

DANSK METALLURGISK SELSKABS VINTERMØDE  
DEN 19.-20. JANUAR 1970

EKSEMPLER PÅ SAMMENHÆNGEN MELLEM STRUKTUR OG KORROSION  
FOREDRAG NR. 17.

Hans Arup  
KORROSIONSCENTRALEN

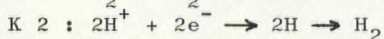
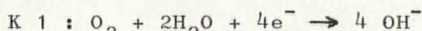
Eksempler på sammenhængen mellem struktur og korrosion.

Af lektor, civilingeniør Hans Arup.

Som altid, når man skal forsøge at systematisere de faktorer, der har indflydelse på et korrosionsforløb, er det også i denne "strukturdebat" praktisk at betragte korrosionens 2 delprocesser hver for sig. Disse er den anodiske proces, der er selve metalopløsningen:



og den katodiske proces, der i de allerfleste tilfælde er enten en iltreduktion eller en brintudvikling:



I praksis vil det ofte være den katodiske proces, der er hastighedsbestemmende, hvilket betyder, at en påvirkning af denne proces, så den forløber hurtigere eller langsommere, umiddelbart vil have en tilsvarende virkning på den samlede korrosionsproces.

En påvirkning af den anodiske proces kan dog resultere i en meget uheldig lokalisering og intensivering af et korrosionsangreb, som vi senere skal se eksempler på.

Af de katodiske processer er det kun brintudviklingen (K 2 ovenfor), der kan påvirkes af metallets struktur. Iltreduktionens hastighed (K 1) er ofte begrænset af en diffusionsproces, der er uafhængig af strukturen, og selve reaktionen ved metaloverfladen påvirkes ikke i høj grad af strukturen.

Brintudviklingen er på mange metaller hæmmet af en stor aktiveringsoverspænding. Overspændingen kan være nedsat, hvis metallet indeholder mange gitterfejl, for eks. efter

en kraftig deformation, og omvendt vil whiskers med deres fejlfri opbygning udvise meget stor brintoverspænding. Whiskers af zink kan ligefrem være svære at opløse i syre. I laboratorieforsøg kan man let eftervise, at deformeret jern opløses hurtigere i syre end det samme metal i udglødet stand. Tin eller andre metaller, der rekrystalliserer ved stuetemperatur, udviser ikke denne forskel. Ved beitsning af stål i syre kan man undertiden se lokalangreb på deformerede områder.

Denne effekt er dog beskeden i sammenligning med virkningen af udskilte faser med lav brintoverspænding. Det er velkendt, at ren zink reagerer langsomt med syre, og at reaktionshastigheden stiger stærkt, hvis zinket indeholder urenheder, eller hvis der udfældes lidt platin eller kobber på zinkoverfladen. Urenhedernes virkning kan elimineres ved tilsætning af kviksølv, der danner et amalgam med høj brintoverspænding. Kviksølv bruges for at formindske egenkorrosionen af zinkanoder til brug i batterier og til katodisk beskyttelse.

I jern og stål vil grafit, visse sulfidiske inclusioner og til en vis grad cementit virke som områder med formindsket brintoverspænding. For sulfidernes vedkommende er virkningen dog tosidig, idet den dannede hydrogensulfid virker fremskyndende på jernets anodiske opløsning. Et indhold af kobber i stålet kan eliminere sulfidets virkning, idet sulfidionerne bindes som kobbersulfid. I Sverige har Wranglen fornylig påpeget, at ferrosulfid i kraft af en højere ledningsevne er mere skadeligt end mangansulfid, men hans konklusioner har begrænset anvendelighed for de kommercielle stål, hvor sulfiderne altid er næsten rent mangansulfid. I kulstofstål har varmebehandlingen stor betydning for korrosionshastigheden i syre. Samtidigt kan man observere, at kulstof i martensit for en stor del omdannes til kulbrinter ved korrosionen, medens man i de heterogene strukturer får

uopløst karbid og små mængder grafit efter korrosion i for  
eks. fortyndet svovlsyre.

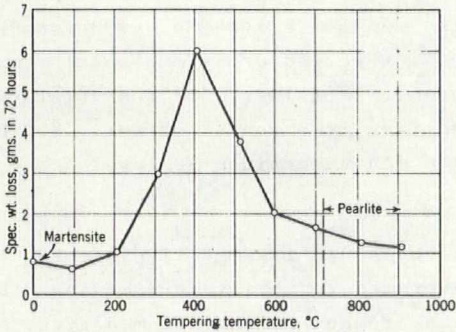


Fig. 1. Korrosionens afhængighed af anløbningstemperatur for et 0,95% kulstofstål i 1%  $H_2SO_4$

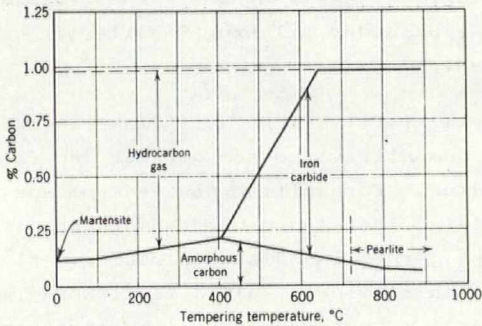


Fig. 2. Sammenhæng mellem anløbningstemperatur og forholdet mellem kulstof, kulbrinter og carbid ved korrosion af 0,95% kulstofstål i 10%  $H_2SO_4$ .

Magnesium er et så uædelt metal, at det selv i neutralt saltvand korroderer under brintudvikling. Her kan man konstatere, at korrosionen falder voldsomt, hvis indholdet af urenheder er lavere end et bestemt kritisk indhold, 0,017% for jern, 0,0005% for nikkel. Det ser ud til at denne kritiske værdi svarer til en bestemt kritisk afstand mellem de enkelte udskilte partikler. Hvis afstanden mellem partiklerne er for stor, vil korrosionen gå i stå, fordi partiklerne falder ud eller inaktiveres på anden måde, inden der ved lokal korrosion er blottet flere partikler. Hvis metallet er legeret med 8% aluminium, stiger tolerancen for jern, men grænsen svarer til samme indbyrdes afstand mellem de enkelte partikler af den udskilte fase.

Den anodiske proces kan påvirkes af strukturen på mange måder:

1. Krystalorientering og gitterfejl (dislokationer, stablefejl og korngrænser) har indflydelse på den anodiske opløsningshastighed. Dette kendes fra metallografisk ætsning og har ikke større praktisk betydning.
2. Udskilte partikler med lav brintoverspænding kan være medvirkende til passivering; omvendt kan uædlere eller ikke passiverbare faser hindre en passivering.
3. Lokalangreb, specielt korngrænseangreb, kan forårsages af inhomogeniteter.
4. Indflydelse på dannelsen af beskyttende overfladelag, specielt anodisering o.lgn.
5. Andre mekanismer, til dels ufuldstændigt kendt.

Nogle af disse mekanismer vil i det følgende blive belyst ved eksempler.

Både for titan og for rustfrit stål kender man det fænomen, at det kan være svært at opretholde passiviteten i ikke-iltende syre. En tillegering af ganske små mængder platin eller palladium vil bevirke, at den katodiske proces (brintudvikling) forløber hurtigt nok til at give mulighed for passivering, idet den kritiske strømtæthed overskrides.

Grafitlamellerne i støbejern har en lignende gunstig virkning, når jernet udsættes for korrosion i kogende, koncentreret svovlsyre. Her er støbejern som regel passivt, men blødt stål angribes hurtigt. Der er endda en sammenhæng mellem kornstørrelse og korrosion, idet et finkornet støbejern med tætliggende grafitlameller er mere bestandigt end et grovkornet.

At inhomogeniteter kan forårsage lokal korrosion er ikke blot kendt fra metallografisk ætsning, specielt dybætsning til påvisning af sejgring i stål, men også fra utallige eksempler i praksis. Både ved syrekorrosion (beitsning) og ved langsomt forløbende korrosion under naturlige forhold kan man få fremkaldt støbe- eller valsestruktur i stål, specielt i "gammelt" svejsejern. Widmanstättenstrukturen i meteoritter kan også fremkaldes ved naturlig korrosion såvel som ved ætsning.

Selektiv korrosion af den ene fase i to-fase legering er også et almindeligt kendt problem. Afzinkning af  $\alpha/\beta$ -messing er ét eksempel, korrosion af ferritisk-austenitisk rustfrit stål er et andet eksempel. I det sidste tilfælde kan man observere, at man i nogle omgivelser får angreb på den chromfattige, men nikkellrige austenit, medens man i andre omgivelser får angrebet ferriten først.

I guldlegeringer observerer man, at bestandigheden stiger brat, når atomprocenten af guld er over en vis atomprocent (en "parting limit"), der ofte svarer til en simpel brøk,

for eksempel 50 at.%, 25 at% eller 12,5 at.%. De 3 tal svarer nogenlunde til almindeligt brugte sammensætninger af smykkeguld, nemlig 18K, 14K og 8K. Et smykkeguld med kun 8 karat guld er på grænsen til at være uædelt, og hvis legeringen består af 2 faser med forskelligt gulddindhold, vil den ene fase angribes i mange omgivelser. En 8K guldlegering med både kobber og sølv vil være 2-faset, men hvis noget af legeringsmængden består af zink, kan legeringen blive 1-faset og få en større bestandighed. Samtidigt bliver legeringen dog tilbøjelig til transkrystallinsk spændingskorrosion. En ordningsreaktion kan forbedre bestandigheden af en legering, hvis sammensætning ligger nær ved den kritiske "parting limit". Den farligste slags selektivangreb har man dog ved den interkrystallinske korrosion eller spændingskorrosion i for eks. sensibiliseret rustfrit stål, i  $\alpha$ -messing og i blødt stål. Korngrænseangrebet i rustfrit stål er for velkendt til at skulle gentages her. Det interkrystallinske angreb i  $\alpha$ -messing synes ikke at være betinget af en udskilt fase i korngrænserne, men det er en angrebstype, der ikke med sikkerhed kendes for rene metaller. Interkrystallinsk korrosion kan dog forekomme i næsten rene metaller for eks. kobber med nogle tusindedele % phosphor.

Ved det sidste nordiske korrosionsmøde i København fortalte Lundin om et interessant eksempel på en struktur-betinget korrosion i den varmpåvirkede zone omkring en svejsning i manganlegeret skibsbygningsstål. Korrosionen synes her at være knyttet til en særlig form for bainit, og en anløbning af denne til en temperatur af 575°C var tilstrækkelig til at eliminere fænomenet.

Det skal til slut nævnes, at nogle sekundære virkninger af korrosionen kan være i høj grad strukturafhængige. Det gælder især den skade, som den katodisk udviklede brint kan forvolde. I stål kan brinten forårsage enten brintskørhed eller bløredannelse. Brintskørhed kendes især fra kraftigt kolddeformerede eller hærdede stål, hvor diffu-

sionshastigheden for brint er stor, og det er velkendt, at en anløbning, selv til relativt lave temperaturer, gør disse stål mindre følsomme for brintskørhed. Det er sjældent, at brint udviklet ved korrosion danner blærer i blødt stål, men fænomenet kendes fra svovlsyreindustrien, og det kan imødegåes ved at vælge stål uden lagdeling og med en så ren struktur som muligt.

En tilsvarende ødelæggelse forårsaget af katodisk udviklet brint har man på aluminium i hedtvandsreaktorer. Angrebet kan undgås ved at tillegere nikkel, der danner en udskilt fase med lav brintoverspænding, så brinten udvikles som luftart i stedet for at diffundere ind i strukturen.