



Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)

Adresse: Richard Birkelands vei 2b
NO-7491 Trondheim
NORWAY

Telephone: +47 93 02 12 73
Fax: +47 73 59 41 29

Enterprise No.: NO 974 767880 MVA

NTNU/IPM RAPPORT

TITEL:

AV-ISING MED NaCl OG MgCl₂ Effekt på korrosjonsegenskapene til utvalgte metalliske materialer brukt i biler

FORFATTER(E):

Roy Johnsen

KUNDE:

Statens Vegvesen, Vegdirektoratet

RAPPORT NO.:	KLASSEFISERING:	PROSJEKT NO.:	ANTALL SIDER/VEDLEGG:
31015600.01	Konfidensiell	31015600	21 / 0

OPPSUMMERING:


Statens Vegvesen, Vegdirektoratet vurderer å erstatte NaCl med MgCl₂ ved avising av veier i fremtiden. De viktigste årsakene til dette er i hovedsak relatert til effektivitet som av-isings middel, miljøhensyn og kostnader. Effekten av MgCl₂ på korrosjonsegenskapene til metallene som benyttes i biler, er en problemstilling som det har blitt stilt spørsmål ved.

Denne rapporten oppsummerer resultatene som er fremkommet gjennom to masteroppgaver utført ved Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM) ved NTNU våren 2007. Målsettingen med oppgavene var å sammenligne korrosjonsangrepene på utvalgte metaller som benyttes i biler ved bruk av NaCl og MgCl₂ holdig avisingsvæske. To ulike korrosjonstester ble gjennomført. Følgende konklusjoner ble trukket:

1. Eksponert mot en avisingsvæske hvor NaCl benyttes som salt tyder resultatene på at varmforsinket stål (HDG) er mer utsatt for korrosjon enn dersom MgCl₂ salt benyttes.
2. Eksponert mot en avisingsvæske hvor NaCl salt er erstattet med MgCl₂ salt tyder resultatene på at aluminiumslegeringer og karbonstål vil være mer utsatt for korrosjon.
3. Når det gjelder lavlegerte rustfrie stål som AISI 304, AISI 316, AISI 316L og kopper var det vanskelig å trekke en sikker konklusjon om hvilket salt som gav mest alvorlig korrosjonsangrep.

Etter at masteroppgavene ble gjennomført er ytterligere informasjon om korrosjonstesting av materialer for bruk i biler innhentet. Dette gjelder spesielt en vurdering av "godheten" i de ulike metodene som benyttes. I tillegg er det fremskaffet informasjon om en ny testmetode som er under utvikling i regi av VDA i Tyskland.


REV.	DATO	STATUS	SKREVET AV	GODKJENT
03	06.12.2007	For bruk	<i>Roy Johnsen</i>	
02	25.10.2007	For bruk	<i>Roy Johnsen</i>	
01	18.09.2007	For kommentarer	<i>Roy Johnsen</i>	

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	2 av 21

INNHOLDSFORTEGNELSE

Side

1	INTRODUKSJON	3
2	KORROSJONSTESTING AV MATERIALER BRUKT I BILER	3
	2.1 Innledning	3
	2.2 Resultater fra testingen	4
3	GJENNOMFØRTE KORROSJONSTESTER I MASTEROPPGAVENE	6
	3.1 Beskrivelse av testene	6
	3.2 Resultater	6
	3.2.1 SAE J2334.....	6
	3.2.2 "Mudtest".....	7
4	KONKLUSJONER BASERT PÅ DE GJENNOMFØRTE TESTENE	13
5	NY INHENTET INFORMASJON	14
	5.1 Metoder for korrosjonstesting.....	14
	5.2 Sammenligning av resultater fra ulike testmetoder.....	14
	5.3 Europeisk forskningsprosjekt på utvikling av ny testmetode	15
	5.4 Testing i mud.....	17
6	FORSLAG TIL VIDERE ARBEID	19
	6.1 Innledning.....	19
	6.2 Forslag til testprogram.....	19
	REFERANSER	21

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	3 av 21

1 INTRODUKSJON

Statens Vegvesen, Vegdirektoratet (senere kalt Statens Vegvesen) vurderer å supplere NaCl med MgCl₂ ved av-ising av veier i fremtiden. De viktigste årsakene til dette er i hovedsak relatert til effektivitet som av-isingssalt, miljøsyn og kostnader. Effekten av MgCl₂ på korrosjonsegenskapene til metallene som benyttes i biler, er en problemstilling som det har blitt stilt spørsmål ved. Siden avising av veier i hovedsak benyttes i Sverige, Norge og Finland i tillegg til USA og Canada, foreligger det relativt begrenset publisert informasjon om den aktuelle problemstillingen. Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM) ble derfor kontaktet av Statens Vegvesen med sikte på å gjennomføre et prosjekt hvor målsettingen var å undersøke effekten av av-ising med bruk av NaCl og MgCl₂ på korrosjonsegenskapene til utvalgte metaller.

Prosjektet ble gjennomført av to masterstudenter – Anne Øyen og Sveinung Skjevraak – som leverte sine masteroppgaver i juni 2007:

Anne Øyen: Av-ising av veier – Effekt av ulike typer av-isingssalt på korrosjon av biler /1/.

Sveinung Skjevraak: Av-ising av veier – Alternative metoder og deres effekt på korrosjonsegenskaper og bremsere /2/.

Kapittel 2 - 4 inneholder en oppsummering av resultatene som fremkom i mastergradsarbeidet. Disse kapitlene konsentrerer seg i hovedsak om resultatene fra korrosjonstesting. Resultatene fra bremsetestene utført av Sveinung Skjevraak kan leses i hans masteroppgave. Kapittel 5 inneholder en oppsummering av informasjon som er innhentet **etter at** arbeidet med masteroppgavene var avsluttet.

2 KORROSJONSTESTING AV MATERIALER BRUKT I BILER

2.1 Innledning

Det finnes lite tilgjengelig informasjon som omhandler korrosjonsegenskapene til metalliske materialer eksponert mot ulike av-isingssalt. Selv om det er publisert en rekke artikler som omhandler generell korrosjonstesting av materialer benyttet i biler, er det kun funnet et dokument som virkelig har behandlet problemstillingen /3/. Resultatet fra arbeidet er i sin helhet publisert på nettet. Innenfor prosjektet som ble gjennomført i perioden 2000-2002 ved "University of Colorado" (Denver, USA), ble karbonstål, rustfrie stål og aluminiumslegeringer eksponert mot NaCl- og MgCl₂-holdige væsker. I tillegg til rene saltholdige væsker, ble også korrosjonsegenskapene i saltblandinger som inneholdt korrosjonsinhibitorer, testet. I det aktuelle prosjektet ble følgende testmetoder benyttet:

SAE J2334 /4/


Society of Automotive Engineers (SAE) har utviklet en testprosedyre som ifølge dem gir resultater som samsvarer med resultatene man oppnår ved feltprøving. Denne testen er syklisk med et forløp som vist i Figur 2.1.

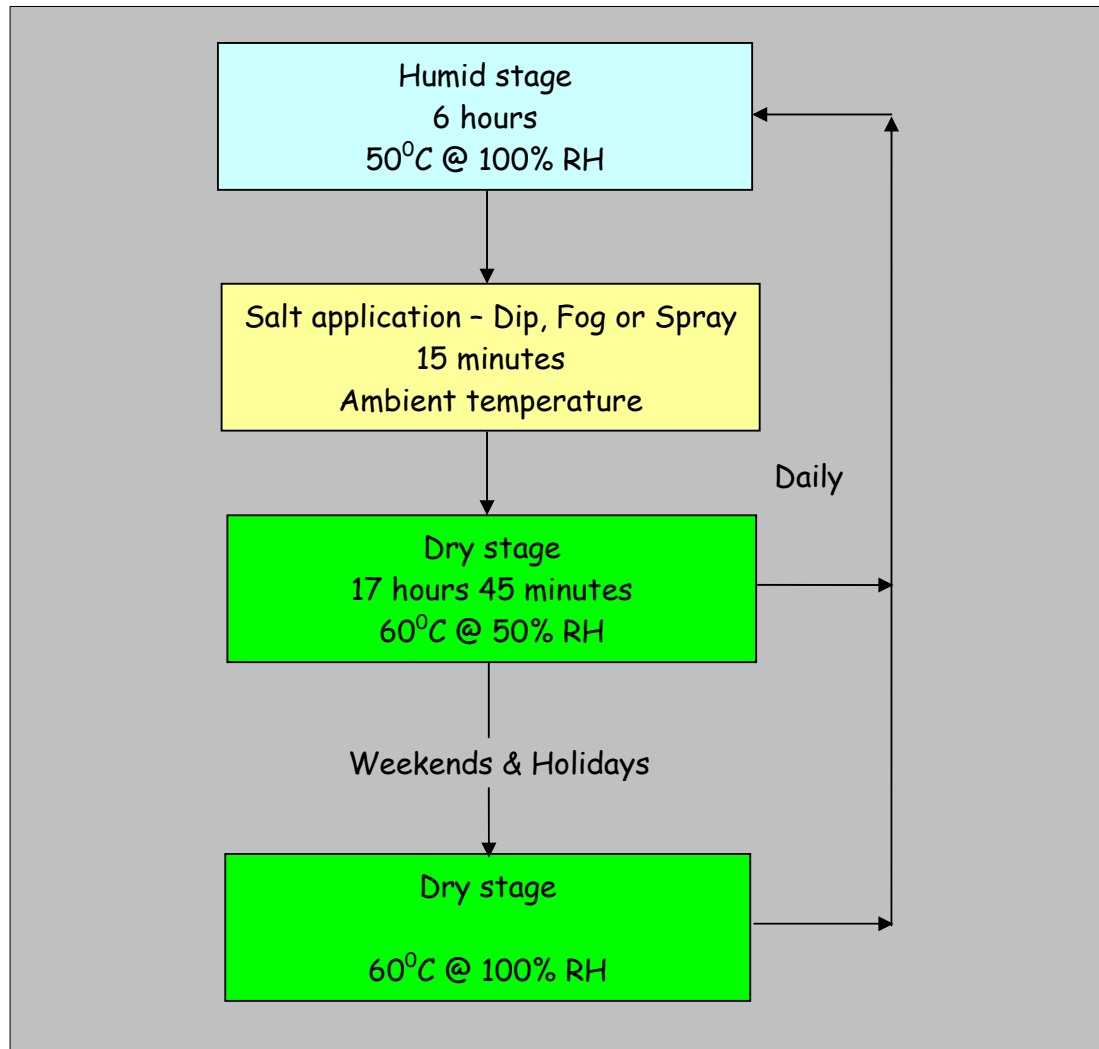
ASTM B117 Saltspraytest /5/

Dette er en kontinuerlig saltspraytest hvor en saltløsning sprayeres inn i et lukket kammer hvor saltløsningen forstøves. Prøvene som er montert i kammeret, vil da bli dekket av den forstøvede saltløsningen. Temperaturen i kammeret holdes på 35°C mens saltkonsentrasjonen er 5% (W).

NACE TM-01-69 /6/

Dette er også en syklisk test hvor prøvene dyppes i en 3% (W) NaCl løsning i romtemperatur i 10 minutter etterfulgt av 50 minutter tørking. Denne prosedyren gjennomføres kontinuerlig i 72 timer.

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	4 av 21




Figur 2.1 Testsyklus for SAE J2334 /4/.

Det ble **ikke** funnet noen europeiske rapporter (tilgjengelig på nettet) som beskriver testing av korrosjonsegenskapene i av-isingssalt (se Kapittel 6).

2.2 Resultater fra testingen


Resultatet fra testene er kortfattet oppsummert i Tabell 2.1. Som det fremgår av tabellen gav testene ulikt resultat idet SAE J2334 indikerte at en MgCl₂ løsning gav mer korrosjon på de testede materialene enn en NaCl-løsning. De to andre testene gav derimot motsatt resultat. I rapporten er følgende forklaring på dette gitt: En MgCl₂-løsning har høyere viskositet enn NaCl-løsningen, noe som fører til at magnesiumkloridløsningen fester seg på metalloverflaten i det tørre stadiet. Siden magnesiumkloridkrystallene er mer hydrofile enn natriumkloridkrystallene, vil magnesiumkloridkrystallene trekke til seg fuktighet og danne en løsning i den våte fasen i SAE J2334 testen. Dermed vil prøvene holde seg fuktige lenger, og derfor korrodere mer enn en prøve i en NaCl-løsning. Konklusjonen ble dermed at MgCl₂ er mer korrosiv i fuktig miljø, det vil si ved høy luftfuktighet, mens NaCl er mer korrosiv når materialet er nedsenket i en elektrolytt /3/.

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	5 av 21

Tabell 2.1 Oversikt over tester utført ved University of Colorado /3/.

TEST	MATERIALE	LØSNING	EKSP. TID	RESULTAT
ASTM B117	SS 410 SS 304L Al 2024 Al 5086 CS + belegg	NaCl / 1-6% (W) MgCl ₂ / 1-6% (W)	800 timer	NaCl mer korrosiv enn MgCl₂
SAE J2334			60 dager (1440 timer)	MgCl₂ mer korrosiv enn NaCl ○ Størst effekt på rustfritt stål ○ Ingen angrep på belagt CS
TM-01-69 (modifisert)		NaCl / 3-9% (W) MgCl ₂ / 3-9% (W)	72 timer	NaCl mer korrosiv enn MgCl₂

I tillegg til resultatene fra dette prosjektet har mange lastebileiere i USA og Canada rapport inn til "Amerikan Trucking Association (ATA)" om økte korrosjonsskader på elektriske kontakter, deler i aluminium og bremsedeler etter at NaCl-holdig avisings væske ble erstattet med MgCl₂. Dette er imidlertid kun utsagn som ikke er dokumentert i det som er presentert på nettet.

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	6 av 21

3 GJENNOMFØRTE KORROSJONSTESTER I MASTEROPPGAVENE

3.1 Beskrivelse av testene

På bakgrunn av tilgjengelige standardtester og erfaringene med disse, ble det besluttet å gjennomføre en korrosjonstest i henhold til SAE J2334 i masteroppgavene /1/. Denne beslutningen var i hovedsak basert på informasjonen i /3/ og tilgjengeligheten av sammenlignbare data. **Godheten av testmetoden med hensyn på å fremskaffe testresultater som samsvarer med feltresultater, var ikke en del av vurderingene bak valget.** I tillegg ble det besluttet å gjennomføre en "mudtest" /2/. Hensikten med denne testen var å undersøke korrosjonsangrepene på prøveplater som delvis var dekket med en "mud" bestående av bl.a. NaCl eller MgCl₂. Dette er en test som Hydro Aluminium tidligere har benyttet for å teste korrosjonsegenskapene til aluminium for bruk i bil /7/. Tabell 3.1 viser en oversikt over materiale og testparametrene som ble benyttet under korrosjonstestene.

Tabell 3.1 Oversikt over korrosjonstestene som ble gjennomført i masteroppgavene.

TEST	MATERIALE	SALT ³⁾	TID	PRØVE	LØSNING
SAE J2334 Dypping	CS ¹⁾ HDG ²⁾ SS 304	<ul style="list-style-type: none"> ○ 15% (W) NaCl ○ 5% (W) MgCl₂ ○ 20% (W) MgCl₂ 	28 dager	Plater 50x50 mm Spaltprøve ⁴⁾ Bildeler ⁴⁾	Aktuelt salt i destillert vann
"Mudtest" Eksponert i klimakammer med syklus som i Fig. 2.1 uten dypping	SS 316 SS 316L AA 3003 AA 6060 Kopper	<ul style="list-style-type: none"> ○ 5% (W) NaCl ○ 15% (W) NaCl ○ 25% (W) NaCl ○ 2.4% (W) MgCl₂ ○ 7% (W) MgCl₂ ○ 11.8% (W) MgCl₂ 		Plater 60x60 mm "Mud" smurt midt på prøvene med tykkelse 2-3mm	Mud blanding av /7/: <ul style="list-style-type: none"> ○ 60 g kaolin ○ 40 g kvarts ○ 100 ml salt

¹⁾ CS = Karbon stål, ²⁾ HDG = Varm forsinket stål – 275 g Zn/m², ³⁾ MgCl₂ innholdet, se /2/, ⁴⁾ Se /1/ for beskrivelse/bilder

I begge testene ble det eksponert to identiske plane prøver, mens det kun ble eksponert en spaltprøve i SAE J2334 testen. Alle resultatene som presenteres i denne rapporten, er middelverdien av resultatet fra alle de parallelle prøvene.

pH i "mudtesten" varierte i området 3.3 – 4.7 hvor den løsningen som inneholdt MgCl₂, var mest basisk (høyest verdi). Dette er ikke helt i samsvar med hva som forventes siden rent MgCl₂-salt i teorien skal hydrolysere vann og dermed gi lavere pH enn NaCl.

Etter avsluttet testing ble prøvene rengjort iht. ISO 8407 /8/. Deretter ble alle prøvene veid og visuelt undersøkt for korrosjonsangrep. Alle prøvene ble også fotografert etter avsluttet testing – både før og etter rengjøring.


Mer detaljert beskrivelse av prøvepreparering, kontroll underveis og rensing og kontroll ved avslutningen av forsøkene er beskrevet i /1/ og /2/.

3.2 Resultater

3.2.1 SAE J2334

Etter avsluttet testing ble alle prøvene vasket og rensset for å fjerne alle korrosjonsprodukter og gjenværende "mud" /8/. Siden denne operasjonen involverer bruk av bl.a. ulike typer syrer i tillegg til at korrosjonsproduktene i flere tilfeller satt veldig godt fast på prøvene, er vekttautmålingene og beregnede korrosjonshastigheter beheftet med noe usikkerhet. Tabell 3.2 viser **gjennomsnittlig vekttaut** over prøveperioden på 28 dager for de ulike materialene i SAE J2334 testen. Vekttautene er beregnet som en gjennomsnittsverdi av alle tre prøvene (2 plater uten spalt pluss en plate med spalt). Figur 3.1-3.2 viser bilder av utvalgte prøver periodevis dyppet i 15% (W) NaCl og 20% (W) MgCl₂ løsning.

Tabell 3.2 inneholder også midlere korrosjonshastighet på prøvene **forutsatt at korrosjonen er i form av jevn tæring** på hele flaten. For aluminiums legeringene, de rustfrie stålene og kopper er dette ikke tilfelle. Her fremkommer angrepene som tydelige groper på prøveplatene og som korrosjon under spalter på

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007	
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet		Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper		Side:	7 av 21

platene med kunstig spalt, se Figur 3.3. For disse prøvene angir derfor ikke de beregnede korrosjonshastighetene noe mål på de dypeste gropene som vil oppstå.

Tabell 3.2 Målte vekttap og beregnede korrosjonshastigheter etter 28 dagers eksponering iht. SAE J2334 klimatesten (Grønn farge: Minst korrosjon, Rød farge: Mest korrosjon).

MATERIALE	15% (W) NaCl		5% (W) MgCl ₂		20% (W) MgCl ₂	
	Vekttap (%)	Korr.hast. (mm/år)	Vekttap (%)	Korr.hast. (mm/år)	Vekttap (%)	Korr.hast. (mm/år)
AA3003	0.042	0.006	0.071	0.007	0.654	0.064
AA6060	0.026	0.003	0.059	0.006	0.367	0.036
SS304	0.078	0.008	0.046	0.003	0.078	0.006
SS316	0.016	0.002	0.004	< 0.001	0.024	0.002
SS316L	0.018	0.001	0.029	0.001	0.038	0.002
Kopper	0.723	0.039	0.476	0.025	0.512	0.027
CS ¹⁾	43.73	2.83	NA	NA	79.286	5.79
HDG ²⁾	26.20	1.57	3.30	0.189	0.290	0.018

¹⁾ CS = Karbon stål, ²⁾ HDG = Varm forsinket stål

Under testen iht. SAE J2334 ble det også inkludert noen komponenter som benyttes på biler. Disse delene ble dyppet og eksponert på samme måte som plate- og spaltprøvene. Dessverre var informasjon om aktuelle materialer i delene ikke tilgjengelig. Det var også vanskelig å få noe kvantitative verdier ut fra vektapsmålinger etter avsluttet eksponering. Visuell observasjon av komponentene etter avsluttet testing viste at det var vanskelig å se noen stor korrosjonsmessig forskjell i de to løsningene. Det antydes i /1/ at eneste forskjell var mer alvorlige angrep på skruer og kontakter med NaCl som salt i motsetning til bruk av MgCl₂. Figur 3.4 viser sammenlignende bilder av 3 komponenter etter 28 dagers eksponering i 15% (W) NaCl- og 20% (W) MgCl₂-løsning.

3.2.2 "Mudtest"


Tabell 3.3 viser resultatene fra "mudtesten" omregnet til midlere korrosjonshastighet (mm/år). I beregningene er det antatt at korrosjonsangrepet er jevnt fordelt over hele flaten. Dette er ikke tilfelle siden korrosjonsangrepene i hovedsak er konsentrert i området under mud'n. I tillegg ble det på noen materialer funnet lokale gropes og/eller lokale områder med større korrosjonshastighet enn omkringliggende områder. Figur 3.5 viser bilder av utvalgte prøveplater etter eksponering. Her er mud'n fjernet og korrosjonsangrepene kan sees spesielt i disse områdene.

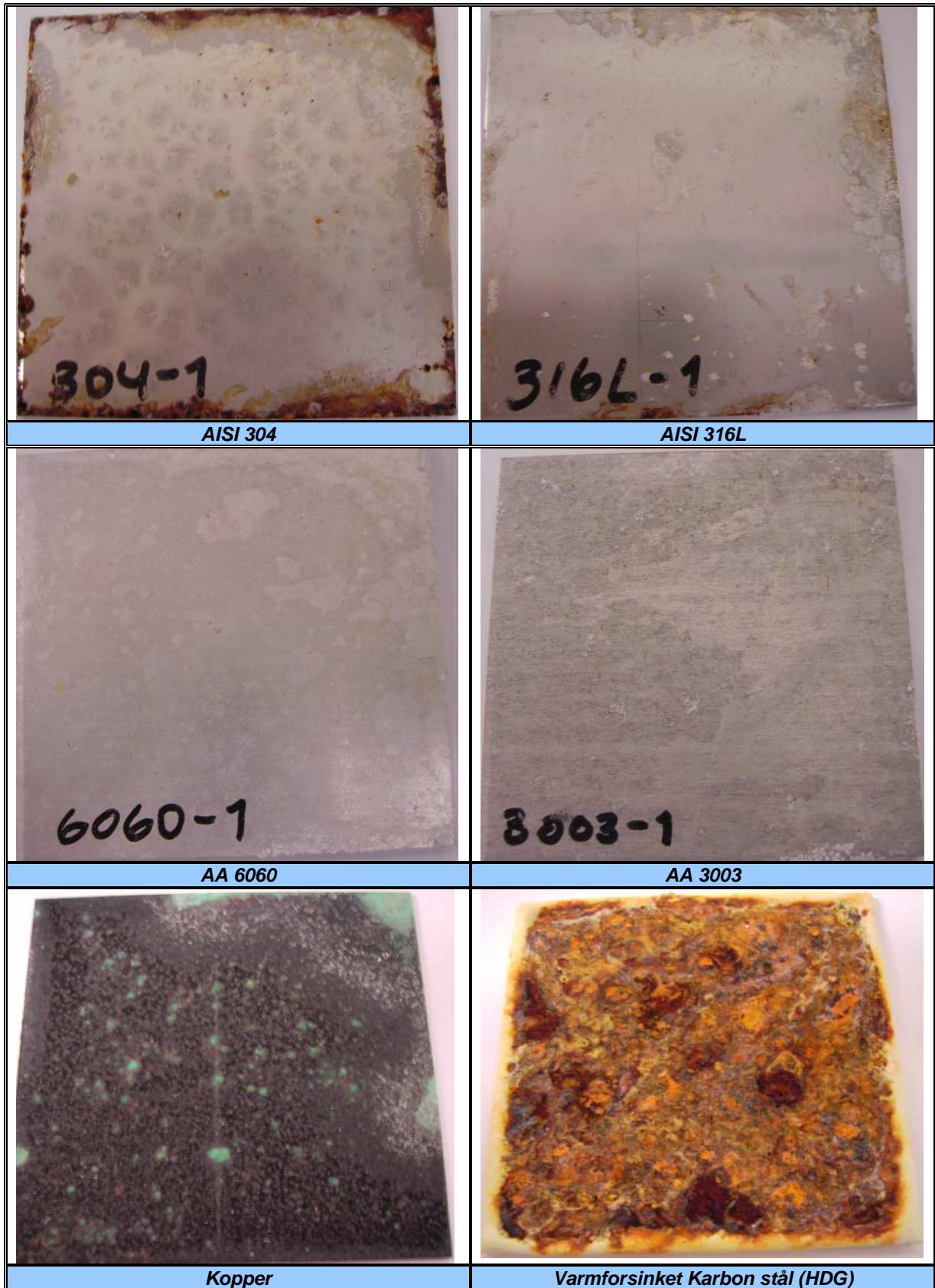
Tabell 3.3 Beregnede korrosjonshastigheter etter 28 dagers eksponering for prøvene eksponert i "mudtesten" (Grønn farge: Minst korrosjon, Rød farge: Mest korrosjon).

MATERIALE	KORROSJONSHASTIGHET (mm/år)					
	"MUD" MED NaCl (W%)			"MUD" MED MgCl ₂ (W%) [MG (W%)] ¹⁾		
	5	15	25	2.4 [5]	7 [15]	11.8 [25]
AA3003	0.01	0.027	0.030	0.031	0.065	0.065
AA6060	0.006	0.011	0.014	0.10	0.035	0.015
SS304	0.005	0.010	0.010	0.007	0.005	0.005
SS316	0.004	0.005	0.007	0.003	0.003	0.003
SS316L	0.002	0.003	0.005	0.002	0.003	0.002
Kopper	0.081	0.290	0.293	0.072	0.126	0.032
CS ²⁾	2.37	3.02	2.91	4.43	5.68	5.94
HDG ³⁾	Det var vanskelig å få rengjort prøvene godt nok slik at vektapsmålinger ble lite pålitelige. Visuell kontroll viste imidlertid at prøvene med NaCl var kraftigere angrepet enn de i MgCl ₂ .					


¹⁾ Til å lage MgCl₂ løsningen ble det benyttet et kommersielt produkt fra R.C. Rieber Salt – inneholder bl.a. 47% MgCl₂ og 2.1% CaCl

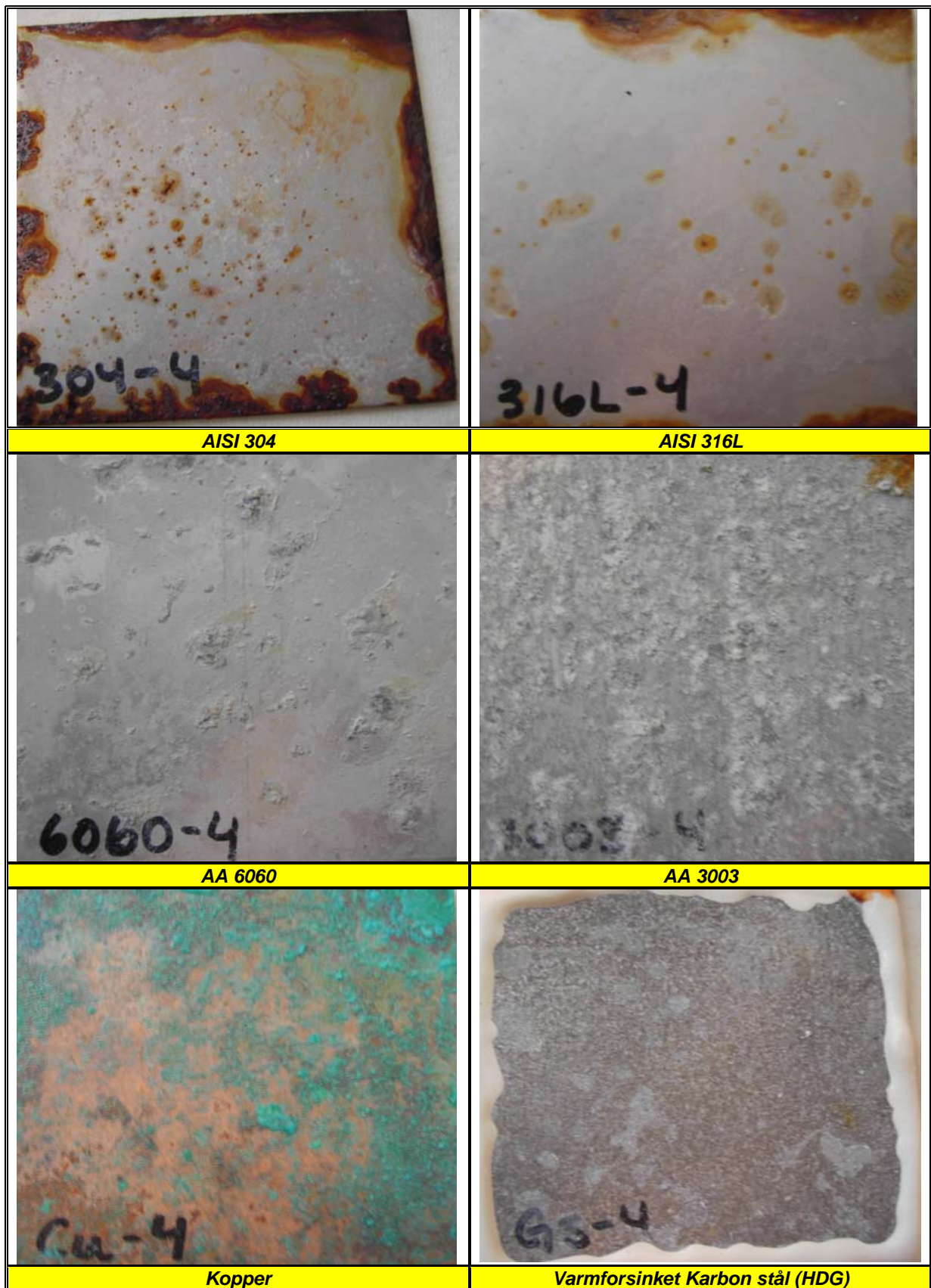
²⁾ CS = Karbon stål, ³⁾ HDG = Varm forsinket stål

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	8 av 21

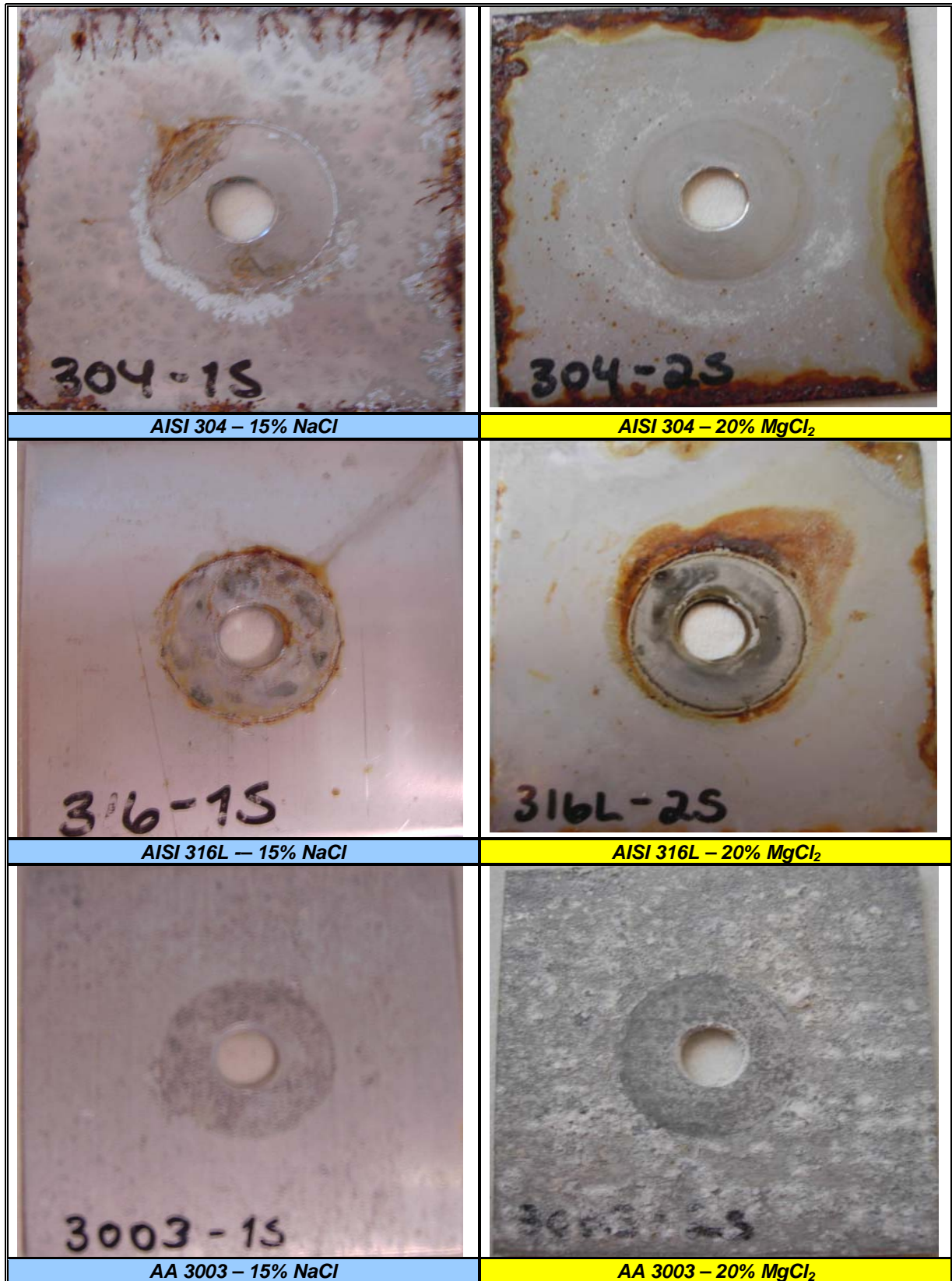


Figur 3.1 SAE J2334 - Materialprøver etter 4 uker i 15% (W) NaCl løsning.

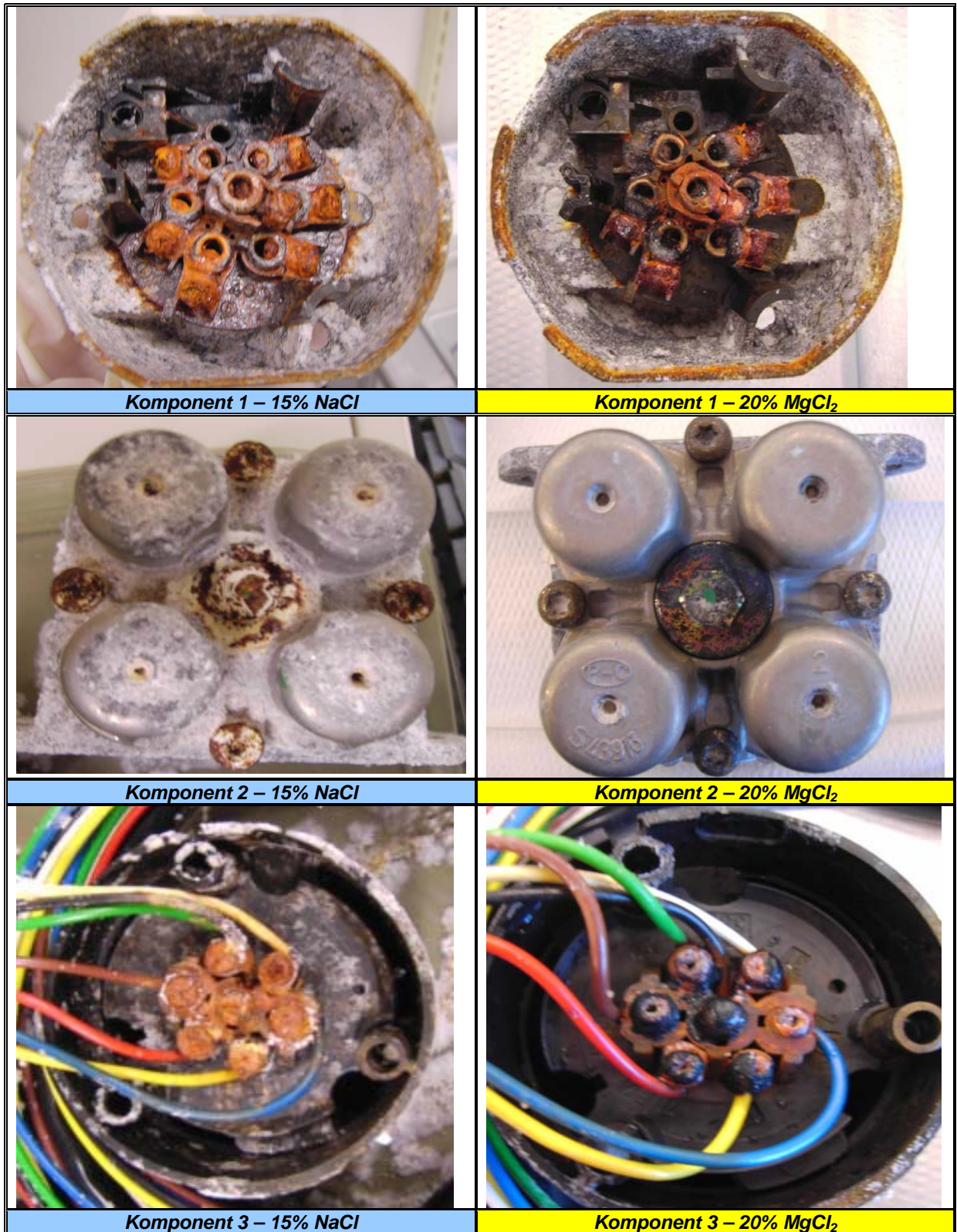
	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007	
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet		Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper		Side:	9 av 21




Figur 3.2 SAE J2334 - Materialprøver etter 4 uker i 20% (W) MgCl₂ løsning.

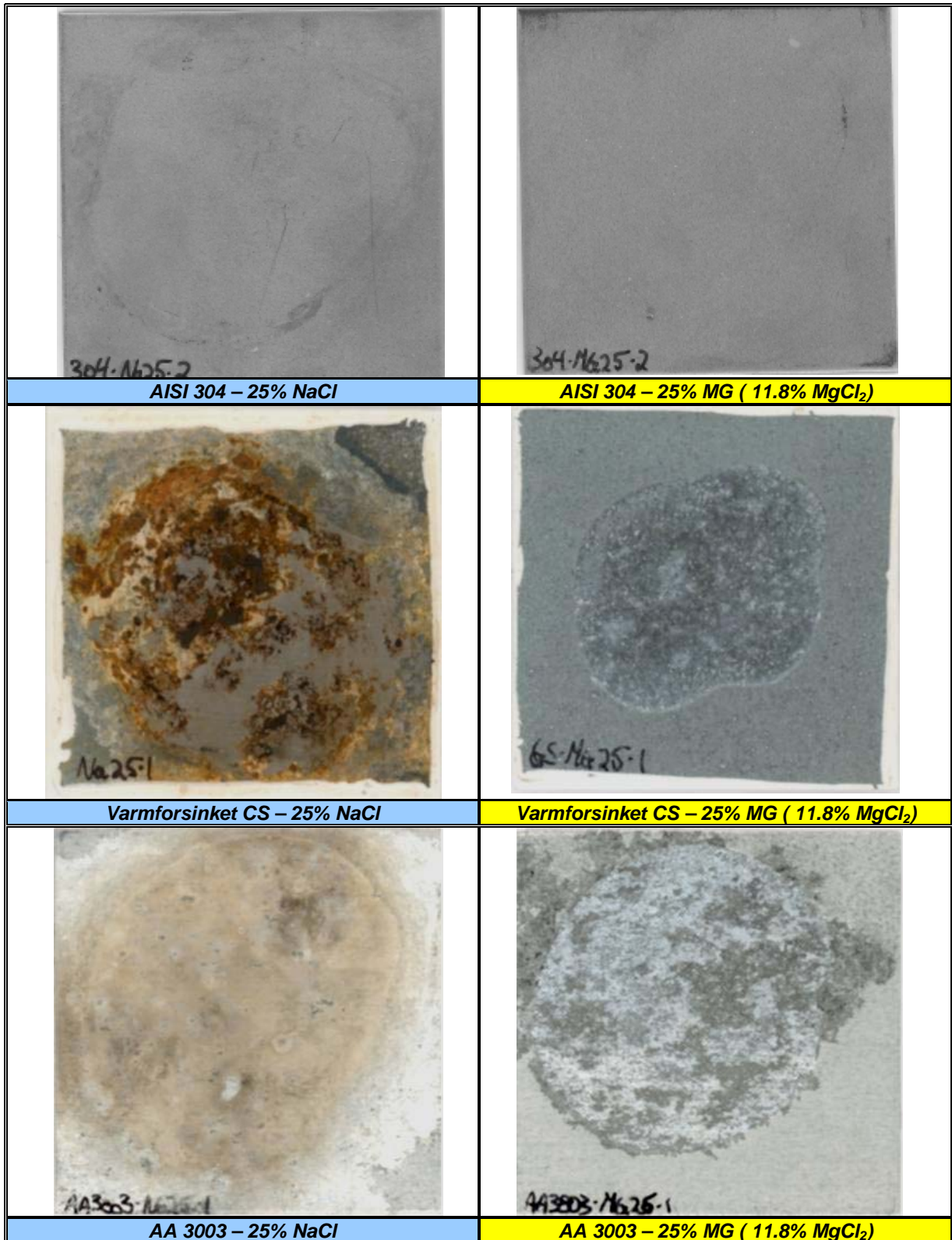


Figur 3.3 SAE J2334 - Spaltprøver etter 4 uker i 15% (W) NaCl løsning og 20% (W) MgCl₂ løsning.




Figur 3.4 SAE J2334 - Spaltprøver etter 4 uker i 15% (W) NaCl løsning og 20% (W) MgCl₂ løsning.

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	12 av 21




Figur 3.5 "Mudtest" - Plateprøver etter 4 uker i 25% (W) NaCl løsning og 25% (W) MG løsning /2/.

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	13 av 21

4 KONKLUSJONER BASERT PÅ DE GJENNOMFØRTE TESTENE

Med bakgrunn i resultatene fra de gjennomførte korrosjonstestene referert i Kapittel 3, kan følgende konklusjoner trekkes:

1. Testprogrammet ble gjennomført med sikte på å avdekke forskjell i korrosjonspåvirkningen på utvalgte metaller ved bruk av NaCl og MgCl₂ som avisings salt.
2. Alle de testede materialene utsettes for korrosjon i NaCl- og MgCl₂-løsninger med de to benyttede testmetodene.
3. Eksponert mot en avisingsvæske hvor NaCl benyttes som salt tyder resultatene på at varmforsinket stål (HDG) er mer utsatt for korrosjon enn dersom MgCl₂ salt benyttes.
4. Ved eksponeringen av varmforsinket stål (HDG) var det stor forskjell på korrosjonsangrepet med de to saltene. Andre forsøk har også tidligere dokumentert at eksponering mot Mg-miljø har en positiv virkning på korrosjonen på varmforsinket stål.
5. Eksponert mot en avisingsvæske hvor NaCl salt er erstattet med MgCl₂ salt tyder resultatene på at aluminiumslegeringer og karbonstål vil være mer utsatt for korrosjon.
6. Når det gjelder lavlegerte rustfrie stål som AISI 304, AISI 316 og AISI 316L var det vanskelig å trekke en sikker konklusjon om hvilket salt som gav mest alvorlig korrosjonsangrep.
7. For kopper var det også vanskelig å trekke en sikker konklusjon om hvilket salt som gir mest alvorlige korrosjon selv om "mudtesten" indikerer at en NaCl-løsning er mer alvorlig enn MgCl₂ løsning.
8. En økning av MgCl₂ konsentrasjonen gav for de fleste materialer økt korrosjonsangrep. Dette gjaldt imidlertid ikke for varmforsinket stål (HDG) hvor korrosjonshastigheten avtok med økt konsentrasjon.
9. Aluminium, rustfritt stål og kopper var utsatt for lokal korrosjon (grop- og/eller spaltkorrosjon) i begge løsningene.

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	14 av 21

5 NY INHENTET INFORMASJON

I det etterfølgende er informasjon som ble fremskaffet etter at arbeidet med masteroppgavene ble avsluttet, beskrevet.

5.1 Metoder for korrosjonstesting

En standard nøytral salt spray test (for eksempel ISO 9227) har ofte vært benyttet for å evaluere korrosjonsoppførselen til materialer som benyttes i biler. Erfaringene har imidlertid vist at en slik enkel testmetode ikke er god nok for å reprodusere korrosjonsskadene som skjer på biler. I løpet av de siste 10 årene har mange organisasjoner utviklet ulike testmetoder/-prosedyrer som skal gi resultater som samsvarer bedre med dem man registrer under felteksponering. De fleste av disse testmetodene består av repeterende sykler med eksponering til saltløsning, forhøyet luftfuktighet/temperatur og tørking. Resultatet i dag er at hver bilprodusent har utviklet sin egen testmetode. Tabell 5.1 viser en oppsummering av de mest aktuelle testmetodene som i dag benyttes. Som det fremgår av tabellen skiller de ulike testene seg fra hverandre ved saltløsning (sammensetning, pH, konsentrasjon), eksponeringstid og våt/tørr frekvens og lengde.

Tabell 5.1 Oversikt over tester som benyttes ved korrosjonstesting av materialer for biler /9/.

TEST	POLLUTION			T (°C)	RH (%)	DURATION (DAYS)
	SALT SOLUTION	FREQUENCY	Cl ⁻ DEPOSIT. (mg/cm ²)			
Renault ECC1 ¹⁾ D172028	NaCl 1% (W), pH4 5 mL/h, 80cm ²	30 min/day 3.5 h/week	8	35 35 35	20, 1h35 55, 2h40 90, 1h20	42
Volvo ²⁾ VCS1027,149	NaCl 1% (W), pH4 120 mL/h, 80cm ²	3x5 min twice/week 0.5 h/week	27	45 35	50, 4h 95, 4h	42
VDA 621-415 ³⁾	NaCl 5% (W) pH6.5-7.2 1.5 mL/h, 80 cm ²	24 h/week	136	40 18-28 23	100, 8h 50, 16h 50, 48h	70
PV1210 ⁴⁾	NaCl 5% (W) pH6.5-7.2 1.5 mL/h, 80 cm ²	4 h/day (5 days) 20 h/week	68	23 40	50, 4h 100, 16h	42
GM9540P ⁵⁾ (Method B)	NaCl 0.9% (W) CaCl ₂ 0.1% (W) NaHCO ₃ 0.225% pH 6-9	4x30 min/day 14 h/week	?	50 60	100, 8h 30, 8h	42
DC KWT ⁶⁾	NaCl 1% (W), pH4 2 mL/h, 80cm ²	2 h/day (4 days) 8 h/week	12	-15 Up to 50	50 up to 100	42

Utviklet av: ¹⁾ Renault, ²⁾ Volvo, ³⁾ Vereinigte Deutsche Automobil, ⁴⁾ Volkswagen AG, ⁵⁾ General Motors, ⁶⁾ Ikke kjent

Under testingen er det normalt å eksponere følgende prøvetyper:

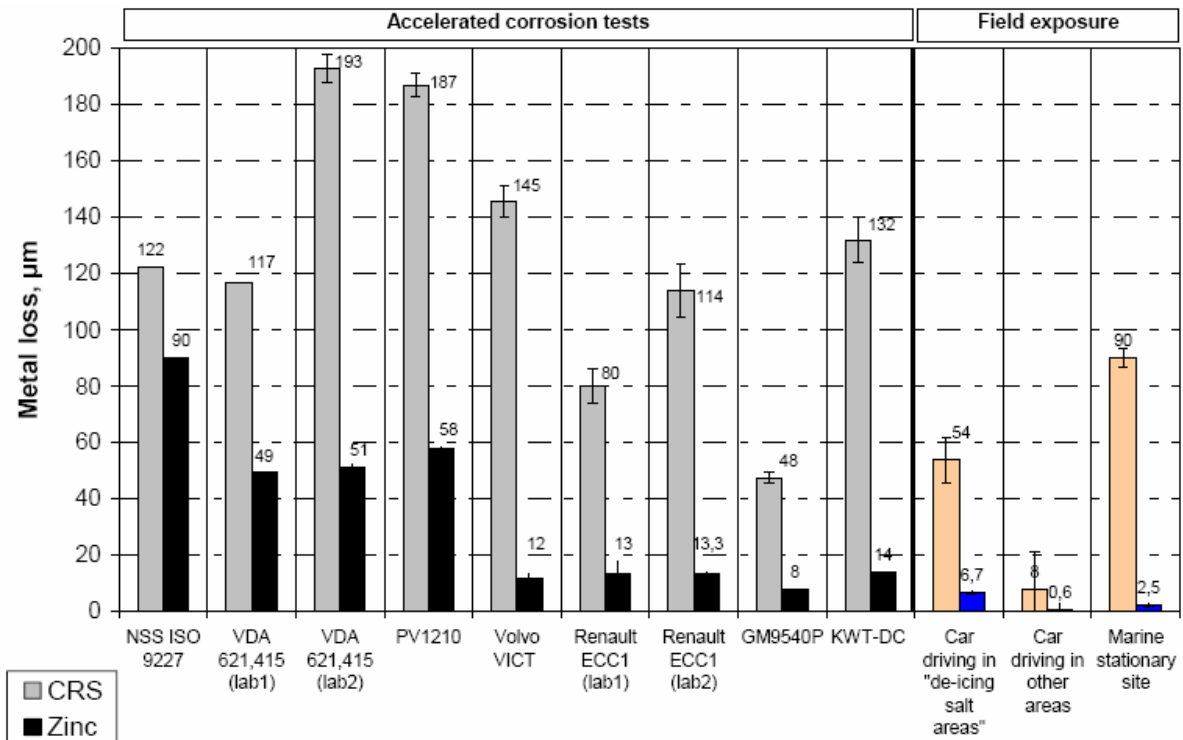
- Plan plate
- Plate med spalt
- Galvanisk kopling som normalt består av plan plate med bolt/skrue av et annet materiale

5.2 Sammenligning av resultater fra ulike testmetoder

LeBozec /9/ har gjennomført en serie forsøk for å undersøke "godheten" til de ulike metodene som benyttes for å korrosjonsteste metaller og belegg som benyttes i biler. **Denne rapporten har også et fokus på metoder som kan simulere veier med av-isingssalt.** I det aktuelle testprogrammet sammenlignes resultatene fra metodene angitt i Tabell 5.1 hvor stål, sink og varm forsinket stål (HDG) ble eksponert. I tillegg ble prøvene også eksponert iht. ISO 9227 (en standard salt tåke test med 5% NaCl løsning) /10/. Forsøkene ble gjennomført hos flere bilprodusenter og både plane materialprøver og malte plater med skade (scribe) ble testet.

Figur 5.1 viser resultatene fra testprogrammet. I tillegg inneholder denne figuren en kolonne som viser korrosjonsangrepet (angitt som metalltap) på prøveplater montert på biler som har vært kjørt i områder hvor det er benyttet av-isingssalt. Denne informasjonen er hentet fra biler som er kjørt i 5 ulike regioner i

Nord-Amerika og Nord-Europa. Det foreligger imidlertid ikke mer detaljert informasjon om hvilken type salt eller konsentrasjoner som var benyttet.



Figur 5.1 Korrosjonshastighet for karbonstål og sink etter eksponering i ulike korrosjonstester (se beskrivelse av testene i Tabell 5.1) /9/.


Med bakgrunn i resultatene fra det gjennomførte testprogrammet konkluderer artikkelforfatteren med følgende:

1. Testresultatene er sterkt avhengig av testmetoden som benyttes.
2. Enkelte metoder kan gi feil resultat (motstatt av hva som observeres under feltforsøk).
3. Testing i en løsning med 1% NaCl gir resultater som samsvarer med hva som observeres under virkelige forhold. Med 5% NaCl blir korrosjonsangrepene høyere.
4. Korrosjonstester iht.:
 - o Renault ECC1
 - o GM9540
 - o Volvo VICT
 - o KWT-DC
samsvarer relativt godt med resultater fra felttesting (inkludert kjøring under forhold med av-isingssalt).

Det er viktig å poengtere at resultatene som er referert ovenfor, kun gjelder korrosjonstesting av stål og sink. Effekt av økt innhold av NaCl på aluminium, rustfritt stål, kopper og magnesium er ikke undersøkt i den aktuelle testen. Resultater fra felttester for disse metallene er heller ikke referert.

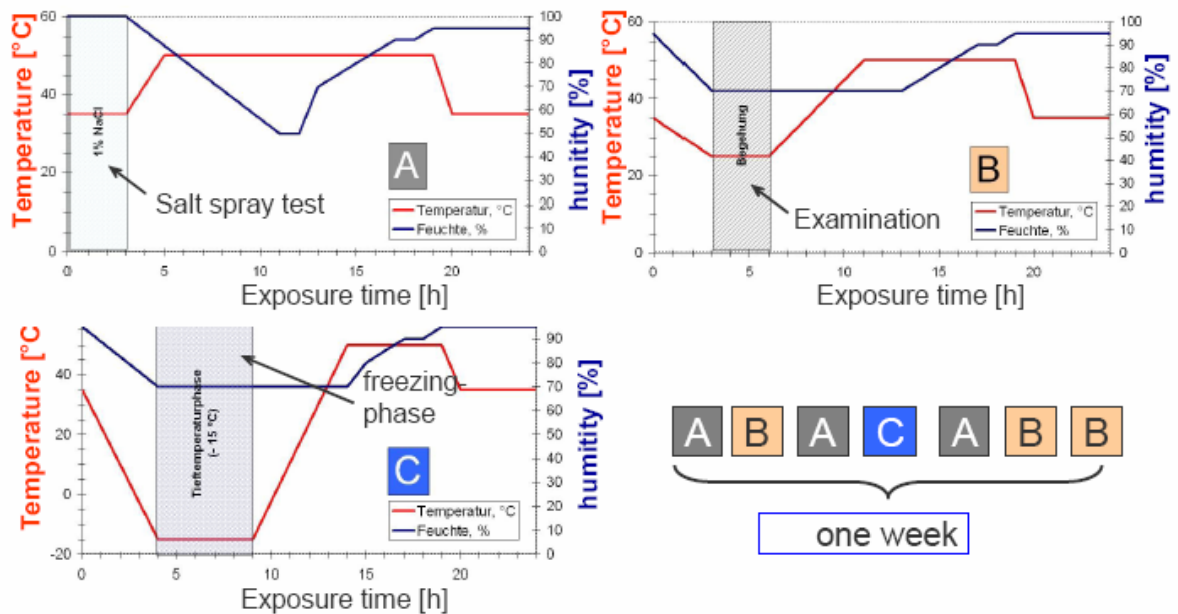
5.3 Europeisk forskningsprosjekt på utvikling av ny testmetode

Tyske bilprodusenter har frem til nå gjennomført korrosjonstesting iht. VDA 621-415. Man har imidlertid erkjent at denne testmetoden ikke gir korrosjonsresultater som samsvarer med dem man får ved felteksponering. En arbeidsgruppe i regi av VDA /11/ bestående av materialleverandører, bilprodusenter og utstyrsleverandører har etablert et prosjekt hvor målsettingen er å fremskaffe en ny standard metode for testing av materialer til biler. Gruppens medlemmer er vist i Figur 5.2 /12-13/.

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	16 av 21




Figur 5.2 Medlemmer av VDA arbeidsgruppen som skal utarbeide en ny prosedyre for korrosjonstesting av materialer for biler /11/.



Figur 5.3 Foreslått program for korrosjonstesting av materialer for bruk i biler /11/.

Arbeidsgruppen har utarbeidet et utkast til testprosedyre. Følgende krav ligger til grunn for forslaget:

1. Testing ved ulike laboratorier skal kun gi små avvik i testresultatene (vel definert testprotokoll).
2. Testen må være tilpasset alle aktuelle materialer (stål, sink, aluminium, rustfritt stål, ..).
3. Testen må kunne benyttes for alle typer korrosjon (kosmetisk (overflate) korrosjon, korrosjon i flenser og spalter, spenningskorrosjon).

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	17 av 21

Med bakgrunn i disse kravene er det utarbeidet en testprosedyre som inneholder et antall repeterende sykluser som hver inneholder tre (3) test sekvenser som totalt strekker seg over syv (7) dager. De tre sekvensene er:

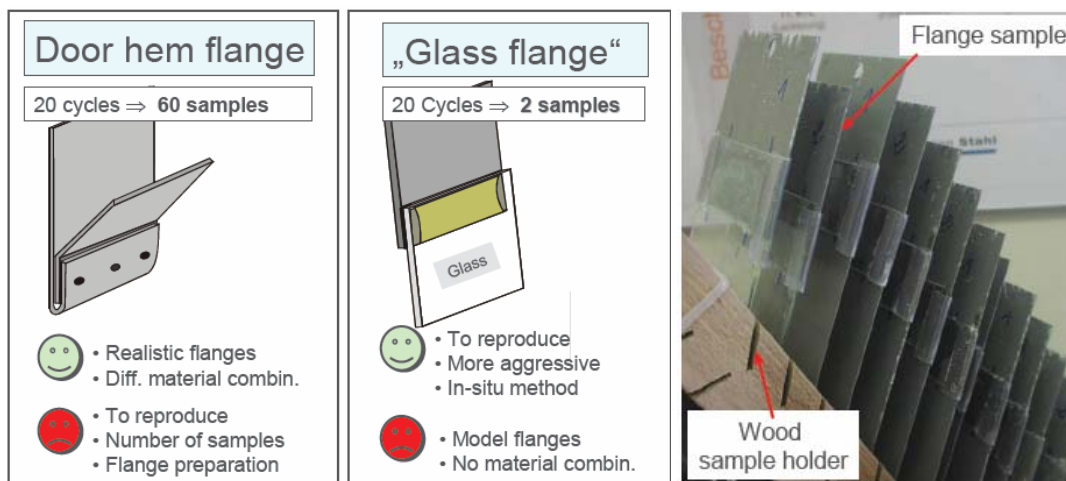
- A Salt spray
- B Inspeksjon
- C Lav-temperatur

Figur 5.3 viser en skisse av **en test syklus** som strekker seg over syv dager. Som det fremgår av figuren så er dette en meget omfattende test som krever et klimakammer hvor man også kan operere med minus grader. Skal man gjennomføre et slikt testprogram må man ha tilgang på klimakammer som kan programmeres slik at man oppnår de aktuelle sekvensene automatisk. Det foreslåtte testprogrammet inkluderer:

1. Tilførsel av 1% NaCl løsning 3 timer dag 1, 3 og 5.
2. Inspeksjon av prøvene dag 2, 6 og 7.
3. Eksponering av prøvene til -15°C dag 4. Ellers varierer temperaturen mellom 35 og 50°C.
4. Variasjon i relativ fuktighet mellom 35 og 95%.

Ifølge informasjon fra prosjektgruppen /13/ gjennomfører man nå en "Round Robin Test" blant de deltakende selskapene for å evaluere den foreslåtte testmetoden. Arbeidsgruppen er enig om at metoden er komplisert å gjennomføre og at man er forberedt på å revidere denne etter at testen er gjennomført (planlagt avsluttet i løpet av 2008). Man planlegger også å sammenligne testresultatene med feltmålinger.

Arbeidsgruppen har også foreslått en ny prøvetype for å simulere/teste spaltkorrosjon, se Figur 5.4. Med denne spalten hvor man benytter glass til spaltformer, vil man være i stand til å følge med utviklingen av spaltkorrosjon underveis i forsøket uten å demontere spalten.




Figur 5.4 Spaltformere – tradisjonell type spalt (venstre), ny type spaltformer (midten) og spaltprøver under eksponering /12/.

5.4 Testing i mud


Skjevrek /2/ gjennomførte en test hvor han eksponerte prøver som var delvis dekket med et kunstig mud. Mudblandingen som bestod av kaolin, sand, vann og salt (NaCl eller MgCl₂), var tatt fra et arbeid som tidligere var gjennomført av Hydro Aluminium /7/. I litteraturen er det også funnet en referanse til en test som er gjennomført av Kimab /14/. I en test som kalles Mud VICT Volvo, eksponeres prøveplater som er dekket av en "artificial road dirt" som består av en blanding av 1% NaCl, 11% kaolin, 88% sand og 40 ml deionisert vann per 100g test løsning. Prøvene eksponeres til et miljø hvor temperaturen varierer i området 20-40°C og relativ fuktighet (RH) i området 50-100%.

Rapporten fra Kimab konkluderer med at Mud VICT Volvo testen viser relativt godt samsvar med felt testen som ble gjennomført.

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	18 av 21

Mud VICT Volvo testen inneholder den samme blandingen som ble benyttet i mud testen til Skjevraak bortsett fra saltinnholdet som var vesentlig høyere (5 – 25% NaCl i tillegg til at CaCl₂ også ble benyttet). I tillegg var miljøbelastningen som Skjevraak benyttet (50-60°C, 50-100% RH), forskjellig fra den belastningen som ble benyttet av Kimab (20-40°C, 50-100% RH) /14/.

Siden det er relativt begrenset informasjon som foreligger for /14/ er det umulig å konkludere med at mud testen som ble gjennomført av Skjevraak, er representativ for feltforhold. /14/ indikerer imidlertid at mud testing er en metode som kan/bør benyttes for å undersøke korrosjonsegenskapene til materialer for bruk i biler. Dersom testen skal videreføres bør man imidlertid følge prosedyren som er beskrevet i Mud VICT Volvo prosedyren med unntak av innholdet av salter som må tilpasses de aktuelle betingelsene.

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	19 av 21

6 FORSLAG TIL VIDERE ARBEID

6.1 Innledning

Målsettingen med arbeidet er å kartlegge effekt av bruk av a-visingsalt på korrosjonsegenskapene til ulike metaller som benyttes i biler. Statens Vegvesen er spesielt interessert i å undersøke hvordan motstanden mot korrosjon endres når NaCl erstattes med MgCl₂. Det er et begrenset antall rapporter tilgjengelig som beskriver korrosjonstesting med fokus på effekt av av-isingssalt. I sitt eksperimentelle arbeid benyttet masterstudentene de testmetodene som var foreslått i tilgjengelig litteratur. Av disse var det spesielt SAE J2334 /4/ som ble rapportert til å være den mest egnede metoden – en metode som også studentene valgte å benytte i sitt arbeid.

Et annet viktig element er konsentrasjonen av salt som benyttes i testene. Studentene benyttet saltkonsentrasjoner i området 5-25%. Dette er meget høye verdier sammenlignet med hva man anbefaler i testene beskrevet i Tabell 5.1. Verdiene ble avtalt i samtaler med Statens Vegvesen og var basert på saltmengder som kunne være aktuelle under norske forhold.

Konklusjonene i /9/ som er gjengitt i Kapittel 5.2 og Figur 5.1, tyder på at testing i en 1% NaCl løsning gir korrosjonshastigheter på stål og sink som samsvarer med de man finner under feltprøving på biler som har kjørt i områder med av-isingssalt. Vi har ingen informasjon om type salt eller konsentrasjonene som er benyttet. Realiteten er imidlertid at feltresultatene er fra reelle eksponeringer. Dette tyder på at NaCl ble benyttet som av-isingssalt og med en konsentrasjon i området 1% (midlere konsentrasjon på prøveplatene).

Basert på erfaringene fra /9/ vil det være viktig å gjennomføre tester med et innhold av salter som tilsvarer det man har under virkelige forhold. Her må Statens Vegvesen komme opp med realistiske verdier. Samtidig må testmetoden også tilpasses konklusjonene i Kapittel 5.2 - 5.3 med hensyn på temperatur, relativ fuktighet og eksponeringstid i aktuell saltløsning.

6.2 Forslag til testprogram

De gjennomførte forsøkene indikerer at bruk av avisingsvæske basert på MgCl₂ isteden for NaCl vil gi økt korrosjon på aluminium og karbonstål, mens korrosjonen på varmforsinket stål vil reduseres. For lavlegerte rustfrie stål og kopper var det vanskelig å påvise noen tydelig effekt. Det er imidlertid viktig å være klar over at det ligger et meget begrenset eksperimentelt arbeid utført av to masterstudenter bak disse konklusjonene. Samtidig har det i etterkant vist seg at testmetoden som ble benyttet sannsynligvis ikke var optimal. Følgende forslag til videre arbeid foreslås for å dokumentere effekten av å bytte til avisingsvæske basert på MgCl₂ som erstatning for NaCl:

1. Nye eksperimentelle forsøk i miljøkammer

Endelig valg av metode er ikke klart, men følgende parametere må varieres:

- Temperatur
- Relativ fuktighet
- Saltkonsentrasjon/eksponeringstid mot aktuelt salt
- NaCl og MgCl₂ salt


Følgende materialer bør inkluderes:

- Stål
- En aluminium legering
- AISI 304 (eventuelt AISI 316)
- HDG (varmforsinket stål)
- Prøve med fullt malingsystem, men skade i belegget (undersøke korrosjonskryp)

Eksponeringstid:

- 42 (70) dager

Korrosjonstesting i mud kan også gjennomføres. Med bakgrunn i den begrensede mengde informasjon om slike tester som forekommer i litteraturen, anbefales **ikke** slik testing i denne omgang.

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	20 av 21

2. Testing av bremsklosser/bremseledere

Fra USA/Canada rapporteres det om at bremsklosser/-sko er mer utsatt for korrosjon i MgCl₂ salt enn ved bruk av NaCl. Dette er ikke undersøkt i forsøkene som er beskrevet i rapporten, og bør undersøkes nærmere. Ifølge flere artikler kan bremseskoene ofte utsettes for "rust jacking" (delaminering). En annen problemstilling gjelder mulighet for spenningskorrosjon på deler utsatt for spenning i bremsesystemet. Endringen av motstand mot spenningskorrosjon spesielt for hørfaste materialer som følge av endringen av avisingsvæske bør undersøkes.


Testprogram må diskuteres nærmere.

3. Korrosjon på infrastruktur

Resultatet fra de gjennomførte testene viser at karbonstål eksponert mot avisingsvæske med MgCl₂, får høyere korrosjonshastighet enn med bruk av NaCl. Dette kan få negativ betydning for infrastruktur som bl.a. bruer. Selv om disse korrosjonsbeskyttes med belegg, vil det være viktig å kartlegge korrosjonsforholdene på karbonstål i beleggsråder (se også punkt 1 ovenfor).

Et annet problem gjelder betongnedbryting. Flere av artiklene fra USA/Canada påpeker nettopp problemet med økt betongnedbryting og økt armeringskorrosjon som følge av bruk av avisingsvæske basert på MgCl₂. Denne problemstillingen vil gjelde både bruer og tunneller. Det foreligger ingen tilgjengelige rapporter som dokumenterer denne problemstillingen og det bør derfor gjennomføres forsøk for å kartlegge problemet.

Testprogram må diskuteres nærmere.

	Institutt for Produktutvikling og Materialer (IPM)		Dato:	06.12.2007
	Kunde:	Statens Vegvesen, Vegdirektoratet	Rev.:	03
	Tittel:	NaCl og MgCl ₂ til av-ising – Effekt på korrosjonsegenskaper	Side:	21 av 21

REFERANSER

- /1/ Anne Øyen; Av-ising av veier – Effekt av ulike typer avisingsvæske på korrosjon av biler. Masteroppgave ved NTNU, juni 2007.
- /2/ Sveinung Skjevraak; Av-ising av veier – Alternative metoder og deres effekt på korrosjonsegenskaper og bremseser. Masteroppgave ved NTNU, juni 2007.
- /3/ Y.Xi and Z.Xie; Corrosion Effects of Magnesium Chloride and Sodium Chloride on Automobile Components. Colorado Department of Transportation, CDOT-DTD-R-2002-4 (2002).
- /4/ SAE J2334, Lab Cosmetic Corrosion Test, Society of Automotive Engineering Surface Vehicle Standard, June 1998.
- /5/ ASTM B117: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM International (1997 Edition)
- /6/ NACE TM-01-69 "Laboratory corrosion testing of metals for the process industry", NACE International, Houston USA.
- /7/ H. Leth-Olsen and T.Luksepp, "Corrosivity of artificial road mud on aluminium alloys, to comprehend conditions required for service relevant durability testing of adhesive bonding", Hydro Aluminium, 2003.
- /8/ ISO 8407 "Corrosion of metals and alloys -- Removal of corrosion products from corrosion test specimens", ISO
- /9/ N. LeBozec, N. Blandin and D. Thierry; Accelerated corrosion tests in the automotive industry: a comparison of the performance towards cosmetic corrosion. Presentert på Eurocorr 2007, Freiburg, Tyskland (September 2007).
- /10/ ISO 9227 Corrosion tests in artificial atmospheres -- Salt spray tests
- /11/ The German Association of the Automotive Industry (VDA) - www.vda.de
- /12/ K.H.Steinberger; Plenary lecture at Eurocorr 2007, Freiburg, Tyskland (September 2007)
- /13/ Samtale med K.H.Steinberger, Voestalpine Stahl GmbH.
- /14/ Martin.jonsson@kimab.com: VAMP 32 – Manufacturing of magnesium components.