

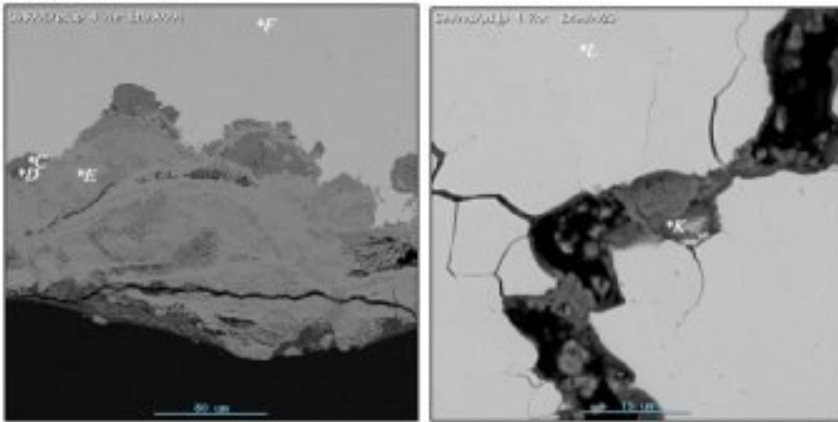
Carbonaat spanningscorrosie, een ondergeschoven kindje!!

Bron van het carbonaat voor SCC in lage druk ketels en stadsverwarmingssystemen.

Voordracht op de vergadering van de Studiekern Corrosie op woensdag 28 september 2005

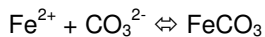
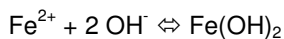
Wally Huijbregts

Enkele jaren terug zijn er in het stadsverwarmingssysteem in Noord Brabant grote schades geweest in de leidingen van het retourwater. Uitgebreid onderzoek heeft toen aangetoond dat in de corrosiekorsten en de scheuren ijzercarbonaat aanwezig was (Huijbregts en anderen ¹). Zie Figuur 1.



Figuur 1. Doorsnede van de corrosiekorst en van een scheur. In de donkere velden C en D wordt ijzercarbonaat en magnetiet aangetroffen

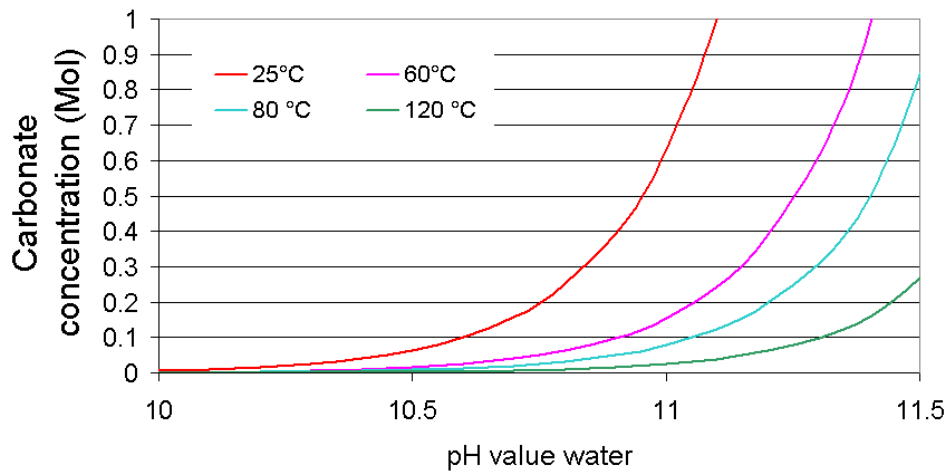
In de corrosieputten in het staal waar ijzercarbonaat wordt aangetroffen en van waaruit carbonaat spanningscorrosie begint, heerst er evenwicht tussen ijzercarbonaat, ijzerhydroxide en magnetiet. Magnetiet ontstaat bij de omzetting van ijzerhydroxide volgens de reactie van Schikorr.



Bij een hoge pH waarde zal het ijzerhydroxide evenwicht naar rechts verschuiven waarbij de Fe^{2+} concentratie zal afnemen. In het ijzercarbonaat evenwicht resulteert dat in een hoge CO_3^{2-} concentratie.

Berekenen we de carbonaat concentratie in evenwicht met ijzerhydroxide en bij een pH=11, uitgaande van de oplosbaarheidsproducten van FeCO_3 ($1.4 \cdot 10^{-9}$ bij 80 °C), en van $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($1.6 \cdot 10^{-14}$ bij 80 °C), dan komen we uit op een carbonaat concentratie van 80 mmol (Handbook Chemistry ²). Figuur 2 geeft het verloop bij verschillende temperaturen.

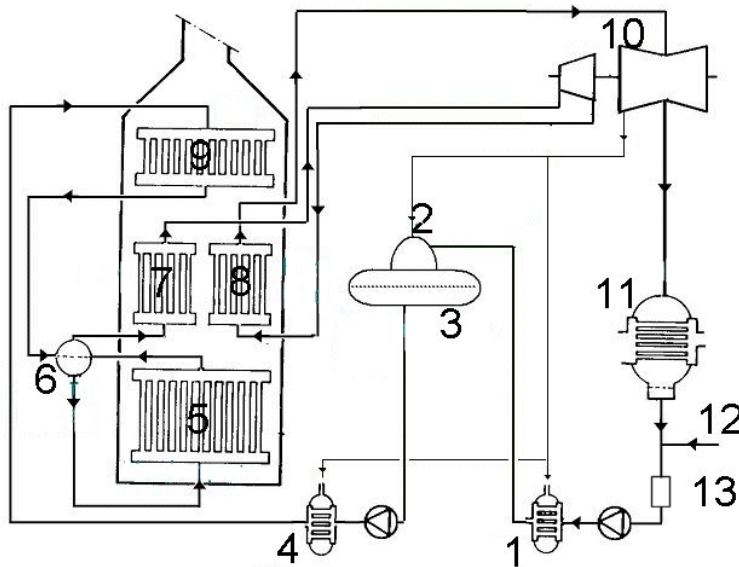
Carbonate concentration in equilibrium with ferrous hydroxide and ferrous carbonate



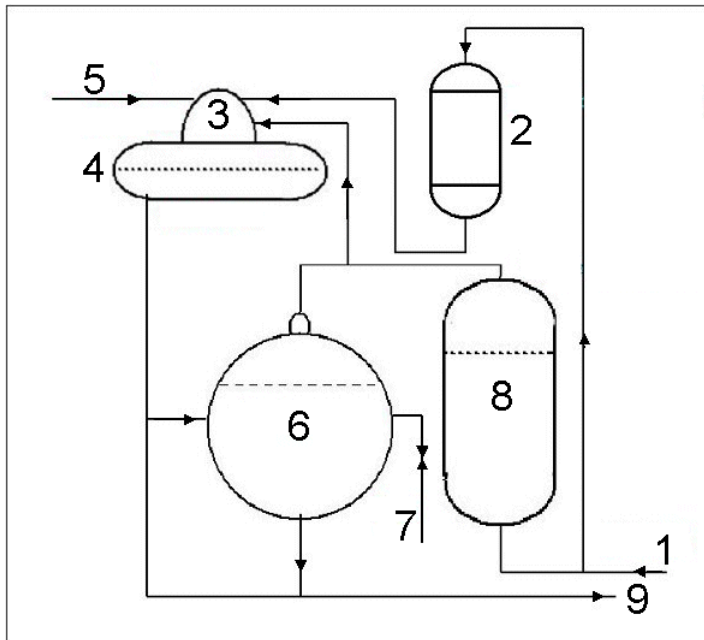
Figuur 2. Carbonaat concentratie in evenwicht met ferrohydroxide en ferrocarbonaat.

Bron van het carbonaat

In de elektriciteit opwekking wordt gewerkt met zeer zuiver water. In het systeem is een geavanceerde stoomturbine opgenomen, die niet duldt dat er enige verontreiniging in de stoom aanwezig is (figuur 3).



Figuur 3 Eenvoudig schema van een ketel: 1: lage druk voorwarmer, 2: ontgasser, 3: voedingwater tank, 4: hoge druk voorwarmer, 5: verdampers, 6: stoom-water vat, 7: oververhitter, 8: hoge druk oververhitter, 9: eco, 10: turbine, 11: condensor, 12: suppletie water, 13: Condensaat reiniging systeem.



Figuur 4 Eenvoudig schema voor het stadsverwarming deel. 1: Retour water DHS, 2: ionen reiniging systeem (niet 100%), 3: ontgasser, 4: Stoom water vat, 5: Suppletie, 6: Stoom generator, 7: spui 8: expansie vat, 9: voedingwater DHS

Ook met betrekking tot corrosie in het hoge druk systeem van de ketel worden de eisen aan de kwaliteit van het water hoog gesteld. Een condensaat reiniging is dan ook een noodzaak voor een moderne hoge druk ketel.

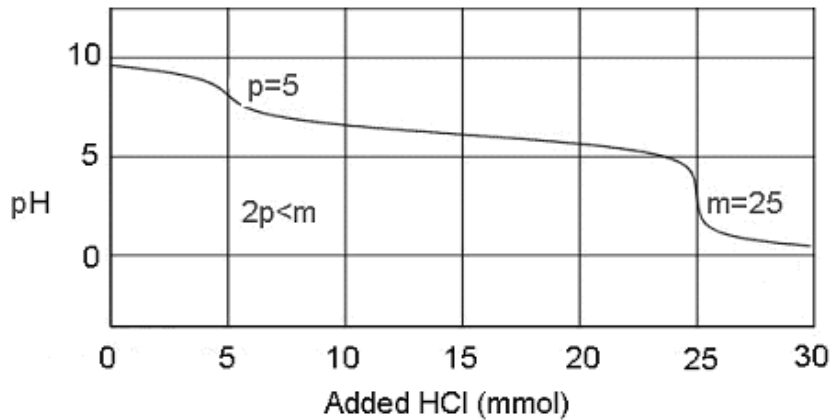
In de situatie dat een ketel niet wordt toegepast stroomopwekking, worden er aan de waterkwaliteit minder hoge eisen gesteld zodat de condensaat reiniging niet wordt toegepast. In feite geldt dit ook voor een stadsverwarmingsysteem.

Door gebruik van de p en m-getallen kan worden aangegeven hoeveel hydroxyl, carbonaat of bicarbonaat aanwezig is in het suppletie- en ketelwater. Daarbij wordt gebruik gemaakt van onderstaande tabel. De p en m-getallen stellen hier het aantal ml zuur voor dat nodig is om 100 ml water met 0.1 n HCl te titreren op het equivalentiepunt phenophtaline en metyloranje (respectievelijk p en m-getal). De p waarde wordt uitgedrukt in mmol.

Tabel 2 Gebruik van de p en m-getallen

Voorwaarde	Concentraties in maeq.		
	OH	CO ₃	HCO ₃
p=0	0	0	M
2p<m	0	2p	m-2p
2p=m	0	2p	0
2p>m	2p-m	2(m-p)	0
p=m	p	0	0

De concentratie aan OH⁻, carbonaat en bicarbonaat kan worden berekend volgens de voorwaarden uit bovenstaande tabel. In onderstaande figuur is een voorbeeld van een titratiecurve gegeven, waarvoor geldt dat 2p<m.



Figuur 5. Titratie curve van water met 15 mmol bicarbonaat en 5 mmol carbonaat.

Tabel 4. Voorbeeld van de waterkwaliteiten voor een stadsverwarmingsysteem en een lage druk industrieketel.

Systeem	pH	p-getal	m-getal	Geleidbaarheid $\mu\text{S}/\text{cm}$
Stadsverwarming, suppletie	5.9 – 7.2	0	0.1	7 – 10
Stadsverwarming, circuit	9 - 11	0.1	0.3	20 - 40
Industrieketel, suppletie	8.5	0,05	1	300
Industrieketel, ketel	12	7	8	5700

De totale carbonaat en bicarbonaat concentratie in het suppletiewater en het water van het leidingsysteem van de stadsverwarming bedraagt respectievelijk 0.1 en 0.2 mmol. In geval van een industrieketel is de bicarbonaat waarde van 1 mmol in het suppletiewater ($m=1$) en van 1 mmol ($m=8$ en $p=7$) in het ketelwater hoger.

Gebleken is dat bij de lage carbonaatwaarde van 0.2 mmol in het water van de stadsverwarming toch duidelijk carbonaat werd aangetroffen op de locaties waar de carbonaat spanningscorrosie scheuren ontstonden.

Volgens Music en coauteurs (4) ontstaat bij het roesten van C-staal in een 5 mmol Na_2CO_3 oplossing bij kamertemperatuur en 90 °C een mengsel van basisch ijzercarbonaat en magnetiet. De expositietijd was 1 tot 3 weken. Op C-staal dat in gedistilleerd water was geroest werd geen ijzercarbonaat aangetroffen.

Met behulp van laboratoriumexperimenten werd aangetoond dat in een 1500 mmol carbonaat oplossing zeer gemakkelijk interkristallijne scheurvorming kan worden opgewekt met behulp van Constant Strain Rate experimenten (1,3). Het moet zeer waarschijnlijk worden geacht dat deze scheurvorming ook in een 80 mmol carbonaat milieu (de evenwichtsinstelling van ijzercarbonaat en ijzerhydroxide bij $\text{pH}=11$ en 80 °C) kan worden gerealiseerd.

Interessant zou zijn om in dit opzicht verder onderzoek uit te voeren. Bovendien is het verstandig om bij schadegevallen de corrosiekorsten nauwkeurig op aanwezigheid van carbonaat te laten onderzoeken.

Om carbonaat spanningscorrosie te voorkomen in stadsverwarmingssystemen is geadviseerd de pH van het water te verlagen.

Referenties

1. W. Huijbregts, A. Beijers, R. Leferink, A. Zeijsejnk, J.Peters, P. Verbeek, R. Bilsen Euroheat & Power, Fernwärme international, June 2001, pg 52-58. Carbonate Stress Corrosion Cracking in District Heating Pipes
2. Handbook of Chemistry and Physics 69^e editie, pagina B206-207.
3. Wendler-Kalsch E. The effects of film formation and mechanical factors on the initiation of stress corrosion cracking of unalloyed steels in carbonate solutions. Werkstoffe und Korrosion 31, 534-542 (1980).
4. Svetozar Miusic, Israel Nowil, Mira Ristic, Zvonko Orehovec en Stanko Popovic The effect of bicarbonate/carbonate ions on the formation of iron rust. Croatica Chemica Acta, CCACAA 77 (1-2) 141-151 (2004); ISSN-0011-1643 CCA-2911