

SPLEETCORROSIE VAN ROESTVAST STAAL

In het nu volgende artikel zal het spleetcorrosie-verschijnsel nader worden toegelicht. Verder zal er uitvoerig worden ingegaan op methoden om de gevoeligheid van roestvast staal voor spleetcorrosie te meten. Tenslotte wordt er ingegaan op het effect van de legeringamenstelling op de gevoeligheid voor spleetcorrosie.

Naar Ir. A.J. Schornagel – AluRUVS - www.electropolish.be

Verbeter Corrosieweestand van RVS met Elektropolijsten of Amorfiseren.

Spleetcorrosie treedt zoals de naam al aangeeft op in spleten bijvoorbeeld gevormd door bouten, moeren en onderleggingen en onder neerslagen, aangroei (zie afb. 1) of deklagen (bijv. verf) op een metaaloppervlak. Hierbij is de aanwezigheid van een waterig milieu een vereiste. Een spleet moet breed genoeg zijn om vloeistof toe te laten, maar niet zo breed dat er voldoende circulatie en verversing van de vloeistof in de spleet kan optreden. Overigens beperkt deze vorm van corrosie zich niet uitsluitend tot roestvast staal, ze komt ook voor bij aluminium, titaan en koper en zelfs bij gewoon koolstofstaal. Het zijn echter wel de hoger gelegeerde materialen die het gevoeligst zijn.



Afb. 1. Spleetcorrosie onder mosselaangroei op rvs AISI304.

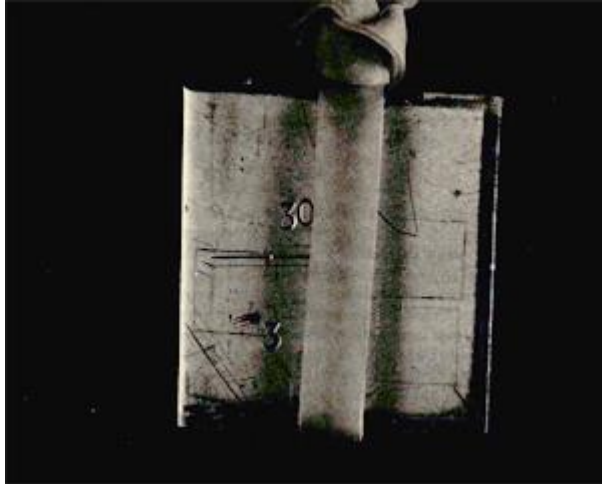
CORROSIEMECHANISME

Spleetcorrosie is pas sedert de afgelopen tien à vijftien jaar een serieus onderwerp van studie en onderzoek. Voordien werd het wel genoemd, maar hoogstens als een eigenaardigheid, dat zijn hoogtepunt vond in de proef met een plaatje roestvast staal voorzien van een stevig elastiek dat na verblijf van enkele dagen in een agressief chloridenhoudende oplossing, onder het elastiek sterke aantasting vertoont, zie de afbeeldingen 2, 3a en 3b. Er zijn verschillende mechanismen geopperd ter verklaring van dit verschijnsel.

Deze mechanismen komen er eigenlijk op neer, dat er een concentratieverschil optreedt in de vloeistof binnen de spleet en die erbuiten. Deze concentratieverschillen leiden dan tot een verandering in de samenstelling van het milieu waarmee de metaaldelen in aanraking komen. Een gevolg hiervan is, dat de elektrische potentialen van deze metaaldelen eveneens gaan verschillen en wel zo, dat de potentiaal van het metaal in de spleet onedeler is dan die van

het buiten de spleet gelegen metaal. Hierdoor ontstaat een galvanische cel, waarvan het metaal in de spleetanode is en in oplossing gaat en het metaal buiten de spleetkathode is, waarmee verder niets gebeurt.

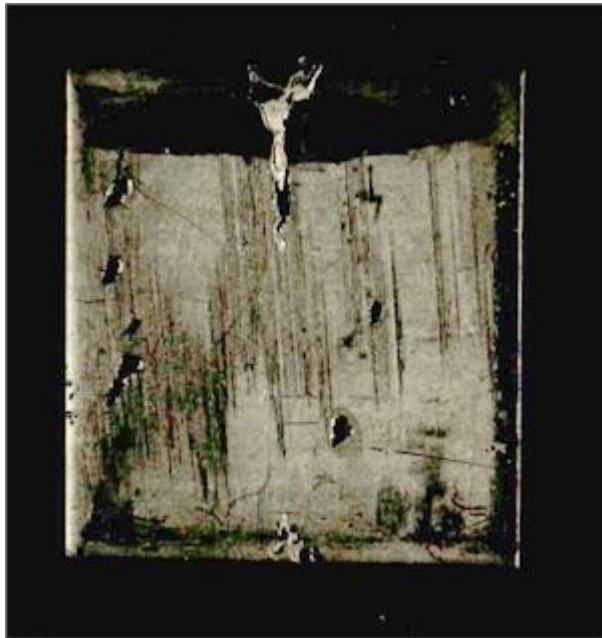
De snelheid waarmee de corrosie zal voortschrijden, nadat ze is begonnen, hangt sterk af van de verhouding van het metaaloppervlak binnen de spleet (anodeoppervlak) en van het metaaloppervlak buiten de spleet (kathodeoppervlak). Hoe groter de verhouding kathodeoppervlak/anodeoppervlak des te sterker is de corrosie in de spleet.



Afb. 2. Proefpleetje (rvs AISI 304), voorzien van elastiekje, voor onderdompeling in testoplossing (3% NaCl + 10% Fe₂(SO₄)₃ in water).



Afb. 3a. Proefplaatje na expositie gedurende 24 uur; deze zijde vertoont alleen aan boven- en onderrand aantasting.



Afb. 3b. Zelfde-proefplaatje als foto 3a, andere zijde; hier treedt sterke spleetcorrosie en putvormige corrosie op. Deze zijde wordt gekenmerkt door veel mechanische oppervlaktebeschadigingen.

BEPALING VAN DE SPLEETCORROSIEGEVOELIGHEID

In het verleden werd voor de bepaling van de spleetcorrosiegevoeligheid van een metaal gebruik gemaakt van proefplaatjes, waaromheen een stevig stuk elastiek was aangebracht. Het geheel werd gedurende een bepaalde tijd in een testoplossing gedompeld, waarna werd gekeken of er spleetcorrosie was opgetreden en zo ja hoever die was voortgeschreden. De moeilijkheid die zien met deze methode voordoet is de onzekerheid aangaande de reproduceerbaarheid. Het ene elastiek zal makkelijker rekken dan het andere, verder is het niet bekend in hoeverre oxiderende stoffen door het materiaal van het elastiek kunnen dringen. Als er spleetcorrosie optreedt wordt de geometrie van de spleet gewijzigd, omdat gevormde corrosieproducten het elastiek kunnen wegduwen.

Bij sterk voortgaande corrosie kan de doorsnede van het proefstuk ter plekke afnemen, waardoor de spanning in het elastiek afneemt.

Om al deze onzekerheden zoveel mogelijk weg te nemen verdient het voorkeur om een constructie te verzinnen, die de reproduceerbaarheid zoveel mogelijk garandeert. Hiertoe is een methode ontwikkeld, die gebruik maakt van twee teflon-onderleggingen die met een bout en moer van een zeer bestendig materiaal, ter weerszijden van een proefplaat, waarin een gat is geboord voor dit doel, zijn bevestigd. De moer wordt met een bepaald moment aangehaald. De proeven die op deze wijze worden uitgevoerd maken aldus gebruik van proefstukken met een welomschreven spleet. In afb. 5 is een dergelijke proefstukconstructie afgebeeld en op afb. 4 is een voor deze constructie kenmerkend aantastingsbeeld weergegeven. Aantal en diepte van zulke aangetaste plekken zijn een maat voor de spleetcorrosiegevoeligheid. Hoe meer plekken des te gevoeliger is het metaal voor deze vorm van aantasting.

Tijdens de expositie neemt het teflon wat vocht op, waardoor de vorm en de mechanische eigenschappen wat veranderen. Als gevolg hiervan zal ook het moment waarmee de zaak is vastgezet niet meer dezelfde zijn. Hierdoor verliest de proef toch weer wat aan reproduceerbaarheid.

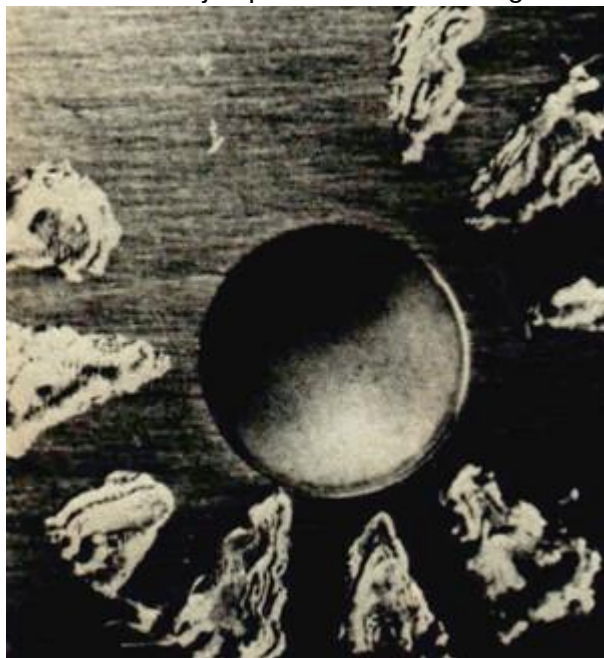
Uit experimenten met andere materialen, die voor het vormen van een spleet met het te onderzoeken metaal kunnen worden gebruikt, blijkt dat het nogal wat uitmaakt welk materiaal

wordt gekozen. Zo blijkt, gemeten aan één en hetzelfde metaal in steeds dezelfde testoplossing, dat met elastiek de sterkste spleetcorrosie optreedt, gevolgd door glas en teflon, daarna metaal en tenslotte nylon en hout, zie afb. 2.

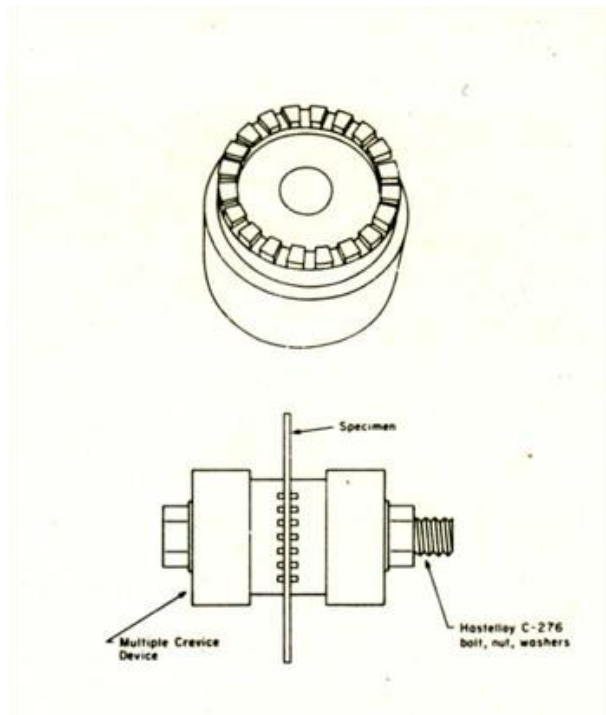
HET MILIEU

Het volgende punt in het beproevingsprogramma is het milieu. Ook hier zijn er verscheidene mogelijkheden. Er kan worden gemeten in een milieu dat overeenkomt met de praktijk, hetzij dat er een monster is genomen, hetzij dat het zo goed mogelijk is nagemaakt. Het is ook mogelijk om een standaardproefoplossing te nemen.

In het eerste geval wordt vrijwel direct het gedrag gevonden van het te onderzoeken materiaal in het milieu, waarin het zal worden toegepast. In het tweede geval is dat niet zo : dan wordt alleen een relatieve spleetcorrosiegevoeligheid bepaald in vergelijking met andere materialen. Met andere woorden, als er een discriminerende proef moet worden gedaan om de onderlinge gevoeligheden voor spleetcorrosie van een aantal metalen of legeringen te bepalen, dan kan het beste gebruik worden gemaakt van een standaardproefoplossing. Meestal bestaat die uit een oplossing van $10\% \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in water met $\text{pH} = 1$. Over het algemeen is de agressiviteit van een standaardproefoplossing veel groter dan van welk in de praktijk voorkomend milieu ook. Dit betekent dat materialen, die er in een dergelijke proef wat bekaaid afkomen toch bruikbaar kunnen zijn onder bepaalde gebruiksomstandigheden. Daarom is het altijd aan te bevelen om een proef te doen in een milieu dat representatief is voor de werkelijk optredende omstandigheden.



Afb. 4. Kenmerkend aantastingsbeeld, dat ontstaat onder gegroefde onderleggingen.



Afb. 5. Proefplaatje met gegroefde onderleggingen.

SPLEETCORROSIETEMPERATUUR

Een methode om een indruk te krijgen van de spleetcorrosiegevoeligheid van een metaal, maakt gebruik van de temperatuur of liever het temperatuursinterval waarbinnen de spleetcorrosie zich voor het eerst openbaart.

Voor dit doel wordt ook weer van elk te onderzoeken metaal een aantal proefstukken klaargemaakt. Het m:nieu wordt vanaf een bepaalde begintemperatuur steeds met een vast bedrag ΔT in temperatuur verhoogd. Voor iedere ΔT is een proefplaatje aanwezig. Van ieder metaal wordt het interval opgegeven waarin voor het eerst spleetcorrosie wordt waargenomen. Hoe hoger de temperatuur des te bestendiger is het metaal tegen spleetcorrosie.

DEPASSIVERINGS PH

Bij de beschrijving die van het spleetcorrosiemechanisme is gegeven is al iets gezegd over de verandering in de samenstelling van de vloeistof in de spleet en de daarmee gepaard gaande verandering van de potentiaal van het metaal in de spleet. Alvorens iets te kunnen zeggen over de elektrochemische meetmethoden moet eerst wat dieper worden ingegaan op het passieve en actieve gedrag van roestvast staal en de rol die zuurstof of enig ander oxidatiemiddel hierbij speelt.

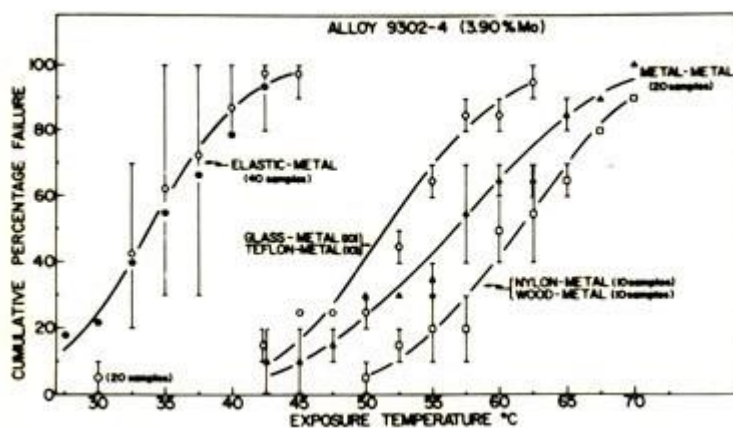
Roestvast staal wordt toegepast als het zich in de passieve toestand bevindt. Dit wil zeggen het is bedekt met een bestendige oxidehuid. In een bepaald milieu lost deze oxidehuid sneller of langzamer op, al naargelang de agressiviteit ervan. Om de huid in stand te houden is zuurstof nodig. Als er om wat voor reden dan ook geen zuurstof of ander oxidatiemiddel meer voorhanden is, zal de oxidehuid hetzij langzaam hetzij vlug geheel oplossen, waarna er blank metaal tevoorschijn komt: het roestvast staal bevindt zich dan in de actieve toestand. Over het algemeen is het zo, dat naarmate de pH van het milieu lager ligt, de overgang naar de actieve toestand wordt bevorderd.

In de spleet treedt als gevolg van het opraken van zuurstof of ander oxidatiemiddel een toestand op zoals hierboven is beschreven. Dit opent de mogelijkheid om de weerstand van

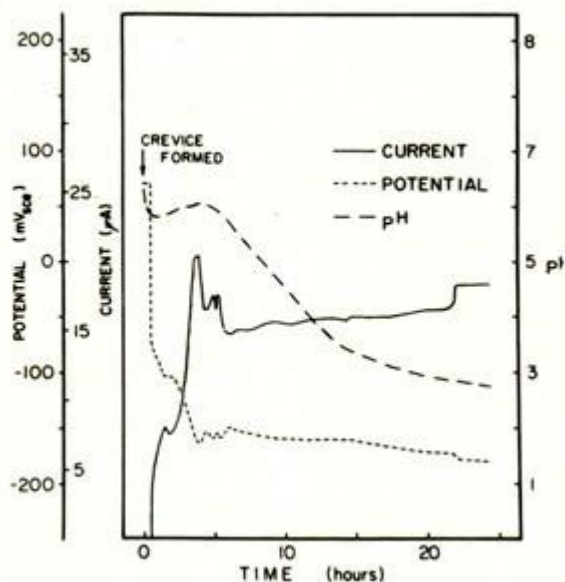
een metaal te bepalen tegen spleetcorrosie door van een bepaald milieu, waaruit de zuurstof zo goed mogelijk is verwijderd, de zuurgraad te verlagen en na te gaan bij welke pH de actieve toestand intreedt.

Deze pH waarde wordt depassiverings pH genoemd. Het actief worden van het metaal gaat gepaard met het negatiever worden, van de potentiaal. Het is aldus mogelijk, om zonder spleten aan te brengen, de spleetcorrosiebestendigheid van materialen vast te stellen. Hoe lager de pH waarbij spleetcorrosie begint, des te bestendiger is het metaal. In tabel 2 is een aantal resultaten opgesomd, die op deze wijze is verkregen.

Dat spleetcorrosie inderdaad gepaard gaat met het negatiever worden van de potentiaal en het dalen van de pH, mag blijken uit afb. 7. waarin de resultaten zijn weergegeven van elektrochemische metingen, verkregen aan proefstukken, die waren voorzien van een spleet. Hoe paradoxaal het misschien ook mag klinken, maar in een zuurstofrijk of goed oxiderend milieu is de kans op spleetcorrosie en het voortschrijden ervan veel groter dan in een zuurstofarm milieu. In een zuurstofarm of reducerend milieu zal ook de oxidehuid buiten de spleet (langzaam) oplossen. Zowel het metaal buiten als in de spleet raakt ongeveer tegelijkertijd zijn beschermende oxidehuid kwijt en raken beide in de actieve toestand. De corrosie is dan gelijkmatig en hangt verder af van de agressiviteit van het milieu.



Afb. 6. Invloed van verschillende materialen, die tezamen met het te beproeven roestvast staal een spleet vormen, op de spleetcorrosiegevoeligheid. Austenitisch rvstype 9302-4, waarin nikkel is vervangen door mangaan en dat 3,90% molybdeen bevat. [3]



Afb. 7. Verloop van potentiaal, pH en corrosiestroom tijdens spleetcorrosie aan AISI 304, bij 55°C. [4]

INVLOED VAN DE METAALSAMENSTELLING

Er zijn vele proeven uitgevoerd met een grote verscheidenheid aan legeringen. Het onderling vergelijken van de behaalde resultaten wordt echter belemmerd door de soms aanzienlijke verschillen in de diverse samenstellingen. Van enige systematiek is over het algemeen geen sprake. De reden voor het ontbreken van deze systematiek moet waarschijnlijk worden gezocht in het feit, dat de legeringen zodanig worden samengesteld dat steeds een ferritisch-, austenitisch- of een duplex roestvast staal ontstaat.

Dit betekent dat opvoeren van bijvoorbeeld het molybdeengehalte van een bepaald austenitisch roestvast staal type tot gevolg heeft, dat bij een zekere hoeveelheid molybdeen de structuur niet meer volledig austenitisch is. Om een volledig austenitische structuur te handhaven moet dan het nikkelgehalte (nikkel is een austeniet bevorderend element) worden verhoogd. Toch zijn er met wat goede wil wel bepaalde tendensen waarneembaar.

Bij austenitische typen blijkt dat een combinatie van molybdeen en stikstof een zeer gunstige invloed heeft op de spleetcorrosieweerstand van deze legeringen : percentages van 4,0% Mo en hoger alsmede tenminste 0,2% N, geven de beste resultaten.

SAMENVATTING

Spleetcorrosie treedt voornamelijk op in goed beluchte of anderszijds oxiderende waterige milieus, vooral in aanwezigheid van chloride-ionen. Het corrosiemechanisme kan worden opgevat als een actief worden van het roestvast staal in de spleet als gevolg van zuurstofgebrek of ander oxidatiemiddel en verzuring van het milieu in de spleet en het passief blijven van het staal buiten de spleet, vanwege het in voldoende mate voorhanden zijn van zuurstof of oxidatiemiddel; tussen het metaal in en buiten de spleet treedt galvanische celvorming op, waarbij het metaal in de spleet anode is en oplost (corrodeert).

De gevoeligheid voor spleetcorrosie kan worden bepaald met dompel proeven, waarbij een proefplaat wordt voorzien van een welomschreven spleet en vervolgens gedurende een bepaalde tijd wordt ondergedompeld in een bepaalde testoplossing. Na verloop van de expositietijd wordt het aantal aangetaste plekken geteld en gemeten hoe diep ze zijn. Hoe meer aangetaste plekken des te gevoeliger is het metaal voor spleetcorrosie.

Een variant op deze methode is de bepaling van de spleetcorrosietemperatuur. Proefstukken en milieu worden op dezelfde wijze als hierboven vervaardigd, echter in plaats van het meten van een tijd wordt nu de temperatuur stapsgewijze verhoogd en die temperatuur geregistreerd waarbij spleetcorrosie begint. Hoe hoger deze temperatuur, des te bestendiger is het metaal. Een derde methode die is besproken, maakt gebruik van de weerstand van het metaal tegen activering. Hiertoe wordt de pH van een bepaalde testoplossing stapsgewijze verlaagd, waarbij die pH wordt vastgelegd, waarbij activering optreedt, hetgeen kan worden gemeten aan de hand van het negatiever worden van de evenwichtspotential van het metaal. Hoe lager de pH waarbij dit gebeurt, des te bestendiger is het metaal. Bij deze methode hoeft geen spleet op het proefstuk te worden aangebracht.

De invloed van de legeringssamenstelling op de spleetcorrosiegevoeligheid kan kort als volgt worden samengevat: ferritische typen met tenminste 25% chroom en 3% molybdeen en niet meer dan 5% nikkel zijn het best bestand tegen spleetcorrosie.

Austenitisch en duplex roestvast staal is over het algemeen matig tot slecht bestand tegen spleetcorrosie. De bestendigheid van beide laatstgenoemde kan echter aanzienlijk worden verbeterd door tegelijkertijd molybdeen en stikstof bij te legeren (Mo 3% en meer, N tenminste 0,2%).

Literatuur

- 1 Proc. of the Symposium on Advanced stainless steels for seawater applications, Piacenza, Italy, February 1980.
- 2 P.J. Brigham; Corrosion, 37 (1981) no. 10.
- 3 D. Tromans, L. Frederick; Corrosion 39 (1983) no. 8.
- 4 M.A. Streicher; Materials Performance, 22 (1983) no. 5.

Uit Alu RVS

Verbeter uw RVS oppervlak met Packo Surface Treatment

www.electropolish.be marc.quaghebeur@packo.com

PACKO AFWERKINGEN



- **Micro-Ondulatie:** Aanbrengen van afgeronde golfstructuur. Resulteert in "luchtlaag" tussen wand en product.
- **Amorfiseren:** Soort "verglazen" van het oppervlak. Volledig gesloten structuur. Blijft metaal zelf. Schilfert niet.
- **Elektropolijsten:** Elektrochemisch selectief ijzer oplossen om hoge Cr/Ni samenstelling aan oppervlak te bekomen.
- **Ontzwarten:** Oplossen van bepaalde oppervlakte-elementen die bepaalde voeding/farma-producten zwart laten verkleuren.
- **Beitsen / Passiveren:** Bekende techniek om lasverkleuringen en roest te verwijderen.
- **Parelstralen:** Stralen van oppervlak met "inerte" media.
- **Anti-kleef afwerking:** Combinatie van behandelingen in functie van toepassingen.
- **Bacteriewerende finish:** Combinatie van behandelingen in functie van toepassingen.
- **Micro-ontbramen:** Onzuiverheden, schuurbramen en metaalschilfers oplossen zodat deze niet in produkt terecht komen en er een gladder oppervlak ontstaat.
- **Ontschilferen:** Onzuiverheden en ingedrukte metaalschilfers oplossen zodat deze niet in produkt terecht komen en er een meer zuiver oppervlak ontstaat.
- **Afwerking lage wrijvingscoëfficiënt:** Combinatie van behandelingen in functie van toepassingen.
- **Corrosiewering:** Combinatie van behandelingen in functie van toepassingen.
- **E-polidur harden:** Herschikken van oppervlaktestructuur zodat een hardere en slijtvastere laag ontstaat.
- **Revisie, Polijstwerk, Ra:** Herstellen van gebruikt materiaal.
- **Derouging:** Verwijderen en voorkomen van een specifieke corrosievorm
- **Advies en metingen:** Studies van hygiënische, reinigings-, aankleef-, corrosie-situaties in functie van oppervlak en afwerking.
- **HOE:** De meeste behandelingen zijn dompelprocessen. Opdrachtgever dient voor goede leegloop en/of vloeistofdichtheid te zorgen. We leggen geen lagen, er blijft dus geen vreemd product op het RVS achter.

A VERDER COMPANY