



Universitetet
i Stavanger

DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET

MASTEROPPGAVE

Studieprogram/spesialisering: Offshoreteknologi/Teknisk miljøvern	Vårsemesteret, 2008 Åpen
Forfatter: Arne Kristian Øglænd (signatur forfatter)
Faglig ansvarlig: Tor Hemmingsen Veileder(e): Tor Hemmingsen	
Tittel på masteroppgaven: Korrosjonsegenskaper til clad-rør. Engelsk tittel: Corrosion properties of clad pipes.	
Studiepoeng:	
Emneord: Clad-rør, rustfritt stål, HAZ, pittingpotensial, korrosjonspotensial, heat tint, CRA, sveisesøm	Sidetall: 52 + vedlegg: 4 Stavanger, dato/år

Sammendrag

Formålet med denne oppgaven er å undersøke de indre korrosjonsegenskapene til tre forskjellige clad-rør med rundsveis (girth weld). Clad-rørene var sveiset sammen med sveisematerialer av henholdsvis Alloy 625, 309Mo/Alloy 625 og 2205 duplex. Pittingmotstanden til clad-rørene ble undersøkt ved hjelp av potensiodynamiske polarisasjonsmålinger basert på ASTM standard G 61. Det ble gjennomført analyser med sveipe elektronmikroskopi for å undersøke den kjemiske komposisjonen til den varmpåvirkede sonen (HAZ), basematerialet (BM) og sveisesømmen (WM). I tillegg ble det gjennomført korrosjonspotensialmålinger, galvaniske forsøk og potensiodynamiske polarisasjonsmålinger av Alloy 625, 309Mo, 625Mo og 316L, for å undersøke galvaniske effekter mellom WM og BM.

Før oppgaven ble startet ble det uvisst hvilket av clad-rørene som hadde den beste pittingmotstanden. Resultatene fra pittingtesten viste at clad-røret som var tilsatt en sveisefylling med 2205 duplex hadde den beste pittingmotstanden. Pittingpotensialet var på 0,22 V, ca. 0,20 V høyere enn pittingpotensialet til de to andre clad-rørene.

Det var antatt at HAZ var mer utsatt for pittingangrep siden det er lavere leget enn materialene som ble brukt i sveisesømmen. Forsøkene viser at pitting oppstår hovedsaklig i den ytterste delen av HAZ, men BM har også blitt angrepet i et mindre omfang. WM viste til gjengjeld ingen tegn på pittingangrep, men de galvaniske forsøkene viser derimot at WM vil korrodere når det kobles til BM. Prøvene med 309Mo i rundsveis fikk imidlertid det mildeste pittingangrepet.

Forsøkene viser, som ventet, at Alloy 625 er mer motstandsdyktig mot pittingkorrosjon. Resultatene viser stort sett at økende PREN-verdi øker pittingpotensialet.

Forord

Denne rapporten er resultatet av en masteroppgave ved Universitetet i Stavanger på linjen for offshoreteknologi med fordypning i teknisk miljøvern. Oppgaven er gitt av Lars-Magne Haldorsen i Subsea 7, og er et samarbeid med Subsea 7, UiS og kandidaten. Faglig ansvarlig ved UiS var Tor Hemmingsen.

Det er mange personer som fortjener ros i forbindelse med denne oppgaven. Spesielt vil jeg rette en stor takk til Tor Hemmingsen for gode råd, veiledning og støtte under arbeidet med oppgaven. Jeg vil også takke Lars-Magne Haldorsen for en høyst interessant oppgave og for veiledning og tips under prosessen. En takk går også til de ansatte i verkstedet for deres hjelpelighet med utmaskinering av prøver.

Arne Kristian Øglænd

Sandnes den 16.06.2008

Innholdsfortegnelse

1 INNLEDNING	1
2 TEORI.....	2
2.1 CLAD-RØR.....	2
2.1.1 Oppbygging av clad-rør.....	2
2.1.2 Fremstilling av clad-rør.....	3
2.1.3 Virkemåte og betydning av nikkellaget.....	4
2.2 RUSTFRITT STÅL.....	4
2.3 VARMEBEHANDLING AV AUSTENITTISK RUSTFRITT STÅL.....	7
2.3.1 Sensibilisering.....	7
2.3.2 Fargebelegg (heat tint).....	8
2.4 KORROSJONSTEORI.....	9
2.4.1 Generell korrosjon.....	9
2.4.2 Galvanisk korrosjon.....	10
2.4.3 Punktkorrosjon (pitting).....	12
2.5 ELEKTROKJEMISKE TEKNIKKER - Potensiodynamisk polarisasjon.....	14
2.6 ANDRE TEKNIKKER FOR BESTEMMELSE AV PITTINGMOTSTAND	17
2.6.1 Kritisk pittingtemperatur (CPT).....	17
2.6.2 Pittingmotstandsekivalenten (PREN).....	18
3 EKSPERIMENTELT	18
3.1 MATERIAL OG RØRDATA.....	19
3.2 FREMSTILLING AV PRØVER TIL KORROSJONSTESTING	20
3.2.1 Prøver med rundsveis (girth weld).....	21
3.2.2 Prøver med rent metall	22
3.3 KORROSJONSFORSØK.....	23
3.3.1 Pittingtest.....	24
3.3.2 Korrosjonspotensial (E_{kor}).....	25
3.3.3 Galvaniske forsøk.....	25
3.3.4 Polarisasjonskurver og analyser.....	25
3.4 SVEIPE ELEKTRONMIKROSKOPI (SEM).....	26
4 RESULTATER	27
4.1 PITTINGTEST	27
4.1.1 Potensiodynamiske polarisasjonskurver og resultater	27
4.1.2 Fotografier av de undersøkte prøvestykkene.....	36
4.2 KORROSJONSPOTENSIAL (E_{kor}).....	40
4.3 GALVANISKE FORSØK.....	41
4.4 SVEIPE ELEKTRONMIKROSKOPI (SEM).....	43
5 DISKUSJON	44
5.1 TOLKING AV RESULTAT	44
5.2 FORSØKSMETODIKK.....	47
5.3 UTMASKINERING AV PRØVENE	48
6 KONKLUSJON	50
7 REFERANSER	51
8 VEDLEGG	52

1 Innledning

Clad-rør har blitt benyttet i olje- og gassindustrien for håndtering av korrosive medier i mer enn 30 år, og ble for første gang installert på norsk sektor i 2005. Dette ble gjennomført på det Statoil-opererte Norne-feltet. Clad-røret som er i fokus i denne oppgaven, er innvendig kledd med et korrosjonsbestandig austenittisk rustfritt stål av 316L (CRA). CRA omtales her som clad-materialet. Det ytre laget består av et basematerial av C-Mn som er et karbonstål med gode mekaniske egenskaper.

Anskaffelseskostnadene til korrosjonsbestandige materialer er svært høye, og rør som er utelukkende sammensatt av CRA har derfor gradvis blir skiftet ut til fordel for de mer kostnadsbesparende clad-rørene. I et clad-rør er CRA og basematerialet metallurgisk bundet sammen. Det finnes også rør hvor disse to materialene er bundet sammen i en mekanisk binding, men disse rørene kalles for "lined pipes" og må ikke forveksles med clad-rør. Clad-rør som er metallurgisk bundet, er laget av sammensatte plater som har blitt avrundet og sveiset sammen i langsgående retning. Rørene blir deretter skjøtet sammen ved påførelse av en rundsveis.

Austenittisk rustfritt stål er generelt meget motstandsdyktig mot generell korrosjon men kan meget godt bli utsatt for lokalisert korrosjonsangrep, som f.eks. pitting, spaltkorrosjon og intergranulær korrosjon. Sveising forverrer ofte dette fordi det under sveiseprosessen oppstår forandringer i egenskapene og strukturen til materialet, samtidig som det tilføres restspenninger. Korrosjonsrelaterte sammenbrudd av sveiste austenittiske komponenter er fremdeles veldig vanlig i industrielle strukturer. Et sveiseområde kan grovt sett deles opp i tre avgrensede soner, WM, HAZ og BM. HAZ er svært utsatt for lokalisert korrosjon dersom det oppstår sensibilisering hvor en får utfellinger av kromkarbider [1].

Formålet med denne oppgaven er å undersøke de indre korrosjonsegenskapene til tre forskjellige clad-rør med rundsveis (girth weld). Clad-rørene var tilsatt sveisematerialer av henholdsvis Alloy 625, 309Mo/Alloy 625 og 2205 duplex. Pittingmotstanden til clad-rørene ble undersøkt ved hjelp av potensiodynamiske polarisasjonsmålinger basert på ASTM standard G 61. Det ble gjennomført analyser med sveipe elektronmikroskopi for å undersøke den kjemiske komposisjonen til den varmepåvirkede sonen (HAZ), basematerialet (BM) og sveisesømmen (WM). I tillegg ble det gjennomført korrosjonspotensialmålinger, galvaniske forsøk og potensiodynamiske polarisasjonsmålinger av Alloy 625, 309Mo, 625Mo og 316L, for å undersøke galvaniske effekter mellom WM og BM og pittingegenskaper til WM.

2 Teori

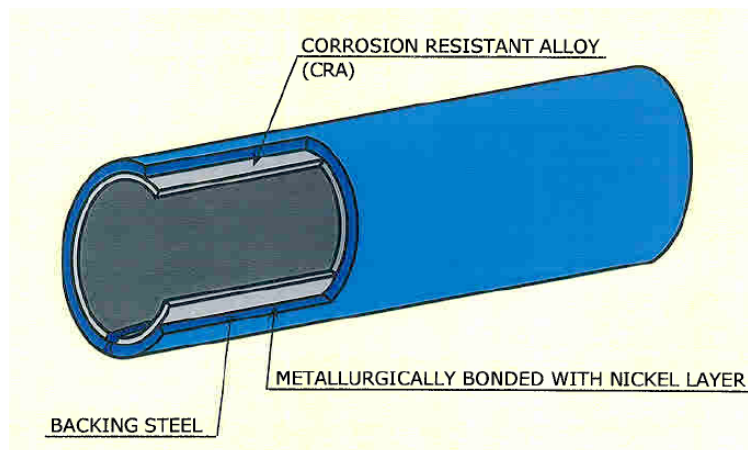
Teorien omhandler clad-rør, rustfritt stål, varmebehandling av rustfritt stål, korrosjonsteori og teknikker for bestemmelse av pittingmotstand.

2.1 Clad-rør

Clad-rør består av to eller flere lag som er bundet sammen. Kapittel 2.1 vil forklare mer om oppbygging og fabrikasjon av et clad-rør.

2.1.1 Oppbygging av clad-rør

Som nevnt innledningsvis vil denne rapporten fokusere på indre korrosjonsegenskaper av clad-rør. Disse rørene skiller seg fra konvensjonelle rør i den grad at de består av forskjellige materialer som i kombinasjon gir gode korrosjons- og mekaniske egenskaper. Dette vil forsikre at røret har god beskyttelse mot indre- og ytre korrosjon, i tillegg til at det er motstandsdyktig mot de ytre kreftene som påføres fra omgivelsene. Figur 2.1 viser hvordan et slikt rør er bygget opp.



Figur 2.1: Oppbygging av et clad-rør [2].

Clad-rør består av tre forskjellige materialer. Innvendig er røret kledd med et austenittisk 316L (low carbon) rustfritt stål (CRA), som gir gode interne korrosjonsegenskaper. Dette materialet omtales også som clad materialet. Basematerialet, (backingen) er laget av karbonstål, type API L5 X65. Dette basematerialet gir gode eksterne korrosjonsegenskaper i kombinasjon med katodisk beskyttelse, og har i tillegg gode mekaniske egenskaper. Mellom CRA og karbonstålet er det tilført et nikkellag som skal sørge for en god binding mellom materialene. Nikkellaget har i tillegg også mange andre viktige funksjoner som er beskrevet nærmere i detalj i avsnitt 2.1.3 [2].

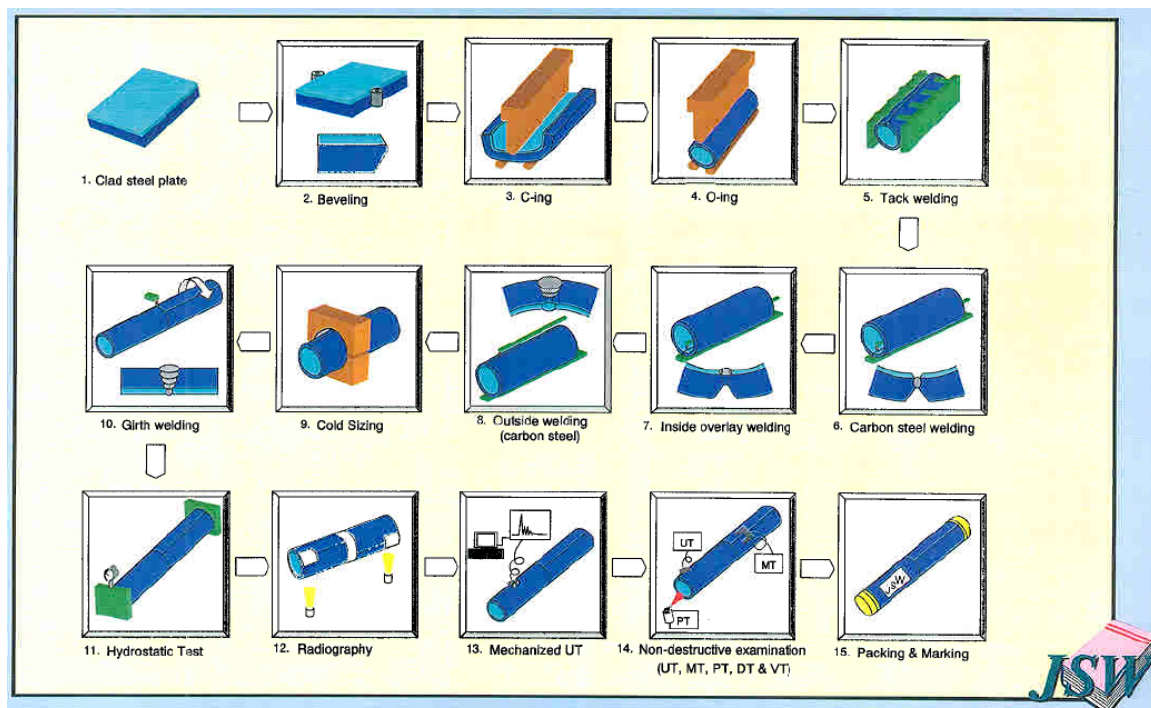
2.1.2 Fremstilling av clad-rør

Clad-rør fremstilles ved forskjellige produksjonsmetoder, men det er i prinsippet tre dominerende teknikker:

- Innvendig cladding ved sveising
- Mekanisk ekspandert CRA rør i et underliggende rør med grunnmateriale
- Metallurgisk bundet clad til grunnmaterialet

Clad-rør som er metallurgisk bundet, er laget av sammensatte plater som har blitt avrundet og sveiset sammen i langsgående retning. Som nevnt tidligere består de sammensatte platene av et backing materiale av karbonstål, et mellomliggende nikkellag, og en plate av CRA.

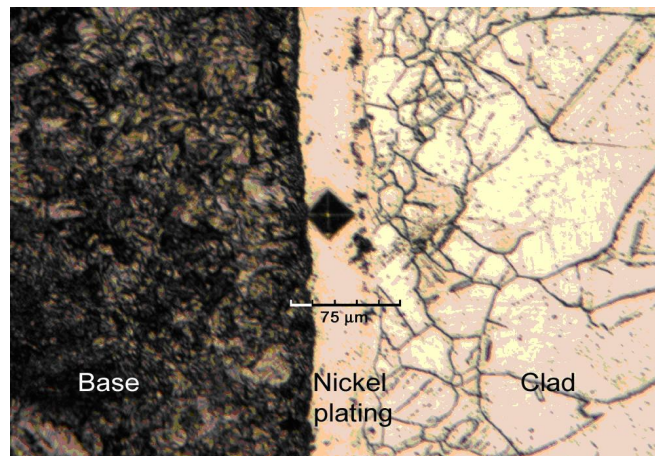
Fabrikasjonsprosessen av clad platene starter ved at materialene renses grundig. Deretter blir clad materialet påført nikkellaget, og de to platene tilpasses hverandre slik at de danner en sammensatt komponentgruppe. Komponentgruppen blir deretter tettet igjen langs kantene ved sveising for å beskytte mot eventuelle forurensinger og eksponering til atmosfæren. Så blir komponentgruppen varmet opp til valsetemperatur og valset slik at cladding og backing materialet blir festet sammen. Etter valsing, blir komponentgruppen varmebehandlet, separert i to clad plater, overflatebehandlet og testet. De sammensatte platene blir deretter C- og O-formet og sveist, etterfulgt av hydrostatisk testing og NDE (inspeksjon av sveiste konstruksjoner). En skjematisk oversikt over siste delen av prosessen er gitt i figur 2.2.



Figur 2.2 Fabrikasjon av clad-rør [2].

2.1.3 Virkemåte og betydning av nikkellaget

Nikkellaget som er tilført mellom karbonstålet og CRA har mange viktige funksjoner. Først og fremst vil nikkel øke homogeniteten og styrken til bindingen mellom karbonstålet og CRA. En annen viktig egenskap til nikkellaget er at det forhindrer diffusjon av karbon fra karbonstålet til CRA, og diffusjon av krom fra CRA til karbonstålet. Dette vil i neste omgang forhindre at det oppstår for høy hardhet i grensesjiktet. I tillegg vil faren for sprekkdannelser i forbindelse med hydrogen service reduseres betraktelig. Ved initiering av pitting og/eller spenningskorrosjon, vil nikkellaget også føre til at penetreringsraten minimaliseres på overflaten av CRA. Figur 2.3 viser hvordan nikkellaget er plassert mellom clad- og basematerialet [2].



Figur 2.3: Nikkelaget mellom CRA og karbonstålet [2].

2.2 Rustfritt stål

Rustfritt stål får sine gode korrosjonsegenskaper fra en passiv film av kromoksid på overflaten av metallet. En jevn tilgang av oksygen er med på å opprettholde denne filmen som er selvreparerende i luft ved romtemperatur. Rustfritt stål er derimot ikke helt rustfritt, men vil begynne å ruste dersom det oppstår brudd i den passive filmen.

I 1970-årene gjennomgikk stålproduksjonen en revolusjon ved innføringen av en teknikk som kalles argon oksygen avkulling (AOD). Dette førte til at en i tillegg til å redusere innholdet av karbon i stålet, kunne holde de andre legeringselementene innenfor lave verdier. Disse viktige fremskrittene innenfor produksjonsteknikk gjorde det mulig å føre en strammere kontroll på spesifikasjonene for eksisterende stål. Samtidig ble det også innført flere nye høyt legerete ståltypene med gode korrosjonsegenskaper på markedet [3].

Det er vanlig å dele rustfritt stål inn i tre grupper avhengig av hvilke struktur de har: austenittisk, ferrittisk, og martensittisk. Rustfritt stål som inneholder omtrent like store mengder av både austenitt og ferritt er bedre kjent som duplex [4].

Legeringselementer

Den kjemiske sammensetningen av legeringen spiller en stor rolle i forbindelse med pittingmotstand. Krom, molybden og nikkel er de viktigste legeringselementene i rustfritt stål og gir en veldig god motstand mot pitting. Andre legeringselementer som silisium, nitrogen, sølv, rhenium, wolfram og vanadium har også en positiv effekt på pittingmotstanden. Økende innhold av krom øker stabiliteten av den passive filmen mot pittingangrep. Molybden blir tilsatt for å bedre motstanden mot lokalisert korrosjon, og gir i tillegg gode mekaniske egenskaper ved høye temperaturer. Et høyt innhold av nikkel hemmer den sterke reduksjonen av pH under gropdannelse, ved at løsningen nøytraliseres inne i gropen [5].

Små tilsetninger av Ti har også en god innvirkning på pittingmotstanden, men effekten blir minimal ved høyere konsentrasjoner. Nitrogen er også et viktig element i austenittisk rustfritt stål i forbindelse med korrosjonsmotstand. Nitrogen øker passivitet og utvider det passive området hvor pitting er mindre sannsynlig [5].

Molybden og nitrogen har i den senere tid fått mye oppmerksomhet på grunn av den gode effekten de har på pittingmotstanden til rustfritt stål. Ved å øke innholdet av Mo og N til henholdsvis 6 og 0,45 %, får rustfritt stål en bedre pittingmotstand [5]. Figur 2.4 viser hvilke effekt de forskjellige elementene har på pittingmotstanden i rustfritt stål.

										III A	IV A	V A
										B	C	N
										▽	▽	■
										Al	Si	P
										-	■	□
IV B	VB	VIB	VII B	VII			IB	IIB				
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Go	Ge	As	
×	■	■	×	Base	□	■	▽	-	-	-	-	
Zr	Cb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
□	×	■	-	-	-	-	■	-	-	□	-	
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
-	□	■	■	-	-	-	-	-	-	□	-	
Segments of the periodic table of elements										Gd	Ce	
										×	×	

■ Beneficial, ▽ Variable
 □ No effect, × Detrimental
 - Not investigated

Figur 2.4: Effekt av elementer mot pitting i rustfritt stål i en kloridløsning [5].

Austenittisk rustfritt stål

Dette er den største kategorien av rustfritt stål og utgjør mesteparten av all produksjon i internasjonal sammenheng. De høye verdiene av krom (12-25 %) og nikkel (8-25 %) gjør at de austenittiske stålene har den høyeste motstanden mot korrosjon sammenlignet med andre ståltyper i denne gruppen. De har en austenittisk struktur, noe som gjør at de ikke kan herdes. Dette gjør dem også umagnetiske. Karboninnholdet er veldig lavt, som regel under 0,05 %. I tillegg inneholder stålet molybden (2-3 %).

Austenittiske rustfrie stål kan herdes og forsterkes ved kaldarbeiding men ikke ved varmebehandling. Kaldarbeiding foregår som regel ved lave temperaturer og begrepet brukes om forming som foregår ved temperaturer lavere enn rekrytalliseringsstemperaturen. Formbarheten, eller den evnen et materiale har til å gjennomgå plastisk deformasjon uten at det opptrer sprekker eller brudd, er utmerket for denne type rustfrie stål. Det lave karboninnholdet sørger også for at det er lettere å sveise enn andre typer stål [5].

316L

316L er en robust legering av austenittisk struktur, med et lavt innhold av karbon som har gode korrosjonsegenskaper. Bokstaven L antyder at stålet har et lavt innhold av karbon. Faktorer som varmebehandling, kjemisk sammensetning og varierende operasjonelle forhold, kan føre til en uttynning av krom i de områdene opp mot korn grenselinjene av materialet. Denne uttynningen av krom reduserer passiveringen og kan føre til at det oppstår forskjellig korrosjonsformer. Disse er i hovedsak galvanisk korrosjon, intergranulær korrosjon og groptæring (pitting). Materialet er også i noen tilfeller svært sårbar overfor H₂S- og CO₂ korrosjon [5].

2205 duplex

Duplex rustfrie stål har en blanding av ferrittisk og austenittisk mikrostruktur. Løseligheten til de forskjellige elementene variere mellom de to fasene. Dette kan føre til forandringer i korrosjonsegenskapene på grunn av temperaturforandringene som oppstår under sveising. Duplex er lett tilgjengelig og produseres i store mengder, i tillegg til at det har en ypperlig hardhet og gode korrosjonsegenskaper. Duplex har vist seg å være svært motstandsdyktig mot både generell korrosjon og spenningskorrosjon i omgivelser som inneholder H₂S-gass [3].

309Mo

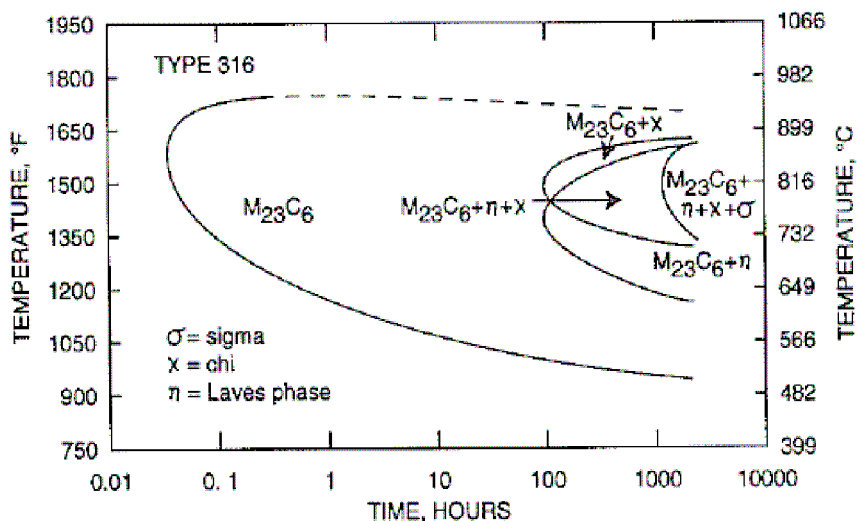
309Mo er et austenittisk nikkkel-krom rustfritt stål med gode korrosjonsegenskaper og har bra styrke ved høye temperaturer. Det lave innholdet av karbon reduserer faren for karbidutfelling og øker sveisbarheten. 309Mo anses å ha en tilnærmet lik sveisbarhet som type 304 og 304L, men det kan ikke herdes ved varmebehandling. Stålet bør heller ikke brukes ved temperaturer over 1800 °F (982 °C) [6] (referansen er inkludert i vedlegg 2).

Alloy 625

Alloy 625 har en bedre motstand mot korrosjon sammenlignet med mange av materialene som er beskrevet tidligere i dette avsnittet. Alloy 625 inneholder mye nikkkel og har veldig gode korrosjonsegenskaper. Det høye nikkkelinnholdet fører derimot til at disse materialene er veldig kostbare, og de bør av økonomiske grunner bare brukes dersom det ikke finnes rimeligere løsninger [3].

2.3 Varmerbehandling av austenittisk rustfritt stål

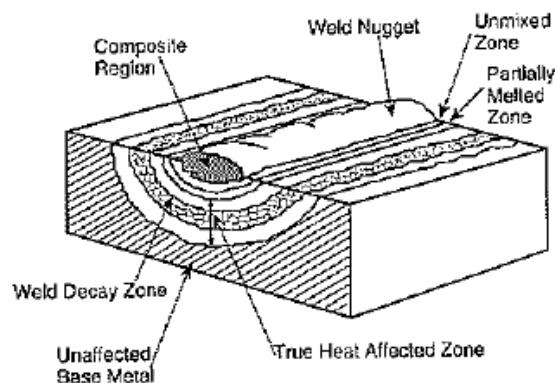
Eksponering av austenittisk rustfritt stål ved høye temperaturer kan over tid føre til at det felles ut forskjellige utfellingsprodukter. De forskjellige utfellinger i austenittisk rustfritt stål er nevnt nedenfor men ikke beskrevet i detalj. Dannelsen av slike utfellinger blir beskrevet i den metallurgiske litteraturen ved hjelp av TTP-diagram (tid – temperatur – utfelling). Et TTP- diagram for 316 rustfritt stål er vist i figur 2.5. Figuren viser at karbid ($M_{23}C_{16}$), chi, Laves fase, og sigma kan felles ut ved bestemte temperaturer. Figur 2.5 viser også at $M_{23}C_{16}$ karbid kan felles ut etter relativt kort tid, eller ved rask nedkjøling sammenlignet med andre utfellingsprodukter [4].



Figur 2.5: TTP-diagram for et 316 rustfritt stål som inneholder 0,066 % karbon [4].

2.3.1 Sensibilisering

Når rustfritt stål sveises oppstår det ofte situasjoner hvor det felles ut kromkarbider i korn grensene. Stålet kan da sies å være sensibilisert. Krom er som nevnt tidligere, veldig viktig for å oppnå passivering av den eksponerte overflaten til stålet. Området rundt sveisesømmen er kjent som den varmepåvirkede sonen (HAZ). Figur 2.6 beskriver hvordan dette området er lokalisert i forhold til sveisesømmen. Denne sonen er utarmet for krom og vil derfor være utsatt for pittingangrep og intergranulær korrosjon. Intergranulær korrosjon i den sensibiliserte sonen er også kjent som "weld decay" [4]. I situasjoner hvor en mistenker at en vil få sensibilisering kan det derfor være lurt å bruke ståltyper med et lavt innhold av karbon for å forhindre at det oppstår utfellinger av kromkarbider.



Figur 2.6: Skjematisk oversikt over komponenter av en sveisesøm i et austenittisk rustfritt stål [4].

2.3.2 Fargebelegg (heat tint)

I forbindelse med sveising vil det i mange tilfeller dannes et fargebelegg i HAZ nær sveisesømmen. Denne misfargingen forårsakes av oksygen i utblåsingssgasen som benyttes under sveiseprosessen, og er en funksjon av oksygenkonsentrasjonen [7]. Et eksempel på en slik misfarging kan ses i figur 2.7. Fargene som oppstår varierer typisk fra mørkeblå til lys gul, og indikerer at det eksisterer et tykt lag med et modifisert oksid som dannes ved høye temperaturer. Dette fargebelegget må imidlertid ikke forveksles med den tynne og gjennomsiktige passive oksidfilmen som dannes på overflaten til rustfrie stål, og som i stor grad sørger for de gode korrosjonsegenskapene til materialet [8].



Figur 2.7: Bildet viser misfarging av HAZ i området nær sveisesømmen.

Komposisjonen til de forskjellige fargebeleggene varierer, men de består i hovedsak av en blanding av krom- og jernoksider. På undersiden av fargebelegget vil basematerialet derimot være utarmet for krom siden mesteparten av krom har dannet oksider i fargebelegget. Dette fører til at korrosjonsmotstanden til dette området blir kraftig redusert. Med mindre det passive oksidlaget til det uberørte materialet gjenoprettes, vil sveisesømmen lett angripes av pitting og spaltkorrosjon selv om basematerialet i utgangspunktet er motstandsdyktig [8].

2.4 Korrosjonsteori

Dette avsnittet omhandler generell korrosjon, galvanisk korrosjon og punktkorrosjon.

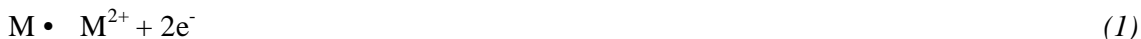
2.4.1 Generell korrosjon

Det eksisterer mange forskjellige definisjoner på korrosjon, men en vanlig oppfatning av dette begrepet er ”angrep på et metallisk material ved reaksjon med det omgivende medium”. Begrepet kan også utvides til å omfatte andre materialer enn de metalliske [9].

Korrosjon er naturens egen måte å returnere behandlede metaller til deres naturlige tilstand som kjemiske forbindelser eller mineraler. For eksempel, jern befinner seg i sin naturlige tilstand som oksiderte forbindelser (Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4). Når disse jernoksidene smeltes til jern- og stålrør, fjernes oksygen og det dannes elementært jern (Fe^0). Når stålet med tidens gang påvirkes av naturen og utsettes for vann og oksygen, vil Fe^0 til slutt vende tilbake til sin naturlige oksiderte tilstand [3].

Figur 2.8 viser hovedtrekkene ved korrosjon av et toverdige metall, som er neddykket i en oksygenholdig væske. Korrosjonsprosessen består av en katodisk og en anodisk reaksjon. Ved anodereaksjonen løses metallet opp og overføres til elektrolytten i form av M^{2+} -ioner.

Anodereaksjon (oksidasjon):



Elektronene som frigis ved anodereaksjonen strømmer gjennom metallet til det katodiske området hvor de forbrukes i katodereaksjonen. Reduksjon av oksygen er et eksempel på en katodereaksjon siden det er den mest utbredte katodereaksjonen i naturlige miljø. Oksygen som befinner seg i elektrolytten vil deretter forflytte seg til katoden og danne hydroksylioner på overflaten av metallet. For at en slik korrosjonsprosess skal kunne foregå, må man også ha en elektrolytt i kontakt med metallet. Den elektriske strømkretsen sluttes ved ioneledning gjennom elektrolytten. Denne oppløsningsprosessen kalles våt korrosjon [9].

Katodereaksjon (reduksjon):



Dersom det ikke er tilstrekkelig oksygen i elektrolytten vil hydrogen komme inn og erstatte oksygen i katodereaksjonen:

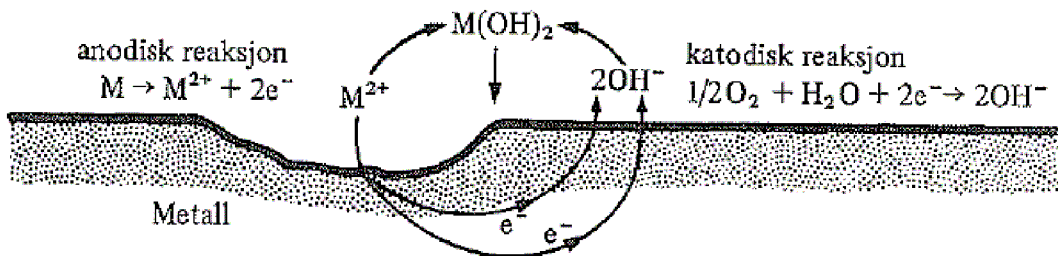
Alternativ katodereaksjon (reduksjon):



I figur 2.8 møtes OH^- -ioner og toverdige metallioner og danner et metallhydroksyd som eventuelt felles ut. Nedenfor er det vist et eksempel med jern som reagerer med OH^- -ioner.



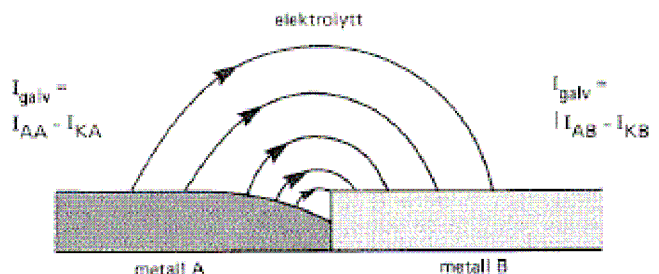
Toverdig jernhydroksyd er ikke stabilt og oksiderer under tilgang på oksygen og vann til treverdig hydratisert oksid, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Dette er vanlig rød rust, men dersom det er lite tilgang på oksygen vil det dannes svart Fe_3O_4 [9].



Figur 2.8: Våt korrosjon av et toverdig metall (f. eks jern) i en oksygenholdig elektrolytt [9].

2.4.2 Galvanisk korrosjon

Galvanisk korrosjon oppstår når to forskjellige metaller kommer i kontakt med hverandre under tilstedeværelsen av en elektrolytt. Det etableres et korrosjonspotensial, E_{kor} , i metallene, hvor hastigheten til de anodiske og katodiske reaksjonene er like store. Metallet som har høyest korrosjonspotensial, dvs. er mest nobelt, vil fungere som katode. Metallet med et mer aktivt korrosjonspotensial er anoden. Korrosjonspotensialet til anoden forskyves i en mer nobel retning, og korrosjonspotensialet til katoden vil forskyves mot en mer aktiv retning. Mellom katoden og anoden er det mulig å måle en strøm. Korrosjonshastigheten øker på anoden og stopper på katoden [4]. Figur 2.9 viser hvordan metall A korroderer i kontakt med et edlere metall B.



Figur 2.9: Galvanisk korrosjon [9]

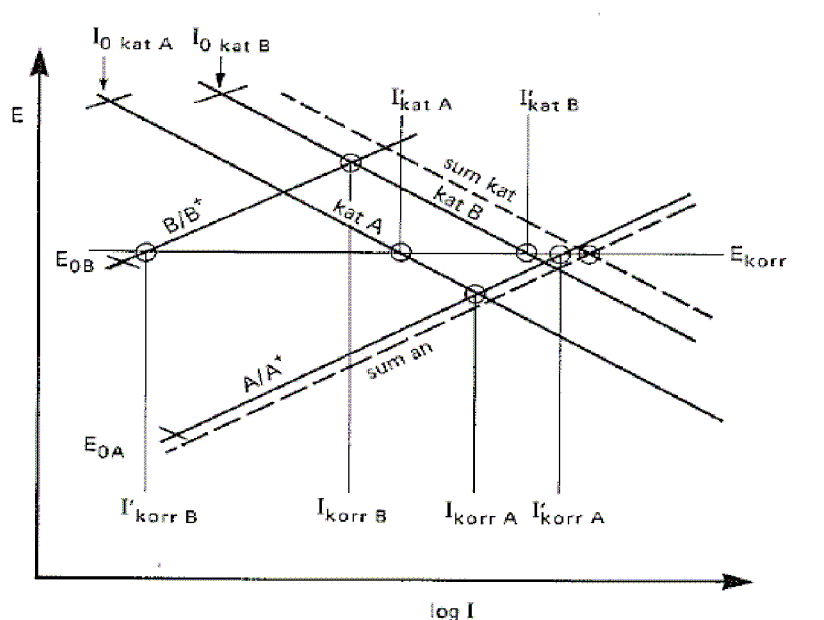
Omfanget av galvanisk korrosjon avhenger av arealforholdet til de to metallene. Dersom arealet til katoden er veldig stor i forhold til anoden, vil en få kraftig korrosjon. En liten katode og stor katode vil derimot føre til at korrosjonen blir sterkt begrenset [4]. En akseptabel måte å forklare og anslå faren for galvanisk korrosjon på er å bruke spenningsrekken. Dette er en rekke for standard likevektspotensial for de ulike metallene. Dersom spenningsrekken brukes må en være oppmerksom på at den kan være veldig misvisende, siden potensialene er et uttrykk for termodynamiske forhold som ikke forteller noe om reaksjonshastigheten. I tillegg er det edleste metallet i en kopleing ofte ikke inkludert i korrosjonsprosessen med sine ioner. Likevektspotensialet til metallet er derfor ikke så viktig [9].

Det finnes også mer praktiske spenningsrekker som viser korrosjonspotensialet for ulike metaller i et gitt medium. En slik spenningsrekke er vist i figur 2.10. I denne spenningsrekka vil potensialverdiene for hvert material variere mye etter hvilke forhold som eksisterer. Temperaturen og strømningshastigheten har stor betydning i denne sammenheng. Dette fører i neste omgang til at rekkefølgen av materialene også kan variere. Denne typen spenningsrekker er bedre enn standardpotensialrekken ved evaluering av galvanisk korrosjon, men det likevel bare en kvalitativ og ufullstendig informasjon. Dersom man ønsker å forklare hvilke forhold som bestemmer galvanisk korrosjonshastighet, og å forutsi denne, må en undersøke overspenningskurvene for de reaksjonene som er med i prosessen. Disse kurvene tegnes ofte i form av såkalte E/ig i diagram for å ta hensyn til metallenes respektive areal [9].

Material	Korrosjons- potensial mV (SHE)
AISI 316 stål (passivt)	+ 200
NiCu 30 Fe (monel)	+ 170
AISI 304 stål (passivt)	+ 170
Sølv	+ 120
Titan	+ 100
NiCr 15 Fe	+ 80
AISI 316 stål (aktivt)	+ 70
Ni 99,6	+ 50
CuNi 30 Fe (0,47% Fe)	0
CuZn 28 Sn	- 40
Kopper	- 110
AISI 304 stål (aktivt)	- 280
Støpejern	- 360
Ulegert stål	- 360
AlMn	- 690
Sink	- 780

Figur 2.10: Spenningsrekke for ulike metaller i sjøvann ved 25 °C og strømningshastighet 4 m/s [9].

I figur 2.11 kan man se to korroderende metaller, A og B. De stiplede linjene på figuren er summen av de anodiske og katodiske reaksjonene. Den katodiske reaksjonen kan finne sted både på A og B. Med referanse til E/ig i kurvene for hver reaksjon kan man tegne inn sumkurver for henholdsvis anodiske og katodiske strømmer. Dette felles potensialet bestemmes ut i fra skjæringspunktet mellom sumkurvene. I tillegg er strømmene for hver enkelt reaksjon gitt ved skjæringspunktet mellom linjen $E = E_{\text{kor}}_i$ og E/ig i kurven for hver reaksjon.



Figur 2.11: Anodiske og katodiske overspenningskurver for et galvanisk element av metallene A og B [9].

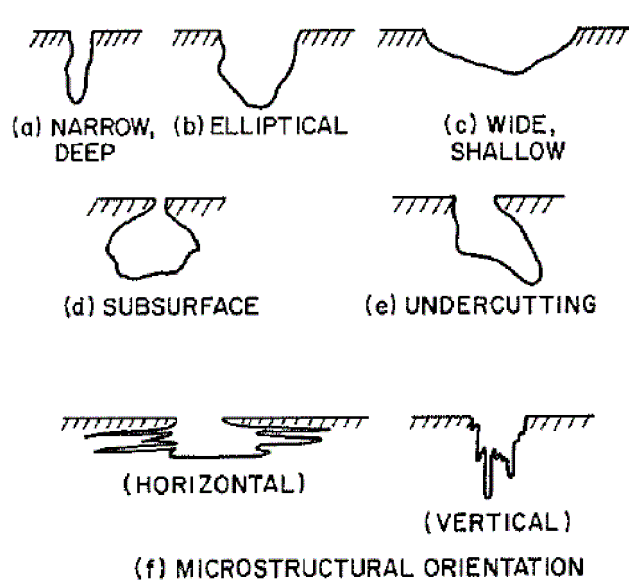
Som vist i figuren, vil strømtettheten på metall A øke fra I_{korrA} til I_{korrA} . Samtidig minker den på metall B fra I_{korrB} til I_{korrB} når metallene koples sammen. Dette fører til at metall B beskyttes mot korrosjon ettersom det fungerer som katode i den galvaniske koplingen. Den galvaniske strømmen mellom de to metallene kan finnes ved å ta differansen mellom katodisk og anodisk strøm på det edlere metallet, eller på det uedlere metallet [9].

2.4.3 Punktkorrosjon (pitting)

Punktkorrosjon blir ofte kalt for groptæring eller gropkorrosjon. Det er også viktig å merke seg at groper av ulik form også oppstår ved andre mekanismer som galvanisk korrosjon, tildekkingskorrosjon, erosjonskorrosjon og kavitasjonskorrosjon. Punktkorrosjon vil imidlertid i denne sammenheng betegnes som pitting.

Pitting er en vanlig korrosjonstype av rustfritt stål i løsninger som inneholder halogenioner [10]. Pitting er en svært ødeleggende korrosjonsform ettersom konstruksjoner og utstyr lett kan gjennomtæres uten at man legger merke til det. Det er vanskelig å beregne omfanget av pitting, og gropene er ofte så tildekt eller trange at de er vanskelige å oppdage. Hovedårsaken til dette er at antall og størrelse av groper fluktuerer fra område til område, og dybden av disse varierer mye. Det har vist seg vanskelig å bestemme utviklingen av pitting i laboratoriet fordi det under mer realistiske forhold ofte tar mye lengre tid før gropene blir synlige [9].

Gjennomtæringshastigheten er svært høy sammenlignet med generell korrosjon. Pitting karakteriseres ved smale groper som har en radius av samme størrelsesordenen som, eller mindre enn dybden. Gropene vil ofte ha forskjellige former men fellestrekket er den tydelige avgrensingen mellom dem. Figur 2.12 viser forskjellige gropformer som oppstår ved pitting. Pitting oppstår dersom elektrodepotensialet overstiger en kritisk verdi, pittingpotensialet E_{pit} , som avhenger av flere forhold [9]. Dette er forklart nærmere i kapittel 2.5.



Figur 2.12: Forskjellige gropformer ved pitting [4].

Mekanisme

Mekanismen for pitting ble først beskrevet av Evans, og representerte i mange år et betydningsfullt fremskritt for forståelsen av pitting [4]. En skiller mellom mekanismen for initiering og mekanismen for vekst av groper. Teorien for initiering av vekst er betydelig mindre enn for vekst [9].

En grop initieres ved adsorpsjon av aktiverte halogenioner, f. eks kloridioner, på defekte områder i oksidfilmen. Slike områder kan være slagginneiringer eller andre forurensinger på overflaten av metallet. Når pittingpotensialet oppnås, vil styrken av det elektriske feltet ovenfor det tynneste partiet av oksidfilmen bli så høyt at halogenioner kan trenge gjennom. Samtidig vil oksidfilmen begynne å gå i oppløsning [10]. Så snart gropen er dannet vil den fortsette å vokse autokatalytisk. Dette foregår på samme måte som i spaltkorrosjon [9]. Den anodiske reaksjonen i bunnen av gropen balanseres av den katodiske reaksjonen på overflaten. Den økende konsentrasjonen av metallioner i gropen fører til en migrasjon av kloridioner for å opprettholde nøytraliteten [4].

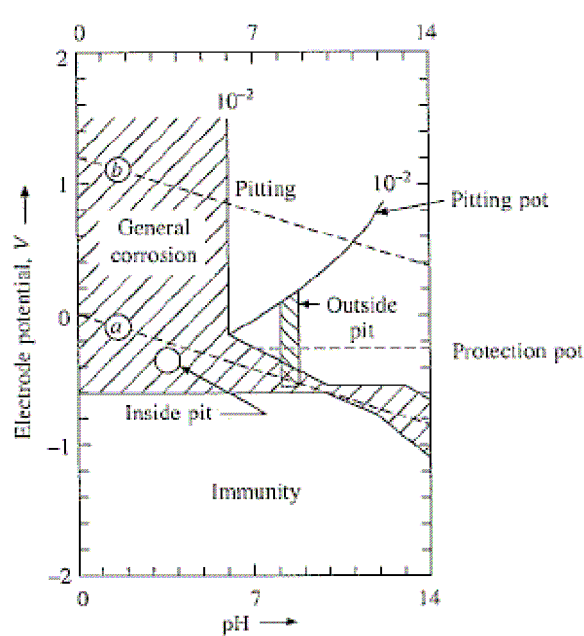


Metallkloridet som dannes hydrolyseres av vann til hydroksid og syre:



Dannelsen av saltsyre gjør at pH senkes, og kan føre til at katodereaksjonen H^+/H_2 også kommer inn og supplerer oksygenreaksjonen. Dette foregår inne i gropen. Metallioner som dannes inne i gropen, migrerer og diffunderer ut og er hele tiden i elektrisk likevekt med kloridioner [9].

Sammenhengen mellom pH og potensialet ved pitting av jern i en løsning av kloridioner kan forklares med et potensial-pH diagram som vist i figur 2.13. Diagrammet viser at ved tilstrekkelig tilgang på oksygen utenfor gropen, økes potensialet over pittingpotensialet. Dette fører til at pitting initieres. Løsningen i gropen har under normale forhold en pH verdi i størrelsesorden 0-1. Konsentrasjonen av kloridioner er også veldig høy i gropen, og kan i praksis bli opptil 5 M [5].



Figur 2.13: Potensial og pH ved pitting av jern i en kloridløsning [5].

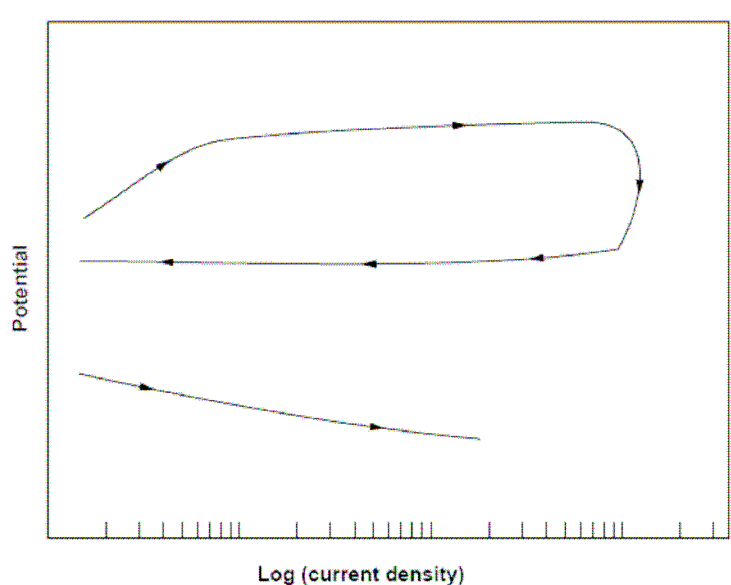
2.5 Elektrokjemiske teknikker - Potensiodynamisk polarisasjon

Potensiodynamiske polarisasjonsteknikker blir ofte brukt i forbindelse med korrosjonstesting i laboratorier. Denne teknikken gir verdifull informasjon om korrosjonsmekanismer, korrosjonshastighet, og sier noe om hvor følsomt et metall er overfor korrosjon i et gitt miljø. Teknikken er spesielt tilrettelagt for å evaluere lokalisert korrosjon og spesielt pittingegenskapene til metaller.

I denne teknikken blir den påtrykte spenningen på elektroden som studeres, tilført ved en kontinuerlig frekvens relativt til en referanseelektrode ved hjelp av en potensiostat. Spenningen økes først i den anodiske retningen (anodisk sveip). Ved en valgt strømtetthet, ofte kalt grensestrømmen, reverseres spenningsretningen mot en mer katodisk eller aktiv retning (katodisk sveip). Sveipen avsluttes ved en annen valgt spenning, vanligvis ved korrosjonspotensialet. Korrosjonsegenskapene kan deretter tolkes ut i fra strukturen til polarisasjonskurven. Selv om det er relativt enkelt å generere slike kurver, kan det være svært vanskelig å tolke dem [11].

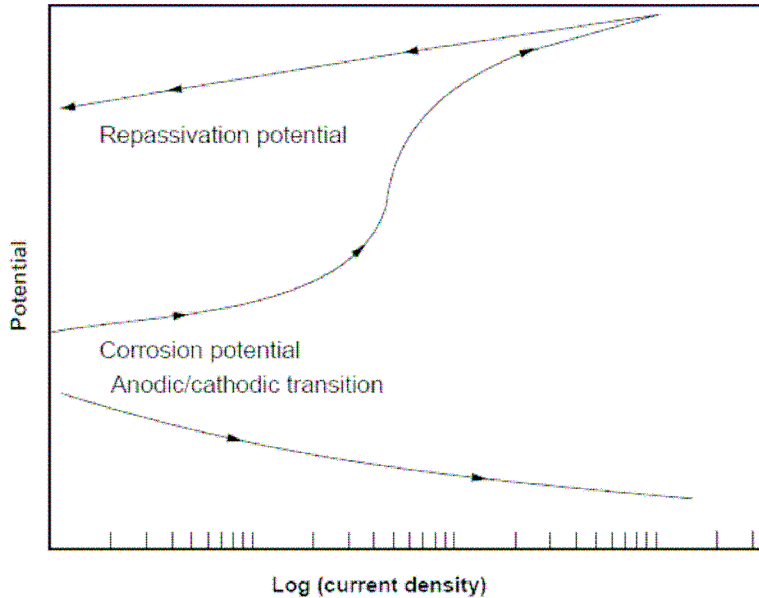
Kritiske pittingpotensialer – E_{pit} og E_{rep}

To potensialer som ofte benyttes i forbindelse med karakterisering av lokalisert korrosjon er pittingpotensialet, E_{pit} , og repassiveringspotensialet, E_{rep} . En vanlig tolkning er at pitting vil inntreffe dersom hysteresen (en syklisk polarisasjonskurve) mellom den anodiske og katodiske sveipen forekommer som vist i figur 2.14, og at korrosjonspotensialet er anodisk (nobelt) i forhold til pittingpotensialet. Pittingpotensialet er det potensialet hvor man får en kraftig økning i strømtettheten. Dette skjer under den anodiske sveipen. Den beskyttende filmen vil starte å brytes ned og det vil oppstå pitting. Prøven som testes antas å være motstandsdyktig mot lokalisert korrosjon hvis korrosjonspotensialet ligger katodisk i forhold til repassiveringspotensialet, eller hvis polarisasjonskurven fremstår som vist i figur 2.15 [11]. Det kan nevnes at korrosjonspotensialet, E_{korros} , er det potensialet hvor den totale raten av alle anodiske og katodiske reaksjoner er like store [4]. Vanligvis vil man se små groper på prøveelektroden etter eksperimentet. Det er viktig å merke seg at pittingpotensialet ikke er en absolutt parameter, men varierer etter metallurgiske og omgivelsesbestemte forhold. Dette kan man se dersom det oppstår en spekk på et lite område av prøvestykket, f.eks. mellom prøvestykket og en elektrodeholder. Pittingpotensialet vil i et slikt tilfelle sannsynligvis reflektere nedbrytningen av passiviteten i denne sprekken [11].



Figur 2.14: Typisk polarisasjonskurve for et material som antyder stor risiko for lokalisert korrosjon i form av pitting eller spaltkorrosjon (pilene indikerer sveiperetning) [11].

Det er finnes flere måter å bestemme repassiveringspotensialet [11]. Repassiveringspotensialet kan velges som det potensialet hvor den anodiske og katodiske sveipen treffer hverandre og fullfører hysteresen. Det vil ikke forekomme pitting under dette potensialet, og groper som allerede har oppstått vil repassiveres [3]. Alternativt, kan repassiveringspotensialet velges som det potensialet hvor strømtettheten når den laveste avlesbare verdien på den anodiske sveipen. En av grunnene til å velge denne metoden er at det for noen polarisasjonskurver, slik som vist i figur 2.15, ikke forekommer noe skjæringspunkt mellom den anodiske og katodiske sveipen. En bør uansett være konsekvent og bruke den samme metoden for alle polarisasjonskurvene i hvert enkelt studie [11].



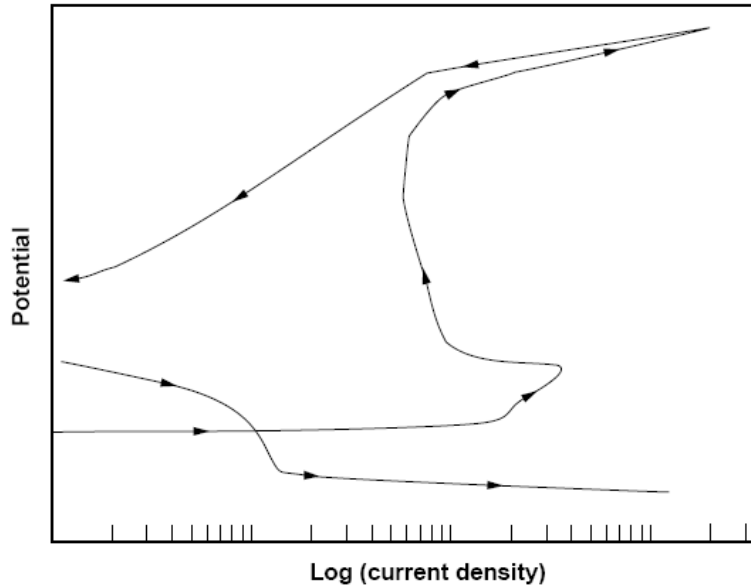
Figur 2.15: Polarisasjonskurve for et fullstendig passivt material som antyder liten risiko for pitting, spaltkorrosjon og generell korrosjon (pilene indikerer sveiperetning) [11].

Hysteresese

Hysteresesen er et karakteristisk trekk ved polarisasjonskurver, og kjennes igjen som den delen av kurven hvor den anodiske og katodiske sveipen ikke overlapper hverandre. Hysteresene som er vist i figur 2.14 og 2.15, er et resultat av en forstyrrelse til kjemien av passivering til overflaten når potensialet økes. Passiveringen gjenopprettes når potensialet reverseres tilbake til korrosjonspotensialet. For et gitt eksperiment, vil en økende størrelse på hysteresen indikere en økende forstyrrelse av passiviteten til prøveoverflaten og føre til at det blir vanskeligere å gjenopprette passiviteten. Man kan si at en stor hysteresese tyder på at materialet er veldig utsatt for lokalisert korrosjon. Motsatt, vil en liten hysteresese indikere at materialet lett kan repassiveres, og at det er mindre utsatt for lokalisert korrosjon [11].

Aktiv-passiv overgang (anodic nose)

”Anodic nose” er et navn som ofte gis i tilfeller hvor en får en kraftig økning i strømmen ved økende potensial i den anodiske retning like ved korrosjonspotensialet. Strømmen går deretter gjennom en maksimumverdi før den avtar og ender opp på en lav verdi. Denne avtakende strømmen kan tyde på at overflaten til materialet gjennomgår en form for passiveringsprosess eller forandring i valens (Fe^{2+} til Fe^{3+}) når potensialet økes. Figur 2.16 viser et eksempel på dette. Tilstedeværelse av et slikt karakteristisk trekk tyder på at materialet har en begrenset korrosjonshastighet ved korrosjonspotensialet [11].



Figur 2.16: Polarisasjonskurve for et material som har en "anodic nose" (pilene indikerer sveiperetning) [11].

Overgangspotensial fra anodisk til katodisk

Dette potensialet antas å være det potensialet hvor strømmen forandres fra anodisk til katodisk i løpet av den reverserte delen av sveipen. Dette potensialet vil eksistere dersom polarisasjonskurven forekommer som i figur 2.14 og 2.15. Forskjellen mellom dette potensialet og korrosjonspotensialet kan skaffe til veie ytterligere indikasjon på om det eksisterer en vedvarende passivitet i materialet [11].

Betydningen av strømtetthet

Strømtettheten hvor den anodiske sveipen reverseres (eller grensestrømmen) kan ha stor betydning for utseende av polarisasjonskurvene og verdien til repassiveringspotensialet. Grunnen til dette er at verdien til repassiveringspotensialet bestemmes av hvor mye skade det er på den passive overflaten forut for forsøket. Overflaten til materialet er direkte avhengig av hvor langt den anodiske sveipen genereres, og vil ta større skade desto lengre sveipen føres i anodisk retning. Det er derfor viktig å opprettholde et konstant vendepunkt til strømtettheten dersom man skal sammenligne materialer i et bestemt miljø [11].

2.6 Andre teknikker for bestemmelse av pittingmotstand

2.6.1 Kritisk pittingtemperatur (CPT)

CPT defineres som den laveste temperaturen som må til for å produsere pittingangrep [12]. Konseptet ble introdusert av Brigham og Tozer, og har siden den gang blitt brukt til å klassifisere rustfritt stål og nikkelbaserte materialer, samt sveiseprosedyrer [13].

CPT verdier måles vanligvis i relativt konsentrerte kloridløsninger. Verdiene er kjent å være uavhengig av kloridkonsentrasjoner i verdiområdet fra 0,001 – 5 M, og pH i området 1-7. CPT kan likevel påvirkes av høye konsentrasjoner av sulfat eller tiosulfat [13]. ASTM G48 er en standardisert test som ofte blir brukt for å bestemme CPT. I denne testen senkes kuponger av testmaterialet ned i en løsning av 6 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, i egnede flasker ved konstant

temperatur. Kuponene eksponeres over en gitt tid, vanligvis 72 timer, avhengig av type material. Evaluering av prøvene inkluderer vekttapsmålinger og bruk av mikroskop [4].

2.6.2 Pittingmotstandsekvivalenten (PREN)

PREN er en teoretisk måte for å sammenligne pittingmotstanden av en rekke rustfrie stål basert på deres kjemiske sammensetning. PREN-verdiene kan være nyttige ved rangering og sammenligning av forskjellig typer rustfrie stål. På den annen side kan ikke PREN-verdiene brukes for å forutsi hvorvidt en bestemt type stål vil være egnet for en gitt applikasjon hvor det kan være fare for pitting. Reelle eller spesifiserte komposisjonsrekker kan brukes og omfatter vanligvis krom, molybden og nitrogen i lisingene.

Formlene som brukes ved utregninger av PREN ser vanligvis slik ut:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + m \% \text{Mo} + n \% \text{N} \quad (7)$$

m og n er faktorene for molybden og nitrogen. Disse to legeringselementene vektlegges for å ta hensyn til den sterke innflytelsen de har på pittingmotstanden. Den mest brukte versjonen av formelen er:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3 \% \text{Mo} + 16 \% \text{N} \quad (8)$$

Andre formler legger mer vekt på nitrogen med faktorer opptil 27 eller 30. Denne ekstra vektleggingen av nitrogen har ingen dramatisk effekt på rangeringen siden nitrogeninnholdet i de fleste rustfrie stål er meget lavt. Wolfram er også inkludert i den molybdenrangerende faktoren for å få med effekten den har på pittingmotstanden i enkelte typer superduplex. I slike tilfeller brukes det en annen modifisert formel [14]:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3(\% \text{Mo} + 0.5 \% \text{W}) + 16 \% \text{N} \quad (9)$$

PREN-verdiene forteller oss hva vi allerede vet, at høyere leget rustfritt stål har en høyere pittingmotstand. PREN-verdiene må imidlertid brukes med varsomhet i situasjoner hvor en skal velge ut materialer. Slike forhold fører ofte med seg en stor risiko. Dette kommer ikke som noen overraskelse når en tenker på hvor mange variabler som ikke er tatt med i formelene som brukes ved utregningen av PREN [15] (referansen er inkludert i vedlegg 3).

3 Eksperimentelt

Denne delen av oppgaven består av korrosjonstester, analyse av kjemisk sammensetning og bestemmelse av korrosjonspotensialer. Det ble gjennomført korrosjonstester for å undersøke korrosjonsegenskaper til rundsveiste (girth welded) clad-rør, og materialene Alloy 625, 2205 duplex, 309Mo og 316L. Prøvene ble testet ”i ny tilstand” og gjennomgikk ikke forbehandling. Korrosjonstesten som ble utført var pittingtester med sykliske polarisasjonsmålinger. Det ble også gjort forsøk på å teste prøvene i henhold til ASTM standard G 48, kritisk pitting temperatur, men det lot seg vanskelig gjennomføre og er derfor ikke tatt med i denne oppgaven.

Alle forsøkene i denne oppgaven ble utført ved 25 °C i en løsning med 0,5 M (3,56 %) NaCl, fjernet for oksygen ved utblåsing med N₂-gass. Det ble brukt en motelektrode av platina i alle forsøkene. I tillegg er alle potensialer som er målt i dette arbeidet referert til en standard kalomel elektrode (SCE).

3.1 Material og rørdata

Det ble levert tre clad-rør (figur 3.4) med sveisesømmer bestående av henholdsvis Alloy 625, 2205 duplex og 309Mo/Alloy 625. Rørene ble levert med fly fra en av underleverandørene til Subsea 7 i Skottland. Clad-rørene bestod av to mindre rør på 22 cm som var blitt sveiset sammen i en såkalt rundsveis (girth weld). Rørene var 2,5 cm tykke med en ytre diameter på 37 cm, og indre diameter på 34,5 cm. Den kjemiske sammensetningen til de forskjellige materialene som er testet, samt pittingmotstandsekvivalenten, kan ses i tabell 3.1. De kjemiske sammensetningene er gitt av Subsea 7 [16].

Tabell 3.1: Kjemisk sammensetning av materialene i clad-rørene.

Elementer	316L	309Mo	Alloy 625	2205 duplex
C	0,014	0,0011	0,025	0,02
Cr	16,9	21,38	22,2	22
Mo	2,58	2,76	9,2	3,1
N	0,03	0,056	-	0,17
Si	0,63	0,32	0,12	-
Mn	1,22	1,48	0,07	-
P	0,028	0,018	0,008	-
S	0,001	0,001	0,001	-
Ni	10,8	14,87	61,4	6
Nb	-	-	3,49	-
Ti	-	-	0,21	-
PREN*	26,07	30,75	52,56	34,95

*Beregnet pittingmotstandsekvivalent nummer (PREN) = % Cr + 3.3 % Mo + 16 % N

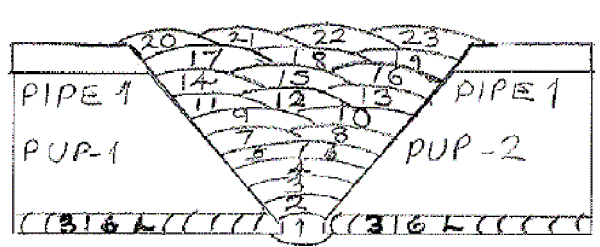
Spesifikasjonene for sveiseprosedyren til de tre rørene er presentert i tabell 3.2. De tre rørene er nummerert som 2168, 2169 og 2170. Videre viser tabellen hvilke sveisetråder som er brukt i sveisesømmen. Selve sveisesømmen er en V-sveis, og er bygget opp av tre lag, "Root", "Hot Pass" og "Fill/Cap", med "Root" som det nederste laget i V-sveisen. Disse sveisetrådene gjenspeiler de materialene som er tilsatt sveisesømmen.

Tabell 3.2: Spesifikasjoner for sveiseprosedyren til clad-rørene [16].

Serie	Root	Hot Pass	Fill / Cap	Purge Level
2168	Metrode 62-50*	Metrode 62-50	Metrode 62-50	< 500ppm O ₂
2169	SW 309LM**	SW 309Mo	Metrode 62-50	< 300ppm O ₂
2170	Metrode ER329N***	Metrode ER329N	Metrode ER329N	< 300ppm O ₂

* Sveistråd av Alloy 625
 ** Sveistråd av 309Mo
 *** Sveistråd av 2205 duplex

Informasjonen som er gitt i tabellen ovenfor viser at serie 2168 har en sveisesøm bestående av Alloy 625, mens serie 2170 er sveist med 2205 duplex. Serie 2169 har en sveisesøm bestående av to forskjellige typer sveistråder. Disse er 309Mo og Alloy 625, der Alloy 625 er tilsatt øverst i V-sveisen (fill/cap). I figur 3.1 kan man se et tverrsnitt av en rundveis der de forskjellige numrene (1-23) indikerer antall sveistråder som er tilsatt sveisesømmen.



Figur 3.1 Tverrsnitt av V-sveis til rørene [16].

3.2 Fremstilling av prøver til korrosjonstesting

Prøvene som ble testet i denne oppgaven ble utmaskinert fra clad-rørene. Det ble brukt en kappsag, SCK 400 Plus S.A.F. og en kappsag fra RUSCH. Disse kappsagene er presentert i figur 3.2 og 3.3.



Figur 3.2: Kappsag, modell SCK 400 Plus S.A.K.



Figur 3.3: Kappsag fra RUSCH.

Kappsagen i figur 3.2 ble brukt til å maskinere ut de groveste delene av røret. Deretter ble kappsagen fra RUSCH benyttet for å finkutte prøvene som ble brukt i pittingtestene. Før finkuttingen fant sted, ble prøvestykkene festet i en anordning slik at det var mulig å maskinere ut veldig små prøvestykker fra clad-rørene. Det ble benyttet en tykk dobbeltsidig teip på overflaten til prøvestykkene med rundsveis for å beskytte mot evt. skader under utmaskineringen.

3.2.1 Prøver med rundsveis (girth weld)

Prøvene til korrosjonstesting av rundsveisen ble utmaskinert med en dimensjon på ca. 65 x 2 x 10 mm. Det totale overflatearealet til prøvene varierte fra 13,56 til 14,56 cm². Figur 3.4 viser et av clad-rørene, mens figur 3.5 viser en prøve som er utmaskinert fra et clad-rør.



Figur 3.4: Clad-rør som fra leverandør.



Figur 3.5: Prøve med rundsveis.

Prøven ble deretter kuttet på langs, ca. 2 mm ut i fra selve innsiden av røret. På denne måten ble "clad" delen av røret (316L) separert fra grunnmaterialet (karbonstålet). Dette kan ses i figur 3.5. Det var viktig for forsøkene å separere prøven fra grunnmaterialet ettersom enhver rest av karbonstål ville ha en negativ innvirkning på korrosjonstestene. Gjenværende karbonstål kan føre til tidligere pitting og korrosjon på denne siden, før pitting kan fortsette på rotsiden (innsiden av røret ved rotsveisen) av prøvestykket.

Baksiden av prøven ble deretter slipt med 120-grit papir for å fjerne enhver mulig rest av karbonstål, ujevnheter og forurensinger. Prøvene ble finslipt med 500-grit papir. Til slutt ble det boret hull i prøvene slik at de kunne kobles til en tråd av platina. Figur 3.6 viser en slik prøve som er klargjort til korrosjonsforsøk. På bildet er sveisesømmen plassert i midten med omkringliggende HAZ. Man kan tydelig se et fargebelegg i HAZ som er dannet under sveisingen av skjøtene. Figur 3.7 viser baksiden, inn mot grunnmaterialet, av den samme prøven.



Figur 3.6: Prøve med rotsveis klar for korrosjonstesting.



Figur 3.7: Baksiden av prøve klar for korrosjonstesting.

I alt ble det laget syv prøvestykker til pittingtestene, og ble merket med vannfast penn og holdt separat vha merkede plastikkholdere. For oversiktens skyld, ble prøvene merket etter hvilke rør de var kuttet ut fra, og hvilke materiale som var i rotsveisen. Disse var henholdsvis serie 2168 (Alloy 625), serie 2169 (309Mo) og serie 2170 (2205 duplex), og disse definisjonene er brukt i resten av denne oppgaven.

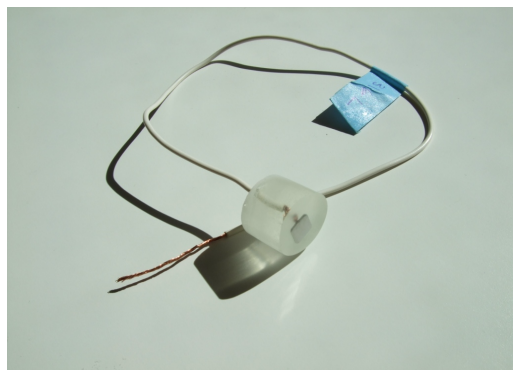
3.2.2 Prøver med rent metall

Rene prøver av Alloy 625, 309Mo og 2205 duplex ble maskinert ut fra selve randsveisen av en slik prøve som vist i figur 3.1. Prøvene av Alloy 625 og 2205 duplex ble maskinert ut fra øverste del av V-sveisen. Ettersom det var benyttet sveistråder av både Alloy 625 og 309Mo i sveisesømmen til rør 2169, måtte prøven av 309Mo maskineres ut fra nederste del av V-sveisen (rotsveisen). Prøvene av 316L ble utmaskinert som vist i figur 3.8.



Figur 3.8: Utsnittet på høyre side viser hvor prøven av 316L ble utmaskinert.

En kappemaskin fra RUSCH ble benyttet. Prøvene ble maskinert slik at prøveoverflaten hadde et totalt areal på ca. 1 cm^2 . Deretter ble det festet en skrue på hver av prøvene slik at de kunne forbindes til ledninger. Prøvene ble deretter støpt inn i epoksy og satt til lagring i ett døgn. Etter at epoksyen hadde størknet ble prøvene påført teip og merket. Så ble prøvene slipt med 500-grit papir for å få en jevn og fin overflate. Til slutt ble kantene mellom materialet og epoksyen dekket med superlim av merket SecuPlus. Limen var laget av cyanoakrylat. Prøvene ble ved senere anledninger pusset ned og brukt til nye forsøk for å gjennomføre tester hvor det ikke ble påført lim. Det ble totalt laget fire prøver støpt inn i epoksy. Figur 3.9 viser en prøve som er støpt i epoksy og klar til korrosjonstesting. Det ble også laget to prøver av 316L uten epoksy. Eksponeringsarealet til disse var ca. 2 cm^2 . Det ble boret hull i disse for å koble dem til ledninger. En slik prøve kan ses i figur 3.10.



Figur 3.9: Prøve innstøpt i epoksy klar for testing.



Figur 3.10: 316L prøve klar for testing.

Totalt antall prøvestykker til korrosjonsforsøk var 17. Tabell 3.3 viser en oversikt over hvor mange prøvestykker som ble laget og hvilke forsøk som ble gjennomført.

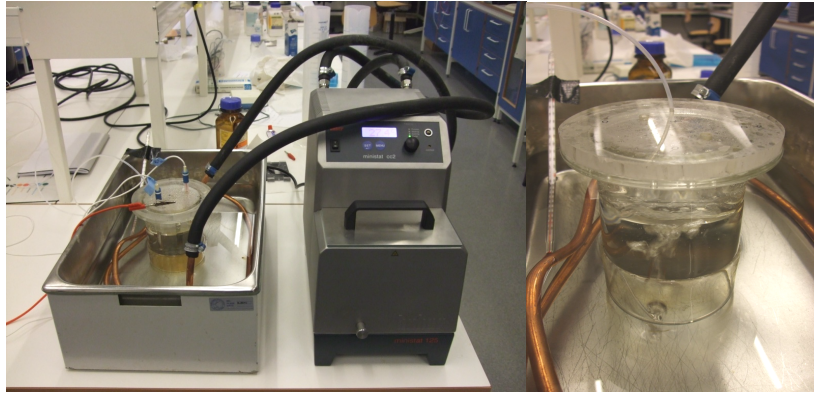
Tabell 3.3: Oversikt over antall prøvestykker som ble utmaskinert og antall gjennomførte forsøk.

	Ant. prøver	Antall forsøk		
		Pittingtest	Korr.potensial	Galvanisk
Med rundsveis				
2168 (Alloy 625)	2	2		
2169 (309Mo)	3	4		
2170 (2205 duplex)	3	3		
Rent metall				
316L	2	2		
Epoksy m/lim				
Alloy 625	1	1		
2205 duplex	1	1		
309Mo	1	1		
316L	1	1		
Epoksy u/lim				
Alloy 625	1	1	2	2
2205 duplex	1	1	2	2
309Mo	1	1	1	1
316L	1	1	2	2

3.3 Korrosjonsforsøk

Korrosjonsforsøkene ble gjennomført for å undersøke pittingegenskapene av rundsveisen til clad-rørene. Når en tester slike prøver som vist i figur 3.6, vil det oppstå usikkerhet om hvor pittingen vil initiere først. På bakgrunn av dette ble det derfor utført pittingtester av de respektive materialene som en slik prøve er bygget opp av. På den måten kunne en forsøke å sammenligne E_{pit} og bestemme hvilke komponenter som er minst motstandsdyktig mot pitting. Det var også viktig å vurdere pittingmotstanden til materialene for å øke kunnskapen rundt dette temaet. Det ble også gjennomført korrosjonspotensialmålinger og galvaniske forsøk.

Korrosjonstestene ble gjennomført ved 25 ± 1 °C. Testcellen ble plassert i et vannbad hvor vannet ble sirkulert gjennom en termostat for å opprettholde en jevn temperatur. Termostaten var av typen Ministat 125 fra Huber. Det ble benyttet et uisolert kopperrør for å sikre en god nok varmefordeling i vannbadet. Et termometer ble plassert i vannbadet for å kontrollere temperaturen. Testecellen som ble brukt var lufttett. Figur 3.11 viser hvordan dette er monteret.



Figur 3.11: Vannbadet, termostaten og testcellen som ble brukt under forsøkene.

3.3.1 Pittingtest

Det ble besluttet å anvende potensiodynamisk polarisasjon til pittingforsøkene, basert på ASTM standard G 61 [17]. Til dette ble det brukt elektrokjemiske instrumenter og programvare fra Gamry som var koblet opp mot en datamaskin. To parallelle forsøk av prøver med rundsveis ble gjennomført for 2168 (Alloy 625). Det ble gjennomført fire og tre parallelle forsøk for henholdsvis 2169 (309Mo) og 2170 (2205 duplex). Noen av disse prøvestykkene ble pusset ned og testet på nytt på grunn av gjenværende karbonstål. Ingen parallelle forsøk ble utført for prøvene som var støpt i epoksy, men det ble imidlertid gjennomført to parallelle forsøk av rene prøver av 316L.

Oksygenet ble fjernet fra elektrolytten med N_2 -gass. Det ble ikke brukt prøveholdere til prøvestykkene i forsøkene, som anbefalt i ASTM G61. En slik prøveholder skal sørge for at prøven blir eksponert for et areal på 1 cm^2 i elektrolytten. Eksponeringsarealet til prøvene i denne oppgaven varierte fra 1 til $14,56 \text{ cm}^2$. Standarden sier også at prøvene skal renses med ultralyd i rensmiddel og vann i 5 minutter. I disse forsøkene har prøvene blitt renses med acetone og destillert vann før nedsenkning i NaCl-løsningen. I tillegg bør prøvene, i følge standarden, pusses med 600-grit papir. Det har blitt brukt 500-grit papir i disse forsøkene.

Prøvene som ikke var støpt inn i epoksy ble koblet til en tråd av platina. Ca 920 mL 0,5 M NaCl-løsning ble så overført til testcellen. Løsningen ble deretter fjernet for oksygen med tilstrekkelig N_2 -gass. Det ble tilført N_2 -gass i ca. 60 minutter for prøvene med rundsveis og 30 minutter for resten av prøvene. Før prøven ble neddykket i elektrolytten, ble referanseelektroden og motelektroden plassert gjennom to hull i dekslet på testcellen. Prøvene lå neddykket i løsningen mellom 0,5 og 1 timer før forsøket startet. I tabell 3.4 vises parametrene som ble lagt inn på Gamry programvaren på datamaskinen. Etter pittingtestene ble prøvene undersøkt med mikroskop og digitalkamera. Det ble brukt et mikroskop, MZ 16 fra Leica, og et digitalkamera, FinePix f-47 fra Fujifilm.

Tabell 3.4: Parametere til potensiodynamisk polarisasjonsforsøk.

Startpotensial	(VINIT)*	0 V vs E_{korrr}
Sluttpotensial	(VFINAL)	0 V vs E_{korrr}
Øvre grense for potensial	(VAPEX)	2,5 V
Sveiphastighet, fremover	(SCANFWD)	0,17 mV/s
Sveiphastighet, bakover	(SCANREV)	0,17 mV/s
Øvre grense for strømstyrken	(ILIMIT)**	2, 5 og 10 mA

* Åpen-krets potensialet ble registrert av Gamry programvaren før forsøket startet

** Strømstyrken ble variert mellom 2, 5 og 10 mA etter hvor stort det eksponerte arealet var på prøvene i testen.

3.3.2 Korrosjonspotensial (E_{korrr})

Korrosjonspotensialene til prøvestykkene som var støpt inn i epoksy ble målt ved åpen krets. Til dette ble det brukt elektrokjemiske instrumenter, potensiostat og programvare fra Gamry som var koblet opp mot en datamaskin. Prøvestykkene ble pusset ned og benyttet til korrosjonstesting etter at forsøket var ferdig. Det ble gjennomført to parallelle forsøk for alle prøvene utenom 309Mo. Før prøvene ble neddykket i elektrolytten, ble referanseelektroden plassert gjennom et hull i dekselet på testcellen. Prøvestykkene ble plassert i testcellen og testet samtidig. 309Mo ble imidlertid testet i et separat forsøk. Forsøkene varte i to timer.

3.3.3 Galvaniske forsøk

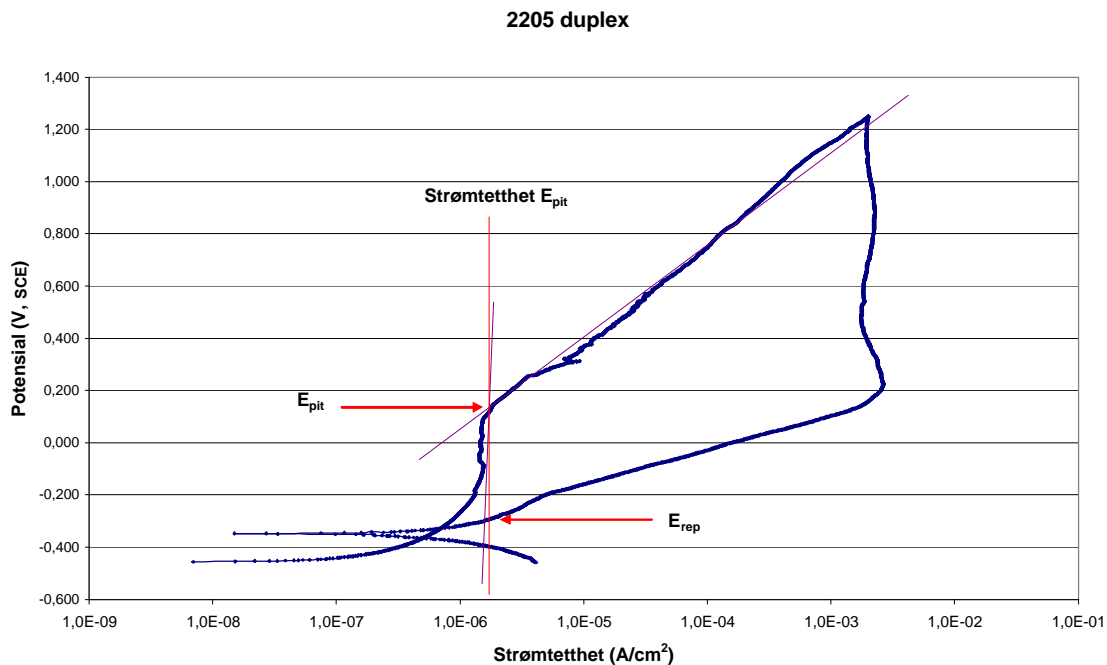
Det ble gjennomført galvaniske forsøk av prøvestykkene som var støpt inn i epoksy for å undersøke galvaniske koblinger mellom sveisesømmen og basematerialet (316L). Til dette ble det brukt elektrokjemiske instrumenter, potensiostat og programvare fra Gamry som var koblet opp mot en datamaskin. Alle de tre materialene som var tilsatt sveisesømmen (Alloy 625, 309Mo og 2205 duplex) ble koblet mot basematerialet. Prøvene ble rensset med acetone og vann, og det ble tilført N_2 -gass i 30 minutter før prøvene ble neddykket i elektrolytten. Det ble utført to parallelle forsøk, hvor prøvene ble pusset ned etter det første forsøket og testet på nytt. Prøvestykket med 309Mo ble imidlertid bare testet en gang. Arealet av den eksponerte prøveoverflatene var ca. 1 cm^2 for alle prøvestykkene, og arealforholdet var 1:1. Forsøkene varte i 20 timer. Følgende oppsett er benyttet under forsøket:

3 stk CE*	• 316 (CE)	* CE = motelektrode
3 stk RE**	• SCE (kalomel)	** RE = referanselektrode
WE ¹ ***	• 309Mo	*** WE = arbeidslektrode
WE ²	• 2205 duplex	
WE ³	• Alloy 625	

3.3.4 Polarisasjonskurver og analyser

Etter av forsøkene var gjennomført ble filene med resultatene lagret som Excel-filer. På denne måten kunne strømtettheten anslås ved å korrigere for neddykket areal til den angitte prøven. Deretter ble polarisasjonskurvene tegnet inn ved å plote logaritmen av strømtettheten mot potensialet.

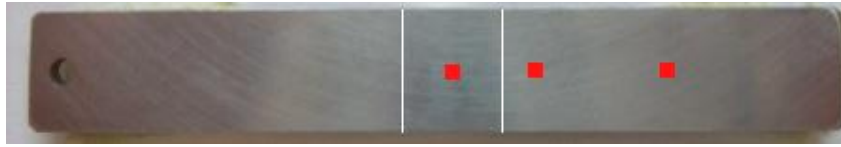
Pittingmotstanden ble analysert ved å lese av pittingpotensialet (E_{pit}) og repassiveringspotensialet (E_{rep}). Pittingpotensialet kan finnes ved å ekstrapolere de forholdsmessig rette delene av kurven før og etter nedbrytning. Deretter kan verdien leses av i skjæringspunktet mellom linjene. Vanligvis blir repassiveringspotensialet lest av der returkurven passerer den anodiske sveipen av polarisasjonskurven. I denne oppgaven ble repassiveringspotensialet avlest der hvor returkurven passerer den vertikale linjen for strømtettheten av pittingpotensialet. Grunnen til dette var at det i noen av forsøkene ikke fremkom hysteresis. I tillegg var det ikke noe skjæringspunkt mellom den anodiske og katodiske sveipen. Den samme metoden ble brukt til å tolke alle kurvene i dette eksperimentet. I figur 3.12 kan man se på hvilken måte dette ble utført. De lilla kurvene viser de ekstrapolerte linjene før og etter nedbrytning. Den røde vertikale linjen er satt ved strømtettheten til pittingpotensialet og skjærer den anodiske og katodiske delen av kurven.



Figur 3.12: Modell på avlesning av E_{pit} og E_{rep} .

3.4 Sveipe elektronmikroskopi (SEM)

Noen utvalgte prøver med rundsveis ble undersøkt i et elektronmikroskop for å analysere den kjemiske sammensetningen av basematerialet (BM), varmepåvirket sone (HAZ) og sveisesømmen (WM). En prøve fra hver av rundsveiene som allerede hadde gjennomgått pittingtesten ble undersøkt. WM ble definert ved å merke sveisesonen med tusj før prøven ble plassert inn i elektronmikroskopet. Dette kan ses som hvite linjer i figur 3.13. Til høyre for denne sonene finner man HAZ og deretter BM. De røde prikkene i figuren viser omtrent hvor på prøvestykket analysene ble utført. Etersom prøvene ikke ble etset, var det noe vanskelig å identifisere de forskjellige sonene. Det ble benyttet et elektronmikroskop, ZEISS Supra 55 VP med tilhørende Edax Genesis programvare til analysen. Resultatene fra analysen er presentert i tabell 4.4 i kapittel 4.3.



Figur 3.13: Bildet viser sveisesømmen innfelt med to hvite streker.

4 Resultater

Resultatene som er presentert i dette kapittelet er delt opp i tre deler. Den første delen består av resultater fra pittingtesten, og inneholder polarisasjonskurver med tilhørende avleste verdier, samt bilder av prøvene etter testing. I del to fremstilles potensialkurver og resultatene av korrosjonspotensialer ved åpen krets til de rene materialene som var støpt i epoksy. Del tre inneholder resultater fra de galvaniske forsøkene. Til slutt er resultatene fra SEM-analysen av prøvene med rundsveis presentert i form av tabell og bilde.

4.1 Pittingtest

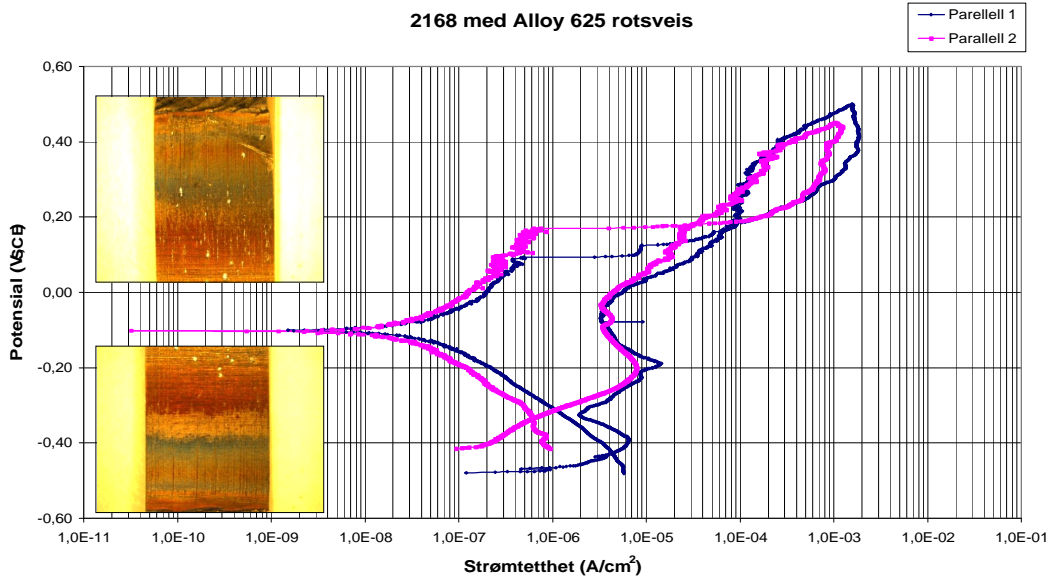
Denne delen består av sykliske polarisasjonskurver, resultater fra pittingtest og bilder av de undersøkte prøveoverflatene.

4.1.1 Potensiodynamiske polarisasjonskurver og resultater

I dette avsnittet presenteres polarisasjonskurvene og de avleste verdiene fra de potensiodynamiske polarisasjonsforsøkene. Det ble satt inn bilder i figurene for å illustrere til hvilken grad de forskjellige prøvene ble angrepet av korrosjon. Disse bildene ble tatt med mikroskop og er av varierende forstørrelsesfaktorer. Bilder som er tatt med digitalkamera er presentert senere i kapittelet.

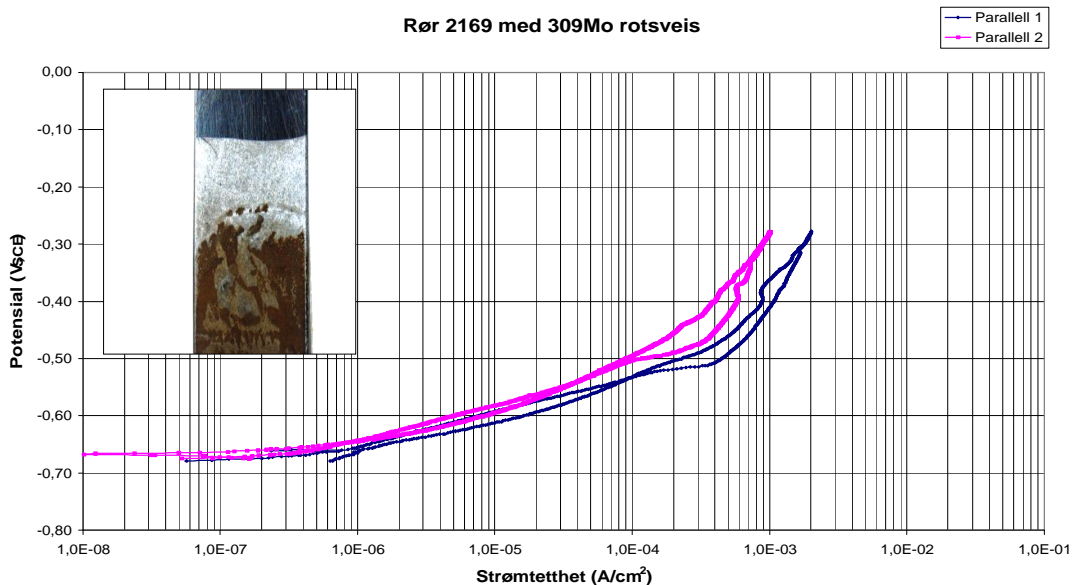
Prøver med rundsveis

Polarisasjonskurvene og de avleste verdiene for prøvene med rundsveis presenteres her. Figur 4.1 viser polarisasjonskurvene fra tre parallelle forsøk av prøve 2168 (Alloy 625). De innfelte bildene viser pittingangrep på begge parallellene. Pittingpotensialet ble målt til $-0,03$ for begge to. Repassiveringspotensialet ligger over pittingpotensialet, på henholdsvis $0,09$ og $0,17$ V. Startpotensialet var på henholdsvis $-0,48$ og $-0,42$ V.



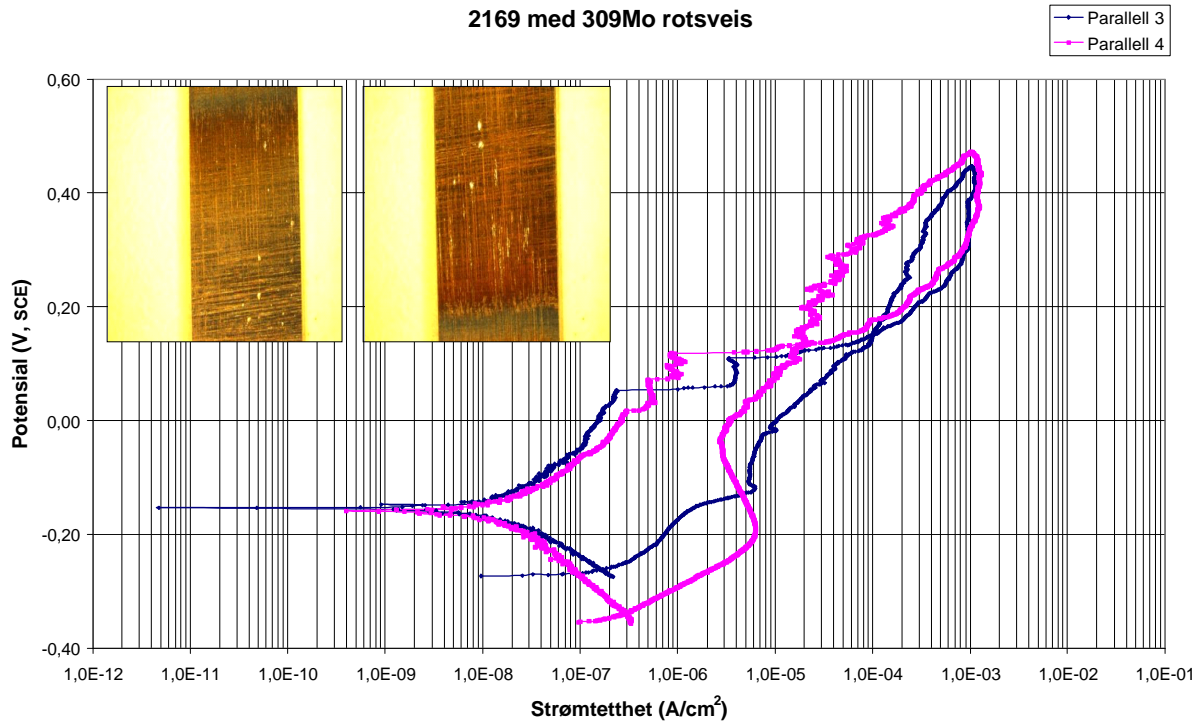
Figur 4.1: Polarisasjonskurver fra to paralleller av serie 2168 (Alloy 625).

Figur 4.2 viser to parallelle forsøk av serie 2169 (309Mo) som ble gjennomført med det samme prøvestykket. Siden man fikk generell korrosjon av karbonstålet på baksiden ble prøven pusset på nytt og testet igjen. Karbonsstålet var fremdeles ikke borte og man fikk en gjentakelse av det samme korrosjonsangrepet. Det innfelte bildet i figuren viser hvordan dette angrepet så ut på prøvestykket. Figuren er tatt med for å vise et eksempel på hvordan polarisasjonskurvene kan se ut dersom det oppstår generell korrosjon på prøvestykket. Pittingpotensialet, repassiveringspotensialet og startpotensialet til de to parallellene er ikke inkludert i denne oppgaven.



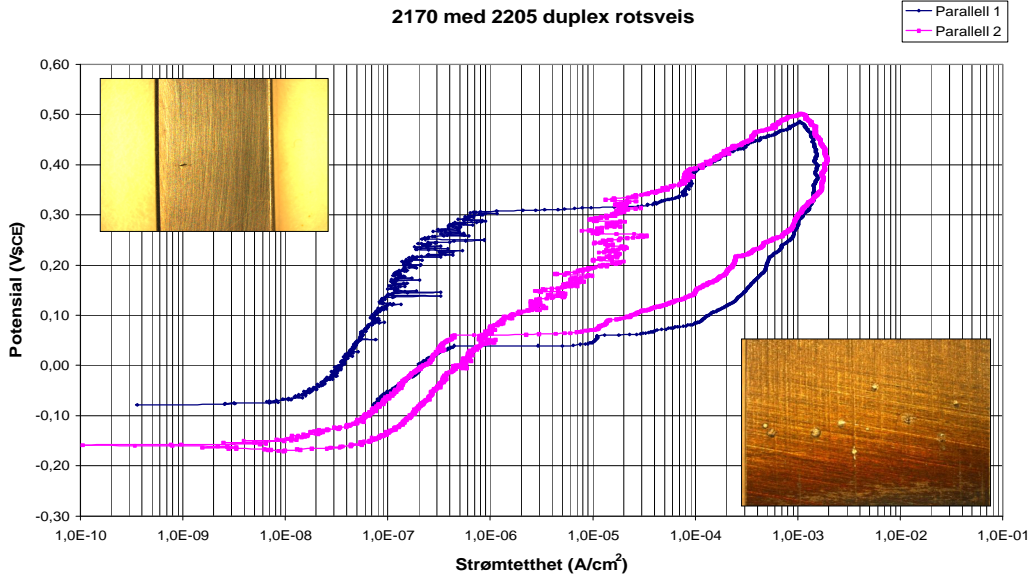
Figur 4.2: Polarisasjonskurver fra to paralleller av serie 2169 (309Mo).

Figur 4.3 viser polarisasjonskurver fra to parallelle forsøk av serie 2169 (309Mo). I motsetning til de to parallelle forsøkene som er vist i figur 4.2, var alt karbonstålet fjernet slik at man unngikk generell korrosjon på prøvestykkene. De to innfelte bildene viser at begge prøvestykkene ble utsatt for pitting. Pittingpotensialet ble målt til -0,02 og -0,04, repassiveringspotensialet ble målt til henholdsvis 0,11 og 0,12 V, mens startpotensialet var på -0,27 og -0,35 V. Ut i fra de to polarisasjonskurvene ser man at den ene kurven viser en større hysteresis samtidig som den har en ”anodic nose” ved ca. 0,20 V.



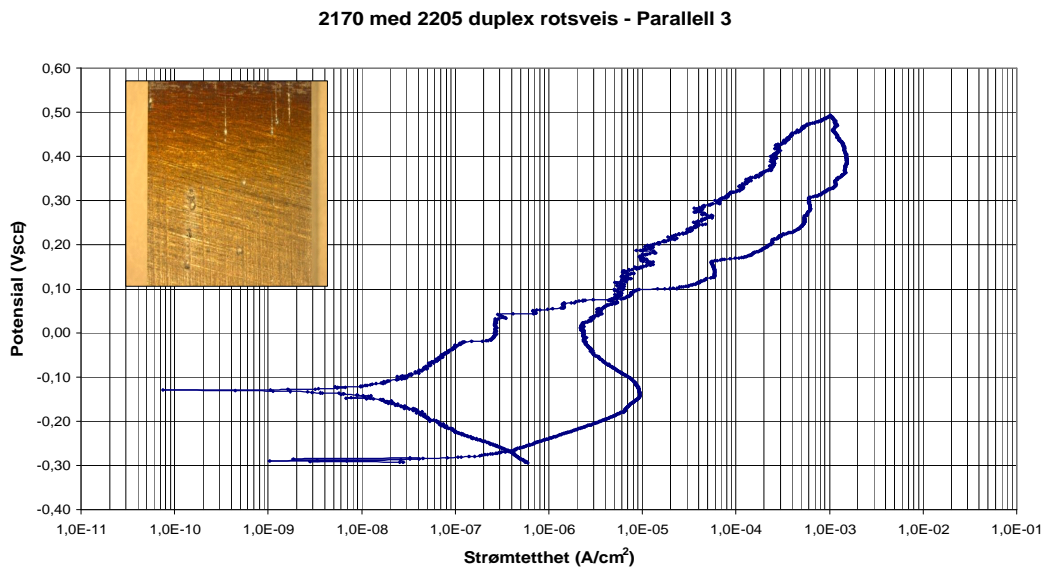
Figur 4.3: Polarisasjonskurver fra to paralleller av serie 2169 (309Mo).

I figur 4.4 vises polarisasjonskurver fra to paralleller av 2170 (2205 duplex). Pittingpotensialet var likt for begge prøvene og ble målt til 0,33 V. Repassiveringspotensialet var på henholdsvis 0,03 og 0,08 V, mens startpotensialet ble målt til -0,08 og -0,17 V. Det innfelte bildet oppe til venstre viser en grop på baksiden av den ene prøven. Bildet nede til høyre viser pitting i HAZ på den andre prøven. Man kan se at den ene parallellen har en stor hysteresis og at returkurven ikke skjærer den anodiske sveipen.



Figur 4.4: Polarisasjonskurver fra to paralleller av serie 2170 (2205 duplex).

Siden de to polarisasjonskurvene i figur 4.4 var lite sammenlignbare, ble det gjennomført et ekstra polarisasjonsforsøk. Figur 4.5 viser en polarisasjonskurve fra en parallell av 2170 (2205 duplex). Det innfelte bildet viser pittingangrep i grensen mellom HAZ og BM. Pittingpotensialet, repassiveringspotensialet og startpotensialet var på henholdsvis 0,02, 0,07 og -0,29 V.



Figur 4.5: Polarisasjonskurve fra en parallell av serie 2170 (2205 duplex).

I tabell 4.1 kan man se en oversikt over alle de avleste pittingpotensialene, repassiveringspotensialene og startpotensialene av prøvene med rundsveis. Parallell 1 og 2 av serie 2169 (309Mo) er ikke tatt med i tabellen.

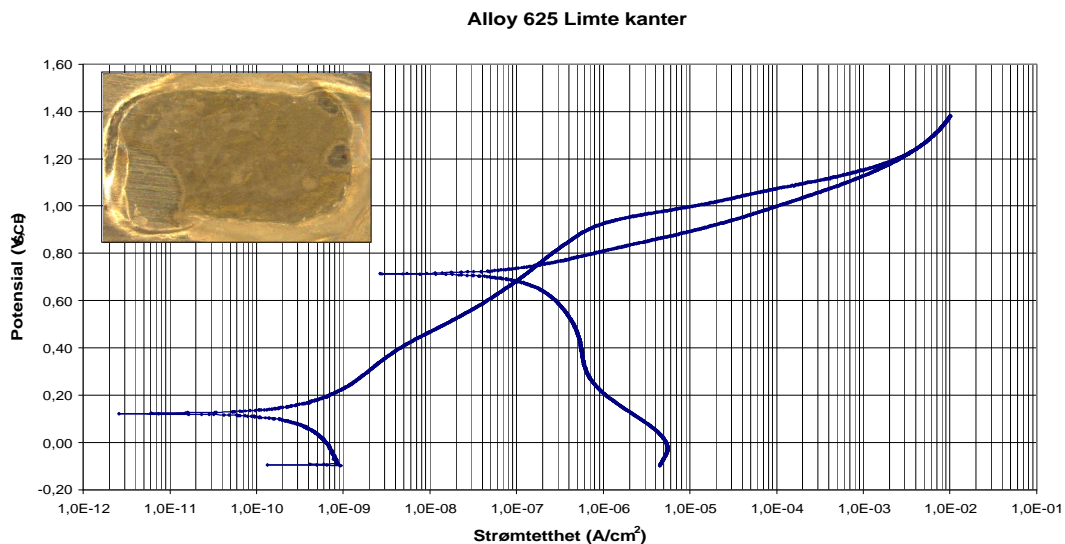
Tabell 4.1: Pittingpotensialet, repassiveringspotensialet og startpotensialet for 2168 (Alloy 625), 2169 (309Mo) og 2170 (2205 duplex). Gjennomsnittet og standard avvik vises også.

	Parallell	E_{pit} (V)	E_{rep} (V)	E_{start} (V)
2168 (Alloy 625)	1	-0,03	0,09	-0,48
	2	-0,03	0,17	-0,42
	Gj.snitt	-0,03	0,13	-0,45
	Std.avvik	0,00	0,05	0,05
2169 (309Mo)	3	-0,02	0,11	-0,27
	4	-0,04	0,12	-0,35
	Gj.snitt	-0,03	0,12	-0,31
	Std.avvik	0,01	0,01	0,06
2170 (2205 duplex)	1	0,31	0,03	-0,08
	2	0,31	0,08	-0,17
	3	0,02	0,07	-0,29
	Gj.snitt	0,22	0,06	-0,18
	Std.avvik	0,17	0,03	0,11

Prøver med epoksy

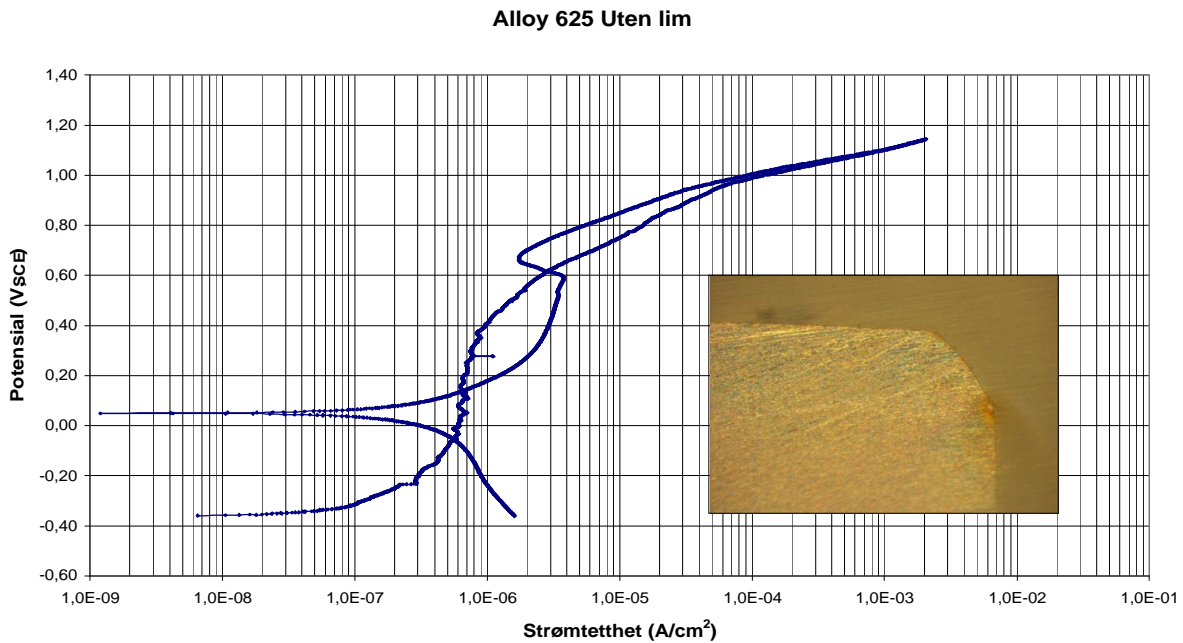
Prøvene som ble støpt inn i epoksy, med og uten limte kanter, er presentert under med polarisasjonskurver og en tabell med avleste verdier i slutten av avsnittet i tabell 4.2. Polariseringsforsøket av Alloy 625 og 316L ble kjørt med en øvre grense for strømstyrken på 10 mA. De andre forsøkene ble kjørt med 2 mA.

Figur 4.6 viser en polarisasjonskurve av Alloy 625 med lim i kantene. Det innfelte bildet viser en dekkende film som har utartet seg fra limen som ble brukt. På høyre side i bildet kan man se to groper. Pittingpotensialet, repassiveringspotensialet og startpotensialet var på henholdsvis 0,94, 0,75 og -0,10 V. Ut i fra figuren kan man se at materialet viser en katodisk oppførsel i begynnelsen av den anodiske sveipen, hvor strømtettheten avtar helt til korrosjonspotensialet oppnås ved ca. 0,10 V.



Figur 4.6: Polarisasjonskurve fra epoksyprøve av Alloy 625 med limte kanter

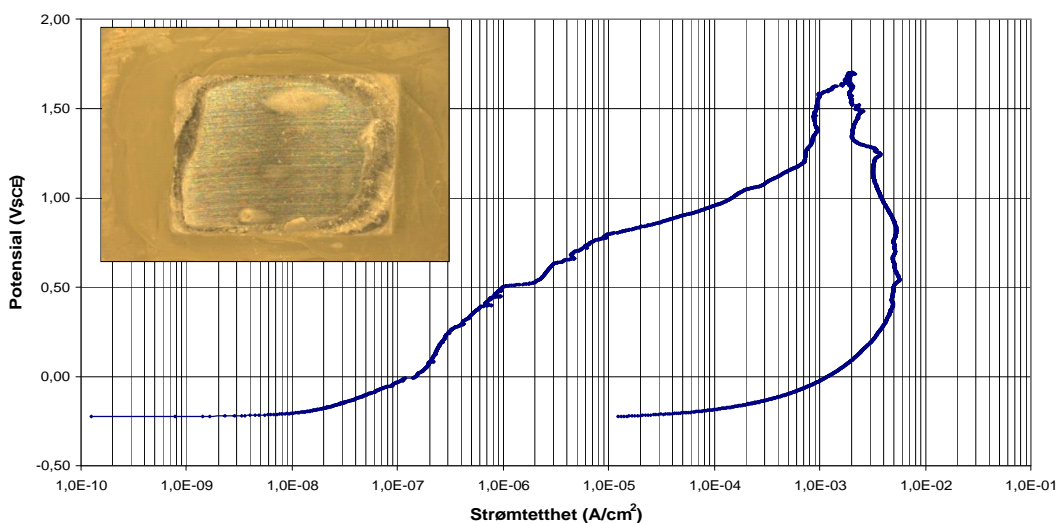
Figur 4.7 viser en polarisasjonskurve av Alloy 625 uten lim i kantene. Repassiveringspotensialet og startpotensialet var på henholdsvis 0,14 og -0,36 V. Pittingpotensialet var på 0,49, og er betydelig lavere enn det man fikk på prøven av Alloy 625 som ble påført lim. Det innfelte bildet viser tegn på spaltkorrosjon i grensen mellom epoksyen og prøvestykket. Kurven viser at strømtettheten på den katodiske sveipen øker ved ca. 0,70 V før den igjen avtar ved ca. 0,60 V, og ender opp på ca. 0,05 V i overgangspotensialet fra anodisk til katodisk.



Figur 4.7: Polarisasjonskurve fra epoksyprøve av Alloy 625 uten limte kanter.

Polarisasjonskurven til 2205 duplex med lim i kantene er vist i figur 4.8. Det innfelte bildet viser at det har oppstått noen lyse felt på overflaten til prøvestykket, men det har ikke oppstått korrosjonsangrep. Pittingpotensialet, repassiveringspotensialet og startpotensialet var på henholdsvis 0,68, -0,25 og -0,22 V. Man kan se at den katodiske sveipen til kurven ikke krysser den anodiske sveipen og fullfører derfor ikke hysteresen. Den anodiske kurven viser også at strømtettheten avtar ved ca. 1,25 V før den igjen økes, og når vendepunktet hvor den anodiske sveipen reverseres ved ca. 1,75 V.

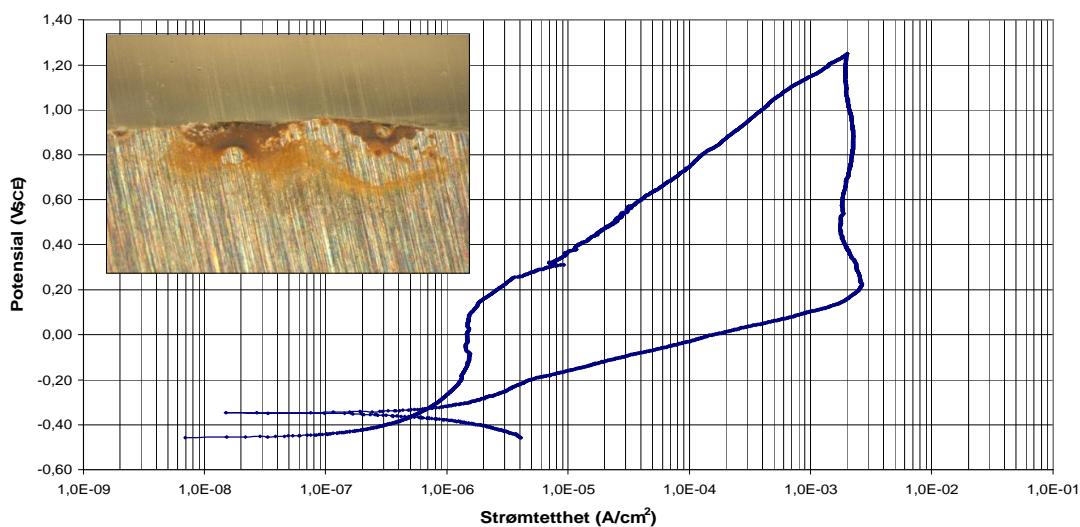
2205 duplex Limte kanter



Figur 4.8: Polarisasjonskurve fra epoksyprøve av 2205 duplex med limte kanter.

Figur 4.9 viser en polarisasjonskurve av 2205 duplex uten lim i kantene. Pittingpotensialet, repassiveringspotensialet og startpotensialet var på henholdsvis 0,12, -0,31 og -0,46 V. Det innfelte bildet viser et korrosjonsangrep i grensen mellom epoksyen og prøvestykket. Kurven viser en stor hysteresis og strømtettheten forblir høy i vendepunktet hvor den anodiske sveipen reverseres, men avtar når potensialet senkes til 0,20 V.

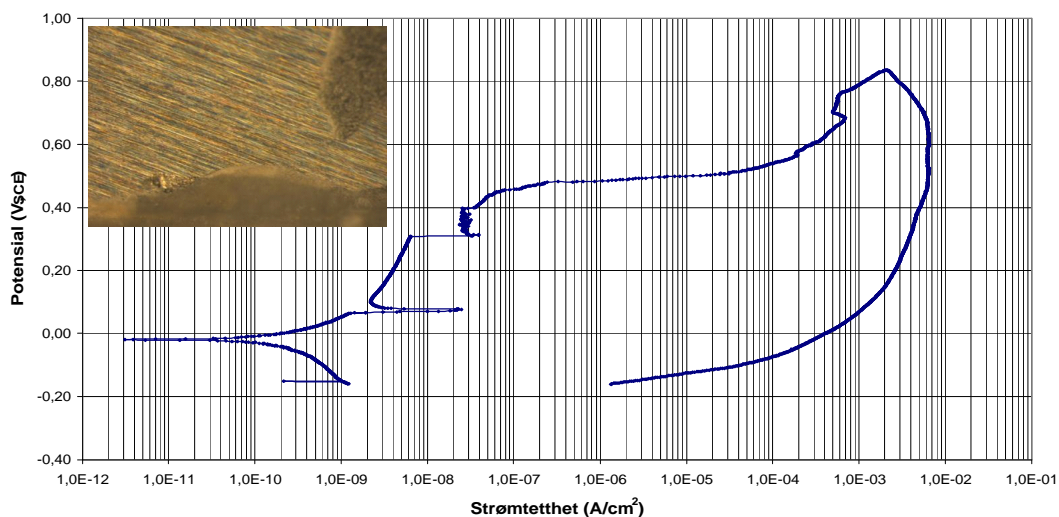
2205 duplex Uten lim



Figur 4.9: Polarisasjonskurve fra epoksyprøve av 2205 duplex uten limte kanter.

I figur 4.10 vises polarisasjonskurven til 309Mo med lim i kantene. Det innfelte bildet viser en grop i grenselinjen mellom limen og overflaten til prøvestykket. Pittingpotensialet, repassiveringspotensialet og startpotensialet var på henholdsvis 0,48, -0,20 og -0,16 V. Kurven viser en ufullstendig hysteresis siden den anodiske- og katodiske sveipen ikke skjærer hverandre.

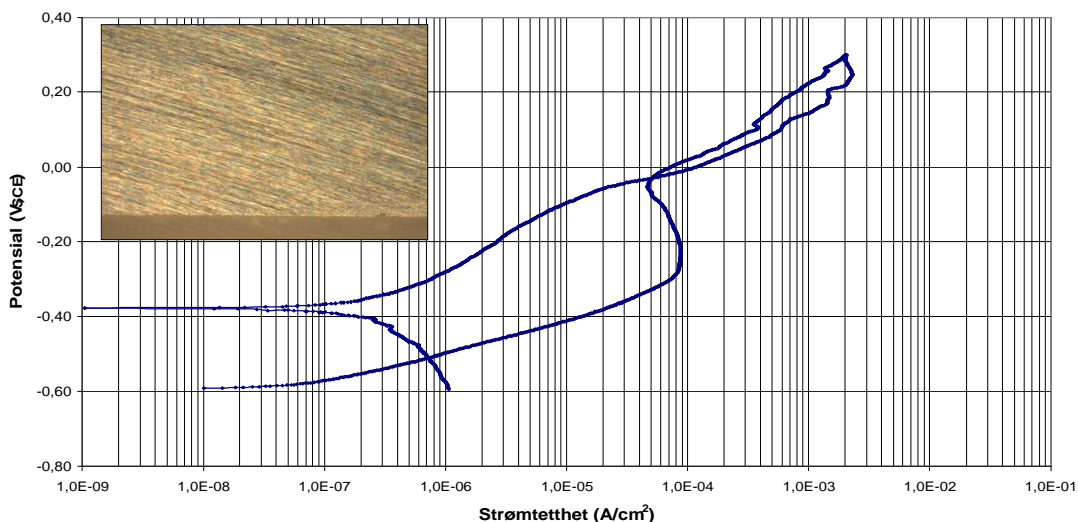
309Mo Limte kanter



Figur 4.10: Polarisasjonskurve fra epoksyprøve av 309Mo med limte kanter.

Figuren nedenfor viser polarisasjonskurven til 309Mo uten lim. Det innfelte bildet viser at prøvestykket ikke har blitt utsatt for korrosjonsangrep. Kurven har en liten hysteresis hvor den katodiske sveipen følger en noenlunde lik bane som den anodiske sveipen. Pittingpotensialet, repassiveringspotensialet og startpotensialet var på henholdsvis -0,04, -0,03 og -0,59 V. Den anodiske sveipen viser tendenser på en "anodic nose" ved ca. -0,30 V.

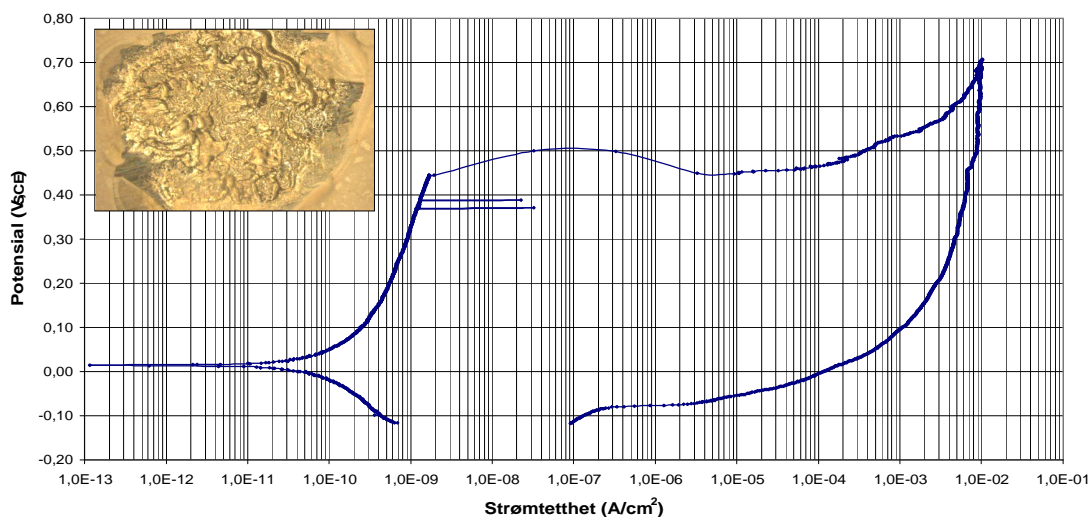
309Mo Uten lim



Figur 4.11: Polarisasjonskurve fra epoksyprøve av 309Mo uten limte kanter.

Figur 4.12 viser en polarisasjonskurve av 316L med limte kanter. Det innfelte bildet viser et kraftig korrosjonsangrep i området som ikke var dekket med lim. Hysteresen er ikke helt fullstendig men området er veldig stort. Pittingpotensialet, repassiveringspotensialet og startpotensialet var på henholdsvis 0,45, -0,12 og -0,02 V.

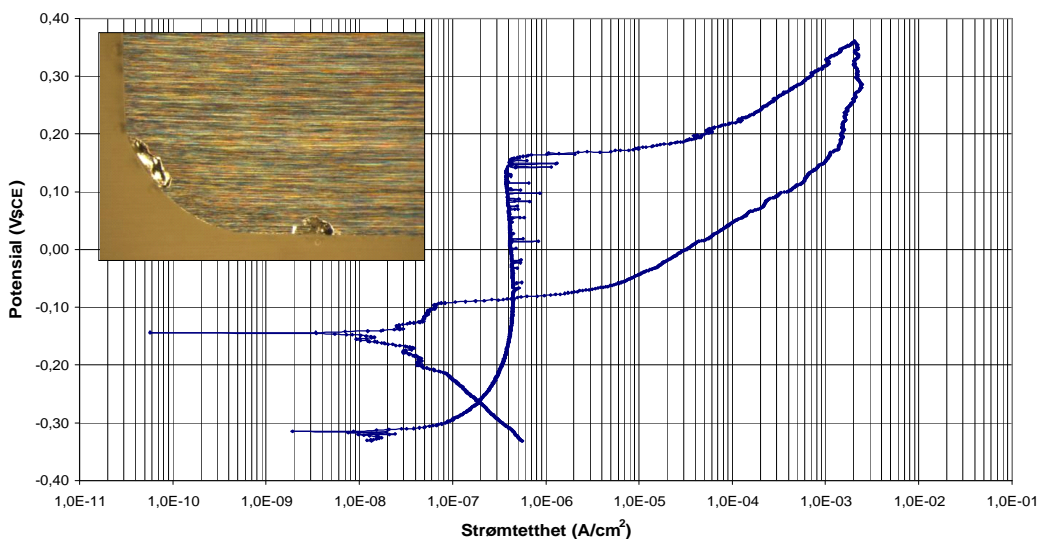
316L Limte kanter



Figur 4.12: Polarisasjonskurve fra epoksyprøve av 316L med limte kanter.

I figur kan man se en typisk polarisasjonskurve av 316L. Det ble ikke påført lim på denne prøven. Kurven har et omfattende passivt område fra ca. -0,30 V og frem til pittingpotensialet ved 0,16 V. Repassiveringspotensialet og startpotensialet var på -0,09 og -0,31 V. Det innfelte bildet viser tydelig tegn på spaltkorrosjon i grensen mellom epoksyen og prøvestykket.

316L Uten lim

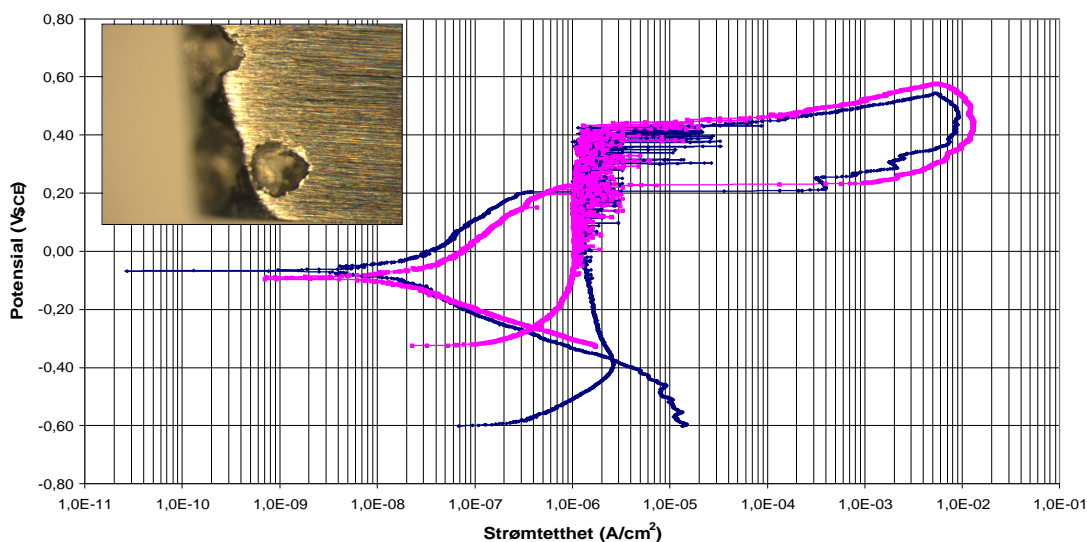


Figur 4.13: Typisk polarisasjonskurve fra epoksyprøve av 316L uten limte kanter.

316L

Polarisasjonskurvene for de to parallellene av 316L som ikke ble støpt inn i epoksy kan ses i figur 4.14 nedenfor. Det innfelte bildet viser en grop og tydelig korrosjonsangrep i enden på den ene av de to prøvestykkene. Pittingpotensialet var på 0,43 V for begge parallellene, mens repassiveringspotensialet ble målt til henholdsvis 0,21 og 0,23 V. Startpotensialet varierte litt mer og var på henholdsvis -0,60 og -0,33 V.

316L



Figur 4.14: Typiske polarisasjonsprøve fra to paralleller av 316L.

Tabell 4.2: Pittingpotensialet, repassiveringspotensialet og startpotensialet for prøvestykkene som ble støpt inn i epoksy, samt to paralleller av 316 som ikke ble støpt inn i epoksy.

Rent metall	Parallell	E_{pit} (V)	E_{rep} (V)	E_{start} (V)
316L	1	0,43	0,21	-0,60
	2	0,43	0,23	-0,33
Epoksy m/lim				
Alloy 625	1	0,94	0,75	-0,10
2205 duplex	1	0,68	-0,25	-0,22
309Mo	1	0,48	-0,20	-0,16
316L	1	0,45	-0,12	-0,02
Epoksy u/lim				
Alloy 625	1	0,49	0,14	-0,36
2205 duplex	1	0,12	-0,31	-0,46
309Mo	1	-0,04	-0,03	-0,59
316L	1	0,16	-0,09	-0,31

4.1.2 Fotografier av de undersøkte prøvestykkene

Etter pittingtestene ble prøvene med rundsveis renset i vann og fotografert med et digitalkamera. Det ble ikke tatt bilder med digitalkamera av prøvene som var støpt i epoksy. Man kan tydelig se de blå, røde og gul/oransje fargebeleggene som har oppstått i HAZ opp mot rundsveisen.

Figur 4.15 og 4.16 viser prøvestykket av de to parallellene til serie 2168 (Alloy 625). Polarisasjonskurvene for disse kan ses i figur 4.1. Prøvestykket i figur 4.15 viser tydelig

pitting i HAZ og BM, men ingenting i WM. Det har også kommet et mer generelt korrosjonsangrep der overflaten på elektrolytten har vært. Prøvestykket i figur 4.16 viser mange groper i grensen mellom HAZ og BM og i BM. Det blålige fargebelegget og WM har ikke derimot ingen groper.



Figur 4.15: Serie 2168 (Alloy 625), parallell 1.



Figur 4.16: Serie 2168 (Alloy 625), parallell 2.

To av prøvene til serie 2169 (309Mo) kan ses i figur 4.17 og 4.18. I figur 4.17 er HAZ og WM fritt for groper, mens BM er blitt utsatt for pittingangrep. Den andre prøven i figur 4.18 har fått et lignende angrep i BM, men det ser ut som gropene har kommet litt nærmere grensen til HAZ. Man kan også se at det oransje/brune fargebelegget til prøvestykket i 4.18 er en del større enn den andre parallellen. Polarisasjonskurvene til prøvestykkene kan ses i figur 4.3.



Figur 4.17: Serie 2169 (309Mo), parallell 3.



Figur 4.18: Serie 2169 (309Mo), parallell 4.

Figur 4.19 og 4.20 og 4.21 viser prøvestykkene til serie 2170 (2205 duplex). Polarisasjonskurvene er vist i figur 4.5 og 4.6. Prøvestykket i figur 4.19 har fått et lite pittingangrep med noen få groper i BM og HAZ. De andre prøvene har vesentlig flere groper på overflaten. I figur 4.10 ser en flere groper i både HAZ og BM, men grensen mellom HAZ og BM har fått det kraftigste pittingangrepet. Det ble observert litt mindre pittingangrep i dette grenseområdet på prøvestykket i figur 4.21. Her var flesteparten av gropene lokalisert i BM.



Figur 4.19: Serie 2170 (2205 duplex), parallell 2.



Figur 4.20: Serie 2170 (2205 duplex), parallell 3.

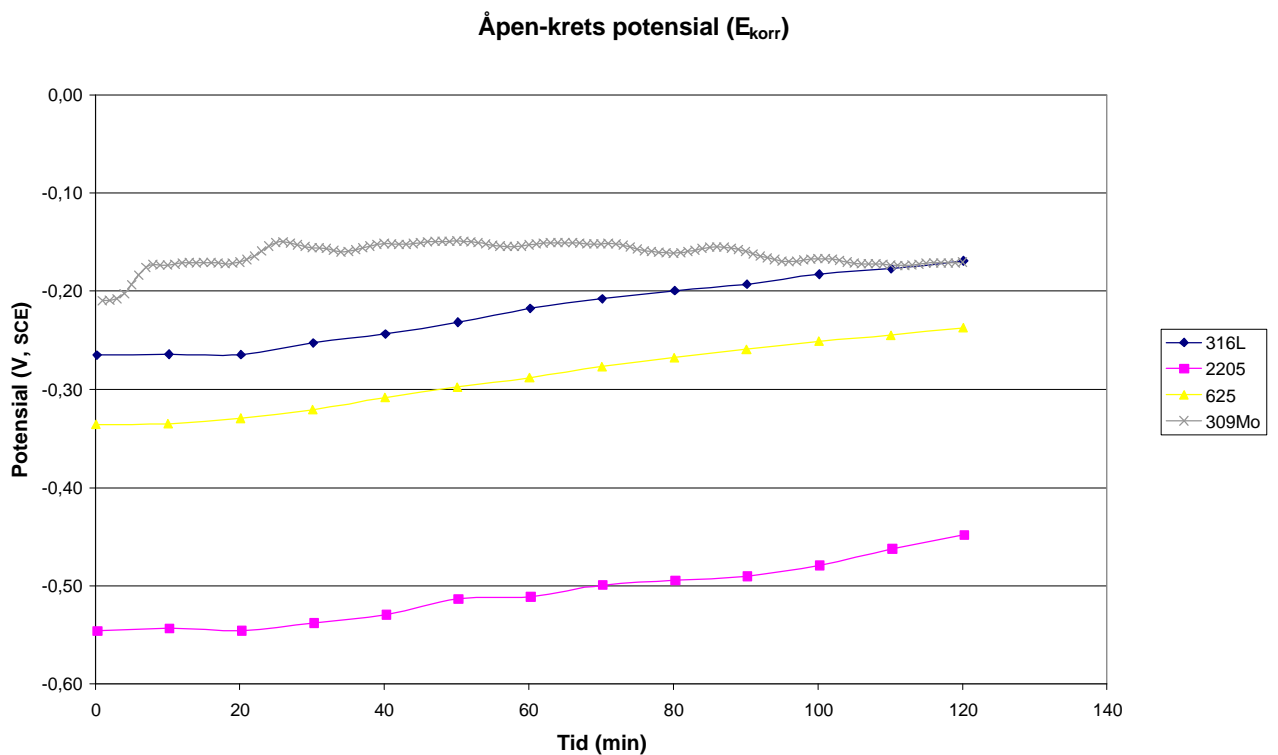


Figur 4.21: Serie 2170 (2205 duplex), parallell 4.

4.2 Korrosjonspotensial (E_{korrr})

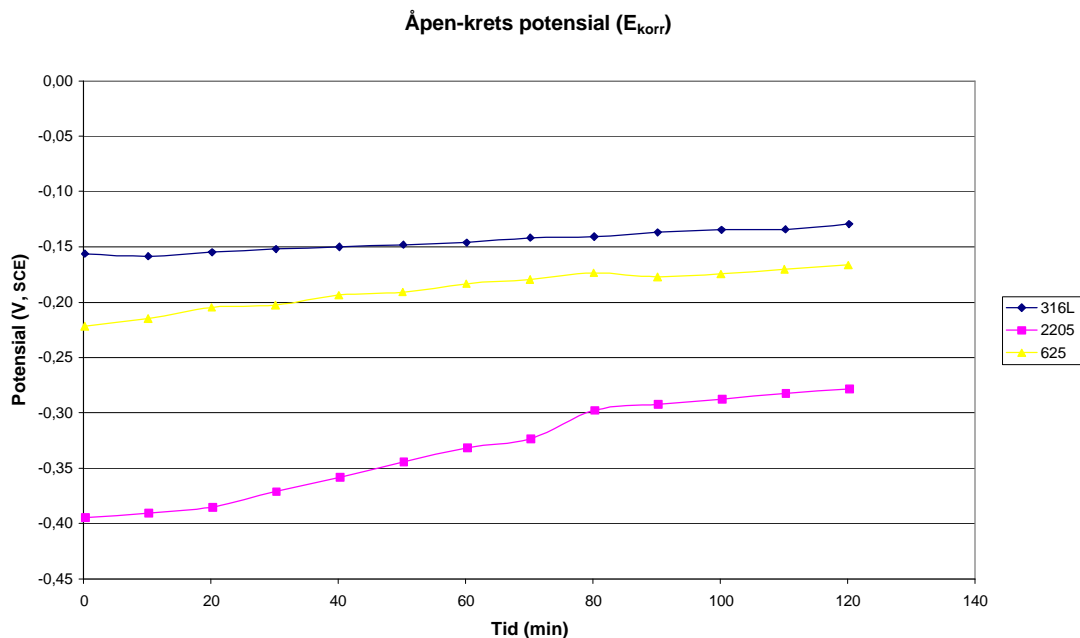
I dette avsnittet presenteres potensialkurvene og resultater for bestemmelse av korrosjonspotensialene til Alloy 625, 309Mo, 2205 duplex og 316L, målt ved åpen krets. Resultatene er presentert i tabell 4.3 og det må nevnes at verdiene ser avlest fra potensialkurvene og er derfor ikke helt eksakte.

Figur 4.22 viser potensialkurver for det første parallelle forsøket. Her ser man at korrosjonspotensialene til 316L, 2205 duplex og Alloy 625 øker med tiden, mens det holder seg mer stabilt for 309Mo. Korrosjonspotensialet til 309Mo og 316L var omtrent like stort, henholdsvis -0,170 og -0,169 V. Korrosjonspotensialet til 2205 duplex var minst edelt, og korrosjonspotensial til dette materialet var på -0,448 V.



Figur 4.22: Potensialkurver av Alloy 625, 2205 duplex og 316L.

Ut i fra korrosjonspotensialkurvene til det andre parallelle forsøket som er vist på figur 4.23, ser en at korrosjonspotensialene forholder seg på noenlunde det samme potensialet som i det første forsøket. Kurvene til 316L og Alloy 625 virker mer stabile, mens kurven til 2205 duplex varierer mer med tiden.



Figur 4.23: Potensialkurver av Alloy 625, 2205 duplex, 309Mo og 316L.

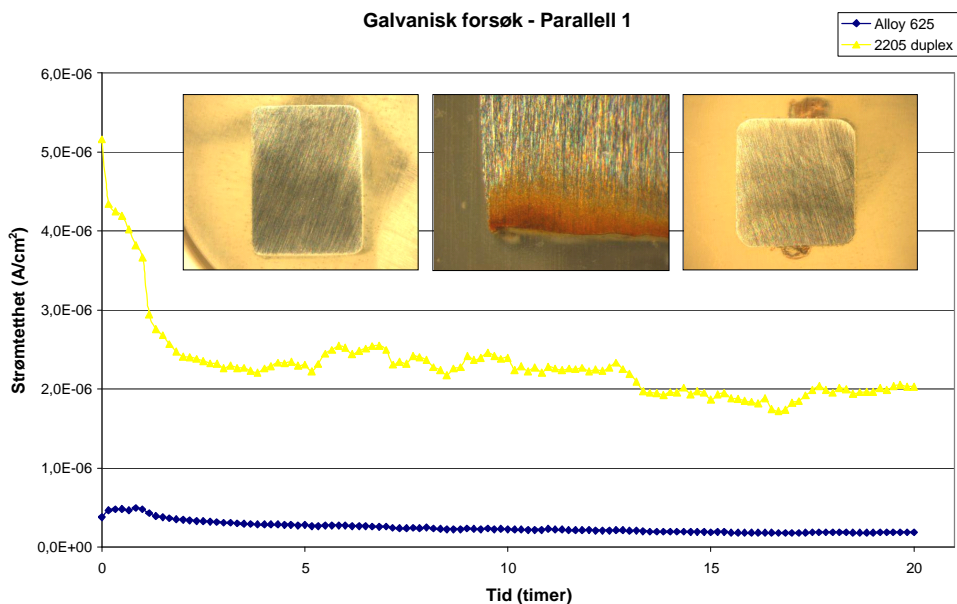
En oversikt over de avleste korrosjonspotensialene fra potensialkurvene er vist i tabell 4.3. Gjennomsnitt og standard avvik er kalkulert for Alloy 625, 2205 duplex og 316L, men ikke for 309Mo ettersom det ble gjennomført ett parallelt forsøk.

Tabell 4.3: Korrosjonspotensial målt ved åpen krets for de ulike materialer som ble undersøkt.

Korrosjonspotensial (V, SCE)	Alloy 625	2205 duplex	316L	309Mo
Parallell 1	-0,237	-0,448	-0,169	-0,170
Parallell 2	-0,166	-0,278	-0,129	-
Gjennomsnitt	-0,202	-0,363	-0,149	-
Standard avvik	0,050	0,120	0,028	-

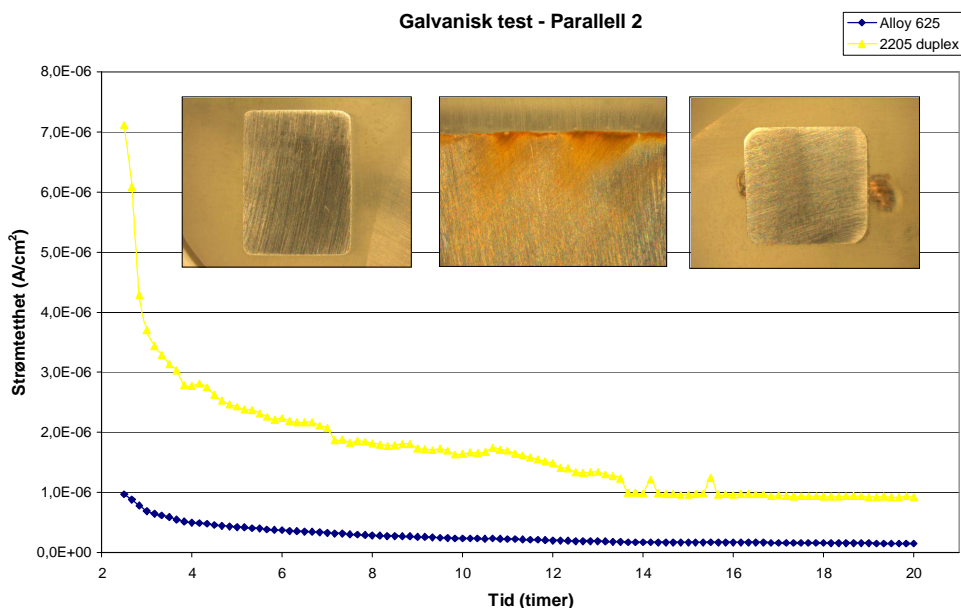
4.3 Galvaniske forsøk

Resultatene fra de galvaniske forsøkene er presentert i dette avsnittet. Kurvene hvor potensial er plottet mot tid er presentert i vedlegg 1 for alle de galvaniske forsøkene. Figur 4.24 viser korrosjonsstrømmen av de galvaniske koblingene til det første parallele forsøket. Kurvene i figur 4.24 viser at i en galvanisk kobling med 316L vil Alloy 625 og 2205 duplex korrodere. De innfelte bildene viser prøveoverflatene etter at forsøket var ferdig. Bildet til venstre er av Alloy 625 og viser ingen tegn på korrosjon, mens det midterste bildet av 2205 duplex viser et stort korrosjonsangrep i grensen mellom epoksyen og prøvestykket. Bildet til høyre viser prøvestykket til 316L.

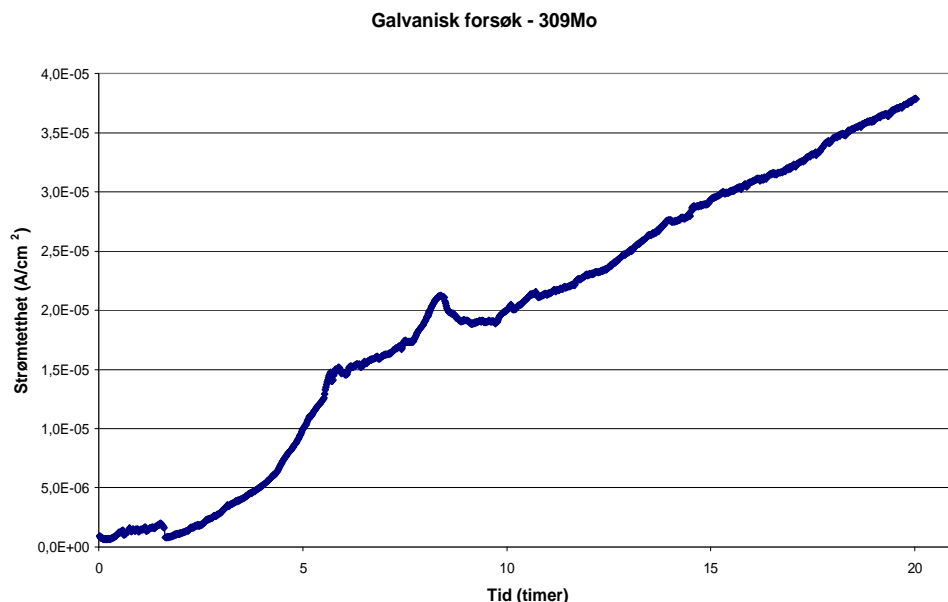


Figur 4.24: Logging av korrosjonsstrømmen til de galvaniske koblingene.

Figur 4.25 viser korrosjonsstrømmen av de galvaniske koblingene til det andre parallele forsøket. I likhet med 4.24, viser kurvene at Alloy 625 og 2205 duplex vil korrodere i en galvanisk kobling med 316L. De innfelte bildene, fra venstre, viser prøveoverflaten av henholdsvis Alloy 625, 2205 duplex og 316L. 2205 duplex har blitt utsatt for korrosjon i grensen mellom epoksyen og prøvestykket, mens 309Mo fremdeles er inntakt. Figur 4.26 viser korrosjonsstrømmen av 309Mo i en galvanisk kobling med 316L, og påpeker at 309Mo korroderer i denne koblingen. Det ble ikke tatt bilder av 309Mo, men en visuell inspeksjon konstaterte at prøvestykket var utsatt for korrosjon.



Figur 4.25: Logging av korrosjonsstrømmen til de galvaniske koblingene.



Figur 4.26: Logging av korrosjonsstrømmen til en galvanisk kobling mellom 309Mo og 316L.

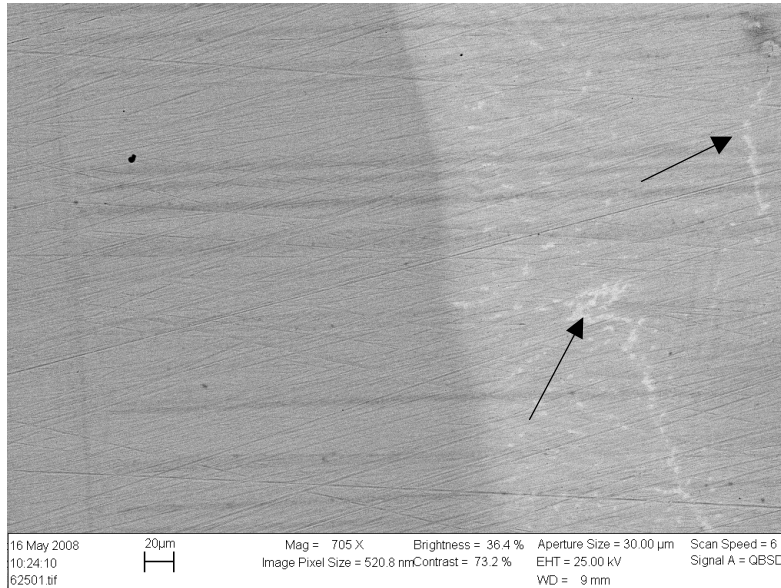
4.4 Sveipe elektronmikroskopi (SEM)

Resultatene fra analysen av prøvene med rundsveis er presentert i tabell 4.4. Det ble oppdaget noen oppsamlinger av elementer som ikke hadde løst seg i sveisesømmen til serie 2168 (Alloy 625). Det ble gjennomført en analyse av en slik oppsamling, og den kjemiske sammensetningen er presentert sammen med de andre resultatene i tabell 4.4. Figuren viser hvordan disse oppsamlingene så ut. Det var også mulig å se et klart skille mellom WM og HAZ.

Tabell 4.4: Kjemisk komposisjon av de forskjellige sonene til prøvestykkene.

Prøve	Sone	Mo	Cr	Mn	Fe	Ni	Si	Nb
2168	BM	3,5	17,3	1,4	66,5	10,3	1,0	–
	HAZ	3,6	16,9	1,2	64,3	12,7	1,3	–
	WM	9,5	18,7	–	21,5	46,2	–	4,1
	WM*	16,8	14,9	1,0	12,8	35,9	1,1	18,0
2169	BM	3,6	17,3	1,5	65,8	10,5	1,3	–
	HAZ	3,8	18,4	1,4	64,0	11,2	1,2	–
	WM	3,4	18,7	1,7	62,5	12,9	0,8	–
2170	BM	4,0	17,9	–	67,2	9,6	1,4	–
	HAZ	3,5	21,1	–	65,8	8,8	0,8	–
	WM	4,0	18,3	–	69,1	7,4	1,2	–

* Kjemisk komposisjon til oppsamlingen av uløste elementer i sveisesømmen.



Figur 4.27: Bildet viser hvite oppsamlinger av uløste elementer i sveisesonen (indikert med piler). Grensen mellom WM og HAZ er lokalisert omtrent i midten av bildet.

5 Diskusjon

Resultatene diskuteres først. Den eksperimentelle delen som omhandler mulige feilkilder og gjennomføring av eksperimentet diskuteres senere i kapittelet. Til slutt diskuteres problemer som har oppstått ved utmaskinering av prøvene.

5.1 Tolking av resultat

Prøver med rundsveis

Før oppgaven ble startet ble var det uvisst hvilken av de tre seriene (2168, 2169, 2170) som ville ha den beste pittingmotstanden. Sveiste skjøter er komplekse og vanskelige å studere, og pittingmotstanden kan avhenge av mange forskjellige faktorer.

Gjennomsnittet av pittingpotensialet for serie 2168 (Alloy 625), 2169 (309Mo) og 2170 (2205 duplex) var på henholdsvis $-0,03$ V, $-0,03$ V og $0,22$ V (se tabell 4.1). Dette betyr at serie 2170 (2205 duplex) har den høyeste pittingmotstanden, og at serie 2168 (Alloy 625) og 2169 (309Mo) har en noenlunde lik pittingmotstand. Repassiveringspotensialet til prøvene var på henholdsvis $0,13$, $0,12$ og $0,06$ V. Repassiveringspotensialet var høyere enn pittingpotensialet til serie 2168 (Alloy 625) og 2169 (309Mo). Man fant ikke lignende resultater i noe av den tilgjengelige litteraturen som ble gjennomført, og grunnen til at pittingpotensialet var høyere enn repassiveringspotensialet er ikke kjent. Det må påpekes at det hersket en del usikkerhet ved ekstrapoleringen av kurvene. Dette er beskrevet senere i kapittelet. Det kan også tenkes at verdiene til repassiveringspotensialet ville vært annerledes dersom man hadde brukt en annen metode ved avlesing fra kurvene. Som beskrevet i kapittel 2.5 kan

repassiveringspotensialet velges som det potensialet hvor strømtettheten når den laveste avlesbare verdien på den anodiske sveipen.

Det ble utført et varierende antall polarisasjonsforsøk for de ulike prøvene. Alle forsøkene ble gjennomført med en øvre grense for strømtetthet på 10 mA. Det var gjenværende karbonstål på to av de undersøkte parallellene til serie 2169 (309Mo). Figur 4.2 viser et innfelt bilde av korrodert karbonstål på den ene prøven samt de to polarisasjonskurvene. Kurvene til de to parallellene viser at den anodiske og katodiske sveipen så vidt overlapper hverandre. De viser derimot ingen tegn på passivitet og strømtettheten holder seg nesten konstant mht. potensialet. I følge Rosen et. al [18] er dette et tegn på at materialet har blitt utsatt for et kraftig angrep av generell korrosjon. Dette ble også verifisert ved inspisering. De to parallelle kurvene til serie 2168 (Alloy 625) viste svært liten variasjon (figur 4.1). Dette gjaldt også for de to parallellene til serie 2169 (309Mo) (figur 4.3). Verdiene i tabell 4.1 som viser pittingpotensialet, repassiveringspotensialet og standard avvik for de tre prøvene, bekrefter også dette. De tre parallellene til serie 2170 (2205 duplex) viste derimot store variasjoner i kurvene. Dette ser man tydelig ut fra figur 4.4 og 4.5. Det er noe uklart hva som ligger bak denne variasjonen.

Det var antatt at HAZ var mer utsatt for pittingangrep siden det er lavere legeret enn materialene som ble brukt i sveisesømmen. Det var også forventet at baksiden til prøvestykkene ville forbli inntakt etter pittingforsøkene. HAZ var misfarget med et fremtredende fargebelegg som i følge teorien gjør HAZ mer utsatt for pitting. Steve Trigwell og Guna Selvaduray [7] forteller i en av deres artikler om en studie som ble utført av Von Moltke et. al. Her kommer det frem at fargebelegget i HAZ i 304 rustfritt stål inneholdt høye konsentrasjoner av jernoksid, og var veldig sårbar overfor pittingkorrosjon i 0,5 M NaCl. Dette støttes også av en studie som ble utført av Jacob Enerhaug [19]. Han fant ut at pitting oppstod på et tidlig stadium ved overflatesplintring av oksider i det ytterste området av HAZ, og at groper deretter ville spre seg til andre deler av prøvestykket. Dette viste seg delvis å stemme.

Resultatene viser at BM og grensen mellom HAZ og BM var mest utsatt for pitting. Det ble observert mye pitting i både HAZ og BM på alle prøvestykkene (se figur 4.15 – 4.21). Sveismaterialet var derimot helt uberørt. Fargene til disse beleggene varierte fra blått innerst mot sveisfylling, til brunlig/gult ytterst mot basematerialet. Tre av prøvestykkene (figur 4.15, 4.16, 4.20) viser svært mange groper i grensesjiktet mellom HAZ og BM. Prøvestykket med Alloy 625 som er vist i figur 4.15 har mange groper i det blålige området i HAZ, i tillegg til et mer generelt korrosjonsangrep der overflaten på elektrolytten har vært. Det ble også oppdaget små groper på baksiden til noen av prøvestykkene.

Prøver med epoksy

Sammenhengen mellom pittingmotstanden og innholdet av legeringselementer er som nevnt i teorien gitt med PREN-verdiene. Det var kjent at Alloy 625 hadde den største PREN-verdien, fulgt av 2205 duplex, 309Mo og 316L som det materialet med lavest PREN-verdi. I forsøkene hvor det ble påført lim stemmer pittingmotstanden veldig bra med PREN-verdiene av de forskjellige materialene. Pittingpotensialet til Alloy 625, 2205 duplex, 309Mo og 316L var på henholdsvis 0,94 V, 0,68 V, 0,48 V og 0,45 V. Det var som forventet at Alloy 625 ville ha et mye høyere pittingpotensial sammenlignet med de andre materialene.

I forsøkene uten lim viste resultatene derimot ingen sammenheng mellom PREN-verdiene og pittingpotensialet. Pittingpotensialet til Alloy 625 var fremdeles størst, men pittingpotensialet til 316L var høyere enn både 2205 duplex og 309Mo, til tross for at 316L har en lavere

PREN-verdi. Grunnen til denne variasjonen er vanskelig å fastslå, men det kan det ha en sammenheng med spaltkorrosjon i grensen mellom epoksyen og prøvestykket. Dette kommer av at det danner seg et mindre oksidbelegg i dette området, og kan føre til at prøvestykket blir katodisk beskyttet mot pitting [4]. I tabell 4.2 kan man også se at pittingpotensialet til prøvestykkene som ble limt, er høyere enn de som ikke ble limt. Dette kan tyde på at det har oppstått spaltkorrosjon på prøvene uten lim, og at pittingpotensialet derfor er lavere. Dette ble verifisert ved inspeksjon av prøveoverflatene.

Materialene som ble testet viste store variasjoner i kurvene (figur 4.6 – 4.13). Ingen av kurvene til Alloy 625, 309Mo, 2205 duplex og 316L med og uten lim, er sammenlignbare. Repassiveringspotensialet var også høyere for prøvene med lim sammenlignet med prøvene uten lim. Det var usikkert hvilke innvirkninger limen har hatt på den eksponerte prøveoverflaten, men det ser ut til at det ble dannet en slags film på noen av prøvestykkene under forsøkene. Dette var ikke noen form for tildekkingskorrosjon og det er uvisst om filmen kan ha hatt noen negative effekter på pittingtestene. Det ble ikke eksperimentert ytterligere med andre typer lim.

Det må nevnes at for to av prøvene ble den øvre grensen for strømtetthet i pittingtesten satt til 10 mA. Disse prøvene var Alloy 625 og 316 med lim. I figur 4.12 kan man fra det innfelte bildet av 316L, se at prøveoverflaten er blitt utsatt for et kraftig korrosjonsangrep. Det ble imidlertid ikke observert et like stort angrep på Alloy 625. Grunnen til dette kraftige korrosjonsangrepet, var at det eksponerte arealet var så lite (ca. 2 cm²) i forhold til den påtrengte strømmengden. De andre prøvene ble kjørt med 2 mA, med unntak av de to prøvene av 316L som ikke var støpt inn i epoksy. Disse prøvene ble kjørt med en strømtetthet på 5 mA siden arealet var noe større (ca. 4 cm²) sammenlignet med prøvene med epoksy (ca 1 cm²). Denne reduksjonen i strømstyrken førte til et mildere korrosjonsangrep. Som beskrevet i kapittel 2.5 kan strømtettheten hvor den anodiske sveipen reverseres, spille en viktig rolle for utseende av polarisasjonskurvene og verdiene til repassiveringspotensialet.

Startpotensial (åpen-krets potensialet)

Åpen-krets potensialet som ble registrert av Gamry programvaren før polarisasjonen startet, viste variasjoner mellom parallelle prøvestykker. Startpotensialet er avlest for alle polarisasjonsforsøkene som ble gjennomført, og kan ses i tabell 4.1 og 4.2. Det ble også observert variasjoner i korrosjonspotensialet for prøvestykkene som ble testet i et eget separat forsøk (se figur 4.22 og 4.23). Dette er sannsynligvis relatert til oksygen i elektrolytten, men det kan også tyde på forskjeller i forbehandlingen av prøvestykkene. Lignende observasjoner ble gjort av Alonso-Falleiros og Wolynec [20] som fant ut at overflatebehandlingen av prøvestykkene har en betydelig effekt på korrosjonspotensialet. Sliping kan ødelegge den passive filmen og prøvene bør derfor repassiveres i atmosfære etter at sliping er gjennomført. Dersom denne oksidfilmen ikke er fullstendig vil polarisasjonskurvene starte ved et lavere potensial. Dette kan ses i figur 4.6, 4.10 og 4.12. Begge kurvene viser en katodisk oppførsel i starten hvor strømtettheten avtar helt til korrosjonspotensialet oppnås. Dette tyder på repassivering av den passive filmen. Potensialkurvene i figur 4.22 og 4.23 viser at korrosjonspotensialet for de fleste parallellene øker med tiden, og indikerer at det har vært oksygen tilstede i elektrolytten.

Galvaniske forsøk

Det ble utført to galvaniske forsøk hvor prøvestykker av Alloy 625, 309Mo og 2205 duplex ble satt i en galvanisk kobling mot 316L. Det ble antatt at 316L ville korrodere i en slik galvanisk kobling, men dette viste seg derimot ikke å stemme. Figur 4.24 - 4.26 fastslår at

strømmen går fra Alloy 625, 309Mo og 2205 duplex, og over til 316L. Dette vil føre til at 316L vil fungere som katode i en galvanisk kobling og ikke vil korrodere. Potensialkurvene som er vist i figur 4.22 og 4.23, samt verdiene i tabell 4.3 underbygger dette. Her ser man at korrosjonspotensialet til 316L er høyere enn Alloy 625 og 2205 duplex, men ikke 309Mo. Korrosjonspotensialet til 309Mo er høyere enn 316L i store deler av intervallet til kurven, men de galvaniske forsøkene viser likevel at 309Mo korroderer i en galvanisk kobling med 316L. Det må nevnes at resultatene vurderes som riktige med forbehold at det ikke var noe feil med potensiostaten som ble benyttet til dette eksperimentet.

5.2 Forsøksmetodikk

Det ble benyttet potensiodynamisk polarisasjon til pittingtestene, basert på ASTM standard G 61 som beskrevet i kapittel 4.3. I likhet med standarden, ble det brukt en lufttett testcelle til forsøkene. Denne testcellen var ikke helt tett og det har kommet innsig av oksygen inn mellom hullene hvor elektrodene var plassert på dekselet. Det ble ikke gjort målinger av oksygen men dette må vurderes som en feilkilde. Videre ble det valgt å bruke samme temperatur i elektrolytten som i standarden (25 ± 1 °C). Temperaturen ble målt med et termometer som var plassert i vannbadet. Det ble sett på som sannsynlig at temperaturen inne i testcellen ville ha samme temperatur som i vannbadet etter en bestemt eksponeringstid.

Standarden sier også at prøvestykkene skal slipes med 600-grit papir. Det ble brukt 500-grit papir i dette arbeidet fordi det ikke var 600-grit papir tilgjengelig. Det ble antatt at så lenge det ble brukt 500-grit papir på alle prøvene ville resultatene bli gjensidig sammenlignbare. Videre sier standarden at prøvestykket skal være neddykket i elektrolytten 1 time før polariseringen starter. Det ble valgt å gjøre dette for alle prøvene med rundsveis. Prøvene som var støpt inn i epoksy, samt de rene prøvene av 316L, ble neddykket i 30 minutter. Eksponeringsarealet var langt mindre på disse prøvene, og det ble derfor antatt at en neddykkingstid på 30 minutter ikke kom til å ha noen innvirkning på resultatene. Det må også opplyses at referanseelektroden hadde en feilmargin på $\pm 0,4$ mV.

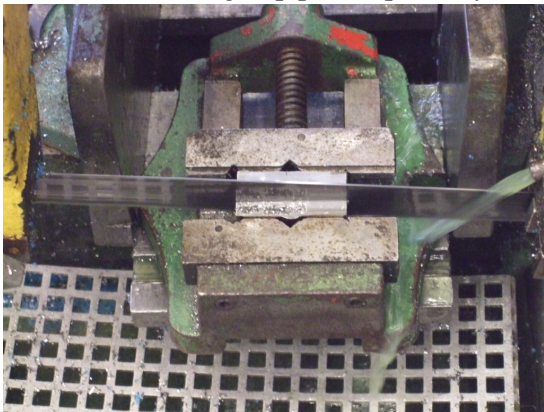
Den samme testcellen ble brukt til alle forsøkene og ble vasket mellom hvert forsøk med varmt vann. Det kan ha forekommet forurensninger fra foregående forsøk i testcellen i form av korrosjonsprodukter. Dette ble ikke antatt å ha noen innvirkning på resultatene men må ses på som en mulig feilkilde.

Som nevnt tidligere må det påpekes at det hersket en del usikkerhet i ekstrapoleringen av kurvene. Dette gjaldt spesielt for ekstrapolering av kurven før pitting inntraff. Det var også vanskeligheter med å finne repassiveringspotensialet siden den katodiske sveipen i noen tilfeller ikke krysset den anodiske sveipen (se figur 4.8, 4.10 og 4.12). I dette tilfellet måtte den katodiske sveipen forlenges manuelt slik at den krysset den anodiske sveipen. Linjene ble plassert så godt som mulig, men det er lite sannsynlig at variasjoner i disse kurvene vil gi nevneverdige utslag på pitting- og repassiveringspotensialet.

5.3 Utmaskinering av prøvene

Prøver med rundsveis

Utmaskinering av prøvestykkene er beskrevet i kapittel 3.2. Anordningen som ble brukt ved finkutting kan ha skadet eksponeringsoverflaten til noen av prøvestykkene. Det burde vært brukt dobbeltsidig teip på alle prøvestykkene som ble utmaskinert. Figur 5.1 viser hvordan denne anordningen ser ut. Når prøvestykket festes med stor kraft mellom denne



anordningen, vil det kunne føre til skader på prøveoverflatene. Det ble observert skader på noen av prøvestykkene som et resultat av dette. Det er derimot usikkert hvilke av prøvene som ble skadet og det kunne derfor ikke gjøres sammenligninger med evt. skader og resultater fra pittingtestene. Det kan tenkes at skader som f.eks. groper eller spalter kan føre til spaltkorrosjon og redusere pittingpotensialet i polarisasjonsforsøkene.

Figur 5.1: Anordning som ble benyttet ved finkutting av prøvestykker i RUSCH kappsag.

Prøver med epoksy

Alle prøvene ble maskinert ut fra den øverste delen av V-sveisen (figur 3.1) til clad-røret, betegnet som "Fill/Cap" i sveiseprosedyren som vist i tabell 3.2. Denne sveiseprosedyren ble levert av Subsea 7 etter at alle forsøkene var gjennomført. Ved gjennomgang av prosedyren ble det slått fast at det i rør 2169 ble benyttet to forskjellige sveisetråder, 309Mo og Alloy 625. I tillegg var Alloy 625 tilsatt i den øverste delen av V-sveisen. Man hadde på forhånd gått ut i fra at det var blitt brukt identiske sveisetråder i rundsveisen til alle clad-rørene, men dette stemte ikke. Dette innebærer at det som man i forsøkene hadde klassifisert som 309Mo, i virkeligheten var Alloy 625. En nytt prøvestykke av 309Mo ble derfor maskinert ut fra rør 2169 for å teste materialet på nytt. Dette førte til at det bare ble gjennomført en parallell i det galvaniske forsøket og ved beregning av korrosjonspotensial. Alle andre tester foregikk imidlertid som planlagt.

316L uten epoksy

Det ble gjennomført to parallelle polarisasjonsforsøk av 316L. Figur 4.14 viser at det var svært liten variasjon i kurvene. Verdiene i tabell 4.2 verifiserer dette og forteller at resultatene er pålitelige og reproducerbare. Startpotensialet til de to parallellene er derimot noe avvikende. Som nevnt tidligere kan dette forklares med at det var oksygen til stede i elektrolytten og/eller at det var forskjeller i forbehandlingen av prøvene.

Sveipe elektronmikroskopi

Som det er beskrevet i kapittel 4.3, ble det gjennomført SEM analyser på tre av prøvene med rundsveis. Det var ikke planlagt at dette skulle gjennomføres, men det var tenkt at resultatene kunne bidra som nyttig tilleggsinformasjon til oppgaven. Det nevnes i kapittel 3.4 at det var vanskeligheter med å finne de respektive sonene (BM, HAZ, WM) på prøvestykkene. Dette førte til at resultatene ikke var helt representative. Dersom man sammenligner den kjemiske

komposisjonen til de forskjellige sonene som er gitt i tabell 4.4, med den opprinnelige komposisjonen til materialene i tabell 3.1, er det likevel et par ting som kan være verdt å merke seg. I analysen kom det frem at innholdet av krom i WM på alle prøvene var mindre enn de opprinnelige verdiene som er oppgitt i tabell 3.1. Analysen viser også at nikkelinholdet i WM til serie 2168 (Alloy 625) var 46,2 %. Det var opprinnelig 61,4 % nikkel i dette materialet, noe som kan tyde på at det har forsvunnet en del nikkel under sveiseprosessen. Videre ble det oppdaget noen oppsamlinger som kunne ses som hvite striper i WM til serie 2168 (Alloy 625) (se figur 4.27). En analyse av dette viste at de inneholdt høye konsentrasjoner av molybden og niobium. I følge Craig B. D [21] er det kjent at karbider av niobium er minst løselige i austenitt og at det derfor vil felles ut først. Dette forklarer likevel ikke den høye konsentrasjonen av molybden.

6 Konklusjon

- Serie 2170 (2205 duplex) har det høyeste pittingpotensialet og er mest motstandsdyktig mot pitting. Pittingpotensialet til serie 2168 (Alloy 625) og 2169 (309Mo) er ca. 0,20 V lavere og viser at disse to seriene har en dårligere pittingmotstand. De har derimot et høyere repassiveringspotensial enn serie 2170 (2205 duplex).
- Forsøkene viser at HAZ er den mest utsatte sonen i et sveiseområdet når det gjelder pitting. Mesteparten av pittingen som oppstod på prøvestykkene var lokalisert i den ytterste delen av HAZ. WM viste til gjengjeld ingen tegn på pittingangrep, men de galvaniske forsøkene viser derimot at WM vil korrodere når det kobles til BM. Serie 2169 (309Mo) fikk imidlertid det mildeste pittingangrepet.
- Resultatene viser, som ventet, at Alloy 625 er mer motstandsdyktig mot pittingkorrosjon. Forsøkene viser stort sett at økende PREN-verdi øker pittingpotensialet. I forsøkene uten lim viste resultatene så godt som ingen sammenheng mellom PREN-verdi og pittingpotensial. Det eneste unntaket var Alloy 625.
- Prøvestykker som var støpt inn i epoksy ble angrepet av spaltkorrosjon i grensen mellom epoksyen og prøvestykket under polarisasjonskjøring, og resulterte i et lavere pittingpotensial. Ved å påføre lim i dette området vil man unngå spaltkorrosjon og dermed oppnå et høyere pittingpotensial.

7 Referanser

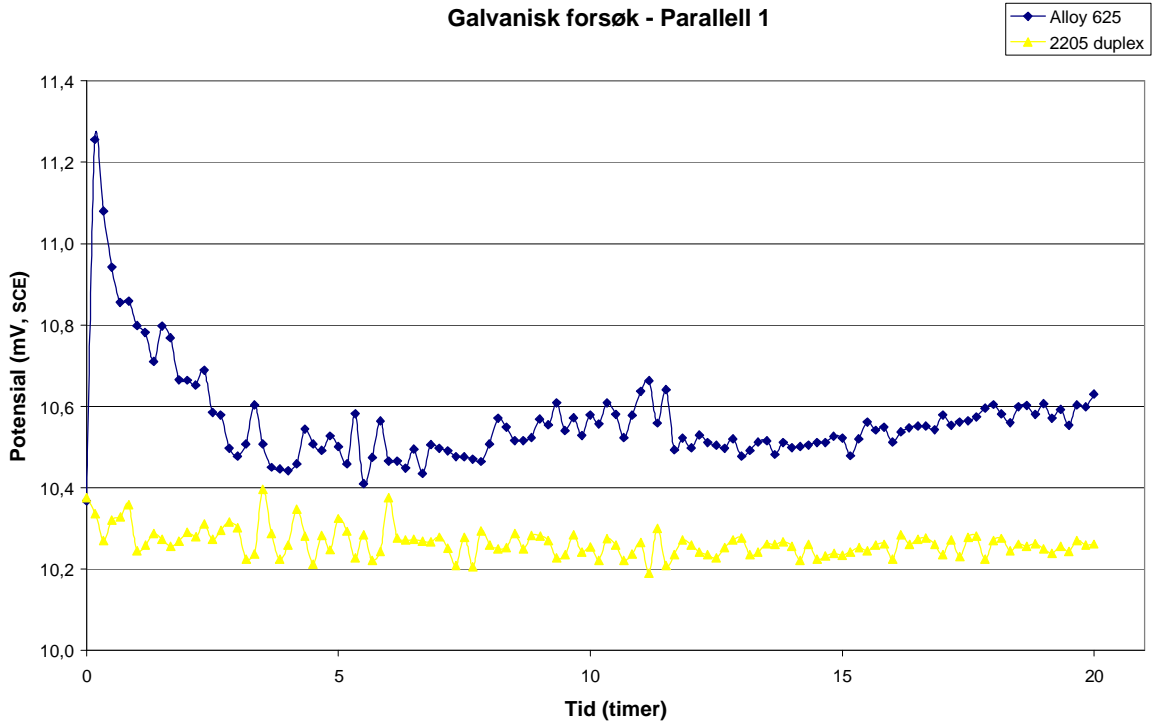
1. Lu, B.T., et al., *Pitting and stress corrosion cracking behaviour in welded austenitic stainless steel*. *Electrochimica Acta*, 2005. **50**: p. 1391-1403.
2. Subsea7, *Induction Bending of Clad pipe Material*. 2006: Stavanger, Begrenset.
3. Trethewey, K.R. and J. Chamberlain, *Corrosion for Science and Engineering*. 2 ed. 1998, Essex: Longman Group Limited.
4. Sedriks, A.J., *Corrosion of stainless steels*. 2 ed. 1996, New York: John Wiley & Sons Inc.
5. Khatak, H.S. and B. Raj, *Corrosion of Austenitic Stainless Steels*. 2002, Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
6. *Datablad for 309/309S rustfritt stål*. . 2007 [cited 2008 25.april]; Databladet er hentet fra nettsiden til AKSteel.]. Available from: http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/309_309S_Data_Sheet.pdf.
7. Trigwell, S. and G. Selvaduray, *Effect of welding on the passive oxide film on electropolished 316L stainless steel*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005. **166**: p. 30-43.
8. Powell, C. and D. Jordan, *Fabricating Stainless Steels for the Water Industry*. Nickel Institute, 2005(Nickel Institute Reference Book Series No.11026).
9. Bardal, E., *Korrosjon og korrosjonsvern*. 2 ed. 1985, Sandnes: Tapir forlag.
10. Wranglén, G., *An introduction to corrosion and protection of metals*. 1985, London: Chapman and Hall.
11. Roberge, P.R., *Handbook of Corrosion Engineering*. 1999, New York: McGraw-Hill.
12. *ASTM standard G 48 - 03*. 2004, ASTM international: United States.
13. Moayed, M.H., N.J. Laycock, and R.C. Newman, *Dependence of the Critical Pitting Temperature on surface roughness*. *Corrosion science*, 2002. **45**: p. 1203-1216.
14. *Calculation of pitting resistance equivalent numbers (PREN)*. 2007 [cited 2008 03.april]; Artikkelen er hentet fra nettsiden til British Stainless Steel Association.]. Available from: <http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=111>.
15. Cleland, J.H., *What does the pitting resistance equivalent really tell us?* *Engineering Failure Analysis*, 1995. **3**(1): p. 65-69.
16. *Epostkorrespondanse med Lars-Magne Haldorsen i Subsea 7*, A.K. Øglænd, Editor. 2008.
17. *ASTM standard G61 - 86*. 2003, ASTM international: United States.
18. Rosen, E.M. and D.C. Silverman, *Corrosion Prediction from Polarization Scans Using an Artificial Neural Network Integrated with an Expert System*. *Corrosion*, 1992. **48**(9): p. 734-744.
19. Enerhaug, J., *A study of localized corrosion in super martensitic stainless steel weldments*, in *Department of Machine Design and Materials Technology*. 2002, NTNU: Trondheim.
20. Alonso-Falleiros, N. and S. Wolyneć, *Correlation between Corrosion Potential and Pitting Potential for AISI 304L Austenitic Stainless Steel in 3.5% NaCl Aqueous Solution*. *Materials Research*, 2002. **5**(1): p. 77-84.
21. Craig, B.D., *Some Corrosion Concerns for Girth Welds in CRA Clad and Lined Flowlines*. *Offshore Technology Conference*, 1996: p. 207-211.

8 Vedlegg

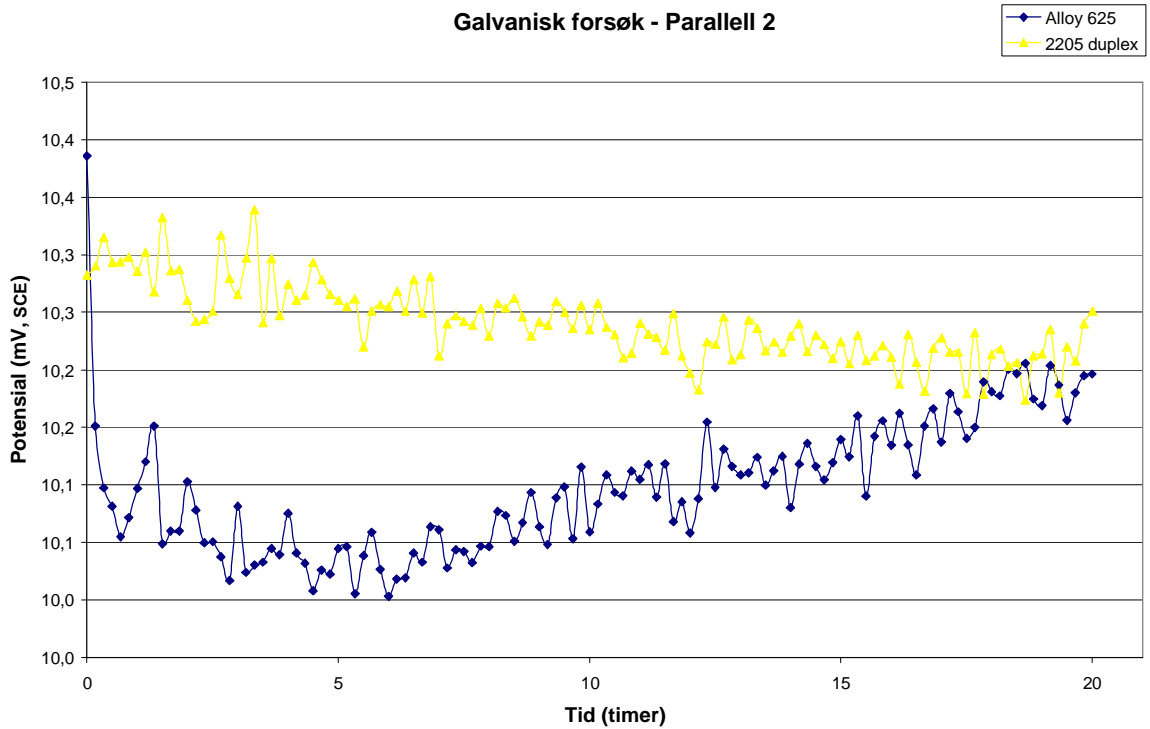
Vedlegg 1: Resultater fra galvaniske forsøk

Vedlegg 2: Datablad for 309/309S hentet fra internett [6]

Vedlegg 1

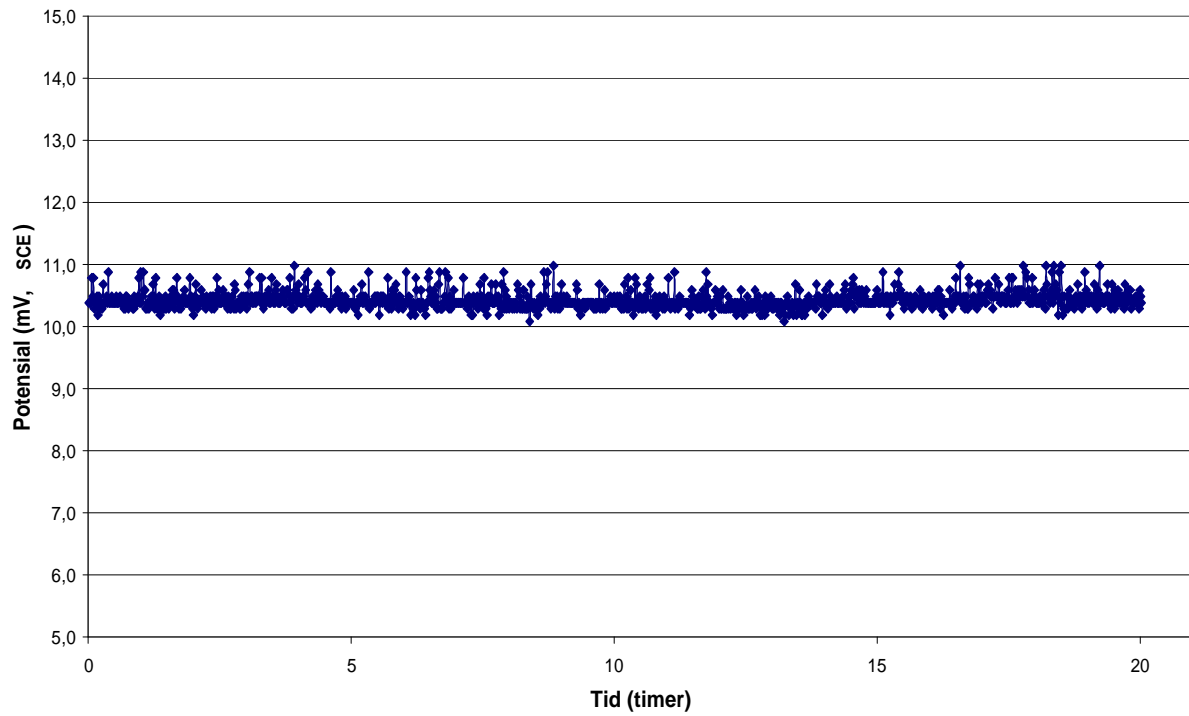


Figur 1: Potensialkurver til Alloy 625 og 2205 duplex i en galvanisk kobling med 316L.



Figur 2: Potensialkurver til Alloy 625 og 2205 duplex i en galvanisk kobling med 316L.

Galvanisk forsøk - 309Mo



Figur 3: Potensialkurve for 309Mo i en galvanisk kobling med 316L.

Vedlegg 2

309/309S

STAINLESS STEEL

UNS S30900 AND UNS S30908



Types 309 and 309S are austenitic chromium-nickel stainless steels that provide excellent corrosion resistance and heat resistance plus good strength at room and elevated temperatures. Type 309S is identical to Type 309 except for a lower carbon content that minimizes carbide precipitation and improves weldability. They are essentially non-magnetic as annealed and become slightly magnetic when cold worked.

Typical uses include furnace parts, heating elements, aircraft and jet engine parts, heat exchangers, carburizing-annealing boxes, sulfite liquor handling equipment, kiln liners, boiler baffles, refinery and chemical processing equipment, and auto exhaust parts.

COMPOSITION

	Type 309 %	Type 309S %
Carbon	0.20 max.	0.08 max.
Manganese	2.00 max.	2.00 max.
Phosphorus	0.045 max.	0.045 max.
Sulfur	0.030 max.	0.03 max.
Silicon	0.75 max.	0.75 max.
Chromium	22.00 - 24.00	22.00 - 24.00
Nickel	12.00 - 15.00	12.00 - 15.00
Iron	Balance	Balance

AVAILABLE FORMS

AK Steel produces Types 309 and 309S Stainless Steels in thicknesses from 0.01" to 0.1874" (0.25 to 4.76 mm) and widths up to 48" (1219 mm). For other thicknesses and widths, inquire.

SPECIFICATIONS

Type 309	Type 309S
ASTM A 167	AMS 5523 ASTM A 240

PHYSICAL PROPERTIES

Density, 0.29 lbs/in³
9.01 g/cm³

Electrical Resistivity, microhm-in
(microhm-cm) 68°F (28.4°C) - 39.8 (78)

Thermal Conductivity, BTU/hr/ft²/ft²/°F
(W/m•K)

212°F (100°C) - 9.0 (15.6)
932°F (500°C) - 10.8 (18.7)

Mean Coefficient of Thermal Expansion,
in/in/°F (μm/m•K)

32 - 212°F (0 - 100°C) 8.3 x 10⁻⁶ (14.9)
32 - 600°F (0 - 315°C) 9.3 x 10⁻⁶ (16.7)
32 - 1000°F (0 - 538°C) 9.6 x 10⁻⁶ (17.3)
32 - 1200°F (0 - 649°C) 10.0 x 10⁻⁶ (18.0)

Modulus of Elasticity, ksi (MPa)
29.0 x 10³ (200 x 10³)

Magnetic Permeability, (H = 200
Oersteds), Annealed 1.02 max.

Specific Heat, BTU/lb/°F (kJ/kg•K)
0.12 (0.50) 32 - 212°F (0 - 100°C)

Melting Range, °F (°C) - 2550 - 2650
(1399 - 1454)

MECHANICAL PROPERTIES

Table 1
Typical Mechanical Properties*

Condition	UTS ksi (MPa)	0.2% YS ksi (MPa)	Elongation % in 2" (50.8 mm)	Hardness Rockwell	Impact Strength Izod V-Notch ft-lbs (J)
Annealed	90 (621)	45 (310)	45	B85	110 (140)

*Room temperature.

Table 2
Elevated Temperature Properties

Test Temperature °F (°C)	UTS ksi (MPa)	0.2% YS ksi (MPa)	Elongation % in 2" (50.8 mm)
400 (204)	79.0 (545)	38.0 (262)	46
600 (316)	75.0 (517)	34.5 (238)	43
800 (427)	71.0 (490)	32.0 (221)	40
1000 (538)	64.0 (441)	29.0 (200)	38
1200 (649)	52.0 (359)	25.0 (172)	37
1400 (760)	35.0 (241)	21.5 (148)	39
1600 (871)	21.0 (145)	17.5 (120)	50
1800 (982)	10.5 (72)	—	—

CORROSION RESISTANCE

Types 309 and 309S provide excellent general corrosion resistance. They are more resistant to marine atmospheres than Type 304. They exhibit high resistance to sulfite liquors and are useful for handling nitric acid, nitric-sulfuric acid mixtures, and acetic, citric, and lactic acids.

These materials are generally considered heat-resisting alloys. Their destructive scaling temperature is about 2000°F (1093°C). They exhibit good scaling resistance in both continuous and intermittent service, but the alloys should not be used above 1800°F (982°C) for intermittent service.

FABRICATION

Types 309 and 309S Stainless Steels can be roll formed, stamped and drawn readily. In-process annealing is usually required to reduce hardness and increase ductility.

WELDABILITY

The austenitic class of stainless steels is generally considered to be weldable by the common fusion and resistance techniques. Special consideration is required to compensate for a higher coefficient of thermal expansion to avoid warping and distortion. Type 309 is generally considered to have weldability

nearly equivalent to the most common alloys of this class, Types 304 and 304L. When a weld filler is needed, AWS E/ER 309 and 310 are most often specified. Types 309 and 309S are well known in reference literature and more information can be obtained in this way.

HEAT TREATMENT

These alloys are not hardenable by heat treatment.

Annealing: Anneal at 1900 - 2050°F (1038 - 1121°C), then water quench or rapidly air cool.

METRIC CONVERSION

Data in this publication are presented in U.S. customary units. Approximate metric equivalents may be obtained by performing the following calculations:

Length (inches to millimeters) –
Multiply by 25.4

Strength (ksi to megapascals or
meganewtons per square meter) –
Multiply by 6.8948

Temperature (Fahrenheit to Celsius) –
(°Fahrenheit - 32) - Multiply by 0.5556

Density (pounds per cubic inch to
kilograms per cubic meter) –
Multiply by 27,670

The information and data in this product data sheet are accurate to the best of our knowledge and belief, but are intended for general information only. Applications suggested for the materials are described only to help readers make their own evaluations and decisions, and are neither guarantees nor to be construed as express or implied warranties of suitability for these or other applications.

Data referring to mechanical properties and chemical analyses are the result of tests performed on specimens obtained from specific locations with prescribed sampling procedures; any warranty thereof is limited to the values obtained at such locations and by such procedures. There is no warranty with respect to values of the materials at other locations.

AK Steel and the AK Steel logo are registered trademarks of AK Steel Corporation.



Customer Service 800-331-5050

AK Steel Corporation
9227 Centre Pointe Drive
West Chester, OH 45069

www.aksteel.com

