

Rostfritt stål och korrosion

Claus Qvist Jessen

INLEDNING

Rostfritt stål är en stor grupp av *passiverbara* legeringar, som samtliga har det gemensamt att huvudämnet är järn (Fe), och att de innehåller min. 10,5 % krom (Cr) och max. 1,2 % kol. Även om krom (Cr) i själva verket är mindre *ädel* än järn, gör de min. 10,5 % Cr . att stålet går från att vara en normal, aktiv legering som passar in i spänningsintervallet, till att vara en effektiv passiverbar legering med avsevärt bättre korrosionsegenskaper.

Det är just passiviteten som gör rostfritt stål till ett så härligt material! Kombinationen av god korrosionsbeständighet, rimligt pris, attraktivt utseende och stora bearbetningsmöjligheter har sedan länge gjort rostfritt stål till den mest använda materialgruppen inom alla möjliga "kritiska" tillämpningsområden. Rostfritt stål är en global fullträff och det är inte någon tillfällighet att just rostfritt stål är extremt populärt på mejerier, slakterier, inom läkemedelsindustrin, kemisektorn, hushåll, raffinaderier, byggnader och formgivning. Kort sagt, överallt där man är ute efter ett attraktivt, blankt utseende kombinerat med god korrosionsbeständighet och enkel rengöring. Rostfritt stål torde vara det närmaste man kan komma ett korrosionsbeständigt universalmaterial för allt från brevlådor till gigantiska byggnader.

Rostfritt stål är ett idealiskt material för kritiska tillämpningar



Figur 0.1: *Atomium är Bryssels landmärke och detta visar järnatomens kubiskt rumscentrerade struktur (BCC). Konstverket är 105 meter högt och gjordes ursprungligen i aluminium för Världsutställningen 1958. 2005 ändrades beklädnaden till syrafast 4404 (1,2 mm plåt) från Aperam. Foto: Thomas Pauly, Euro-Inox [11].*

*Global
produktion av
rostfritt stål*

Den fantastiska potentialen hos rostfritt stål framgår av såväl produktion som förbrukning. Världsproduktionen (mätt i smält stål) låg under 2001 på 19,2 miljoner ton, och under 2006 var den uppe i hela 28,4 miljoner ton. Den globala nedgången under 2008-2009 bromsade förvisso upp både förbrukning och produktion, och siffrorna för 2007, 2008 och 2009 låg på 27,6, 25,9 respektive 24,6 miljoner ton [6]. Under 2010 steg emellertid produktionen igen. Bara under de första tre kvartalen 2010 låg produktionen på drygt 23 miljoner ton totalt, så det råder inget tvivel om att rostfritt stål är och förblir framtidens material.

Medan världsproduktionen alltså stigit långsamt under de senaste 10 åren har det rört om i grytan vad gäller länderna som producerar rostfritt stål. 2001 stod Västeuropa för 8,21 miljoner ton, medan amerikanska kontinenten (dvs. världen väster om Atlanten!) och Asien producerade 2,29 och 8,40 miljoner ton. Under 2009 låg motsvarande tal på 6,44, 1,96 och Asien (ex-Kina) 7,13 miljoner ton, medan Kina ensam producerade 8,81 miljoner ton. Asiens produktion uppgick till totalt 15,94 miljoner ton. Även den rostfria världen pekar mot öst och det finns inte många tecken på att denna utveckling kommer att upphöra inom det närmaste.



Figur 0.2: *Produktionen av rördelar har på senare år i det närmaste exploderat i Kina. Både 45° mejeriböjen (vänster) och T-röret (höger) är tillverkade i just Kina. Foto: Kenneth Stig Mortensen, Damstahl a/s.*

*Rostfritt stål är
bara "rosttrögt"*

Dessvärre är inte ens rostfritt stål 100 % säkert. Trots att namnet förpliktar är stålet nämligen långt ifrån rostfritt i alla lägen. Rostfritt stål är bara "rosttrögt" och ska behandlas med omsorg för att man ska få ut det bästa av det. Rostfritt stål påminner därigenom mycket om en bra bil, för även om en sprillans ny Rolls Royce har massor av fina egenskaper, är den fortfarande inte immun mot skador. Det påverkar livslängden avsevärt om man behandlar den på korrekt sätt och så är fallet med de flesta metaller och legeringar. De ska behandlas korrekt.

Detta gäller även rostfritt stål. Man ska välja rätt stål till rätt ändamål. Man ska tillämpa rätt metod för sammanfogning och använda rätt mekanisk och kemisk efterbehandling. Och även om allt detta är uppfyllt ska användaren av utrustningen försäkra sig om att stålet inte utsätts för något det inte tål. Annars kan stålet lätt påverkas och bli betydligt mindre rostfritt än vad som var tänkt.

Rostfritt stål är ett antingen- eller-material.

För dem som är vana vid att arbeta med låglegerat, svart stål kan övergången till rostfritt bli lite av en kulturchock. Användningen av svart och galvaniserat stål innebär oftast en "kalkylerad risk" i det att utrustningen sakta men säkert bryts ned av korrosion och man kan beräkna livslängden om man känner till korrosionshastigheten. Rostfritt stål är däremot i mycket högre grad ett "antingen-eller-material". Går allt som det ska har utrustningen en i princip oändlig livslängd. Eller så går det snett och livslängden blir mycket, mycket kort.

Detta antingen-eller-beteende gör också att konsekvenserna av felaktig hantering blir mycket större för rostfritt stål än för svart eller galvaniserat stål. Gör man fel med en galvaniserad konstruktion kan detta innebära en minskning av livslängden från 20 till 15 år medan ett fel i en rostfri konstruktion kan reducera livslängden från oändlig till några få månader. Rostfritt stål är ett mer nyckfullt material än galvaniserat eller svart stål och kraven på de olika leden i kedjan blir motsvarande större.

För att få ut så mycket som möjligt av rostfritt stål är det därför en stor fördel att veta något om det material man ska arbeta med. Ex.

- Varför är syrafast stål bättre än vanligt rostfritt stål?
- Finns det stål som är mer korrosionsbeständiga än de syrafasta?
- Varför får det inte finnas några blåaktiga anlöpningar kring svetsarna?
- Varför är rotfel och bindningsfel allvarliga, korrosionsmässiga svagheter?
- Varför är det inte lyckat med påväxt?
- Varför är vanligt havssalt så otroligt frätande?
- Varför uppkommer sprickor vid sidan av svetsarna i stället för mitt i dem?
- Varför är det fördelaktigt att använda stål med lågt kolinnehåll?
- Varför är järnsmita inte bara kosmetiskt olämpligt?
- Varför är grovslipning värre än finslipning?
- Vad innebär en betning och varför bör man beta efter svetsprocessen?



Figur 0.3: *Med sina 828 meter fördelade på 162 våningar är Burj Khalifa i Dubai världens högsta byggnad och samtidigt en av planetens mest imponerande konstruktioner. På grund av risken för saltvattenangrepp är stora delar av byggnaden gjord av syrafast, rostfritt stål av typen 4404.*

*Konstruktiv
lättja: Gör saker
och ting rätt
första gången*

Rostfritt stål är en hel vetenskap som ger upphov till en massa frågor. Ju mer man vet om materialet man arbetar med, desto lättare är det att undvika allvarliga misstag och desto lättare är det att få nöjda kunder. Konstruktiv lättja är att göra saker rätt första gången och de följande kapitlen kan mycket väl vara ett stort steg i den riktningen.

Nästan alla böcker som skrivits om ämnena rostfritt stål och/eller korrosion riktar sig till färdiga ingenjörer eller ingenjörsstudenter. Däremot kan det vara svårt att hitta något läsbart för mer praktiskt inriktade hantverkare. För att råda bot på detta har författaren försökt att undvika för många, långa formler och i stället kryddat texten rikligt med en syndaflod av mer eller mindre dekorativa korrosionsskador. Dessa korrosionsexempel är ett utmärkt sätt att lära sig av andras tidigare misstag.

Innan vi går vidare med rostfritt stål ska vi bara säga några ord om benämningar. Huruvida man ska kalla vårt huvudämne, rostfritt stål, för *rostfritt* eller *rostfast* tycks mest vara en geografisk frågeställning. Öster om Stora Bält kallas stålet *rostfritt*, och detsamma gäller merparten av Fyn och stora delar av Jylland. Men så snart vi rör oss norröver, börjar stålet kallas *rostfast*. Om det ska heta rostfritt eller rostfast överlåter redaktionen till de teoretiskt bevandrade att avgöra. Men för att vi inte ska jonglera med allt för många termer har vi valt att hålla oss till benämningen *rostfri*. Vi ber om ursäkt till Nordjylland och andra "rostfasta" regioner i Danmark.

För de flesta smeder och ingenjörer är det så att rostfritt stål är mer eller mindre synonymt med "typ 304" eller "syrafast typ 316". Båda namnen är hämtade från det gamla men osedvanligt seglivade AISI-systemet som inte kan anses vara i fas med verkligheten. Det är lite som att fortfarande beskriva en moped som en "cykel med hjälpmotor" för AISI har inte klassificerat några nya ståltyper sedan 1960-talet. Att så många i branschen fortfarande använder sig av AISI-beteckningarna är i bästa fall lite gammaldags och i sämsta fall rent missvisande.

I stället för AISI-numren använder redaktionen därför som regel de europeiska EN-numren som på sin tid byggde på de gamla, tyska Werkstoff Numre, W.-Nr. Ett rostfritt stål klassificerat enligt EN-systemet hade t.ex. benämningen EN 1.4301, men för enkelhetens skull har vi i de flesta fall utelämnat "EN 1" och nöjt oss med att kalla stålet "4301". För de läsare som saknar någon form av "översättning" mellan EN och de klassiska AISI-numren finns hjälp att tillgå i Tabell 8.3 sida 153.

KAPITEL 6

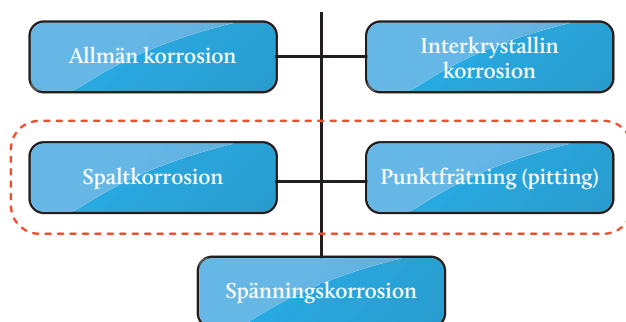
ROSTFRITT STÅLS KORROSIONSEGENSKAPER

Rostfritt stål är i princip det perfekta materialet för s k kritiska användningsområden, men i likhet med andra perfekta material har det sina begränsningar. Det går inte att utsätta stålet för vad som helst utan att det får konsekvenser och i de allra flesta fall ligger begränsningen i korrosionsbeständigheten. Rostfritt stål är dessvärre inte alltid så rostfritt som namnet lovar.

*Repassivering
av kromoxider*

Det rostfria stålets normalt goda korrosionsbeständighet åstadkoms med en ultratunn oxidfilm av framför allt krom och järn. Denna film är bara några få nanometer tjock men är ändå såpass tät och stark att stålet effektivt "isolerar" från den omgivande miljön, lite som ett ultratunt färgskikt. Skulle det, mot alla odds, hända att det går hål på den skyddande oxidfilmen återskapas den snabbt av sig själv och stålet återfår sitt skydd. Denna mekanism kallas *repassivering*.

Tyvärr är detta inte alltid fallet. I olyckliga fall kan oxidfilmen brytas ned, utan att den återbildas och med allvarliga korrosionsangrepp som följd. När korrosionen väl satt in kan genomfrätningen ske mycket snabbt och användningen av rostfritt stål kan ge upphov till en "antingen-eller-situation" där skillnaderna mellan de båda ytterligheterna kan vara aldrig så små. Om man kan hindra korrosionen från att överhuvudtaget starta har man ett material som i princip håller i evigheter. Om inte, blir korrosionsförloppet mycket snabbt och utrustningens livslängd kan bli ohyggligt kort. Rostfritt stål är bara *villkorligt rostfritt*, alltså *rostfritt under vissa villkor*. Beroende på ståltyp och miljö kan rostfritt stål bli angripet av en uppsjö av mer eller mindre ödesdiga korrosionsformer.



Figur 6.1: Rostfritt stål är bara "villkorligt rostfritt" så beroende på stålkvalitet och miljö kan en rad korrosionsolyckor lura bakom hörnet. Punktfrätning och spaltkorrosion är båda relativt vanliga och går ofta under den gemensamma benämningen "lokalkorrosion".

6.1 Allmän korrosion

Allmän korrosion ger enhetlig korrosionsförlust över hela ytan

Allmän korrosion kallas även *syrakorrosion*, då det är en korrosionstyp som oftast finns i *mycket sura*, men även i *mycket alkaliska medier*. Till skillnad från de fyra övriga rostfria korrosionsformerna kännetecknas allmän korrosion av att det inträffar anod- respektive katodreaktioner över hela ytan. Detta innebär att *hela ytan är aktiverad* och därmed blir korrosionsangreppet ganska jämnt.



Figur 6.2: *Rostfri bult (4301) efter en längre tid i stark betningssyra (salpetersyra-flusssyra). Observera att korrosionsangreppet är enhetligt och att materialförlusten är ganska stor.*

Allmän korrosion är den enda av de fem korrosionsformerna där stålet inte uppför sig som en fiskelina. Detta beror på att det skyddande oxidskiktet bryts ned ganska jämnt vilket ger en enhetlig materialförlust. Medan korrosionshastigheten uttryckt i gram per kvadratmeter kan bli ganska stor är korrosionshastigheten mätt i mm per år ofta ganska låg. Tiden till genomfrätning är därför ofta också lång.

För icke-passiverande metaller och legeringar är allmän korrosion den vanligaste typen av korrosion, men för passiverbara legeringar är den ganska sällsynt. Detta beror på att en total aktivering av ytan bara sker i extrema medier. Allmän korrosion är därför en mycket ovanlig korrosionsform för rostfritt stål och det är bara ytterst sällan som det är den här typen av korrosion som avgör livslängden för materialet.

Allmän korrosion i starka syror eller baser

Allmän korrosion uppstår som tidigare nämnts i *mycket sura* eller (mer sällan) i *starkt alkaliska medier*. Typiska medier är svavelsyra, fosforsyra och liknande medan man på den alkaliska sidan kan riskera allmän korrosion i mycket stark och oftast varm natriumhydroxid, kaliumhydroxid och liknande.

Allmän
korrosion i
saltsmältor

Risk för allmän korrosion föreligger också om rostfritt stål utsätts för smälta salter. Precis som i starka syror kan flytande klorid- och fluorhaltiga salter (t ex flussmedel för lödning, temperaturer på normalt > 400 °C) medföra en total nedbrytning av det rostfria stålets naturliga, skyddande oxidskikt och resultatet är snabb allmän korrosion. Allmän korrosion i alkaliska medier eller saltsmältor är dock sällsynta och därför kommer vi att koncentrera oss på starka, vattenlösliga syror. Ett typiskt exempel på allmän korrosion i rostfritt stål i en saltsmälta återfinns i Figur 6.6.

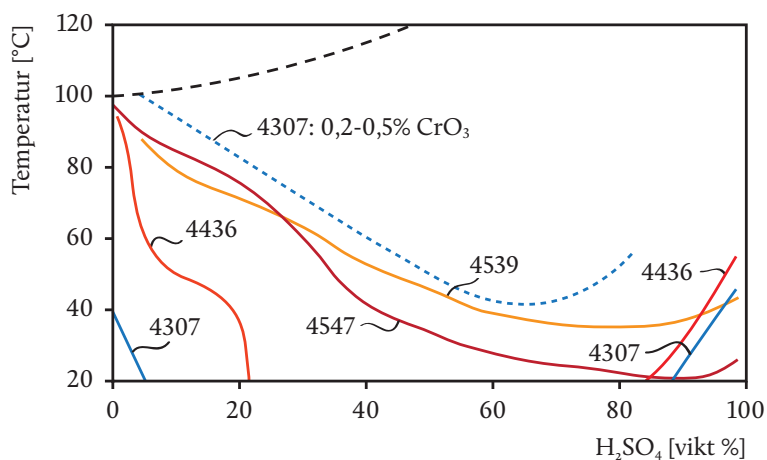
Även i starka syror kan rostfritt stål uppnå en viss grad av passivitet. Det är i praktiken stor skillnad på en syra som bara tunnare ut det passiva skiktet utan att upplösa det helt, och en syra som gnager bort hela passiva skiktet för att snabbt gå vidare till det underliggande stålet. Relativt svaga och rena syror (som t ex citronsyra, ättiksyra eller myrsyra) förtunnar bara det naturliga oxidskiktet något. Oxidskiktet återbildas med samma hastighet och korrosionsförlusten är minimal, i vart fall om syrorna är rena. Om det finns aggressiva joner i syran (särskilt klorid) kan situationen förvärras avsevärt, speciellt vid höga temperaturer.

6.1.1 Isokorrosionsdiagram

Hur korrosiv en viss syra är för olika rostfria ståltyper går att avläsa i ett så kallat *isokorrosionsdiagram*. Ett isokorrosionsdiagram består av en uppsättning kurvor med syrans koncentration på x-axeln och temperaturen på y-axeln. Varje kurva visar de betingelser som ska till för en materialförlust på exakt 0,1 mm stål per år. *Över kurvorna* är betingelserna *mer korrosiva än 0,1 mm per år*, medan man *under* kurvorna har *mildare* betingelser. Ett exempel på isokorrosionsdiagram för olika rostfria stålqualiteter i svavelsyra återfinns i Figur 6.3.

Isokorrosionsdiagrammen visar kombinationer av metaller och miljöer med samma korrosionshastighet

Korrosionshastigheten för en given kombination av rostfritt stål, syra och temperatur bestäms för övrigt genom *enkla vikt-förlustprov*. Man tar en plåt med bestämd yta och bestämd vikt. Efter en bestämd tid i syran väger man materialet igen för att kunna beräkna hur mycket metall som frätts bort. Den här metoden kan bara användas vid korrosionsprov där materialförlusten är helt, eller nästan, homogen såsom vid allmän korrosion. För alla andra korrosionsformer är vikt-förlust ett olämpligt sätt att mäta korrosion på.



Figur 6.3: Isokorrosionsdiagram för olika typer av rostfritt stål i luftad svavelsyra. Kurvorna för de enskilda stålen visar vilka betingelser som ska till för att avlägsna 0,1 mm stål per år. Över kurvorna är korrosionsförlusten större än 0,1 mm/år, under är den mindre. Den svarta streckade linjen anger syrans kokpunkt medan den blå streckade linjen visar stål 4307 i svavelsyra som tillsatts 0,2-0,5 % CrO_3 som inhibitor. Både högre och lägre innehåll av CrO_3 ökar korrosionshastigheterna. Redigerat enligt [5].

Korrosionskurvor gör det möjligt att beräkna korrosionshastigheter.

En bra, men långt ifrån allmängiltig tumregel, säger att vid 10 °Cs ökning av temperaturen uppnås en *fördubbling* av korrosionshastigheten. På samma sätt medför en temperaturminskning på 10 °C en *halvering* av korrosionshastigheten. Observera att oavsett hur låg temperaturen blir når korrosionshastigheten aldrig ner till 0 mm/år. Till skillnad från alla andra korrosionsformer blir allmän korrosion aldrig helt obefintlig. Det kommer alltid att finnas en mikroskopisk korrosionsförlust även vid temperaturer omkring fryspunkten.

Det faktum att man kan beräkna den *förväntade korrosionsförlusten* gör också att man kan uppskatta livslängden för ett rörsystem. Med en korrosionsförlust på t ex 0,1 mm/år kan man med ett korrosionstillägg på 2 mm räkna med en livslängd på 20 år. Isokorrosionsdiagram för olika rostfria ståltyper i en mängd vanliga och ovanliga syror och kemikalieblandningar återfinns i Sandviks Korrosionsatlas [5].

6.1.2 Miljöfaktorer i syror

Risken för allmän korrosion av rostfritt stål i syror beror normalt på:

- Syrans typ och koncentration (surhetsgrad, pH)
- Syrans oxidationsförmåga
- Temperatur
- Typ och koncentration av orenheter

Som regel:
Ju högre syra-
koncentration,
desto värre

Vad gäller syrans koncentration är det inte fullt så glasklart som man kan tänka sig. För de flesta syror är det så att *högre koncentration* gör syran *mer korrosiv* men vid mycket koncentrerade syror, t ex > 90 % svavelsyra (H_2SO_4) finns det helt enkelt inte tillräckligt med vatten för att syran ska fungera fullt ut som syra och vattnet blir därmed den begränsande faktorn. Detta gäller dock bara för svavelsyra; för nästan alla andra syror gäller den gyllene regeln: Ju högre koncentration, desto värre.

För alla icke-passiverande legeringar är det normalt så att ju aktivare katodreaktionen är (se Kapitel 5) desto sämre går det, men så är inte alltid fallet för *passiverbara* legeringar. För att passiverande kromoxider ska bildas krävs en viss oxiderande påverkan och upp till en viss gräns är det därför så att rostfritt stål klarar sig *bättre* i oxiderande syror än i icke-oxiderande.

Oxiderande och
icke oxiderande
syror

Denna effekt illustreras i Figur 5.8 sida 64 där de starka, icke-oxiderande syror (svavelsyra, fosforsyra, och liknande) som regel får stålet att hamna i det gula "aktiva området" med hög korrosionshastighet som följd. Däremot får en oxiderande syra som t ex ren salpetersyra eller perättiksyra stålet att hoppa upp i det gröna "passiva området" där korrosionshastigheten är mycket lägre trots den högre potentialen (därmed också teoretiskt sett större drivkraft). Korrosionshastigheten styrs inte bara av *energin* utan minst lika mycket av *kinetiken*.

Den här effekten är tydlig för rostfritt stål i svavelsyra (se Figur 6.3) där även små mängder av starkt oxiderande kromsyra, CrO_3 , verkar kraftigt inhiberande på korrosionen av 4307-stål. Detta framgår av kurvans höga placering i förhållande till ren svavelsyra. Ökas koncentrationen av CrO_3 utöver de angivna 0,2-0,5 % faller kurvan igen som tecken på "överdosering". Andra oxidanter som *väteperoxid* (*hydrogenperoxid*, H_2O_2) har samma gynnsamma effekt och kan därför användas som korrosionsinhibitorer i just svavelsyra. Just peroxidinhiberad svavelsyra används ofta som ersättning för salpetersyra i tillämpningar där rester av nitrater (NO_3^-) av olika anledningar inte är önskvärda, till exempel vid rengöring av mjölkttankar.

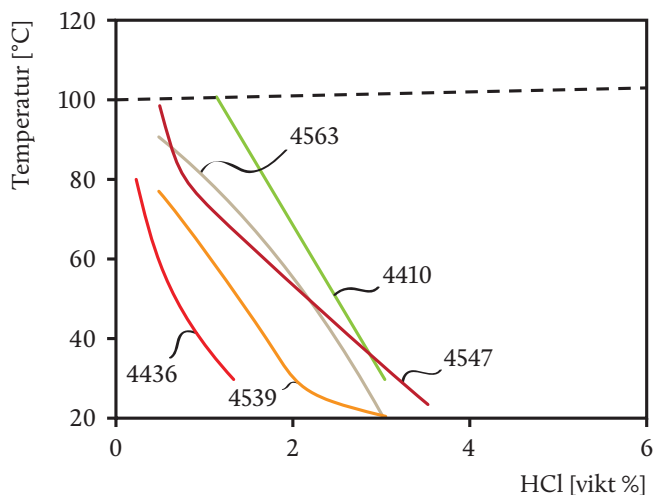
Även stålets sammansättning kan påverka mediets oxidationsförmåga. 1-2 % koppar i stålet katalyserar effektivt den katodiska vätereaktionen och förflyttar därmed korrosionspotentialen från det låga, aktiva till det högre passiva området. Korrosionspotentialen blir högre men p. g. a. passiveffekten blir korrosionsströmmen (och därmed korrosionshastigheten) betydligt lägre. Denna effekt gör att kopparlegerat, rostfritt stål är klart bättre i reducerande syror än motsvarigheter utan koppar. Metoden kallas *anodiskt skydd* och känns igen från exempelvis austenitiska 904L (EN 1.4539) och Sanicro 28 (UNS N08028) samt superduplext Ferralium 255 (UNS S32250) som alla är särskilt effektiva i reducerande syror som fosforsyra och svavelsyra.

*Anodiskt skydd
p. g. a. koppar*

Temperaturen är en mycket viktig faktor som dock ofta underskattas. Temperaturen inverkar endast negativt och helt generellt är det så att ju högre temperatur, desto högre korrosionshastighet, oavsett typ av syra, typ av stål eller lufttryck över Azorerna. *Samtliga korrosionsformer* påverkas av temperaturen och ju högre temperaturen är desto sämre går det.

*Temperaturen
är farlig*

Den sista faktorn, *orenheter*, kan kanske överraska men rostfritt stål tillhör ju gruppen av passiverbara legeringar och därmed är korrosionsbeständigheten helt avhängig det passiva skiktets tillstånd. Varje ämne som påverkar det passiva skiktet påverkar därför också korrosionsbeständigheten. Speciellt joner som klorid (Cl⁻), fluorid (F⁻) och andra halogenider bryter ned stålets skyddande oxidskikt och ökar därmed korrosionshastigheten markant.



Figur 6.4: Isokorrosionskurvor (0,1 mm/år) för olika typer av rostfritt stål i saltsyra HCl). Redigerat enligt [5].

Av dessa är *klorid* den klart största boven, vilket framgår tydligt av Figur 6.4 saltsyra (väteklorid, HCl). Jämför man med Figur 6.3 ser man att så lite som 2 % saltsyra vid 40 °C är långt mer korrosivt mot *alla rostfria ståltyper* än en 20 %-ig svavelsyra vid samma temperatur. Detta beror på