

Virkning av miljø på festemidler i sjøvann



skrevet av

Thor Johan Aksland

Ved

UiS - Det teknisknaturvitenskapelige fakultet –

Industriell Økonomi - materialteknologi



Universitetet
i Stavanger

Forord

Denne rapporten er den avsluttende masteroppgaven for det toårige masterstudiet Industriell Økonomi, ved det tekniske naturvitenskaplige fakultetet ved Universitetet i Stavanger. Oppgaven er utført for professor Torfinn Havn, som er veileder og faglig ansvarlig.

Først og fremst ønsker jeg å takke Torfinn for en interessant og spennende oppgave, samt god veiledning. Jeg ønsker også å takke Jan Kåre Bording for veiledning og hjelp i laboratoriet. I tillegg rettes en stor takk til Rogaland Jernvare AS for sponning av materialer.

Thor Johan Aksland

Sammendrag

Denne oppgaven bestod av to forskjellige forsøk. Formålet med det første forsøket var å teste om de mekaniske egenskapene til fire forskjellige typer studbolter ville bli endret etter å ha blitt utsatt for hydrogen ved katodisk beskyttelse over seks uker. Det andre forsøket ble gjort for å teste om det er mulig å feste karbonstål bolter i rustfritt stål, neddykket i sjøvann og beskyttet av en offeranode, uten at boltene korroderer.

I forsøk 1 ble åtte studbolter av type ASTM A 320 L7, ASTM A 320 L7M, ASTM A 320 B8M og ASTM A 453 Gr. 660 beskyttet katodisk (to av hver type) ved hjelp av påtrykket strøm med et potensial på -1100 mV. Etter seks uker ble disse forsøksboltene, samt en referansebolt per type, strekket av i en strekkmaskin. Ut ifra resultatene fra strekktestingen ble det bestemt flytgrense, strekkstyrke og reduksjon av tverrsnittsareal. Bruddflaten ble også analysert for å finne eventuelle forskjeller mellom forsøksboltene og de respektive referanseboltene.

På bakgrunn av resultatene kunne det ikke konkluderes med at de mekaniske egenskapene til forsøksboltene av type ASTM A 320 hadde endret seg. Det kunne heller ikke påstås at ASTM A 320 L7, ASTM A 320 L7M eller ASTM A 320 B8M ikke blir påvirket av hydrogendiffusjon, da forsøkestiden kun var seks uker.

Forskningen gav derimot indikasjoner på at duktiliteten til ASTM A 453 Gr. 660 kan ha blitt redusert som følge av katodisk beskyttelse, men usikkerheten er for stor til å kunne trekke noen konklusjon.

Forsøk 2 bestod av to delforsøk. Det første bestod av en karbonstål bolt festet i en bar av rustfritt stål, neddykket i sjøvann. Dette ble gjort som en referanse for å vise hva som skjer uten bruk av offeranode. Del to bestod av tre karbonstål bolter festet i en bar av rustfritt stål, med tilkoblet offeranode, neddykket i sjøvann. Etter seks uker ble forsøket avsluttet. Boltene ble skrudd ut og baren snittet opp, og en visuell inspeksjon ble foretatt for å identifisere eventuell overflate- og spaltkorrosjon.

Karbonstål boltene hadde, som forventet, korrodert på det første delforsøket. På del to ble det ikke funnet noe tegn til korrosjon på boltene eller baren. Det kunne derfor konkluderes med at det er trygt å beskytte metallstrukturer (under sjøvann) katodisk ved bruk av offeranode.

Innholdsfortegnelse

Innledning	6
1. Teori	7
1.1 Våt korrosjon	7
1.1.1 Korrosjonsprosessen.....	7
1.1.2 Polarisasjon.....	8
1.1.3 Evans diagram.....	9
1.1.4 Passiverende metaller.....	10
1.1.5 Pourbaix diagram.....	11
1.1.6 Korrosjonshastighet	12
1.2 Korrosjonstyper	13
1.2.1 Galvanisk korrosjon.....	13
1.2.2 Spaltkorrosjon.....	14
1.2.3 Groptæring.....	15
1.3 Hydrogen korrosjon	15
1.3.1 Hydrogensprøhet.....	15
1.3.2 Sur korrosjon.....	16
1.3.3 Hydrogen induced cracking (HIC)	16
1.3.4 Utsatte materialtyper	17
1.4 Katodisk beskyttelse	17
1.4.1 Offeranode	17
1.4.2 Impressed current cathode protection (ICCP).....	18
1.5 Rustfritt stål	19
1.5.1 Austenittisk rustfritt stål.....	19
1.5.2 Ferrittisk rustfritt stål	19
1.5.3 Martensittisk rustfritt stål.....	19
1.5.4 Dupleks og superdupleks rustfritt stål.....	20
1.5.5 Korrosjon av rustfritt stål.....	20
1.6 Karbonstål	21
1.6.1 Forskjellige typer karbonstål.....	21
1.6.2 Korrosjon av karbonstål.....	22
1.7 Legeringselementer i stål	23
1.8 ASTM standard	25
2. Eksperimentelt	26
2.1 Bakgrunn	26
2.2 Materialdata	26
2.3 Prøvepreparering	27
2.3.1 Varmebehandling.....	27
2.3.2 Maskinering.....	28
2.3.3 Diverse.....	28
2.4 Metode	29
2.4.1 Utstyr.....	29
2.4.2 Oppsett.....	30
3. Resultat og Analyse	34
3.1 Evansdiagram ved oppsett	34
3.2 Visuell inspeksjon	36
3.3 Strekktesting	39
3.3.1 Kraft/forskyvning - kurver	39
3.3.2 Brudd type	46
3.3.3 Reduksjon i tverrsnittsareal.....	48

4. Diskusjon	50
5. Avslutning.....	53
Kildehenvisninger	54

Innledning

Korrosjon er et meget stort problem i olje og gassindustrien, der konstruksjoner og rør blir utsatt for svært korrosive miljøer. Mye ressurser blir brukt til vedlikehold som følge av dette. Det er forventet at de årlige kostnadene som følge av korrosjon er av samme størrelsesorden som de årlige investeringene i anlegg og produksjonsutstyr. Grunnen til disse enorme kostnadene er mangel på kunnskap, og oppmerksomhet til fenomenet. Mange skader forekommer fordi det ikke iverksettes effektive tiltak for å hindre korrosjon. Dårlig montering av utstyr, og ikke tilfredsstillende prosjektering er noen eksempler. Det antas kostnadene som følge av korrosjonsskader kunne vært redusert med 20-25 %, hvis den tilgjengelige kunnskapen om fenomenet hadde blitt brukt på en mer hensiktsmessig måte.

Bolter er en kritisk del av de fleste konstruksjoner, da de overfører store krefter og holder ledd sammen. Korrosjon på bolter er derfor et uønsket fenomen som kan resultere i store konsekvenser.

Denne oppgaven tar for seg to forsøk som omhandler korrosjon på bolter, neddykket i sjøvann. Det ene forsøket går ut på å avdekke eventuelle endringer i de mekaniske egenskapene til fire forskjellige typer studbolter etter å ha blitt utsatt for katodisk beskyttelse. Boltene som er valgt er vanlige, og mye brukt i offshoreindustrien. Forsøk to skal undersøke om det er trygt, med hensyn på korrosjon, å feste karbonstålbolter i rustfritt stål, når hele systemet er beskyttet av en offeranode. Det eksisterer skepsis i markedet rundt dette området. Det skal derfor utføres to delforsøk for å studere forskjellen ved bruk av offeranode.

1. Teori

Korrosjon er et samlet begrep for en rekke tærende prosesser som forekommer ved grenseoverflaten mellom et materiale og omgivelsene. Metaller er særlig utsatt for korrosjon, men av ulik grad, avhengig av dets edelhet.

1.1 Våt korrosjon

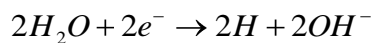
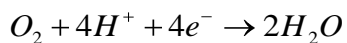
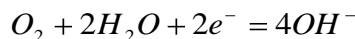
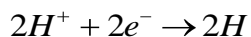
For at korrosjon skal finne sted må de fire følgende elementene være til stedet.

- Anode
- Katode
- Elektrolytt
- Elektrisk forbindelse

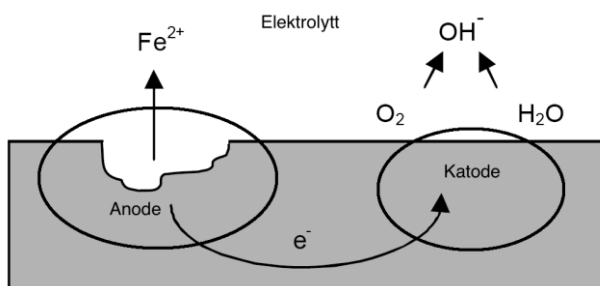
Våt korrosjon er en elektro-kjemisk prosess som finner sted når et metall er fullstendig omgitt av en elektrolytt. Metallioner i elektrolytten kan da lett ledes til og fra overflaten av metallet, og sørger for at korrosjonscellen til enhver tid er komplett.

1.1.1 Korrosjonsprosessen

Korrosjon skjer ved at metallatomer oppløses som følge av oksidering, som skjer når et atom gir fra seg et eller flere elektroner, og blir et ion. Elektronene blir igjen i metallet, mens metallionet forsvinner ut i elektrolytten. Der kan det videre reagere med OH^- ioner, og danne et uløselig korrosjonsprodukt som legger seg på metalloverflaten. Oksidering skjer alltid ved en anode. Reaksjonen kan generelt beskrives av likningen $\text{M} = \text{M}^{z+} + z\text{e}^-$, der M er metallatomet, og z er antall elektroner som blir frigitt. Fordi elektroner ikke kan flyte fritt omkring i metallet, må det også skje en annen reaksjon som konsumerer disse. Denne reaksjonen kalles en reduksjon, fordi atomet som tar opp elektroner blir redusert. Reduksjon skjer alltid ved en katode. Hvilke reaksjoner som forekommer her er avhengig av elektrolyttens pH, potensialforskjell og temperatur. Ligningene nedenfor er vanlige katodereaksjoner.



Korrosjonsprosessen er sterkt avhengig av sammensetningen til elektrolytten. En elektrolytt med høy andel av ioner, vil raskt lede vekk korrosjonsproduktet og fremme oksidasjonsprosessen. Sjøvann er en klorid-rik og svært korrosiv elektrolytt.

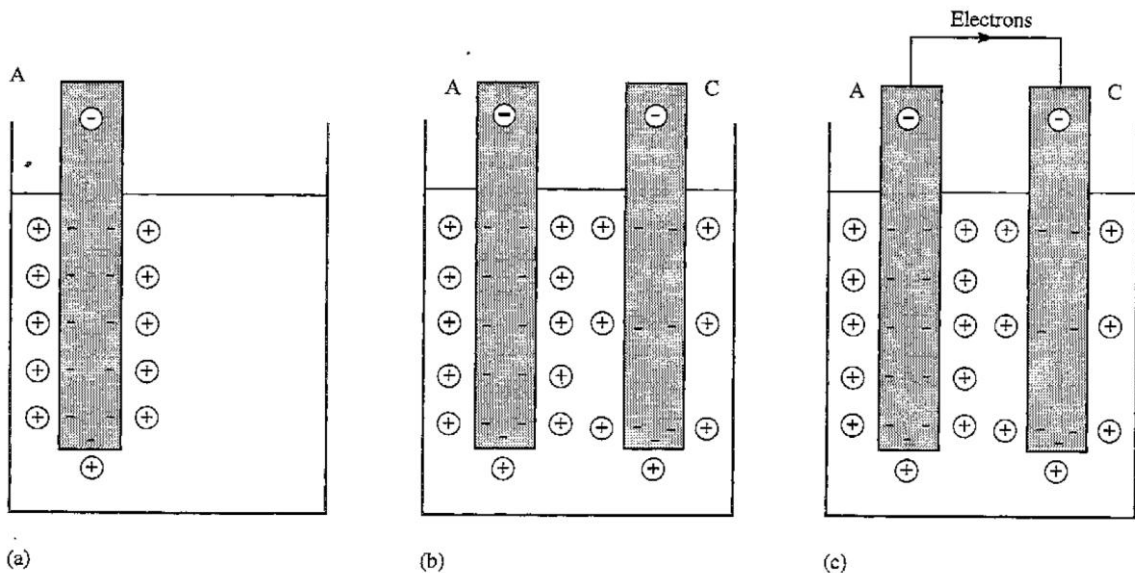


Figur 1.1 Jern som blir utsatt for korrosjon. Lokal anode og katode blir dannet, Fe^{2+} ioner blir frigitt i elektrolytten og elektronene blir konsumert ved reduksjon på katoden.

1.1.2 Polarisasjon

Når et metall blir nedsenket i en elektrolytt, vil det være en strøm av metallioner som forlater metallet og entrer vesken. Metallionene kommer fra reaksjonen $M = M^+ + e^-$. Elektronene som er "til overs" fra denne reaksjonen vil ikke kunne forlate metallet, og vil bli værende igjen. Dermed får metallet et overskudd av elektroner, og blir negativt ladet. Metallionene som har entret elektrolytten er positivt ladet, og vil bli tiltrukket av metallet. Ionene vil legge seg på overflaten av metallet, og den motsatte reaksjonen, $M^+ + e^- = M$, vil inntreffe. Etter en stund vil de to reaksjonene ha like høy hastighet, og kjemisk likevekt oppstår. Denne strømtettheten kalles i_o , og har det tilhørende likevektspotensialet E_{eq} . Forskjellige metaller har ulike i_o , avhengig av dets edelhet. Når metallet ikke er i likevekt med ionene i elektrolytten, oppstår det en potensialdifferanse. Denne differansen kalles polarisasjon.

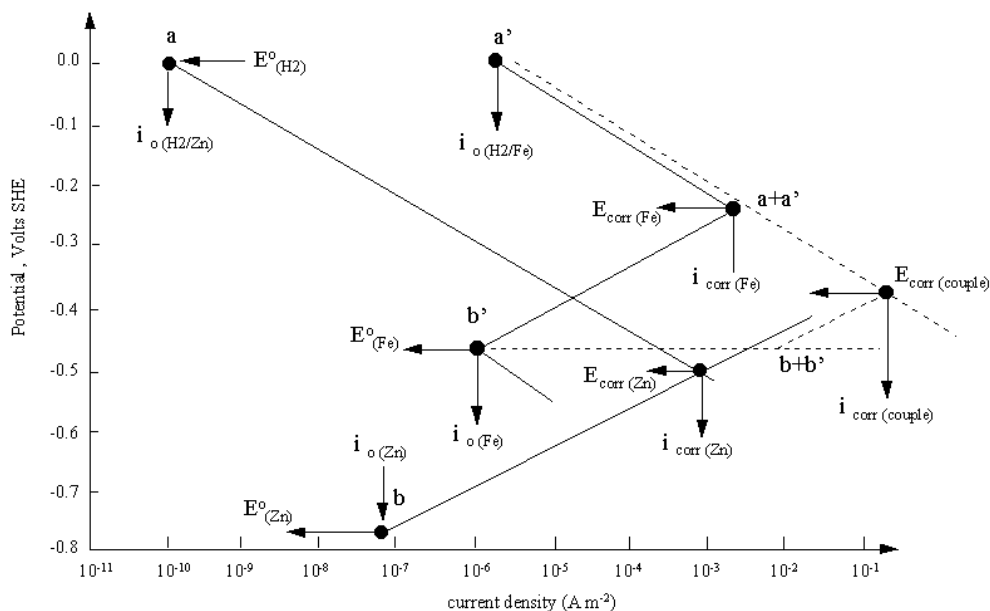
Hvis to metaller med ulik i_o kobles sammen, oppstår en differanse i spenning (polarisasjon) mellom dem. For å utligne potensialforskjellen vil elektronene gå fra metallet som er mest negativt ladet (anoden), til det som er mest positivt ladet (katoden). Anoden blir da mindre negativ, og resulterer i mindre tiltrekningskraft mellom anoden og metallionene rundt. En del av ionene forsvinner da ut i elektrolytten, ødelegger den tidligere likevekten og gir grunnlag for videre korrosjon. Ved katoden skjer det motsatte, tiltrekningskraften mellom ionene blir sterkere, metallionene blir bundet sammen med elektronene i metallet og korrosjon blir forhindret. De to metallene vil da sees på som et kombinert system med ny likestrømtetthet og tilhørende ny E_{eq} . Polarisasjon er en viktig parameter innenfor korrosjon fordi den kan gi informasjon om korrosjonsraten.



Figur 1.2 (a) Metall A blir nedsenket i en elektrolytt og korroderer. Positive ioner blir frigitt til elektrolytten og elektronene blir gjenværende i metallet. (b) Metall C blir nedsenket i elektrolytten. Det samme skjer som i metall A, men ikke i like stor grad fordi metall C er mer edelt. (c) En elektrisk kobling gjør at elektronene kan flyte fritt mellom metallene. For å utligne potensialforskjellen går elektronene fra det mest negativt ladede metallet A, til det minst negativt ladde metallet C.

1.1.3 Evans diagram

Evans diagrammer beskriver grafisk hva som skjer i figur 1.2 ved å plote det elektriske potensialet mot strømtettheten. Figur 3 viser et Evans diagram over jern og sink neddykket i en saltsyreløsning (HCl).

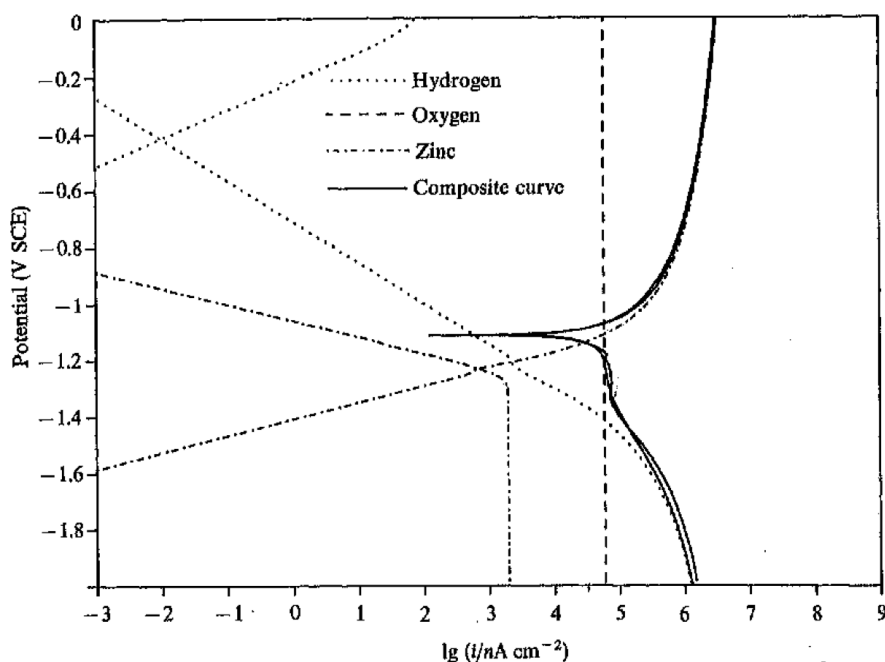


Figur 1.3 Potensial plot av katodisk og anodisk reaksjon hos jern og sink, sammenkoblet og hver for seg, neddykket i en saltsyreløsning.

De markerte punktene på figur 1.3 viser potensial og strøm ved likevekt for de forskjellige reaksjonene. Linje a er reduksjon av hydrogen på sink, og b er oksidasjon av sink. Der de to linjene skjærer finner vi $E_{eq}(Zn)$ som er likevektspotensialet til sink, samt $i_{corr}(Zn)$ som er den tilhørende korrosjonsraten. På samme måte er linje a' og b' henholdsvis reduksjon av hydrogen på jern, og oksidasjon av jern. Der disse to linjene skjærer finner vi jernets korrosjonsrate og likevektspotensial.

De stiplede linjene a + a' og b + b' viser henholdsvis de katodiske og anodiske ligningene for sink og jern sammenkoblet (figur 1.2c). Korrosjonsraten $i_{corr}(couple)$ og potensialet $E_{eq}(couple)$ finnes ved skjæringspunktet mellom disse to linjene.

Polarisasjonskurve er en type Evans diagram som brukes til å analysere data fra eksperimenter. Polarisasjonseksperimenter utføres ved å bruke påtrykt strøm i en galvanisk celle. Potensialet styres manuelt i negativ og positiv retning, og det blir målt en verdi for strømtettheten for hvert enkelt potensial. Disse dataene plottes i et Evans diagram, og resultatet blir en polarisasjonskurve for det aktuelle materialet i et bestemt miljø. Dette er en vanlig metode for å kartlegge korrosjonsoppførselen til ulike materialer i forskjellige miljøer. Figur 1.4 på neste side viser et eksempel på en polarisasjonskurve for sink i en løsning med 3 % natriumklorid og pH 3.



Figur 1.4 Polarisasjonskurve for sink i en løsning med 3% natriumklorid og pH 3,0. Grafen viser stiplede linjer for sinkoppløsning, hydrogenutvikling og oksygenforbruk, samt sammenhengende linje for den totalt/eksperimentelle reaksjonen.

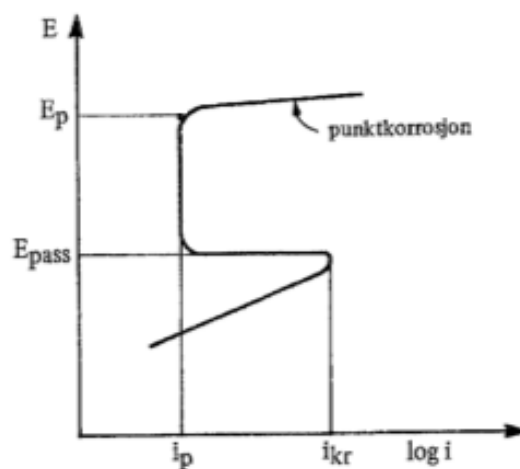
Komposittkurven i figuren er det plottede resultatet fra eksperimentet. Disse linjene er en sum av de anodiske og katodiske reaksjonene, og er derfor ikke lineær som i figur 1.3. De stiplede linjene viser reaksjonene hver for seg, inkludert sinkoppløsning, hydrogenutvikling og oksygenforbruk. I dette tilfellet ser vi at korrosjonsstrømmen, i_{corr} , er bestemt av hvor raskt oksygen kan diffundere til katodeoverflaten gjennom elektrolytten. Korrosjonspotensialet, E_{corr} , og den tilhørende korrosjonsstrømmen i_{corr} , finnes da ved skjæringspunktet ved den katodiske oksygenforbruk linjen, og den anodiske linjen for sinkoppløsning.

1.1.4 Passiverende metaller

I en korrosjonsprosess vil ofte de oppløste metallionene fra anoden reagere med ioner fra den katodiske reaksjonen, og danne et korrosjonsprodukt. Hvis dette er tungtløselig, vil det legge seg på overflaten av metallet. Hos enkelte metaller blir det dannet en tynn og sammenhengende film av dette korrosjonsproduktet. Denne filmen vil ha en passiverende effekt ved å beskytte metallet og senke korrosjonsstrømmen. Hvis en slik film derimot skulle sprekke vil det bli dannet små anodiske områder, og det vil være høy risiko for videre hurtig korrosjon. Figur 1.5 viser en typisk polarisasjonskurve for et passiverende metall. Ved et gitt potensial, E_{pass} , dannes passivfilmen, og korrosjonsraten blir kraftig redusert. Filmen beskytter metallet helt opptil et kritisk potensial, E_p , der deler av filmen blir ødelagt. Dette resulterer i groptæring med høy korrosjonsrate.

Krom, nikkel, titan og aluminium er metaller som danner en sammenhengende, jevn og selvreparerende (forutsatt oksygen tilstedet) passivfilm, og har dermed god korrosjonsmotstand. Denne egenskapen blir overført til rustfritt stål ved å tilsette minimum 11 % krom.

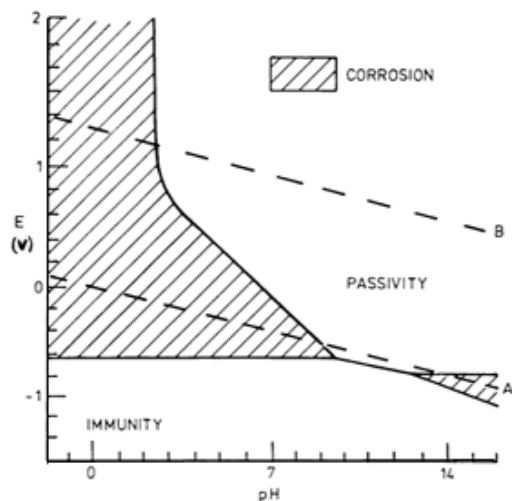
Ved korrosjon av jern vil det bli dannet et korrosjonsprodukt av jernoksid, karakterisert av en brun-gul farge. Dette vil virke noe dempende på korrosjonen i starten, men er ingen god passivfilm. Det er sprøtt og ujevnt, og vil raskt sprekke opp og etterlate anodiske områder som korroderer videre. Ubeskyttet lavlegert stål har derfor dårlig korrosjonsmotstand.



Figur 1.5 Polarisasjonskurve for passiverende et metall. Passivasjon skjer med potensial mellom E_{pass} og E_p . Groptæring skjer for potensial høyere enn E_p .

1.1.5 Pourbaix diagram

Pourbaix diagrammer er et nyttig verktøy for å studere metallers oppførsel i ulike miljøer. Diagrammene forteller på en oversiktlig måte om metallet er immunt, passivt eller aktivt (korroderer), avhengig av potensialforskjell, pH og temperatur.



Figur 1.6 Forenklet Pourbaix diagram for jern i vann.

Metallet er definert som aktivt hvis konsentrasjonen i elektrolytten er $\geq 10^{-6}$ Mol. Hvis konsentrasjonen er mindre enn dette er metallet immunt. Den tredje fasen, passivitet, fremkommer ved at de oppløste metallionene reagerer med oksygen i elektrolytten og danner en passivfilm. Denne filmen hindrer metallet i å komme i kontakt med elektrolytten, og demper korrosjonsraten betydelig.

1.1.6 Korrosjonshastighet

Hvor hurtig et metall korroderer er avhengig av mange forskjellige faktorer. Nedenfor er noen av de viktigste nevnt.

- Tilgangen på oksidasjonsmiddel (ofte oksygen/hydrogen) for katodereaksjonen. Ved en bestemt korrosjonshastighet friløser anoden et gitt antall elektroner. Ved mangel på oksidasjonsmiddel vil ikke katoden klare å konsumere dette gitte antallet. Dermed vil anodereaksjonen senke farten, og metallet vil korrodere senere. Korrosjonshastigheten er derfor avhengig av at like mange elektroner blir konsumert ved katoden, som blir frigitt ved anoden.
- Potensialforskjellen mellom anode og katode. Høyere potensialforskjell mellom to metaller gjør at elektronene strømmer raskere fra anode til katode. Dette gir en høyere korrosjonsstrømtetthet, og dermed høyere korrosjonsrate.
- Arealforskjell mellom anode og katode. En galvanisk celle med stor overflateareal på katoden vil ha en stor kontaktflate med elektrolytten. Dette gir stor tilgang på oksidasjonsstoffer, og grunnlag for høyt forbruk av elektroner. Hvis anoden samtidig har lite overflateareal, må det frigis flere elektroner og metallioner pr. flateenhet, som fører til høyere oppløsningsrate av metallet.
- Elektrolyttens egenskaper. En elektrolytt med høyt innhold av ioner vil øke korrosjonsraten. Grunnen til dette er at ionene fremmer ledningsevnen til elektrolytten, og skaper en lukket krets. Lav pH i elektrolytten betyr høy konsentrasjon av hydrogen ioner, som øker korrosjonsraten.
- Temperatur. Når temperaturen øker, vil vanligvis også raten på kjemiske reaksjoner øke. En tommelfingerregel er at for hver 10 grader Celsius vil reaksjonsraten dobles, som videre øker korrosjonsraten. Derimot vil løsløsheten av oksygen i elektrolytten synke i takt med økende temperatur. Dette vil hemme den katodiske reaksjonsraten, og dempe korrosjonsraten.

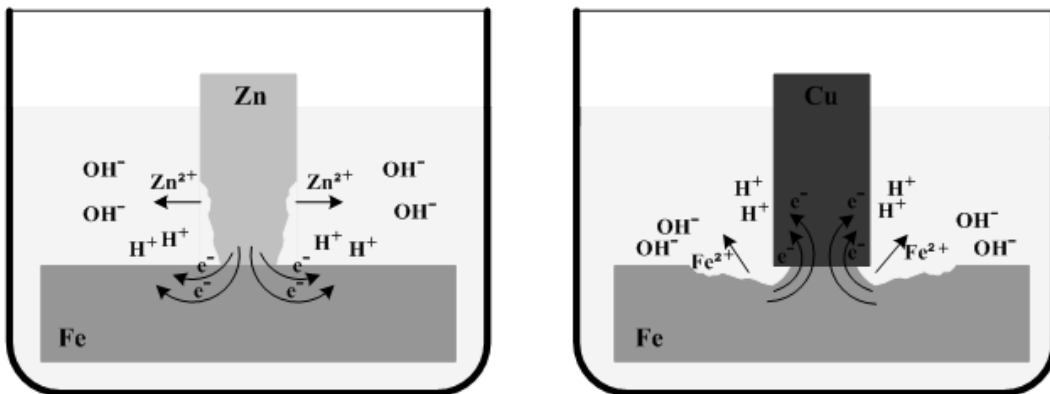
1.2 Korrosjonstyper

1.2.1 Galvanisk korrosjon

Forskjellige metaller har ulike egenskaper i forhold til hvor lett metallatomene gir fra seg elektroner. Metaller som lett oksiderer kalles uedle, mens de som ikke gjør dette like lett kalles edelmetaller. Galvanisk korrosjon forekommer når metaller med ulik grad av edelhet kommer i kontakt med hverandre i et korrosivt vannholdig miljø. Korrosjon oppstår da for å utligne spenningsforskjellen mellom anode og katode.

Under galvanisk korrosjon dannes en celle som består av fire elementer: anode, katode, elektrolytt og galvanisk kontakt mellom elektrodene. Metallet som er det minst edle i cellen vil oksidere, og fungere som anode. Reduksjonsreaksjonen(e) vil skje ved det andre metallet, som vil fungere som katode. Dermed oppstår det en elektrisk strøm av elektroner fra anoden til katoden, gjennom den galvaniske kontakten.

På anoden vil metallet korrodere ved at metallioner forlater metallet og løser seg opp i elektrolytten. Samtidig vil det forekomme reduksjon av oksygen og/eller hydrogen ved katoden.

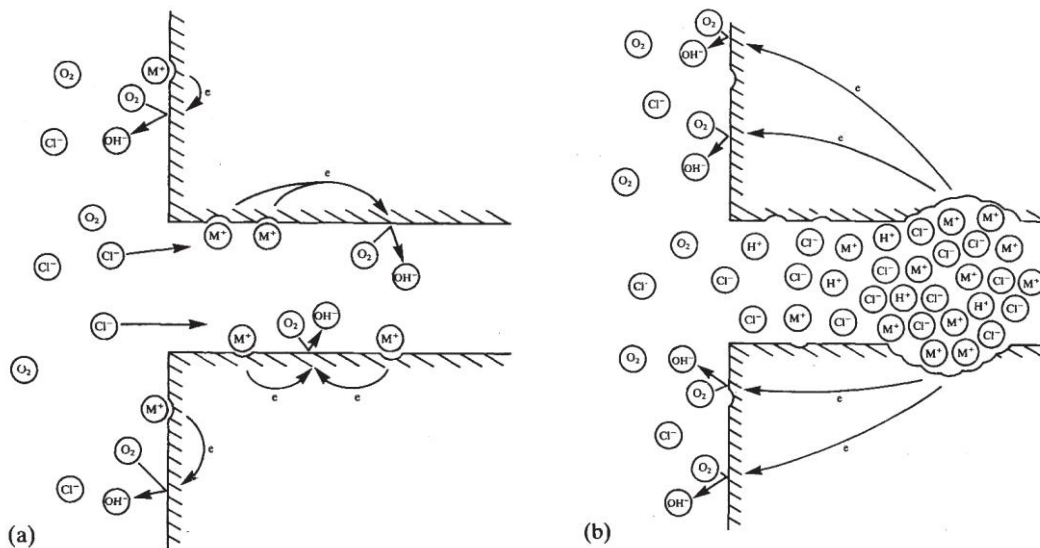


Figur 1.7 Galvanisk korrosjon av sink i kontakt med jern (venstre), og jern i kontakt med kobber (høyre) neddykket i en elektrolytt.

1.2.2 Spaltkorrosjon

Spaltkorrosjon forekommer når deler av en metalloverflate er i et skjult, trangt område der elektrolytten er stillestående, og resten av overflaten er eksponert for en stor mengde elektrolytt. Geometrien til strukturen er dermed avgjørende for at spaltkorrosjon kan forekomme. Bolter med påskrudd mutter i undervannskonstruksjoner er et utsatt objekt, fordi sprekken mellom bolten og mutteren vanligvis er stor nok til at elektrolytt kan trenge inn.

I starten er elektrolytten lik alle plasser, og jevn korrosjon forekommer over hele metallflaten. Etter hvert som det oppløste oksygenet i elektrolytten blir oppbrukt til katodiske reaksjoner, diffunderer nytt oksygen fra andre plasser i elektrolytten til metalloverflaten. Fordi spalten er trang, har oksygenet problemer med å diffundere raskt nok inn. Dette fører til at en eventuell passivfilm blir svekket og at den katodiske reaksjonen, samt dannelsen av OH^- ioner, blir nedbremset. Spalten får da et overskudd av kationer, og anioner fra utsiden vil diffundere inn for å minimere potensialforskjellen. Cl^- ioner er mer mobile enn OH^- ioner, og vil diffundere raskere inn i spalten, forutsatt at klorider er tilstedet. Videre vil det foregå kjemiske reaksjoner mellom ionene i spalten som resulterer i flere H^+ ioner, og surere miljø blir dannet. Elektrolytten i spalten kan nå svært lave pH verdier. Dette akselererer korrosjonsraten, og bryter ned en eventuell passivfilm.



Figur 1.8 (a) I starten forekommer generell korrosjon med lokale anoder og katoder både inne og på utsiden av spalten. (b) Etter hvert blir oksygenet i spalten oppbrukt og innsiden fungerer som anode. Metallionene tiltrekker klorider fra utsiden, pH'en i spalten synker og korrosjonsraten øker.

1.2.3 Groptæring

Groptæring er en lokal korrosjonsform som har mange likheter med spaltkorrosjon, men startfasen er forskjelling. Spaltkorrosjon oppstår som følge av geometri, mens groptæring oppstår som følge av metallurgiske årsaker. Dette kan for eksempel være brudd på passivfilm som følge av fysisk mekanisk skade på overflaten, eller ujevnheter i den metalliske gitterstrukturen. Fenomenet forekommer når denne ”feilen” på metalloverflaten blir anodisk, mens resten av overflaten fungerer som katode. Dette resulterer i groptæring som blir mer intens, desto mindre det anodiske arealet er. Etter hvert fungerer gropen som en spalt, og korrosjonen foregår på samme måte som spaltkorrosjon.

1.3 Hydrogen korrosjon

1.3.1 Hydrogensprøhet

Det er mye usikkerhet rundt hydrogensprøhet, og det finnes ulike teorier om virkemåten til fenomenet. Den mest utbredte er teorien om intern trykkoppbyggelse som følge av hydrogendiffusjon.

Teorien forklarer hydrogensprøhet ved at H^+ ioner ved metalloverflaten diffunderer inn i metallet. Her søker det hurtig inn mot dislokasjoner, slagpartikler, indre sprekker, hulrom og andre urenheter. Dette skjer lett fordi hydrogenatomet er veldig lite, og kan lett passere mellom metallatomer i krystallstrukturen. Videre reagerer H^+ ionene med hverandre og danner hydrogengass. Hydrogengassmolekylene er for store til å diffundere ut av stålet, og blir fanget i metallgitteret. Dermed blir metallatomenes dislokasjonsbevegelse hindret, duktiliteten redusert og metallet sprøere.

Ved katodisk beskyttelse er dannelsen av hydrogen og faren for hydrogensprøhet en stor utfordring. Likningene under viser hvordan hydrogen kan bli dannet ved katoden avhengig om miljøet er surt eller basisk.



Hydrogensprøhet oppstår spesielt i sure løsninger med høy konsentrasjon av H^+ ioner. Hele løsningen trenger allikevel ikke være sur. I en nøytral løsning kan et lokalt området med stillestående veske bli oksygenfattig som følge av spaltkorrosjon. Dette gir en lokal økning av H^+ ioner, som fører til et lokalt surt miljø.

Hydrogensprøhet er ikke en permanent tilstand. Hvis miljøet blir endret slik at hydrogen ikke lenger er tilstedet i like store mengder, diffunderer hydrogenet ut av metallet igjen og duktiliteten blir gjenopprettet. Dette forutsetter at hydrogenet ikke har dannet hydrogengass.

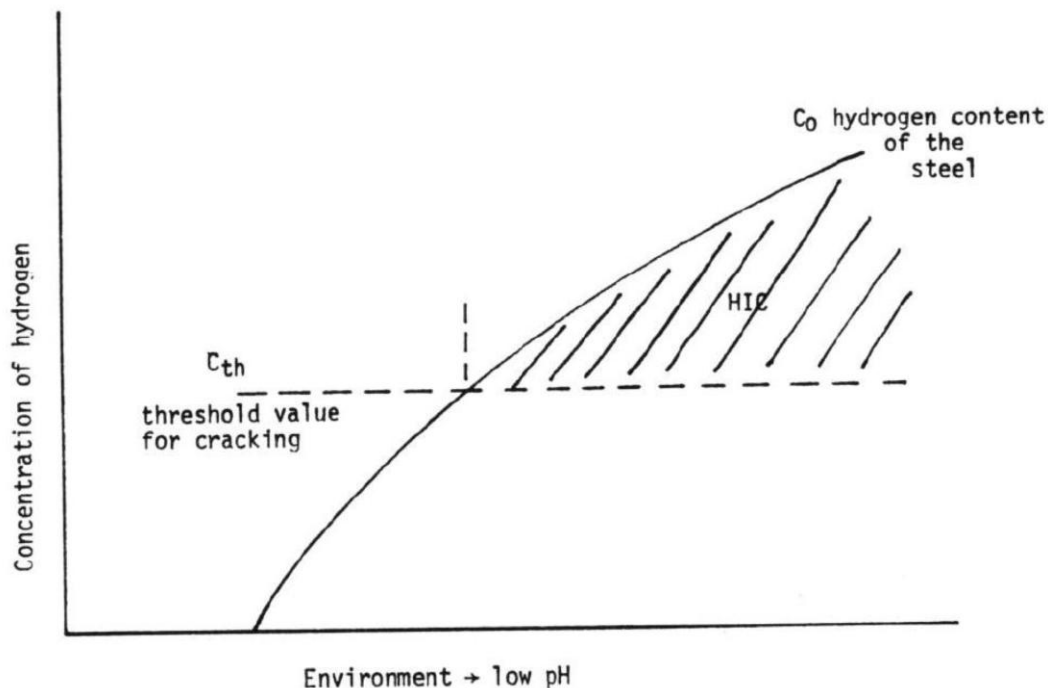
1.3.2 Sur korrosjon

Sur korrosjon forekommer når H_2S er tilstedet, og øker faren for hydrogeninntrenging i stål. Dette er et svært aktuelt problem i offshoreindustrien. Olje og gass fra reservoaret inneholder hydrogensulfid som lett blir løst opp i sjøvannet, og det blir dannet S^{2-} og H^+ ioner. S^{2-} ionene hindrer H^+ ionene i å rekombinere seg til hydrogen-gass. Dette gir lavere pH i sjøvannet, samt høyere konsentrasjon av H^+ ioner som kan diffundere inn i rør og andre stålstrukturer.

1.3.3 Hydrogen induced cracking (HIC)

Etter hvert som hydrogenatomer diffunderer inn i metallet og rekombinerer seg til hydrogenmolekyler, vil det indre trykket øke. Ved et gitt innhold av hydrogen, vil metallet ikke lenger klare å stå imot dette trykket. Metallet blir da "sprengt opp" og det blir dannet sprekker. Dette fenomenet kalles "hydrogen induced cracking". Eksterne krefter er ikke en forutsetning for HIC.

For å avgjøre om en bestemt legering i et bestemt miljø vil bli utsatt for HIC er det tre viktige faktorer som må undersøkes; konsentrasjon av hydrogen, miljøets pH og metallens kritiske verdi for hydrogeninnhold. Figur 1.9 viser hvordan innholdet av hydrogen i metall (C_0) øker i takt med synkende pH, og dermed økende konsentrasjon av H^+ ioner. Det markerte punktet C_{th} på grafen er den kritiske verdien for hydrogeninnhold i metallet. Er C_0 over dette punktet vil HIC forekomme. C_0 varierer med miljøet og overflateegenskapene til metallet. C_{th} varierer med metallens egenskaper og dets overflategeometri.



Figur 1.9 Grafen viser hvordan C_0 (hydrogeninnhold) varierer med pH og hydrogenkonsentrasjon. C_{th} er minimum hydrogeninnhold nødvendig for sprekkdannelse.

1.3.4 Utsatte materialtyper

Lavlegerte ståltypen er mer utsatt for hydrogensprøhet enn høylegerte ståltypen, og det er størst fare ved området rundt romtemperatur. I tillegg er stål med høy mekanisk styrke mer utsatt enn stål med lavere styrke. Grunnen til dette er metallgitteret som er tettere og har høyere opprinnelige indre spenninger. Diffusjon av hydrogen vil da lettere føre til kritiske spenninger, enn for stål med lavere mekanisk styrke med mer "plass" i gitterstrukturen.

Karbonstål har ferrittisk struktur, og er svært utsatt for hydrogensprøhet. Grunnen til dette er at ferrittisk gitterstruktur er tett og har mindre avstander mellom atomene enn austenittisk struktur. Derfor er ferrittisk og martensittisk rustfritt stål like utsatt som karbonstål, mens austenittisk og duplex rustfritt stål har større motstand mot fenomenet.

Duplex stål består av både austenittisk og ferrittisk struktur. Det er derfor usikkerhet om hydrogenet kan diffundere inn i den ferrittiske delen av stålet når det ikke er mer plass igjen i den austenittiske. Hvis dette er tilfellet finnes det mange "tikkende bomber" i olje og gass industrien, hvor dupleks og superdupleks er mye brukt.

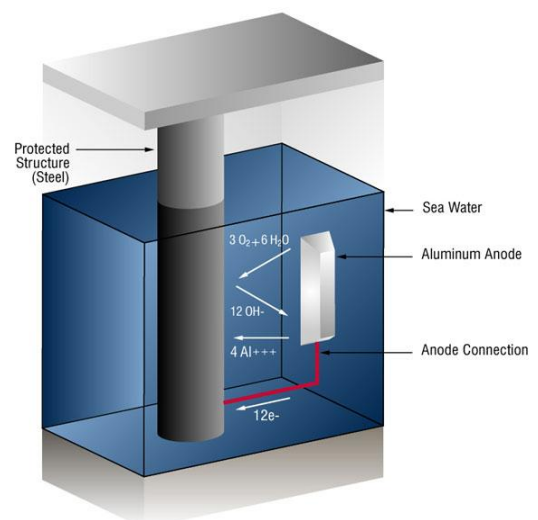
1.4 Katodisk beskyttelse

Katodisk beskyttelse er en viktig og svært vanlig metode for korrosjonskontroll som utnytter den galvaniske effekten til å beskytte metallstrukturer. Metoden går ut på å danne en galvanisk celle der overflaten på metallet som skal beskyttes fungerer som katode, og dermed ikke korroderer. Dette kan gjøres enten ved å koble metallet i galvanisk kontakt med en offeranode av et uedlere metall, eller på å påføre systemet likespenning.

1.4.1 Offeranode

Bruk av offeranode er en svært vanlig og billig form for katodisk beskyttelse. Offeranoden er et metall som er mindre edelt enn metallet som skal beskyttes. Den monteres slik at det er galvanisk kontakt mellom den og metallstrukturen. Forutsatt at en elektrolytt er til stedet, vil det dannes en galvanisk celle der offeranoden blir anode, og metallstrukturen katode. På denne måten vil det kun foregå reduksjon ved metallstrukturen, som dermed beskyttes mot korrosjon.

Det er ofte lavlegert stål (uedelt metall) som benyttes til materiale i konstruksjoner og rørledninger. Dermed finnes det ikke så mange metaller som er egnet til offeranode, men sink, magnesium og aluminium er mye brukt. Etter en tid vil offeranoden korrodere bort og må byttes ut. Regelmessig inspeksjon er derfor nødvendig for å sikre at den galvaniske cellen er komplett, og metallstrukturen ikke korroderer.



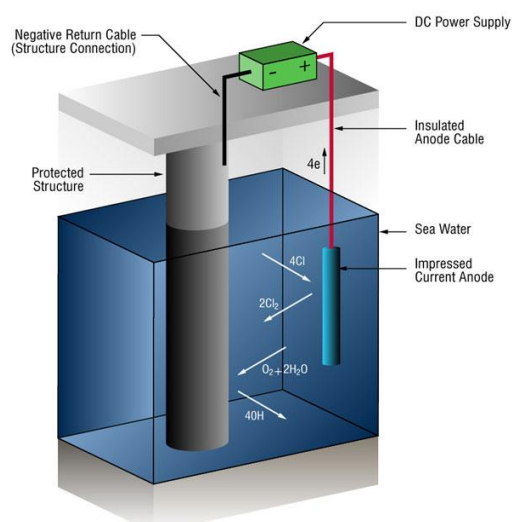
Figur 1.10 Katodisk beskyttelse ved bruk av offeranode.

1.4.2 Impressed current cathode protection (ICCP)

Katodisk beskyttelse ved påtrykt spenning (ICCP) har samme beskyttelsesprinsippet som ved bruk av offeranode. Det blir dannet en galvanisk celle bestående av anode, katode, elektrolytt og galvanisk kontakt mellom elektrodene. I tillegg blir det koblet til en ekstern likestrømskilde til anoden og katoden. Deretter blir metallflaten som skal beskyttes påtvunget tilstrekkelig stor elektronstrøm til å dekke den katodiske prosessens elektronbehov, og fungerer dermed som katode.

Metoden blir i stor grad brukt på skipsskrog, boreplattformer og nedgravede rørledninger. En stor fordel med ICCP er at anoden ikke blir konsumert i prosessen. Dermed blir det mindre kostbart å beskytte store konstruksjoner, fordi utskifting av anodene ikke er nødvendig. En annen fordel er at potensialet mellom anode og katode kan kontrolleres og justeres. Dette gjør at systemet kan reagere raskt på forandringer i miljøet, og tilpasse beskyttelsespotensialet deretter.

Faren for overbeskyttelse er derimot mye større ved ICCP en ved bruk av offeranode fordi systemet kan levere langt høyere potensialer og strømtettheter. Overbeskyttelse fører til høyere hydrogenutvikling ved katoden, som igjen kan føre til hydrogensprøhet.



Figur 1.11 Katodisk beskyttelse ved bruk av påtrykt spenning.

1.5 Rustfritt stål

Rustfritt stål er høylegert stål som tilsettes store mengder legeringselementer som oppløses i metallgitterstrukturen. Stålet har stor motstand mot korrosjon i visse miljøer. Det blir beskyttet av en passivfilm av kromoksid som dannes når legeringselementene i stålet reagerer med oksygen fra omgivelsene. Passivfilmen har egenskaper som hindrer overføring av metallioner fra metallgitteret til elektrolytten, og motvirker dermed videre korrosjon. Ved skade på passivfilmen er den selvreparerende, forutsatt at oksygen er tilstedet.

Det finnes mange forskjellige typer rustfritt stål. Innholdet av legeringselementene kan være ulike, men felles for alle er at krominnholdet er minimum 11 %.

1.5.1 Austenittisk rustfritt stål

Austenittisk rustfritt stål utgjør hele 70 % av verdens totale produksjonen av rustfritt stål, og er dermed den viktigste typen. Stålet har en austenittisk (kubisk flatsentrert) struktur og er ikke magnetisk. Rustfritt stål med denne strukturen dannes ved å bruke relativt store mengder austenitt-stabiliserende legeringselementer. Det er vanlig å tilsette 12-30 % krom og opp til 35 % nikkel. Nikkel har en kubisk flatsentrert struktur, og vil derfor stabilisere austenitt strukturen. Karboninnholdet er svært lavt, vanligvis under 0,05 %. Sammenlignet med vanlig karbonstål har denne typen rustfritt stål høy duktilitet og strekkfasthet, og lav flytgrense.

Austenittisk rustfritt stål har generelt god korrosjonsmotstand, og er ikke utsatt for hydrogensprøhet. Kaldbearbeiding er den eneste måten å herde stålet. Hardheten vil da øke, mens duktiliteten vil samtidig synke. Det lave karboninnholdet gjør at stålet er lettere å sveise enn andre typer rustfritt stål, og brukes derfor mye som konstruksjonsstål.

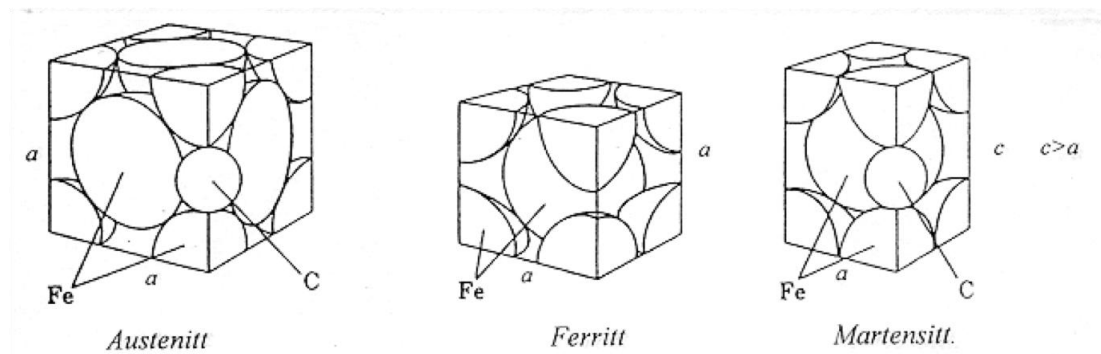
1.5.2 Ferrittisk rustfritt stål

Denne typen rustfritt stål har en ferrittisk (kubisk romsentrert) struktur, er magnetisk, og kan ikke herdes. Ferrittisk rustfritt stål inneholder 12-30 % krom, har vanligvis svært lavt karboninnhold, og lavt eller ikke noe nikkel. Som følge av lavere innhold av krom og nikkel har denne typen rustfritt stål lavere korrosjonsmotstand enn austenittisk rustfritt stål. Denne typen har derimot høyere flytgrense og lavere duktilitet enn den forrige gruppen. Formbarheten er ikke like god som de austenittiske typene, og egner seg derfor ikke like bra til sveising og konstruksjonsstål.

1.5.3 Martensittisk rustfritt stål

Martensittisk rustfritt stål har et krominnhold på 11,5-13,5 % og karboninnhold på 0,1-1,0 %. Stålet er magnetisk og herdbart. Bråkjøling fra austenittisk fase gjør at karbonet ikke får tid til å diffunderer ut av legeringen. Dette skaper defekter og ujevnheter i stålstrukturen, som hindrer bevegelse av dislokasjoner og gir høy hardhet og sprøhet. Formbarheten og muligheten for sveising synker i takt med økende styrke og karboninnhold. Denne typen rustfritt stål blir brukt når det ikke er nødvendig med

høy korrosjonsmotstand, eksempelvis vann- og dampventiler, dampturbin-komponenter og pumper.



Figur 1.12 Figuren viser gitterstrukturene til austenittisk, ferrittisk og martensittisk stål. Austenitt har kubisk flatsentert struktur, mens ferritt og martensitt har kubisk romsentrert. Grunnen til at martensitt strukturen ikke har like lange sider er at karbonatomer inntar bestemte plasser i ferrittstrukturen og drar den ut i c-retning.

1.5.4 Dupleks og superdupleks rustfritt stål

Duplex rustfritt stål har tilnærmet likevekt av to forskjellige faser, vanligvis ferritt og austenitt. På denne måten kombineres de beste egenskapene fra hver fase, korrosjonsmotstanden og sveisbarheten fra austenittfasen, styrken og hardheten fra ferrittfasen. Stålet har høy motstand mot klorider, og egner seg derfor godt til bruk i offshorekonstruksjoner. Duplex rustfritt stål er magnetisk, men kan ikke herdes.

Superduplex rustfritt stål har mer krom, molybden og nitrogen innhold enn standard duplex, og derfor større motstand mot groptæring og spaltkorrosjon i aggressive miljøer. Denne ståltypen er dermed godt egnet til bruk i kloridrike miljøer.

1.5.5 Korrosjon av rustfritt stål

Rustfritt stål har generelt høy korrosjonsmotstand i de fleste miljøer relativt til karbonstål. Generell korrosjon forekommer kun hvis $\text{pH} < 1.0$, noe som er meget sjeldent. Allikevel finnes det spesielle miljøer og korrosjonstyper der rustfritt stål er sårbare. Spaltkorrosjon i klorid rike miljøer er en korrosjonsform som er svært kritisk. Mangel på oksygen i spalten kan bryte ned den passive filmen og forårsake en videre høy korrosjonsrate. Geometrien er da avgjørende for hvor alvorlig korrosjonen kan bli. Smalere og dypere spalte gir grunnlag for høyere korrosjonsrate.

Rustfritt stål kan også bli utsatt for groptæring, forutsatt at aggressivt miljø og riktig geometri er tilstedet. Det er påvist at motstanden mot slike korrosjonstyper er økende sammen med innholdet av krom, molybden og nitrogen. Hvor stor denne motstanden er kan beskrives av PREn (pitting resistance equivalent number). PREn beregnes av formelen:

$$\text{PREn} = \% \text{ Krom} + 3.3 * \% \text{ Molybden} + 16 * \% \text{ Nikkel}$$

For rustfritt stål neddykket i sjøvann er kravet at PREn > 40. Super duplex rustfritt stål har vanligvis PREn > 40, og brukes derfor mye i undervannskonstruksjoner i offshoreindustrien.

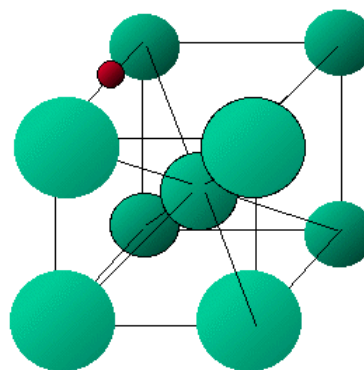
Rustfritt stål skal dermed brukes med forsiktighet i marine miljøer, på grunn av passivfilmens sårbarhet for klorider. Det er viktig å velge en legering med rett korrosjonsmotstand i forhold til miljø og strukturens geometri.

1.6 Karbonstål

Karbonstål er en jern-legering der karbon er hovedlegeringselementet. AISI (American Iron and Steel Institute) definerer karbonstål på følgende måte:

”Stål er ansett som karbonstål når ingen nedre grense er spesifisert for innhold av krom, kobalt, niob, molybden, nikkel, titan, wolfram, vanadium, zirkonium, eller noen andre elementer for å oppnå en ønsket legerende effekt; når den spesifiserte minimumsmengden av kobber ikke overstiger 0.4 %; eller når den spesifiserte maksimumsmengden av følgende stoffer ikke overstiger påfølgende prosentandel: mangan 1.65; silisium 0.6; kobber 0.6.”

Karbonatomene er svært små og legger seg interstitielt mellom jernatomene (figur 1.13). Dette hindrer bevegelse mellom jernatomene og gjør stålet hardere og sterkere, men på bekostning av duktilitet og sveisbarhet.



Figur 1.13 Karbonets interstitielle plassering i jernstrukturen.

1.6.1 Forskjellige typer karbonstål

Karbonstål deles opp i ulike klasser avhengig av karboninnholdet:

- Lav-karbon stål
Dette er den vanligste formen for karbon stål, også kalt konstruksjonsstål. Prisen er relativt lav og egenskapene er tilfredsstillende til et bredt bruksområde. Lav-karbon stål inneholder ca 0.05-0.30 % karbon. Grunnet det lave karboninnholdet, har det relativt høy formbarhet og sveisbarhet.
- Medium-karbon stål
Medium karbon stål har karboninnhold på ca 0.30-0.80 %. Dette gir stålet høy hardhet, og en fin balanse mellom duktilitet og styrke.
- Høy-karbon stål
Denne typen stål inneholder ca 0.8-2.1 % karbon, har høy hardhet og styrke, men lavere duktilitet.

1.6.2 Korrosjon av karbonstål

Karbonstål er et uedelt metall, og korroderer derfor i de fleste miljøer med over 60 % luftfuktighet. Korrosjonsraten er avhengig av ulike faktorer, der de viktigste er tilgang på oksygen, pH og tilstedeværelsen av aggressive ioner. Ved korrosjon av karbonstål reagerer de oppløste jern-ionene med oksygen og danner et korrosjonsprodukt av jernoksid som legger seg på overflaten av stålet. Dette rødbrune belegget er kjent som rust, og vil dempe korrosjonsraten. Belegget fungerer som en dårlig, sprø og ujevn passivfilm. Det vil lett ødelegges av vibrasjoner og termiske ekspansjoner, og etterlater ubeskyttede områder på stålet som raskt vil korrodere videre.

Til tross for sin dårlige korrosjonsmotstand, brukes karbonstål mye i marine og undervannskonstruksjoner på grunn av ellers gode egenskaper i forhold til pris. Dette kan gjøres ved å bruke en coating utenpå stålet slik at det ikke kommer i kontakt med elektrolytten, og/eller beskytte stålet katodisk.

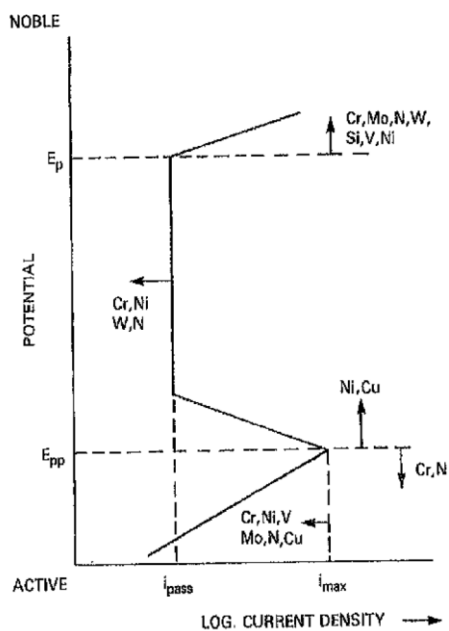
1.7 Legeringselementer i stål

For å gi stål de egenskapene som er ønskelige, tilsettes forskjellige legeringselementer. I rustfritt stål er graden av tilsetningsstoffer høy, og har dermed veldig stor innvirkning på stålets karakter. Karbonstål har liten grad av tilsetningsstoffer, men innvirkningen kan allikevel være svært betydelig. Videre følger en oversikt over de viktigste tilsetningsstoffene og deres funksjoner.

- **Krom (Cr)**
Krom tilsettes hovedsakelig for å bedre korrosjonsmotstanden, ved at et tynt passivlag dannes og beskytter stålet. Motstanden øker sammen med krominnholdet, men de største forandringene i stålets egenskaper skjer ved ca 11 % til 17 % krominnhold. Krom øker også den mekaniske styrken og hardheten til stålet.
- **Nikkel (Ni)**
Tilsetning av nikkel gir stålet en austenittisk struktur, samt høy duktilitet og seighet selv ved lave temperaturer. Mengden som tilsettes avgjøres etter hvilken ferritt-austenitt balanse som er ønskelig. I rustfritt stål gir nikkel korrosjonsmotstand der passivfilmen er fraværende, eller blir lokalt skadet. Dermed blir risikoen for spaltkorrosjon og groptæring senket.
- **Molybden (Mo)**
Tilsetning av molybden gjør at det lettere dannes passivfilm, og styrker filmen som tidligere er dannet. Dette gir økt motstand mot groptæring og spaltkorrosjon i klorid rike miljøer. Molybden øker også styrken og hardheten til stålet.
- **Karbon (C)**
Karbon plasserer seg interstitielt i metallgitteret og øker motstanden mot dislokasjoner. Dette øker den mekaniske styrken, flytgrensen og hardheten. Formbarhet og sveisbarheten vil derimot bli dårligere.
- **Nitrogen (N)**
Ved å tilsette nitrogen i austenittisk og duplex rustfritt stål, øker stålets motstand mot groptæring og spaltkorrosjon. Det er usikkerhet rundt hvordan dette skjer, men det antas at nitrogenet reagerer med elektrolytten i spalten/gropen, og øker pH'en. Nitrogen øker også den mekaniske styrken til stål med lavt karboninnhold.
- **Silisium (Si)**
Silisium gir økt korrosjonsmotstand ved å øke oksidasjonsmotstanden til stål i sovevelsyre. Det er også ferritt-stabiliserende, og øker hardheten til stålet.
- **Titan (Ti)**
Titan er mye brukt som et stabiliseringselement i ferrittisk og austenittisk rustfritt stål. Det påvirker også mikrostrukturen ved å danne karbider og nitrider som forbedrer stålets mekaniske egenskaper.

- Kopper (Cu)
Ved lavt innhold øker kobber korrosjonsmotstanden til stål i svovelsyre. Det er derimot ikke lett å kontrollere innholdet fordi det er umulig å eliminere kobber fra skrapmetall.
- Mangan (Mn)
I likhet med nikkell har mangan en austenitt-stabiliserende effekt. Mangan har effekten av å øke hardheten og den mekaniske styrken, uten å redusere duktiliteten.
- Fosfor (P)
Fosfor øker styrken og hardheten på bekostning av duktilitet og slagseighet. Innholdet er vanligvis kontrollert til et lavt nivå.
- Svovel (S)
Svovel svekker i likhet med fosfor stålets duktilitet og slagseighet, og innholdet ønskes derfor å minimeres. Et innhold på opptil 0,030 % er vanligvis tillatt.

Figur 1.13 viser hvordan noen av legeringselementene virker inn på polarisasjonskurven. For eksempel ved å tilsette krom vil i_{pass} , i_{max} og E_{pp} synke, mens E_p vil øke.



Figur 1.14 Legeringselementers innvirkning på polarisasjonskurven.

1.8 ASTM standard

ASTM (American Society for Testing and Materials) er en internasjonal standardorganisasjon som utvikler og gir ut frivillige standarder for materialer, produkter, systemer og tjenester.

- ASTM A 320
Denne standarden dekker boltmaterialer av stållegeringer for trykktanker, ventiler, flenser og fittings for lav temperatur service. Både ferrittisk (L7) og austenittisk (B8) stål er dekket. Standarden beskriver varmebehandling, fysiske egenskaper og innhold av legeringselementer for hver klasse og grad.
- ASTM A 370
Denne standarden beskriver prosedyrer og metoder for testing av smidd og støpt stål, rustfritt stål og andre lignende legeringer. Formålet med testene er å bestemme forskjellige mekaniske egenskaper.
- ASTM A 453
Denne standarden dekker fire grader bolt materialer av austenittisk rustfritt stål. Bolt materialet er beregnet for høy temperatur service, som trykktanker og ventilflenser. Materialet krever spesiell behandling og er ikke beregnet til generelt bruk.

2. Eksperimentelt

Den eksperimentelle delen av oppgaven består av to ulike forsøk. Det første er måling av flytgrense, strekkstyrke, reduksjon i tverrsnittsareal, samt undersøkelse av bruddtype til fire forskjellige typer studbolter som har blitt utsatt for hydrogen ved katodisk beskyttelse. Det andre forsøket er undersøkelse av karbonstål bolter festet i rustfritt stål, spesielt med tanke på galvanisk korrosjon.

2.1 Bakgrunn

Hydrogeninntrengning i stål ved katodisk beskyttelse er et svært aktuelt problem i offshoreindustrien. På bakgrunn av dette skal flytgrense, strekkstyrke og reduksjon av tverrsnittsareal til fire forskjellige typer studbolter bestemmes, etter å ha blitt utsatt for hydrogen ved katodisk beskyttelse over seks uker. Det skal også gjøres undersøkelse av bruddtype for å finne ut duktiliteten har blitt redusert. Boltene som er valgt er vanlige og mye brukt i offshoreindustrien, der to typer er produsert av karbonstål og to typer av rustfritt stål.

Det andre forsøket går ut på å sjekke korrosjon av karbonstål bolter i galvanisk kontakt med rustfritt stål. Forsøket utføres på bakgrunn av at det eksisterer skepsis i markedet rundt dette området. Det har blitt hevdet at det er utrygt å installere karbonstålbolter i rustfritt stål neddykket i vann, selv om systemet er katodisk beskyttet. Det er et kjent faktum at karbonstål ligger lavere enn rustfritt stål i den galvaniske spenningsrekken. Derfor vil karbonstålet korrodere hvis det er i galvanisk kontakt med det rustfrie stålet, og en fungerende elektrolytt er til stedet. Hvis derimot systemet er koblet til en offeranode, og fullstendig omgitt av en elektrolytt, sier teorien at både karbonstålet og det rustfrie stålet vil være beskyttet.

2.2 Materialdata

Tabell 2.1 viser hvilke materiale som ble brukt i forsøk 1 (hydrogensprøhet) og forsøk 2 (galvanisk korrosjon).

<i>Antall</i>	<i>Beskrivelse</i>	<i>Type</i>	<i>Dimensjon (mm)</i>	<i>Material</i>	<i>Struktur</i>
<i>Forsøk 1:</i>					
7 stk.	Studbolt	ASTM A 320 L7	12.7 x 85	Karbonstål	Ferrittisk
3 stk.	Studbolt	ASTM A 320 B8M	12.7 x 100	Rustfritt stål	Austenittisk
1 stk.	Helgjenget stang	ASTM A 453 Gr. 660 A	12.7 x 1000	Rustfritt stål	Austenittisk
<i>Forsøk 2:</i>					
2 stk.	Studbolt	ASTM A 320 L7	12.7 x 85	Karbonstål	Ferrittisk
1 stk.	Bar	Super Duplex	400 x 50 x 30	Rustfritt stål	Ferrittisk/austenittisk
1 stk.	Offeranode	Ubehandlet sink	50 x 3	Sink	-

Tabell 2.1 Informasjon om de upreparerte materialene som ble bruk i forsøkene.

- Bolt og stangdimensjonene angir diameter x lengde.

- Bardimensjonen angir lengde x bredde x høyde.

- Dimensjonen som gjelder offeranoden angir radius x tykkelse.

Tabell 2.2 viser prosentinnhold av forskjellige legeringselementer i materialene som er brukt i forsøkene. Den resterende prosentverdien består av Jern (Fe). Tabellen viser også materialnavn i UNS og AISI kodesystemet.

	ASTM A 320 L7	ASTM A 320 B8M	ASTM A 453 Gr. 660A	Bar (Super Duplex)
UNS	G41400	S31600	S66286	S32760
AISI	4140	316	660	F55
Cr	0.80-1.10	16.0-18.0	13.5-16.0	24.0-26.0
Ni	-	10.0-14.0	24.0-27.0	4.5-6.5
Mo	0.15-0.21	2.0-3.0	1.0-1.5	3.0-4.0
C	0.38-0.48	0.08 (max)	0.08 (max)	0.3 (max)
N	-	0.1	-	2.5-3.5
Mn	0.75	2.0 (max)	2.0 (max)	2.0 (max)
P	0.035 (max)	0.045 (max)	0.04 (max)	0.03 (max)
S	0.040 (max)	0.030 (max)	0.03	0.02 (max)
Si	0.15-0.35	1.0	1.0 (max)	1.0 (max)
Ti	-	-	1.90-2.35	-

Tabell 2.2 Materialtype i UNS og AISI kodesystem, samt innhold av legeringselementer i studbolter, stang og bar.

Tabell 2.3 viser minimum flytgrense, strekkstyrke og reduksjon av tverrsnittsareal (reduction of area) til de fire studbolt typene.

Bolt type:	Minimum Flytgrense	Minimum Bruddgrense	Minimum Reduction of Area
ASTM A 320 L7	725 MPa	860 MPa	50 %
ASTM A 320 L7M	550 MPa	690 MPa	50 %
ASTM A 320 B8M	205 MPa	515 MPa	50 %
ASTM A 453 Gr. 660 A	585 MPa	895 MPa	18 %

Tabell 2.3 Tekniske data for studboltene.

2.3 Prøvepreparering

2.3.1 Varmebehandling

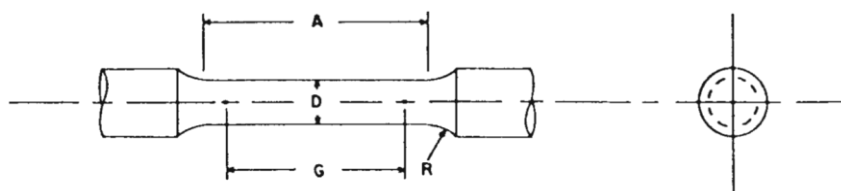
Det ble utført varmebehandling for å lage ASTM A 320 L7M, som er navnet på en av de fire studboltene som skulle undersøkes i forsøk 1. Denne blir ikke lagerført av leverandører, og var derfor vanskelig å anskaffe. Studbolten er en modifisert (varmebehandlet) versjon av ASTM A 320 L7, som derimot er lagerført og lett anskaffelig.

For å lage ASTM A 320 L7M må ASTM A 320 L7 varmes opp til 620 °C med en holdetid på 60 minutt. Ved denne temperaturen blir dislokasjoner og indre spenninger i stålet oppløst. Ved å kjøle ned stålet i romtemperatur, og unngå bråkjøling, opprettholdes denne strukturen etter avkjøling. Dermed får stålet lavere fasthet, og en gitterstruktur som er mindre tettpakket. Det gir større mottakelighet for hydrogen, og sjansene for hydrogensprøhet synker.

Som en del av forsøk 1 ble tre ASTM A 320 L7 studbolter lagt inn i en ovn som var forhåndsvarmet til 620 °C. For å ta hensyn til treghet i oppvarming av boltene, ble de holdt i ovnen i 120 minutter. Deretter ble de tatt ut og avkjølt i romtemperatur. Etter behandlingen fikk studboltene ett farget belegg som kalles glødeskall eller oksidbelegg.

2.3.2 Maskinering

Alle boltene som ble brukt i forsøk 1 ble maskinert i henhold til ASTM A 370 punkt 11. Figur 2.1 viser hvordan boltene ble maskinert.



Figur 2.1 Figuren viser hvordan boltene ble maskinert, og definisjonen på de forskjellige parameterne.

Anbefalte verdier for reduserte lengde (A), gage lengde (G), nominell diameter (D) og radius av kurve (R) er gitt i ASTM A 370 figur 4. Følgende verdier ble brukt for maskinering av studboltene til forsøk 1:

$$A = 45.00 \text{ mm}$$

$$G = 35.00 \text{ mm}$$

$$D = 8.75 \text{ mm}$$

$$R = 8.00 \text{ mm}$$

2.3.3 Diverse

Til forsøk 1 ble det kappet fire lengder à 100 mm av den helgjengede stangen. Dette for å få 4 stk bolter av typen ASTM A 453 Gr. 660 A. For å skape galvanisk kontakt mellom studboltene ble det boret hull og laget gjenger i to aluminiumsstenger. Stengene ble deretter bøyet til på hver side slik at studboltene fikk en passende nedsenkingsdybde i elektrolytten (se figur 2.2-4). Til forsøk 2 var det nødvendig å dele baren av rustfritt stål i to ulike biter, samt borre hull og lage gjenger i dem. I tillegg ble de to karbonstål boltene kappet i to, for å få 4 bolter med en lengde à 42,5 mm.

2.4 Metode

2.4.1 Utstyr

Listene under viser ferdigpreparert og eksperimentelt utstyr, inkludert dimensjoner, som ble brukt i forsøkene.

Hydrogeninntrenging i stål (forsøk 1)

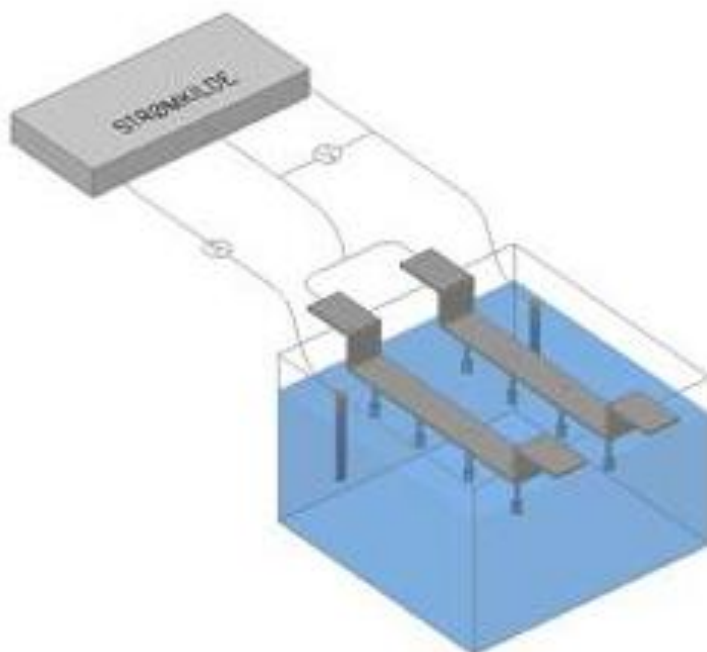
- 3 stk. ASTM A 320 L7 (12.7x85 mm)
- 3 stk. ASTM A 320 L7M (12.7x85 mm)
- 3 stk. ASTM A 320 B8M (12.7x100 mm)
- 3 stk. ASTM A 453 Gr. 660 (12.7x100 mm)
- 1 stk. strømkilde
- 1 stk. beholder (30 liter)
- 1 stk. motelektrode, platina
- 1 stk. referanseelektrode, mettet kalomel elektrode
(240 mV relativt til potensial for standard hydrogenutvikling)
- Voltmeter
- Amperemeter
- Sjøvann (elektrolytt)
- 2 stk. aluminiumsstenger
- Diverse ledninger

Galvanisk korrosjon (forsøk 2)

- 4 stk. ASTM A 320 L7 (12.7x42.5 mm)
- 1 stk. super duplex bar (30x50x100 mm)
- 1 stk. super duplex bar (30x50x300 mm)
- 1 stk. sink offeranode (50x3 mm)
- 2 stk. beholdere (á 10 liter)
- Sjøvann (elektrolytt)
- Epoxy

2.4.2 Oppsett

Hydrogensprøhet (forsøk 1)



Figur 2.2 Oppsett av forsøk 1. Studboltene ble beskyttet katodisk med en spenningsforskjell på 1100 mV relativt til potensialet for mettet kalomelektrode.

I dette forsøket ble 8 studbolter skrudd inn i 2 aluminiumsstenger, de fire karbonstål boltene i en, og de fire rustfrittstål boltene i den andre. Deretter ble de senket ned i en elektrolytt av sjøvann, og koblet til en strømkilde.

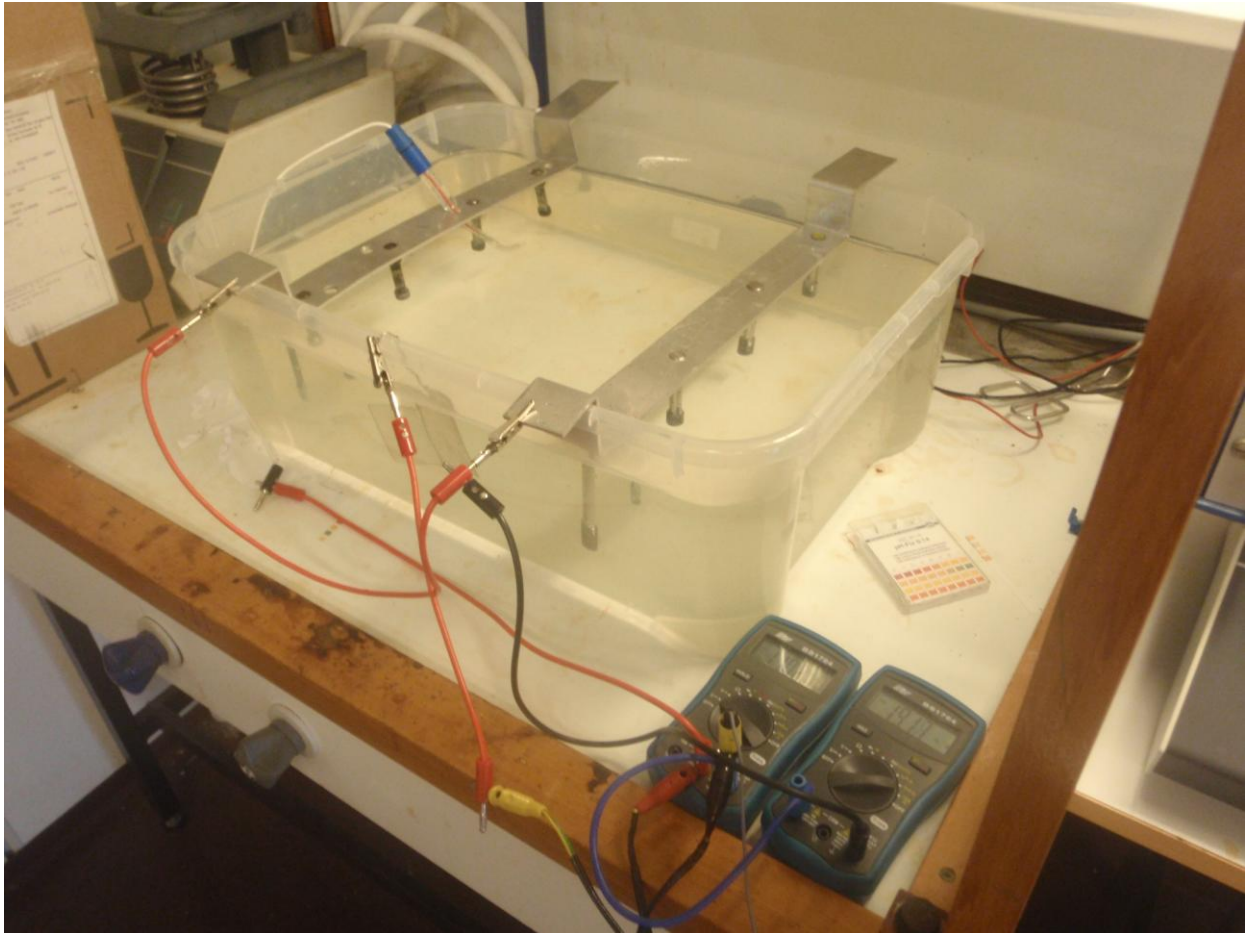
Det ble koblet til en motelektrode av platina for å få en lukket krets. Når systemet polariseres og det forekommer oksidasjon på motelektroden, vil ikke platina tråden korrodere på grunn av dens edelhet. Dermed gir ikke motelektroden ifra seg forurensende metallioner til elektrolytten. Oksidasjonsprosessen vil istedenfor være for eksempel oksidasjon av klorioner til klorgass.

For å kunne måle potensialet til boltene ble det koblet en referanseelektrode til systemet. Det ble brukt en mettet kalomelektrode, med et potensial på ca 240 mV relativt til standard hydrogen utviklingspotensialet.

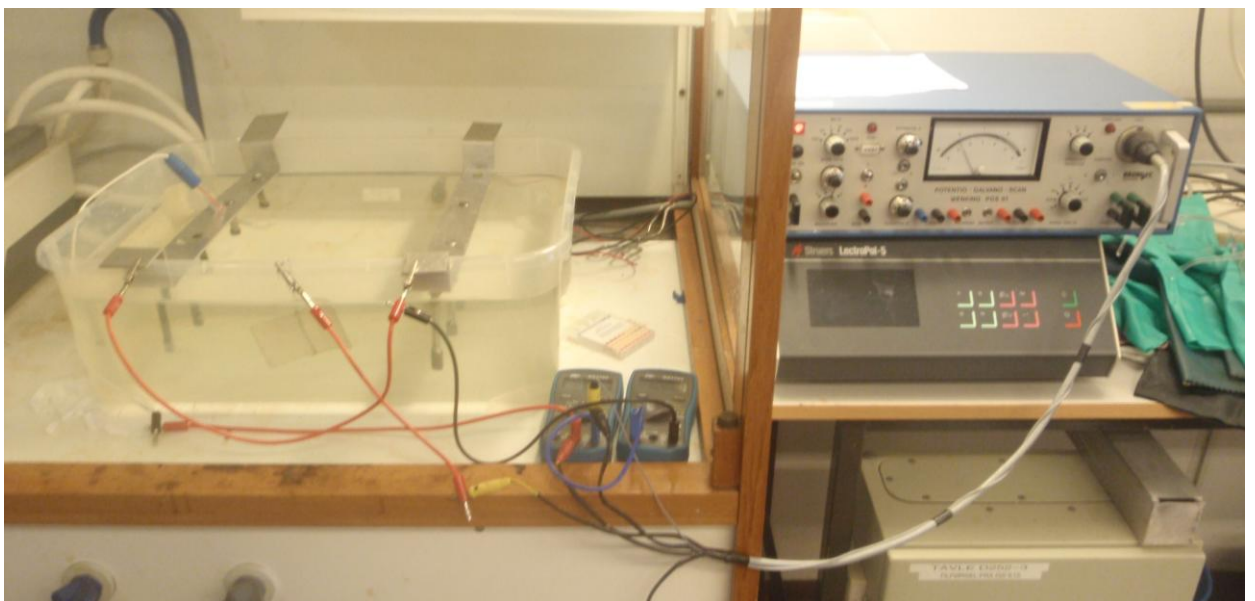
Voltmeter ble parallellkoblet mellom referanseelektroden og boltene for å hele tiden ha oversikt over spenningen i kretsen. Amperemeteret ble seriekoblet mellom boltene og strømkilden for å måle strømmengden.

Elektrolytten som ble brukt var sjøvann hentet fra havet. Vanligvis ligger pH til sjøvann rundt 8.2–8.3. Vannet ble byttet ut ca 1 gang pr. uke for å hindre stor variasjon i pH, og gjøre forsøket mest mulig realistisk.

Videre ble systemet katodisk beskyttet med en overspenning på -1100 mV. Dette ble gjort ved å stille inn strømkilden på -1100 mV, som da ”mater” systemet med nødvendig strøm slik at spenningen til enhver tid holdes på den gitte verdien. Ved vanlig katodisk beskyttelse med offeranode av aluminium/sink/indium ligger overspenningen på ca -1060 mV. Det ble brukt -1100 mV for å gi forsøket litt ”ekstra fart”, men samtidig holde det på et realistisk nivå.

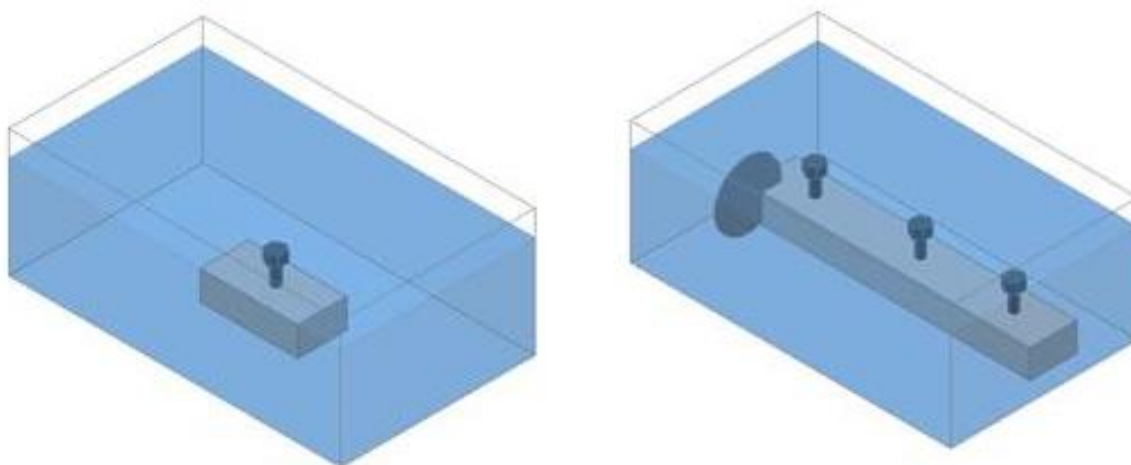


Figur 2.3 Oppsett av galvanisk celle. Aluminiumsstenger ble brukt til å holde boltene i lik høyde. Det ble fylt opp sjøvann slik at aluminiumsstengene ikke var i kontakt med vann, men hele strekkområdet på boltene var neddykket. Motelektroden av platina ble plassert mellom boltene, og SCE referanseelektroden ble holdt på plass av den ene aluminiumsstangen.



Figur 2.4 Oppsett av strømkilde. Arbeidselektroden (boltene), referanseelektroden og motelektroden ble koblet til strømkilden. Voltmeteret ble parallellkoblet mellom referanseelektroden og arbeidselektroden for å ha kontroll på potensialet. Amperemeteret ble seriekoblet mellom boltene og strømkilden.

Galvanisk korrosjon (forsøk 2)



Figur 2.5 Oppsett av forsøk 2. I første del er systemet ubeskyttet (venstre), mens i andre del er systemet katodisk beskyttet av en offeranode (høyre).

Dette forsøket bestod av to separate deler. Den ene bestod av en karbonstål bolt skrudd inn i en 100 mm lang bar av rustfritt stål, neddykket i en beholder med sjøvann. Denne delen av forsøket ble gjort som en referanse til den andre delen.

Del to bestod av 3 karbonstål bolter skrudd inn i en 300 mm lang bar av rustfritt stål, neddykket i sjøvann. Antall bolter og lengde på bar ble tredoblet iforhold til del en for å eliminere risikoen for at uforutsette hendelser skulle spolere eksperimentet. I tillegg ble baren koblet til en offeranode av sink. For å skape god galvanisk kontakt mellom metallene ble det kuttet et ca 20 mm dypt snitt i baren. Sinkanoden ble deretter kilt ned i snittet, og det ble det tettet med epoxy rundt for å hindre at stoffer trenger inn og hemmer kontakten.

Begge to delforsøkene hadde en varighet på 6 uker. Det ble byttet vann ca en gang i uka for å få det mer realistisk. Figur 2.6 og 2.7 på neste side viser bilder av de to barene og oppsettet av forsøket.



Figur 2.6 Bildene viser bar med karbonstål bolt (oppe til venstre), bar med karbonstålbolter som er katodisk beskyttet (oppe til høyre) og detaljer hvordan anoden ble festet (nede). Sinkanoden ble plassert i et utskjært snitt i baren. Deretter ble det hamret hardt på området rundt slik at den kilet seg fast. Det ble smørt epoxy rundt området der anoden ble festet for å opprettholde den galvaniske kontakten mellom de to metallene.



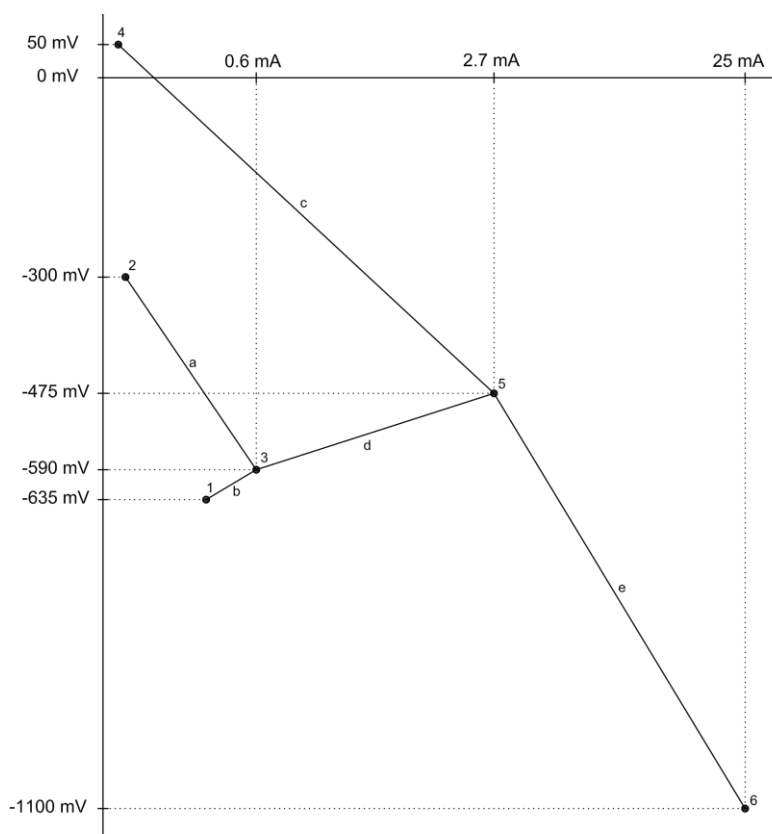
Figur 2.7 De to barene ble nedsenket i hvert sitt kar med ca 10 liter saltvann.

3. Resultat og Analyse

3.1 Evansdiagram ved oppsett

Hydrogensprøhet

Etter at forsøket ble koblet opp ble det målt strømmengde og potensial. Figur 3.1 viser et Evansdiagram for hva som skjer når de forskjellige elementene ble koblet sammen i elektrolytten.



Figur 3.1 Evansdiagram for oppsettet av forsøk 1. Alle verdier for spenning er relativt til SCE. X-aksen er ikke lineær, og stigningene til linjene er dermed ikke korrekte.

Punkt 1 og 2 viser E_0 for boltene i henholdsvis karbonstål og rustfritt stål nedsenket i saltvann. I_0 er vanskelig å måle, men siden det dannes et oksidlag på rustfritt stål, vil karbonstål boltene ha en høyere verdi for i_0 .

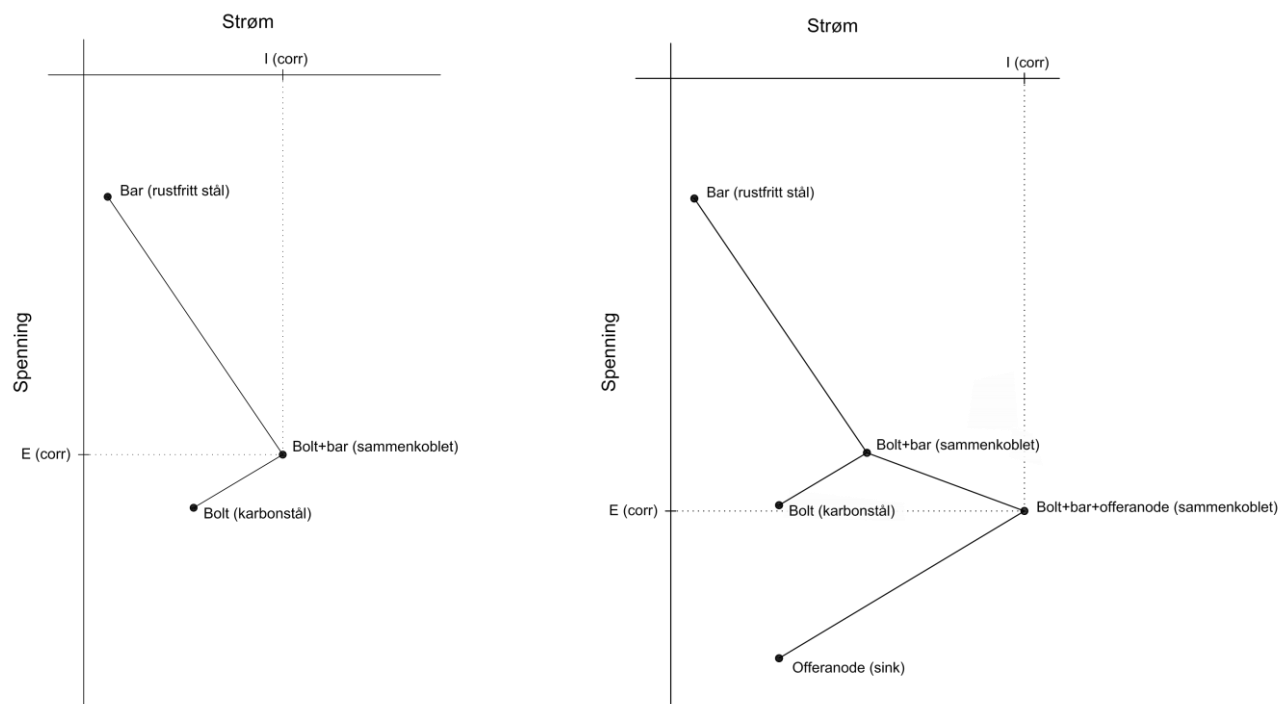
Linje a og b viser hva som skjer da alle boltene ble koblet sammen til et system, representert av punkt 3. Linje a har et betydelig høyere stigningstall (negativt stigningstall) enn linje b. Dette fordi rustfritt stål er passivt, i motsetning til karbonstål. Punkt 3 har derfor et potensial som er mye nærmere punkt 1 enn punkt 2. Punkt 4 representerer motelektroden i platina nedsenket i saltvann. Platina er et edelt metall og har derfor en relativt høy verdi for E_0 .

Punkt 5 viser potensialet og strømmengden da platinaelektroden ble tilkoblet systemet. Som følge av platinas høye E_0 verdi, blir potensialet for systemet ”dratt opp” i positiv retning.

Punkt 6 viser hvordan hele systemet ble presset ned til -1100 mV, og boltene blir beskyttet katodisk. Etter tre uker ble strømmen i kretsen målt igjen, og var da sunket fra 25 mA til 12 mA.

Galvanisk korrosjon

Dette var et visuelt eksperiment og det ble derfor ikke målt potensial eller strømmengde. Det er allikevel mulig å bruke Evansdiagram til å beskrive hva som skjer med de to delforsøkene, på bakgrunn av teorien.



Figur 3.2 Evansdiagram for oppsettet av de to delforsøkene innenfor galvanisk korrosjon. Diagrammet til høyre og venstre representerer henholdsvis baren med og uten offeranode.

Figur 3.2 viser hva som skjer med de to delforsøkene når alt var sammenkoblet og ble neddykket i elektrolytten. Kurven til venstre viser at karbonstål boltene vil korrodere fordi den har lavere potensial (er mindre edel) enn baren i rustfritt stål. Korrosjonspotensialet vil da ligge en plass mellom E_0 til de to komponentene. Kurven til høyre er lik kurven til venstre, men her er det i tillegg koblet til en offeranode av sink. Siden sinkanoden har et lavere potensial enn karbonstål boltene blir korrosjonspotensialet "dratt" nedover, slik at boltene blir katodisk beskyttet. Dermed blir korrosjonspotensialet liggende en plass mellom potensialet til baren og boltene (sammenkoblet), og potensialet til sinkanoden.

3.2 Visuell inspeksjon

Hydrogensprøhet

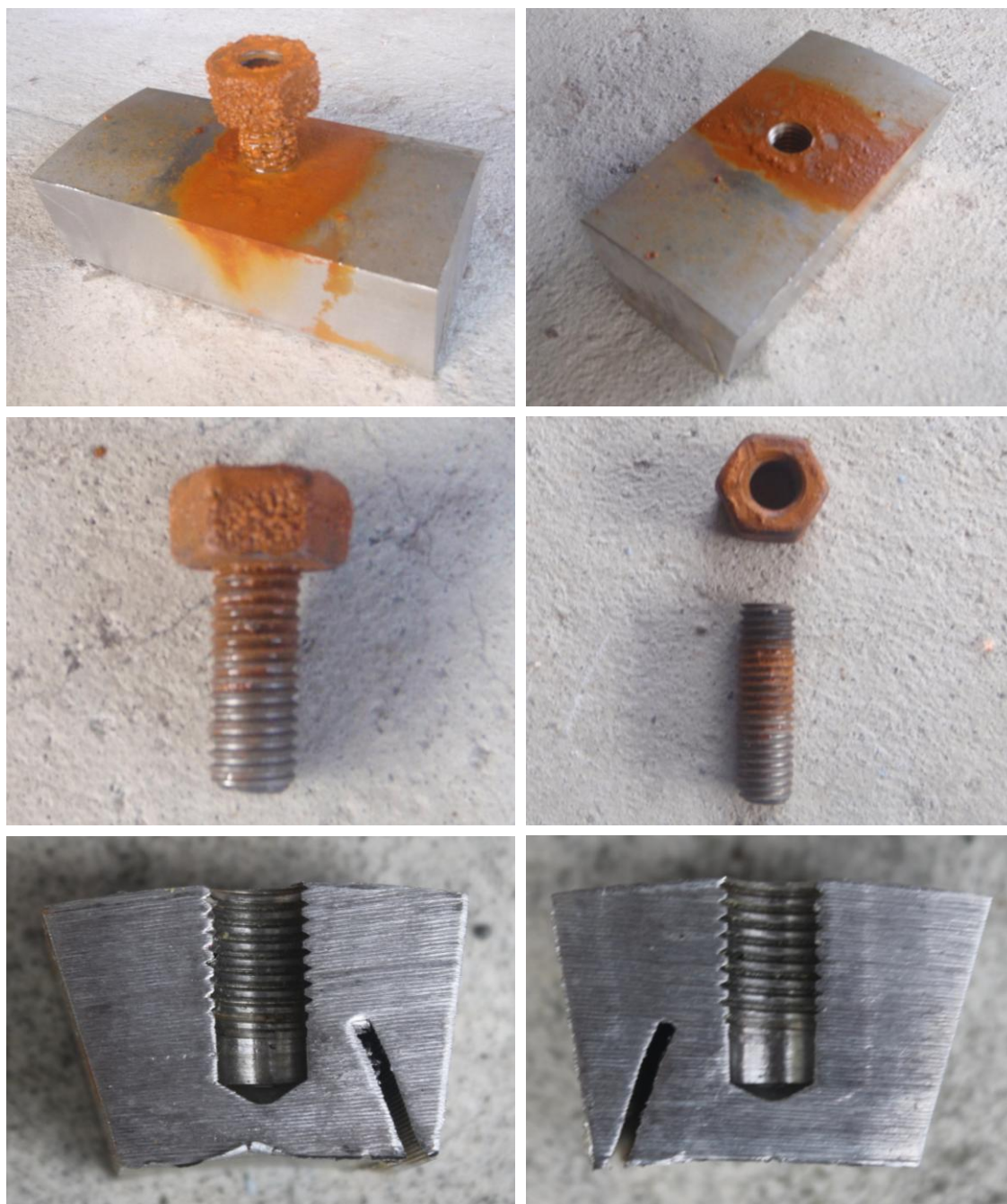
Etter seks uker ble forsøket avsluttet, og de 8 forsøksboltene visuelt inspisert. Boltene hadde fått et hvitt belegg på overflaten. Dette belegget var kalsiumkarbonat (CaCO_3) som var blitt felt ut som følge av den katodiske beskyttelsen. Utenom dette var det ikke noen synlige endringer på boltene. Figur 3.3 viser bilder av boltene etter forsøket ble avsluttet.



Figur 3.3 Bildet viser boltene etter 6 uker under katodisk beskyttelse. Fra venstre ligger 2 stk. ASTM A 453 Gr. 660, 2 stk. ASTM A 320 B8M, 2 stk. ASTM A 320 L7M og helt til høyre ligger 2 stk. ASTM A 320 L7.

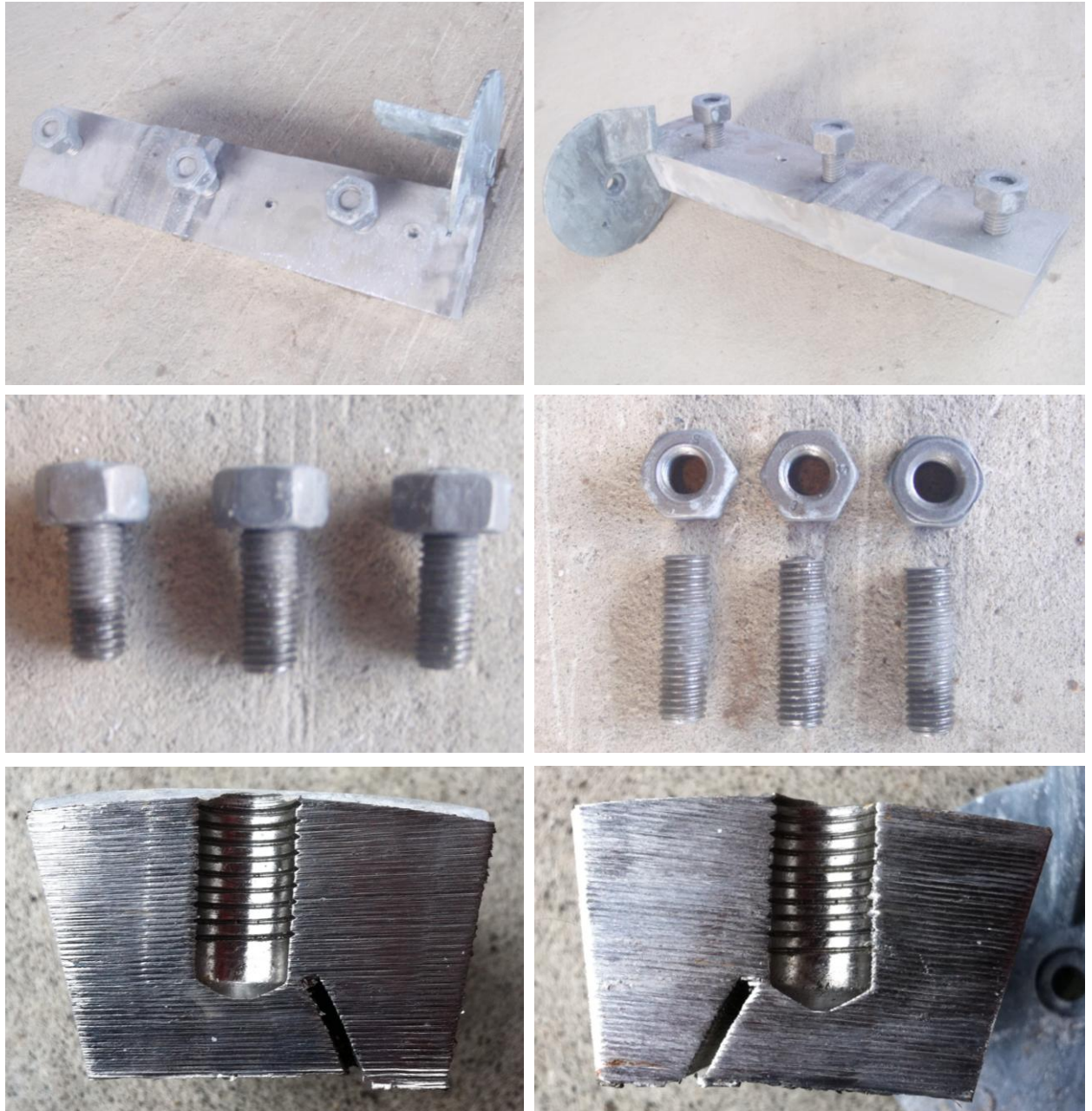
Galvanisk korrosjon

Etter seks uker nedsenket i saltvann ble begge delforsøkene tatt opp og inspisert for korrosjon. Figur 3.4 viser bilder fra delforsøket der baren og bolten ikke var katodisk beskyttet. Her var det tydelig at bolten, som forventet, hadde korrodert. Men området av bolten som befant seg nedi gjengehullet, og under mutteren, var ikke utsatt for korrosjon. Baren var, også som forventet, ikke korrodert. Det rødbrune stoffet som har lagt seg på overflaten er korrosjonsproduktet (jernoksid) fra bolten. Det ble også laget et snitt i baren for å sjekke om spaltkorrosjon var forekommet, men det var ingen tegn til dette. Dette var heller ikke forventet da baren har en PREn = ca 85. Noe som er betydelig høyere enn den kritiske verdien (PREn = 40) for rustfritt stål i sjøvann.



Figur 3.4 Bilder av del 1 av forsøket etter 6 uker neddykket i sjøvann.

Figur 3.5 viser bilder av baren og boltene som var katodisk beskyttet med sinkanode. Her var det ikke noe tegn til korrosjon av verken bar eller bolter, men de var dekket av et hvitt pulver. Dette pulveret er kalsiumkarbonat (CaCO_3) som er blitt felt ut. Det ble også laget et snitt i baren for å sjekke om spaltkorrosjon var forekommet, men det var ingen tegn til dette. Dette var heller ikke forventet på grunn av barens høye PREn-verdi.



Figur 3.5 Bildene viser hvordan baren, boltene og sinkanoden så ut etter 6 uker neddykket i sjøvann. Et hvitt stoff hadde lagt seg på overflatene, men ingen tegn til korrosjon på verken baren, boltene eller inni gjengene.

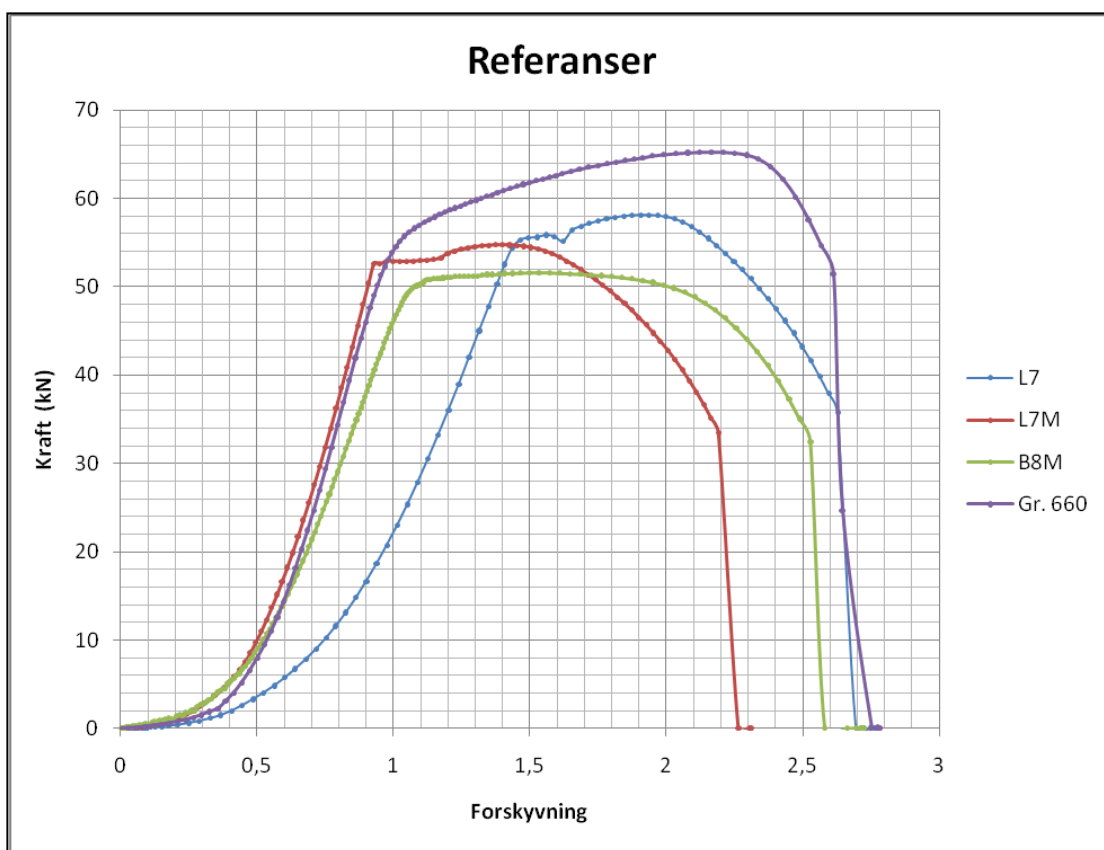
3.3 Strekktesting

Etter den visuelle inspeksjonen ble boltene fra forsøk 1 strekket av i en strekkmaskin. Som referanse ble det strekket av en bolt per bolttype som ikke var blitt katodisk beskyttet, og kun oppbevart i luft. Målet med strekktestingen var å få en kurve med kraft og forskyvning på aksene. Ut ifra denne er det mulig å finne ut om flytgrensen og strekkstyrke har endret seg. Diameter ved bruddflate ble også målt for å kunne beregne endringen på tverrsnittsarealet (reduction in area).

3.3.1 Kraft/forskyvning - kurver

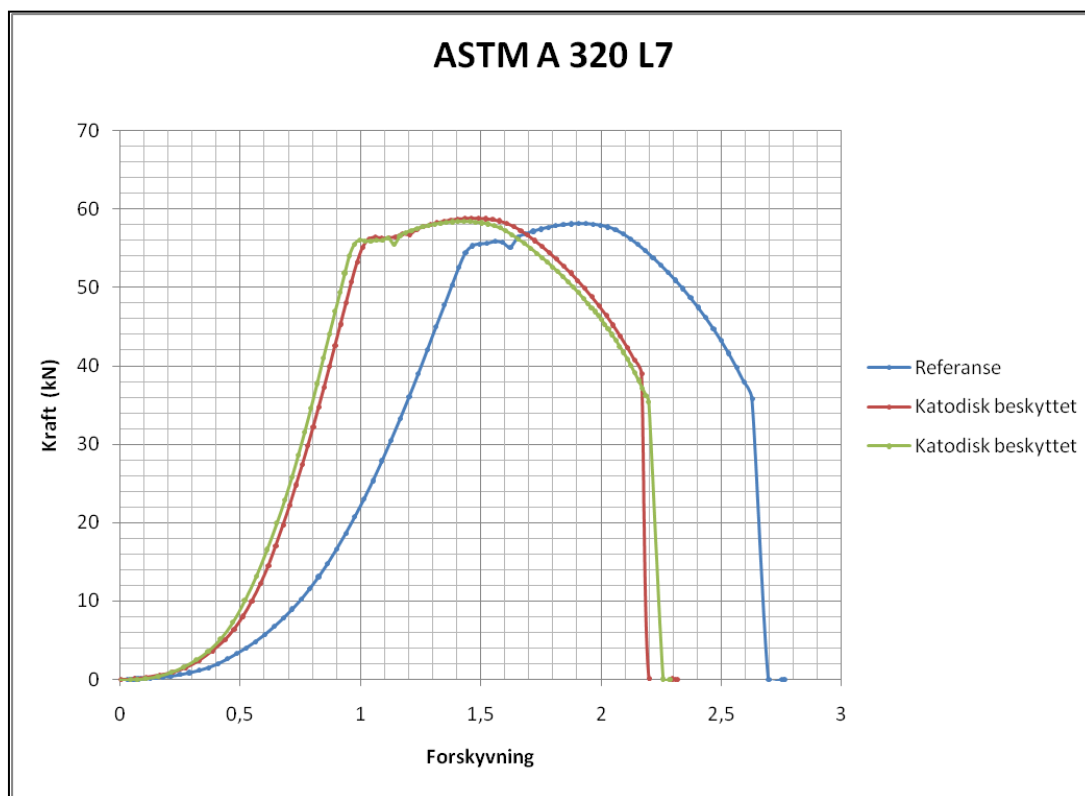
For å sammenligne dataene fra strekktestene ble det laget grafer med kraft på y-aksen og forskyvning på x-aksen. Kraften ble oppgitt i kilo Newton. Forskyvningen oppgis vanligvis i prosentvis forlengelse av det maskinerte området på bolten (gage length, G, på figur 2.1). På grunn av manglende utstyr var det umulig å måle forlengelsen til kun lengden G, og dermed måtte forlengelsen av hele bolten måles. Siden hele bolten ikke har lik radius, vil ikke prosentvis forlengelse være en representativ enhet å bruke på x-aksen. Det var heller ikke mulig å bestemme x-aksens dimensjon, men den er lineær. Dette har ikke noe betydning så lenge det kun er flytgrense og strekkstyrke som skal bestemmes.

Figur 3.6 viser kurven til de fire referanseboltene. Her kan man lettere se forskjellen på de mekaniske egenskapene til de forskjellige materialene.

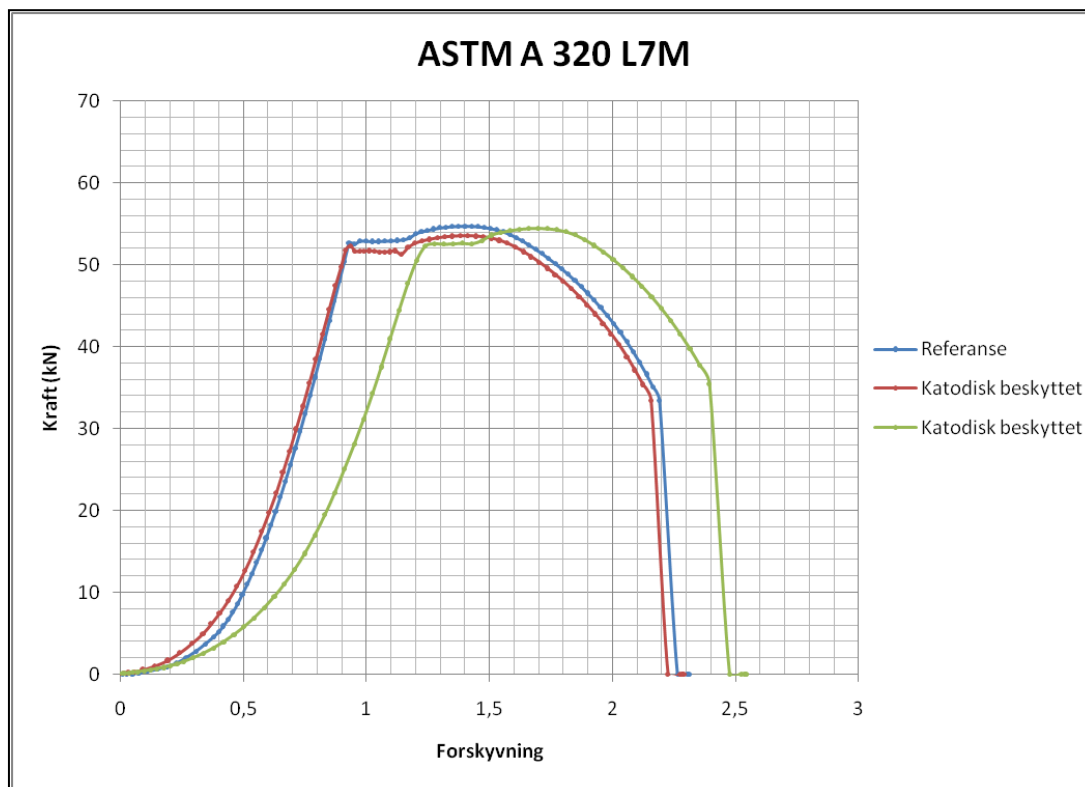


Figur 3.6 Figuren viser kraft/forskyvning –kurvene til de fire referanseboltene. Ut fra denne er det lett å se forskjellen på de forskjellige legeringenes oppførsel.

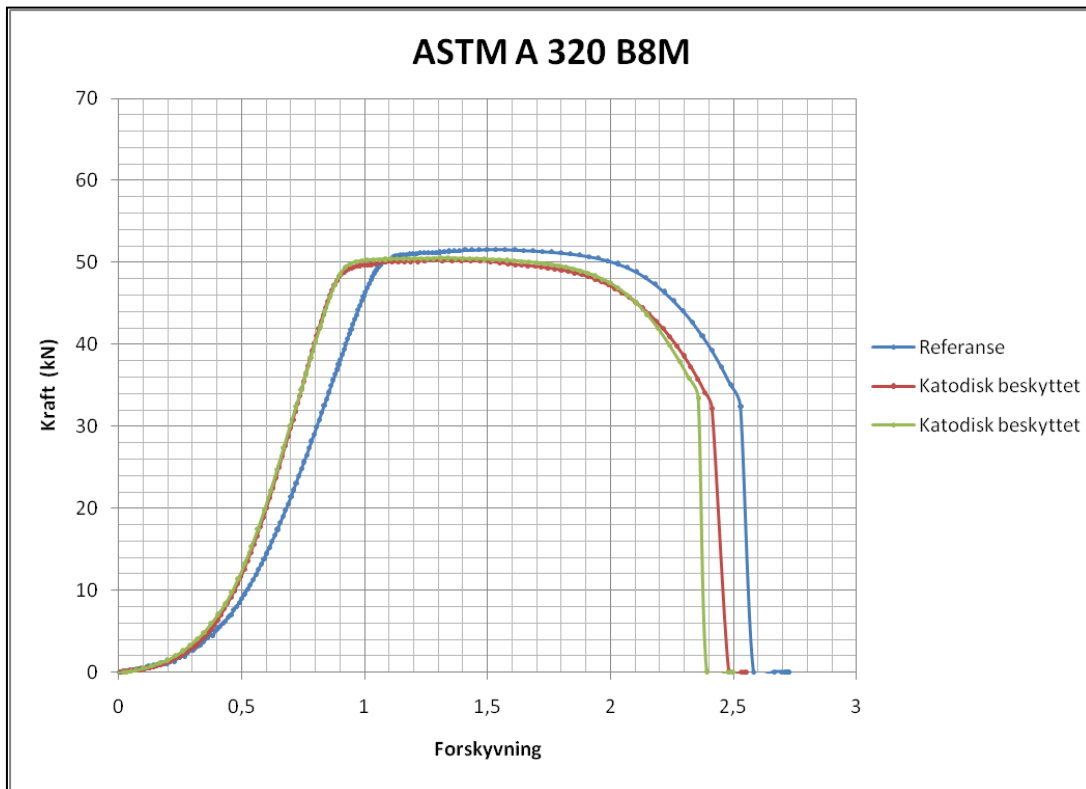
Figur 3.7-10 viser kurvene for to forsøksbolter pluss en referansebolt av hver boltttype. De blå kurvene er for referanseboltene, mens rød og grønn er for forsøksboltene.



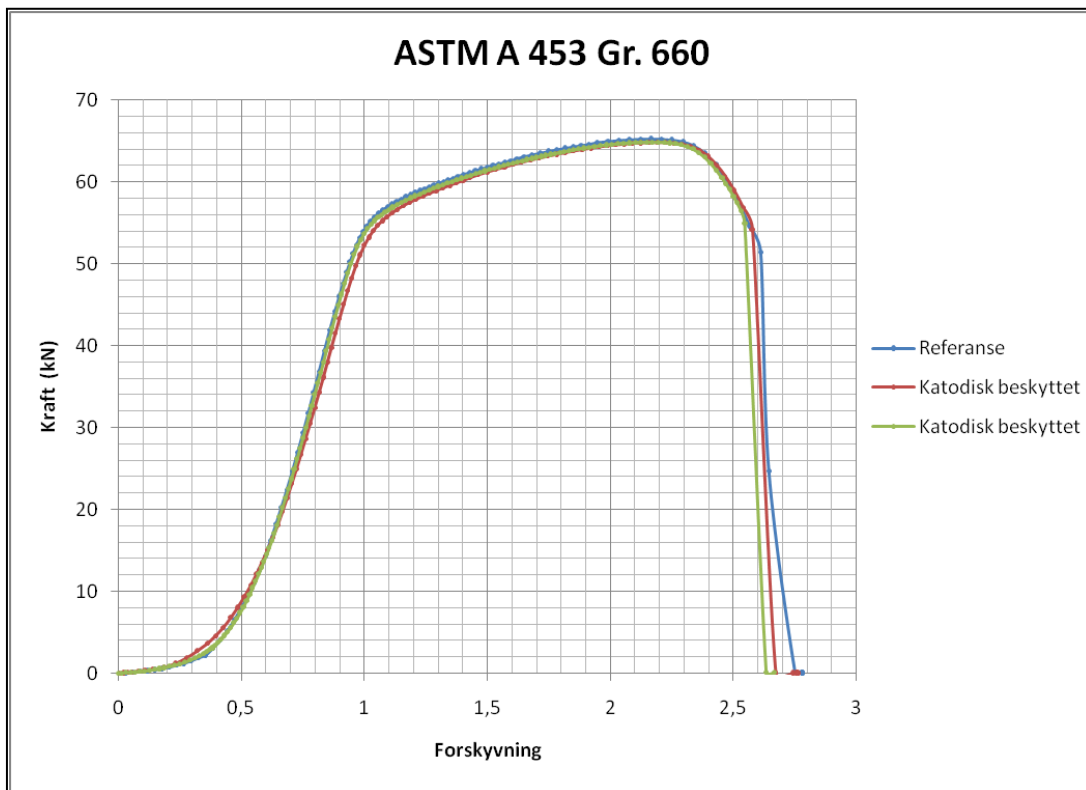
Figur 3.7 Figuren viser kraft/forskyvning –kurvene til boltene av type ASTM A 320 L7.



Figur 3.8 Figuren viser kraft/forskyvning –kurvene til boltene av type ASTM A 320 L7M.



Figur 3.9 Figuren viser kraft/forskyvning –kurvene til boltene av type ASTM A 320 B8M.



Figur 3.10 Figuren viser kraft/forskyvning –kurvene til boltene av type ASTM A 453 Gr. 660.

Analyse av kurver

Kurvene i figur 3.7-10 ble studert for å finne ut om hydrogenet hadde hatt noen innvirkning på boltene som ble katodisk beskyttet. Ifølge teorien skal diffundert hydrogen ikke ha noen innvirkning i det lineær-elastiske området. Her er det kun kreftene mellom atomene som bestemmer hvordan kurven ser ut, da det ikke forekommer noen dislokasjoner.

Når det plastiske området nåes, og spenningen overstiger flytgrensen, starter dislokasjonene i stålet. Da kan hydrogenet hindre bevegelsen av atomene, som igjen hindrer dislokasjonene og gjør at stålet mister sin duktilitet.

Boltene av type ASTM A 320 L7 kan ifølge teorien være utsatt for hydrogensprøhet. Der var derfor sannsynlig at kurvene til forsøksboltene skulle avvike fra kurven til referansebolten. Dette avviket var ikke forventet i det lineær-elastiske området, men først etter at spenningen hadde oversteget flytgrensen. I og med at hydrogenet hindrer bevegelse av dislokasjoner, var hypotesen at det er nødvendig med en høyere spenning for å nå flytgrensen.

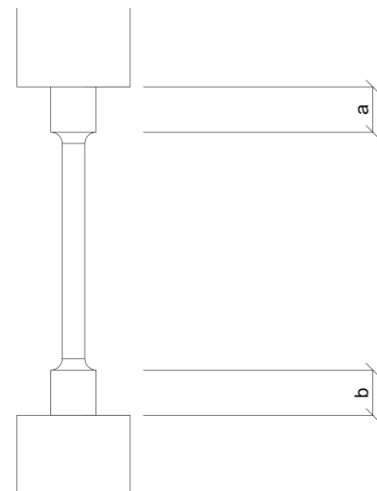
Figur 3.7 viser at kurven til referansebolten avviker fra kurvene til forsøksboltene. Det er først og fremst et tydelig avvik i det lineær-elastiske området.

Kurven til referansebolten ser ut til å ha en slakkere stigning enn de to andre. Dette er antageligvis ikke et resultat av hydrogendiffusjon, da hydrogen ikke skal påvirke det lineær-elastiske området. Årsaken til avviket kan derimot være ulik innfesting av boltene i strekkmaskinen. Figur 3.11 viser hvordan boltene ble festet i strekkmaskinen. Lengdene a og b ble forsøkt å holdes konstant under strekktestingen, men kan ha variert. Denne variasjonen vil gi en endring i kraft/forskyvningskurven. Til eksempel ser vi på to bolter der verdien for a og b er høyere for bolt x enn bolt y . Bolt x vil da være lengre og dermed også ha en høyere forskyvning (x -verdi) enn bolt y , selv om kraften er lik.

Det plastiske området til kurvene i figur 3.7 ser ut til å ligne veldig på hverandre hvis det sees bort ifra forskyvningen til referanseboltens kurve. Flytgrensen og strekkstyrken til forsøksboltene ser ut til å ligge litt høyere enn referansebolten.

ASTM A 320 L7M er en karbonstål bolt med ferittisk struktur, men har en høy toleransegrense for hydrogendiffusjon fordi fastheten og de indre spenningene er redusert. Det var derfor ikke antatt at de mekaniske egenskapene til forsøksboltene skulle bli endret etter å ha blitt katodisk beskyttet. Kurvene til forsøksboltene ble dermed forventet å være lik kurven til referanseboltene.

Figur 3.8 viser at det også her er avvik i det lineær-elastiske området. Her er det derimot ikke referansebolten som skiller seg ut med større forskyvning, men en av forsøksboltene. Dette er en bekreftelse på teorien som gjelder forskjellig innfesting av boltene (figur 3.11).



Figur 3.11 Innfesting av bolt i strekkmaskin der lengdene a og b er variable parametere som har innvirkning på kraft/forskyvningskurven.

I det plastiske område ser de tre kurvene veldig like ut (sett bort ifra forskyvning), men her ligger flytgrensen og strekkstyrken til forsøksboltene litt lavere enn referansebolten.

Boltene av type ASTM A 320 B8M er laget av austenittisk rustfritt stål, som ifølge teorien ikke er utsatt for hydrogensprøhet. De var dermed ikke forventet noen forskjell i kurvene til de tre boltene.

Figur 3.9 viser at kurvene ser veldig like ut med litt lavere verdier for flytgrense og strekkstyrke hos forsøksboltene enn referansebolten. Forskyvningen i det lineær-elastiske området er også her tilstedet, men i mindre grad.

ASTM A 453 Gr. 660 har også austenittisk atomstruktur, og skal derfor heller ikke være utsatt for hydrogensprøhet. Dermed var det også her forventet kurver med lik form.

Figur 3.10 viser at teorien samsvarer med praksisen. Kurvene ligger tett inntil hverandre med en veldig lik verdi for flytgrense og strekkstyrke hos alle tre boltene. Det er allikevel en bemerkelsesverdig ting ved kurvene. Forsøksboltene har en høyere verdi for kraften ved brudd, enn referansebolten. Dette betyr at forsøksboltene har hatt et tidligere og sprøere brudd. Dette kan tyde på redusert duktilitet, og blir nærmere undersøkt i punkt 3.3.2 Bruddtype.

Flytgrense og strekkstyrke

Ut fra figur 3.7-10 er det mulig å bestemme flytgrense og strekkstyrke til boltene som ble testet. Flytgrensen befinner seg der det lineær-elstiske området slutter, og plastisiteten begynner. Verdien finnes ved å lese av y-aksen ved dette punktet. Strekkstyrken finnes ved å finne det høyeste punktet på grafen, og lese av y-aksen ved dette punktet.

Tabell 3.1 og 3.2 oppgir flytgrense og strekkstyrke til alle boltene som ble testet. På grunn av grafisk avlesning er det umulig å få helt nøyaktige verdier for disse to parametrene, men avlesningen er gjort så nøyaktig som mulig.

Studbolt type	Referanse	Katodisk beskyttet	Katodisk beskyttet
ASTM A 320 L7	54.5 kN	55.5 kN	56.0 kN
ASTM A 320 L7M	53.0 kN	52.0 kN	52.5 kN
ASTM A 320 B8M	49.0 kN	48.0 kN	48.0 kN
ASTM A 453 Gr. 660	52.0 kN	52.0 kN	52.0 kN

Tabell 3.1 Flytgrense til studboltene som ble strekktestet, oppgitt i aksialkraft.

Studbolt type	Referanse	Katodisk beskyttet	Katodisk beskyttet
ASTM A 320 L7	58.0 kN	58.5 kN	59.0 kN
ASTM A 320 L7M	55.0 kN	53.5 kN	54.5 kN
ASTM A 320 B8M	51.5 kN	50.0 kN	50.5 kN
ASTM A 453 Gr. 660	65.5 kN	65.0 kN	65.0 kN

Tabell 3.2 Strekkstyrke til studboltene som ble strekktestet, oppgitt i aksialkraft.

For lettere å kunne sammenligne strekkstyrke og flytgrense med de oppgitte verdiene i standarden, ble verdiene regnet om fra kraft (kN) til spenning (MPa). Eksempelet nedenfor viser hvordan dette ble gjort for flytgrensen til referansebolten av type ASTM A 320 L7.

Opprinnelig tverrsnittsareal ved strekkområdet:
$$\left(\frac{8.75}{2}\right)^2 \cdot \pi = 60.1 \text{ mm}^2$$

Flytgrense oppgitt i spenning:
$$\frac{54.5}{60.1} = 0.907 \text{ kN/mm}^2 = \underline{\underline{907 \text{ MPa}}}$$

Denne utregningen ble gjort for alle boltene. Resultatet er presentert i tabell 3.3 og 3.4.

Studbolt type	Referanse	Katodisk beskyttet	Katodisk beskyttet
ASTM A 320 L7	907 MPa	915 MPa	932 MPa
ASTM A 320 L7M	882 MPa	865 MPa	874 MPa
ASTM A 320 B8M	815 MPa	799 MPa	799 MPa
ASTM A 453 Gr. 660	865 MPa	865 MPa	865 MPa

Tabell 3.3 Flytgrense til studboltene som ble strekktestet, oppgitt i spenning.

Studbolt type	Referanse	Katodisk beskyttet	Katodisk beskyttet
ASTM A 320 L7	965 MPa	973 MPa	982 MPa
ASTM A 320 L7M	915 MPa	890 MPa	907 MPa
ASTM A 320 B8M	857 MPa	832 MPa	840 MPa
ASTM A 453 Gr. 660	1090 MPa	1090 MPa	1090 MPa

Tabell 3.4 Strekkstyrke til studboltene som ble strekkteste, oppgitt i spenning.

Det var forventet at forsøksboltene av type L7 skulle bli sprøere etter å ha blitt katodisk beskyttet, og derfor ha en høyere verdi for flytgrense. Sammenlignet med verdien til referansebolten, var ikke dette tilfellet. Flytgrensen til forsøksboltene ble beregnet til 915 MPa og 932 MPa, mens tilhørende verdi for referansebolten var 907 MPa. Forsøksboltens verdier er høyere en referansebolten, men ikke tilstrekkelig til å konkludere med at hydrogensprøhet er årsaken. Grunnen til denne forskjellen kan være ren tilfeldighet. Det er kun en referansebolt å sammenligne med, og derfor mye usikkerhet rundt verdiene til denne. Forskjell i tverrsnitt kan også være en grunn. Hvis for eksempel det maskinerte området på referansebolten har en diameter på 8.70 mm istedenfor 8.75 mm, kan det ved hjelp av enkle beregninger vises at flytgrensen vil være 917 MPa istedenfor 907 MPa.

Flytgrensen til boltene av type L7M og B8M gav som forventet ikke noen tegn til å ha blitt påvirket av hydrogendiffusjonen. Flytgrensen til forsøksboltene av Gr. 660 var også lik verdien til sin respektive referansebolt, og gav dermed heller ikke noen indikasjoner på å ha blitt påvirket.

Det var uvisst om boltenes strekkstyrke ville bli påvirket av hydrogendiffusjonen, og eventuelt i hvilken retning. Verdiene i tabell 3.2 gir ikke noen indikasjon på at dette har skjedd. Avviket mellom forsøksboltene og referansebolten hos de forskjellige typene er av så liten størrelse at dette ikke kan påstås ut ifra mine resultater.

Alle verdiene for flytgrense og strekkstyrke er innenfor standardens minimumskrav (tabell 2.3) med større eller mindre margin.

3.3.2 Brudd type

Etter at alle boltene var strekket av ble det tatt bilder av bruddet for å undersøke om det var noen forskjell i bruddtypen. I disse bildene (figur 3.12-15) er referansebolten til venstre, mens de andre to er boltene som ble katodisk beskyttet.

Figur 3.12 viser bruddene til boltene av type ASTM A 320 L7. Dette er en karbonstål bolt med høy styrke, som ifølge teorien kan være utsatt for hydrogensprøhet. Det var derfor forventet et sprøere brudd på forsøksboltene enn referansebolten. Dette var derimot ikke tilfellet. Som bildet viser, var bruddtypene meget like på alle de tre boltene.



Figur 3.12 Bruddet til referansebolten (til venstre) og forsøksboltene (midten og høyre) av type ASTM A 320 L7.

Figur 3.13 viser bruddene til boltene av type ASTM A 320 L7M. Dette er en modifisert utgave av L7, som er blitt varmebehandlet for å tåle hydrogendiffusjon, og dermed yte større motstand mot hydrogensprøhet. Det var derfor forventet at de to forsøksboltene ikke hadde tatt skade av hydrogenet, og at bruddtypene skulle ligne på bruddet til referansebolten. Dette var også tilfellet.



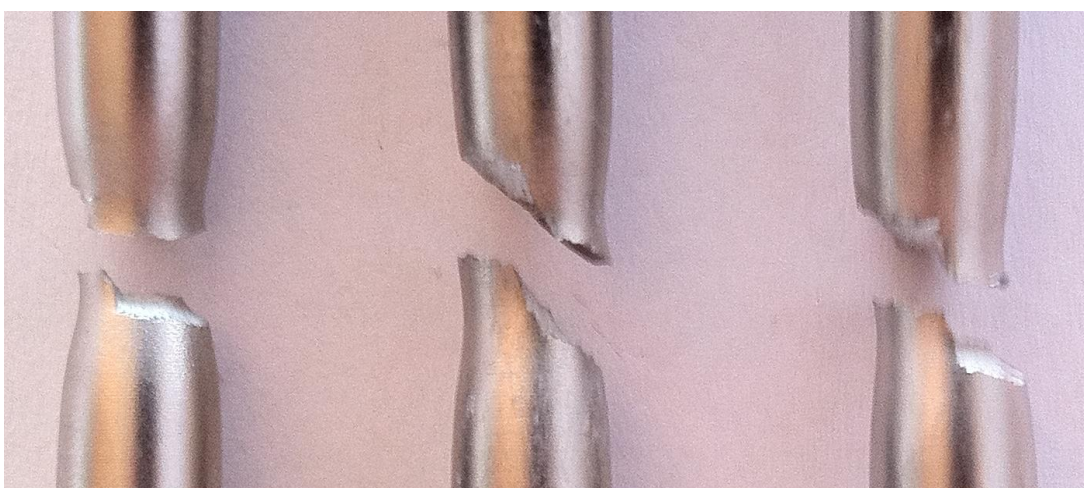
Figur 3.13 Bruddet til referansebolten (venstre) og forsøksboltene (midten og høyre) av type ASTM A 320 L7M.

Bruddene til boltene av type ASTM A 320 B8M er vist i figur 3.14. Disse boltene er laget av austenittisk rustfritt stål, og er dermed ikke utsatt for hydrogensprøhet ifølge teorien. Bruddene til de to forsøksboltene lignet veldig på bruddet til referansebolten, og det er derfor tydelig at hydrogenet, som forventet, ikke har gjort noen skade.



Figur 3.14 Bruddet til referansebolten (til venstre) og forsøksboltene (midten og høyre) av type ASTM A 320 B8M.

Figur 3.15 viser bruddene til boltene av type ASTM A 453 Gr. 660. Disse boltene er også laget av austenittisk rustfritt stål, og dermed ikke forventet å være utsatt for hydrogensprøhet. Det var allikevel en tydelig forskjell på bruddene til de to forsøksboltene, og bruddet til referansebolten. Referansebolten hadde et ”cup and cone” brudd, mens forsøksboltene hadde et mer sprøtt brudd med en bruddflate på ca 45 grader. Dette er en bemerkelsesverdig observasjon, og det ser ut som forsøksboltene kan ha blitt påvirket av hydrogenet.



Figur 3.15 Bruddet til referansebolten (til venstre) og forsøksboltene (midten og høyre) av type ASTM A 453 Gr. 660.

3.3.3 Reduksjon i tverrsnittsareal

Etter at boltene var strukket av ble diameteren ved bruddet målt. Denne verdien skulle brukes til å regne ut reduksjonen i tverrsnittsarealet, og se om dette var blitt endret som følge av hydrogeninntrengingen. Tabell 3.5 viser diameteren ved bruddet til alle studboltene.

	Referanse	Katodisk beskyttet	Katodisk beskyttet
ASTM A 320 L7	5.3 mm	5.4 mm	5.3 mm
ASTM A 320 L7M	5.1 mm	5.1 mm	5.3 mm
ASTM A 320 B8M	4.8 mm	5.1 mm	5.1 mm
ASTM A 453 Gr. 660	6.2 mm	6.5 mm	6.5 mm

Tabell 3.5 Diameteren til boltene ved bruddområdet.

Reduksjonen i tverrsnittsarealet ble regnet ut for alle boltene. Eksempelet nedenfor viser hvordan det ble regnet ut for referansebolten av type ASTM A 320 L7.

Opprinnelig tverrsnittsareal ved strekkområdet: $\left(\frac{8.75}{2}\right)^2 \cdot \pi = 60.1 \text{ mm}^2$

Tverrsnittsareal ved bruddområdet: $\left(\frac{5.3}{2}\right)^2 \cdot \pi = 22.1 \text{ mm}^2$

Reduksjon i tverrsnittsareal: $60.1 - 22.1 = \underline{\underline{38.0 \text{ mm}^2}}$

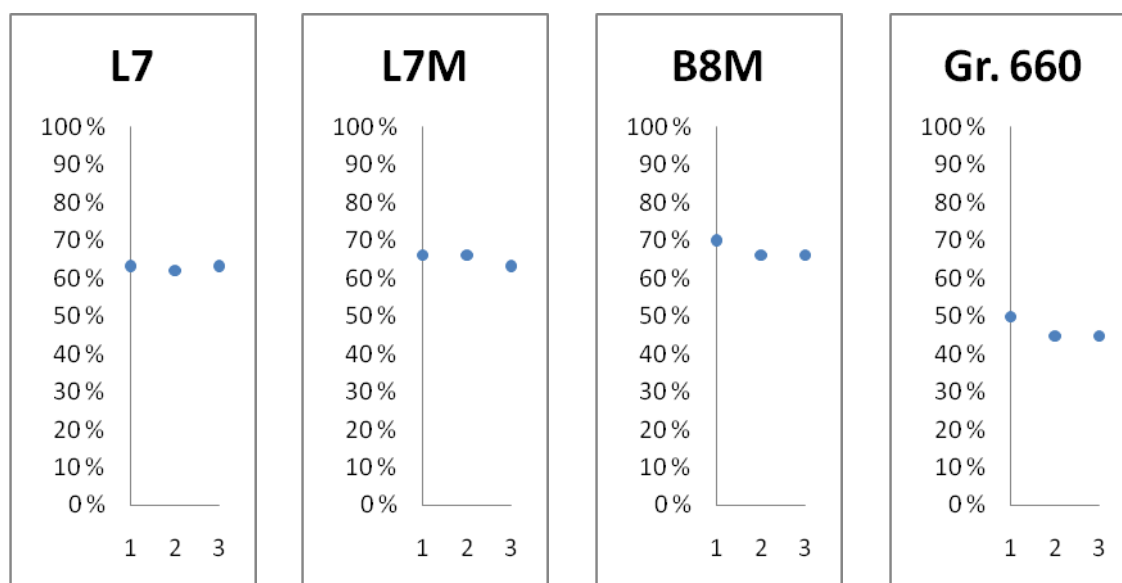
Reduksjon i tverrsnittsareal i prosent: $\left(\frac{38.0}{60.1}\right) \cdot 100\% = \underline{\underline{63.2\%}}$

Dette ble gjort for alle boltene. Resultatet er presentert i tabell 3.6.

Studbolt type	Referanse	Katodisk beskyttet	Katodisk beskyttet
ASTM A 320 L7	63.2 %	62.0 %	63.2 %
ASTM A 320 L7M	66.1 %	66.1 %	63.2 %
ASTM A 320 B8M	70.0 %	66.1 %	66.1 %
ASTM A 453 Gr. 660	49.8 %	44.8 %	44.8 %

Tabell 3.6 Reduksjon av tverrsnittsareal ved bruddområdet for boltene oppgitt i prosent.

Figur 3.16 viser en grafisk presentasjon av resultatene fra tabell 3.6. Y-aksen viser prosentvis reduksjon av tverrsnittsarealet, og x-aksen representerer boltene der 1 er referansebolten, og 2 og 3 er forsøksboltene.



Figur 3.15 Grafisk presentasjon av resultatene fra tabell 3.6.

Reduksjonen i tverrsnittsareal hos boltene av type L7, L7M og B8M skulle ifølge standarden være minimum 50 %, noe som også er tilfellet. Gr. 660 faller også innenfor standardens krav på 18 % med stor margin.

Boltene L7 og L7M har ikke noe videre bemerkelsesverdig resultat. Hos boltene B8M og Gr. 660 har derimot begge forsøksboltene mindre reduksjon enn referansebolten. B8M har en differanse på 3.9 % for begge forsøksboltene, mens Gr. 660 har 5 % for begge. Tatt i betraktning forskjellen på bruddtype mellom referansebolt og forsøksboltene i figur 3.12 og 3.13, er det Gr. 660 som skiller seg ut. Det er dermed indikasjoner i mine resultater som peker i retning av at duktiliteten til forsøksboltene av type Gr. 660 kan ha blitt redusert som følge av hydrogendiffusjon.

4. Diskusjon

Hydrogensprøhet

Resultatet av forsøket gav ingen indikasjoner på at de mekaniske egenskapene til forsøksboltene av type ASTM A 320 L7 var blitt påvirket av hydrogendiffusjon. Dette var et litt overraskende, og ikke forventet resultat. L7 er en bolt av karbonstål med ferrittisk struktur som ifølge teorien skal være svært utsatt for hydrogensprøhet. Boltene av type ASTM A 320 L7M og ASTM A 320 B8M viste heller ikke noen tegn til å ha blitt påvirket av den katodiske beskyttelsen. Dette var, i motsetning til L7, et forventet resultat. L7M er blitt modifisert (varmebehandlet) for å tåle mer hydrogendiffusjon, og B8M er laget av rustfritt stål med austenittisk struktur. ASTM A 453 Gr. 660 har samme struktur som B8M, og er var derfor også antatt motstandsdyktig. Verken flytgrensen eller strekkstyrken til noen av forsøksboltene gav indikasjoner av å ha blitt påvirket av hydrogenet. Undersøkelsen av bruddflatene gav derimot litt overraskende og interessante resultater. Figur 3.15 viser tydelig at forsøksboltene av type Gr. 660 har opplevd et sprøere brudd enn referansebolten, noe som kan tyde på redusert duktilitet. Ved å se på reduksjon av tverrsnittsareal underbygges denne mistanken. Verdien er langt over standardens minimumskrav, men begge forsøksboltene ligger 5 % under referansebolten. Det er allikevel ikke mulig å konkludere med redusert duktilitet ut ifra disse resultatene. Resultatene er for uklare og det er kun en referansebolt å sammenligne med. Det er derimot interessante resultater som er verdt å undersøkes videre.

Samtlige av testresultatene for flytgrense, bruddgrense og reduksjon av tverrsnittsareal til boltene, var i mer eller mindre grad over minimumsnivået oppgitt i standard ASTM A 320 og ASTM A 453. Standardens minimumskrav for reduksjon av tverrsnittsareal hos type ASTM A 453 Gr. 660 var 18 %. Dermed er det tydelig at selv om forsøksboltene av denne typen ligger 5 % under den respektive referansebolten, er den observerte verdien langt over standardens krav.

Dette var et omfattende forsøk som innebar mye planlegging og forberedelser. Sammen med dette følger mange usikkerhetsmomenter og feilkilder. De viktigste er diskutert nedenfor.

Boltene som ble testet ble sponset av Rogaland Jernvare AS. ASTM A 320 L7M var ikke lagerført, og måtte dermed lages selv. Dette ble gjort ved å varmebehandle en ASTM A 320 L7 bolt. På grunn av at denne behandlingen ble utført av meg, og ikke profesjonelle, oppstår det et usikkerhetsmoment rundt disse tre L7M boltene. For å undersøke nærmere om varmebehandlingen har gitt korrekt resultat, kan man sammenligne flytgrense og strekkstyrke til bolten som ble brukt som referanse med de gitte verdiene i standarden. Referansebolten har kun blitt lagret i luft etter varmebehandlingen. Derfor skal de mekaniske egenskapene stemme overens med verdiene fra standarden. Strekktestingen gav referansebolten en flytgrense på 882 MPa og en strekkstyrke på 915 MPa. Standarden ASTM A 320 har oppgitt en flytgrense på minimum 550 MPa og strekkstyrke på minimum 690 MPa. Det er dermed tydelig at testverdiene faller innenfor kravene til standarden. Jeg stiller meg allikevel kritisk til om varmebehandlingen har hatt full effekt, da testverdiene ligger relativt høyt over verdiene fra standarden. Målet med varmebehandlingen er å løse opp de indre spenningene i bolten, slik at den vil tåle mer hydrogen. Som følge av dette vil verdiene for flytgrense og strekkstyrke bli lavere. Ved å sammenligne standardens verdier for L7 og L7M, kan man se at differansen i oppgitt

minimumsgrense for flytgrense og strekkstyrke er henholdsvis 175 MPa og 170 MPa. Dette er langt høyere enn tilsvarende testverdier for referanseboltene av L7 og L7M, som har en differanse i flytgrense og strekkstyrke på henholdsvis 25 og 50 MPa. Dette er en bemerkelsesverdig observasjon som spiller inn på det endelige resultat. Allikevel er det viktig å påpeke at dette kun er ut ifra observasjon av en referansebolt av hver sort. Det er derfor stor usikkerhet i de mekaniske testverdiene. Men på grunn av den store forskjellen i differanse fra standardvediene og testverdiene (175/170 mot 25/50), er det tydelig at denne observasjonen er av relevant karakter.

De maskinerte forsøksboltene ble neddykket i en elektrolytt av saltvann og deretter katodisk beskyttet. Elektrolytten ble byttet ut ca en gang hver uke for å skape et mest mulig realistisk forsøk. Saltvannet ble hentet fra sjøen, nærmere bestemt nær land i Gansfjord og Hafrsfjord. Dermed er det en mulighet at elektrolytten inneholdt ioner og partikler som det ikke er realistisk å finne i Norskehavet og Nordsjøen. Allikevel skulle ikke dette være av stor betydning. Elektrolyttens oppgave er å skape en lukket krets ved å lede ioner. Selv om saltinnholdet og ledingsevnen antageligvis ikke er helt identisk til en realistisk situasjon, vil ikke hydrogenutviklingen i stor grad være avhengig av dette.

Forsøksboltene ble katodisk beskyttet ved hjelp av påtrykket strøm i 6 uker. På grunn av tidsbegrensning på oppgaven var det umulig å la boltene stå lenger enn dette. Veileder mente allikevel at dette var tilstrekkelig med tid for hydrogenet å diffundere inn i boltene og, til en viss grad, endre de mekaniske egenskapene. Med tanke på at bolter i undervannsstrukturer kan være under katodisk beskyttelse i flere tiår, er ikke 6 uker en veldig realistisk tidsperiode. Vanlig beskyttelsespotensial ligger rundt -1060 mV, mens det i forsøket ble brukt -1100 mV, relativt til SCE elektrode potensial. Dette for å kompensere for den relativt korte tidsperioden. Tiden under katodisk beskyttelse er allikevel en av de viktigste variablene i forsøket, og kan gi store utslag på resultatet. Det er derfor stor sannsynlighet at dette er årsaken til at det ikke ble noen klare endringer i de mekaniske egenskapene til forsøksboltene av type ASTM A 320 L7. Ett mulighet hadde vært å holde et enda høyere beskyttelsespotensial. Det er derimot stor usikkerhet knyttet til å ukritisk gå ut ifra at mindre forsøksstid kan kompenseres dette tiltaket.

En uke etter at forsøket var startet ble det gjort en visuell inspeksjon av boltene. Det var da tydelig at det hadde lagt seg et belegg på overflaten. Dette ble identifisert som et kalkbelegg (figur 3.3), som er vanlig at blir utfelt under katodisk beskyttelse. Kalkbelegget kan ha hindret hydrogenet i å diffundere inn i stålet. Allikevel er det ikke stor sannsynlighet for dette, fordi hydrogenet er et meget lite atom som normalt "sniker seg inn" over alt. Det er allikevel en mulighet for at belegget kan ha bremset diffusjonen. Et alternativ for å utelukke denne usikkerheten var å tilsette kjemikalier slik at kalkbelegget ikke ble utfelt. Dette kan derimot endre elektrolyttens pH, og tilføre uønskede ioner i løsningen.

Galvanisk korrosjon

I delforsøket uten offeranode, korroderte karbonstål boltene som forventet. Allerede etter et par døgn nedsenket i elektrolytten, hadde et korrosjonsprodukt av jernoksid lagt seg på overflaten av boltene og mutteren. Denne raske reaksjonen er et resultat av potensialforskjellen mellom karbonstål og rustfritt stål. Fordi jernoksid er en svak passivfilm, fortsatt korrosjonen av boltene hurtig videre. Det var derimot ikke tegn til korrosjon i gjengene som befant seg inni baren, eller under mutteren. Dette kan tyde på at elektrolytten ikke har trengt inn i disse spaltene.

Resultatet i delforsøket med offeranode var også som forventet. Etter 6 uker neddykket i saltvann hadde de tre boltene av karbonstål ingen tegn til korrosjon. Dette tyder på tilstrekkelig galvanisk kontakt mellom anoden og baren slik at den katodisk beskyttelsen fungerte som planlagt.

Elektrolytten bestod av ca 10 liter vann i hvert kar. Etter hvert som korrosjonsprosessen foreløper vil denne elektrolytten få en lavere pH. Vannet ble derfor byttet ut ca en gang i uken. Miljøet vil dermed til tider være mer korrosivt enn i havet, særlig rett før vannbyttet. Dette gjør at boltene i systemet uten offeranode antageligvis har korrodert noe mer enn den ville gjort i sjøen. Dermed vil også sjansen for korrosjon være større for boltene i systemet med offeranode. Allikevel fungerte sinkanoden som planlagt, og boltene var helt uberørte.

Varigheten til dette forsøket var i likhet med forsøk 1 kun 6 uker på grunn av tidsbegrensninger. Som diskutert tidligere er ikke dette en realistisk tidsperiode da konstruksjonene i virkeligheten befinner seg i korrosive miljøer i flere tiår. Likevel gir resultatet etter 6 uker en tydelig indikasjon på hva som vil skje videre.

5. Avslutning

På bakgrunn av mine resultater fra forsøk 2 kan det ikke konkluderes med at de mekaniske egenskapene til ASTM A 320 L7 har blitt endret etter å ha blitt utsatt for katodisk beskyttelse. Det kan heller ikke påstås at ASTM A 320 L7, ASTM A 320 L7M eller ASTM A 320 B8M ikke blir påvirket av hydrogendiffusjon da forsøksperioden kun var seks uker. Forskningen gav derimot indikasjoner på at duktiliteten til ASTM A 453 Gr. 660 kan ha blitt redusert som følge av katodisk beskyttelse. Det er likevel stor usikkerhet rundt dette, og derfor umulig å trekke noen konklusjon. Resultatene er derimot interessante, og kan danne grunnlag for videre forskning.

Resultatene fra forsøk 1 var som forventet og uten overraskelser. Det kan konkluderes med at det er trygt å beskytte metallstrukturer (under sjøvann) katodisk ved bruk av offeranode. Dette forutsetter at sjøvannet er av normal karakter, uten forurensende ioner. Det er også et krav at overflatearealet til anoden er av tilstrekkelig størrelse for å beskytte metallstrukturen, samt at de to komponentene er i galvanisk kontakt med hverandre.

Forslag til videre forskning

Hydrogensprøhet

Selv om mine resultater ikke kunne påvise hydrogensprøhet hos forsøksboltene av type ASTM A 320 L7, kan det ikke konkluderes med at de er resistente mot fenomenet. Det ville vært interessant å utført et tilsvarende forsøk som mitt, men med betydelig lengre forsøksperiode, og eventuell tiltak mot å fjerne kalkbelegget, for å avdekke denne bolttypens ømfintlighet for hydrogendiffusjon.

Resultatene til forsøksboltene av type ASTM A 453 Gr. 660 var også bemerkelsesverdige, og har potensial for å undersøkes videre. Også her ville et tilsvarende forsøk med lengre forsøksperiode, vært av interesse. Det ville da være nødvendig med flere forsøksbolter og referansebolter for å eliminere usikkerheten som var tilstedet i dette forsøket.

Galvanisk korrosjon

Etttersom dette forsøket var vellykket med gode resultater ville det være interessant å ta steget videre ved å endre på noen av variablene. Med dette mener jeg å bruke samme oppsett, men for eksempel å utvide forsøksperioden. Det ville også vært interessant å endre på elektrolytten og skape et mer korrosivt miljø. Et eksempel er sjøvann med tilsatt hydrogensulfid (H₂S), som ville gitt en simulering av miljøet ved sur service. Dette er et realistisk miljø i offshoreindustrien som byr på utfordringer innenfor korrosjonsdesign.

Kildehenvisninger

- (1) Trethewey, Kenneth R and Chamberlain, John, Corrosion for science and engineering, Longman Group Limited, England 1995
- (2) Olsen, Alfred, Korrosjon 1, Universitetsforlaget, Horten 1983
- (3) Olsen, Alfred, Korrosjon 2, Universitetsforlaget, Borre 1988
- (4) Prøysen, Vegard, Spenningskorrosjon av lean duplex. Konstruksjon av utstyr og gjennomføring av laboratorieforsøk, Masteroppgave ved UiS 2007
- (5) ASTM A 320, Alloy/Steel Bolting Materials for Low-Temperature Service
- (6) ASTM A 370, Mechanical Testing of Steel Products
- (7) ASTM A 453, High-Temperature Bolting Materials, with Expansion Coefficients Comparable to Austenitic Stainless Steel
- (8) <http://www.tu.no/nyheter/produksjon/article4699.ece>
- (9) http://met-engineering.blogspot.com/2009/10/cathodic-protection-of-pipeline_07.html
- (10) http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/detail.php?id=galvanic_corrosion&cache=cache&media=galvanic_corrosion.png
- (11) <http://materialteknologi.hig.no/Materiallare/arbeidsplan/korrosjonsbestandige%20stal/Materiallaere-korrosjonsbestandige%20stal-kompendium.pdf>
- (12) <http://taf-martin.blogspot.com/p/jobblogg.html>
- (13) <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=470>
- (14) http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1732#_Corrosion_in_Sea
- (15) <http://www.jindalstainless.com/stainless-steel-grades.html>
- (16) http://www.linkguiden.no/tablet/9004_ulike_legeringselementers_innvirkning_paa_staalets_egenskaper.htm
- (17) <http://taf-marius.blogspot.com/p/materialllre.html>
- (18) http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_steel
- (19) http://en.wikipedia.org/wiki/Stainless_steel
- (20) <http://www.digoo.info/industri/2010/10/Hva-er-Low-Carbon-Steel.html>
- (21) http://www.corrosionist.com/hydrogen_embrittlement_stainless_steels.htm
- (22) http://www.euro-inox.org/pdf/map/AlloyingElements_EN.pdf
- (23) http://www.asia-bolt.com/AsiaBolt/Stud_Bolts_ASTM_A320.htm

- (24) http://www.ssina.com/overview/alloyelements_intro.html
- (25) <http://corrosion-doctors.org/Forms-HIC/HIC.htm>
- (26) http://pmfirst.com/super_duplex.php
- (27) <http://www.stainless-steel-world.net/pdf/11021.pdf>
- (28) <http://www.exprobase.com/Default.aspx?page=252>
- (29) <http://www.suppliersonline.com/visibility/uns.htm>