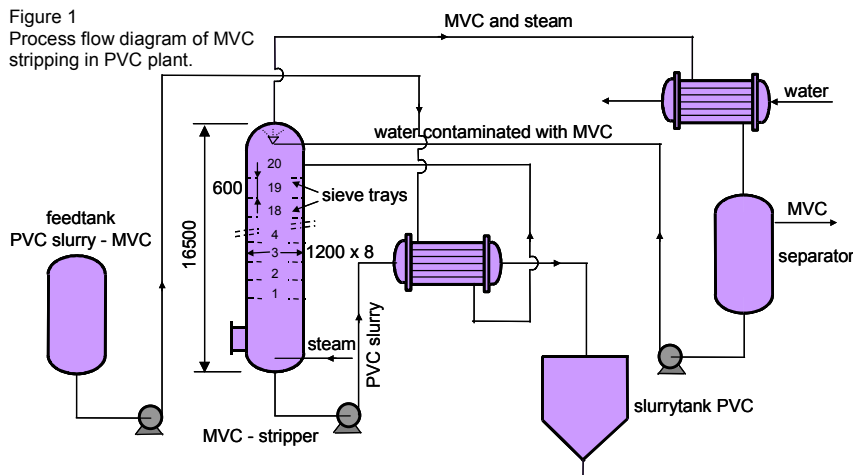


SPANNINGSCORROSIE IN DUPLEX ROESTVASTSTALEN MVC STRIPPERS IN EEN PVC FABRIEK

Case 1, vervolg op Technical Bulletin 2005/11

Inleiding

In stripperkolommen van het RVS materiaaltype AISI 316L, die in contact komen met een vinylchloride slurry met een pH van 2,8-3,5 welke 20 tot 50 ppm chloriden bevat, is binnen een half jaar tijd spanningscorrosie ontstaan (spanningscorrosie wordt in het Engels stress corrosion cracking (SCC) genoemd). Een proces flow diagram van het MVC strip proces in een PVC plant is weergegeven in figuur 1. De werkt temperatuur is ongeveer 105 °C en de druk 1,05 bar. Eind 1986 zijn de 4 strippers na 8 jaren in gebruik te zijn, vervangen door vergelijkbare units van het duplex RVS type X2CrNiMoN22-5-3. Een jaar later zijn in een andere, vergelijkbare plant 4 strippers in ander type duplex RVS (X2CrNiMoCuN25-7-3) geïnstalleerd.



Optreden van spanningscorrosie in duplex RVS MVC strippers

Tijdens inspecties die zijn uitgevoerd na 8 tot 12 maanden bedrijfstijd is spanningscorrosie aangetroffen in alle duplex RVS strippers. Men constateerde dat de lassen en de zones naast de lassen bedekt waren met een blauw-zwart gekleurde, poreuze oxidehuid ("heat tints"), als gevolg van het lassen zonder voldoende inert gas. Ondanks de aanbevelingen in de specificaties om deze lasverkleuringen te verwijderen, heeft men dat niet uitgevoerd. De intensiteit van de scheurvorming was in het 22% Cr materiaal duidelijk groter dan in het 25% Cr materiaal.

Een jaar na de eerste inspecties bleek nauwelijks nog sprake te zijn van nieuwe scheurvorming en er werd vrijwel geen propagatie van

de bestaande scheuren geconstateerd. De scheuren startten vanuit de las in het plaatmateriaal loodrecht op de las en hadden een lengte van ongeveer 20 mm (foto 1).

Microscopisch onderzoek toonde aan dat de vertakte scheuren voornamelijk door de austeniet fase van het plaatmateriaal verlopen (foto 2). Op de foto's is de austeniet fase donker gekleurd als gevolg van het etsen volgens LB1 (Lichtenegger en Bloech). In het eigenlijke lasmateriaal werd eveneens geconstateerd dat de aanwezige scheuren via de austeniet fase verlopen, hetgeen evenwel minder duidelijk zichtbaar is dan in het plaatmateriaal (foto 3).



Foto 1
Scheurvorming in X2CrNiMoN22-5-3
MVC strippers

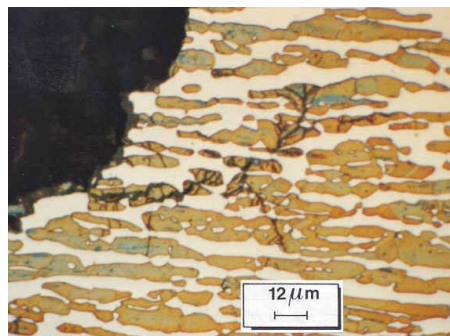


Foto 2
Spanningscorrosie scheuren in austeniet fase van
X2CrNiMoN22-5-3 (etstechniek LB1).

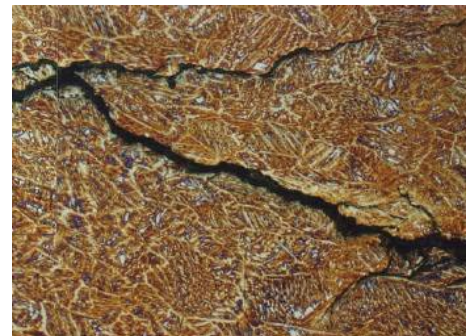
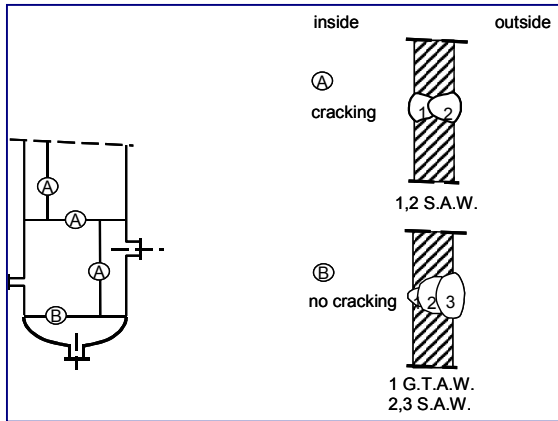


Foto 3
Spanningscorrosie scheuren in las materiaal van
MVC strippers (etstechniek LB1).



Het is opmerkelijk dat de scheuren zijn gelokaliseerd in en nabij de tweezijdige SAW lassen. De sluitnaad van de stripper werd van buitenaf gelast met een GTAW grondnaad en SAW vul materiaal (figuur 2); na twee jaar bedrijfstijd werd in deze sluitnaad nog geen spanningscorrosie aangetroffen. De nozzles die zijn bevestigd middels dubbelzijdige GTAW las, vertonen eveneens spanningscorrosie scheuren aan de binnenzijde van het oppervlak. Vermeld dient te worden dat de lassen niet gebeitst zijn. Het is aannemelijk dat er selectief chloride wordt geadsorbeerd in de poreuze thermische oxidehuid, welke is gevormd door het lassen. De geadsorbeerde chloriden verhogen de kans op spanningscorrosie aanzienlijk.

Na vier jaar zijn er ook in de las type B (zie figuur) spanningscorrosie scheuren ontstaan.

Figuur 2
Las proces en las volgorde in MVC strippers.

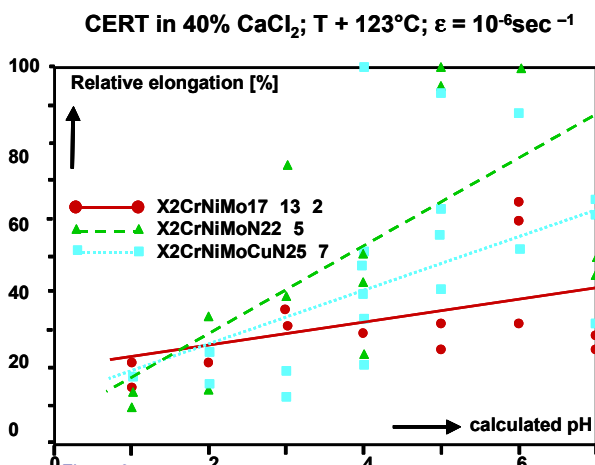
Spanningscorrosie onderzoek m.b.v. Constant Extension Rate Testing (CERT)

Een vergelijkingsonderzoek naar de SCC gevoeligheid van duplex en AISI 316 roestvast staal is uitgevoerd in een calciumchloride oplossing als functie van de pH. Deze testen werden uitgevoerd met behulp van een computergestuurde trekproef machine (CERT). In deze proef wordt een proefstaaf, blootgesteld aan het corrosief agens, met een trage, constante rek aan een trekproef onderworpen tot breuk. De rek bij breuk wordt vergeleken met de rek bij breuk van het zelfde materiaal in een inert milieu (bijv. glycerine). De verlaagde rek bij breuk is een maat voor de gevoeligheid voor spanningscorrosie.

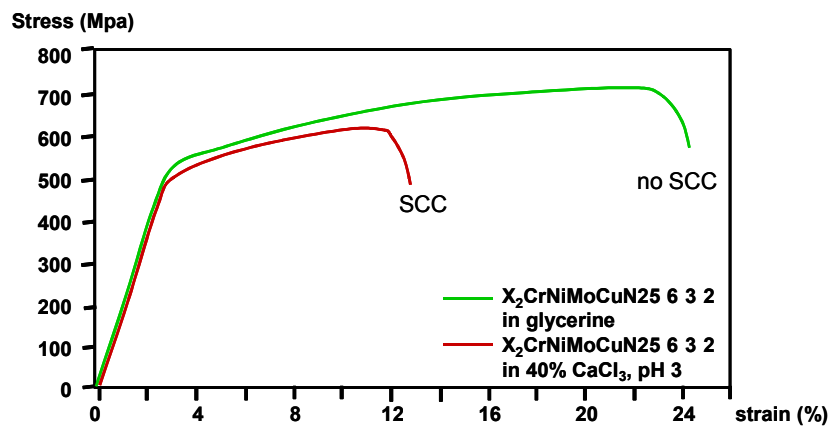
Het was opmerkelijk dat in een PVC slurry met 50 ppm chloride en een pH van 2,8, afkomstig uit de MVC strippers, het m.b.v. deze proef niet mogelijk bleek gevoeligheid voor SCC vast te stellen. Zelfs in een (neutrale) calcium chloride oplossing van 25% bleek geen duidelijke verandering in relatieve rek op te treden in vergelijking met de trekproef in een inert milieu zoals glycerine. In een 40%-ige calciumchloride oplossing kon bij lagere pH waarden een zekere gevoeligheid voor SCC worden vastgesteld. Naarmate de pH lager is, wordt de gevoeligheid voor SCC groter.

Figuur 3 toont de relatieve rek bij breuk van duplex RVS types en AISI 316 RVS in een 40% calciumchloride oplossing in relatie tot de rek in glycerine, als functie van de pH waarde.

Figuur 4 toont een spannings/rek curve opgenomen tijdens een Constant Extension Rate Test (CERT); temperatuur: 123°C; $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.



Figuur 3
SCC test resultaten d.m.v. CERT in 40% CaCl_2 ; temperatuur: 123°C; $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.



Figuur 4
Spannings/rek curves opgenomen tijdens Constant Extension Rate Testing (CERT).
Temperatuur: 123°C; $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.

Uit deze CERT resultaten kan de conclusie worden getrokken dat het micromilieu in de poreuze oxidehuid beduidend agressiever moet zijn dan de bulksamenstelling van het MVC stripper milieu, hetgeen een gevolg is van de selectieve adsorptie van chloriden en de daaropvolgende pH verlaging. Als gevolg van de aanwezigheid van "heat tints" is sprake van een aanmerkelijke versnelling in initiatie van de spanningscorrosie scheuren.

Conclusies

- Duplex RVS types kunnen in talrijke media worden toegepast als alternatief voor de gangbare austenitische RVS types vanwege hun, in het algemeen, beduidend betere SCC resistentie.
- De resistentie van duplex RVS tegen chloride spanningscorrosie neemt bij lage pH waarden (< 3) sterk af en is dan niet veel beter meer dan de resistentie van austenitische RVS types zoals bijv. X2CrNiMo17-13-2.
- Als gevolg van de aanwezigheid van "heat tints" wordt de initiatie van chloride SCC versneld. Om het risico voor spanningscorrosie te voorkomen of de kans hierop te verkleinen, dienen "heat tints" te worden verwijderd.