

IFM

Instituttet for Metallære

Bygning 204 - DTH

2800 Lyngby

KARAKTERISERING AF LEGERINGERS BESTANDIGHED
OVERFOR SPALTEKORROSION

Troels Mathiesen og Ernst Maahn

ABSTRACT.

When selecting materials like stainless steel or aluminium for use in a specific environment it is important to consider the risk of crevice corrosion. In order to evaluate this risk it is often necessary to collect data from experimental work. In the existing experimental methods it is a general problem to obtain a reproducible crevice. Therefore a modified electrochemical method have been developed based on a new electrode design. The electrode is characterized by a reproducible crevice geometry, flexibility and ease of operating. Obtained results from testing 304, 316 and duplex stainless steel susceptibility to crevice corrosion in chloride environment are presented.

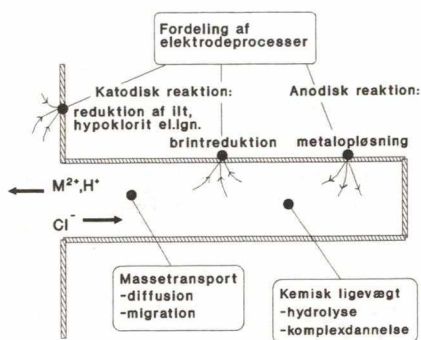
INTRODUKTION.

Det er velkendt, at spaltekorrosion er en af de alvorligste former for korrosion hos materialer, som normalt er beskyttet af et passivt oxidlag. Bedst kendt er eksemplet med rustfrit stål i kloridholdigt miljø, men spaltekorrosion kan også forekomme i mange andre metal/miljø kombinationer, som f.eks. ulegeret stål i basisk miljø.

Mekanismerne bag spaltekorrosion har i længere tid været generelt accepteret og er i dag uddybende behandlet i litteraturen. Som figur 1 antyder, er fænomenet temmelig komplekst, idet det afhænger af mange parametre såvel geometriske og metallurgiske som miljømæssige.

Initiering og propagering af spaltekorrosion forklares normalt ved en fire-trins model [1]:

- (1) I begyndelsen har opløsningen i og udenfor spalten samme sammensætning, og metallet er overalt dækket af et passivt lag. Opretholdelsen af dette lag bevirker dog, at der løber en lille strøm, passiv strømmen, hvor metalopløsning og



PARAMETRE

Miljø:

- pH
- aktiverende ioner
- inhiberende ioner
- temperatur

Elektrokemisk potential

Geometri:

- spaltevidde/dybde
- spaltdannende materiale
- spalte/væg-forhold

Legeringssammensætning:

- elementer med positiv effekt: (Cr,Mo,N for RS.)
- elementer med negativ effekt: (C,S for RS)
- mikrostruktur

Figur 1. Mekanismen for propagerende spaltekorrosion (tv), samt oversigt over parametre (th).

iltreduktion er hhv. anodisk og katodisk delreaktion. Da diffusion af ilt til spalten er stærkt begrænset, vil ilten efterhånden opbruges og der opstår således en iltkoncentrationscelle.

- (2) I det andet trin forstærkes forskellen mellem miljøet i og udenfor spalten. Da det nu kun er den anodiske reaktion, som er mulig i spalten, vil der løbe en strøm til spalten. Denne strøm transporterer anioner, f.eks. kloridioner, fra den ydre opløsning ind i spalten, mens metal-ioner vil føres i den modsatte retning. Samtidig med at kemien ændres i spalten, vil der foregå forskellige reaktioner, såsom kompleksdannelse og hydrolyse. Den sidstnævnte reaktion vil medføre en forsurening af miljøet. Kombinationen af stor saltkoncentration og lav pH i spalten vil have en aggressiv effekt på det passive lag.
- (3) I det tredje trin nedbrydes passiviteten i spalten som følge af det opbyggede aggressive miljø. I starten vil passivlaget først og fremmest blive angrebet i de kritiske punkter, f.eks. ved sulfidindeslutninger og korngrænser. Herved dannes mikropits, som eventuelt senere vil udbrede sig som en

generel nedbrydning af det passive lag. Tiden frem til dette stadium kaldes initieringstiden.

- (4) Efter depassivering indtræder det fjerde trin, hvor selve korrosionsprocessen begynder. Angrebet vil hurtigt tiltage som følge af den selvforstærkende mekanisme, hvor det aggressive miljø opretholdes, samtidig med at den ydre passive overflade begunstiger metalopløsningen i spalten.

Som følge af den komplekse mekanisme skitseret ovenfor, er det sjældent muligt at klarlægge et metals korrosionsegenskaber udelukkende på basis af tabelværdier og teoretiske modeller. Ved valg af materiale til et specifikt miljø er det derfor ofte nødvendigt at supplere med eksperimentelle undersøgelser. Den aktuelle bestandighed kan i denne forbindelse dokumenteres ved bl.a. at bestemme initieringstid, kritiske potentialer og korrosionshastighed.

I de følgende to afsnit redegøres der for de eksisterende eksperimentelle metoder til undersøgelse af spaltekorrosion. Dette omfatter dels en række standardmetoder baseret på eksponeringsforsøg dels de mere moderne elektrokemiske prøvningsmetoder. Endelig præsenteres en ny modificeret metode som er udviklet i forbindelse med et eksamensprojekt [2].

STANDARDMETODER TIL UNDERSØGELSE AF SPALTEKORROSION.

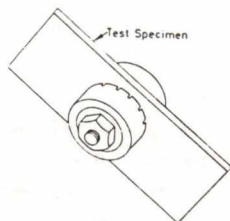
I litteraturen er der efterhånden præsenteret en del data vedrørende spaltekorrosion. Mange af disse data er fundet ved anvendelse af standardmetoder baseret på simpel eksponeringsteknik.

Da risikoen for spaltekorrosion i høj grad afhænger af geometrien, er det vigtigt, at de undersøgte spalter er veldefinerede og reproducerbare. Det såkaldte "Multiple Crevice Assembly" (MCA), vist på figur 2, er den hyppigst anvendte metode til frem-

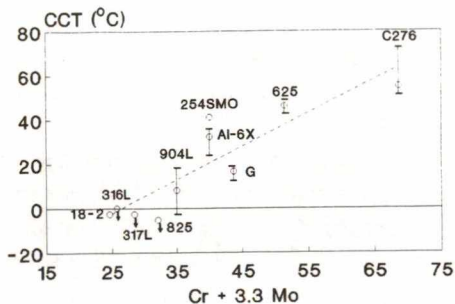
bringelse af kunstige spalter. Her spændes to spaltetdannende Teflon-blokke mod en metalplade, idet tilspændingen styres med en bolt.

Det generelle forsøgsprincip for standardmetoderne er, at en spalteprøve neddyppes i et bestemt miljø og tages op igen efter en fastsat tidsperiode. Korrosionsangrebet på prøverne vurderes derefter f.eks. ved vægttabsbestemmelse eller optælling og dybdemåling af initierede punkter. Prøvningstiljøet vælges alt afhængig af den kritiske parameter der ønskes bestemt.

De hyppigst anvendte metoder er dem, som anvises af ASTM (G48 [3]) og MTI [4] til bestemmelse af den kritiske spaltetemperatur (CCT). Her eksponeres spalteprøver i 6-10% FeCl_3 , hvorved tidsfaktoren for initiering af spaltekorrosion nedsættes som følge af miljøets lave pH og høje redoxpotential. På basis af disse metoder er der fundet en sammenhæng mellem CCT og legeringssammensætningen (mht. Cr og Mo) for forskellige rustfrie ståltyper (figur 3).



Figur 2. MCA (Multiple Crevice Assembly) [4].



Figur 3. Kritiske spaltetemperaturer for rustfrie stål i 10% FeCl_3 i 24 timer [5].

Ekponeringsteknikken er generelt udmærket til sammenligning af forskellige legeringers evne til at udvise spaltekorrosion. Dog lider denne teknik dels af, at det ikke er muligt at følge korrosionsforløbet uden at afbryde forsøget dels at metoden kun beskriver en enkelt kritisk parameter.

ELEKTROKEMISK UNDERSØGELSE AF SPALTEKORROSION.

For at fastlægge et metals korrosionsegenskaber nærmere i et specifikt miljø, er det nødvendigt at indhente information om flere parametre, såsom initieringstid, korrosionshastighed samt initierings- og beskyttelsespotentialer. Dette forhold har især bidraget til udviklingen af de elektrokemiske metoder, som sammenlignet med eksponeringsteknikken både er hurtigere og mere kvantitative i beskrivelsen af problemet.

Til elektrokemisk undersøgelse af spaltekorrosion kan følgende typiske metoder nævnes:

- (A) Potentiostatisk bestemmelse af den kritiske spaltetemperatur (CCT). En spalteprøve holdes ved et bestemt potentiale i det aktuelle miljø, mens temperaturen gradvist hæves - normalt med $2,5^{\circ}\text{C}/\text{døgn}$. CCT fastlægges som den temperatur, hvor der måles en stabil korrosionsstrøm, som er større end $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.
[6]
- (B) Potentiostatisk bestemmelse af initierings- og beskyttelsespotentialer. Her hæves potentialet af en spalteprøve trinvis, f.eks. med $50 \text{ mV}/\text{døgn}$, indtil spaltekorrosion observeres - målt ved at korrosionsstrømmen overskrider $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Derefter sænkes potentialet indtil prøven genpassiverer - målt ved at korrosionsstrømmen bliver mindre end $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.
[7]
- (C) Bestemmelse af initieringstid og korrosionshastighed ved galvanisk kobling. I denne metode kobles spalteprøven (anoden) med en fri overflade (katoden) af samme materiale, men med større areal. Korrosionsstrømmen for systemet måles

direkte med et nul-modstandsamperemeter indsat i kredsen, samtidig med at potentialet måles som funktion af tiden. På denne måde kan en praktisk situation eftergøres i laboratoriet, dog forudsat at miljø og anodekatode-forhold er korrekt valgt. [1]

- (D) Polarisation af spaltefri prøve i simuleret spalte miljø. Denne metode anvendes normalt kombineret med en matematisk model, som beregner initieringstid mm. udfra data om spaltegeometri, ligevægtkonstanter og kritiske potentialer. Som én af forudsætningerne for modellen har man på forhånd antaget sammensætningen af det lokale miljø i spalten. Ved at foretage polarisation af prøven i dette simulerede miljø indhentes information som indgår i beregningerne. [8]

Såvel for eksponeringsforsøgene som for de ovennævnte metoder gælder det, at reproducerbarheden i høj grad afhænger af hvor veldefineret den kunstigt frembragte spalte er. Forholdene er dog yderligere komplicerede for de elektrokemiske metoder, idet spalten her skal være elektrisk isoleret fra de omgivende frie overflader, hvor den katodiske reaktion foregår.

De nærmere detaljer af udformningen af de arbejds elektroder som findes talrigt beskrevet i litteraturen [1],[6],[7], skal der ikke redegøres for her. Dog bør det nævnes, at der trods omfattende anstrengelser stadig ikke findes en standard elektrode med god reproducerbarhed, der kan anvendes til undersøgelse af spaltekorrosion.

BESKRIVELSE AF EGEN EKSPERIMENTEL METODE.

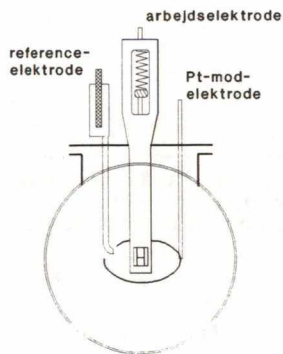
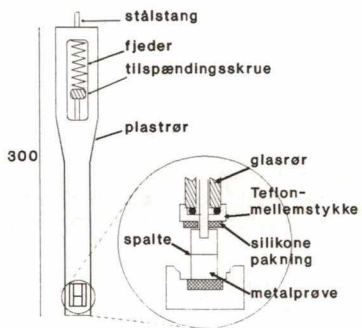
Som følge af praktiske problemer og begrænsninger med de ovennævnte eksperimentelle metoder, har det været hensigten at udvikle en modificeret og fleksibel metode til undersøgelse af spaltekorrosion. Med henblik på at studere såvel korrosionsegenskaber som mekanismer, var det naturligt at vælge en metode baseret på de moderne elektrokemiske principper. Udgangspunktet har derfor været at udforme en ny arbejds elektrode, idet der her

er lagt stor vægt på at tilgodese de kritiske geometriske forhold ved frembringelse af en kunstig spalte. I det følgende beskrives princippet i elektroden samt resultater fra to forsøgsserier, hvor rustfrie stål blev undersøgt i 3,5% NaCl. Disse forsøg er fortrinsvist udført med henblik på indarbejdelse af teknik og studie af mekanismer, og tager derfor ikke udgangspunkt i en konkret problemstilling mht. materialevalg. Dog er det klart, at metoden vil være velegnet til en sådan anvendelse, hvilket diskuteres tilsidst.

Arbejselektroden.

Princippet i den nye elektrode er, at to metalprøver med en veldefineret overflade presses mod hinanden og derved skaber en metal/metal-spalte. Elektroden, som vises på figur 4, er udført i et Ø30/Ø16-plastrør, der er lukket i begge ender. Den øverste prøve er skruet på en syrefast-stålstang, der dels fungerer som elektrisk leder, dels overfører kraften som de to prøver presses sammen med. Dette tryk styres i toppen af elektroden ved at belaste fjederen med tilspændingsskruen. Under denne sammentrykning vil bundpakningen bevirke at den nederste prøve rettes op, således at de to spalteflader stødes tæt sammen.

Forarbejdningen af prøverne har stor betydning mht. frembringelsen af en veldefineret spalte. De to metalprøver fremstilles som cylinderformede, Ø10x10, emner af en Ø10 rundstang i det aktuelle materiale. For at begrænse korrosionen til spaltefladerne dækkes prøverne delvist med en "spalteresistent" maling. Det har her vist sig, at en ovntørrende polyester maling er velegnet. For at opnå en bestemt overfladeruhed på spaltefladerne vådslibes prøverne tilsidst med SiC-papir af en passende finhed (normalt korn 400). Ved denne proces monteres prøverne i en specialholder, hvorefter de maskinslibes, idet det er af stor betydning, at fladerne bliver fuldstændigt plane.



Figur 4. Spalteelektroden. Figur 5. Reaktionscelle til elektrokemisk måling.

Bestemmelse af kritiske potentialer ved polarisation.

Når risikoen for spaltekorrosion skal vurderes i et miljø med et givet oxidationsniveau, er det nyttigt at kende det kritiske initieringspotential, E_{init} . Ligeledes er det væsentligt at kende det kritiske beskyttelsespotential, E_{pp} , f.eks. hvis muligheden for katodisk beskyttelse skal vurderes. Generelt gælder det dog, at de kritiske potentialer er en god målestok til sammenligning af forskellige metalleres bestandighed.

Der er foretaget langsom kontinuert polarisation af tre rustfrie stål i 3,5% NaCl. Hertil anvendtes en traditionel tre-elektrodeopstilling (figur 5), som kontrolleres af en potentiostat og en sweepgenerator. På figur 6 ses en typisk polarisationskurve for et 316-stål, med aflæsning af de to kritiske potentialer, E_{init} og E_{pp} , ved hhv. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ og $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

I tabel 1 opsummeres de fundne kritiske potentialer for de tre undersøgte stål.

Stål	Sammensætning(%wt)				Temperatur °C	E _{init} (mV SCE)		E _{pp} (mV SCE) Middel
	Cr	Ni	Mo	N		Middel	min.	
AISI304	18,5	8,5	-	-	25	-135	-210	-350
AISI316	17	11	2,7	-	30	+56	+30	-230
SAF2507	25	7	4	0,3	60	+400	+400	-110

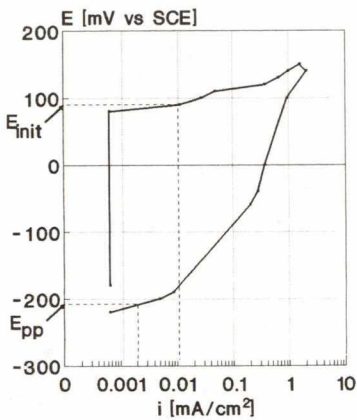
Tabel 1. Kritiske potentialer bestemt ved kontinuert polarisation med 1 mV/min i 3,5% NaCl, pH 6,5. Den anvendte spaltespænding var 10 N/cm² og prøveoverfladerne var slebet til korn 400.

304-stålet har ringe bestandighed i saltvand som det fremgår af det meget lave initieringspotential. For 316-stålet, som er tillegget Mo, findes et noget højere potential både for initiering og for genpassivering. Duplexstålet, SAF2507, udviser særdeles gode korrosionsegenskaber, idet spaltekorrosion kun forekom i et enkelt forsøg med ekstreme betingelser (60 °C).

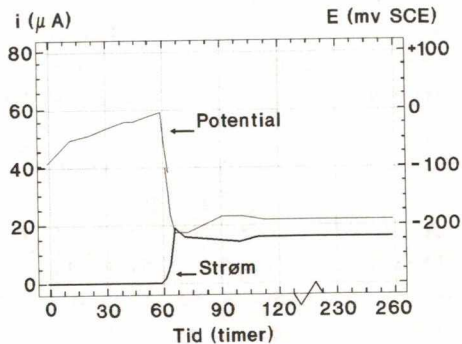
Polarisationsteknikken med den nye spalteelektrode har udvist god reproducerbarhed efter at den endelige fremgangsmåde er blevet indarbejdet. E_{init} og E_{pp} er således for 316-stålet blevet bestemt med en afvigelse på hhv. ±26 mv og ±17 mv ud fra 3 polarisationsforsøg.

Galvanisk kobling.

I en anden metode, som er anvendt til undersøgelse af spaltekorrosion, er Pt-elektroden udskiftet med en spiral-elektrode af samme materiale som spalteprøverne. Ved at koble de to elektroder og måle den ydre strøm er det muligt at bestemme initieringstid og korrosionshastighed. Begge størrelser er et godt udtryk for det pågældende metals korrosionsbestandighed og kan direkte bruges til sammenligning med andre metaller i det samme miljø. Galvanisk kobling kan ligeledes anvendes til at vurdere, hvor kritisk en aktuel situation med spaltekorrosion er, samt til at



Figur 6. Polarisationskurve for 316-stål i 3,5% NaCl ved 30°C og med 1 mV/min.



Figur 7. Initiering og propageringsforløb af spaltekorrosion fundet ved galvanisk kobling af 316-stål i 3,5% NaCl ved 30°C. Spaltearealet er 1,57 cm².

afprøve effekten af katodisk beskyttelse eller miljøforbedringer i den pågældende situation.

I det her undersøgte system er spalte/væg-forholdet 1:130, hvilket udmærket beskriver en realistisk spaltesituation. Begge elektroder er fremstillet af 316-stål, som eksponeres i 3,5% NaCl med fri lufttilgang. På figur 7 vises det iagttagne strøm- og potentialforløb. Det bemærkes, at potentialet i starten langsomt stiger i takt med at ståloverfladerne passiverer. Efter 60 timer initieres spaltekorrosion, hvorpå potentialet falder til -200 mV SCE og korrosionsstrømmen stabiliseres til ca. 16 µA. Ved omregning, baseret på det korroderede spalteareal, findes en korrosionshastighed svarende til 0.2 mm/år, hvilket i de fleste tilfælde er acceptabelt.

I andre forsøg med en mere iltaktiv Pt-katode, er der observeret korrosionshastigheder op til 1 mm/år. Det er derfor klart, at katodeforholdene mht. overflade og oxidationsmiddel, har en stor betydning for, hvor hurtigt spaltekorrosion vil foregå.

Anvendelse af metoden ved valg af materiale.

For at kunne foretage optimalt valg af materiale til et givet miljø med risiko for spaltekorrosion, vil det være naturligt at undersøge følgende to forhold:

- risikoen for initiering af spaltekorrosion for forskellige materialer i den aktuelle kombination af miljø og design.
- korrosionshastigheden hvormed den eventuelt forekommende spaltekorrosion vil udbrede sig.

Hvis det ikke er muligt at vurdere disse forhold på baggrund af erfaring eller lignende, kan det være nødvendigt at foretage egne eksperimentelle undersøgelser. Til dette formål er den ovenfor beskrevne metode velegnet.

For at kunne efterligne den givne situation eksperimentelt skal man det som det første karakterisere den værst tænkelige spaltegeometri som kan forekomme. Udfra dette vil det dernæst ofte være muligt at frembringe en repræsentativ spalte i den nye elektrode.

For at kunne vurdere risikoen for spaltekorrosion, er det hensigtsmæssigt dernæst at bestemme de kritiske potentialer ved polarisation. Initieringspotentialet kan betragtes som et kvantitativt udtryk for det højeste potential, som er nødvendigt for at fremkalde spaltekorrosion. Når dette potential samholdes med det højeste potential som de frie overflader kan antage i den givne metal/miljø kombination, har man et godt udtryk for risikoen.

I praksis vil det af økonomiske årsager sjældent være muligt at

vælge et materiale, som udelukker risikoen for spaltekorrosion fuldstændigt. Det vil derfor være nyttigt at bestemme korrosionshastigheden ved galvanisk kobling med henblik på at estimere materialets levetid. Hvis der er mulighed for at foretage miljøforbedringer, f.eks. ved tilsætning af inhibitor, kan effekten af disse på tilsvarende vis undersøges.

KONKLUSION.

Spaltekorrosion er et udbredt og velbeskrevet fænomen i mange sammenhænge, men det er samtidig af en så kompleks karakter, at eksperimentelle undersøgelser er nødvendige for at kunne foretage optimalt valg af materiale til et givet miljø.

Elektrokemisk undersøgelse er i denne sammenhæng en velegnet metode, som kan bidrage med væsentlig information om såvel kritiske potentialer, initieringstid, korrosionshastighed, som mekanismemæssige forhold. Selvom disse undersøgelser udføres med henblik på at beskrive spaltekorrosion, kan mange af de målte parametre ligeledes anvendes til vurdering af risikoen for lignende korrosionsformer, såsom tildækningskorrosion og grubetæring.

Bestandigheden af tre rustfrie stål overfor spaltekorrosion er undersøgt med en ny metode, som udmærker sig dels ved god reproducerbarhed dels ved fleksibel anvendelse. Ved polarisation er det fundet, at både 304- og 316-rustfrit stål har dårlige korrosionsegenskaber i 3,5% NaCl ved 30°C. Det højlegerede duplexstål, SAF2507, har derimod gode egenskaber, idet spaltekorrosion først indtræder ved højt potential, 400 mV vs SCE, og høj temperatur, 60°C.

Ved galvanisk kobling er de samme egenskaber iagttaget, idet det her samtidig var muligt at bestemme såvel initieringstid som korrosionshastighed. Duplexstålet har dog ikke udvist spaltekorrosion med denne metode målt ved temperaturer op til 60°C.

LITTERATUR.

- [1] F.P. IJsselling:
Electrochemical Methods in Crevice Corrosion Testing.
Br. Corros. J., 1980, Vol.15, No.2.
- [2] T. Mathiesen:
Elektrokemisk undersøgelse af spaltekorrosion.
Instituttet for Metallære, biopgave foråret 1989.
- [3] American Society for Testing and Materials (ASTM):
G48-76, Annual Books of ASTM Standards.
Metal Corrosion, Sect.3, Vol.3.02, 1987.
- [4] R.S. Treseder og A. Kachik:
MTI Corrosion Tests for Iron and Nickel-base Corrosion
Resistance Alloys.
Laboratory Tests and Standards, STP866, pp.373-99, 1985.
- [5] S. Henrikson:
Experience of Swedish High Alloy Stainless Steels for
Seawater Applications.
9th Scandinavian Corrosion Congress, Copenhagen 1983.
- [6] S. Lagerberg, S. Bernhardsson og P. Lau:
Electrochemical Testing Methods for the Study of Localized
Corrosion.
10th. Scandinavian Corrosion Congress, Stockholm 1986.
- [7] T. Rogne, J.M. Drugli og E.Bardal.
Crevice Corrosion of Stainless Steels - Initiation, Propaga-
tion and Passivation Properties.
9th Scandinavian Corrosion Congress, Copenhagen 1983.
- [8] P.O. Gartland, R. Holthe og E. Bardal:
Evaluating Crevice Corrosion Susceptibility from Testing in
Simulated Crevice Electrolytes and Mathematical Modelling.
11th. Scandinavian Corrosion Congress, Stavanger 1989.