


INFOFICHES ROESTVAST STAAL [DEEL 3-1]

CORROSIEVORMEN VAN ROESTVAST STAAL

Onder corrosie verstaan we het ongewenst verdwijnen van materiaal onder invloed van chemische of elektrochemische processen. Rvs is onder bepaalde omstandigheden gevoelig voor corrosie, vandaar dat de –tot op heden nog vaak gebruikte– benaming 'roestvrij' staal misleidend is. Toch is de corrosieweerstand van rvs, in soms bijzonder agressieve, oxiderende milieus, zeer groot. Zonder het bestaan van rvs zou er, wegens de hoge kost van evenwaardige alternatieven, praktisch geen chemische industrie zijn!

De grote verscheidenheid aan types wijst er echter al op dat de corrosievastheid geen algemene, maar een specifieke eigenschap is. Dat wil zeggen dat de corrosievastheid voor een bepaald type slechts onder bepaalde omstandigheden geldt. Corrosie is overigens een verzamelnaam voor een aantal verschijnselen, die hierna afzonderlijk behandeld worden.

 Door Ir. Robert Vennekens, IWE, CEWE, Fweldl, Onderzoekscentrum van het BIL, Technologische Adviseerdienst (Dienst gesubsidieerd door IWT) Ir Wim Van Haver, Onderzoekscentrum van het BIL



1



2



3

ALGEMENE CORROSIE

Bij algemene corrosie is sprake van een regelmatige en geleidelijke aantasting van het gehele oppervlak (**figuur 1**). Deze corrosievorm is de minst gevaarlijke. Vaak duurt het geruime tijd voordat de materiaaldikte zover is vermindert dat de constructie gevaar loopt. Bovendien is algemene corrosie voorspelbaar, in tegenstelling tot de types gelokaliseerde corrosie. In de vorige infofiches werd reeds beschreven dat de corrosievastheid van staal kan worden verbeterd door toevoeging van chroom. Bij toevoegingen vanaf ongeveer 12% Cr wordt een zeer dichte en beschermende oxidehuid op het staal gevormd, waardoor dit corrosievast wordt in oxiderend milieu. Voor austenitische roestvaste stalen loopt het benodigde Cr gehalte nog verder op (minimaal 17% Cr), doordat deze stalen minimaal 9% Ni

bevatten. Verloopt de algemene corrosie te snel, dan moet overgegaan worden op een materiaal dat voor het betreffende milieu beter geschikt is. Bij algemene corrosie worden de corrosieproducten meestal direct verwijderd, zodat geen complicaties optreden. Gewoonlijk zien we deze corrosievorm in agressief reducerende milieus, zoals zwavelzuur. Men heeft dan om economische redenen voor roestvast staal gekozen en bij voorbaat met een beperkte levensduur rekening gehouden.

Figuur 1: uniforme aantasting roestvast stalen balustrade in een hotelhal
Figuur 2: pitting van een AISI 316 condenser-onderdeel, werkend in zeewater
Figuur 3: spleetcorrosie van een AISI 316 zeef (opererend in een zeewateromgeving), op de plaats van een afdichting

CONTACT- OF GALVANISCHE CORROSIE

Wanneer een metaal direct verbonden is met een ander metaal in aanwezigheid van een elektrisch geleidende vloeistof (een elektrolyt), kan contactcorrosie ontstaan.

Het elektrochemisch minder edele metaal, het metaal dus dat in de zgn. elektrochemische spanningsreeks negatiever genoteerd staat, wordt aangetast. De mate waarin dat gebeurt, hangt samen met de verhouding tussen de oppervlakken van anode en kathode. Het risico dat contactcorrosie ontstaat, neemt toe naarmate deze verhouding kleiner is en het potentiaalverschil groter. In sterk corrosieve milieus kan de levensduur van het roestvast staal vergroot worden door het inbouwen van een metaal dat langzaam oplost – een zgn. opofferanode. We spreken dan van kathodische bescherming. Het advies om contactcorrosie te voorkomen ligt voor de hand: gebruik zo mogelijk geen verschillende metaallegeringen in een elektrisch geleidende vloeistof. Is dit echter onvermijdelijk, dan vormt het aanbrengen van een isolatie tussen beide metalen een mogelijke oplossing. Daarnaast moeten materialen met een zo gering mogelijk potentiaalverschil gekozen worden.

Overeenkomstig het bovenstaande moet het oppervlak van het meer edele metaal zo klein mogelijk gehouden worden in verhouding tot dat van het minder edele.

SELECTIEVE AANTASTING

Van selectieve aantasting is sprake wanneer zich op een metaal plaatselijk, onder invloed van het milieu, een zgn. lokaalelement vormt. Een lokaalelement is een door corrosie ontstane anode en kathode met daartussen een potentiaalverschil. We bespreken eerst het elektrochemische type. Bij roestvaste staalsoorten met een duplex structuur kan een lokaalelement ontstaan tussen beide kristalliefasen, de austeniet- en de ferrietfase.

Een van de fasen gaat, onder kritische omstandigheden, gewoonlijk het snelst in oplossing, en slechts een skeletachtige structuur blijft over.

Met kritische omstandigheden bedoelen we de invloed van het milieu, dat het potentiaalverschil tussen beide fasen bepaalt. Ook de snelheid waarmee beide fasen worden aangetast in een bepaald milieu is van belang.

Gelukkig komt deze corrosievorm niet vaak voor. Wel zien we dit

verschijnsel af en toe wanneer er sprake is van kristalsegregatie bij stafmateriaal of gegoten roestvast staal. Ten gevolge van het afkoelingsproces wijkt de samenstelling van de kern dan enigszins af van die van de buitenkant. Selectieve aantasting komen we tegen in sterk corrosieve milieus, zoals die plaatselijk heersen in de farmaceutische en de kunstmestindustrie.

Een lokaalelement van het elektrochemische type is van eveneens toepassing op hierna uitgebreider besproken corrosievormen:

- Bij de putvormige corrosie wordt het lokaalelement gevormd tussen de oxidehuid en het onderliggende metaal. Daartussen heerst een potentiaalverschil, waarvan de waarde wordt bepaald door de spanningsreeks en het milieu.

- Bij interkristallijne corrosie veroorzaakt een dergelijk potentiaalverschil corrosie tussen chroomcarbides en chroomrijke kristallieten enerzijds en chroomarme locaties ertussen anderzijds.

Bij gestabiliseerd roestvast staal (zie 'Interkristallijne corrosie') kan titaancarbidie of -carbonitride aan het oppervlak de corrosie inleiden.

- Bij spanningscorrosie bevindt zich een lokaalelement in de scheurtjes.

- Daarnaast kunnen deeltjes in de oxidehuid van het oppervlak gepenetreerd zijn die meer of minder edel zijn dan de oxidehuid zelf, of die een zodanige beschadiging van de oxidehuid veroorzaken dat het onbeschermd (actieve) staal bloot komt te liggen.

We spreken dan van besmettingscorrosie, wat verderop behandeld wordt. Zelfs levende organismen die zich op het oppervlak vastzetten - zoals zeepokken - kunnen verantwoordelijk zijn voor deze vorm van aantasting.

Er bestaat nog een andere vorm van selectieve aantasting.

Daarbij vormt een element uit het staal een verbinding met een bestanddeel uit het milieu.

Dit verschijnsel treedt onder andere op bij zwavelhoudende gassen.

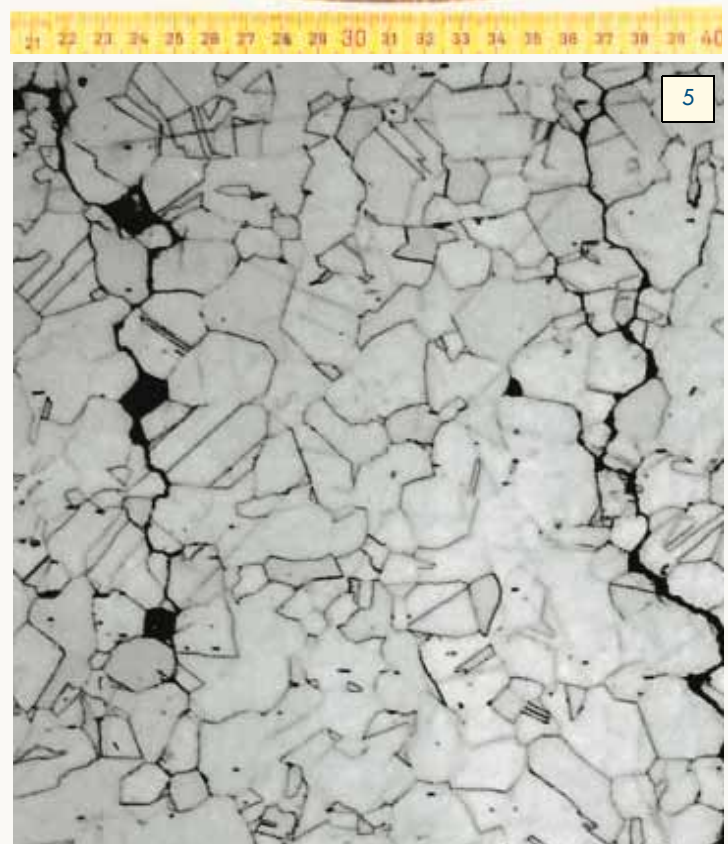
Voorbeeld: nikkel uit austenitische roestvaste stalen vormt nikkelsulfide.

Deze verbinding heeft een laag smeltpunt (ca. 570°C).

Figuur 4: galvanische corrosie van een AISI 316 pijp, veroorzaakt door slijpresten van koolstofstaal

Figuur 5: interkristallijne corrosie in superaustenitisch roestvast staal

Figuur 6: normale microstructuur van een AISI 304 austenitisch roestvast staal



PUTVORMIGE CORROSIË

Putvormige corrosie, ook in ons land bekend onder de Engelse benaming "pitting", is zeer gevaarlijk, omdat de aantasting (anders dan bij algemene corrosie) niet gelijkmatig plaatsvindt, maar plaatselijk (**figuur 2**).

Er ontstaan putjes in het materiaal, die snel dieper kunnen worden. Putvormige corrosie treedt vooral op bij contact met oplossingen die halogeenverbindingen bevatten. "Halogenen" is de chemische verzamelnaam voor de elementen uit groep VIIA van de tabel van Mendeljev: chloor, broom, jodium, fluor. IJzerchloride ($FeCl_3$) bijvoorbeeld werkt deze corrosievorm zeer sterk in de hand. Leidingwater kan een voldoende hoge concentratie aan chloorionen bevatten dat putvormige corrosie ontstaat. De aantasting begint bij een plaatselijk defect in de oxidelaag. Er ontstaan kleine plekken direct onder het oppervlak die als een "anode" werken (zie hierna: "Selectieve aantasting"). Die plekken worden geleidelijk gevuld met corrosieproducten, die het anodische karakter verder versterken. Behalve door een defect, kan putvormige corrosie ook ontstaan doordat zich verf, roest, slib, e.d. op het oppervlak afzetten. De toetreding van zuurstof wordt belet en het metaaloppervlak wordt plaatselijk gevoelig. Het onzichtbare afsluitende oxidehuidje dat voor de corrosievastheid zorgt, is namelijk niet absoluut bestendig tegen aantasting maar lost zeer langzaam op. Om een blijvende bescherming te garanderen, moet het dus steeds opnieuw gevormd worden; vandaar dat de zuurstof vrij moet kunnen toetreden (zie verderop: "Spleetcorrosie"). Voor alle types corrosie geldt dat

de gevoeligheid voor aantasting meestal toeneemt naarmate de temperatuur stijgt. Bij putvormige corrosie is de overgang tussen het temperatuurgebied waarin geen aantasting zal optreden en het gebied waar dat wel ontstaat, vrij abrupt. Het niveau van die grenstemperatuur wordt bepaald door de samenstelling van het milieu en het staaltipe. Verhoging van het gehalte aan Mo, N en Cr trekt dit niveau op en vermindert daardoor de kans op putvormige corrosie. Molybdeenhoudende, niet gestabiliseerde roestvaste staalsoorten als AISI 316 en 317 zijn dan ook minder gevoelig voor deze corrosievorm. De met titaan gestabiliseerde types (zie "Interkristallijne corrosie") AISI 321 en 316Ti zijn daarentegen zeer gevoelig. Ook de stromingssnelheid van het medium is van invloed op het ontstaan van putvormige corrosie. Een snelheid van minder dan 1,5 m/sec werkt aantasting in de hand, omdat er dan kans is dat zich afzettingen gaan vormen in een verontreinigd medium. Bovendien is de aanvoer van oxiderende bestanddelen bij lagere stromingssnelheden geringer, waardoor herstel van de oxidehuid moeilijker verloopt. Het zal na dit alles wel geen verbazing wekken dat goed beitsen en passiveren (hierop wordt later ingegaan) één van de middelen is om putvormige corrosie te voorkomen. Wanneer er sprake is van lassen, dan behoort ook het gebruik van de juiste lastoevoegmaterialen tot die middelen. Tenslotte kan regelmatige controle op de vorming van afzettingen op materiaal van installaties in bedrijf veel ongemak en kosten besparen.

SPLEETCORROSIË

Bij de bespreking van putvormige corrosie kwam de toetreding van zuurstof al naar voren als een der voorwaarden voor het instandhouden van de corrosievastheid (passiviteit) van het staal. Spleetcorrosie (**figuur 3**) treedt op in spleten en overgangen (bijvoorbeeld in flenzen, pijp- en pijpplaatverbindingen, afsluiters), waarin geen zuurstof kan doordringen. Doordat het medium in de spleet niet ververscht wordt, kan hierin een opeenhoping van zouten (vooral chloriden) ontstaan en wordt het milieu plaatselijk aangezuurd, met een lokaal hogere oplossingsnelheid tot gevolg. Ook pakkingsmaterialen van grafiet of synthetische rubber kunnen spleetcorrosie veroorzaken als gevolg van de onttrekking van zuurstof aan de oxidehuid door koolstof. Poreuze pakkingen waarin zich zouten kunnen ophopen, zijn in dit opzicht gevaarlijk. Het gebruik van molybdeengelegeerde, niet-gestabiliseerde staalsoorten vermindert, net als bij putvormige corrosie, ook hier het risico. Zijn spleten niet te vermijden, dan moeten we voorkomen dat de vloeistof daarin kan indikken waardoor een hoge zoutconcentratie ontstaat. Daarnaast is er een constructieve benadering: het zoveel mogelijk vermijden van spleten. Ook spleten afdichten door lassen is een middel om de kans op spleetcorrosie te verminderen. Tenslotte noemen we nog het gebruik van speciale pakkingen om dat doel te bereiken.

BESMETTINGSCORROSIË

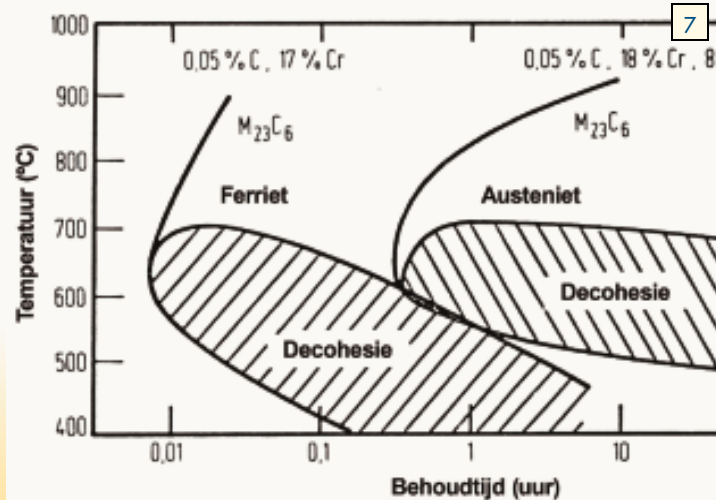
Dit is eigenlijk een vorm van putvormige of spleetcorrosie, die ontstaat doordat vreemde metaaldelen op de een of andere manier op het roestvast staal terecht zijn gekomen. De toetreding van zuurstof wordt daardoor belet, zodat het metaaloppervlak plaatselijk actief wordt. De metaaldeeltjes kunnen bijvoorbeeld afkomstig zijn van gereedschappen zoals een staalborstel of een slijpsteen (**figuur 4**). In het algemeen wordt daarom het verwerken van gewoon staal en roestvast staal in dezelfde ruimte afgeraden. In de praktijk wordt tegen deze voorwaarde echter veelvuldig gezondigd. Adequaat beitsen en passiveren werkt het ontstaan van besmettingscorrosie tegen.

INTERKRISTALLIJNE CORROSIË

Eén van de meest beruchte aantastingsverschijnselen bij roestvast staal is interkristallijne corrosie (**figuur 5**). Deze vorm van corrosie kan bij vrijwel alle roestvaste staalsoorten optreden na een verkeerd toegepaste warmtebehandeling, zoals bijvoorbeeld in de warmte-beïnvloede zone van onoordeelkundig uitgevoerde lassen. In de praktijk treffen we deze vorm van aantasting echter niet zo vaak meer aan. Een algemeen aanvaarde verklaring voor het ontstaan van interkristallijne corrosie in austenitisch chroomnikkelstaal 18/8 (type 304) wordt geleverd door de "chromverarmingstheorie". Het 18/8 staal heeft een vrij homogene structuur (**figuur 6**). Het wordt geleverd in oplossingsgegleide en afgeschrikte toestand; de koolstof

GOED BEITSEN EN PASSIVEREN IS EEN VAN DE MIDDELEN OM PUTVORMIGE CORROSIË TE VOORKOMEN

Figuur 7: vorming van carbides voor een typisch ferritisch roestvast staal (links) en een AISI 304 type austenitisch roestvast staal (rechts) in functie van tijd en temperatuur. De gearceerde zone geeft het kritische gebied weer voor de resp. materialen, bepaald door middel van een standaard test (Strauss test)



Figuur 8: geval van spanningscorrosie in een AISI 316 pijp door een combinatie van spanningen, chloride en temperatuur, optredend na enkele maanden diensttijd



is daarin opgelost (als het ware ingevroren). Bij verhitting neemt de diffusiesnelheid van de koolstof echter dermate toe, dat het naar de korrelgrenzen gaat diffunderen. Het vormt daar chroomrijke verbindingen, chroomcarbides ($Cr_{23}C_6$), die zich bij voorkeur in snoeren langs de korrelgrenzen afzetten.

Daardoor wordt plaatselijk chroom onttrokken aan het materiaal. Het gevolg is dat het vrije chroomgehalte (het chroom dat niet gebonden is aan koolstof) en dus ook de corrosievastheid in de directe omgeving van de korrelgrenzen daalt. Dit kan leiden tot ernstige aantasting, waarbij tenslotte hele korrels uit het roestvast staal loslaten. Het kritische temperatuurgebied waarin de chroomcarbides zich vormen en chroomverarming optreedt, ligt tussen ca. 500 en 700°C (figuur 7). In dit gebied is de diffusiesnelheid van chroom nog steeds veel lager dan die van koolstof, waardoor tijdens de vorming van chroomcarbides het chroom uitsluitend wordt onttrokken aan een zeer smalle zone naast de korrelgrenzen. Bij temperaturen boven 700°C neemt de diffusiesnelheid van chroom weer toe, zodat het zich over grotere afstanden kan verplaatsen.

Daardoor blijft het chroomgehalte ter plaatse van de korrelgrenzen zo hoog dat de corrosievastheid gewaarborgd is. Bovendien worden de complexe chroomcarbides bij deze hoge temperaturen instabiel en vallen weer in hun componenten uiteen. De belangrijkste factoren die een rol spelen bij het ontstaan van interkristallijne corrosie zijn het koolstofgehalte, de tijdsduur en het niveau van de verhitting. Door te kiezen voor een staalkwaliteit met een laag koolstofgehalte (minder dan 0,03%) wordt de kans op interkristallijne corrosie aanzienlijk verminderd. Het gebruik van gestabiliseerde

staalsoorten is een andere manier om interkristallijne corrosie te vermijden.

Gestabiliseerde staalsoorten zijn types waaraan titaan (of niobium) is toegevoegd; immers, titanium en niobium zijn sterkere carbidevormers dan chroom, en hun carbide wordt reeds op hogere temperatuur gevormd dan chroomcarbide. Daardoor wordt dus de vorming van chroomcarbides tegengegaan, en een significante daling aan chroom in de nabijheid van korrelgrenzen treedt niet meer op. Op de maatregelen om interkristallijne corrosie te voorkomen bij gelaste constructies komen we terug in Deel 3-2. Hier merken we alvast op, dat voorverwarmen om voor de hand liggende redenen moet worden afgeraden. Zachtgloeien op 1050 °C, gevolgd door

afschrikken in water of homogeen gloeien op 900°C, gevolgd door afkoelen in de lucht verkleint de kans op interkristallijne corrosie. Deze dure oplossing is de meeste gevallen echter moeilijk of niet uitvoerbaar.

SPANNINGSCORROSIE

Wanneer een materiaal onderhevig is aan trekspanningen, en de bedrijfstemperatuur boven 60°C ligt, kan spanningcorrosie (figuur 8) ontstaan als het specifieke milieu daartoe aanleiding geeft. Het gaat hierbij uitsluitend om trekspanningen; druk geeft geen aanleiding tot deze vorm van corrosie. Trekspanningen in het materiaal kunnen onder andere ontstaan door vervorming (bijvoorbeeld restspanningen ingebracht door het lassen). Men kan rustig stellen dat deze vorm van corrosie zeer gevaarlijk is, omdat deze totaal onverwacht kan optreden.

Daarom begint het vermijden van spanningcorrosie al op de tekenafel: men moet ernaar streven het aantal vervormende bewerkingen en het aantal lassen zo klein mogelijk te houden. Bij spanningcorrosie komen er scheurtjes in het materiaal die zowel tussen de metaalkorrels (interkristallijn) als dwars erdoorheen (transkristallijn) kunnen lopen.

Bij austenitisch roestvast staal is meestal sprake van transkristallijne scheurvorming. Het gevaar voor spanningcorrosie is aanwezig wanneer warme chloride- of zwavelwaterstofhoudende

EEN METHODE OM SPANNINGSCORROSIE IN AUSTENITISCH ROESTVAST STAAL TE VERMIJDEN, IS SPANNINGSARM GLOEIEN OP 900-1.050 °C

oplossingen in contact met deze stalen komen. Andere risicofactoren zijn: de bezinking van roest afkomstig van normaal staal op het rvs, en oplosmiddelen van bepaalde kunststoffen. Het begin van spanningcorrosie is meestal niet

oplossingen in contact met deze stalen komen. Andere risicofactoren zijn: de bezinking van roest afkomstig van normaal staal op het rvs, en oplosmiddelen van bepaalde kunststoffen. Het begin van spanningcorrosie is meestal niet

oplossingen in contact met deze stalen komen. Andere risicofactoren zijn: de bezinking van roest afkomstig van normaal staal op het rvs, en oplosmiddelen van bepaalde kunststoffen. Het begin van spanningcorrosie is meestal niet

MICROBIOLOGISCHE CORROSIE

Gelokaliseerde corrosie door microbiële organismen wordt slechts sinds kort erkend als een belangrijk industrieel probleem. In de literatuur worden gevallen gemeld in sterk uiteenlopende milieus: in de bodem, in pijpleidingen, bij oliebronnen, in warmtewisselaars, in brandstoftanks van vliegtuigen... Bio-organismen kunnen een corrosieproces versnellen door hun fysische aanwezigheid (ontstaan van zuurstofarme spleten), metabolische activiteit (agressieve afvalstoffen) of directe betrokkenheid bij de corrosiereactie (oplossen van specifieke elementen). Vele metalen blijken hieraan gevoelig te zijn, en roestvast staal vormt hierop geen uitzondering. Onder de beschermende biofilm van microbiële kolonies is de zuurstofconcentratie zeer laag, zodat – net zoals bij spleetcorrosie – een anodische zone ontstaat die onderhevig is aan corrosie. Bij rvs kunnen bacteriën de afzettings- en oplossingsnelheid van mineralen dermate beïnvloeden dat putvormige corrosie ontstaat. (figuur 9) □

BIBLIOGRAFIE

- Roestvaststaal lassen, Van voorbereiding tot nabewerking; Smitweld bv, Nijmegen (1986)
- Lassen van roest- en hittevast staal, vm42, FME - NIL
- Corrosion Atlas – A collection of Illustrated Case Histories, During E D D, compiler, 3rde edition, 812 p, 1997, Elsevier Science, Amsterdam

Figuren 9a en 9b: twee gevallen van microbiologische corrosie in AISI 304 materiaal

