

ONDERZOEK NAAR DE CORROSIEWEERSTAND VAN VERDAMPERPIJPMATERIAAL IN REDUCERENDE STOOKGASATMOSFEER

H.G. van Zuilen, R.G.I. Leferink, W.M.M. Huijbregts

Materialen nr. 9 1991

KEMA Onderzoek en Ontwikkeling

Presentatie op de NCC/NOVEM Corrosiedagen, 14-15 november 1991 te Utrecht

Samenvatting

In een samenwerkingsverband van KEMA met UT, TUE, MI TNO en Interturbines is onderzoek uitgevoerd naar de mogelijke corrosiegevaaren van verschillende materialen van verdamper, die onder reducerende condities worden bedreven. Dergelijke stookgascondities kunnen optreden bij LOW-NOx stooktechnieken. Naast laag en hooggelegeerde staalsoorten (als gecoextrudeerd materiaal) zijn ook diffusie en plasma-gespoten coatings in het programma opgenomen. De volgende corrosie-aspecten zijn onderzocht: algemene hoge-temperatuurcorrosieweerstand, weerstand tegen stilstandscorrosie, weerstand tegen spanningscorrosie in gasatmosfeer en stabiliteit van coatings.

INLEIDING

Bij NOx-arme verbrandingstechnieken bestaat de mogelijkheid dat de vuurhaardwand aan zwak reducerende gascondities wordt blootgesteld met het nodige risico voor sulfidatie van het materiaal. Dan wordt het materiaal niet in oxiden maar in sulfiden omgezet. Het vaak optredende "flame impingement (afzetting van onverbrande kool met daarin pyriet (FeS), chloride en sulfaten) en wisselend oxiderend en reducerend stoken (omzetting van oxiden in sulfide en omgekeerd) kunnen een belangrijke rol spelen bij de corrosiesnelheid. Volgens metingen van Babcock (EPRI, 1989) zijn corrosiesnelheden van minder dan 5 mpy (0,125 mm/jr) gewenst voor verdamperpijpmaterialen.

Tijdens reducerend bedrijf wordt een oxidelaag met daarin FeS-banen gevormd. In een stilstandsperiode van de ketel kan condensatie van vocht optreden. Indien in mogelijk aanwezige afzettingen op de ketelwand corrosieve stoffen (zoals chloride) aanwezig zijn, zal de Fe_xS_y houdende oxidelaag geen voldoende bescherming geven tegen stilstandscorrosie.

Fluctuaties van de temperatuur bij een in bedrijf zijnde ketel en het in en uit bedrijf gaan van de installatie veroorzaakt spanningen in het materiaal en kan lokaal plastische deformatie aan het oppervlak van het pijpmateriaal tot gevolg hebben. Er kunnen daarbij aan het oppervlak zelfs drukspanningen ontstaan. Deze plastische deformatie (vooral aan membraanwanden, verstevigingsstrippen en lassen in het algemeen) gecombineerd met het sulfidatieproces kan resulteren in een vorm van spanningscorrosie of vermoeingscorrosie. Dergelijke scheurvorming is vaak opgetreden in de membraanwanden van Amerikaanse superkritische ketels, die hoogbelast zijn.

Dit verschijnsel heeft in de literatuur verschillende namen gekregen; men spreekt van "waterwall cracking", "elephant hiding" en "Alligator Skin Cracking" (ASC).

Een van de mogelijkheden om in de toekomst de corrosievastheid van kritische plaatsen in de verdamperwand te verhogen is het aanbrengen van een coating (Cr-diffusielaag of plasma-gespoten laag), welke bestand is tegen de sulfiderende stookcondities en corrosie tijdens stilstandsperiodes. De coating moet in verband met een langdurige corrosieweerstand ook een goede structuurstabiliteit bezitten.

Om bovengenoemde aspecten te bestuderen is een uitgebreid onderzoek gestart in samenwerking met UT, TUE, Interturbines, MI-TNO en NOVEM, waarbij door KEMA aan de volgende deelprojecten werd gewerkt:

- 1 Metallurgisch onderzoek naar de stabiliteit van coatings
- 2 Corrosie onderzoek, opgesplitst in 3 onderdelen:
 - 2.1 Algemene corrosie (sulfidatie-mechanisme)
 - 2.2 Stilstandscorrosie
 - 2.3 Invloed van de mechanische belasting op het sulfidatiegedrag.

EXPERIMENTEN

Het onderzoek is uitgevoerd aan de in tabel 1 vermelde staalsoorten en de verschillende coatings. Het eenvoudige C-staal is in dit onderzoek niet meegenomen, omdat het een veel te lage corrosieweerstand heeft tegen sulfidatie. Wel zijn de wat hoger gelegerde materialen 15Mo3, 13CrMo4.4 en 10CrMo9.10 in het onderzoek betrokken vanwege de hogere kruipsterkte en omdat dergelijke materialen mogelijk geschikt zijn om daarop een corrosiebestendig coating aan te brengen. Het Mod9Cr1 Mo werd gekozen omdat het materiaal een goede kanshebber is voor toekomstige hoog warmtebelaste ketels.

Tabel 1: De samenstelling (gew%) van de onderzochte staalsoorten.

Materiaal	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	overige
15Mo3	0.14	0.28	0.62	0	0.26		
13CrMo44 *	<0.1	<0.3	0.5	0,94	0.5		
10CrMo910	0.10	0.26	0.42	2.25	1.04		
Mod9Cr1Mo	0.1			9	1		0.2 V
							0.08 Nb
							0.04 N
AISI347 *	0.05	0.45	1.7	17.6		11.2	
Tp446	0.19	0.45	0.79	26.5		0	
AISI 310	0.07	1.8	0.67	24.3		19.1	
FeCrAlY				16			5 Al
Coatings op staal 15Mo3 en 10CrMo9.10.							
Cr op							
15Mo3	50/12						
10CrMo910	58/12						
CrV op							
15Mo3	20/11						2/1 V
10CrMo910	43/12						2/1 V
Plasma opgespoten op 15Mo3							
Metco 450 (hechtlaag)						95	5 Al
Metco 465	27				2		6 Al
Amdry 350	50					50	
Amdry 970F	25						8 Al, 0.4 Y, 67 Fe

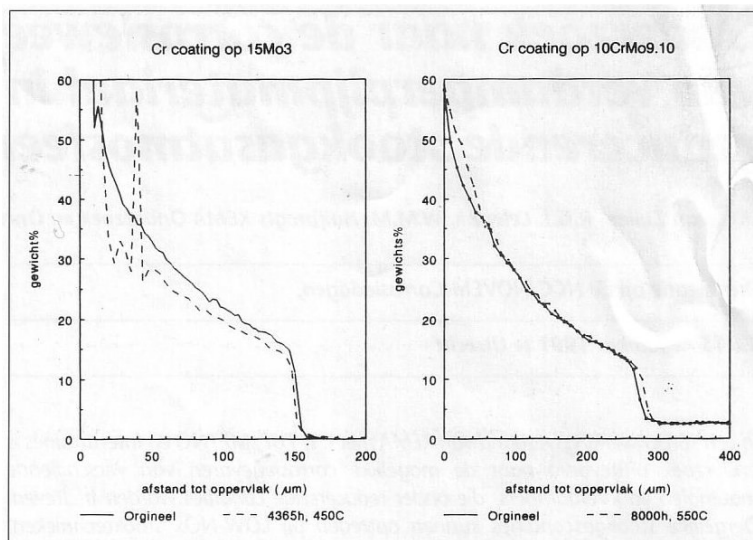
* Deze materialen zaten oorspronkelijk niet in het voorgestelde programma.

** De Metco 450 werd bij de overige 3 coatings ook als hechtlaag toegepast.

*** De Cr- en V-concentraties aan het oppervlak en aan de metaalcoatingsgrens zijn aangegeven en met / gescheiden

De roestvaste materialen AISI 347, Tp 446 en AISI 310 zijn in het programma opgenomen omdat deze wel gecoextrudeerd op een laag gelegerd ferritisch pijpmateriaal worden toegepast in oververhitters.

Twee verschillende typen coatings zijn onderzocht: diffusie-coatings en plasma-gespoten lagen. De diffusie-coatings zijn geleverd door Interturbines en de plasma-gespoten lagen door Universiteit Eindhoven. Niet alle staalsoorten zijn te voorzien van een diffusie-coating; het opspuiten van een laag is daarentegen eenvoudig op elk staal uit te voeren. Als hechtingslaag (tussenlaag) voor de plasma-gespoten lagen werd de Metco 450, een 95Ni5Al1legering, gebruikt. Het FeCrAlY wordt als opgespoten laag (Amdry 970F) gebruikt; vandaar dat dit ook als plaatmateriaal werd beproefd.



Figuur 1.

EDS linescans over doorsneden van Cr-diffusiecoatings op staal 15Mo3 (A) en 10CrMo9.10 voor en na de gloeibehandelingen.

A: Cr diffusiecoating op 15Mo3, gloeibehandeling 4365 uur op 450 °C in vacuüm.

B: Cr diffusiecoating op 10CrMo9.10, gloeibehandeling 8000 uur op 550 °C.

STABILITEIT COATINGS

Monsters van de Cr-diffusiecoatings zijn verzaagd en bij 450 °C verhit in vacuüm gedurende verschillende tijden tot 8000 uur. Voor een versnelde veroudering van de structuur zijn monsters onder gelijke condities verhit bij 550 en 700 °C. Na deze gloeibehandelingen zijn de monsters in detail op structuurverandering onderzocht. De plasma-gespoten coatings zijn niet op deze wijze onderzocht omdat al snel bleek, dat de hechting op de ondergrond onvoldoende was om zinvolle resultaten te verwachten.

CORROSIE-EXPERIMENTEN

Voor de verschillende corrosie-experimenten is het van belang na te gaan welke gassamenstellingen in de praktijk bij NO_x-arme verbrandingscondities kunnen worden verwacht. Als eerste richtlijn voor de experimenten werd de gassamenstelling aangenomen welke door REW in een met bruinkool gestookte ketel aan de verdamperswand werd gemeten (Heijnen, 1990, zie tabel 2A). Een tweede bron die is gebruikt als leidraad voor de keuze van de gassamenstelling, zijn de metingen in een, weliswaar olie gestookte, ketel bij de Flevo-centrale in 1989 in het kader van een demonstratieproject (Witkamp, 1991). Voor onze laboratoriumexperimenten zijn verschillende gassen gebruikt, waarvan de samenstellingen ook in tabel 2A zijn vermeld. Aangezien het sulfiderende gas ook een aanzienlijke hoeveelheid waterstof bevat en dit kan leiden tot waterstofbroosheid, is hieraan speciale aandacht in het onderzoek geschonken. Er zijn daartoe veel experimenten in de gasmengsels A t/m D uitgevoerd.

Met behulp van een thermodynamisch rekenprogramma, zijn de bijbehorende zwavel- en zuurstofpartiaaldrukken en de activiteit van koolstof uitgerekend bij 400 en 450 °C; voor de relevante gassen (tabel 2B). Het blijkt dat de gassen E en F minder oxiderend zijn dan de praktijkgassen

Tabel 2A.

Overzicht van de gassen van REW, de Flevo centrale en uit het onderzoek.

Gas	Volume N ₂	% H ₂	H ₂ S	CO	CO ₂	H ₂ O	Ar
REW	rest		0.08	2	8	6	
Flevo	rest		0.1	3	13	13	
A	100						
B	95	5					
C	90	10					
D	75	25					
E		19	1			1.5	79
F		27	0.2	1s	7.8	0.75	50

Tabel 2B:

Overzicht van de thermodynamische evenwichten van de gassen.

	-logp O ₂	400°C S ₂	act C	-logp O ₂	450 C S ₂	act C
REW	31.6	11.5	0.7	29.2	10.5	0.3
F	31.2	11.4	0.5	27.8	10.6	0.3
E	35	11.9		32.3	10.5	
F	32.3	11.9	5.7	30.2	10.8	5.4

van REW en de Flevo. Het verschil in zwavelpartiaaldruk is echter minimaal. Het gas F is meer oxiderend dan het gas E maar het heeft door de aanwezigheid van CO en CO₂ een opkolende werking. De temperatuur waarbij de experimenten zijn uitgevoerd is echter waarschijnlijk te laag om echte opkolving van het staal te verkrijgen.

Algemene corrosie

De monsters zijn blootgesteld aan het sulfiderende gas in een glazen vat. Het gas werd elke 24 uur verversd en op samenstelling gemeten. De monsters werden tijdens de totale proefduur tussentijds gemeten op gewichtsverandering. Met de aanname dat de corrosiescale vooral uit FeS bestond en dat de corrosie lineair was, werd de corrosiesnelheid in mm/jr berekend.

Gewichtstoename bij alleen FeS vorming:

1 mg/cm^2 gewichtstoename = 2,2 micron staal afname

$1 \text{ mg/cm}^2/\text{hr}$ gewichtstoename = ca. 19 mm/jr staal afname.

Na afloop van de proefduur zijn de monsters gewogen, gefotografeerd en voor microscopisch onderzoek geprepareerd. Naast lichtmicroscopie werd ook gebruik gemaakt van de methoden SEM, WDS en SIMS voor bepaling van de samenstelling van de corrosieproducten.

Stilstandscorrosie

Om de materialen te beoordelen op weerstand tegen stilstandscorrosie zijn de monsters gedurende 80 uur in het sulfiderende gas F geexposeerd en daarna 50 uur boven een waterbad van 45 °C geplaatst. Op de monsters trad zodanige condensatie op dat er waterdruppels aanhingen. Daar sommige kolen iets chloor bevatten zijn er 2 experimenten uitgevoerd: een zonder HCl en een met ca 1000 ppm HCl in het gas F. De monsters zijn tussentijds gewogen om de algemene corrosiesnelheid te meten. Na afloop van 5 expositie perioden zijn de monsters microscopisch onderzocht. Speciale aandacht werd geschonken aan stilstandscorrosie en interkristallijne aantasting van de monsters.

CERT

Er is gebruik gemaakt van de Constant Extension Rate Techniek (CERT). Met behulp van deze techniek worden trekstaafjes met een constante snelheid stuk getrokken in inerte en in corrosieve gasatmosfeer (Knapen, 1986). De experimenten zijn uitgevoerd in het temperatuurgebied van 390 tot 450 °C, de wandtemperatuur van het staal van verdamperswanden. Tijdens de trekproef wordt het sulfiderende gas langzaam langs de trekstaaf geleid en zodra breuk optreedt, wordt de verwarming uitgeschakeld en wordt inert gas N, doorgeleid om het breukvlak tegen verdere corrosie te beschermen.

RESULTATEN EN DISCUSSIE

Gezien de grote omvang van de informatie worden de belangrijkste resultaten besproken per verricht onderdeel van het onderzoek.

Daarna zal een samenvattend oordeel over de verschillende materialen uit het onderzoek worden gegeven.

Stabiliteit coatings

De coatings zijn onderzocht met behulp van SEM/EDS op veranderingen in structuur en samenstelling, die zijn opgetreden bij het langdurig (tot 8000 uur) verhitten in vacuum. Uit het gedetailleerde onderzoek komt naar voren dat de stabiliteit van de coating negatief wordt beïnvloed door de volgende drie mechanismen:

1 Daling van het Cr-gehalte in de coating. Door diffusie van het Cr uit de coating naar het basis-materiaal zal het Cr-gehalte langzaam kunnen dalen. Bij de maximale bedrijfstemperatuur van de verdampers (450 °C) is dit effect nihil. Zelfs na 8000 uur bij 700 °C is het effect nog klein te noemen.

2 Vorming van sigma-fase. Sigmafasevorming is slechts geconstateerd in de toplaag van monsters die bij 550 en 700 °C waren gegloeid. Volgens het fase-diagram van Fe-Cr vindt deze overgang plaats boven 475 °C. Voor temperaturen daaronder treedt de vorming van sigma-fase niet op zoals ook bleek uit de gloeibehandelingen bij 450 °C:

3 Precipitatie van carbiden. Bij het staal 15Mo3 werden, reeds na korte tijd gloeien, chroom- (vanadium) carbideprecipitaten gevormd in de coatings. Het voor de groei van de carbiden benodigde Cr en V wordt, zelfs bij 450 °C, onttrokken aan de coating. Dit effect is zo sterk dat bij de Cr- en CrV-coatings op 15Mo3 na 8000 uur een aanzienlijke ontchroming heeft plaatsgevonden! Bij Cr- en CrV-coatings op IOCrMo9.10 treedt geen precipitatie op van carbiden.

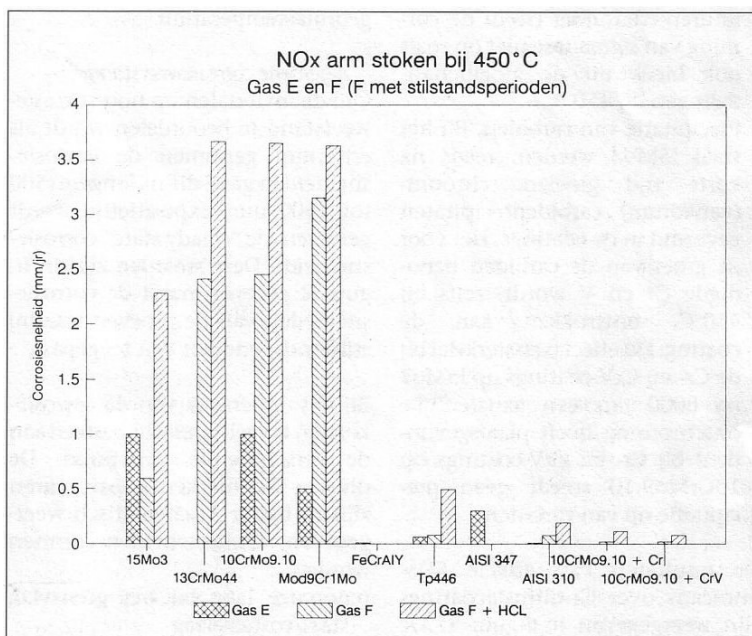
De resultaten van enkele EDS linescans over Cr-diffusiecoatings zijn weergegeven in figuur 1. De

linescans over een Cr-diffusiecoating op ISMo3 voor en na 4365 uur bij 450 °C staan in figuur 1a. De piek wordt veroorzaakt door een carbideprecipitaat dat door de vorming de omgeving heeft ontchroomd.

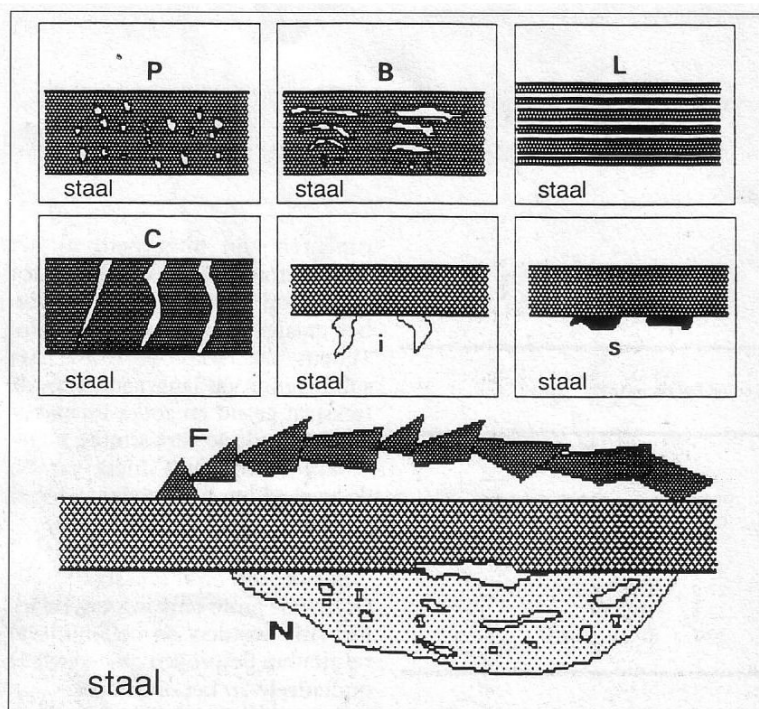
In figuur 1b staan de linescans afgebeeld van een Cr-coating op 10CrMo9.10 voor en na een gloeiing van 8000 uur bij 550 °C. Hier hebben zich ondanks de hogere temperatuur en langere gloeitijd bijna geen veranderingen voorgedaan. Deze coating is stabiel bij de gebruikstemperatuur.

Algemene corrosieweerstand

Om de materialen op hun corrosieweerstand te beoordelen wordt als criterium genomen de corrosiesnelheid in gas E die na langere (500 tot 1500 uur) expositietijd wordt gemeten (de "steady state" corrosiesnelheid). Deze waarden zijn in figuur 2 gegeven naast de corrosiesnelheden van de proeven waarbij stilstandsperioden zijn toegepast.



Figuur 2: Corrosiesnelheden van de stalen in gas E (na 500 uur) en in gas F (na 375 uur expositie). Bij de proeven in gas F werden de monsters na elke 80 uur gedurende 50 uur opgeslagen in vochtige lucht ter nabootsing van een stilstandsperiode.



Figuur 3:
De structuren en de bijzondere corrosieverschijnselen in de lagen, schematisch weergegeven. In onderstaande stalen werden de volgende structuren aangetroffen:

	poreus	blisters	laminering	Dwars-scheuren	Interkristallijne corrosie	Stilstands-corrosie	Nest-vorming	FeS
15Mo3	p	b	l	c	i	s	n	f
13CrMo4.4	p	b	l	c	i	s	n	f
10CrMo9.10	p	b	l	c	i	s	n	f
Mod9Cr1Mo	p	b	l	c	i	s	n	f
Tp 446		b		c	i			f
AISI347	p	b						f
AISI310					i			f

Bij het onderzoek van de corrosiekorsten is veel aandacht besteed aan de verschillende structuren. De diverse kenmerkende structuren zijn in figuur 3 schematisch weergegeven. Onderscheiden kunnen worden:

- p: poreuze laag bij het grensvlak staal/corrosielaag
- b: blistering van de laag
Blistering kenmerkt zich door halve maanvormige holten in de topotactische laag (Huijbregts, 1981). De blisters ontstaan vanuit microscheurtjes in de laag welke door drukspanningen als gevolg van het groeien van het oxide zich verder maanvormig uitbreiden. De blisters lopen evenwijdig aan het corrosiefront.
- l: laminering van de laag
Vooral in wat dikkere oxidelagen zijn doorlopende scheuren aanwezig, die zijn gevuld met een lichtgrijs corrosieproduct, dat S-rijk is. De scheuren beginnen vanuit de blisters en breiden zich uit langs het gehele corrosiefront.

- c: dwarsscheuren in de laag
De corrosiekorst is loodrecht op het corrosiefront gescheurd. Deze scheuren ontstaan vaak als gevolg van afkoelen van het monster na de expositie of tijdens bewerking van het monster voor het inbedden. Dit is af te leiden uit het feit dat onder de scheuren die tot het staal lopen geen oxidatie of sulfidatie heeft plaats gevonden.
- i: interkristallijne aantasting in het staal
Het sulfidatie- of oxidatiefront zet zich versterkt voort langs de kristalgrenzen van het staal.
- s: stilstandscorrosie
Op het oxide-staal grensvlak zijn vaak donkere vlekken aanwezig die niet zijn opgevuld met kristallijn materiaal. Het corrosieproduct is tijdens het polijsten weggepolijst. Door aanwezigheid van corrosieve producten in de corrosiekorst treedt tijdens de slijp en polijstbehandeling stilstandscorrosie op. In sommige gevallen uit de stilstandscorrosie zich als fijne interkristallijne aanetsing.
- n: nestvorming
Onder nestvorming wordt verstaan een versterkte lokale aantasting in het staal met daarbuiten een kapje van Fe_xS_y .
- f: buitenste laag voornamelijk Fe_xS_y kristallen
In de corrosielaag aan het oppervlak is over het algemeen zeer grof kristallijn materiaal aanwezig. De elementanalyses wijzen uit dat deze kristallen voornamelijk Fe en S bevatten. De Fe_xS_y -kristallen ontstaan door de snelle diffusie van Fe naar het buitenoppervlak.

Uit het microscopisch onderzoek blijkt dat de Fe_xS_y -kristallen op alle materialen worden aangetroffen. De corrosielagen op de materialen 15Mo3, 13CrMo44, 10CrMo9.10 en Mod9CrV zijn nagenoeg gelijk. Alle kenmerkende verschijnselen uit figuur 3 zijn terug te vinden. Op het staal Tp 446 worden blisters, cracks en interkristallijne corrosie gevonden. De laag op het staal AISI 347 bevat alleen poriën en blisters. Het staal AISI 310 heeft een homogene gesloten laag waaronder plaatselijk wat interkristallijne corrosie wordt gevonden.

Uit het elektronenmicroscopisch onderzoek (SEM/WDS/EDS en SIMS) dat bij MI-TNO is uitgevoerd aan 10CrMo9.10 zijn de volgende punten vastgesteld:

- de samenstelling van de corrosiekorsten direct op het staaloppervlak van de stalen 10CrMo9.10, Mod9Cr1Mo en AISI 347 verschillen onderling niet in grote mate.
- de poreuze en geblisterde lagen direct op het staal zijn overwegend oxiden. In de oxidelaag is Cr-verrijking opgetreden ten opzichte van het basismateriaal. In de poreuze laag direct op het staal worden laagjes gevormd die zeer afwisselend van samenstelling zijn. Het gaat daarbij om laagjes waarin worden aangetroffen de elementen: Cr, Mo, Fe, O en S. Het is een mengsel van elkaar afwisselende Cr-, Mo-oxiden en -sulfiden naast Fe-sulfiden en Fe-oxiden. Een exacte samenstelling van deze laag is niet te geven.
-

Stilstandscorrosie

De "steady state" corrosiesnelheden zijn in figuur 2 weergegeven. Deze waarden zijn gemeten na een expositieduur van 375 uur. Duidelijk is dat de stilstandsperioden en het HCl in het gas een grote invloed uitoefenen op de corrosie, dit in vergelijking met de resultaten van de ononderbroken experimenten.

De monsters zijn uitgebreid microscopisch onderzocht. De dikke corrosiekorsten op het 15Mo3, 13CrMo4.4, 10CrMo9.10 en Mod9Cr1Mo zijn gelijk aan die van de ononderbroken proeven.

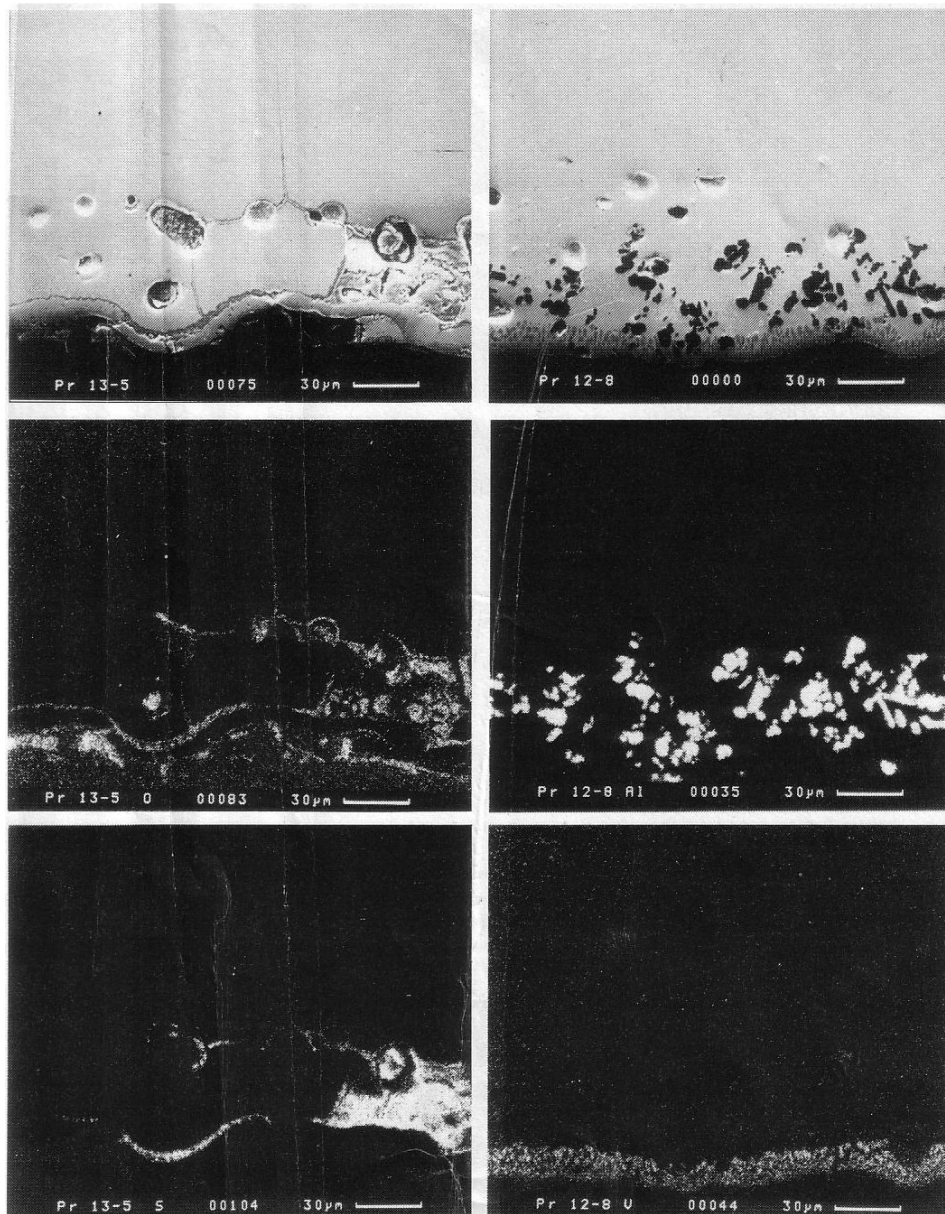
- Alleen gas F:

De materialen Tp 446 en AISI 310 zijn niet sterk aangetast. De tussentijdse expositie in de vochtige atmosfeer veroorzaakt geen duidelijk versterkte corrosie van de monsters, waaruit wordt geconcludeerd dat deze corrosiekorsten wel voldoende bescherming bieden tegen de stilstandscorrosie. Het 10CrMo9.10 met een diffusie-coating vertoont langs de korrelgrenzen in de coating aantasting. Het 10CrMo9.10 met de CrV-diffusiecoating is niet aangetast.

- Gas F met ca 1000 ppm chloride:

Het HCl in het gas heeft een grote invloed op de corrosiesnelheid. Er treedt bij 15Mo3, 13CrMo4.4, 10CrMo9.10, Mod9Cr1Mo en Tp 446 putvormige aantasting op. Het AISI 310 vertoont interkristallijne aantasting evenals het 10CrMo9.10 met een Cr-diffusie coating. Het enige materiaal dat onder deze omstandigheden een goede weerstand vertoont is het 10CrMo9.10 met een CrV-diffusie-coating.

In figuur 4 zijn enkele resultaten van het LM- en SEM-onderzoek aan de diffusie-coatings weergegeven. De interkristallijne aantasting van de Cr-coating door O, S en Cl is hierop te zien. De CrV-coating wordt niet aangetast.

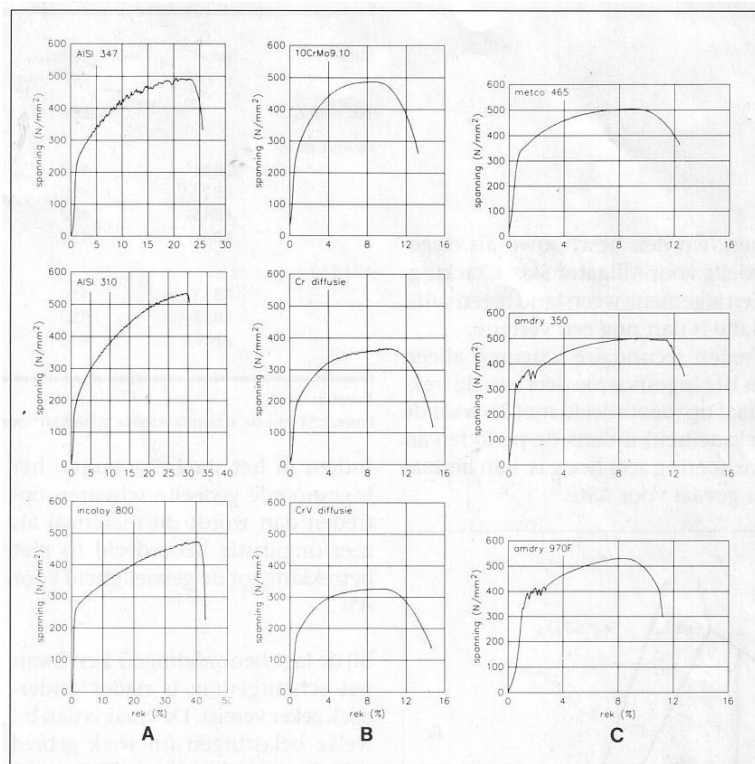


Figuur 4:

Doorsneden van de Cr- en CrV-diffusie-coatings die tijdens c'e sulfidatieproef regelmatige stilstandsperioden in vochtige lucht hebben meegemaakt. De Cr-coating (Pr 13-5) is interkristallijn aangetast, de CrV-coating (Pr 12-8) is onaangetast. In de CrV-coating zijn aan het oppervlak aluminiumoxide en vanadiumcarbiden aanwezig. Corrosie is niet opgetreden, vandaar dat de S- en O-verdeling niet in de figuur is opgenomen.

Constant Extension Rate Technique

Er zijn geen duidelijke verschillen in mechanische waarden (treksterkten, rekken, insnoeringen etc.) geconstateerd voor de experimenten in het inerte en agressieve gas. In figuur 5 zijn enkele trek-rek krommen van de verschillende materialen gegeven.



Figuur 5:

Spannings-rek diagrammen van enkele materialen uit het onderzoek.

Figuur A: Austenitische materialen in gas E bij 4s0 °C.

Figuur B: Diffusie-coatings in gas F bij 400 °C. Figuur C: Plasma-gespoten coatings in gas F bij 400 °C.

Het microscopisch onderzoek levert veel meer informatie op. Daarbij zijn de volgende beoordelingscriteria gehanteerd (zie figuur 6):

Beoordeling Omschrijving

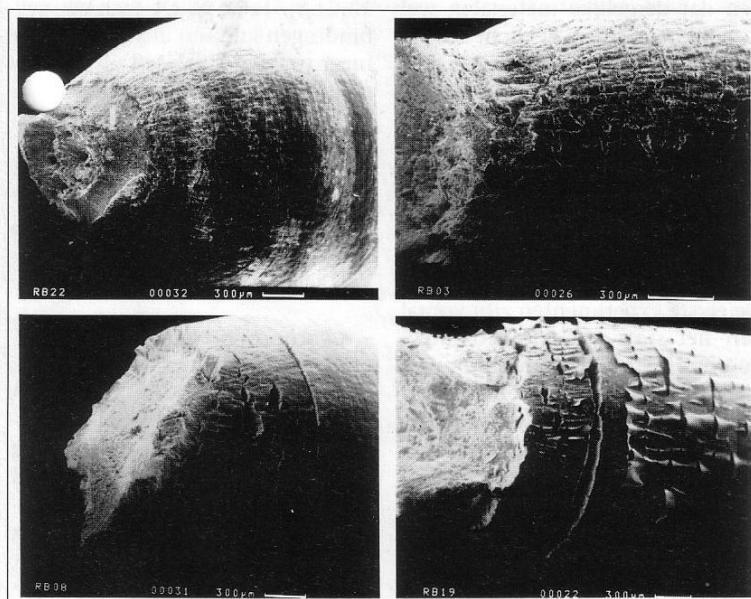
1. secundaire scheurvorming over de gehele lengte (dus ook in het niet ingesnoerde gedeelte van de trekstaaf
2. secundaire scheurvorming in het ingesnoerde gedeelte van de proefstaaf en niet daarbuiten
3. geen secundaire scheurvorming in en buiten het ingesnoerde deel van de trekstaaf.

Voor de keuze van deze criteria is een toelichting op zijn plaats. De materialen die bij de CERT-proef geen secundaire scheuren (beoordeeld met het hoogste cijfer 3) vertonen, worden beschouwd als ongevoelig voor Alligator Skin Cracking. Een algemene weerstand tegen sulfidatie is dan nog een vereiste.

Treden secundaire scheuren alleen in het ingesnoerde deel van de trekstaaf op (beoordeeld met 2), waar de reknelheid tijdens de periode van insnoering zeer hoog is, dan bestaat er gevaar voor ASC.

Indien in het staal ook buiten het ingesnoerde gedeelte scheuren optreden dan wordt dit materiaal als zeer ongunstig beoordeeld (1) met betrekking tot de gevoeligheid voor ASC.

Bij de lage beoordelingen 1 en 2 van het scheurgedrag is nader onderzoek zeker vereist. De vraag is dan bij welke belastingen (in welk gebied van de trek-rek curve) of bij welke reknelheden de scheurvorming plaats vindt. Treedt ASC op ver in het plastisch deformatiegebied dan is men geneigd het standpunt in te nemen dat dit niet zo gevaarlijk is omdat dergelijke hoge spanningen en daarmee hoge deformaties in de praktijk niet voorkomen. De installatie wordt daarop berekend. Uit vele corrosieschades is echter gebleken dat dergelijke materialen wel degelijk een risico hebben. Lokaal kunnen aan het staaloppervlak (lassen, oneffenheden etc.) vooral tijdens bedrijfswisselingen hoge deformaties (zowel onder trek- als drukbelasting) en/of kritische reksnelheden optreden waardoor spanningscorrosie wordt ingeleid.



Figuur 6:

Enkele karakteristieke scheurverschijnselen bij de CERT-proeven aan 10CrMo9.10 bij 400 °C.

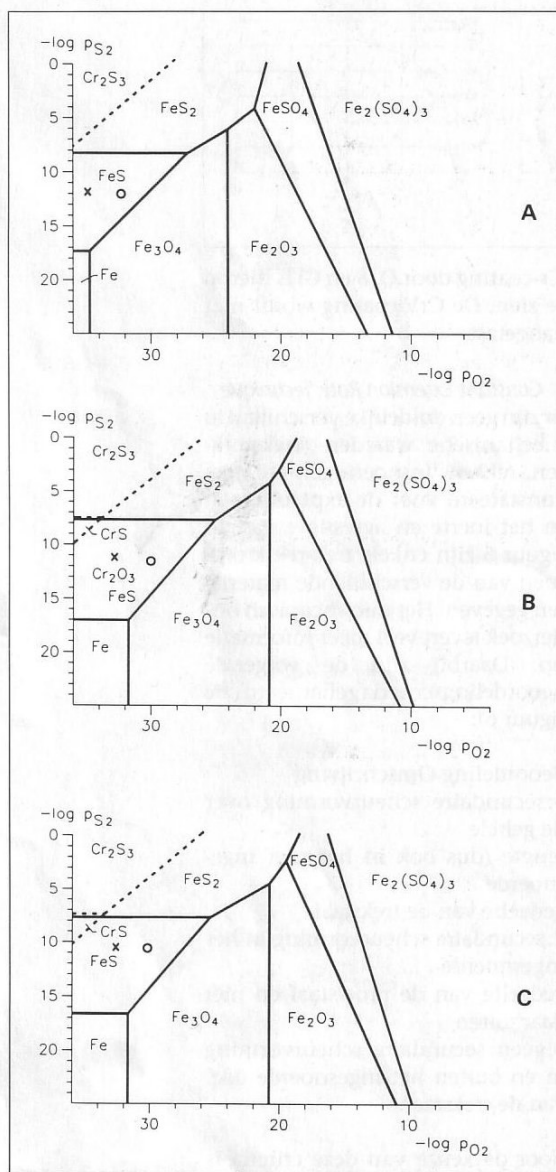
RB22	gas N ₂	RB03	N ₂ + 5% H ₂
RB08	N ₂ + 25 %H ₂	RB19	N ₂ + 25% H ₂ + 1 % H ₂ S.

Invloed gassamenstelling

De eerste experimenten zijn vooral aan het staal 10CrMo9.10 uitgevoerd. Het microscopisch onderzoek leerde dat er een toename is in het aantal en de grootte van de secundaire scheuren in het ingesnoerde gedeelte bij een stijgend H₂-gehalte van het gasmengsel. Bevat het gasmengsel ook H₂S, dan lijkt het scheurgedrag niet sterk te veranderen. Buiten het ingesnoerde deel zijn geen secundaire scheuren aangetroffen (zie figuur 6).

Het scheurgedrag in gas F, waarin de gassen CO en CO₂ werden toegevoegd, is nagenoeg gelijk aan dat in gas E. Wel zijn de corrosielagen minder dik, hetgeen is te verklaren met de hogere O₂-partiaaldruk in het gas. Daardoor zullen er Fe₃O₄ lagen met wat Cr gelegeerd toch eerder worden gevormd. Er zijn voor de temperaturen 400 en 450 °C enkele fase-diagrammen berekend en daarin wordt ook de plaats aangegeven van de gassamenstellingen E en F (zie figuur 7). Het verschil in diagram voor een 2,25 % Cr- en een 20 % Cr staal is de ligging van de overgangen Fe/FeS en Cr/CrS. De activiteit van Fe wordt minder bij een legering, waardoor de lijn verschuift naar een iets hogere pS₂. Bij de thermodynamische berekeningen van de sulfiden en oxiden is uitgegaan van zuivere verbindingen. Er is geen rekening gehouden met rener complexe verbindingen zoals FeCr₂O₄, Ni₂Cr₂S₄, FeCr₂S₄. De stabiele verbindingen kunnen dus niet zonder meer worden afgelezen uit dit diagram. De diagrammen moeten meer als een aanduiding dan als een exacte bepaling van de stabiele gebieden voor de verschillende fasen worden beschouwd.

Uit figuur 7 blijkt dat in gas F de vorming van meer beschermende oxiden gemakkelijker is dan in gas E.



Figuur 7:

Fasediagram van de staalsoorten bij 400 (A) en 450 °C (B en C). A, B: 2,25% Cr-staal, C: 20% Cr-staal.

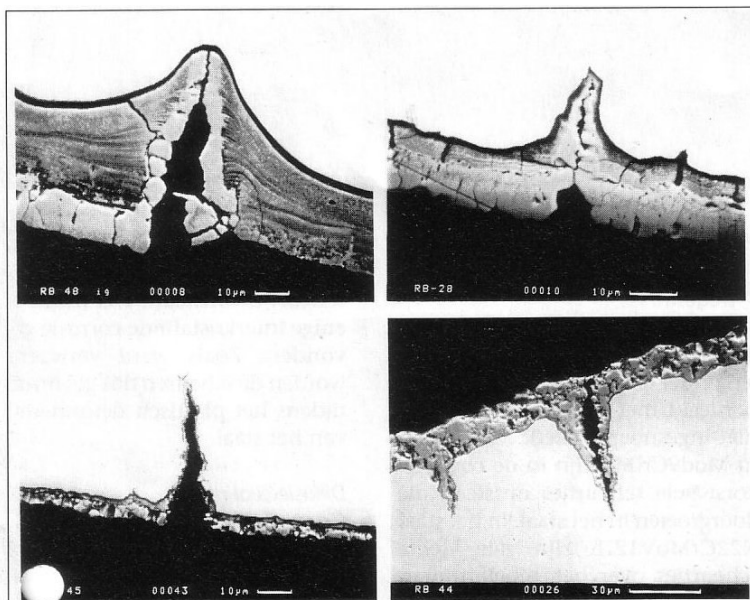
Tabel 3:

Overzicht van de scherpte van de scheuren voor de verschillende experimenten.

Staal	proef nr.	Temp. °C	Gas	Reksnelheid $10^{-7} \cdot s^{-1}$	Scheur
10CrMo9.10		400	E	14	afgerond
Mod9Cr1Mo	RB48	400	E	1	afgerond
	RB28	400	E	14	afgerond
	RB45	400	E	70	scherp
	RB44	450	E	70	scherp
AISI 310	RB53	450	E	4.4	afgerond
	RB51	450	E	14	afgerond
	AH19	450	F	14	scherp

Kritische reksnelheid

Ondanks het beperkte onderzoek bestaat sterk de indruk dat er een kritische reksnelheid bestaat waarboven een ongunstig scheurgedrag optreedt. Deze kritische reksnelheid is sterk afhankelijk van de corrosiviteit van het gas (samenstelling en druk), de temperatuur en de corrosieweerstand van het materiaal. Dit bleek uit onderzoek aan de staalsoorten 10CrMo9.10, Mod9Cr1Mo en AISI 310. In tabel 3 zijn de resultaten verzameld. Figuur 8 geeft enkele verschillen in scheur-



Figuur 8:

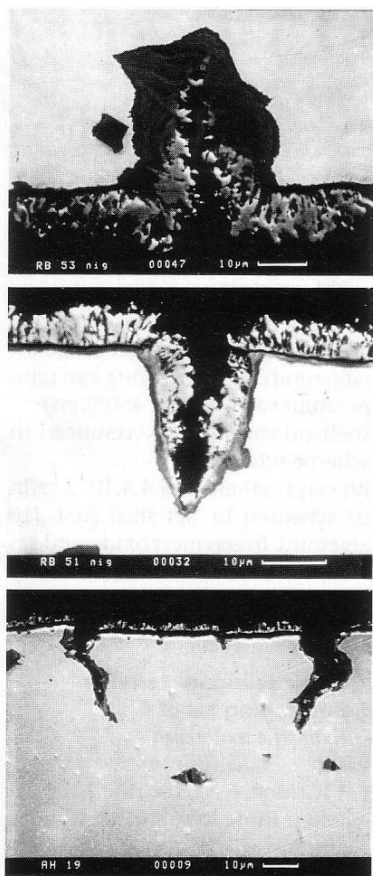
Enkele voorbeelden van de scherpte van de scheuren afhankelijk van de reksnelheden voor het materiaal Mod9Cr1Mo in gas E.

RB48: Reksnelheid $1 \cdot 10^{-7} s^{-1}$; temperatuur 400 °C RB28: Reksnelheid $14 \cdot 10^{-7} s^{-1}$; temperatuur 400 °C RB45: Reksnelheid $70 \cdot 10^{-7} s^{-1}$; temperatuur 400 °C RB44: Reksnelheid $70 \cdot 10^{-7} s^{-1}$; temperatuur 450 °C.

gedrag van Mod9Cr1Mo getrokken bij verschillende reksnelheden. Het onderzoek met betrekking tot de kritische reksnelheid zal verder worden voortgezet. Voor het staal 10CrMo9.10 is het opmerkelijk dat de scheuren alleen in het ingesnoerde gedeelte ontstaan, waar de deformatiesnelheid hoog is. Door de hoge corrosiesnelheid van dit staal zou de reksnelheid van $14 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$ wel eens te laag geweest kunnen zijn om duidelijke scherpe scheuren te verkrijgen ook in het niet ingesnoerde deel van de trekstaaf. Het staal Mod9Cr1Mo werd bij verschillende reksnelheden, gassen en temperaturen getrokken.

In gas E zijn de scheuren bij $1 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$ en $14 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$ nog afgerond. Bij de lage snelheden is de poreuze korst met de laagstructuur dikker en de toppen van de scheuren zijn meer aangetast (afgerond). Een verhoging van temperatuur van 400 naar 450 °C en reksnelheid van $70 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$ resulteert in scherpescheuren.

Bij een snelheid van $4,4 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$ zijn de scheuren in het staal AISI 310 afgerond. In een meer oxiderend gas F zijn de scheuren bij een snelheid van $74 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$ scherp. figuur 9).



Figuur 9:

Voorbeelden van de scherpste van de scheuren in AISI 310 afhankelijk van de reksnelheid bij 450 °C.

RB53: Reksnelheid $4,4 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$; gas E, RB51: Reksnelheid $14 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$; gas E, AH19: Reksnelheid $14 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$; gas F.

BEOORDELING MATERIALEN, BESPREKING TABEL 4

Ferritische materialen

- De staalsoorten 15Mo3, 13CrMo4.4 en 10CrMo9.10 vertonen in de loop van de tijd een afname in de corrosiesnelheid, maar de corrosiesnelheden zijn nog te hoog (> 1mm/jr) voor toepassing van deze materialen onder sulfiderende condities. De staalsoorten 15Mo3, 13CrMo4.4 en 10CrMo9.10 vertonen alleen scheuren in het ingesnoerde deel van de trekstaven (beoordeling scheurgedrag met 2). Mogelijk dat een hogere reksnelheid ook scheurvorming veroorzaakt in het niet-ingesnoerde deel van de trekstaaf. De bij hoge temperatuur ontstane corrosielaag op deze laag-gelegerde stalen heeft onvoldoende bescherming tegen stilstandscorrosie, zelfs als geen HCl in het gas aanwezig is .
- De materialen Mod9Cr1Mo, X22CrMoV12.1, Tp 446 en FeCrAlY hebben een relatief lage corrosiesnelheid. Deze schommelt tussen dc 0.2 en 0.6 mm/jaar. De tendens is een parabolische corrosiesnelheid, hetgeen onder matige sulfiderende gascondities een voldoende weerstand zou betekenen voor toepassing onder NOx-arme stookcondities. Op het staal Tp 446 heeft zich een Cr-oxisulfide-laag gevormd door ontchroming van het staal oppervlak (ca. 8 micron). Korrelgrenscorrosie is in dit materiaal opgetreden. Het scheurgedrag van deze materialen onder CERT-condities wordt beoordeeld met 1 (scheurtjes in het niet-ingesnoerde deel).
In Mod9Cr1Mo zijn in de corrosiekorst vele scheurtjes ontstaan die doorgroeien in het staal. In het staal X22CrMoV12.1. zijn vele kleine scheurtjes over het gehele oppervlak van de trekstaaf ontstaan. De carbidedeeltjes zijn terug te vinden in de oxidelaag, maar de laagvorming zoals in Mod9Cr1Mo is afwezig. De in FeCrAlY ontstane scheurtjes zijn over het gehele lengte van de proefstaaf zeer scherp. In het Tp 446 lopen de scheurtjes vaak door een precipitaat en stoppen dan in het basismateriaal.

Tabel 4: Beoordelingen van de materialen voor de verschillende onderzoeken en het oordeel over gebruik onder sulfiderende condities met betrekking tot NOx-arme stooktechnieken.

Materiaal	Coating		Corrosieweerstand Stilstandscorrosie				CERT Scheur gedrag	LCF		Eind beoor- deling
	*Stabili- teit	Continu gas E mm/jr	gas F mm/jr	gas mm/jr	F+HCl *1	Temp °C		*3	rek % max/min	
15Mo3		1	0.6	2.3	-	400	2			
13CrMo4.4			2.4	3.7		400	2			
10CrMo9.10		1	2.5	3.6	-	400	2	1.0/0.9	+	
Mod9Cr1Mo		0.5	3.2	3.6		450	1			
X22CrMoV1 2.1						400	1			+/
FeCrAlY		0.01			+	450	1			+/
Tp 446		0.06 *4	0.1	0.5	+	450	1		+	+/
AISI 347		0.3			+	450	1			+/
.MtS1310		0.01 *4	0.1	0.2	+	450	1	0.5/0.3	+	+
Cr diff 15Mo3		0.03 *2			+	400	3	+	3.0/0.5	+
CrV diff 15Mo3	-	0.02 *2			+	400	3		3.0/0.6	+
Cr diff 10CrMo9.10	+		0 *4	0.1		400	3	+	3.0/1.0	+
CrV diff 10CrMo9.10	+		0	0.1	+	400	3	+	4.0/0.8	+
Amdry 350 OP 15Mo3		0.1 *2			+	400	1			
Arndry 970 op 15Mo3		0.02 *2			+	400	1			
~' Netco 465 op 15Mo3		0.1 *2			+	400	1		0.5/0.3	+

*1: gestelde eis is corrosiesnelheid kleiner dan 0.3 mm/jr

*2: berekend uit de TGA metingen van UT, 200 uren proef

*3: scheurgedrag 1 en 2 zijn negatief

*4: interkristallijne corrosie

*5: -: niet geschikt +: geschikt +/-: is mogelijk toepasbaar na nader onderzoek.

Austenitische materialen

- AISI 347

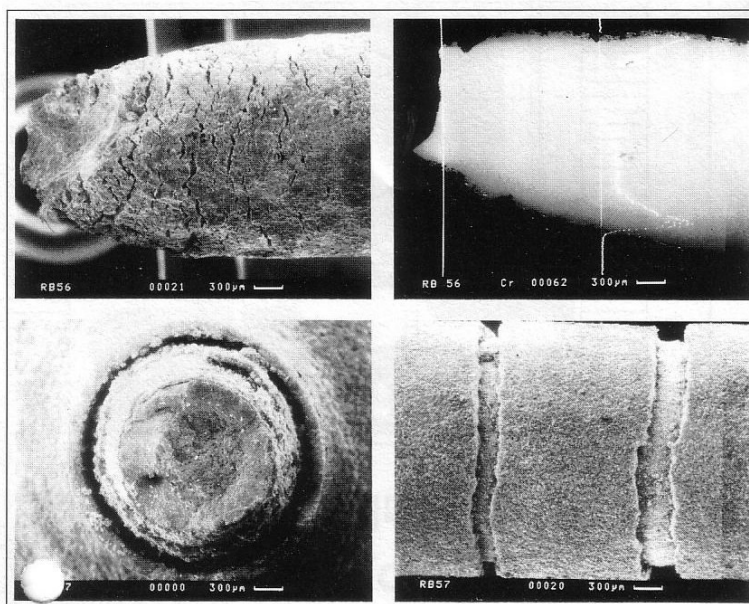
Het austenitische staal AISI 347 heeft een corrosiesnelheid van minder dan 0.3 mm/jr. In het homogeen gedeformeerde deel zijn de toppen van de scheurtjes bij de CERT-proefover hetalgemeen wel afgerond als gevolg van de sulfidatie. De weerstand tegen ASC lijkt beter te zijn dan dat van AISI 310. Mogelijk dat de reksnelheid voor dit staal dus niet kritisch was.

- AISI 310

Het AISI 310 corrodeert met een zeer lage snelheid van minder dan 0.01 mm/jr. Er lijkt een kritische reksnelheid te bestaan in gas E van ca $14 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$. Bij de lage vervormingssnelheid is de corrosiescale dikker en zijn de scheurtippen meer afgerond. Opmerkelijk is dat op het staal-oxide grensvlak aanwijzingen zijn voor interkristallijne aantasting. Wat betreft de scheurgroei zal nog moeten worden nagegaan in welk belastingsgebied en bij welke reksnelheid scheurvorming optreedt. Er werd ook een start gemaakt met beproevingen van het AISI 310 onder een wisselende belasting in het gebied bij rekken van 0.3 tot 0.5 %. Er zijn geen ASCscheurtjes ontstaan. Wel wordt er enige interkristallijne corrosie gevonden. Zoals werd verwacht worden de scheuren dus gevormd tijdens het plastisch deformeren van het staal.

Diffusie-coatings

- Coatings op 15Mo3
De Cr- en CrV-coatings op 15Mo3 zijn beide niet thermisch stabiel. Al na relatief korte tijd (in vergelijking met de gebruiksduur van een verdampers) gaan in de coating Cr-carbideprecipitaten groeien. Dit leidt tot een algehele ontchroming van de coating die na verloop van tijd zal leiden tot het algeheel falen van de coating door de afnemende corrosieweerstand.
- Coatings op 10CrMo9.10
De Cr- en CrV-coatings op 10CrMo9.10 veranderen niet bij temperaturen van 450°C en ze worden daarom daarom stabiel geacht. Wel wordt de Cr-coating in de stilstandscorrosieproef met het HCl-houdende menggas langs de korrelgrenzen gecorrodeerd. De korrelgrenzen zijn als gevolg van de carbideprecipitaten sterk verarmd aan Cr. De CrV-coating is onder deze condities nog zeer goed corrosiebestand.
Er is geen verschil in scheurgedrag te constateren voor wat betreft de Cr- en CrV-diffusie-coatings in de CERT-experimenten. De scheurtjes in het ingesnoerde gedeelte blijken slechts aan het oppervlak te liggen in de chroomcarbide laag. De scheurtjes stoppen in het gebied van de hoge Cr-concentratie (zie figuur 10).
Bij de experimenten onder wisselbelasting blijkt dat de Cr-coatings aan het oppervlak rondom scheuren vertonen; dit effect wordt niet duidelijk waargenomen bij de CrV-coatings. Op enkele plaatsen worden grillige scheurtjes gezien.



Figuur 10:

Enkele coatings na beproeving met CERT. Foto's RB-56: CrV-diffusie-coating. De scheurtjes blijven aan het oppervlak in de carbiderijke laag. Zie voor de dikte van de diffusie laag de met WDS bepaalde Crverdeling.

Foto's RB-57: Plasma-gespoten coating Amdry 350. De coating scheurt op regelmatige plaatsen en ligt ook geheel los van het staal.

- Plasma-gespoten coatings
Enkele coatings op 15Mo3 zijn beproefd met CERT en onder wisselbelasting. Bij overschrijding van de rekgrens scheuren de coatings (zie figuur 5c). Gezien de geringe rek die deze coatings kunnen opvangen en rekken die in de praktijk kunnen optreden tengevolge van bedrijfsspanningen, worden deze coatings niet geschikt geacht.

CONCLUSIES

Ferritische materialen

- De ferritische staalsoorten 15Mo3, 13CrMo4.4, 10CrMo9.10 en Mod9Cr1Mo hebben een te lage weerstand tegen algemene corrosie (>0.12 mm/jr) en stilstandscorrosie. Ze zijn bovendien gevoelig voor ASC in sulfiderend milieu.
- De staalsoorten X22CrMoV12.1 en FeCrAlY hebben een hoge weerstand tegen algemene corrosie. Ze zijn niet getest op weerstand tegen stilstandscorrosie. De kans op ASC in deze materialen is aanwezig. Er treden duidelijke scheuren op over de gehele lengte van de proefstaafjes.
- Het materiaal Tp 446 heeft dankzij het hoge Cr-gehalte een hoge weerstand tegen algemene corrosie en stilstandscorrosie. Wel is enige korrelgrenscorrosie opgetreden. Het materiaal is bovendien het minst gevoelig voor ASC.

Austenitische materialen

- Er worden in de corrosiekorst van AISI 347 en AISI 310 geen dwarsscheuren gevonden. Nadeel van het AISI 347 is de relatief hoge algemene corrosiesnelheid in vergelijking met die van het AISI 310. Het nadeel van AISI 310 is weer de interkristallijne aantasting, welke bij hoge mechanische belasting of kruip zeer nadelig kan zijn in verband met ASC.
- Secundaire scheurvorming in het niet ingesnoerde deel van de proefstaaf treedt in de twee materialen AISI 347 en AISI 310 op tijdens de plastische deformatie van het materiaal. Het AISI 347 lijkt voorlopig nog het minst gevoelig te zijn voor ASC.
- Het is noodzakelijk om de grenzen voor plastische deformatie en de kritische reksnelheden vast te stellen met betrekking tot het gevaar voor ASC, en de relatie met de praktijksituatie duidelijker te maken.

Diffusie-coatings

- De weerstand tegen algemene corrosie en de plastische deformatiegraad van de diffusie-coatings is hoog. De CrV-diffusiecoating op 10CrMo9.10 geeft een goede bescherming tegen algemene corrosie en stilstandscorrosie dankzij het ontbreken van de carbideprecipitaten op de kristalgrenzen. Cr- en CrV-diffusie-coatings verhinderen het optreden van ASC van het materiaal 10CrMo9.10.

Plasma-gespoten coatings

- De plasma-gespoten lagen hebben een hoge corrosieweerstand maar een zeer lage rek en bezwijken al zodra plastische deformatie van het staal optreedt. De coatings scheuren bij belasting langs de Ni-hechtlag. Bij toepassing van deze coatings voor verdampers zal men de mechanische belasting van het materiaal goed moeten definiëren.

REFERENTIES

1. EPRI REPORT (Cialone, H.J., Wright, LG., Wood, R.A., Jackson, C.M.). Circumferential cracking of supercritical boiler water-wall tubes. report CS-4669, research project 1890-4, Dec. 1986.
2. EPRI, 1989. (Daniel, P.L., Chou, S.F., Rodgers, L.W., Ayres, P.S.), Fireside Corrosion in Low-Nox Combustion Systems. Report GS-6339, Research project 2154-3.
3. HEIJNEN, 1989
4. HUIJBREGTS, W.M.M., VGB Kraftwerkstechnik 1981 (9) 773...782, Bestimmung der Korrosionsanfälligkeit von Verdampferrohren.
5. HUIJBREGTS, W.M.M., BOLT, N., WITKAMP, J.G. Elektrotechnik 67 (1989) 7, 633..640, Corrosie-aspecten onder reducerende stooktechnieken.
6. KNAPEN, B.J., FRANSEN, T., HUIJBREGTS, W.M.M. Kema Scientific & Technical Reports (1986), 4, 4, Application of constant extension rate technique in a sulfidising gas at high temperatures.

7. KLUEH, R.J. Materials Science and Engineering, 54, (1982), 65-80, Discontinuous Creep in short-range Order Alloys.
8. RADEMAKERS, P.L.F., HUIJBREGTS, W.M.M., 1987. Materiaalaspecten bij NOXarme verbrandingstechnieken, Fase 2: Onderzoek en Ontwikkeling, TNO-N11/ KEMA rapport, 87M/05711/RAD/GRF
9. SIKKA, V.K., DAVID, S.A. Metallurgica Transactions A, 12, (...) 5, 1981-1985, Discontinuous creep deformation in a Type 316 stainless Steel Casting.
10. WITKAMP, J.G., VAN DER KOOIJ, J., KOSTER, G., SIJBRING, J.R. Demonstration of advanced low-Nox combustion techniques at the gas/oil-fired Flevo Poweer Station, unit 1. Paper to be presented at the EPA-EPRI 1991 joint symposium on stationary combustion NOx controll. bWashington, March 25-28.