

Korózna degradácia ocele ATMOFIX 52 B v mestskej atmosfére

Ševčíková J.
Hutnícka fakulta TU, Košice

Príspevok uvádza vybrané výsledky dlhodobých expozičných skúšok 2 konštrukčných ocelí v atmosfére mesta Košice (C3). Stanovenie koróznej degradácie skúšobných vzoriek cestou úbytkov hmotnosti a hrúbky ocele, ochranných vlastností počas expozície vytvorených korózných splođín, obohatenia koróznej vrstvy o legúry ocele a o síru z ovzdušia a zmien R_m , $R_p0,2$ a A_5 po 25-ročnej koróznej skúške kvantifikuje zvýšenú koróznú odolnosť ocele 11 127 (ATMOFIX 52 B) v porovnaní s oceľou 11 523, súbežne exponovanou v atmosfére. Výsledky sú cenné nielen z hľadiska poznania, ale aj z hľadiska dlhodobého racionálneho využívania týchto ocelí v praxi.

Úvod

Súčasťou výskumu korózných vlastností akostných legovaných ocelí so zvýšenou odolnosťou voči atmosferickej korózii typu CORTEN v prírodných i modelových laboratórnych podmienkach boli i dlhodobé atmosferické skúšky ocele ATMOFIX 52 B (STN 415 127) v mestskej atmosfére Košíc. Expozícia na atmosferickej koróznej stanici v areáli Technickej univerzity začala 1. 4. 1981. Jednotlivé odbery vzoriek pre analýzu sa uskutočnili po 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 20 a 25 rokoch korózie [1] [2] [3] [4].

Príspevok sa venuje hodnoteniu vplyvu dlhohodovej atmosferickej korózie na zmeny povrchu korodovaných vzoriek. Kvantifikuje koróznú degradáciu ocele ATMOFIX 52 B v skúšobnej atmosfére a porovnáva ju s degradáciou ocele 11 523, korodovanej súbežne v daných expozičných podmienkach.

Metodika skúšok

Chemické zloženie skúmaných ocelí bolo v súlade so zložením predpísaným podľa STN 415 127, resp. STN 411 523 [1]. Vzorky plechu o hrúbke 5 mm z ocele 15 127 boli pred koróznymi skúškami tepelne spracované na 4 štruktúrne stavy [1], pomalým ochladzovaním vzoriek z austenitizačnej teploty 950 °C s pecou, normalizačným žíhaním, kalením a kalením a popúšťaním 600 °C/30 min. Vzorky plechu hrúbky 5 mm z ocele 11 523 boli skúšané v dodanom stave po valcovaní za tepla a ochladení na vzduchu.

Povrch všetkých vzoriek bol obojstranne brúsený $R_a = 1,67 \mu\text{m}$, $R_y = 8,40 \mu\text{m}$. Strana vzorky pri korózii obrátená k slnku je v ďalšom označovaní ako P, strana vzorky od slnka odvrátená je označená ako OS. Na základe meraní Slovenského hydrometeorologického ústavu, pracovisko Košice, boli priemerné ročné charakteristiky ovzdušia mesta Košice v skúšobnom období nasledovné: teplota $9,1 \text{ }^\circ\text{C}$, relatívna vlhkosť $74,4 \%$, množstvo zrážok $554,8 \text{ mm}$, koncentrácia SO_2 $29,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Obsah NO_x v ovzduší sa v atmosfére mesta stanovuje iba od r. 1993, priemerný obsah v sledovanom období činil $46,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Priemerné ročné charakteristiky ovzdušia počas skúšky sú zhrnuté v tab. 1.

Tab. 1 Priemerné ročné charakteristiky ovzdušia

Rok	Teplota	Relatívna vlhkosť	Zrážky	Koncentrácia	
				SO_2	NO_x
	[$^\circ\text{C}$]	[%]	[mm]	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	
1981	8,6	75	576	30	-
1982	9,3	75	625	26	-
1983	9,1	74	536	51	-
1984	7,8	76	833	35	-
1985	7,5	78	765	43	-
1986	9,2	73	456	45	-
1987	8,1	74	570	38	-
1988	8,7	76	627	39	-
1989	9,4	76	612	41	-
1990	9,4	74	572	37	-
1991	8,5	75	555	38	-
1992	9,3	71	552	37	-
1993	8,9	74	427	21	41
1994	10,1	73	560	24	51
1995	9,1	73	601	27	44
1996	8,3	74	638	26	63
1997	8,5	73	615	22	58
1998	9,0	76	644	18	58
1999	9,6	76	674	18	51
2000	10,3	74	533	17	70
2001	9,8	75	390	18	53
2002	10,5	73	410	17	32
2003	10	70	440	14	18
2004	9,5	75	440	14	23

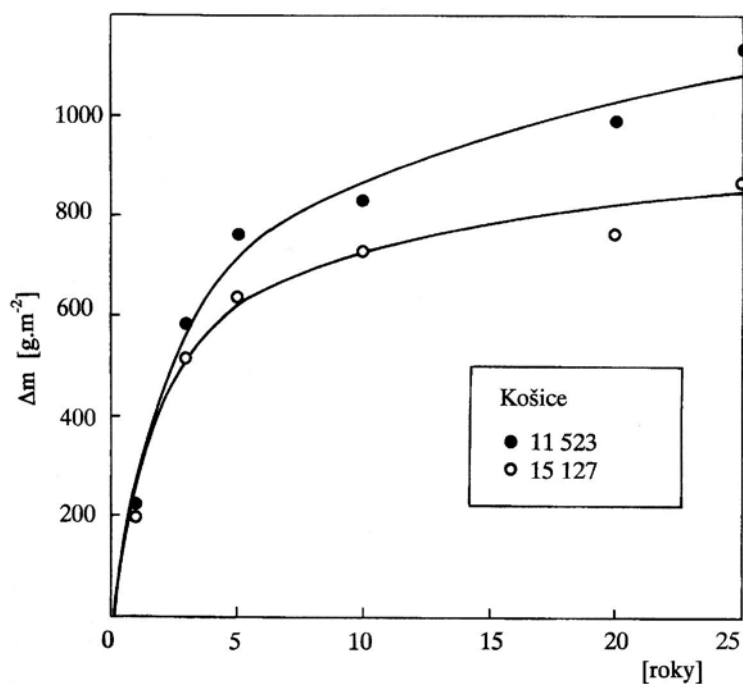
Zmeny hmotnosti Δm vzoriek 4 exponovaných štruktúrnych stavov ocele 15 127 a porovnávacej ocele 11 523 sa stanovovali po odstránení korózných splodín morením podľa STN 03 8102 a z nich sa ďalej prepočítavali priemerné jednostranné úbytky hrúbky vzoriek. Ochranné vlastnosti vzniknutých korózných splodín sa hodnotili potenciometricky, podľa

kritérií Pourbaixa [5] [6]. Za ustálené sa považovali E_{SCE} vzoriek, stanovené po 60 min ich ponoru v destilovanej vode. Namerané hodnoty potenciálov nezohľadňujú PS a OS vzoriek, pretože boli pri meraní celé ponorené v elektrolyte. Na metalografických výbrusoch kolmých rezov vzoriek sa energiovo-disperznou bodovou mikroanalýzou stanovilo chemické zloženie ocele v blízkosti povrchu a chemické zloženie korózných vrstiev v zvolených vzdialenostiach od fázovej hranice kov – korózne splodiny. Presnosť výsledkov je ohraničená presnosťou stanovenia koncentrácie legúr aplikovanou analytickou metódou.

Výsledky statickej skúšky v ťahu podľa STN EN 10002 po 25 ročnej koróznej skúške vzoriek ocele 15 127 a 11 523 sa porovnávali s výsledkami, zistenými na vzorkách identického tvaru pred ich koróznou expozičnou skúškou.

Výsledky a ich vyhodnotenie

Kinetika zmien hmotnosti vzoriek počas koróznej expozície v atmosfére mesta Košice, je uvedená na obr. 1. Pri predošlých hodnoteniach kinetiky atmosferickej korózie ocele 15 127 bolo zistené, že jej hmotnostné úbytky nie sú závislé od štruktúrnej stavby ocele [1], [2], [3], preto sú v grafe pre tento materiál uvádzané priemerné zmeny hmotnosti, zistené na 4 skúšaných štruktúrnych stavoch ocele. Tab. 2 kvantifikuje úbytky hmotnosti Δm a prepočítané úbytky hrúbky vzoriek Δh po 25 ročnej skúške obidvoch ocelí. V skúšobnej (mestskej) atmosfére boli jednoznačne priaznivejšie korózne zmeny hmotnosti zistené na oceli ATMOFIX 52B, ktoré po 25 ročnej korózii dosiahli 77 % korózných zmien hmotnosti ocele nelegovanej.



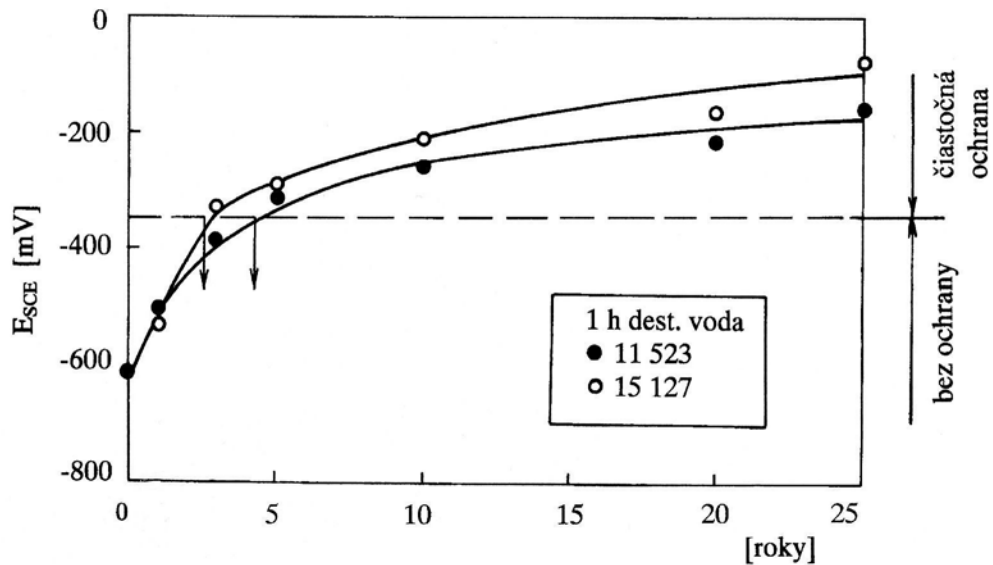
Obr. 1 Zmeny hmotnosti vzoriek počas expozície v atmosfére

Tab. 2 Expozičné zmeny Δm , Δh a E_{SCE} vzoriek

Oceľ	expozícia [roky]			
	25		0	25
	Δm [g·m ⁻²]	Δh [μm]	E_{SCE} [mV]	
11 523	1140	146	-608	-160
	100 %	100 %		
15 127 *	883	113	-602	-67
	77 %	77 %		

* priemerné hodnoty zo 4 štruktúrnych stavov

Výsledky stanovenia ochranných vlastností patiny cestou potenciálovej analýzy vzoriek po zvolených dobách korózie sú zhrnuté pre oceľ 11 523 a oceľ ATMOFIX 52B (priemerné hodnoty zo 4 štruktúrnych stavov) na obr. 2. Aplikáciou Pourbaixových kritérií ochrannej účinnosti koróznych splodín ocele zisťujeme, že čiastočnú ochrannú funkciu nadobudli korózne splodiny ocele 15 127, nezávisle na štruktúrnej stavbe ocele, po 2 - 3 rokoch koróznej aplikácie v atmosfére, pre oceľ 11 523 trvala táto doba 4 - 5 rokov. Za 25 rokov skúšky sa zaznamenal pokles ustálenej hodnoty E_{SCE} ocele 15 127 voči E_{SCE} pred jej expozíciou o 535 mV, u ocele 11 523 to činilo 448 mV, tab. 2.



Obr. 2 Získanie ochrannej účinnosti koróznych spodín vzoriek v priebehu koróznej skúšky

Tab. 3 Výsledky EDX analýzy

Vzdialenosť od rozhrania ocel' – vrstva [μm]	4 štruktúrne stavy ocele 15 127, OS, PS (priemerné hodnoty)	
	Cu + Cr + Ni	S
	[%]	
1	2,3	0,3
50	3,3	0,5
100	2,9	1
ϕ v oceli	1,28	0,012
ϕ vo vrstve	2,80	0,60

Výsledky EDX analýzy obsahu Cu + Cr + Ni a S v oceli 15 127 a v koróznej vrstve po jej 25 ročnej aplikácii v atmosfére sú pre jednotlivé analyzované lokality vrstvy uvedené v tab. 3. Z analýz [1] [2] [3] je známe, že medzi jednotlivými štruktúrnymi stavmi ocele 15 127 nie sú výrazné rozdiely v chemickom zložení koróznej vrstvy, preto sú v tab. 3 uvedené priemerné obsahy legúr a síry, získané analýzou 4 skúšaných štruktúrnych stavov. Obsah síry, ktorej pôvod je exogénny, stúpa smerom k povrchu vrstvy. Priemerný obsah legúr ocele vo vrstve číni 219 % ich obsahu v oceli.

V tab. 4 sú výsledky stanovenia R_m , $R_{p0,2}$ a A_5 ocele 11 523 a ocele 15 127, spracovanej kalením a popúšťaním (zušľ.) pred expozíciou a po 25-ročnej koróznej skúške v ovzduší Košíc. Bol zistený pokles medze pevnosti a medze klzu, vyvolaný úbytkom

nosného prierezu vzoriek a zmenou mikrogeometrie povrchu ocele vplyvom jamkového charakteru napadnutia [1] [2] [3] [4]. Rozdiel medzi oceľou nelegovanou a nízkolegovanou nebol výrazný, v daných korózných podmienkach bol u vzoriek prierezu 5 x 10 mm zaznamenaný približne 10 % pokles ich R_m a $R_{p0,2}$. Poznávam, že tieto výsledky sa budú meniť v závislosti od východzej hrúbky (rozmerov) korodovaných konštrukčných prvkov. Čím budú menšie, tým sa negatívny koróznny vplyv zvýrazní.

U všetkých korodovaných vzoriek došlo k výraznému poklesu ťažnosti A_5 , u ocele 11 523 činila ťažnosť po 25 rokoch expozície iba 79 % ťažnosti materiálu pred skúškou, u ocele 15 127 – zušľ. to bolo 86 %.

Tab. 4 Expozičné zmeny R_m , $R_{p0,2}$ a A_5 vzoriek

	11 523		15 127 zušľ.	
	expozičia [roky]			
	0	25	0	25
R_m [MPa]	537	485	878	811
	100 %	90 %	100 %	92 %
$R_{p0,2}, R_e$ [MPa]	364	325	841	761
	100 %	89 %	100 %	90 %
A_5 [%]	30,6	24,2	13,9	11,9
	100 %	79 %	100 %	86 %

Záver

Stanovenie korózných zmien vzoriek ocele 15 127 a 11 523 hrúbky 5 mm cestou stanovenia úbytkov hmotnosti, korózných potenciálov v destilovanej vode, obohatenia korózneho vrstvy o legúry ocele a zmien R_m , $R_{p0,2}$ a A_5 po 25-ročnej korózne skúške je príspevkom k poznaniu zmien ich vlastností pri dlhodobej expozícii v konkrétnych atmosférických podmienkach. Je cenné z hľadiska racionálnej a bezpečnej exploatácie týchto konštrukčných materiálov v technickej praxi.

Prezentované výsledky sú súčasťou riešenia úlohy VEGA č. 1/2206/05

Použitá literatúra

[1] KOCICH, J. et al.: Vplyv atmosférickej korózie na mechanické vlastnosti špeciálnych ocelí [Výskumná správa úlohy IV-2-6/073], Košice, 1985, HF VŠT

- [2] ŠEVČÍKOVÁ, J. et al.: Dlhodobé korózne skúšky ocele 15 127 v ovzduší mesta Košice. In Ocelové konstrukce 3, 2001, s.XI
- [3] ŠEVČÍKOVÁ, J.: Korózne vlastnosti nízkolegovaných ocelí so zvýšenou odolnosťou voči atmosférickej korózii [Habilitationná práca] Košice, 1997, HF TU
- [4] TIMKO, F.: Degradácia konštrukčných ocelí v atmosfére. Diplomová práca, HF TU Košice, KNoM, 2006
- [5] POURBAIX, M. – POURBAIX, A.: Corrosion 45, 1989, 1, s.71
- [6] POURBAIX, M.: Cebelcor Report 109, RT 160, 1969