

Korrosjon

Innhold

Generelt om korrosjon	2
Alminnelig korrosjon	2
Selektiv korrosjon	2
Spaltekorrosjon	2
Interkrystalin korrosjon	2
Punktkorrosjon/gropkorrosjon.....	3
Korrosjonsutmatting.....	3
Spenningskorrosjon	3
Galvanisk korrosjon.....	3
Spenningsrekken(Calomels rekke)	4
Potensialforskjell mellom ulike metaller	5
Bruk av kobber, jern, nikkel aluminium og titanbaserte legeringer i marint miljø.....	6
Skruematerialer for bruk i marint miljø	7
Retningslinjer for valg av skruer i marint miljø.....	9

Korrosjon



Alminnelig korrosjon

Generelt om korrosjon

Metaller korroderer som en følge av naturlovene. Ved produksjon av metaller fra malm tilføres energi og metallet oppnår da en høyere energitilstand. Under visse betingelser vil metallet forvandles fra den mer energirike til den mer energifattige tilstanden. Denne forvandlingen heter korrosjon og er forårsaket av kjemisk eller elektrokjemisk angrep fra omgivelsene på metallet

De betingelsene som forårsaker korrosjon er mange og det er derfor stor variasjon i de typer korrosjon som oppstår. De forskjellige typer korrosjon er:

- Alminnelig korrosjon
- Selektiv korrosjon
- Spaltekorrosjon
- Interkrystalin korrosjon (korn grensekorrosjon)
- Punktkorrosjon (gropkorrosjon)
- Erosjonskorrosjon
- Korrosjonsutmatning
- Spenningskorrosjon

Alminnelig korrosjon

Alminnelig korrosjon er korrosjon på et metalls hele overflate under påvirkning av vær og vind. Korrosjonen av hele overflaten er jevn og kan uttrykkes i vekttap pr arealenheter og tidsenhet (g/m²h).

Selektiv korrosjon

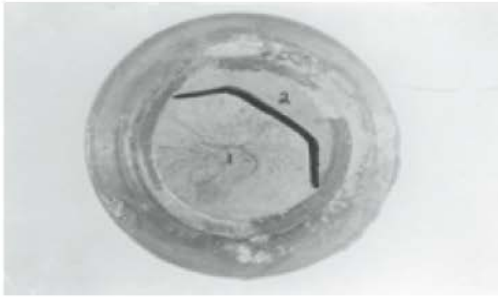
Selektiv korrosjon er når forskjellige metaller i en legering løses ut med forskjellig hastighet. Et eksempel kan være sinktæring i en messinglegering, hvor sinken blir tært ut og porøst kobber med lav holdfasthet blir tilbake.

Spaltekorrosjon

Spaltekorrosjon oppstår når væske trenger inn i en spalte og det oppstår ujevn oksygentilførsel i væsken. Kraftige korrosjonsangrep kan bli resultatet.

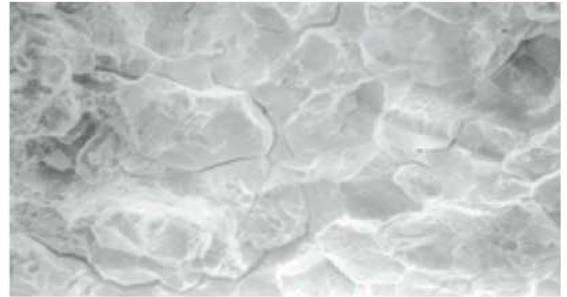
Interkrystalin korrosjon

Interkrystalin korrosjon (korn grensekorrosjon) er korrosjon som trenger inn i stålet langs korn grensene. Følsomheten for interkrystalin korrosjon i rustfrie stål forårsakes av at kromrike karbider ved visse temperaturer utskilles i korn grensene og danner i nærheten en smal sone som er utarmet på krom. Normalt leveres austenitiske rustfrie stål i oppløsningsbehandlet tilstand og karbonet er da i løst form. Hvis stålet senere oppvarmes til sensibiliseringstemperatur (550 - 850 °C) f.eks. ved sveising kan forutsetningen for utskilling av korn grensekarbider oppstå. Unngå problemet ved å bruke rustfrie stål kvaliteter med lavt karboninnhold (C < 0.05%) eller stabilisert med Titan eller Niob.



Bruddflate på skruer f.kl. 12.9. Etter spenningskorrosjonsbrudd.

SEM-fotografi av region 1. Overflaten viser sprøtt interkrystinsk brudd.



Punktkorrosjon/gropkorrosjon er en lokal type korrosjon som angriper et punkt på en flate. På rustfritt stål opptrer punktkorrosjon i miljøer hvor stålet blir utsatt for klorløsnings selv i meget små konsentrasjoner. Klorioner løser opp det passive sjiktet og det underliggende grunnmetallet blir angrepet. Molybden og krom motvirker punktkorrosjon positivt.

Korrosjonsutmattning er en tilstand som forårsakes av en kombinasjon av dynamiske påkjenninger eller vibrasjon og korrosjon. Tilstanden fører til bruddskader og havari.

Spenningskorrosjon er et fenomen som oppstår når f.eks. skruer er forspent i et korrosivt miljø. Nesten alle legeringssystemer er sårbare for spenningskorrosjon i et eller annet miljø. Bare metaller i sin reneste form er noenlunde immune. Vanligvis forspennes skruer til 50 % av flytegrensen eller høyere, og konstruktøren bør derfor alltid være aktsom på problemer med spenningskorrosjon. Skruer i karbonstål vil være følsomme for spenningskorrosjon avhengig av hardheten i materialet. Spenningskorrosjon kan forekomme i karbonstålskruer i alle hardhetsnivåer, men overskrides HRC39, må skruer benyttes med forsiktighet. Under HRC 35 er følsomheten minimal og over HRC 40 er følsomheten meget stor. Legert stål med mye krom reduserer følsomheten ved høye hardhetsnivåer. Hos de austenittiske stålene er det nikkelt som er det leveringssevne som i størst grad reduserer følsomheten for spenningskorrosjon. For at materialet skal være ufølsomt må man opp i mengder på 35-40% nikkelt, imidlertid vil gehalter på å min. 25% gi tilstrekkelig beskyttelse i de fleste tilfeller. Den utløsende mekanismen er en interaksjon mellom korrosjon og strekkspenninger, ved å beskytte skruen aktivt mot korrosjon vil risikoen reduseres. Ferrittiske rustfrie kvaliteter og Duplex er mer eller mindre ufølsomme for spenningskorrosjon.



Galvanisk korrosjon oppstår når to forskjellige metaller kommer i kontakt med hverandre under tilstedeværelse av en elektrolytt. Like metaller går godt sammen, ulike gjør det ikke. Ulike metaller har forskjellig spenningspotensiale, og når de er elektrisk koblet i elektrolytten vil det mest uedle metallet bli anode og det edleste katode. Anodemetallet vil ofre seg og tildels beskytte katodemetallet fra korrosjon. Hastigheten, området som blir angrepet og omfanget av korrosjonen er avhengig av følgende faktorer:

- Forskjellen i spenningspotensial
- Elektrolyttens ledningsevne
- Arealet på de metallene som er i kontakt med hverandre.

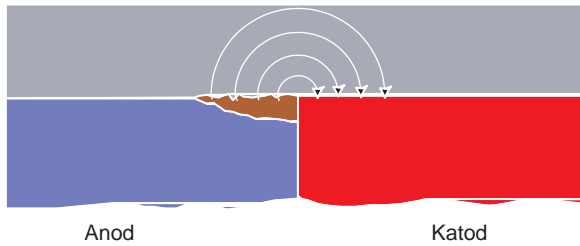
Katodemetallet har det høyeste potensiale (-) og anodemetallet lavest potensial (+). Strømmen går fra katoden til anoden gjennom elektrolytten og tilbake til katoden. Korrosjonen oppstår når strømmen forlater anoden og går inn i elektrolytten. Anoden løses opp og katoden forblir nærmest upåvirket.

Denne effekten kan utnyttes aktivt i korrosjonsbekjempelsen ved at man velger festemiddelet i et materiale som aktivt blir beskyttet av omgivelsene – skruen må altså ha et høyere energipotensiale enn omgivelsene. Dette vil bli utdypet nærmere i dette kapittelet.

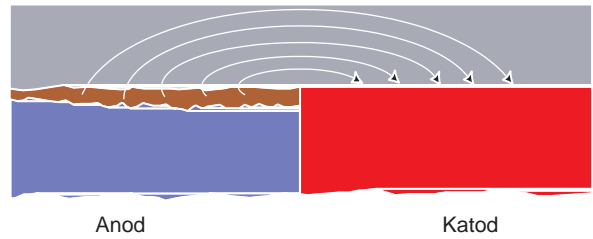
Galvanisk korrosjon i vannlinjen – metaller som ikke passer sammen

Spenningsrekken(Calomels rekke)

Fuktig film med dårlig ledningsevne



Fuktig film med god ledningsevne



Anode (korroderer)	Spenningspotensiale V
Magnesium	- 1,60
Magnesium legeringer	- 1,10
Zinc	
Aluminium 1100	- 0,80
Kadmium	- 0,80
Aluminium 2024 - T4	- 0,60
Stål og jern	- 0,70
Støpestål	- 0,70
Rustfritt stål A2 - aktivt	
Rustfritt stål A4 - aktivt	
Loddetinn	- 0,50
Bly	- 0,55
Tinn	- 0,50
Nikkel - aktivt	
Inconel - aktivt	
Hasteloy - aktivt	
Messing	- 0,25
Kobber	- 0,30
Bronser	- 0,20
CuNi legeringer	- 0,20
Monel	- 0,15
Sølvlodd	0
Nikkel - passivt	- 0,15
Inconel - passivt	- 0,15
Rustfritt stål A2 - passivt	- 0,20
Rustfritt stål A4 - passivt	- 0,20
Hasteloy - passivt	- 0,15
Sølv	+ 0,05
Titan	
Grafitt	
Gull	+ 0,15
Platina	+ 0,15
Katode (beskyttet)	

Potensialforskjell mellom ulike metaller



Sink offeranode på stålskrog

Tilpassning av materialer i en elektrolytt bestående av 2% NaCl oppløst i vann. Spenningen mellom en elektrolyttisk kopling er uttrykt mV (millivolt) - Calomels rekke. Overskrider spenningen et visst nivå angripes det uedleste metallet og det edlere blir beskyttet.

Grunnmetall	Skruemetall									
	A2/A4	Cu	CuAl	CuZn	CuSn	AlCu	C stål	H stål	AlZn	Zn
Rustfritt A2/A4	0									
Sølv Ag	100									
Kvikksølv Hg	100									
Nikkel	180									
CuZnNi alloy	200									
Kobber Cu	320	0								
Cupr aluminium	350	30	0							
Messing CuZn39Pb	400	80	60	0						
Tinnbronse CuSn12	520	200	170	120	0					
Tinn Sn	550	230	200	150	30	0				
Bly Pb	590	270	240	190	70	40				
Ferronikkel 25 % Ni	680	360	330	280	160					
Aluminiumbronse	690	370	340	290	170	0				
Støpejern	700	380	350	300	180	10				
Karbonstål	750	430	400	350	230	60	0			
Aluminium AlCuPb	760	430	400	350	230	60	0			
Støpt alu AlSi10Mg	815	496	465	415	295	125	65			
Aluminium 840	520	490	440	320	350	90	90			
Herdet karbonstål	845	525	495	445	325	155	95	0		
Herdet alu AlZnMg	975	655	625	575	455	285	225	130	0	
Sink Zn	1150	830	800	750	630	460	400	305	175	0

Metallkoblingene over delestreken har en potensialforskjell 300 mV. Metallkoblinger som ligger under delestreken, vil gi økt korrosjon i marint miljø.

Forklaring til tabellen:

- A2/A4 = Austenittisk rustfritt stål
- Cu = Kobber
- CuAl = Kuproaluminium
- CuZn = Messing CuZn39Pb
- CuSn = Tinnbronse CuSn 12
- AlCu = Aluminiumbronse AlCuMg
- C stål = Karbonstål
- H stål = Herdet stål
- AlZn = Herdet aluminium ALZnMgCu legering
- Zn = Sink

Bruk av kobber, jern, nikkell aluminium og titanbaserte legeringer i marint miljø



Marint miljø kan deles inn i fem soner:

- Marin atmosfære
- Sprutesone
- Tidevannssone
- Undervannssone
- Bunn eller muddersone

Hvert av disse miljøene har en forskjellig grad av korrosivitet avhengig av materialet. I tillegg til disse korrosjonssonene påvirker andre faktorer som strømforhold, forurensning, temperatur og hydrogenutvikling fra elektrokjemiske reaksjoner i det marine miljøet. Det første tilfellet av galvanisk korrosjon i skipsskrog ble rapportert så tidlig som i 1761 da jern nagler korroderte bort og deler av kobberkledningen falt av. I dag er galvanisk korrosjon den viktigste form for korrosjon man bør ta i betraktning ved design av skruesystemer.

Et skruesystem er normalt bygd opp av 2 eller flere forskjellige materialer i en galvanisk kobling (celle). Et eller flere av metallene virker som anode og korroderer, og katodemetallet blir beskyttet mot korrosjon. Galvaniske effekter er av største viktighet ved valg av materialer til skruer. Skruen bør alltid være katodisk eller edlere enn omgivelsene. Bruk av austenittisk rustfrie skruer i aluminium konstruksjoner er alminnelig og følger de galvaniske retningslinjer som nevnt tidligere. Imidlertid kan det i aluminiumkonstruksjoner som blir eksponert i sjøvann oppstå galvanisk korrosjon i aluminiumen, som forårsaker utvidelse av skruehullene med den følge at skruene kan falle ut.

Bruk av skruer i kobberlegeringer i aluminium forårsaker alvorlig gropkorrosjon i aluminiumen og bør derfor unngås. Ved å benytte skruesystemer av aluminium til aluminium, rustfritt stål til rustfritt stål, glassfiber og til trevirke, vil man begrense virkningen av kombinasjoner med andre materialer. Pakking med fett er normalt lite effektivt, da fett virker som en veke og trekker fuktighet inn mellom fett og metallet og forårsaker gropkorrosjon. Det finnes imidlertid fett som avstøter vann fra metalloverflaten, og disse kan benyttes til å motvirke gropkorrosjon, hvor rustfrie skruer blir benyttet i aluminiumkonstruksjoner. Styrke kommer også i betraktning når man velger et skruesystem for skipsskrog, oljeplattformer eller andre konstruksjoner som er katodisk beskyttet med offeranoder eller strømkretser. Hydrogen som blir frigjort ved den katodisk beskyttede overflaten inkludert skruen kan føre til hydrogensprøhet i skruer med høyere fasthet eller til hydrering av titan. Dette begrenser i meget høy grad utvalget av materialer som kan benyttes i slike systemer. Spenningskorrosjonsbrudd i skruer av kobberlegering har forekommet som en følge av ammoniakk i måkeskitt. Sinktæring i alminnelige messingskruer førte nesten til at et skip sank i høy sjø. Derfor må aldri messing med høyt sinkinnhold erstatte silisiumbronse eller aluminiumbronse til marint bruk.

Skruematerialer for bruk i marint miljø



Rustfritt stål A4

Rustfrie automatstål av typen AISI 303(UNS S30300), 303Se (UNS S 30323) og 416 (UNS S 41600), korroderer hurtig i marint bruk og bør unngås. Et annet viktig parameter ved design av skruesytemer for marint bruk er styrke. Vekten av skruesystemet er viktig, spesielt i marine flykomponenter.

Tabell 1 - 3 har Alloy MP35N - Multiphase, det nest høyeste forholdstallet styrke/vekt, meget nær Titan Gr.5 (UNS R 56400) Materialene er listet etter deres strekkfasthet. Materialer som er lite egnet er merket av i tabellen, slik at de kan unngås.

Tabell 1 - Skruematerialer med lav korrosjonsmotstand

ISI/Alloy	UNS nr.	ASTM spec.	Flytegrense Rp0.2	Strekkfasthet Rm	Styrke /vekt
410 (B)	S 41000	A468	827 Mpa	1206 Mpa	6.2
416/416Se (B)	S41600/41623	A468	827 Mpa	1206 Mpa	6.2
4140 alloysteel(B)	G41400	A193 B7	724 Mpa	862 Mpa	4.4
Karbonstål(B)	G10XXX	A449QT		827 Mpa	4.2
347(A)	S34700	A468	207 Mpa	517 Mpa	2.6
304(A)	S30400	A468	207 Mpa	517 Mpa	2.6
303/303SE (B)	S30300/30323	A468	207 Mpa	517 Mpa	2.6
430 (B)	S43000	A468	241 Mpa	483 Mpa	2.5
Karbonstål (B)	G10xxx	A307		418 Mpa	2.1

(A) Strekkfasthet på min 800 Mpa kan oppnås ved kaldforming av skruene (se ISO 3506)

(B) Dette er de minst korrosjonsbestandige materialene

Tabell 2 - Skruematerialer med middels korrosjonsbestandighet

AISI/Alloy	UNS nr.	ASTM spec.	Flytegrense Rp0.2	Strekkfasthet Rm	Styrke/vekt
X - 750	N07750		841 Mpa	1220 Mpa	5,9
718	N07718	B637 type 2	793 Mpa	1172 Mpa	5,7
A286 gr 665	K66286	A453 - 665	827 Mpa	1069 Mpa	5,4
17 - 4 PH(1150)	S17400	A468	724 Mpa	1034 Mpa	5,4
Nitronic 60	S21800		772 Mpa	965 Mpa	5,1
A286 - gr 660	K66286	A453 - 660	586 Mpa	896 Mpa	4,5
316 (A)	S31603	A468	207 Mpa	517 Mpa	2,6
Al 7075 (B)	A97075	A468	345 Mpa	469 Mpa	6,7
Al 2024	A92024	A468	248 Mpa	434 Mpa	6,3
Al 6061	A96061	A468	214 Mpa	310 Mpa	4,6

(A) Kaldformede skruer kan leveres med strekkfasthet min 800 Mpa (ISO 3506)

(B) Minst korrosjonsbestandig



Tabell - 3 Skruematerialer med høy korrosjonsbestandighet

Alloy	UNS nr.	ASTM spec.	Flytegrense Rp0.2	Strekfasthet Rm	Styrke/vekt
MP35N	R 30035	(AMS 7468)	1586 Mpa	1793 Mpa	8.6
Alloy K- 500	N05500	A468	593 Mpa	1069 Mpa	5.1
Titan gr 5	R56400	A1035	862 Mpa	1034 Mpa	9.4
Alloy 400	N04400	A468	207 Mpa	690 Mpa	3.1
254 SMO	S 31254	A276	303 Mpa	655 Mpa	3.3
Al bronse	C 61400	A468	241 Mpa	641 Mpa	3.3
Si Bronse	C 65100	A468	276 Mpa	503 Mpa	2.4
Titan gr 1	R 50250	A468	207 Mpa	359 Mpa	3.2
Kobber ETP	C11000	A468	69 Mpa	276 Mpa	1.2

Retningslinjer for valg av skruer i marint miljø



Tabellen er basert på aktiv korrosjonsbeskyttelse av skruerforbindelsen ved at den st år i katodisk beskyttelse fra omgivelsene.

Tabell 4 - Materialvalg for skruer til bruk under vann

Skruemateriale AISI/Alloy	Grunnmateriale				
	Karbonstål	Aluminium	Kobberlegeringer	Rustfritt stål	Alloy 400
Stål VZn	+	0 (B)	0	0	0
Aluminium	0	+	0	0	0
Kobberlegeringer	++	0	+	0	0
Rustfritt stål A4	++	0 (B)	+	0	0
Alloy 400	++	0 (B)	++	+	+
NiCrMo	++	0 (B)	++	++	+
MP35N	++	0 (B)	++	++	++
Titan	++	0 (B)	++	++	++

(B) Tap av aluminium rundt skruen er like alvorlig som korrosjon i skruen

++ Vanligvis tilfredsstillende

+ Kan være tilfredsstillende, nærmere undersøkelser må foretas

0 Kan ikke benyttes

Tabell 5 - Materialvalg for skruer til bruk under vann

Skruemateriale AISI/Alloy	Grunnmateriale				
	Grafittkompositt	Trevirke	Betong	Glassfiber	Gummi
Stål VZn	0	0	+	+	+
Aluminium	0	+	0	0	0
Kobberlegeringer	0	++	++	++	++
Rustfritt A4	0	0	+ (B)	0 (C)	0
Alloy 400	0	++	++	++	++
NiCrMo	?	++	++	++	++
MP35N	?	++	++	++	++
Titan	?	++	++	++	++

(B) Det alkaliske innholdet i betong gir beskyttelse til små arealer av AISI 316 materiale som stikker ut av betongen.

(C) Enkelte produsenter av småbåter har rapportert gode resultater med AISI 316 skruer i glassfiberskrog under vannlinjen

? Meget lite informasjon tilgjengelig - vær forsiktig.

Skrue som benyttes under vannlinjen vil være en integrert del av sikkerheten i alle sjøgående fartøyer. I stålskrog er aluminium som skruemateriale ikke tilfredsstillende. De fleste av de andre skruematerialene kan benyttes sammen med stål. Med unntak av aluminium er de motstandsdyktige mot hydrogen som frigis fra katodisk beskyttede flater. AISI 316 (A4) og alloy 400 (monel), er beskyttet selv i konstruksjoner som ikke er beskyttet av anoder eller påtrykte strømkretser. I ikke metalliske grunnmaterialer møter skruematerialene en annen utfordring.

En skruer montert i gummi, plast eller tre vil ikke ha noen fordel av katodisk beskyttelse under vannlinjen.

Det ikke metalliske grunnmaterialet forårsaker ofte alvorlig gropkorrosjon i skruen. Gropkorrosjonen som opptrer i AISI 316 materiale og andre alminnelige rustfrie ståltyper er ofte mer alvorlige enn i Alloy 400. Alloy 400 har vært benyttet med suksess i trevirke og andre ikke metalliske materialer. De nye 6 % Mo stålene CrNiMo legeringer, MP35N og titan er mer motstandsdyktige mot korrosjon enn Alloy 400, og blir i økende grad tatt i betraktning for disse applikasjonene.

Retningslinjer for valg av skruer i marint miljø



Feil materialvalg i skruer på rustfri ankervinsj over vannlinjen

Tabellene er basert på aktiv korrosjonsbeskyttelse av skruerforbindelsen ved at den står i katodisk beskyttelse fra omgivelsene.

Tabell 6 - Materialvalg for skruer til bruk over vannlinjen

Skruemateriale	Grunnmateriale				
	Karbonstål	Aluminium	Kobberlegeringer	Rustfritt stål	Alloy 400
Stål VZn	++	0	0	0	0
Aluminium	+	+	0	0	0
Kobberlegeringer	++	0 (B)	+	0	0
Rustfritt A4	++	+	+	+	+
Alloy 400	++	0 (B)	++	++	++
NiCrMo Alloy	++	+	++	++	++
MP35N	++	+	++	++	++
Titan	++	+	++	++	++

(B) Tap av aluminium rundt skruen er like alvorlig som korrosjon i skruen, allikevel benyttes rustfritt A4 i stor utstrekning

++ Vanligvis tilfredsstillende

+ Kan være tilfredsstillende, nærmere undersøkelser må foretas

0 Kan ikke benyttes

Tabell 7 - Materialvalg for skruer til bruk over vannlinjen

Skruemateriale	Grunnmateriale				
	Grafittkompositt	Trevirke	Betong	Glassfiber FRP	Gummi
Stål VZn	0	+	++	+	+
Aluminium	0	+	+	+	+
Kobberlegeringer	0	++	++	++	++
Rustfritt A4	0	+	++	++	++
Alloy 400	0	++	++	++	++
NiCrMo Alloy	?	++	++	++	++
MP35N	?	++	++	++	++
Titan	?	++	++	++	++

++ Vanligvis tilfredsstillende

+ Kan være tilfredsstillende, nærmere undersøkelser må foretas

0 Kan ikke benyttes

? Meget lite informasjon tilgjengelig - vær forsiktig

Retningslinjer for valg av skruer i marint miljø



Sink offeranode på propell-aksling med bronsepropell

Over vannlinjen

Forholdene over vannlinjen er vanligvis ikke i like stor grad kritiske for konstruksjonens sikkerhet, som de er under vann. Som en konsekvens av dette benyttes i større utstrekning belagte stålskruer. De relativt tynne beleggene gir imidlertid ingen langtidsbeskyttelse mot korrosjon, spesielt når de er eksponert nær sjøvann. Et kontinuerlig vedlikehold av skruesystemet ser ut til å være mer akseptabelt over vannlinjen, fordi man har bedre tilgang til skruesystemet og at skruesystemet ikke har like kritiske driftsforhold. Skruesystemer som er eksponert over vannlinjen vil ha en galvanisk effekt som er begrenset til kontaktområdet og ikke spre seg utover et større areal som den gjør under vann. Lokale angrep kan allikevel være alvorlige, som i tilfelle med rustfrie skruer i aluminium, men angrepet går sjelden utover 12 - 15 mm utover kontaktpunktet. I tråd med retningslinjer for bruk av skruer under vann, kan Alloy 400, NiCrMo legeringer, MP35N og titanskruer benyttes i alle de tabulerte grunnmetallene med unntak av aluminium. Det er fortsatt mulighet for galvanisk og grop-korrosjon i de andre skruematerialene, men i mindre grad enn ved full neddypping.

Problemet minskes ved bruk av grafitfritt vannavstøtende fett eller fyllmateriale i skru-hullene.

Denne metoden er benyttet blant annet i Hoovercraftskrog og i innfestinger i kanaltunnelen under den engelske kanal. Kobberbaserte legeringer, rustfritt A4, og Alloy 400 er de materialene som foretrekkes over vannlinjen. Rustfritt stål A2 blir også benyttet. Automatikkvalitetene AISI 303, AISI 303 Se og AISI 400 serien rustfrie stål bør unngås fordi hurtig korrosjon kan oppstå i marint miljø. Forsiktighet bør utvises ved bruk av metalliske skruematerialer i grafittkompositt også over vannlinjen. Alle skruematerialene fungerer rimelig bra i de andre ikke metalliske grunnmaterialene. Igjen avhenger resultatet av hvor nær systemet er sjøvannsmiljøet og hvor lang tid det er fuktet. Eksempelvis har A2 skruer montert i en trelektre like over tidevannssonen overlevd mer enn 20 år, imidlertid oppsto alvorlig gropkorrosjon og havari i skruene som satt montert i tidevannssonen. Aluminiumskruer har fungert godt i en betongbro over tidevannssonen i over 20 år. Alloy 400 skruer har fungert utmerket i treverk og stålforbindelser i sprutesonen.