstromen - zijn in de figuren 4 en 5 weergegeven. Uit figuur 4 zijn de kritische pH-waarden af te lezen. Bij deze waarde begint de passiveringspiek sterk in hoogte toe te nemen.

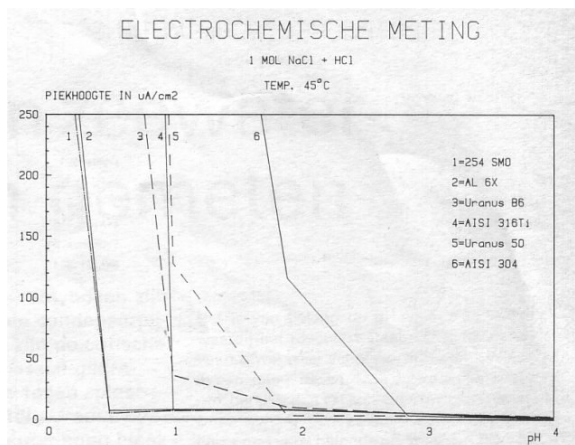


Fig 4. De waarden van de passiveringspieken van de onderzochte stalen uitgezet tegen de pH's,

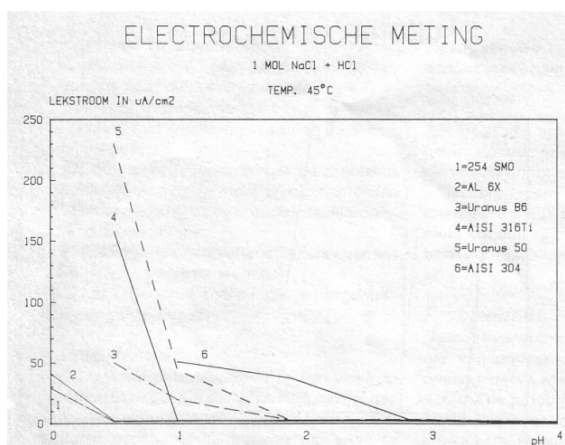


Fig 5. De lekstromen in het passieve gebied uitgezet tegen de pH-waarden.

In figuur 6 zijn deze kritische pH-waarden vermeld. We kunnen de materialen op basis van deze kritische pH's verdelen in drie groepen met een toenemende resistentie tegen spleetcorrosie.

- a: 1.4306
- b: 1.4571, Uranus 50 en Uranus B6
- c: 254 SMO en Al-6X

De lekstromen in het passieve gebied zijn voor alle materialen laag (fig. 5). Dit is zelfs het geval voor de beide materialen 254 SMO en Al-6X bij zeer lage pH waarde van 0,5. Verzuring zal bij deze stalen bij aanwezigheid van spleten niet zo snel optreden. Het is dan ook zeer waarschijnlijk dat spleetcorrosie bij deze proeftemperatuur van 45 °C wordt geïnitieerd door putcorrosie en niet direct door verzuring in de spleet.

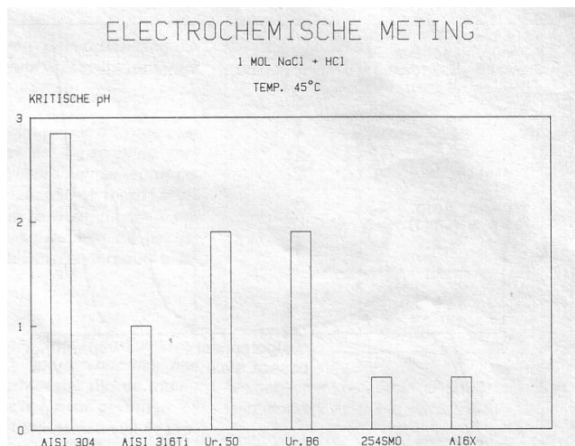


Fig. 6. De kritische pH-waarden voor het optreden van spleetcorrosie (afgeleid uit fig 4). -

Discussie

Zowel bij putcorrosie als bij spleetcorrosie is het chroom- en molybdeengehalte van het staal sterk bepalend voor de corrosieweerstand. Men drukt de corrosieweerstand (Corw.) zelfs uit met de volgende vergelijking:
 $Corw = A+B(1\%Cr+3,3\%Mo)$

A en B zijn constanten afhankelijk van de proefomstandigheden. Het gedeelte tussen haakjes noemt men ook wel de werksom (W). Schleithoff [6] deed enkele putcorrosie potentiaalmetingen aan een serie stalen met toenemende werksom. Deze zijn in figuur 7 opgenomen. Volgens Schleithoff zijn de stalen met een werksom kleiner dan 26 ongeschikt voor toepassing in zeewater. Stalen met een werksom hoger dan 28 zouden wel geschikt zijn. Het gebied W = 26 tot 28 ziet hij als een overgangsgebied.

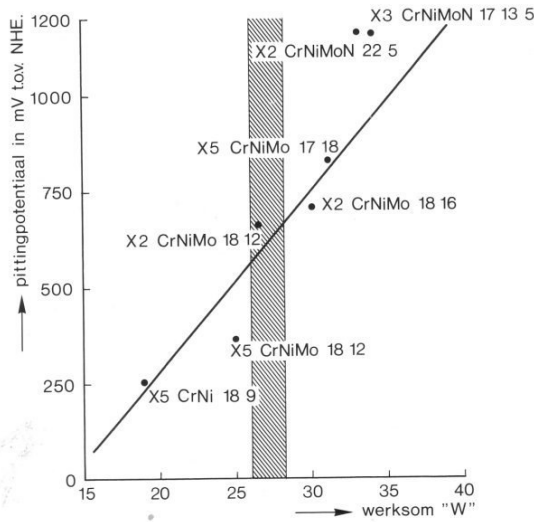


Fig. 7 De pittingpotentialen, gemeten door Schleithoff in 1 mol NaCl bij 25 °C.

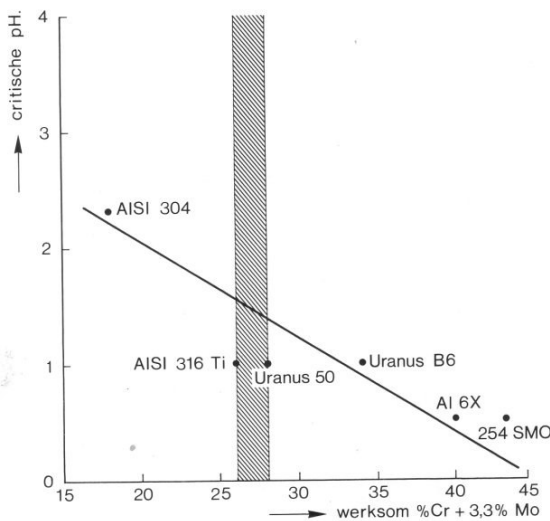


Fig. 8 De kritische pH-waarden bepaald in aangezuurde 1 mol NaCl bij 45 °C

In figuur 8 hebben we de door ons gemeten kritische pH-waarden tegen de werksom uitgezet en het overgangsgebied W = 26...28 ook gearceerd weergegeven. Het onderzochte staal Uranus 86 heeft ondanks zijn hoge werksomwaarde een gelijke kritische pH-waarde als de stalen AISI 316 Ti en Uranus 50. We achten dit staal dan ook niet geschikt voor de toepassing in zeewatergekoelde condensorpijpen.

Conclusies

De elektrochemische testmethode blijkt een snelle en reproduceerbare manier te zijn om de kritische pH voor verschillende materialen relatief te bepalen. De kritische pH beschouwt men als een maat voor de weerstand tegen spleetcorrosie.

De materialen AISI 316 Ti, Uranus 50 en Uranus B6 hebben een gelijke en hoge kritische pH-waarde en worden op grond van de elektrochemische metingen ongeschikt geacht voor toepassing in zeewatergekoelde condensorpijpen.

De materialen 254 SMO en Al-6X vertonen beide een lage kritische pH-waarde. Verdere expositie-experimenten in natuurlijk zeewater zullen moeten uitwijzen of deze stalen ook daadwerkelijk geschikt zijn voor zeewatergekoelde condensorpijpen.

Literatuur

1. IJsseling, F.P.: Corrosievormen. Nautisch technisch tijdschrift 1976 deel 2. 'De zee' 6 nr. 4 pagina 112/114.
2. Bakker, D.: Elektrochemie en corrosie. Polytechnisch tijdschrift / procestechiek 34 (1979) nr. 8.
3. Krougman, J.M., F.P. IJsseling: Crevice corrosion of stainless steels and nickel alloys in sea-water. Proc. 5th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Barcelona (1980).
4. Janik-Czachor, M.: On the determination of pitting resistance of iron alloys from measurements of characteristic potentials. Werkstoffe und Korrosion 31, (1980) 606-610.
5. Broli, A. and H. Holtan: A critical analysis on the use of elektrochemical methods in connection with potential determinations for pitting corrosion. 7th Scandinavian Corrosion Congress, B752025 Trondheim, Norway, 26-28 May 1975.
6. Schleithoff, K.: Kondensatorrohre aus nicht rostende Stählen/Betriebserfahrungen und Werkstoffentwicklung. Tagung VGB Fachausschuss, 14 november 1980. Turbine und Turbinebetrieb.
7. Horn, E.M., Kuron D. und Grafen H.: Lochkorrosion an passiven Legierungssystemen der Elemente Eisen, Chrom und Nickel. Zeitschrift für Werkstofftechnik 8 (1977), H.2, S 37-68.