

Erosie corrosie in waterstoom systemen.

Ir W.M.M. Huijbregts *

Handboek Stoom, Uitgeverij Nassau B.V. 2006, december, pg 7130-1 - 7130-34



Inleiding

De belangrijkste corrosievormen in de water-stoom kringloop zijn: erosiecorrosie , verdampercorrosie en spanningscorrosie.

Vanaf 1968 tot 1982 is er door KEMA ten behoeve van de elektriciteitsbedrijven veel onderzoek gedaan met betrekking tot deze soorten corrosie. Niet alleen op het laboratorium met betrekkelijk eenvoudige middelen, maar ook met behulp van een 1 Mwe Proef Ketel Installatie (PKI) werd het onderzoek uitgevoerd (Huijbregts, 1974, Jelgersma, Snel ²¹). In deze PKI konden corrosie experimenten worden uitgevoerd bij verschillende ingestelde procescondities en waterkwaliteiten en zo de echte condities van een bedrijfsketel worden nagebootst. De resultaten van dit onderzoek zijn veelal in verschillende tijdschriften gepubliceerd. In deze bijdrage heeft de auteur de resultaten samengevat. Dank aan KEMA, die het beeldmateriaal van deze onderzoeken voor deze uitgave beschikbaar heeft gesteld.

In tabel 1 worden de materialen genoemd die overwegend in de verschillende componenten van de water-stoom kringloop worden gebruikt. Tevens is aangegeven welke vormen van corrosie optreden in deze componenten.

Erosiecorrosie is een zeer algemeen begrip voor schade als gevolg van de combinatie van de eroderende en corroderende werking van het stromend milieu, Schade als gevolg van erosiecorrosie treedt vaak op bij elektriciteit productiebedrijven.

We noemen voor de meest gebruikte materialen de componenten die voor erosiecorrosie gevoelig zijn:

C-staal : economisers, waterafscheiders, natte stoomleidingen, voorwarmers en pompen.

Cr staal: turbine schoepen

Cu legeringen: condensors

De schades zijn vaak een gevolg van druppelerosie of erosiecorrosie.

* Huijbregts Corrosion Consultancy, Hbs-CC, Renkum, www.hbscc.nl

*Tabel 1.
Toegepaste materialen in de water-stoom kringloop.*

Component	Gekozen materialen voor de component	Corrosievormen in de component
Verdamper	C-staal	Verdampercorrosie
		Erosiecorrosie
		Spanningscorrosie
		Vermoeingscorrosie
Stoomhouder	C-staal	Spanningscorrosie
	WB-35	
	WB-36	
Voorwarmer	C-staal	Erosiecorrosie
	15Mo3	Stilstandscorrosie
Oververhitter	13CrMo4.4	Sulfaat corrosie
	10CrMo9.10	Sulfidatie
	AISI 347	Kruip
	14MoV6.3	Spalling
Stoomleidingen	13CrMo4.4	Vermoeingscorrosie
	10CrMo9.10	Kruip
Stoomturbine	C-staal	Erosiecorrosie
	X12CrMoV12.1	Vermoeingscorrosie
	X13Cr	Afzettingen
	Gietijzer	
Condensor	Al messing	Erosiecorrosie
	Cu-Ni	Galvanische corrosie
	Titaan	Spleetcorrosie
	AISI 316	Ontzinking
Pompen	Duplex RVS	Putcorrosie
	Gietijzer	

1. Druppel erosie

Druppelerosie treedt vooral op daar waar de hete natte stoom de voorwarmers direct met hoge snelheid binnenkomt of in de overgang van de oververhitte zone naar de condensaatzone van de voorwarmers. In wezen wordt de schade veroorzaakt door mechanische beschadiging van het oppervlak door de wat grotere met de stoom meegevoerde waterdruppels. Volgens Effertz¹³, treedt in ongelegeerde stalen voorwarmers pas druppelerosie op boven een druppelgrootte van 0.1 mm en bij snelheden hoger dan 50 m/s Het oppervlak wordt sterk gedeformeerd en er ontstaan tenslotte microscheurtjes en metaaldeeltjes breken uit. Zie Figuur 1.

Bij rasterelektronen microscopisch onderzoek van de oppervlakten ziet men komvormige putten waaromheen een opgedrukte rand. In het koudeverstevigde oppervlak breken dan gemakkelijk stukjes metaal uit. Bij koolstofstaal ziet men vaak stukjes van de perlieteilanden losgebroken. Bij druppelerosie worden naast de materiaaleigenschappen de stromingscondities dus als de belangrijkste factoren beschouwd. Wijziging daarin, bijvoorbeeld door het aanbrengen van schermplaten, kan de schade voorkomen. Wijzigingen in de waterbehandeling zullen geen effect hebben.



Figuur 1 Voorbeeld van druppelerosie aan een turbineschoep (foto KEMA)

2 Erosie corrosie of vloeistof erosie

Bij vloeistoferosie of erosiecorrosie in waterstoom kringlopen zijn drie factoren van groot belang:

1. de waterconditionering
2. de stromingscondities
3. de staalsamenstelling.

Bovenstaande drie factoren zullen worden toegelicht.

Daarnaast zullen nog enkele modellen voor de berekening van de materiaal afname door erosiecorrosie worden besproken.

Tenslotte zal aan de hand van schadegevallen het belang van de materiaalkeuze worden onderstreept.

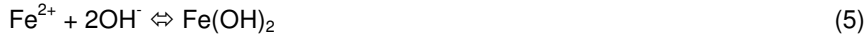
Invloed waterconditionering

In een zuurstofvrij water lost ijzer op onder de vorming van waterstof en ijzer ionen volgens een van onderstaande reactie:



In het zure gebied verloopt de eerste reactie, vorming van Fe^{2+} en in het meest alkalische gebied de vorming van het HFeO_2^- ion.

Bij een voldoende hoge pH waarde van het water ontstaat op het staaloppervlak dus het ijzerhydroxide door de rechtstreekse oxidatie van het staal oppervlak (reactie 3) en/of door het neerslaan van de ijzerionen :



Deze laag geeft al een zekere bescherming tegen verdere corrosie. Bij een temperatuur hoger dan 60 °C wordt het ferrohydroxide omgezet in een ijzeroxide, in dit geval magnetiet.



Deze zogenoemde "Schikorr"-reactie verloopt bij temperaturen beneden 100 °C zeer langzaam. Bij hogere temperaturen wordt het magnetiet steeds meer direct op het staal oppervlak gevormd. In het temperatuurgebied 150 tot 250 °C wordt de poreusheid van de oxidelaag steeds minder, zodat de corrosiebeschermende werking dan ook steeds beter wordt.

In geval van aanwezigheid van zuurstof in het water gaat ferrohydroxide ook bij lagere temperaturen al over in magnetiet.



De vorming van de min of meer beschermende laag (magnetiet en ferrohydroxide) neemt met toenemende dikte af. De groei verloopt volgend een parabolisch oxidatiewet

$$m^2 = kt.$$

m: oxidelaagdikte

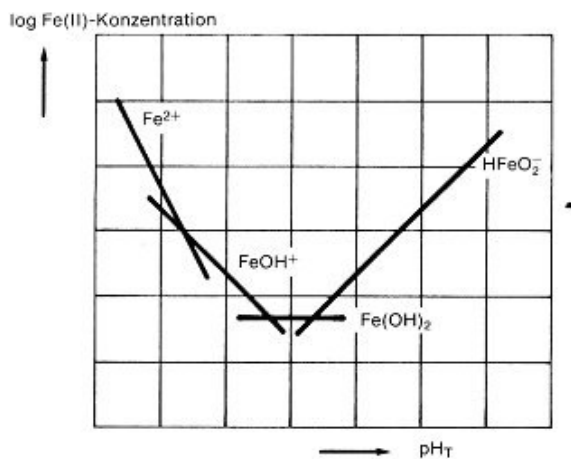
t: tijd

k: oxidatieconstante

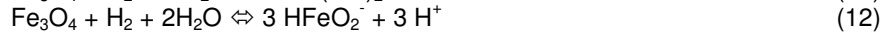
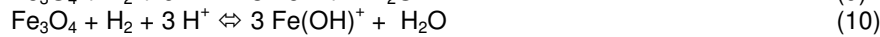
De oxidatieconstante is afhankelijk van de staalsamenstelling en de temperatuur.

De oxidatiesnelheid dm/dt wordt geschreven als : $dm/dt = k/2m$

Bij een eenmaal gevormde magnetiet laag op de stalen pijpen, is er een evenwicht tussen het magnetiet en de opgeloste ijzerverbindingen. Bij bijvoorbeeld wijziging van de watersamenstelling van zuur naar zwak alkalisch zal de oplosbaarheid van het magnetiet afnemen.



Figuur 2. De evenwichtinstellingen van magnetiet met Fe^{2+} , FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en HFeO_2^- . De oplosbaarheden zijn afhankelijk van temperatuur, pH waarde en het H_2 gehalte. Zie onderstaande reactievergelijkingen 9 t/ 16. (van den Hoven¹, 1986).



De evenwichtsconstante K_1 , K_2 , K_3 en K_4 kunnen met thermodynamische gegevens worden berekend. De evenwichtsconcentraties worden gegeven door:

$$\text{Fe}^{2+} = K_1 (\text{H}^+)^2 (\text{H}_2)^{1/3} \quad (13)$$

$$\text{FeOH}^+ = K_2 (\text{H}^+) (\text{H}_2)^{1/3} \quad (14)$$

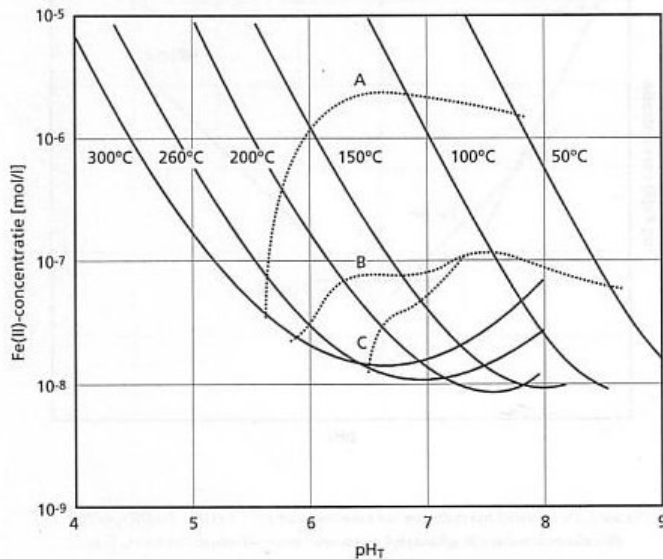
$$\text{Fe}(\text{OH})_2 = K_3 (\text{H}_2)^{1/3} \quad (15)$$

$$\text{HFeO}_2^- = K_4 (\text{H}^+)^{-1} (\text{H}_2)^{1/3} \quad (16)$$

Sweeton en Baes bepaalden de oplosbaarheden van magnetiet bij verschillende pH waarden en bij een constante H_2 druk ($\text{pH}_2 = 1$ bar ofwel concentratie $\text{H}_2 = 1,55$ mg/kg).

Van den Hoven (KEMA) berekend de oplosbaarheden door de waarden van Sweeton en Baes³ te corrigeren voor pH_T en H_2 druk voor 3 interessante waterconditioneringen.

Onder praktijk condities zal de H_2 druk een factor 1000 lager zijn (1mbar). De oplosbaarheden zullen dan een factor 10 lager zijn volgens de vergelijkingen 13 t/m16. De in Figuur 3 getoonde oplosbaarheidswaarden zijn dus de voor deze lagere H_2 druk gecorrigeerde waarden (een factor 10 lager dan de door Sweeton werkelijk gemeten waarden bij een $\text{pH}_2 = 1$ bar).

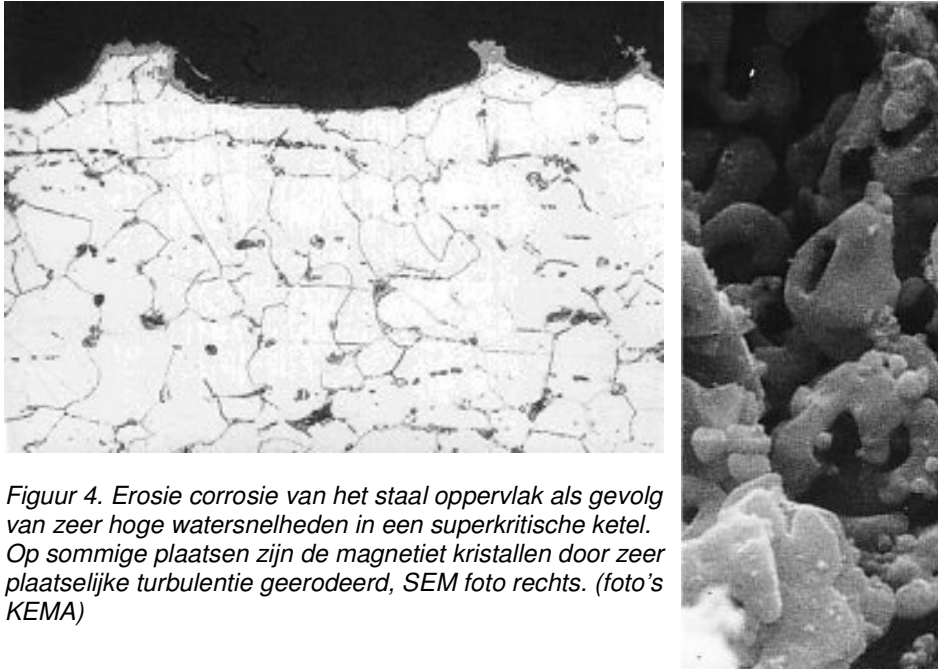


Figuur 3. De magnetiet-oplosbaarheden (getrokken lijnen) bij een $\text{pH}_2 = 1$ mbar, afgeleid van de oorspronkelijk bij $\text{pH}_2 = 1$ bar gemeten waarden van Sweeton en Baes, en de door van den Hoven afgeleide oplosbaarheden in 3 verschillende relevante typen water bij $\text{pH}_2 = 1$ mbar (lijnen A, B en C).

Door de verschillende waarde van de dissociatieconstante van water, de zwakke base NH_3 en de sterke base NaOH bij toenemende temperatuur is de berekende pH_T (de pH waarde bij hoge temperatuur) verschillend. Vandaar dat een enigszins verschillend verloop ontstaat voor de berekende oplosbaarheden voor zuiver water (de gearceerde weergegeven curve 'A' in Figuur 3), ammonia (curve B) geconditioneerd water op $\text{pH}_{25} = 9.3$ en met NaOH (curve C) geconditioneerd water, eveneens op $\text{pH}_{25} = 9.3$.

Invloed stromingscondities

In geval van erosie corrosie worden de ijzerionen afgevoerd. Bij voorbeeld op plaatsen met lokale turbulentie zal er meer ijzer worden weggevoerd en zal de oxidelaag niet zo gemakkelijk zijn volledig beschermende dikte verkrijgen. Een mooi voorbeeld van de invloed van lokale turbulentie is de vorming van zogenaamde ribbeloxide structuren als gevolg van erosiecorrosie in superkritische ketels. De magnetiet kristallen worden soms zelfs geerodeerd op plaatsen het hoge turbulentie. (Figuur 4)

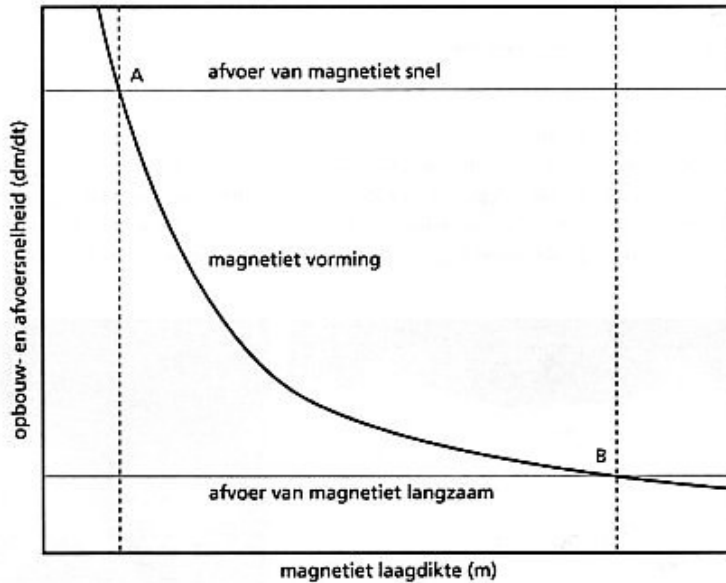


Figuur 4. Erosie corrosie van het staal oppervlak als gevolg van zeer hoge watersnelheden in een superkritische ketel. Op sommige plaatsen zijn de magnetiet kristallen door zeer plaatselijke turbulentie geerodeerd, SEM foto rechts. (foto's KEMA)

Gaan we voorlopig uit van een laminaire stroming aan de pijpwand dan wordt het transport van de ijzerionen bepaald door de diffusiesnelheid van de ijzerionen (wet van Fick).

$$dm_d/dt = D (C_o - C_h)/\delta \quad (17)$$

dm_d/dt : diffusiesnelheid van ijzerionen
 D : diffusieconstante
 C_o : concentratie aan het oppervlak
 C_h : concentratie in de kern van de pijp
 δ : dikte van de laminaire stromingslaag.



Figuur 5. Groei van de oxidelaag en de afvoer van ijzer door diffusie. (Van den Hoven¹, 1986).

De vormingssnelheid van de magnetietlaag hangt af van de laagdikte, maar de afvoer van het ijzer is onafhankelijk van de laagdikte. Naarmate de watersnelheid of turbulentie hoger is zal het transport vanaf het pijpoppervlak naar het bulk water ook hoger zijn, hetgeen in Figuur 5 met de beide lijnen A en B is aangegeven. Er ontstaat een evenwicht: Bij hoge watersnelheid is de oxidelaag dun, bij lage watersnelheid wordt de laag dikker.

De dikte van de laminaire grenslaag is bij benadering gelijk aan het quotiënt van de dynamische viscositeit η en de gemiddelde watersnelheid u .

$$\delta \sim \eta/u \quad (18)$$

Voor de diffusiecoëfficiënt D geldt :

$$D \sim T/\eta \quad (19)$$

$$dm_o/dt \sim D/\delta \sim T \cdot u/\eta^2 \quad (20)$$

De diffusiesnelheid neemt bij hoge temperatuur sterk toe, vooral ook omdat de viscositeit van water (η) met de temperatuur sterk afneemt. Bij een temperatuur verhoging van 25 naar 100 °C neemt de diffusiesnelheid met een factor tien toe en een verder verhoging van 100 naar 200 °C nog eens met een factor vijf. Dit verklaart ook mede waarom erosiecorrosie vooral bij een temperatuur hoger dan 100 °C optreedt.

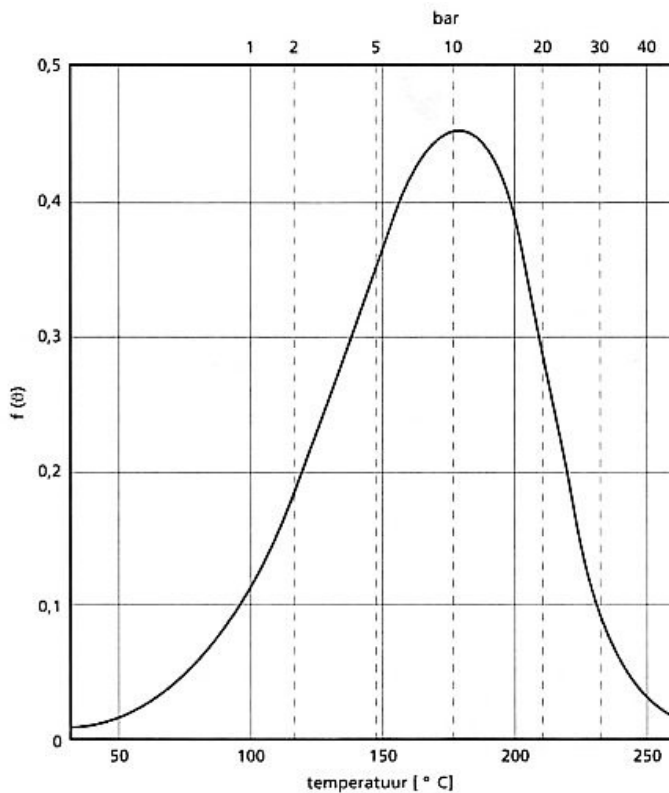
De afvoersnelheid is in belangrijke mate bepalend voor het erosiecorrosie proces. Dat werd reeds door Keller¹⁵ voor natte stoom turbine installaties in beeld gebracht.

Hij formuleerde de corrosiesnelheid s (mm/10000 hr) als volgt voor corrosie van schoepen in natte stoom:

$$s = f(\vartheta) \cdot c \cdot \sqrt{y} \cdot K_c \quad (21)$$

- $f(\vartheta)$ Invloed van de temperatuur op de corrosie (zie figuur 6)
- c Stoom snelheid in m/s
- y Vochtpercentage in de stoom
- K_c Configuratie factor (zie figuur 7)

De dimensieloze term $f(\vartheta)$ is uitgezet in Figuur 6. In Figuur 7 zijn empirische waarden weergegeven van de verschillende stromingspatronen. Erosiecorrosie werd door Keller¹⁵ pas als een risico ervaren wanneer de s waarde groter dan 1 mm/10000 hr bedraagt.



Figuur 6 De dimensieloze functie $f(\vartheta)$ van Keller¹⁵ (1974), uitgezet tegen de temperatuur.

In feite is dit model van Keller het eerste model waarmee de erosiecorrosie snelheid kon worden afgeschat voor natte stoom (zuiver water) en voor een eenvoudig C-staal. De exacte samenstelling van het staal wordt niet gegeven. Deze methode was vooral in gebruik bij constructeurs en diende als leidraad. Bij het ontwerp van een licht-water reactor, zoals indertijd de BWR (Boiling Water Reactor) in Doodewaard, werd hier gebruik van gemaakt.

















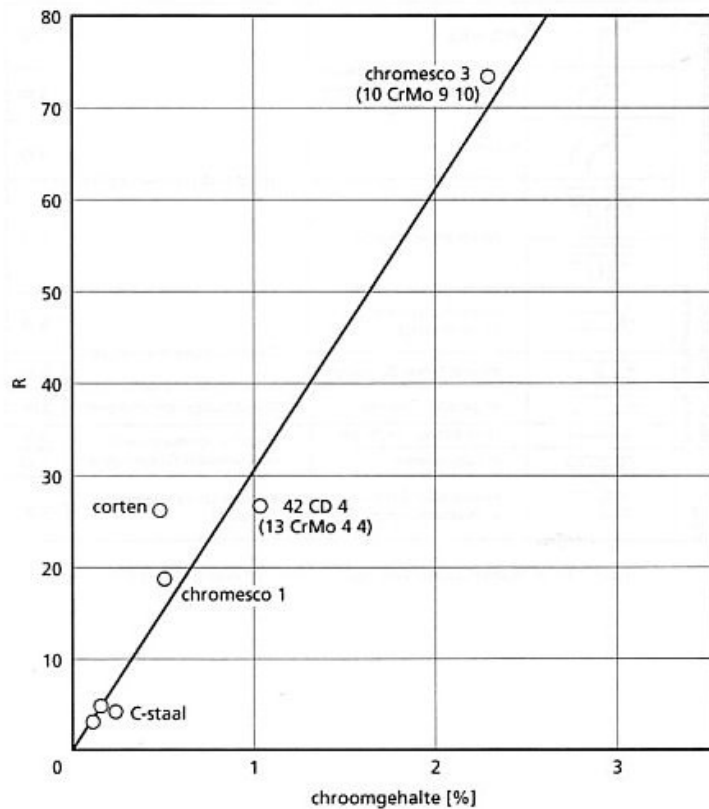
Beanspruchungsfall		Bezugsgeschwindigkeit w		k_c	
Staupunkte der Primärströmung		an Rohren		1,00	
		an Schaufelprofilen		1,00	
		an Platten		1,00	
		in Verzweigungen		0,75	
				0,60	
Staupunkte der Sekundärströmung		R/D = 0,5	in Krümmern und Abström- diffusoren	0,52	
		R/D = 1,5		0,30	
		R/D = 2,5		0,23	
		hinter Vereinigungen		Durchflußgeschwindigkeit	0,15
					
Staupunkte hinter Abflö- sungswirbeln		hinter Rohreintritt (scharfkantig)		Durchflußgeschwindigkeit	0,16
		an und hinter Störungen		Durchflußgeschwindigkeit	0,16
ohne Stau- punkte		in geraden Rohren		Durchflußgeschwindigkeit	0,04
		in undichten Teilfugen		Geschw. entsprechend verlustlosem Gesamtgefälle	0,08
komplizierte Fälle		in Labyrinthen		Geschw. entsprechend verlustlosem Gesamtgefälle	0,08
		an und über Schaufeln, an Wassertangrinnen		mittlere Umfanggeschw. der Stufe	0,30

Bild 4. Geometriefaktoren k_c nach Keller [19].Figuur 6 De geometriefactoren voor erosiecorrosie volgens Keller¹⁵ (1974).

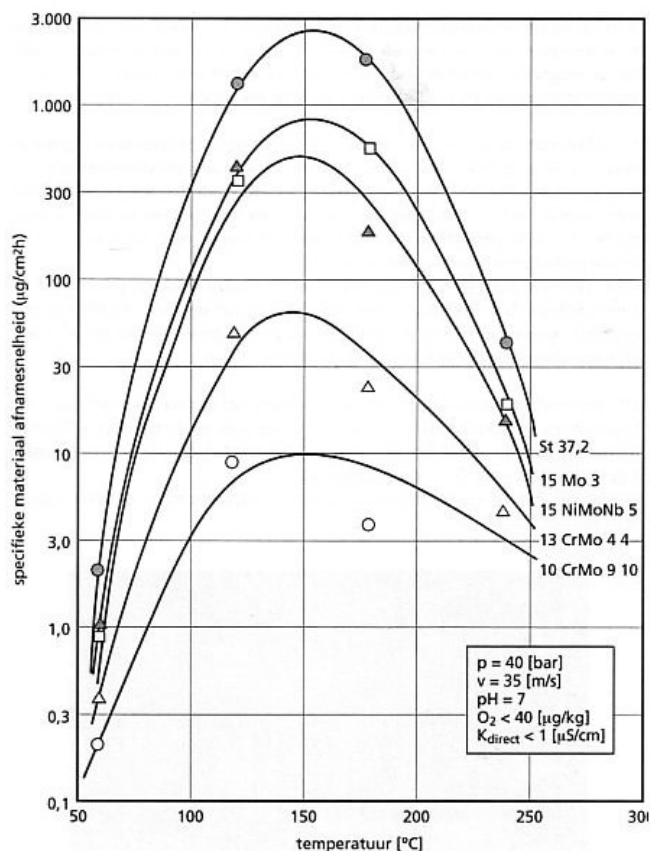
Invloed samenstelling materiaal

Het is duidelijk dat ook het materiaal een belangrijke rol zal spelen bij het erosiecorrosie proces. Wanneer het staal in staat is een gesloten porievrije laag te laten ontstaan zal de diffusie van de ijzerionen ook sterk worden geremd en daarmee de erosiecorrosie. Om dit aan te tonen grijpen onderzoekers graag naar een reeks materialen met een oplopend chroom gehalte om daarvan de weerstand te bepalen.

Ducreux¹⁰ deed dat in 1982 voor een aantal stalen met een Cr en Cu gehalte van 0 tot 2.25% (zie Figuur 8).



Figuren 8. Relatieve materiaalvermindering R) voor met chroom gelegeerde staalsoorten volgens onderzoek van Ducreux¹⁰ (1982).



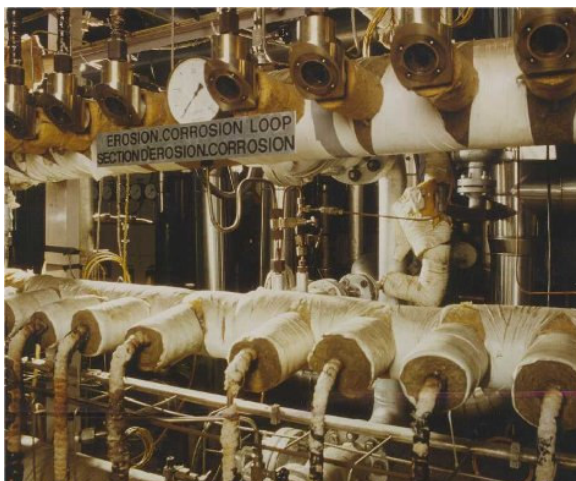
Figuur 9. Invloed van de temperatuur op de materiaalvermindering door erosiecorrosie, volgens onderzoek van Heitmann⁵ (1982).

Heitman en Kastner⁵ publiceerden de resultaten van het onderzoek van KWU in 1982. Ook zij kozen voor een verscheidenheid aan materialen. Zie Figuur 9. Het onderzoek van Heitman en Kastner was zeer uitgebreid en werd later door KWU Siemens gebruikt voor het opstellen van een software programma, waarmee corrosiesnelheden konden worden voorspeld. (Zie paragraaf Modellen). Uit Figuur 9 blijkt dat de hoogste erosiecorrosie snelheid bij 150 °C ligt. Bij deze temperatuur is volgens de magnetiet oplosbaarheidgrafiek van van den Hoven¹ (Figuur 3) de oplosbaarheid in met ammonia geconditioneerd water ook het hoogst.

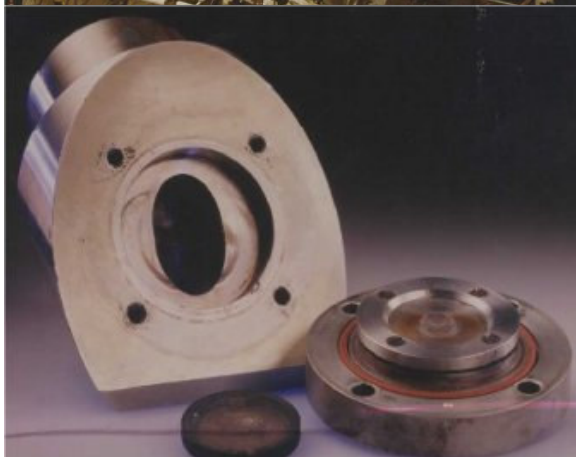
Bij KEMA werd de invloed van de staal samenstelling op de weerstand tegen erosiecorrosie in natte stoom vastgesteld met behulp van een straalbuismethode. De eerste resultaten zijn door Huijbrechts gepresenteerd op de internationale corrosie conferentie in 1981 in Mainz. Het vervolg onderzoek werd in 1984 en later nog eens uitgebreid in 1997 gepubliceerd. In 2006 werd de laatste stand van zaken over de corrosiegevoeligheid van C-stalen toegelicht. In het KEMA onderzoek werden een groot aantal C-stalen monsters getest die door de verschillende hoeveelheden verontreinigingen in het staal ook duidelijk in erosiecorrosie weerstand bleken te verschillen. Bij dit onderzoek werd dus heel duidelijk ingezoomd op de "ordinaire" niet gelegerde stalen.

In de test werd natte stoom met grote snelheid tegen het staal monster geblazen. Het O₂-gehalte en de geleidbaarheid van het water was laag, resp. < 2 ppb en 30 S/m. De stoomsnelheid bedroeg 960 m/s. Na 100 uur beproeving werden de gewichtsverliezen (G) in gram gemeten. In de Figuren 10 en 11 worden de opstelling en een test plaatje na de 100 uren beproeving getoond.

Worden de resultaten met lineaire regressie verwerkt, dan volgt dat het gewichtsverlies na 100 uur beproeving met een regressievergelijking kan worden beschreven. Dit gewichtsverlies werd de G_{KEMA} genoemd en beschouwd als de erosiecorrosie gevoeligheid van het staal. De gemeten en



Figuur 10 Test opstelling voor de erosiecorrosie testen . Er zijn in totaal 24 testkamers aanwezig. (foto KEMA, erosiecorrosie opstelling).



Figuur 11 Een van de stroombuizen met een getest proefplaatje. (foto KEMA, erosieproefkamer).

berekende waarden van de stalen zijn in Figuur 12 uitgezet. Het blijkt ook dat er geen duidelijk verschil is in erosiecorrosie weerstand van de 3 materialen C-staal, 15Mo3 en 14Mn4.

$$G_{\text{KEMA}} = 90 - 160 \text{ Cu} - 115 \text{ Cr} - 40 \text{ Mo} + 35 \text{ C} \quad (22)$$

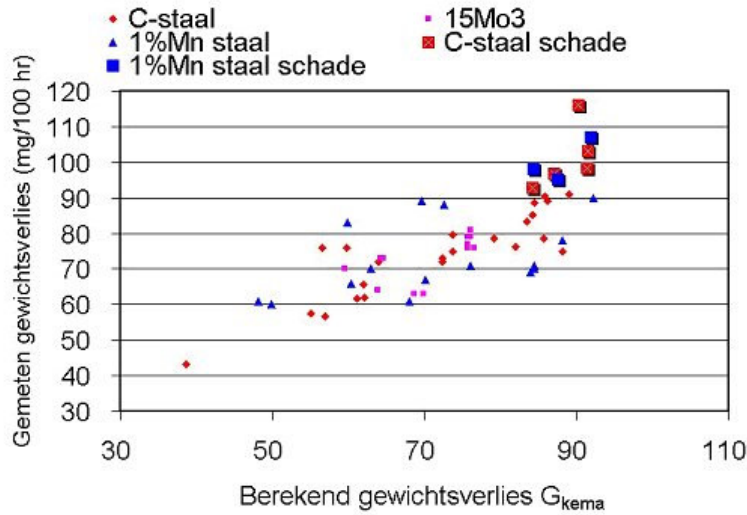
De monsters afkomstig van de schadegevallen zijn apart in deze Figuur vermeld. Het bleek dat de stalen van de schadegevallen door erosiecorrosie alle een berekende G_{KEMA} hadden van 80. Vult men deze waarde van 80 in formule (22) in dan kan men het Cr-equivalent definiëren als:

$$\text{Cr-equivalent} = \text{Cr} + 1.4 \text{ Cu} + 0.3 \text{ Mo} - 0.3 \text{ C} > 0.09 \quad (23)$$

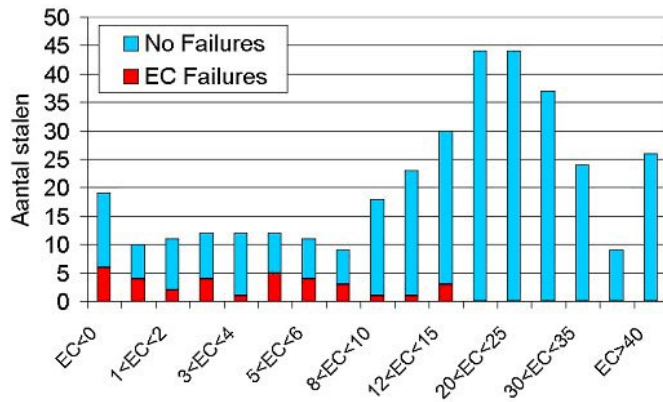
Voor een staal dat bestand is tegen erosiecorrosie onder niet al te extreme condities (stroming en waterkwaliteit) dient het Cr-equivalent hoger dan 0.09 te zijn. In hoofdstuk "schades" zal dit verder worden toegelicht aan de hand van vele voorbeelden. Duidelijk is dat het Cu-gehalte in het staal een nog groter effect heeft op de erosiecorrosieweerstand dan het Cr-gehalte!

In 2006 zijn door Huijbregts⁹ de ongelegeerde en laag gelegeerde stalen in een database ondergebracht en hiervoor zijn op basis van de chemische samenstelling de erosiecorrosie waarden van alle stalen berekend ($100 \times \text{Cr-equivalent}$). In Figuur 13 zijn ook de schadegevallen aangegeven. Slechts 3 erosiecorrosie schades hadden een Cr-equivalent waarden hoger dan 0.09 (EC=9). Deze schades waren afkomstig van schades waar exceptionele zware stromingscondities waren

opgetreden, namelijk in een schermplaat voor een natte stoomstraal (EC=10) en in 2 pijpen met een zeer hoge lasnaad (EC=15).



Figuur 12. De gemeten en berekende erosiecorrosie gevoeligheden van de geteste C-stalen. De stalen afkomstig van schadegevallen zijn apart vermeld.

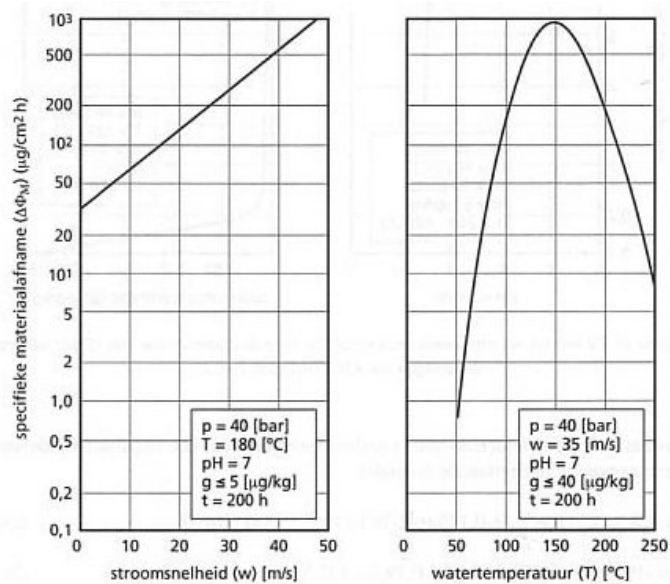


Figuur 13. De verdeling van de erosiecorrosie gevoeligheid over de drie staalsoorten. (Huijbregts⁹, 2006).

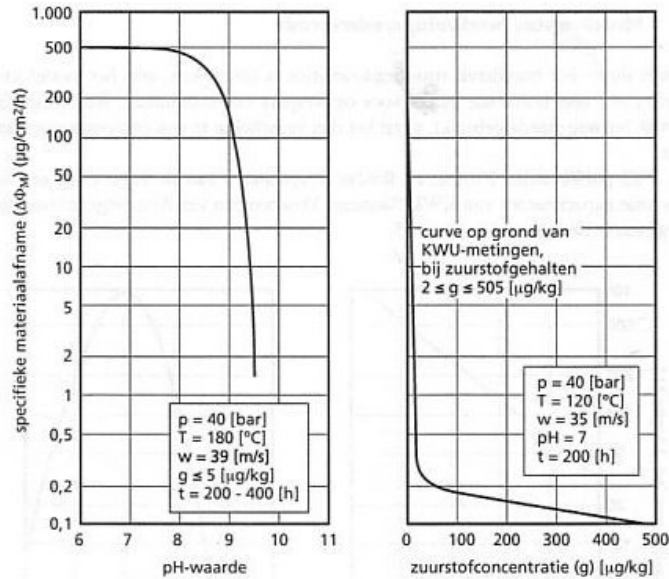
Modellen voor berekening erosiecorrosie

Zoals onder het hoofdstuk stromingscondities is besproken was het model van Keller een zeer bruikbaar model voor ontwerpers van installaties. Waarschijnlijk wordt het nog steeds gebruikt, al zit het dan verscholen in een computerprogramma.

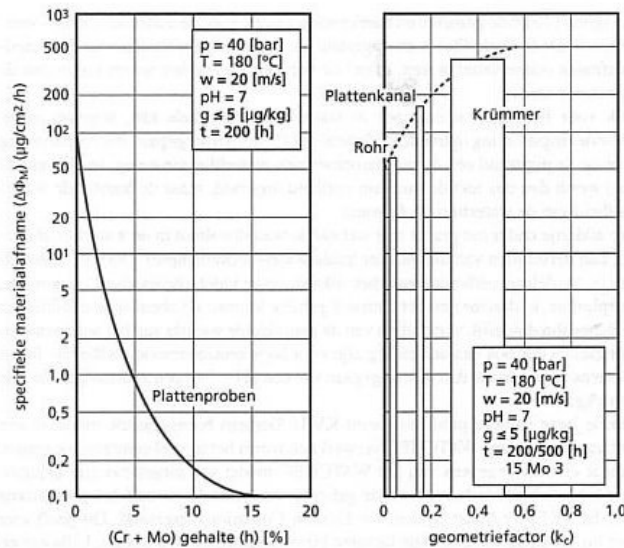
In 1982 publiceerden Kastner en Riedle²⁰ de resultaten van de uitgebreide erosiecorrosie experimenten van KWU Siemens. Voorbeelden van de meetgegevens zijn gegeven in de figuren 14, 15 en 16.



Figuur 14. De invloed van stroomsnelheid en temperatuur op de erosie corrosie van 15Mo3 volgens de metingen van KWU. (Heitmann, 1982).



Figuur 15. De invloed van pH waarde en zuurstofgehalte op de erosie corrosie van 15Mo3 volgens de metingen van KWU. (Heitmann^{5, 20}, 1982).



Figuur 16. De invloed van het Cr+Mo gehalte en de geometrie op de erosie corrosie volgens de metingen van KWU (Heitmann^{5, 20}, 1982).

Kastner en Riedle²⁰ stelden op basis van deze meetgegevens een empirisch model op, weergegeven in onderstaande formules:

$$\Delta\phi = 6,25 \cdot k_c \cdot \{B \cdot e^{Nw} \cdot [1 - 0,175 \cdot (\text{pH} - 7)^2] \cdot 1,8 \cdot e^{-0,118 \cdot g} + 1\} \cdot [f(t)] \quad (24)$$

$$B = -10,5 \cdot \sqrt{h} - 9,375 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,79 \cdot T - 132,5 \quad (25)$$

$$N = -0,0875 \cdot h - 1,275 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1,078 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2,15 \quad \text{voor } 0 < h < 0,5 \% \quad (26)$$

$$N = (-1,29 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,109 \cdot T - 22,07) \cdot 0,154 \cdot e^{-1,2 \cdot h} \text{ voor } 0,5 < h < 5 \% \quad (27)$$

$$f(t) = C_1 + C_2 \cdot t + C_3 \cdot t^2 + C_4 \cdot t^3 \quad (28)$$

$$C_1 = 0,99999934 \quad C_2 = -0,3356901 \cdot 10^{-6} \quad (29)$$

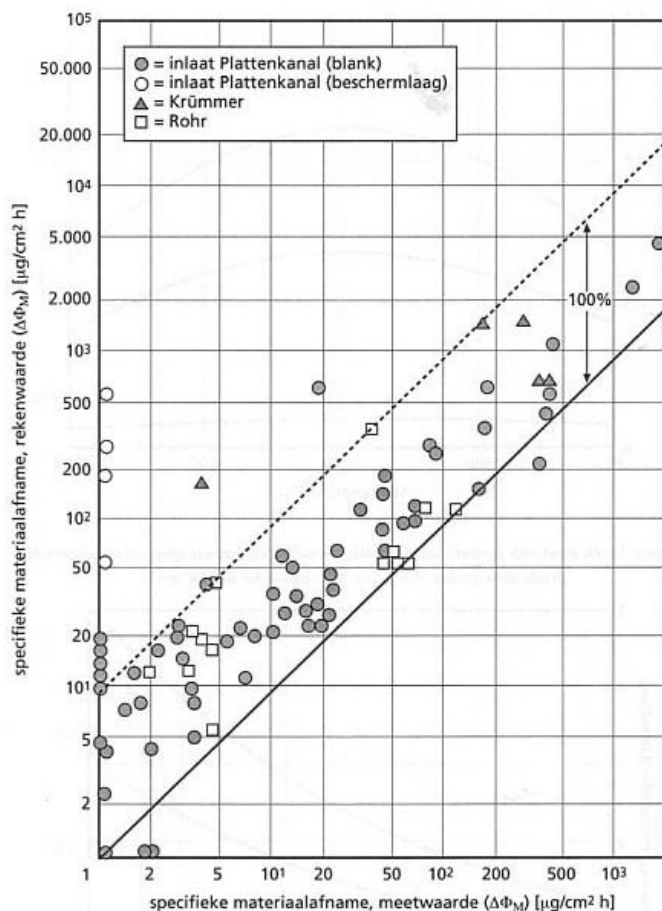
$$C_3 = -0,5624812 \cdot 10^{-10} \quad C_4 = 0,3849972 \cdot 10^{-15} \quad (30)$$

In bovenstaande vergelijkingen zijn onderstaande notaties gebruikt

Omschrijving	Dimensie	Notatie	Bijzonderheden
materiaalvermindering	$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$	$\Delta\phi$	De omrekeningsfactor van $\text{gg}/\text{cm}^2\text{h}$ naar mm/jaar is 0,011)
Stroomsnelheid	m/s	w	
Watertemperatuur	$^{\circ}\text{K}$	T	$T < 613$
pH	$-\log(\text{H}^+)$	pH	$7.0 < \text{pH} < 9.39$
zuurstofconcentratie	$\mu\text{g}/\text{kg}$		$0 < g < 30$
Geometriefactor	dimensieloos	k_c	
Expositietijd	Uur	t	$t > 200$ uur
Materiaalfactor	%	h	$0 < h < 5$

In tegenstelling tot de publicatie van Keller is de Keller-factor door Kastner dimensieloos ingevoerd.

In Figuur 17 zijn de gemeten en berekende materiaalafname weergegeven. De formule (24) is zo opgesteld dat de gemeten materiaalafname conservatief waren, ofwel de berekende waarden waren hoger dan de gemeten waarden.



Figuur 17. De gemeten en de volgens het KWU model berekende materiaal afnamen (Kastner²⁰, 1986).

Ook voor twee fasen stromingen in waterstoom mengsels kan de formule (24) worden toegepast wanneer zogenaamde ringstroming optreedt. Bij ringstroming is er op de pijpwand een dunne snelstromende waterfilm aanwezig. In de formule (24) wordt dan dus niet de medium snelheid ingevuld maar de berekende watersnelheid van de waterfilm op de wand.

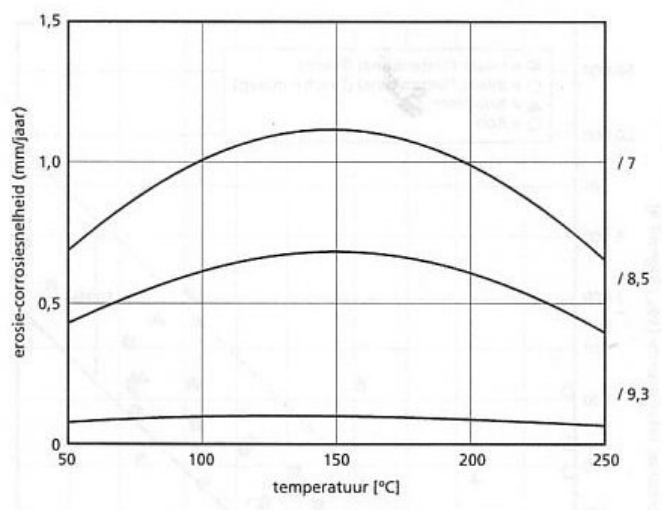
Een addertje onder het gras is nog wel dat de waterkwaliteit in de waterfilm duidelijk kan verschillen van die van het totale water-stoom mengsel. Door de verschillen in verdelingcoëfficiënt van het alkaliseringsmiddel (bv ammonia, morpholine, hydrazine) en het zuurstof gehalte kunnen de chemische condities in de waterfilm duidelijk verschillen met de gemiddelde waarde van het water-stoom mengsel en dus ook een aanleiding zijn voor hoge erosiecorrosie snelheden. In het Siemens model wordt dan ook uitgegaan van een pH=7 en een zuurstofgehalte van 0 μg/kg.

Enkele jaren na deze publicatie heeft KWU-Siemens bovenstaande model in een software programma WATCHEC verwerkt en wordt het in veel centrales toegepast.

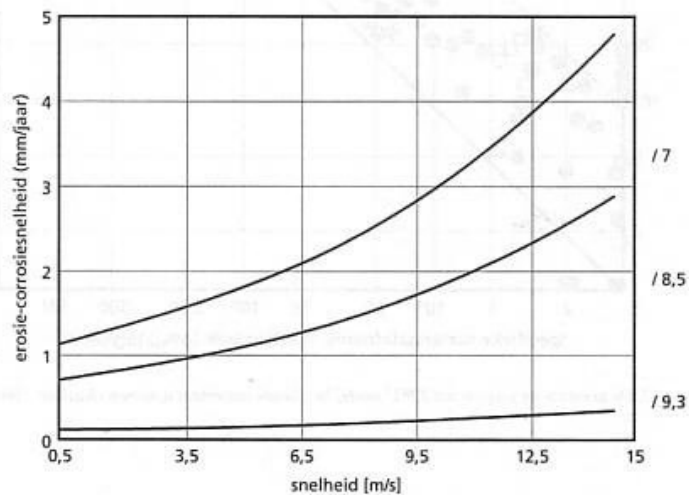
Omdat de basisgegevens van het WATCHEC model vrij uitgebreid zijn gepubliceerd heeft KEMA daar dankbaar gebruik van gemaakt en zelf het programma KASEC (KEMA Assist System for Erosion Corrosion) opgesteld, hetgeen zeer snel inzicht geeft in de verschillende factoren bij erosiecorrosie (Huijbregts, Uilhoorn en Wels⁸, 1997). Vooral ook bij schades geeft het snel aan in welke richting de oorzaak van de schade moet worden gezocht. Enkele resultaten worden gegeven in de figuren 17 t/m 19). De berekeningen zijn uitgevoerd voor de waarden vermeld in onderstaande tabel.

Tabel 2. Gekozen waarden voor de erosiecorrosie berekeningen met het KASEC (KEMA Assist System for Erosion Corrosion) model.

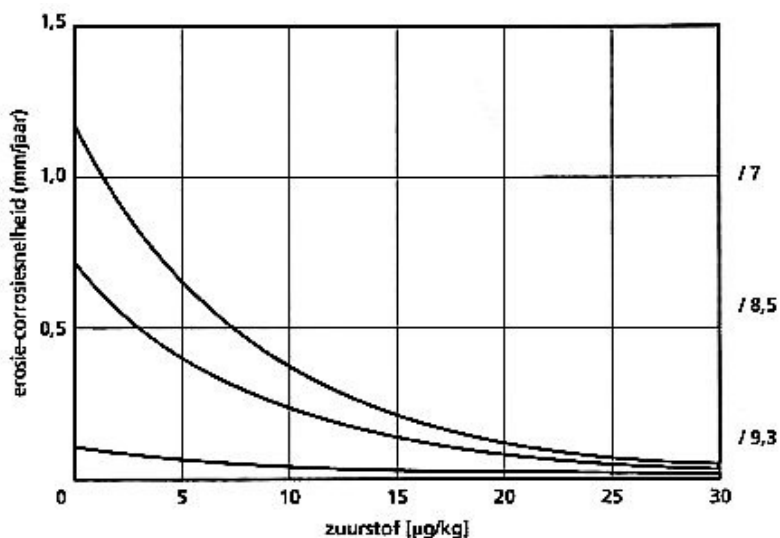
informatie		Dimensie	Waarde
Pijp	Inwendige diameter pijp	mm	150
	Materiaal dichtheid	Kg/m ³	7800
	Bedrijfstijd	uur	16000
	Geometrie factor k _c		0.3
Staal	Cu	Wt%	0.01
	Cr	Wt%	0.005
	Mo	Wt%	0.3
	C	Wt%	0.01
Chemie	pH		7
	Zuurstof	µg/kg	0
	Waterstof	kPa	0.01
Stroming	Massa flow	Kg/h	50000
	Temperatuur	°C	150
	Druk	bar	10



Figuur 18. De berekende erosie corrosie snelheid bij toenemende temperatuur en verschillende pH waarden (7,0, 8,5 en 9,3) volgens het KASEC model.



Figuur 19. De berekende erosie corrosie snelheid bij toenemende watersnelheid en verschillende pH waarden volgens het KASEC model.



Figuur 20. De berekende erosie corrosie snelheid bij toenemend zuurstofgehalte en verschillende pH waarden volgens het KASEC model.

Schadegevallen en preventie door materiaalspecificatie

De monsters staal uit het laboratoriumonderzoek waren afkomstig van schadegevallen, van pijpstukken zonder schade, die respectievelijk voor een controle uit de ketels werden genomen en van pijpstukken uit het magazijn. De monsters afkomstig van schadegevallen zijn in de Figuren 12 en 13 apart vermeld. Opvallend is dat de monsters afkomstig van erosiecorrosie schades uit verschillende componenten ook in de natte stoomstraalproef een hoog gewichtsverlies hebben.

Schades traden op in:

- appendages
- natte stoomleidingen en waterafscheiders
- voorwarmers
- verdamper

Enkele erosiecorrosie schadegevallen uit de vier genoemde groepen zullen worden besproken. Bijzondere aandacht krijgen de schades waarbij in de component C-stalen met verschillende G_{KEMA} waarden aanwezig waren. Dan bleek het staal met de laagste G_{KEMA} waarde ook steeds niet of duidelijk minder te zijn aangetast.

Appendages

Twee schakelarmen van voedingwaterpompen waren sterk door erosiecorrosie aangetast (zie figuur 21). Ondanks de langere bedrijfstijd van 40.000 uur van de schakelarm A was deze minder aangetast dan schakelarm B na een bedrijfstijd van 10.000 uur. De verklaring ligt in het verschil in de G_{KEMA} waarden voor de armen A en B respectievelijk 85 en 95.



Figuur 21. Twee sterk door erosiecorrosie aangetaste schakelarmen van voedingwaterpompen (foto's KEMA).

Natte stoomleidingen

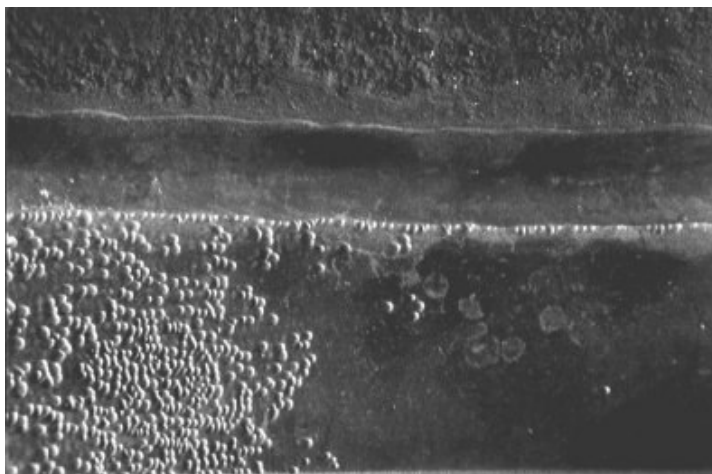
Een aardig voorbeeld is de natte stoomleiding achter de waterafscheider in een BWR. De monsters zijn uitgenomen op verschillende plaatsen in het systeem. Grote pijpen waren gevormd door het aaneen lassen van gebogen platen (figuur 22).



Figuur 22 De natte stoomleiding achter de waterafscheider, waarin de plaat met de hoge G_{KEMA} waarde (95) was aangetast. De naburige niet aangetaste platen hebben een waarde van 75. (foto KEMA).

Het bleek dat deze niet altijd van dezelfde chemische samenstelling waren en dat de erosiecorrosie weerstand verschilde.

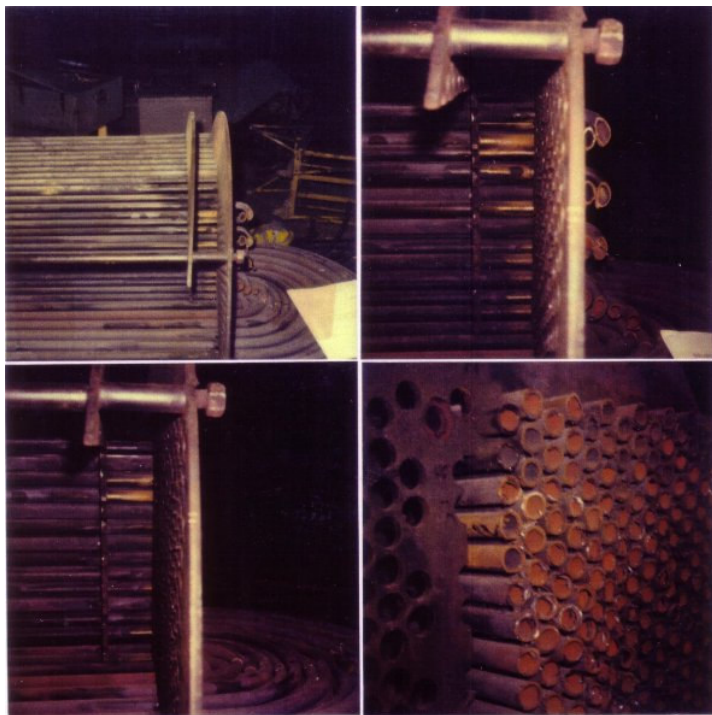
Twee aaneengelaste platen met G_{KEMA} waarden van 87 en 53 zijn afkomstig van een waterafscheider uit een Zweedse PWR (zie figuur 23). Opmerkelijk is hier de typische erosiecorrosie op de plaat met een G_{KEMA} waarde van 87 en afzetting van ijzeroxiden op de andere plaat (de "gepassiveerde").



Figuur 23 Twee aanéén gelaste platen met G_{KEMA} waarden van 81 en 53 zijn afkomstig van een waterafscheider uit een drukwaterreactor in Zweden. (foto KEMA).

Voorwarmers

In een lage druk voorwarmer werd erosiecorrosie gevonden. De aantasting was ogenschijnlijk willekeurig over de pijpen verdeeld. In totaal werden van 24 pijpen staalanalyses gemaakt en daaruit bleek dat in de voorwarmer twee charges staal waren toegepast met verschillende G_{KEMA} waarden. Het zal duidelijk zijn geworden dat de pijpen met de hoogste G_{KEMA} waarde waren aangetast (zie figuur 24).



*Figuur 24.
Een aangetaste lage druk voorwarmer. Bij ontmanteling en analyse van de staalsamenstellingen bleek dat de voorwarmer was opgebouwd uit 2 batches staal uit verschillende G_{kema} waarden (83 en 75). (foto KEMA).*

Verdamper

In een 'steaming economiser' van een afgassenketel was erosiecorrosie opgetreden in de bochten van de pijpen, waar het water naar de buitenbocht wordt geslingerd (zie figuur 25).



Figuur 25

Een door erosiecorrosie aangetaste bocht van een 'steaming eco " De G_{KEMA} waarde was hoog (92), (foto KEMA).

Aan de binnenzijde van de bochten droogt het pijpoppervlak op en zetten zich grove magnetiet octaëders af. De G_{KEMA} waarde van het pijpmateriaal was hoog (92). Het probleem is opgelost door de bochten te vervangen en uit te voeren in staal 13CrMo4.4 (bevat 1 % Cr).

Op basis van de schadegevallen en de gemeten en berekende erosiecorrosie gevoeligheid wordt aanbevolen voor erosiecorrosie gevoelige componenten stalen met een G_{KEMA} waarde te kiezen met een waarde kleiner dan 80, of een Cr-equivalent hoger dan 0,09 (formules 22 en 23).

Een 0.5 of 1% Cr staal heeft al een hoge weerstand tegen erosiecorrosie in natte stoom. Door nu in de waterkringloop stalen zonder speciale aandacht voor de corrosieweerstand toe te passen, is gelijk aan het spelen van 'Russische Roulette'. Corrosieproblemen in bestaande eenheden moeten dan worden opgelost door aanpassing van de waterconditionering, wat vaak veel geld zal kosten.

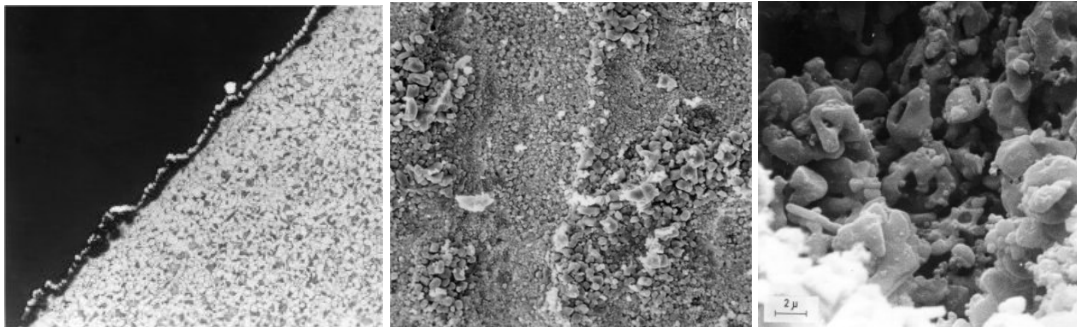
Ribbeloxide vorming bij hoge watersnelheden

Een bijzondere vorm van erosiecorrosie is de vorming van ribbels in het pijpoppervlak van doorstroomketels, waardoor de stromingweerstand van de ketel toeneemt (Huijbregts¹⁸, 1985), hetgeen tot verlies in rendement leidt. Wanneer de pomp een te laag vermogen heeft kan zelfs de beoogde energieproductie niet worden bereikt.

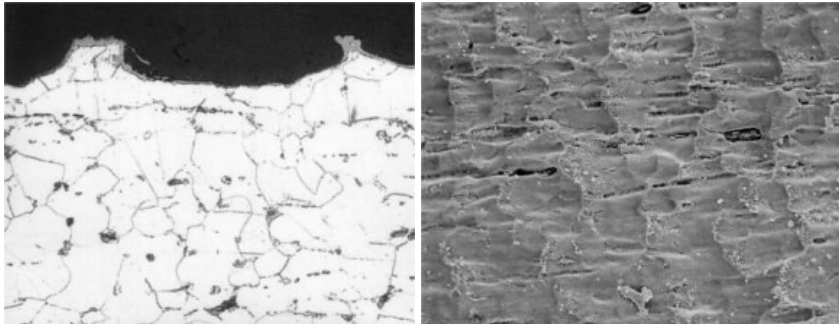
In de figuren 26 en 27 worden enkele voorbeelden van ribbels gegeven. Onderscheiden worden ribbels als gevolg van rangschikking van de losse magnetietdeeltjes en ribbels als gevolg van erosiecorrosie in het staal.

Bij afzettingssribbels wordt het oxide (aangevoerd met het water of door corrosie van het onderliggende staal) gerangschikt zoals de ribbels op een zandstrand. Zie figuur 26. Opmerkelijk is dat op de toppen van deze afzettingssribbels er een sterke neerwaartse stroming moet zijn, omdat de kristallen daar sterk zijn uitgesleten. Zie figuur 26 c. Er hebben zich zelfs gaten gevormd in de kristallen.

Bij erosiecorrosie ribbels wordt het staal uitgesleten maar een dunne laag oxide blijft aanwezig. De door de poriën diffunderende ijzerionen worden aan de buitenzijde van het oxide op plaatsen met hoge turbulentie (de dalen in de ribbels) tot de grof-kristallijne octaëders geoxideerd. Zie figuur 26c.



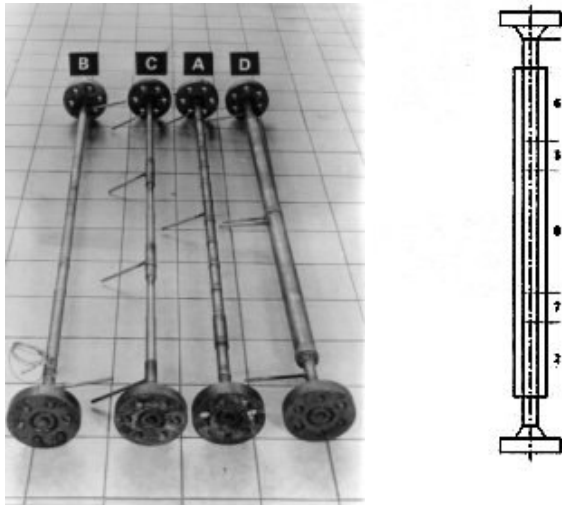
Figuur 26. Afzettingsribbels (foto's KEMA).



Figuur 27 Erosiecorrosieribbels (Foto's KEMA)

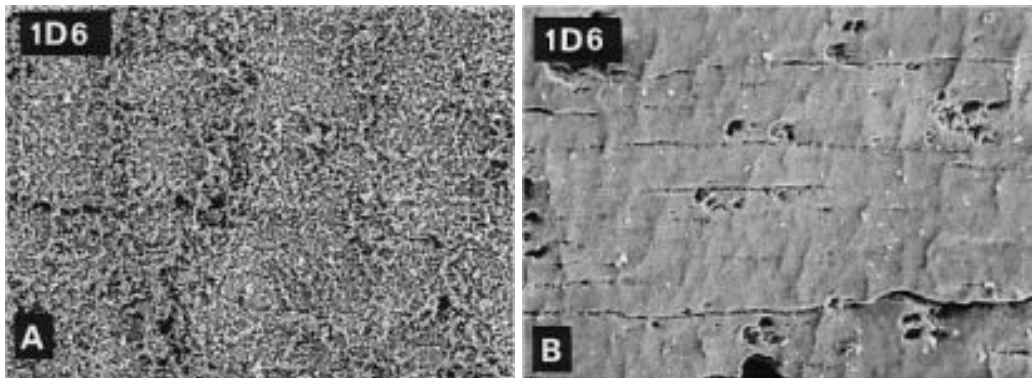
De genoemde oxidestructuren zijn uit het KEMA onderzoek met de proefketel installatie (druk 250 bar, temp. 340°C, watersnelheid 10 m/s). In Duitsland is aan dat verschijnsel veel aandacht geschonken onder anderen door Schoch¹⁹, (1972).

Een bijzonder verschijnsel is de ribbelforming in pijpen met een omkasting. Zie figuur 28, pijp D. Het water stroomt door de middenpijp, waarin in de wand twee gaatjes zijn geboord. Om deze pijp is een tweede gelast welke ruimte zich tijdens de proef ook vult met het ketelwater. In de buitenpijp zal het water praktisch niet stromen.



Figuur 28 Foto links: de vier typen testbuizen. Zijstukken zijn gemonteerd op de buizen A, C en D teneinde frequentiemetingen te kunnen uitvoeren (18). Figuur rechts: Testbuis D.

Opmerkelijk was nu dat zich in de binnenpijp buiten de omkasting afzettingen vormden, maar in de binnenpijp binnen de omkasting erosie-corrosie ribbels. De verschillen in oxide-laag zijn te zien in de figuur 29. Voor dit verschil wordt de volgende verklaring gegeven.



Figuur 29 Ribbelpatroon buiten de omkasting (afzettingenribbels, lage waterstof druk en lage magnetiet oplosbaarheid) en binnen de omkasting (erosiecorrosieribbels, hoge waterstofdruk en hoge magnetiet oplosbaarheid). (foto's KEMA).

Bij de pijpen met de omkasting zal het waterstof niet zo gemakkelijk door de pijpwand naar buiten diffunderen hetgeen in normale verdamperspijpen wel optreedt. Dit houdt in dat de H_2 druk aan de binnenzijde van de omkaste pijp hoger zal zijn dan die bij het niet omkaste pijpgedeelte. De oplosbaarheid van het magnetiet is daardoor hoger en de erosiecorrosie ribbels zullen zich vormen. Zie de reactievergelijkingen 9 t/m 12.

In de pijp buiten de omkasting diffundeert het H_2 naar buiten. De lage waterstofdruk heeft een lage oplosbaarheid van het magnetiet tot gevolg en erosiecorrosie wordt verhinderd. Door de turbulentie aan de binnenzijde van de pijp zullen zich echter wel afzettingenribbels vormen.

Conclusies

In de ketel en apparatenbouw is erosiecorrosie een belangrijke schadeoorzaak. In dit verband moeten de drie factoren waterconditionering, constructie en materiaalkeuze steeds kritisch worden bekeken. Elk van deze drie factoren kan doorslaggevend zijn bij het optreden van de schade.

Materiaalspecificaties voor ongelegeerde en laag gelegeerde stalen met betrekking tot corrosieweerstanden worden nog niet toegepast, terwijl toch uit onderzoek bekend is dat variaties in de samenstelling van de ongelegeerde stalen een zeer grote invloed uitoefenen op de corrosieweerstand.

In erosiecorrosie gevoelige componenten zoals voorwarmers, economisers en natte stoom leidingen moet het staal op weerstand tegen erosiecorrosie worden gespecificeerd. Uit bedrijfservaringen blijkt dat een staal met een G_{kema} waarde van minder dan 80 (Cr-equivalent hoger dan 0,09) weinig risico inhoudt voor erosiecorrosie.

Interessante literatuur

1. Hoven A.F. van den (1986), "Erosionskorrosion im Wasser-Dampfkreislauf", VGB Kraftwerkstechnik 66, Heft 8, August , pg 762-767.
2. Bignold, De Whally, Garbett and Woolsey (1983), : Proc. 3rd Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Bournemouth , Vol. 1, pp. 219-226
3. Sweeton and Baes (1970), J. Chem. Thermodyn. 2 , pp. 479-500.
4. Berge, Ribon and Saint Paul (1976), Corrosion-Nace 32 ,pp. 223-22a.
5. Heitmann und Kastner (1982), VGB Kraftwerkstechnik 62 , H. 3, pg. 211-219.
6. Huijbregts W.M.M , Koetsier J.E. (1981), "The resistance of unalloyed steel against erosion-corrosion in wet steam environments", International Conference on Metallic Corrosion, Mainz, pg 624-629.
7. Huijbregts W.M.M., (1984), "Erosion-Corrosion of carbon steel in wet steam", Materials Performance Vol. 23, No 10, pp 39-45,
8. Huijbregts W.M.M., Uilhoorn F., Wels H.C. (1997), "Erosion-corrosion in heat exchangers, the value of material specification", Euromat , Maastricht
9. Huijbregts W.M.M., Leferink R.G.I. , (2006), "Influence of steel composition on strain induced corrosion cracking and other types of corrosion", Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol 53, No.1, pg 3-11
10. Ducreux (1982), Specialist's Meeting on Corrosion Erosion of Steels in High Temperature Water and Wet steam, Les Remardieres 11-12 mei.
11. Edvall und Kullendorf: ASEA International 1 (1980), pg.30-33.
12. Waard F. de, (1974), Erosie-corrosie Procestechiek, Werktuigbouwkunde 6, 3, pg 144-155
13. Effertz P.H., Forchhammer P., Heinz A. ,Korrosion und Erosion in Speisewasservorwarmern Proceedings Eurocor 77, sept (1977) London of in Der Machinenschaden 51 (1978) 4, 154-161

14. Heymann F.J. , Erosion by liquids, the mysterious murderer of metals Machine de-sign 12 (1970) 118-124
15. Keller H. (1974), "Erosionskorrosion in Nassdampfturbinen" VGB Kraftwerkstechnik 54, 5, pg 292-295
16. Tichler J.W., Elsen J.B. van den, Gee A.W.J. de , Resistance against cavitation erosion of 14 chromium steels Transaction of the ASME april (1970) 220-226
17. Huijbregts W.M.M., Erosion-corrosion of carbonsteel in wet steam Materials Performance 10 (1984) 39-45
18. Huijbregts W.M.M Deposition and erosion corrosion rippling in boiler tubes. KEMA scientific \$ Technical Reports Vol. 3 no 2, pp 33-41, 1985.
19. Schoch W., Wichn H., Richter R., Schuster H. VGB Mitteilungen 52 (1972) 3, 228-242 Report Stuttgart Universitat SFB 157, Abschlussbericht nr. 15, Teilprojekt B3
20. Kastner W. , Riedle K. Empirical Model for the Calculation of Material Losses due to Corrosion Erosion, VGB Kraftwerksrtechnik 66, nr 12, dec 1986, pg 1023-1029
21. Huijbregts W.M.M. (1974), J.H.N. Jelgersma, A. Snel. Der Einfluss von War-metransport, Ablagerungen und Kondensatorleckagen auf die Korrosion in Dampferzeugern. V.G.B. Speisewassertagung 1974.