

CORROSIE

EN HET BESTRIJDEN ERVAN

DEEL 1

Roestvast Staal



Ko Buijs

Corrosie komt in de praktijk in verschillende vormen voor. Iedere corrosievorm vraagt de nodige aandacht van de constructeur en procestechnoloog met het oog op corrosiepreventie. Het ontstaan en het voorkomen van corrosiemechanismen hangen dan ook nauw met elkaar samen. Onwetendheid heeft in de praktijk al tot zeer veel onnodige schade geleid. Feitelijk kan gesteld worden dat de meeste corrosie voorkomen had kunnen worden, mits er voldoende kennis aanwezig was geweest. De wens is dan ook dat dit artikel bij zal dragen om corrosie verder terug te dringen.

Apparaten en installaties hebben een technische- en economische levensduur. Voor zover de technische levensduur doorslaggevend is, bemerkt men veelal dat het fenomeen corrosie de grote spelbreker is die de uiteindelijke levensduur bepaald. Daarom worden er in ons land jaarlijks voor honderden miljoenen Euro's aan apparaten en installaties vernieuwd omdat de corrosie aan de bestaande uitrustingen het technisch functioneren van het geheel teveel had aangetast.

Marketingtechnisch gezien heeft het vervangen van systemen uiteraard ook bepaalde voordelen doch het streven zal altijd blijven de technische levensduur zolang mogelijk te houden. Ook is het dan weer relevant om niet 'over te ontwerpen' want dan bereikt men weer dat de technische levensduur de economische overschrijdt, wat op zich weer niet nodig is. Het apparaat moet toch immers vervangen worden teneinde het rendement te halen wat voor ogen is gesteld. Met onderstaand artikel is gestreefd een bijdrage te leveren om uiteindelijk tot een optimale keuze te komen t.a.v. de materiaalkeuze en procesbeheersing.

Definitie corrosie

Een veel gebruikte definitie voor corrosie is een ongewenste aantasting van een metaal ten gevolge van chemische- of elektrochemische reacties aan het metaaloppervlak door componenten die in de nabije omgeving aanwezig zijn. Corrosie is een chemische reactie die spontaan zal verlopen indien de thermodynamische conditie hiervoor aanleiding geeft. De snelheid waarmee zo'n reactie zal plaatsvinden is medebepalend voor het uiteindelijke gebruik van een bepaald metaal. Corrosie kent meestal twee deelreacties t.w. de anodische en de kathodische reactie. Stopt een van deze reacties dan stopt de andere ook. Dit is op zich al een wetmatigheid dat corrosie effectief de kop in kan drukken. Als de kathodische reactie versneld dan verloopt de anodische reactie ook sneller. Later in dit artikel wordt nog nader stil gestaan bij deze scheikundige reacties.

Corrosievormen

Onderstaand wordt in het kort verschillende typen corrosie omschreven. Omdat het korte beschrijvingen zijn, zal het verder duidelijk zijn dat er veel meer over mede te delen valt.

Algemene of gelijkmatige aantasting

Deze vorm van corrosie is de minst gevaarlijke omdat het aantastingsbeeld zich uitspreidt over het gehele oppervlak van een metaal voorwerp. De mate van aantasting is vrij gemakkelijk te bepalen door bijvoorbeeld het gewichtsverlies per tijdseenheid of per oppervlakte-eenheid uit te drukken (bijvoorbeeld $N/m^2/uur$) of een dikteafname per tijdseenheid zoals mm/jaar. Deze laatste maat is de meest gebruikte aanduiding in de praktijk. Op deze wijze kan men bepalen hoeveel corrosietoeslag gegeven moet worden aan een bepaald onderdeel teneinde een gewenste levensduur te verkrijgen.

Galvanische corrosie

Deze vorm van corrosie, die ook wel contactcorrosie wordt genoemd, is een gevolg van een elektrisch geleidende verbinding van twee verschillende metalen die in aanraking zijn gekomen met een agressief milieu. Het minst edele metaal zal in dit geval veel sneller worden aangetast dan wanneer het alleen in aanraking met dit milieu was geweest. Het metaal wat in oplossing gaat, is de anode van het galvanisch element. Zelfs in één metaal kan men een vorm van deze corrosie krijgen door bijvoorbeeld een potentiaalverschil dat optreedt door samenstellingsverschillen van het metaal of milieu. In zo'n geval spreekt men van lokaalelementcorrosie.

Spleetcorrosie

Spleetcorrosie treedt alleen op in nauwe spleten vanwege een potentiaalverschil dat optreedt door het relatief lage zuurstofgehalte in de spleet. Hierdoor treedt een sterke verzuring ter plaatse op waardoor agressieve zuren ontstaan die het metaal aantasten. Deze vorm van corrosie is zeer gevreesd omdat deze zich zo verborgen afspeelt. Zelfs kan het al optreden in spleten die niet groter zijn dan 0,03 mm. Een voorbeeld is een nauw aanliggende pakking op een metaal flens. Het zal verder duidelijk zijn dat de oplossende elektrode in dit geval de metaalspleet is. Dat wordt dan per definitie de anode genoemd.

Zwerfstroomcorrosie

Indien een metaal leiding, die zich in de grond bevindt, in de buurt ligt van een stroom voerend net, kan een gedeelte van die stroom via de bodem en de leiding terugvloeien naar het net. Op die plaats waar de stroom uit de leiding treedt, zal corrosie optreden. Dergelijke corrosie komt nog wel eens voor bij treinrails die in een elektrisch circuit zijn opgenomen.

Korrelgrenscorrosie

Korrelgrenscorrosie, ook wel interkristallijne corrosie genoemd, is gevolg van een potentiaalverschil tussen de grenzen van de metaalkristallen en de kristallen zelf. Corrosietoeslag heeft hier dus nauwelijks zin. Als maat wordt gebruikt de penetratie per tijdseenheid. De corrosiesnelheid is over het algemeen hoog te noemen. Het grote gevaar van deze vorm van corrosie is dat door het aantasten van de korrelgrenzen het onderlinge verband van de kristallen verloren gaat waardoor de kristallen op den duur los komen te liggen. De drie hoofdoorzaken dat de grenzen gevoelig worden voor deze aantasting zijn:

- Uitscheiding van legeringselementen die bij een bepaalde oververzadiging en een langzame afkoeling zich kunnen uitscheiden op de korrelgrenzen. Een voorbeeld is de vorming van chroomcarbiden in roestvaststaal die zich op de korrelgrenzen nestelen vanwege de dislocaties c.q. roosterfouten die zich in de zones bevinden. Het grote

gevaar van dit fenomeen is dat er hierdoor zoveel chroom uit de matrix kan worden onttrokken waardoor er lokaal onvoldoende chroom aanwezig is om het roestvaststaal op die plaatsen passief te houden.

- Twee naast elkaar liggende kristallen kunnen door hun onderlinge posities dislocaties bewerkstelligen wat een gemakkelijke aanleiding is voor het uittreden van metaalionen op die plaats.
- Als kristallen zich gaan vormen worden onzuiverheden voor het stollingsfront uitgedreven en zullen zich uiteindelijk nestelen op de korrelgrenzen. Dit fenomeen wordt ook wel segregatie genoemd. Dergelijke onzuiverheden reageren vrijwel altijd anodisch in een chemisch milieu, waardoor de aantasting van de korrelgrenzen een feit is.

Hoge temperatuur corrosie

Deze corrosievorm wordt ook wel oxidatie genoemd omdat het een kwestie is van het reageren met zuurstof bij verhoogde temperatuur. In dit geval speelt vocht geen enkele rol. Op deze wijze ontstaan er oxideschillen op het metaal die een andere uitzettingscoëfficiënt bezitten dan het moedermateriaal waardoor bij mechanische spanningen

(door bijvoorbeeld grote temperatuurverschillen) zo'n schil bros wordt of afbreekt van de grondlaag. Door het juist legeren van zo'n metaal met bepaalde elementen kan men de oxidatievastheid enorm vergroten. Bij roestvast staal maakt men dan graag gebruik van de elementen aluminium en/of silicium die de oxidehuid aanmerkelijk doen versterken.

Biologische corrosie

Indien micro-organismen afsterven dan is er zuurstof nodig om dergelijke organische stoffen om te zetten in kool- en waterstof. Zodoende ontstaan er verschillen in zuurstofgehalte waardoor er biologische corrosie kan ontstaan. Daarom is het zo belangrijk dat bacteriën zich niet kunnen afzetten in dode hoeken van systemen omdat op dergelijke locaties dit soort corrosie kan optreden. Regelmatig reinigen van dergelijke constructies is dan ook een noodzaak. Soms wordt biologische corrosie door het metaal zelf bestreden indien er ionen ontstaan die de groei van dergelijke organismen remmen zoals bijvoorbeeld bij koperionen. Koper is dan ook een element met een biocidale werking.

Een bekende variant hiervan is microbiel geïnduceerde corrosie (MIC) dat vooral optreedt in leidingen, sprinkler-



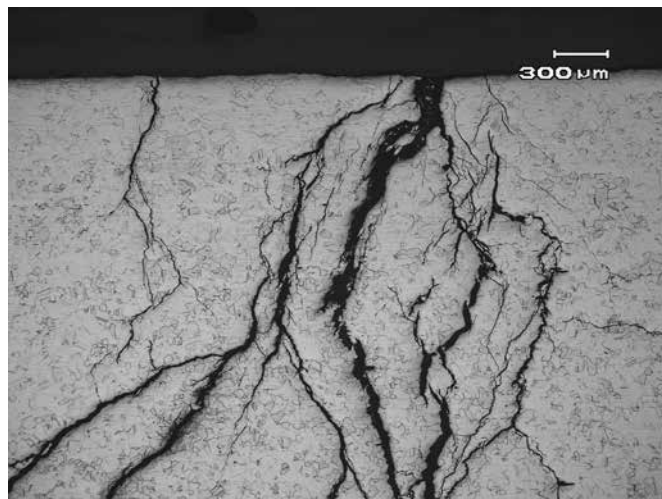
systemen, koelunits en proceswaterinstallaties. Er ontstaat dan een biofilm waarin schadelijke bacteriën zich kunnen afzetten. Niet alleen kunnen de producten hierdoor geïnfecteerd worden, maar ook zal een biofilm de warmte-overdracht nadelig beïnvloeden. Zelfs kunnen deze organismen gehele systemen dicht laten slibben door de vorming van zogenaamde tuberkels. Bovendien veroorzaken zij ernstige corrosie. Sprinklerinstallaties kunnen daardoor nagenoeg geheel verstopt raken en dat is een zeer ongewenste situatie in het geval van brand. Een voorbeeld van bacteriën, die gemakkelijk corrosie initiëren, zijn sulfaat reducerende bacteriën (SRB's) die zich als een slijmerige biofilm hechten op het oppervlak en uiteindelijk sulfaat omzetten in zwavelzuur. Ook kan MIC ontstaan door kathodische depolarisatie. Dan betreffen bacteriën die waterstof nodig hebben om zich te vermenigvuldigen. Deze waterstof onttrekken ze aan de kathodische deelreactie die dan sneller gaat verlopen. Dit zorgt er dan weer voor dat de anodische deelreactie wordt versneld waardoor er meer aantasting van het metaal komt.

Putvormige corrosie

Deze corrosie kenmerkt zich door het lokale karakter. De verschijnselen zijn dan ook putvormige aantastingen (pitting) die zich in het algemeen vrij snel en diep vormen. De hoofdoorzaak is veelal een plaatselijke beschadiging van de passieve oxidehuid, waardoor een agressief milieu op die plaatsen een verwoestend werk kunnen doen. Ook imperfecties in een dergelijke huid of ongewenste inbeddingen van andere metaaldeeltjes in het oppervlak, kunnen een oorzaak zijn tot putvormige corrosie. In dit verband kan men denken aan stalen slijpdeeltjes die zich in een roestvast staal oppervlakte binnendringen. Dit wordt ook wel contaminatie genoemd. Ook een belangrijke oorzaak is de penetratie van specifieke componenten uit een milieu zoals halogeenionen. Een goed voorbeeld hiervan zijn de chloriden. Daarom is naast de pH waarde en het geleidend vermogen van het elektrolyt ook relevant te weten hoe groot het percentage chloor-ionen is. Overige oorzaken zijn zwerfstromen en stromingsverschillen die veelal door turbulentie ontstaan, waardoor er verschillen ontstaan in het zuurstofgehalte.

Spanningscorrosie

Een combinatie van mechanische spanning en een corrosief milieu bewerkstelt een versnelde corrosie op die plaatsen waar de spanning het hoogste is. Hierdoor treedt relatief snel scheurvorming op terwijl het materiaal in de buurt nog volkomen gezond is. Soms lopen de scheuren langs de korrelgrenzen (interkristallijn) en maar meestal lopen deze dwars door de korrels heen (transkristallijn). Deze scheurvorming ontstaat in afhankelijkheid van het soort metaal en het blootgestelde milieu. Spanningscorrosie treedt vooral op zodra er chloriden in combinatie met mechanische spanningen aanwezig zijn en dat bij temperaturen boven 40°C. In een waterig milieu ontstaat bij de kathode waterstofgas dat via scheurtjes en kerfjes ook het materiaal binnen kan dringen. Dat wordt ook wel diffusie genoemd. Op



die plaatsen kan er dan waterstofverbrossing ontstaan. Het onderste punt van de kerf wordt dan ook brosser waardoor een bestaand scheurtje of kerfje gemakkelijk en zeer snel verder kan scheuren.

De reden dat de corrosie zich zo hevig focuseert op een spanningsgebied kan verklaard worden door het feit dat ten gevolge van de mechanische spanning microscheurtjes in de oppervlaktehuid kunnen komen waardoor er een potentiaalverschil komt tussen de geoxideerde huid en het blanke metaal in de scheurtjes. Op deze wijze staat een relatief klein actief breukoppervlak tegenover een groot passief glad oppervlak. Bovendien krijgt men door de kerfwerking in de scheurtjes plaatselijk zeer hoge spanningen in het metaal waardoor de scheurvorming met rasse schreden zich kan voortplanten wat uiteindelijk een snelle breuk tot gevolg heeft.

Vermoeiingscorrosie

Het woord zegt het al want hier is een combinatie van metaalmoeheid t.g.v. een langaanhoudende wisselende mechanische spanning en de aanwezigheid van een corrosief milieu, aanleiding tot versnelde corrosie op die plaatsen die als anode fungeren.

Erosie/corrosie

Deze combinatie, die ook wel cavitatie-corrosie wordt genoemd, leidt ook tot versnelde corrosie die veelal een algemene aantasting betreft. De hoofdoorzaak is veelal dat de passieve metaaloxidehuid weggesleten wordt door een abrasief middel en dat het metaal hierdoor geen of te weinig kans krijgt om zich opnieuw te passiveren waardoor het weer versneld corrodeert. ■

In de komende nummers van ALURVS.NL:

Deel 2: Theorie over corrosie

Deel 3: Corrosiebestrijding