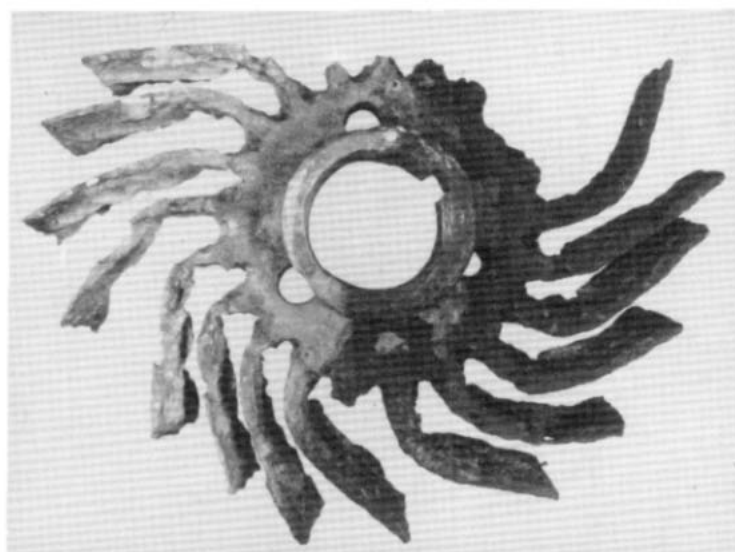


SJØVANNSBESTANDIGE MATERIALER



**KUNNSKAPSOVERFØRING FRA KJERNEKRAFT
TIL OFFSHOREINDUSTRIEN**

SJØVANNSBESTANDIGE MATERIALER

**KUNNSKAPSOVERFØRING FRA KJERNEKRAFT
TIL OFFSHOREINDUSTRIEN**

Liv Lunde, Institutt for energiteknikk, Kjeller

Roy Johnsen, Statoil, Trondheim

MARTS 1986

INNHALDSFORTEGNELSE

	SIDE
Erfaringer med korrosjon og korrosjonsbeskyttelse i sjøvannssystemer	1
Kobberlegeringer i sjøvannssystemer	9
Innvirkning av klorering på korrosjon i sjøvannssystemer	15
Prøvemetoder for groptæring og spaltkorrosjon av rustfrie stål	22

MATERIALS RESISTANT TO SEA-WATER

TRANSFER OF KNOW-HOW FROM NUCLEAR POWER PLANTS TO THE OFFSHORE INDUSTRY

SUMMARY

There is an increasing demand for sea-water resistant materials to be used offshore. The question of availability of such materials and know-how as far as their application is concerned, has been brought forward in Norway. In this country we can refer to a long tradition in handling sea-water corrosion problems in connection with our merchant marine whilst the American oil companies have brought with them experience from land based petroleum exploration to the North Sea activities. In many instances, however, this experience does not apply offshore where there often are different requirements to life time, frequency of maintenance and safety.

In the nuclear power industry similar or even more stringent requirements apply. For that reason our neighbouring countries, Sweden and Finland, are more advanced as far as expertise and experience with sea-water resistant materials are concerned. We stand to learn from their experience.

In August 1985 a two-day seminar was arranged at the Institute for Energy Technology at Kjeller. Experience with sea-water corrosion in Nordic power plants was discussed. The seminar was sponsored by the NKA (Nordic liaison Committee for atomic energy). There was also input from Danish experience with corrosion in coal fired power plants. A summary of some of the topics discussed at this seminar, all relevant to the offshore industry, are collected in a report available from the Library at Institute for Energy Technology (in Norwegian).

The first article deals with experience in materials for sea-water -pumps, -valves, -heat exchangers and -pipework. The second article describes in more detail the experience with copper based materials. The third article concerns experience in chlorination of sea-water systems. The final article summarizes experience with accelerated laboratory tests for stainless steels.

KEY WORDS

Seawater, corrosion, copper base alloys, stainless steels, titanium, marine growth, chlorination, experience, accelerated testing.

SJØVANNSBESTANDIGE MATERIALER

KUNNSKAPSOVERFØRING FRA KJERNEKRAFT TIL OFFSHOREINDUSTRIEN

SAMMENDRAG

Offshoreindustrien har ført til en økning i behovet for sjøvannsbestandige materialer. Kravet om tilgjengelighet på materialer, og behovet for materialkunnskap er på kort tid blitt sterkt aktualisert i Norge. Her i landet har vi erfaring i sjøvannskorrosjon fra vår skipsfart, mens amerikanske oljeselskaper har brakt med seg erfaringer fra landbasert oljeutvinning ut i Nordsjøen. Det viser seg at dette erfaringsgrunnlaget i mange tilfelle ikke er godt nok offshore, der det ofte stilles andre krav til sikkerhet, levetid, og vedlikeholdsfrekvens.

Kjernekraftindustrien har lenge vært stillet ovenfor tilsvarende og tildels strengere materialkrav. I våre nordiske naboland, Sverige og Finland, ligger de av den grunn et godt hestehode foran oss i kunnskap og erfaring med avanserte sjøvannsbestandige materialer, og vi har derfor en god del å lære fra dem. Statoils valg av 254 SMO for sjøvannssystemer på Gullfaksfeltet og Mobils nylige valg av titan på Statfjord viser at oljeindustrien er på rett vei.

I august i år ble det arrangert et to-dagers seminar på Institutt for Energiteknikk, Kjeller, der erfaringer med sjøvannskorrosjon i nordiske kraftverk ble rapportert. Seminaret var arrangert i regi av NKA (Nordisk Kontaktorgan for Atomenergispørsmål). I tre påfølgende artikler vil vi gi en oppsummering av noen emner som ble lagt frem på dette seminaret og som har direkte nytte for offshoreindustrien.

Den første artikkelen omhandler generelle materialerfaringer med pumper, ventiler, varmevekslere og sjøvannsførende rør. Den andre vil i noen detalj beskrive erfaringer med kobberbaserte materialer, mens den tredje artikkelen vil ta for seg erfaring med klorering i sjøvannssystemer. Den siste artikkelen summerer erfaring med akselererte prøvemethoder for rustfrie stål.

NØKKELOORD:

Sjøvann, korrosjon, kobberbaserte legeringer, rustfrie stål, titan, marin begroing, klorering, praktisk erfaring, akselererte prøve-metoder.

ERFARINGER MED KORROSJON OG KORROSJONSBESKYTTELSE I SJØVANSSYSTEMER

INNLEDNING

Sjøvannskjølte kraftverk i våre naboland har gjennom årene opparbeidet en betydelig kompetanse på bruk av materialer i sjøvann. For et par år tilbake ble det utført en innsamling av driftserfaringsdata for forskjellige komponenter i sjøvannskjølte systemer /1/. Innsamlingen ble utført i regi av Nordisk kontaktorgan for Atomenergispørsmål (NKA) og omfatter i hovedsak kraftverkserfaring fra Sverige, Finland og Danmark. Informasjonen fra Norge er svært begrenset og kommer fra et par oljeselskap.

Denne artikkelen summerer opp hovedkonklusjonene fra denne undersøkelsen. Noe informasjon fra U.S.A. er også tatt med. Når det gjelder pumper og varmevekslere er erfaringene fra kraftverkene så like at en får et klart bilde av situasjonen. For ventiler og rør er grunnlaget for bedømmning spinklere, og det er vanskeligere å trekke klare konklusjoner fra de erfaringene en har i Norden.

PUMPER

Kjernekraftverk anvender ofte våtoppstilte vertikalt monterte propellpumper for kjøling av kondensatorene. Gjennom årene har forskjellige materialkombinasjoner vært benyttet med vekslende hell.

Erfaring med kobberlegeringer i pumper er ikke særlig god. Tinnbronse, aluminiumbronse og nikkelaluminium-bronse i hus, stigerør og aksler har gjennomgående blitt utsatt for korrosjon. Kobberlegeringene har tradisjonelt vært betraktet som gode sjøvannsmaterialer. Erfaringene har vist at materialenes bestandighet er svært avhengige av riktige og svært begrensede driftsforhold. Kobberlegeringer blir omtalt separat i en senere artikkel i denne serie.

Pulverepoxybelagt støpegods har vist tilfredsstillende oppførsel i de tilfelle hvor belegget har vært intakt. I andre tilfelle har en erfart sterk korrosjon. Mobil rapporterer problemer med defekter i organiske belegg på bløtt-stål-materialer i pumpene på Statfjord A. Kombinert med rustfrie spindler har dette forårsaket tildels store galvaniske angrep der belegget på bløtt stål er ødelagt.

I kjernekraftverket Ringhals i Sverige har en fått store skader på akselkoplinger av Ni-resist, støpejern som er tilsatt ca 20% nikkel og noe krom. Skadene startet i form av grafittisk korrosjon som i visse tilfelle ledet til gjennomgående utmattingsprekker. Dessuten ble koplingenes endeflater kraftig angrepet av galvanisk korrosjon p.g.a. kontakt med en rustfri aksel. Dette er et interessant tilfelle, idet det viser at Ni-resist kan angripes av galvanisk korrosjon i kontakt med rustfritt stål til tross for at det inneholder så mye som 20% Ni.

Denne effekten har en i andre tilfelle kunnet dra nytte av. I offshore-sammenheng har en erfart at ventilhus i Ni-resist har gitt god beskyttelse av relativt enkle rustfrie stål (AISI 316) som har vært benyttet i kuler i kuleventiler eller som tettinger i butterfly-ventiler. Dette har gått bra under forhold der en ellers kunne for-

vente angrep på AISI 316. Erfaringene med AISI 316 uten katodisk beskyttelse fra et mindre edelt materiale viser oftest at materialet får spaltkorrosjon.

Tabell 1. Nominell sammensetning av rustfrie spesialstål

Stålsort og struktur	%						
	C	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Mn
<u>Austenitiske</u>							
AISI 316	<0.05	17	12	2.5			
254 SMO	<0.02	20	28	6.1	0.7	0.2	
Al-6X	<0.03	20	24	6.2			
Sanicro 28	<0.02	27	31	3.5	1		2
<u>Ferritiske</u>							
MONIT	<0.025	25	4	4	+Ti		
<u>Ferrit-austenitiske</u>							
AISI 329	<0.1	25	5.5	1.5			
SAF 2205	<0.03	22	5.5	3		0.14	2
Noridur		24	6	2.5	3.5		
Ferrallium 255		25	5	3	2.5	0.1	<2

Det "gamle" lavlegerte duplex stålet AISI 329 er også blitt benyttet i pumpedeler, men med vekslende hell. Generelt må det kunne sies at dette stålet er for dårlig for lang tids bruk i sjøvann. Helt gode egenskaper har en først oppnådd når en har gått til valg av mer høylegerte duplex stål. Gode resultater er oppnådd både med SAF 2205, Ferralium 255 og Noridur (se tabell 1). En skal imidlertid være klar over at de gode erfaringene med duplex stål i pumper i mange tilfelle kan ha vært et resultat av at pumpene har vært plassert i et bløtt ståls rørsystem og på den måten vært katodisk beskyttet. En bør av den grunn vurdere bruk av katodisk beskyttelse, spesielt om pumper er plassert i et rørsystem bestående av rustfritt stål.

VENTILER

Kjernekraftindustrien i Norden har ikke hatt vesentlige problemer med sjøvannsventiler, og det er derfor svært lite rapportert.

RØRLEDNINGER

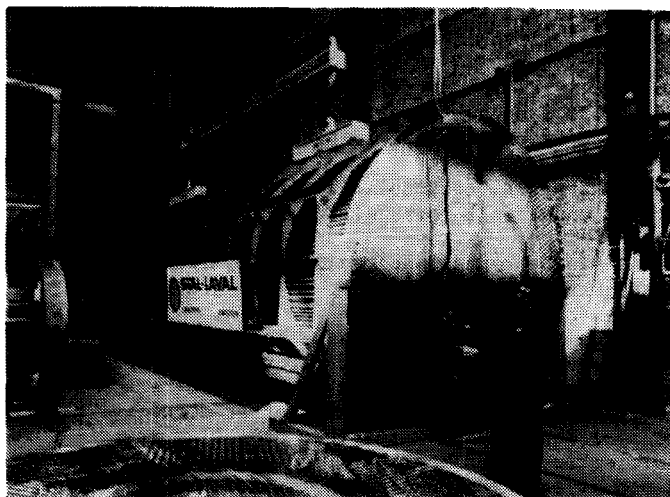
Finske og svenske kraftverk har stort sett hatt god erfaring med sine sjøvannsførende rør. Svenskene har i hovedsak benyttet gummibelagte stålrør, mens finnene har brukt tjæreepoxy og løsningsmiddelfri epoxy. Mindre mekaniske defekter og bindefeil har i visse tilfelle blitt holdt i sjakk ved hjelp av katodisk beskyttelse. Korrosionssentralen i Danmark rapporterer at en har god erfaring med belegg på karbonstål

når alle prosedyrer for pålegging er fulgt. I praksis viser det seg at det i større systemer oftest finnes defekter fra starten av. Når disse defektene er utbedret har belagte rør lang levetid. De nevner også katodisk beskyttelse med offeranoder plassert med 6-10 m mellomrom som en løsning for å forhindre angrep der en har belegdefekter.

Det svenske Korrosionsinstituttet anbefaler høylegerte stål som Avesta 254 SMO og Monit til sjøvannsførende rør. Sanicro 28 blir også anbefalt, men dette stålet er mindre sjøvannsbestandig enn de to førstnevnte. Det bør også bemerkes at Monit ikke kan lages i godstykkelser over 3 mm. Mer vanlige rustfrie stål som AISI 329 og AISI 316 blir ikke anbefalt til sjøvann uten at det tas spesielle hensyn, f.eks. med katodisk beskyttelse. I visse tilfelle har titan vært anvendt. Nødkjølesystemet på Ringhals som opprinnelig var laget i gummibelagt karbonstål, er senere blitt byttet ut med titan. Titan kan ta stillestående sjøvann ved moderat temperatur i nærmest uendelig tid uten at det oppstår korrosjonsproblemer.

VARMEVEKSLERE

Korrosionsinstituttet har gjort en detaljert studie av erfaringene med sjøvannskjølte varmevekslere i svenske og finske kjernekraftverk (2). De langt fleste installasjonene består av rørvarmevekslere som tåler høye trykk, men platevarmevekslere er også benyttet.



Rørvarmeveksler av titan før installasjon i det svenske kjernekraftverket Ringhals.

RØRVARMEVEKSLERE

Kjernekraftverkene benyttet kobberlegeringer i sine første installasjoner, men bare ett av de seksten kjernekraftverkene som er i drift i dag har fortsatt kondensatorer laget av kobberbaserte materialer. De øvrige verkene benytter titanrør. De nyeste verkene har installert titan varmevekslere fra starten av, mens en i de eldre verkene har byttet ut gamle Al-messing rørsatser med nye rørsatser av titan. To

av varmevekslerne var ødelagt etter bare 3 års drift. Etter 10 000 driftstimer hadde 1-5 % av rørene et angrep på 60 % av veggen. I kjernekraftverket Barsebäck hadde en gjennomtøring av Al-messing rør i løpet av en driftssesong. En kondensor i Ringhals med rør av Cu-Ni 90/10 måtte erstattes med titan etter bare et års drift. Rørsatsene i titan har en pr idag ikke hatt noen problemer med. Tilsammen er det installert ca 10 000 km rør i disse vekslerne. /3/.

I USA har en også laget kondensatorer og varmevekslere av høylegerte rustfrie stål. Det austenitiske stålet Al-6X med 6% molybden har vært benyttet i mer enn 10 år. Allegheny-Ludlum som produserer stålet, rapporterer at en har benyttet 3 mill m av dette stålet i varmevekslere og 10 mill m i rørledninger. Amerikanske kjernekraftverk har imidlertid hatt problemer med Al-6X. I kjernekraftverket Maine Yankee som kjøles med brakkvann med et gjennomsnittlig saltinnhold på 2.5 %, ble det i 1978 og 1980 installert nye rørsatser med totalt 30 000 rør. I 1985 hadde en plugget og utbedret feil på ca 5000 rør tilsvarende en feilfrekvens på 16%. Hovedårsaken til feilene skyldes øket temperatur under marin begroing som resulterer i lokal korrosjon. Total ombygging til titan ble startet sommeren 1985 /4/.

I Sverige og Finland er det i noen varmevekslere installert en større mengde prøverør av de austenitiske stålene 254 SMO og Al-6X som begge har høyt molybden-innhold samt det ferrittiske stålet MONIT. Varmevexslere med hele rørsatser i 254 SMO og Monit finnes også. Materialene har greid seg svært bra under disse forhold. Det er allikevel rimelig å stille en del spørsmål som bør besvares før materialene tas i bruk i stor skala i varmevekslere:

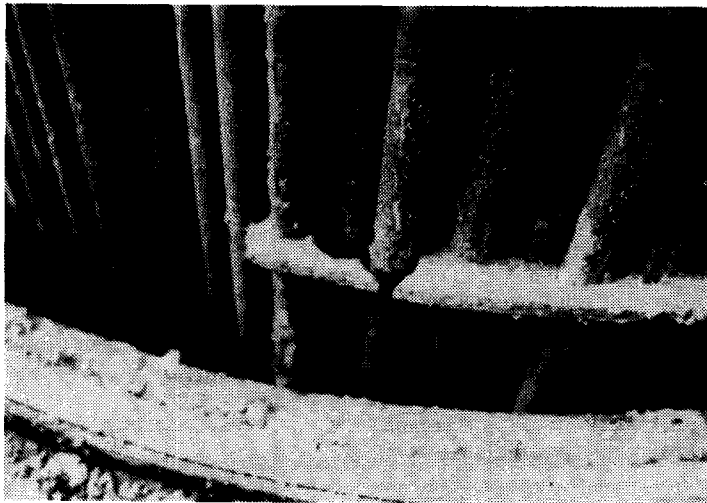
- Betydningen av klorering av kjølevannet på stålets bestandighet mot spaltkorrosjon og korrosjon av rør som er tettsveiset til forskjellige typer rustfrie rørplater.
- Effekt av katodisk beskyttelse med påtrykt spenning på ferrittiske rør innvalset i forskjellige rørplater.
- Effekt av gassbeskyttelsens kvalitet ved TIG-sveising av de ferrittiske stålene.

Titan vil i utgangspunktet ha den samme tendens til begroing, som rustfritt stål, men dette materialet tåler nærmest ubegrensede kloreringsdoser. Erfaringene viser også at titan er lettere å rengjøre, slik at varmeledningsevnen i en titanveksler etter noen tids bruk er bedre enn for eksempel for aluminium-messing. Den aller største fordelene med titan er imidlertid at det kan benyttes ved langt høyere temperatur i sjøvann og ved høyere klorinnhold enn rustfritt stål. Mens selv de beste rustfrie stålene vil få problemer med spaltkorrosjon ved ca 50°C, kan titan benyttes ved temperaturer opp til 120°C uten vanskeligheter.

Tabell 2. Eksempel på titan varmevekslere tatt i bruk på ekofisk /6/

Varmevekslerbeskrivelse	Rørsiden	Beholdersiden
Hovedkjøler olje/gass	Hydrokarboner 136 atm	Sjøvann
Propan kondensor	Sjøvann	Hydrokarboner, 68 atm
Gass-dehydreringskjøler	Sjøvann	Gass og hydrokarboner, 68 atm
Mellomkjøler for olje	Sjøvann	Råolje, lavt trykk
Gass kompressor - mellomkjøler	Sjøvann	Gass og hydrokarboner, 23 atm
Glykolkjøler	Sjøvann	Ethylenglykol, lavt trykk

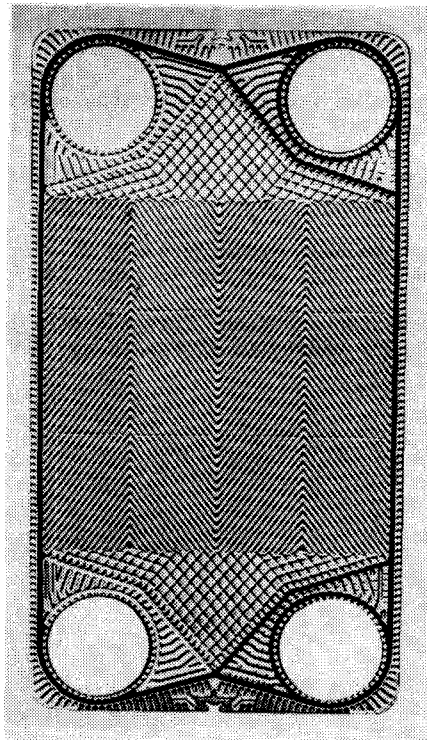
Tendensen både i USA, England, Sverige og også offshore i Norge er at nye varmevekslere bygges i titan. Idag finnes det ca 100 titanvarmevekslere i Nordsjøen. Tabell 2 viser en oversikt over forskjellige typer rørvarmevekslere i titan som er benyttet på Ekofisk. Erfaringene med titanvarmevekslere i Nordsjøen er god med ett unntak. Større utskiftninger har blitt utført på fire hovedkjølere for olje/gass på en av plattformene i Nordsjøen. På grunn av det høye trykket på olje/gassen hadde oljeselskapet valgt å kjøre hydrokarbonen inne i rørene, mens sjøvannet passerte på utsiden. Dette førte til at avstivningsplatene av aluminiumbronse ble ødelagt pga galvanisk korrosjon ved at de var koblet sammen med titanrørene som er edlere i sjøvann. Feil pga vibrasjoner som følge av for dårlig oppstøtting av rørene har også forekommet /5/. Begge disse skadene kunne sannsynligvis vært unngått ved en riktigere og bedre gjennomtenkt design.



Rørvarmeveksler av titan fra en av plattformene i Nordsjøen. Støtteplatene av aluminiumbronse er ødelagt pga galvanisk korrosjon forårsaket av koblingen mellom støtteplatene og de edlere titanrørene.

PLATEVARMEVEKSLERE

Platevarmevekslere i titan har vært benyttet i mange kjernekraftverk for mellomkjølekretser med ferskvann. Det er ikke rapportert noen korrosjonsskader på disse varmevekslerne. Det er ikke så god erfaring med platevarmevekslere i 254 SMO. I et finsk kjernekraftverk har en fått gjennomtøring av platene i en oljekjøler i løpet av et halvt år (0.7 mm). Grunnen til dette sterke angrepet er ikke helt forstått, men skyldes sannsynligvis for høy temperatur /7/. Det finnes åtte andre lignende kjølere plassert på forskjellige steder i Østersjøen som ikke er angrepet. Den ødelagte veksleren har hatt en innløpstemperatur på oljen på 50°C, mens en lignende kjøler som opererte i det samme sjøvannet bare 1 km unna med en temperatur på 35°C, greide seg helt bra.



Rørplaten i en varmeveksler består av et stort antall metall-mot-metall tetninger hvor det lett oppstår spaltkorrosjon. Av den grunn blir sjøvannskjølte platevarmevekslere nå hovedsakelig laget av titan.

Generelt må det sies at platevarmevekslernes spesielle konstruksjon med tusenvis av tette metall-mot-metall spalter tilsier at en benytter et materiale der det er god margin mellom brukstemperatur og spaltkorrosjonstemperatur. Siden titan så åpenbart vil kunne gi slik service er det liten grunn til å velge andre mindre sikre materialer for denne type anlegg.

REFERANSER

- /1/ STURE HENRIKSON. Erfarenheter av korrosion och korrosionsskydd i havsvattensystem i de Nordiska länderna. Stiftelsen för värmeteknisk forskning. SVF-167. Okt. 1984.
- /2/ STURE HENRIKSON. Driftserfarenheter av korrosion i havsvattenkylda värmeväxlare i finska och svenska kraftverk. Stiftelsen för värmeteknisk forskning. SVF-122. Feb. 1982.

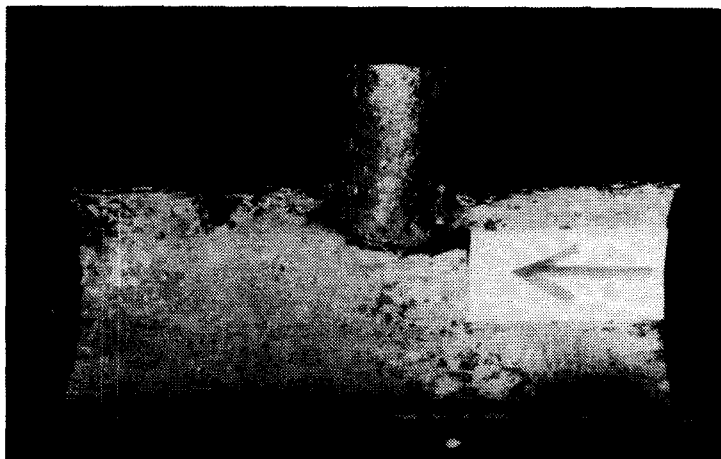
- /3/ I. MULTER, M. HEDSTRØM. Experience of titanium in turbine condensers. The American Society of Mechanical Engineers 84-JP6C-PWR-11. 1983.
- /4/ I. MULTER. Kondensorproblem i världen. Foredrag på Nordisk Symposium 27-28 august 1985.
- /5/ L. LUNDE. Offshore use of titanium - benefits and possible limitations. IFE/KR/E-85/004.
- /6/ J.K. STRICHLAND. Titanium heat exchangers can be worth their cost to cut down time. The Oil and Gas Journal, September 1976.
- /7/ STURE HENRIKSON. Havsvattenkorrosion. Praktikfall juli 1983 - juli 1984. Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning. STV-168. Okt. 1984.

KOPPERLEGERINGER I SJØVANSSYSTEMER

Kopperbaserte legeringer har tidligere vært mye benyttet som konstruksjonsmateriale i sjøvannsførende system. Marin messing og aluminium-messing har bl.a. vært benyttet som rørmateriale i rørsystem og rørvarmevekslere ombord på skip og i kraftverk. I mange tilfeller må man si at resultatet har vært relativt dårlig. Dette skyldes at disse legeringene ikke er korrosjonsbestandige i sjøvann dersom spesielle forholdsregler ikke tas. De er spesielt utsatt for erosjonskorrosjon, gropkorrosjon og selektiv korrosjon. Mer høylegerte legeringer som 90/10 CuNi (eventuelt 70/30 CuNi) og ulike aluminiumbronser har større korrosjonsbestandighet i sjøvann, men også disse legeringene har sine klare begrensninger i et slikt miljø.

Den største svakheten med alle kopperlegeringene er at de ikke tåler sulfidforurensninger i sjøvannet. Årsaken er at den beskyttende oksydfilmen på overflaten av kopperlegeringer vil ødelegges av sulfid. Filmen som istedet dannes inneholder svakheter som letter initieringen av gropkorrosjon og selektiv korrosjon samtidig som grenseverdien for initiering av erosjonskorrosjon reduseres. Den generelle økningen av forurensninger i sjøvann er muligens årsaken til at kopperlegeringer i dag synes å være mindre bestandige i dette miljøet enn for 10-15 år siden.

Et annet problem med kopperlegeringene er den klare begrensning i væskehastighet som kan aksepteres. For å hindre groptæring benyttes vanligvis 1 m/s som nedre grense. Øvre grense er derimot litt mer diskutabel. Enkelte produsenter hevder at 90/10 CuNi tåler væskehastigheter opp mot 3.5 m/s, mens andre operer med 2.4 m/s som høyeste hastighet. I følge danske standarder settes 1.7 m/s som en øvre grense. Sistnevnte verdi gjelder rørvarmevekslere hvor innløpspartiet (1-2 X rørdiameteren fra rørenden) er spesielt utsatt for erosjonskorrosjon.



Kopperrør med dypt innstukket stuss hvor turbulent strømming på baksiden av stussen har ført til alvorlige korrosjonsangrep. (Strømningsretningen angitt med pil.)

Det finnes flere måter å redusere faren for korrosjonsangrep på kopperlegeringer. Nedenfor er angitt de mest aktuelle forholdsreglene som bør tas:

- 1) holde vækehastigheten i område 1.0 - 1.7 m/s
- 2) katodisk beskyttelse
- 3) tilførsel av jernioner, enten vha. dosering av Fe_2SO_4 eller bruk av offeranoder av jern
- 4) fullstendig drenering av rørsystemene med gjennomspyling av ferskvann ved stillstand
- 5) gjennomspyling av rørsystemene med syre hvert 3.-5. år for å fjerne belegg og for å rense eventuelle korrosjonsgroper for korrosiv væske - etterfulgt av nøyaktig dosering av Fe_2SO_4 for å bygge opp et godt beskyttelsesoksyd på flaten
- 6) unngå galvanisk kopling til edlere materialer

I svenske, danske og finske kjernekraftverk hvor sjøvann/brakkvann benyttes som kjølemedium, var de aller fleste varmevekslerne i utgangspunktet laget av kopperrør. Vanligvis ble aluminium-messing eller 90/10 CuNi (70/30 CuNi) benyttet. Erfaringene med disse konstruksjonene er dårlige både i Sverige og Finland, og ved reparasjon av slike varmevekslere pga. korrosjonsangrep erstattes rørene i dag av mer korrosjonsbestandige materialer, vanligvis titan. Nye varmevekslere konstrueres hovedsakelig med titan som rørmateriale.

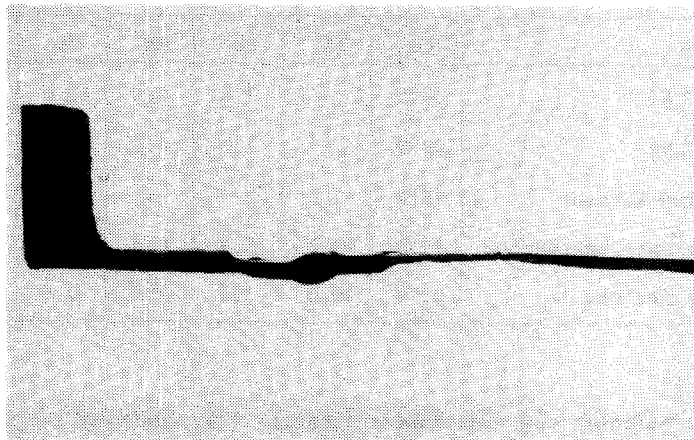
Tabell 1. Feilprosent av rør i sjøvannskjølte rørvarmevekslere pr. 10000 driftstimer.

	90/10 CuNi	70/30 CuNi	Aluminium messing	Aluminium bronse	Titan	Tot.
Generell korrosjon	4.6	0.7	1.7	16.0	0.0	23.0
Erosjons- korrosjon	5.9	1.5	7.4	16.0	0.0	30.8
Groptøring	10.5	1.3	2.3	32.0	0.0	46.1
Vibrasjon/ mekanisk skade	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
Totalt	21.0	3.5	11.4	64.0	0.1	100.0

Resultatet fra en undersøkelse som ble gjennomført i USA i 1980, refert i tabell 1, viser at feilfrekvensen for sjøvannskjølte varmevekslere pr. 10000 driftstimer var hele 64% for aluminiumbronse mens den var 0.1% for titan. Årsakene til feilene hos kopperlegeringene skyldtes forskjellige typer korrosjon. Tilsvarende erfaringer er gjort med råoljekjølere i Nordsjøen hvor avstivningsplatene i rørvarmevekslerne var laget av aluminiumbronse mens rørene var laget av titan. Dette resulterte i problemer med galvanisk korrosjon av aluminiumbronsen.

I motsetning til Sverige og Finland er erfaringene fra Danmark bedre idet varmevekslere med rør i aluminium-messing og 90/10 CuNi har vist lite korrosjonsskader etter lang tids eksponering. En av de viktigste årsakene til dette er at danske kraftverk har vært nøye med å overholde pkt. 1-6 angitt ovenfor.

To eksempler hentet fra Nordsjøen viser også korrosjonsproblem på kopplerlegeringer. Det første tilfelle gjelder problemer på produksjonsplattformer på et av de største feltene i Nordsjøen hvor deler av sjøvannssystemet er laget i 90/10 CuNi. Dette gjelder blant annet kjølesystemet til air-condition anlegget, oljekjølere for diselmotorene og "oil water treatment"-systemet. I følge designspesifikasjonene er vækehastigheten mindre enn 3 m/s, mens temperaturen er lavere enn 11°C. Allerede etter 8 måneders drift ble det oppdaget gjennomtøring av rør med godstykkelse 2 mm på en av plattformene. I løpet av det siste året er det oppdaget lignende skader på ytterligere to plattformer på det samme feltet. Årsaken til alle disse skadene er ikke fastlagt, men i et av tilfellene var sannsynligvis tildekningskorrosjon (deposit corrosion) som følge av for lav vækehastighet årsak til skadene.



Snitt gjennom skadet rør og flens i 90/10 CuNi fra flotellet "Kosmos". Til venstre sees flensen hvor rustfri ventil var festet. Tverrsnittsreduksjonen i rørveggen vises tydelig.

Det andre tilfelle gjelder flotellet "Kosmos" som eies av Jahre Offshore A/S og som er stasjonert på Statfjord feltet. Også på denne plattformen er en del av rørsystemet utført i 90/10 CuNi. Ved design er maks. vækehastighet satt til 1.8 m/s, mens temperaturen på sjøvannet i alle deler av rørsystemet er lavere enn 30-40°C. Etter mindre enn et års drift ble det oppdaget korrosjonsskader på deler av rørsystemet hvor godstykkelser på 3.5 mm var gjennomtært. Erosjonskorrosjon var sannsynligvis ikke årsaken til korrosjonsskadene siden hastigheten i hele rørsystemet var lavere enn 1.8 m/s. Derimot tyder det på at galvanisk korrosjon var hovedårsaken til korrosjonsskadene. I rørsystemet var det montert ventiler og måleutstyr av rustfritt stål. I en slik kopling vil 90/10 CuNi være det uedle metallet og virke som offeranode overfor rustfritt stål. Tidligere var det en almen oppfatning at CuNi legeringer og rustfrie stål hadde omtrent samme korrosjonspotensial i sjøvann og at det var små farer forbundet med å kople sammen disse legeringene - iallefall når arealet av kopperlegeringen var vesentlig større enn det rustfrie arealet. Senere tids forskning (og praktisk erfaring!) har vist at dette ikke er tilfelle og at slike koplinger vil føre til store skader på CuNi-legeringer i sjøvann.

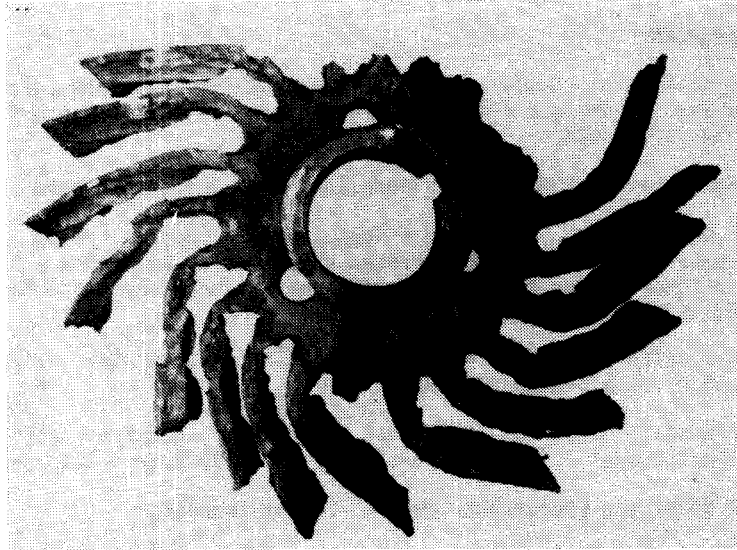
Tabell 2. Kjemisk sammensetning (vekts %) av ulike kopperlegering

Material	Cu	Al	Fe	Mn	Ni	Zn
90/30 CuNi	87.5	-	1.5	1.0	10.0	-
70/30 CuNi	68.0	-	1.0	1.0	30.0	-
Aluminium-messing	78.0	2.0	-	-	-	20.0
Nikkelaluminiumbronse	79.0	10.3	5.2	0.4	5.2	-
Aluminiumbronse	83.0	10.0	3.4	3.0	0.6	-

Kopperlegeringer som inneholder inntil 12% aluminium i tillegg til legeringselementer som nikkel, jern og mangan kalles aluminiumbronser. Slike legeringer tåler høyere vækehastigheter enn grenseverdiene oppgitt foran uten å utsettes for erosjonsangrep. Av disse legeringene er nikkelaluminiumbronse den overlegent beste for bruk i sjøvann. Blant annet tåler den vækehastigheter opp mot 20 m/s uten å utsettes for erosjonsangrep. Denne legeringen er derfor mye benyttet som materiale for sjøvannspumper i kraftverk og på offshorekonstruksjoner pga. kombinasjonen mellom god korrosjons/erosjonsbestandighet, stor fasthet og god støpbarhet.

Den gode erosjons- og korrosjonsbestandigheten til aluminiumbronse skyldes dannelsen av en aluminiumsrik oksydfilm på metalloverflaten. Dersom pH i sjøvannet reduseres påvirkes stabiliteten til oksydfilmen. Dette kan skje når sjøvannet utsettes for sulfidforurensning eller inne i spalter/under tildekninger på en konstruksjon. I slike

tilfeller oppstår det selektiv korrosjon hvor aluminium og jern løses, mens koppperike faser blir igjen i overflaten. Eksempel på en slik skade gjelder sjøvannspumper på Statfjord A feltet i Nordsjøen hvor impellere i nikkelaluminiumbronse var fullstendig borttært etter kort tid pga. sulfidforurensninger i sjøvannet. Et annet eksempel på korrosjonsskader er rapportert fra kjernekraftverkene Ringhals 3 og Ringhals 4 i Sverige hvor løpehjulene av aluminiumsbronse var utsatt for kavitasjonsskader. Disse ble senere byttet ut med et ferritt-austenittisk rustfritt stål som siden har fungert uten korrosjonsproblemer.



Impeller i aluminiumbronse etter en tids drift i brakkvann med innhold av faste partikler.

Varmebehandling etter avsluttet støping kan benyttes for å bedre korrosjonsmotstanden, mekaniske egenskaper og slitestyrke for støpte detaljer. Nå har det vist seg at varmebehandling også kan gi en uheldig virkning på de nevnte egenskapene. For å undersøke effekten av ulike varmebehandlingsprosesser på korrosjonsegenskapene, er det i regi av NKA gjennomført en del forsøk med nikkelaluminiumbronse og aluminiumbronse. Kjemisk analyse for de to aktuelle legeringene er gitt i tabell 2 sammen med analysen for en del andre aktuelle kopperlegeringer.

Elektrokjemiske og metallografiske undersøkelser etter varmebehandlingen viste at korrosjonsegenskapene til aluminiumbronse ble bedret ved anløping til temperaturer i området 600-700°C, med anløpingstid ca. 3 timer, etterfulgt av avkjøling i luft. For nikkel-aluminiumbronse førte en tilsvarende varmebehandling ikke til noen registrerbar endring av korrosjonsegenskapene. En varmebehandlingsprosess utenom den som er beskrevet ovenfor, førte derimot til redusert korrosjonsmotstand både for nikkelaluminiumbronse og aluminiumbronse. Undersøkelsene viste også at selv etter varmebehandlingen har nikkelaluminiumbronse bedre korrosjonsegenskaper enn aluminiumbronse.

REFERANSER

1. G.Wildsmith: "Copper alloys for seawater pipework systems and splash zone protection". Presentert på NITO seminar i Oslo jan./feb. 1984.
2. Nace Corrosion Enginner's Reference Book, September 1980.
3. C.Christensen: "Corrosion problems in copper alloy condenser tubes". Presentert ved "Nordisk symposium om korrosjon i havsvannssystemer og om korrosjon i hetvannssystemer i nordiske kraftverk". 27.-28.august 1985, Kjeller, Norge.
4. R.J.Jaffe: Titanium 80. Science and Technology. Edt. by H. Kimma and O. Izumi. AIME 51. 1980
5. L.Lunde: "Offshore use of titanium - benefits and possible limitations". Foredrag presentert ved NITO kurs i Oslo jan. 1984.
6. R.Blom, I/S Fynsværket, Odense: Privat samtale.
7. S.Henriksson: "Erfarenheter av korrosjon og korrosjonsskydd i havsvattenkylsystem i de nordiska länderna". Presentert ved konferansen angitt ovenfor.
8. P.Aaltonen, K.Klemetti, H.Hanninen: "Effect of tempering on Corrosion Resistance of Cast Aluminium Bronzes". Presentert ved konferansen som angitt ovenfor.
9. P.Aaltonen, K.Klemetti, H.Hanninen: "The effect of heat treatment on dealloying of two aluminiumbronzes in sea water". VTT Symposium 36, Stockholm, Sverige, 1983.

INNVIKNING AV KLORERING PÅ KORROSJON I SJØVANNSSYSTEMER.

INNLEDNING

Den store aktiviteten i Nordsjøen har sterkt aktualisert bruk av biocider for å hindre organisk begroing i sjøvannssystemer. Begroing kan bekjempes både kjemisk ved hjelp av biocider og mekanisk ved skrubbing etc. Den mest kjente kjemiske metoden er ved bruk av klor, i en eller annen form. Klorering benyttes i økende grad på olje- og gassplattformer i store sjøvannsførende systemer som brannvann- og ballastvannsystemer, samt i varmevekslere.

Konstruksjonsmaterialer reagerer forskjellig på klortilsats - i visse tilfelle kan klor gi opphav til sterk korrosjon og nedbrytning av metalliske materialer. Detaljert kunnskap om klors innvirkning, optimal doseringsrate og doseringsfrekvens ved bruk av forskjellige materialer er ikke godt nok kjent. Inntil i dag har kloreringen offshore vært benyttet ganske ukritisk, og kontrollen av klorerings-systemene har vært ganske tilfeldig. Når en nå er i ferd med å innføre høylegerte rustfrie stål i store sjøvannsførende systemer på flere plattformer, som Gullfaks A og B, er det helt nødvendig at kloreringspraksis tas opp til nøye vurdering. Rustfrie stål er nemlig svært følsomme for selv små mengder klor som bryter ned det passivskikt som ellers beskytter stålet i sjøvann.

Innen kjernekraftindustrien har en anvendt klorering i en årrekke. Pga de høye pålitelighetskrav som settes til denne industrien har kloreringen og dens effekter på korrosjon vært holdt under oppsikt. Disse erfaringene vil i dag kunne komme offshore industrien til gode. Lennart Dahl ved Korrosionsinstituttet i Stockholm har nylig samlet noe av denne erfaringen (1,2). Det alt vesentligste av den påfølgende informasjon er hentet fra hans rapporter, som er tilgjengelig hos Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning, Stockholm.

MARIN BEGROING. HVA ER DET OG HVA KAN DEN FØRE TIL.

Her i Norge har NTNF ganske nylig startet et tverrfaglig forskningsprogram for å undersøke marin begroing under varierende forhold. I sammenligning med andre tildekkingsprosesser er marin begroing fortsatt et relativt utforsket felt. En tenker seg en modell i flere faser som inkluderer ansamling av bakterier og oppbygging av en biofilm som til slutt når en viss tykkelse. I denne filmen vil en kunne få en makrobiologisk påvekst av alger, snegler og skjell etc.



Overflaten på rustfritt stål, AISI 316 L, eksponert i 3 år på den svenske vestkysten. Bildet illustrerer hvordan metaller kan begroes ved fri tilgang på saltvann.

En slik begroing vil kunne ha betydelige konsekvenser for materialet, og føre til en eller flere av følgende fenomener:

- Øket strømningsmotstand.
- Dårligere varmeoverføring.
- Øket korrosjon, spesielt grop-, spalt- og tildekkingskorrosjon.
- Mulig erosjonskorrosjon der begroingen forstyrrer strømningsbildet i sjøvannsførende rør.
- Korrosjon ved at mikroorganismene produserer stoffer som angriper metallet, f eks ammoniakk og hydrogensulfid.



Når skjell og andre organismer ble fjernet fra rørene, fant en lokale korrosjonsangrep under begroingen på rustfritt stål av typen 316 L.

KLORERINGSMETODER.

De vanligste former for klordosering er som følger:

1. Klorgass

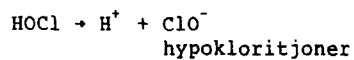
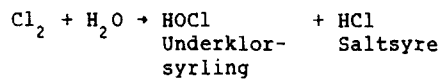
- a. Gassen kan fremstilles på stedet gjennom elektrolyse av sjøvann.
- b. Gassen kan doseres fra trykksylinder. (Denne metoden er lite brukt).

2. Hypoklorit

Normalt en blanding av NaOCl og $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.

Denne metoden benyttes på flere av de oljeinstallasjoner vi har i Nordsjøen i dag.

Uansett hvilken klorforbindelse som benyttes er tilsatsen basert på at klor reagerer med vann etter følgende reaksjonsmønster:



Det hersker ofte en begrepsforvirring når klorinnholdet ved klorering oppgis. Korrosionsinstituttet foreslår følgende former:

Fri aktiv restklor - Sum av klor i form av $\text{Cl}_2 + \text{HOCl} + \text{ClO}^-$

Bundet aktiv restklor - Klor i form av kloraminer (ex mono- di- og trikloramin)

Total(aktiv) restklor - Summen av (1) og (2) ovenfor.

Kloreringen kan utføres kontinuerlig eller periodevis (intermittent). Det finnes ingen klare regler for hva som er best i de enkelte tilfelle. Tendensen er imidlertid at en i økende grad går vekk fra kontinuerlig klorering. Periodevis klorering vil i mange tilfelle være tilstrekkelig til å ta livet av størstedelen av mikroorganismene, samtidig som det er langt gunstigere fra et korrosjonssynspunkt.

Det er viktig at klordoseringen justeres slik at den er høy nok til å ta livet av mikroorganismene, men samtidig er akseptabel fra et korrosjonssynspunkt. For å oppnå et optimalt resultat må man forstå livssyklusen hos de mest besværlige organismene. I en dansk kondensator opererte en med 10 ppm Cl_2 i 20 minutter 3 ganger pr dag. Dette valget virket helt mot sin hensikt fordi bakteriene som brøt ned sneglene ble drept, mens sneglene som voldt den største skade, overlevde.

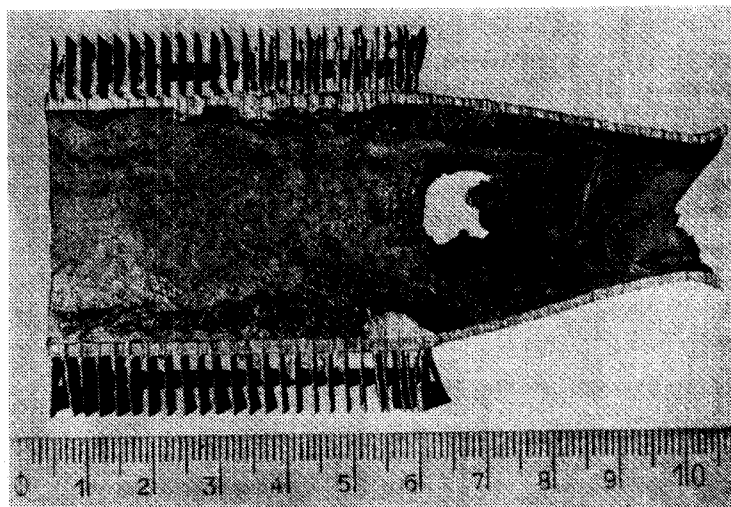
EFFEKT AV KLOR PÅ FORSKJELLIGE METALLER.

BLØTT STÅL

Det finnes ikke så mye tilgjengelig litteratur om virkningen av klor på bløtt stål. Mye tyder på at vanlig bløtt stål er lite følsom for klor når strømningshastigheten er lav og restklorinnholdet er lavere enn 1 ppm. Korrosjonen øker imidlertid med økende klorinnhold og strømningshastighet. En skal derfor utvise forsiktighet ved bruk av klor i bløttstålssystemer.

KOBBERLEGERINGER

Kobberlegeringer er mindre utsatt for begroing enn de fleste andre metaller. Dette skyldes at kobberjoner virker som en gift på mange mikroorganismer. Det er derfor ikke det samme behov for klorering i kobberbaserte systemer. Kloreringens effekt på korrosjon av kobberlegeringer skyldes i hovedsak at klor senker vannets pH og gir et surere miljø.



Sulfidindusert korrosjon på en 90 Cu-10 Ni sjøvannskjølt varmeveksler. Kombinasjonen av sulfidforurensning og en geometri som ledet til øket og turbulent strømming i det innsnevrede området resulterte i hurtig gjennomtøring av materialet. Hydrogensulfid var omdannet fra sulfat av sulfatreduserende bakterier i sjøvannet.

På basis av erfaringer kan det lages grove tommelfingerregler som sier at 0,1-1 ppm restklor vanligvis er ufarlig, 10 ppm er direkte skadelig, mens det ved 100 ppm inntreffer store korrosjonsskader på kobberlegeringer i sjøvann- og brakkvannskjølte systemer. Reglene er utledet fra praktisk erfaring i kondensatorer der temperaturen er ca 40°C. Man må være klar over at temperatur og strømningshastighet har en vesentlig innvirkning slik at de angitte grenseverdier ikke anvendes ukritisk under alle forhold. Bestandigheten av kobberbaserte metaller mot klor er dårligst for aluminiumsmessing og best for CuNi 70/30 (inkl CuNi 70/30 med 1% Fe og 1%Mn eller CuNi 70/30 med 2% Fe og 2% Mn)

HØYLEGERTE, RUSTFRIE STÅL

Passivskiktet på rustfrie stål kan brytes ned i kloridmiljø, og det er særlig ømfintlig for fri klor. I løpet av de siste ti årene er det utviklet flere nye rustfrie stål med betraktelig øket bestandighet i kloridholdige miljøer. I Norge er de svenske stålene mest kjent, av disse kan nevnes de to austenittiske stålene 254 SMO og Sanicro 28, det ferrittiske Monit og duplex stålet SAF 2205. Av disse stålene har 254 SMO og Monit den beste bestandighet i sjøvann. Men også disse stålene får betraktelig redusert korrosjonsmotstand ved klorering, spesielt under forhold der det dannes trange spalter. Typiske eksempler er flensforbindelser på rørledninger og spalter mellom rør og rørplate i varmevekslere.

Til tross for at det har vært benyttet klorering i flere år ved en rekke kraftverk i Norden og andre steder i verden er informasjon om

effekt av klor på korrosjon av høylegerte stål begrenset. I forbindelse med at Statoil har valgt det rustfrie stålet 254 SMO til ballastvannsystemene på Gullfaks A og B er det satt i gang forsøk med dette stålet ved Marintek i Sandefjord. Se tabell 1 (3). Forsøkene ble gjort med et system av rør med sveisede flenser som ble koblet sammen med kontrollert flatetrykk. Støpte, smidde og HIP produserte flenser var inkludert i forsøkene, samt flenser i plastmaterialer.

Tabell 1. Resultater fra kloreringseksperimenter i prøverigg ved Marintek /3/

Materiale 254 SMO. Nordsjøvann fra 40 m. Strømningshast: 0.1 m/sek.

Temp C	Rest klor ppm	Tids- inter- vall	Tid	Anmerkninger
30	5	0.5t/døgn	3 mnd	Ikke angrep): blanke prøver
30	5	kontinuerlig	3 mnd	Svakt angrep (<0.05 mm) på noen flenser og gjenger
40-42	5	kontinuerlig	3 mnd	Spaltkorrosjon i de fleste flensene (AISI 316 korrodert bort)
40-42	1.5-2	kontinuerlig	1.5 mnd	Ikke angrep etter 1.5 mnd. Utprøving fortsetter. (AISI 316 angrepet i løpet av et par timer)

Kontinuerlig så vel som periodevis klorering ble prøvet ut og hvert eksperiment varte i 3 måneder. Kontinuerlig klorering med natriumhypoklorit til et restklorinnhold på 5 ppm ledet til meget svake angrep i noen gjengehull ved 30°C, mens periodevis klorering i 0,5 time pr dag ikke ga angrep i det hele. Sveisene var i begge tilfelle uberørt. Ved 40-42°C ble de fleste flenser angrepet i vann med 5 ppm klor. Det vanlige syrefaste stålet AISI 316 ble helt ødelagt under dette forsøket. Reduksjon av klorinnholdet til 1,5-2 ppm ga en betydelig forbedring - materialet var uten angrep etter 1,5 måneds kjøring ved 40-42°C.

Resultatene synes å stemme bra med erfaringen ved Ringhals kjerne-kraftverk i Sverige der 0,5 ppm restklor ikke har gitt problemer for en varmeveksler med 254 SMO rørplate som har operert ved maksimum temperatur av 30°C (4). Kloreringen har pågått fra mai til september i 4 år. Som en ser av forsøkene ved Marintek er temperaturen svært bestemmende for hvor skadelig en viss klordosering vil være. Et halvt års eksponering i klorert sjøvann (20 ppm) ved 20°C ga ikke noe angrep på 254 SMO (5). Relevant informasjon om hvordan andre rustfrie stål oppfører seg under klorerte betingelser er svært begrenset.

TITAN

Titan er utsatt for begroing av mikroorganismer, men disse fjernes lett ved hjelp av klorering. Titan har i motsetning til rustfrie stål et passivskikt som er meget bestandig i klorholdig miljø selv ved høye temperaturer og konsentrasjoner, og titan anvendes derfor ved fremstillingsprosesser for klor og klorater. Ved bruk av titan i et sjøvannssystem kan en således anvende kontinuerlig klordoser som 10-20 ppm uten å tenke på konsekvenser for korrosjon av dette materialet.

ATOMENERGIFINANSIERT UNDERSØKELSE UTFØRT VED DET NORSKE VERITAS I BERGEN

NKA (Nordisk Kontaktorgan for Atomenergispørsmål) har nettopp avsluttet en større systematisk undersøkelse av kloreringens innvirkning på konstruksjonsmaterialer i sjøvann. Forsøkene som ble utført hos Det norske Veritas i Bergen tok sikte på å undersøke effekten av kontinuerlig kontra periodevis klorering på materialer og materialkombinasjoner som vanligvis brukes i varmevekslere. I prøveserien inngår rustfrie materialer som Al-6X, 254 SMO og Monit, kobberlegeringer som NiAl-bronse, CuNi 90/10 og ulike kombinasjoner av disse materialene. Ulike anodematerialer er også tatt med i undersøkelsen. Resultatene som vil bli publisert på det 10. Skandinaviske Korrosjonsmøte i Stockholm i juni 1986 vil gi et vesentlig bidrag til forståelsen av kloreringens innvirkning på korrosjon av en rekke metaller(6). Informasjonen vil være av stor betydning for offshoreindustrien, hvor en uten tvil kan finne en rekke eksempler på at feilaktige og ukontrollerte kloreringsprosedyrer har ledet til unødvendig store korrosjonsangrep.

REFERANSER

1. Lennart Dahl. Korrosion i klorert sjøvann. Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning, Stockholm. Materialteknikk 137. April 1983.
2. Lennart Dahl. Korrosion i Havsvattensystem - Innverkan av klorering. Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning. Materialteknikk 209. Des. 1985.
3. Bengt Wallén. Nordisk Symposium om korrosjon i havsvannssystemer og om korrosjon i hetvannssystemer i nordiske kraftverk. Kjeller 27.-28. august 1985.
4. Avesta 254 SMO - A Stainless steel for North Sea Applications.
5. O. Hagerup, Statoil. Personlig samtale juni 1985.
6. Sture Henrikson. 10. Scandinavian Corrosion Congress. Stockholm juni 1986.

PRØVEMETODER FOR GROPKORROSJON OG SPALTKORROSJON

I løpet av de siste fem til ti årene er det utviklet en rekke nye rustfrie stål beregnet for bruk i kloridholdig væske. Et av problemene med å få akseptert slike nye legeringer er mangelen på driftserfaring over tilstrekkelig lange perioder. Ved introduksjon av nye legeringer er det viktig å kunne

- i) sammenligne korrosjonsbestandigheten med bestandigheten til aksepterte legeringer
- ii) bestemme levetiden

under gitte miljøbetingelser.

Den enkleste måten å rangere ulike legeringers korrosjonsbestandighet på, er å angi den såkalte PRE-verdien eller "gropkorrosjonsmotstanden" til legeringene. Denne verdien beregnes ut fra legeringenes kjemiske sammensetning (volum %), og to vanlig brukte formler er angitt i lign. (1) og (2).

$$PRE = Cr + 3.3 \cdot Mo \quad (1)$$

$$PRE = Cr + 3.3 \cdot Mo + 16 \cdot N \quad (2)$$

Høyere PRE-verdi indikerer økt motstand mot lokal korrosjon. Praktisk erfaring har vist god korrelasjon mellom økt PRE-verdi og økt motstand mot korrosjon. Til tross for dette er det likevel laboratorieprøving som er nødvendig for å kunne gi svar på punkt i) og ii) ovenfor. Akselererte prøvemeter har vært benyttet i lang tid og både for gropkorrosjon og spaltkorrosjon finnes det standardiserte prøvemeter. Likevel er det ofte vanskelig å sammenligne resultater fra litteraturen fordi mange laboratorier benytter standardiserte prøvemeter hvor det er gjort små modifikasjoner for å tilfredsstille bestemte krav.

GROPKORROSJON

Det er vanlig akseptert at korrosjonsmekanismene for gropkorrosjon og spaltkorrosjon er identiske bortsett fra initieringsmekanismene. I praksis er det vanligvis spalter og tildekninger som skaper problemer, og prøvemeter for initiering av gropkorrosjon er i de fleste tilfeller bare interessante i den grad de viser en sammenheng med initiering av spaltkorrosjon eller tildekningskorrosjon. På den annen side er prøvemeter for spaltkorrosjon mer kompliserte å gjennomføre. Nedenfor er angitt de tre mest aktuelle metodene for bestemmelse av motstand mot gropkorrosjon.

1. Jernkloridtesten

Dette er en standardisert prøvemeter¹ (ASTM G 48-76) hvor en prøvebit av aktuell legering eksponeres i 6% FeCl₃ ved

temperatur 22°C eller 50°C . Visuell inspeksjon og vekttaapmåling etter avsluttet eksponering (24-72 timer) viser resultatet i form av angrep/ikke angrep.

En modifisert versjon hvor kritisk gropkorrosjonstemperatur (CPT) bestemmes er også i bruk. I denne versjonen heves temperaturen i trinn, mens visuell inspeksjon før hver temperaturheving viser angrep/ikke angrep. CPT angis som den temperaturen hvor gropkorrosjon først ble oppdaget.

Fordelen med jernkloridtesten er at metoden ikke krever bruk av potensiostat for å innstille potensialet siden elektrolytten selv er et så sterkt oksydasjonsmiddel at potensialet på prøven heves opp mot +600 mV SCE.

2. Kritisk gropkorrosjonstemperatur (CPT)

Denne metoden er en "avlegger" av jernkloridtesten. Fordelen med metoden er at den benyttes for prøving i aktuell elektrolytt. Ønsket potensial ved prøvingen kan dermed varieres, men må innstilles vha. en potensiostat. Temperaturen heves i trinn samtidig som anodisk strøm fra prøven registreres. CPT settes lik den temperaturen hvor anodisk strøm øker kraftig. Problemet med denne metoden er at den ikke er standardisert og at det derfor er litt tilfeldig hva som bl.a. velges som holdepotensial, starttemperatur og temperaturøkning pr. tidsenhet. Alle disse parametrene har betydning for resultatet av prøvingen.

3. Syklisk potensiodynamisk polarisering

Dette er en standardisert prøvemethode² (ASTM G 5-82 / ASTM G 61-78) hvor en prøve i aktuell elektrolytt polariseres i anodisk retning vha. en potensiostat samtidig som strømmen registreres. Ved et gitt potensial vil den anodiske strømmen plutselig øke pga. initiering av gropkorrosjon. Dette potensialet kalles kritisk initieringspotensial E_c . Dersom man etter å ha nådd en viss anodisk strømtetthet senker potensialet i negativ retning, vil strømmen avta og det potensialet hvor anodisk strøm er tilnærmet lik null kalles beskyttelsespotensialet E_{pp} . Dette er skjematisk skissert i fig. 1.

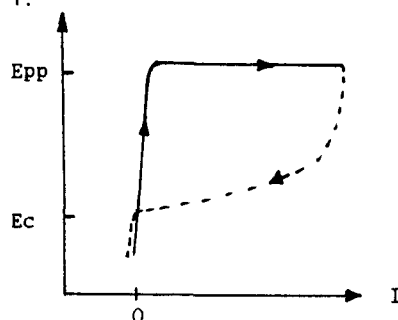


Fig. 1 Anodisk polarisasjonskurve for rustfrie stål med initieringspotensialet og beskyttelsespotensialet inntegnet.

Som nevnt foran er det største problemet med prøvemetoder for bestemmelse av groppkorrosjonsmotstanden til rustfrie stål i kloridholdig væske, slike legeringers tilbøyelighet til å initiere spaltkorrosjon ~~for~~ groppkorrosjon dersom det er antydning til spalter på en prøve. Spesielt for metoden nevnt under pkt. 3 er det praktisk talt umulig å unngå spaltkorrosjon pga. prøveholderens konstruktive utforming.

SPALTKORROSJON

Under praktiske forhold med rustfrie stål i sjøvann er det spaltkorrosjon i forbindelse med sveiser, tildekning eller konstruktiv utforming som er det største problemet. En del arbeid den senere tid har derfor vært konsentrert om å utvikle mest mulig realistiske prøvemetoder for spaltkorrosjonsprøving. Likevel må man dessverre si at ingen av disse nye metodene har fått noe særlig anvendelse utenom de enkelte forskningsinstitutt/bedrifter som har utviklet sin egen prøvemethode.

Ved fastlegging av spaltkorrosjonsmotstanden til en legering opptrer det en ny variabel som det er viktig å kunne holde kontroll med. Dette gjelder spaltgeometrien. I følge teoretiske beregninger vil små variasjoner i spaltgeometri påvirke initieringen kraftig³. Dette er en av årsakene til at resultater fra tilsynelatende identiske forsøk varierer mye.

Nedenfor er fire av de mest aktuelle metodene for spaltkorrosjonsundersøkelse kort beskrevet:

I. Syklisk potensiodynamisk polarisering.

Dette tilsvarende metoden nevnt under pkt. 3, men siden vi i dette tilfelle er interessert i å undersøke motstanden mot spaltkorrosjon, er metoden bedre egnet i dette tilfelle. Selv om metoden er standardisert², benyttes ulike "spaltdannere" i denne metoden.

Ideelt sett får man kun initiert spaltkorrosjonsangrep dersom E overskrides. I potensialområdet mellom Ec og Epp vil initierte angrep propagere, men nye angrep vil ikke initieres. Ved potensial lavere enn Epp vil ingen angrep kunne forekomme. Teoretisk sett kan man derfor ut fra slike kurver for aktuell legering i aktuell væske kombinert med kurver for potensialutviklingen på frie passive flater under de samme forholdene, bestemme legeringenes bestandighet. I praksis har det imidlertid vist seg at metoden skiller dårlig mellom ulike legeringer ved temperaturer lavere enn 20-30°C, samtidig som den gir urealistisk høye Ec verdier⁴. Dette skyldes bl.a. de mange variable parametrene som metoden inneholder - startpotensial, potensialendring pr. tidsenhet, spaltgeometri og temperatur.

II. "Multiple crevice test"

Ved denne metoden, som er standardisert⁵ (ASTM G 78-83), skrus sirkulære plastskiver, med 20-24 utfreste spor langs omkretsen, fast med en skrue på hver side av prøveplaten. Vanligvis utføres denne prøvingen i aktuelt miljø over en periode på tre til tolv måneder uten ekstern polarisering av prøven. Visuell inspeksjon angir angrep/ikke angrep.

Arealforholdet mellom passiv flate (katode) og spalt (anode) er en viktig parameter som er utelatt i standarden. Dette forholdet bør være minst 100/1 dersom man skal kunne si noe om korrosjonshastigheten ved eventuell initiering.

III. Jernkloridtesten

Denne metoden tilsvare metoden nevnt under pkt. 1, bortsett fra at det benyttes spesielle teflon sylindere som festes på hver side av prøveplaten med gummibånd og på den måten fremkommer spaltene.

IV. Kritisk spaltkorrosjonstemperatur (CCT)

Denne metoden tilsvare metoden nevnt under pkt. 2, bortsett fra at det benyttes spaltprøver. Siden metoden foreløpig ikke er standardisert, benytter mange laboratorier sine egne metoder for å fremstille spalter. De mest vanlige spalttypene som benyttes er

- a) "multiple crevice" design (pkt. II)
- b) presse to planslipte, polerte metallringer mot hverandre
- c) presse pakningsmateriale mot en planslipt, polert metallring.

For alle tre spalttypene er det viktig å holde kontroll med trykket mellom flatene. Prøvemethodene krever også relativt lange holdetider ved hver temperatur for å oppnå stabile forhold i spalten før hver ny temperaturheving.

Av disse prøvemethodene for spaltkorrosjon er jernkloridtesten enklest å gjennomføre. Denne metoden har blitt møtt med stor skepsis når det gjelder å overføre resultater til forhold i sjøvann. Dette skyldes både at det er vanskelig å kontrollere spaltgeometrien for den standardiserte prøveholderen, men ikke minst at kjemisk sammensetning av denne elektrolytten er vesentlig forskjellig fra sjøvannets sammensetning. Enkelte forfattere har foretatt direkte sammenligninger mellom spaltkorrosjonsforsøk i jernkloridløsning og langtidseksposering i naturlig sjøvann. Gardner fant i sine forsøk en viss sammenheng mellom initiering av spaltangrep ved feltforsøk i sjøvann og kritisk temperatur for spalter i 6% FeCl₃ løsning. Men han konkluderer likevel med at kritisk temperatur for spaltkorrosjon i jernkloridløsning er noe lavere enn de virkelige kritiske temperaturene funnet ved feltforsøk i sjøvann. Andre forfattere hevder derimot at det er relativt god overensstemmelse mellom de to testene.

Før man kan si noe helt entydig om sammenhengen mellom spaltkorrosjonsforsøk i 6% FeCl₃ løsning og naturlig sjøvann, må det gjennomføres nøyaktig sammenlignbare forsøk i de to elektrolyttene.

Senere tids erfaring tyder på at de mest aktuelle prøvemethodene for bestemmelse av spaltkorrosjon er, de metodene som ser på kritisk spaltkorrosjonstemperatur⁷. Fortsatt gjenstår imidlertid en del arbeid for å avgjøre betydningen av enkelte parametre som bl.a. holdepotensial, temperaturtrinn pr. tidsenhet, elektrolytt.

En av de store ulempene med de aktuelle prøvemethodene for spaltkorrosjon er at ingen av metodene kan benyttes for sveiste forbindelser uten at sveisen på forhånd blir planslipt. På den måten vil andre områder enn sveisens overflate prøves. En måte å omgå dette problemet på er å eksponere ubearbeidede sveiste prøvestykker og anta at sveisene i seg selv inneholder små mikrospalter. Ved å benytte en av prøvemethodene (I-IV) direkte på en slik prøve, kan spaltkorrosjonsegenskapene til sveiser prøves direkte. Sammenligninger mellom CCT prøving av slike sveiste prøver og usveiste prøver av 254 SMO og SAF 2205 viste kraftig reduksjon av kritisk temperatur for de sveiste forbindelsene. Undersøkelse av lokal tildekning på ubearbeidede sveiste forbindelser finnes det derimot få eller ingen prøvemethoder for.

Siden området rundt en sveiseforbindelse er mer utsatt for korrosjon enn en plan flate uten sveis, bør det utvikles prøvemethoder for spaltkorrosjonsundersøkelser på ubearbeidede sveiseforbindelser. Dette arbeidet er allerede igang⁸.

Stagnante forhold over lengre perioder er et annet område hvor det savnes effektive prøvemethoder. Siden dette sannsynligvis er de verste forholdene for rustfrie stål - i alle fall inntil alt oksygenet er forbrukt - bør arbeid på dette feltet prioriteres.

REFERANSER

1. ASTM Designation G 48-76. (Reapproved 1980). Standard Test Methods for "Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by the Use of Ferric Chloride Solution".
2. ASTM Designation G 5-82. Standard Practice for "Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements".
3. J.W. Oldfield, T.S. Lee and R.M. Kain: "Avoiding Crevice Corrosion of Stainless Steels". Stainless Steels '84, Göteborg 3.-5. sept. 1984.
4. T. Rogne, J.M. Drugli, R. Johnsen: "Corrosion testing of welded stainless steel in natural sea water". Presenteres på NACE CORROSION '86, 17.-21. mars 1986, Houston, USA.

5. ASTM Designation G 78-83. Standard Guide for "Crevice Corrosion Testing of Iron-base and Nickel-base Stainless Alloys in Seawater and other Chloride containing Aqueous Environments".
6. A. Gardner: "Crevice Corrosion of Stainless Steel in Sea Water: Correlation of Field Data with Laboratory Ferric Chloride Tests". CORROSION, Vol. 37, March 1981.
7. K. Videm: "An evaluation of accelerated tests used for steels for seawater applications". NKA, Kjeller, 1985.
8. J.M. Drugli, Korrosjonssentret, SINTEF: Privat samtale.