

Korrosionsegenskaper hos Elektrolyserat Rostfritt Stål

Calamo AB

Ärende Korrosionsegenskaper hos Elektropolerat Rostfritt Stål	Datum 2020-03-27	Sida 1 (7)
	Författare Henrik Ullsten	Telefon +46 553 31305

Korrosionsegenskaper hos elektropolerat rostfritt stål

Det finns flera vetenskapliga artiklar publicerade inom området korrosion av elektropolerade rostfria stålytor. Dock är det svårt att jämföra dem med varandra, då både korrosionsmätningarna och elektropolerings metoder skiljer sig åt mellan de olika studierna. De granskade studierna visar att korrosionsskyddet förbättras eller att det är oförändrat efter elektropolering, ingen ser dock ett försämrat korrosionsskydd för rostfritt stål.

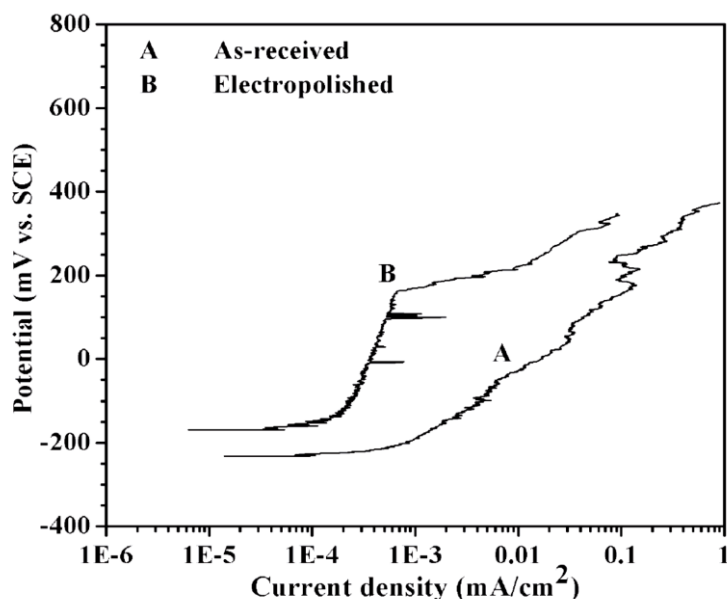
Den trend som går att se mellan de olika studierna visar att de lägre legerade stålen oftast vinner mest, ur korrosionssynpunkt, på att elektropoleras.

Det finns flera olika förklaringar till varför korrosionsmotståndet ökar. Många menar att då ytan blir slätare minskar den totala ytan och även antalet ojämnheter som är särskilt utsatta punkter vad gäller korrosion. Andra studier visar att det viktigaste skälet är att krom/järnförhållandet på ytan ökar samt att det passiva skiktet är tätare efter elektropolering. En jämförelse av de olika studierna pekar på att ett högre krom/järn förhållande på ytan ger ett bättre korrosionsmotstånd.

För att lättare kunna jämföra de olika systemen grupperas studierna efter material. Först de Austenitiska som i sin tur är uppdelade i 304/304L och 316 /316L och sedan de Duplexa rostfria stålen.

Austenitiskt rostfritt stål 304/305L

Momeni et al. visar i sin studie att korrosionspotentialen ökar med 100mV och potentialen för punktkorrosion ökar med 200mV efter elektropolering, se figur 1.¹ I samma studie har de även undersökt om krom/järnförhållande ändras efter elektropolering men de kunde inte se någon skillnad¹. Förklaring till detta ligger i att de har använt Röntgenspektroskopi (EDX) som analysmetod. EDX analyserar flera mikrometer ner i provet och det passiva skiktet är efter elektropolering mellan 20 och 50 Å tjockt.



Författare Henrik Ullsten	Datum 2020-03-27	Sida 2 (7)
------------------------------	---------------------	---------------

Fig1. Potentiodynamic polarization results for electropolished (red) and as-received (black) in 0.5M NaCl solution and 60mV/min scanning rate¹

Rokosz et al. har istället använt Röntgenfotoelektron-spektroskopi (XPS) för att analysera krom/järn förhållandet på ytan av elektropolerat 304L. De har i sin studie jämfört vanlig elektropolering som de kallar EP50 med en elektropolering som har extremt hög strömtäthet som de kallar för EP1000. Figur 2. visar de olika resultaten där det går att utläsa att krom/järnförhållandet för EP50 var 6.6.

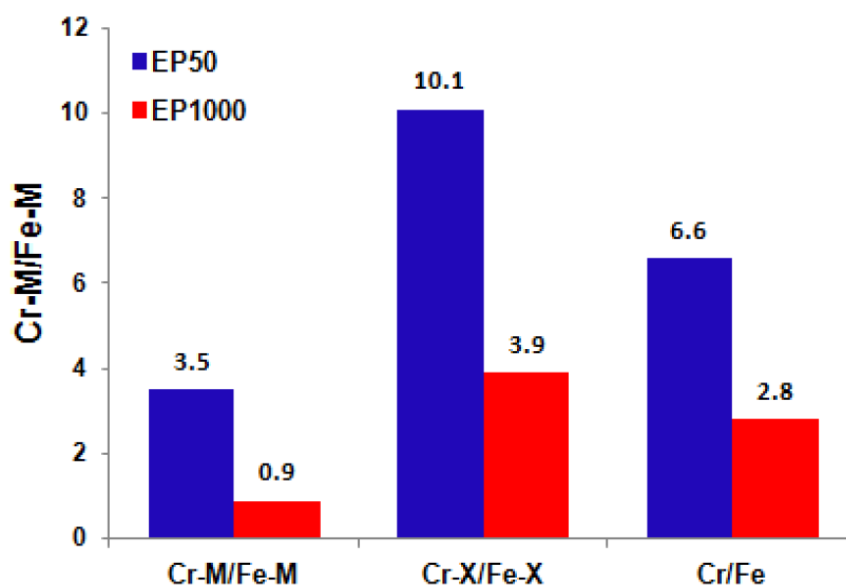


Fig2. Chromium metal to iron metal (Cr-M/Fe-M), chromium compounds to iron compounds (Cr-X/Fe-X) and total chromium to total iron (Cr/Fe) ratios as obtained on the basis of high-resolution XPS spectra²

Ziemniak et al. har valt en mer tillämpad studie där de jämför korrosion på tankar som innehöll syresatt vatten med ett pH på 6,7 vid 206°C. De kunde visa att korrosionshastigheten minskar med en faktor 3 på en elektropolerad yta, jämfört med en maskinbearbetad yta. Detta förklaras med att elektropoleringen tar bort mikrotjörningar som skapas på ytan vid bearbetningen och istället skapar ett tätare passivt lager³.

Austenitiskt rostfritt stål 316/316L

Shuo-Jen et al. visar att elektropolering är en effektiv process för att förbättra korrosionsmotståndet för 316L⁴. Tabell 1 visar att de fick en minskning i korrosionshastighet med 58-78% och en förbättring i motståndet mot punktkorrosion med 85-91%. I samma studie analyseras ytan med XPS som visar att krom/järn förhållandet ökar från 0,76 till 2,22 efter elektropolering. Det passiva skiktet har även avbildats med hjälp av Augerelektron-spektroskopi (AES), figur 3. Oxidskiktet var 25Å och visar på liknande samband mellan krom och järn som XPS-analysen.

Habibzadeh et al visar att det passiva skiktet som bildas vid elektropolering är 50-120% tjockare än det som naturligt bildas på 316L i kontakt med luft, figur 4⁵. Krom/järn-förhållandet efter

Författare Henrik Ullsten	Datum 2020-03-27	Sida 3 (7)
------------------------------	---------------------	---------------

elektropolering ligger på ca 2,1 jämfört med det naturliga som ligger på ca 0,5⁵. Vilket även i denna studie gav upphov till ett högre korrosionsskydd⁵.

I slutet av 1990 talet hade Calamo som krav från halvledarindustrin att regelbundet kontrollera det passiva skiktet efter elektropolering av rör. Detta utfördes med XPS och AES analyser. Figur 5 är ett exempel på en AES-analys. Dessa analyser visade att de passiva skikten var mellan 30 och 45 Å tjocka och krom/järnförhållandet varierade mellan 1,8-4,0.

Tabell 1.⁴

Results of uniform corrosion and EPR tests at the EP process

Test no.	Uniform corrosion		EPR test	
	Corrosion rate (mmpy)	Percentage of improvement	Pa	Percentage of improvement
Original	9.55E-02		4.99E-02	
1	3.54E-02	62.952	4.04E-03	91.918
2	2.78E-02	70.881	6.23E-03	87.527
3	3.21E-02	66.406	7.41E-03	85.170
4	2.86E-02	70.018	6.67E-03	86.665
5	3.03E-02	68.232	7.23E-03	85.525
6	3.99E-02	58.200	5.87E-03	88.238
7	3.82E-02	59.968	5.53E-03	88.919
8	2.10E-02	78.027	5.42E-03	89.153
9	3.57E-02	62.653	6.67E-03	86.648

Författare Henrik Ullsten	Datum 2020-03-27	Sida 4 (7)
------------------------------	---------------------	---------------

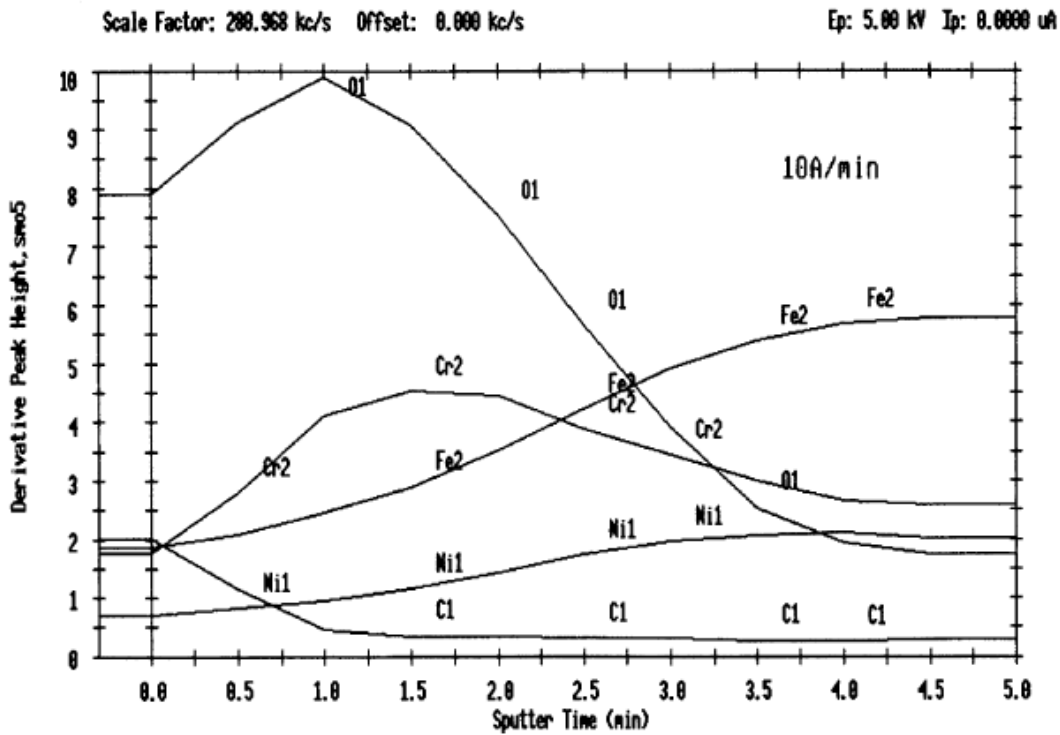
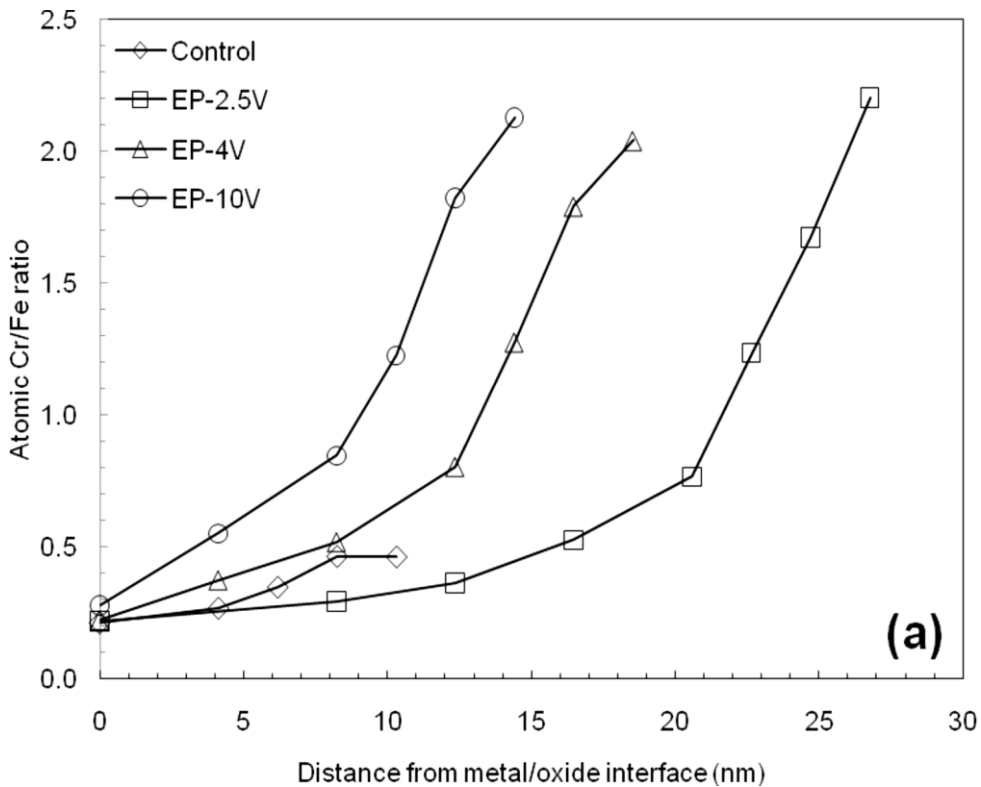


Fig3. Results of AES depth profile analyses, the oxide thickness is 25Å.⁴



Författare Henrik Ullsten	Datum 2020-03-27	Sida 5 (7)
------------------------------	---------------------	---------------

Fig4. (a) Cr/Fe atomic ratio for naturally grown passive film on 316L-SS (control), and passive films formed on 316L-SS by electrochemical polishing at cell voltages of 2.5, 4 and 10 V.⁵

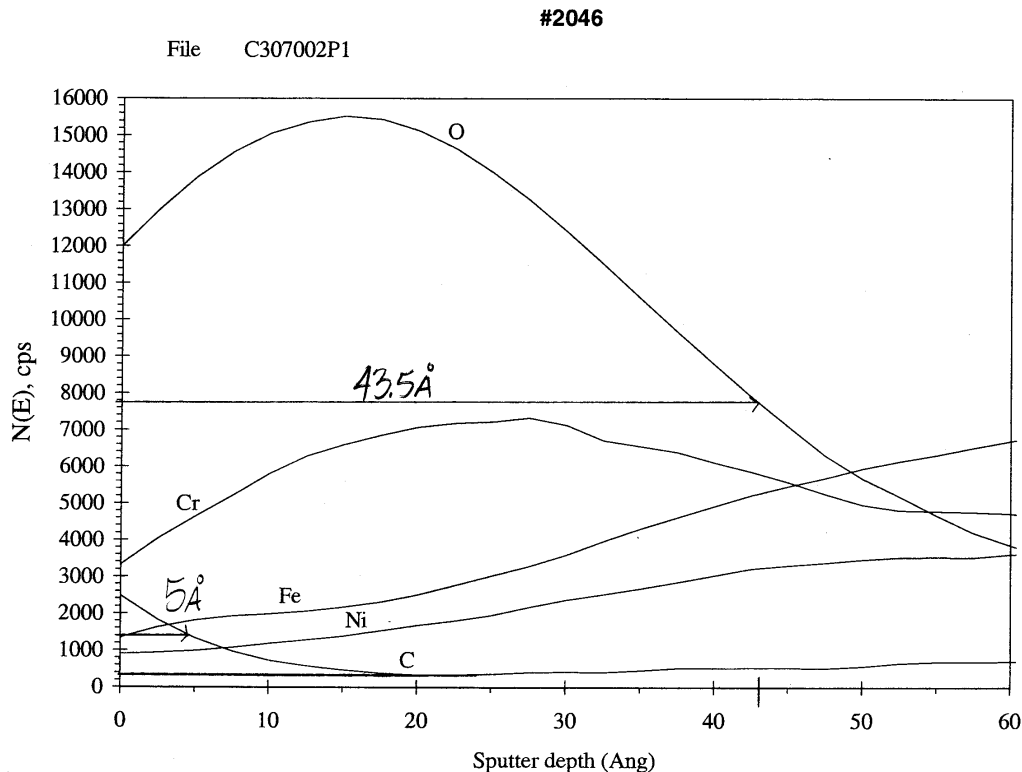
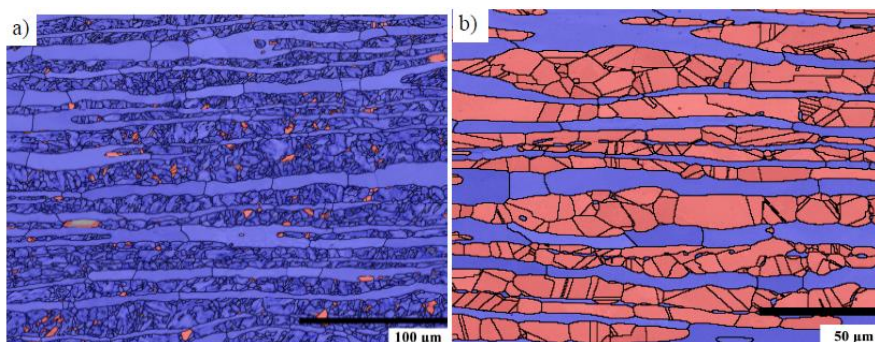


Fig5. AES på ett av Calamo elektroolerat rör av 316L med tjockleken på oxidskiktet 43,5Å.

Duplexa rostfria stål

Det finns inte lika många studier på Duplexa rostfria material jämfört med de Austenitiska stålen. Studierna är inte heller lika utförliga. Rokosz et al visar att krom/järn förhållandet ligger på 1,9 efter elektroplering av Duplex 2205 SS⁶. Två olika studier visar att elektroplering med efterföljande passivering ger det bästa skyddet mot punktkorrosion av 2205.^{7,8}

Juuti et al har undersökt en låglegerad duplex och visar att vid mekanisk slipning/polering kan den Austenitiska fasen på ytan omvandlas till Martensit⁹. De visar även att detta inte uppträder vid elektroplering, se figur 6.



Författare Henrik Ullsten	Datum 2020-03-27	Sida 6 (7)
------------------------------	---------------------	---------------

Fig6. EBSD phase map of a) mechanically polished sample and b) electropolished sample (blue=bcc, red=fcc)⁹.

Tillämpade studier

Rodelas et al. har jämfört svetsar i 304L som mekaniskt slipats med sådana som först slipats och sedan elektropolerats¹⁰. På samma sätt som i fallet med Duplex så bildas det Martensit/Ferrit vid slipningen som avlägsnas vid elektropolering, se figur 7.

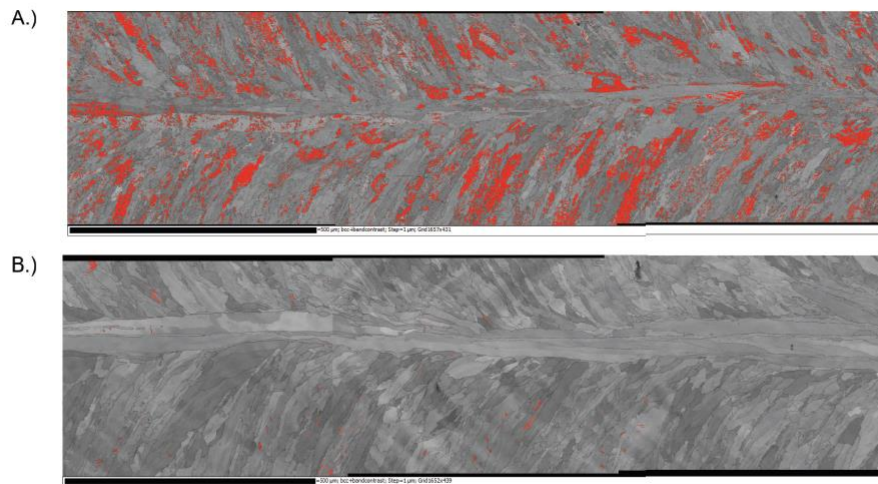


Fig7. Band contrast map of plan view section of weld metal. Red pixels denot phase indexed 'bcc' ferrite for A.) mechanically polished and B.) electropolished material¹⁰

Rouging är en typ av korrosion som uppkommer i vissa slutna vattensystem av rostfritt stål tex. Renvattensystem. Varför det uppkommer är inte riktigt klarlagt men det finns olika teorier vad det beror på. Det mest troliga är att de passiva skikten inte kan nybildas om det nöts bort i det syrefattiga vattnet. Raney et al. visar i tre olika fallstudier att rouging försvunnit ur tre olika industriella renvattensystem efter att tankar har elektropolerats¹¹.

Författare Henrik Ullsten	Datum 2020-03-27	Sida 7 (7)
------------------------------	---------------------	---------------

Referenser

1. Momeni, M, M Esfandiari, och M H Moayed. "IMPROVING PITTING CORROSION OF 304 STAINLESS STEEL BY ELECTROPOLISHING TECHNIQUE" 9, nr 4 (2012): 9.
2. Rokosz, K., T. Hryniewicz, F. Simon, och S. Rzadkiewicz. "XPS Analysis of AISI 304L Stainless Steel Surface after Electropolishing". *Advances in Materials Science* 15, nr 1 (01 mars 2015): 21–29.
<https://doi.org/10.1515/adms-2015-0004>.
3. Ziemniak, Stephen E., Michael Hanson, och Paul C. Sander. "Electropolishing Effects on Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in High Temperature, Hydrogenated Water". *Corrosion Science* 50, nr 9 (september 2008): 2465–77. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.032>.
4. Lee, Shuo-Jen, och Jian-Jang Lai. "The Effects of Electropolishing (EP) Process Parameters on Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel". *Journal of Materials Processing Technology* 140, nr 1–3 (september 2003): 206–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00785-4](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00785-4).
5. Habibzadeh, Sajjad, Ling Li, Dominique Shum-Tim, Elaine C. Davis, och Sasha Omanovic. "Electrochemical Polishing as a 316L Stainless Steel Surface Treatment Method: Towards the Improvement of Biocompatibility". *Corrosion Science* 87 (oktober 2014): 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.010>.
6. "Comparative XPS Analyses of Passive Layers Composition Formed on Duplex 2205 SS after Standard and High-Current-Density Electropolishing". *Tehnicki Vjesnik - Technical Gazette* 23, nr 3 (juni 2016).
<https://doi.org/10.17559/TV-20141107094438>.
7. Rokosz, Krzysztof, Tadeusz Hryniewicz, och Grzegorz Solecki. "Comparative Corrosion Studies of 2205 Duplex Steel after Electropolishing and Passivation in Ringer's Solution". *World Scientific News* 95 (2018): 167–81.
8. Vignal, V., H. Krawiec, och S. Le Manchet. "Influence of Surface Preparation and Microstructure on the Passivity and Corrosion Behaviour of Duplex Stainless Steels". *Journal of Solid State Electrochemistry* 18, nr 11 (01 november 2014): 2947–54. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2364-0>.
9. Juuti, Timo, Sampo Uusikallio, Antti J. Kaijalainen, Esa Heinonen, Nyo Tun Tun, och David A. Porter. "The Effect of Sample Preparation on the Microstructure of Austenitic-Ferritic Stainless Steel". *Materials Science Forum* 879 (november 2016): 873–78. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.873>.
10. Rodelas, J. M., M. C. Maguire, och J. R. Michael. "Martensite Formation in the Metallographic Preparation of Austenitic Stainless Steel Welds". *Microscopy and Microanalysis* 19, nr S2 (augusti 2013): 1748–49.
<https://doi.org/10.1017/S1431927613010738>.
11. Raney, R. Keith, Richard E. Avery, och Robert J. McGonigle. "Rouging and Service Performance of Electropolished 316L SS for Hygienic Services". *Ultrapure water* 23, nr 8 (2006): 12.