

## **Chemická analýza korózných vrstiev ocele 15 127 po 20 ročnej koróznej skúške v mestskej atmosfére**

**Ševčíková J., Bojko M.\*, Horňak P., Ševčík A.\*\***  
**Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta**  
**\*VŠCHT v Prahe, Ústav kovových materiálov a korozného inžénrství**  
**\*\*Ústav materiálového výskumu SAV v Košiciach**

Príspevok sa venuje EDX mikroanalýze chemického zloženia korózných splodín ocelí po 20-ročnej atmosferickej expozícii v mestskej atmosfére. Obohatenie korózných vrstiev o legúry Cu, Cr a Ni ocele 15 127 sa po dosiahnutí ustáleného stavu korózie, nezávisle na štruktúrnom stave skúšaných vzoriek, t. j. po cca 3 rokoch, prakticky nemení. Maximum koncentračného profilu legúr ocele v povrchovej vrstve bolo stanovené vo vzdialenosti 40  $\mu\text{m}$  od fázovej hranice oceľ – korózne splodiny. Naproti tomu maximum obsahu síry v splodinách bolo konštatované na povrchu splodín korózie, podobne, ako u súbežne korodovanej nelegovanej ocele 11 523.

### **Úvod**

Metalografickou analýzou vzoriek vybraných štruktúrnych stavov ocele so zvýšenou odolnosťou voči atmosferickej korózii ATMOFIX 52B (STN 415 127) a ocele STN 411 523 v priebehu 20-ročnej korózie v atmosfére mesta Košice i kvantifikáciou úbytkov hmotnosti a zmien mikrogeometrie povrchov vzoriek bol hodnotený charakter a rozsah korózneho poškodenia skúšaných ocelí. Analýzy potvrdili zvýšenú odolnosť ocele typu CORTEN voči atmosferickej korózii v porovnaní s nelegovanou oceľou. Súčasne dokázali štruktúrnu nezávislosť korózneho poškodzovania legovanej ocele ATMOFIX 52B pri jej dlhodobej expozícii v podmienkach atmosferickej korózie [1] [2].

Ochranná funkcia korózných splodín ocelí súvisí hlavne s ich chemickým zložením. Legúry ocele Cu, P, Cr, Ni, Mo, V, Nb a Ti zvyšujú ochranné vlastnosti, uvedené poradie udáva aj mieru účinnosti. Pri atmosferickej expozícii viažu tieto legujúce prvky ióny  $\text{SO}_4^{2-}$  z ovzdušia do nerozpustných sulfátov v širokom rozmedzí hodnôt pH. V kyslom prostredí sú to sulfáty chrómu a medi, v neutrálnom, alebo mierne alkalickom sú to sulfáty niklu. Na rozdiel od atmosferickej korózie nízkouhlíkových ocelí, kde sa aktivujú sulfátové hniezda  $\text{FeSO}_4$ , sú sulfáty v korózných splodinách akostných legovaných ocelí typu CORTEN inertizované väzbou na nerozpustné formy. Pomer obsahu sulfátových iónov, generovaných z atmosféry k obsahu inertizujúcich legúr v oceli určuje opodstatnenosť ich aplikácie

v agresívnych atmosférach. Funkcia fosforu súvisí s predpokladanou bariérovou schopnosťou fosfátov [3].

Vytváranie korózných spodín týchto ocelí pri atmosferickej expozícii je spojené s prechodom katiónov železa a legúr do koróznej vrstvy, jej legovanosť je preto voči oceli vyššia. Toto typické obohatenie korózných produktov vzniká pri dlhodobej expozícii; skúsenosti ukazujú, že v priebehu 3-5 ročnej korózie a jeho koncentračný profil má maximum vo vzdialenosti 30 – 60  $\mu\text{m}$  od fázovej hranice s oceľou [3].

Súčasťou hodnotenia korózných vlastností ocele ATMOFIX 52B, korodovanej v rokoch 1981 – 2000 v atmosfére Košíc, bola aj analýza legovanosti korózných spodín vybraných štruktúrnych stavoch tejto ocele. Pre porovnanie sa analýze podrobila aj oceľ 11 523, exponovaná súbežne za rovnakých podmienok.

## **Metodika experimentov**

Chemické zloženie skúšobných ocelí 15 127 a 11 523 bolo v súlade s predpísaným podľa STN. Pre stanovenie vplyvu štruktúrnej stavby ocele ATMOFIX 52B na koróznou odolnosť boli vzorky plechu hr. 5 mm tepelne spracované ochladením rôznou rýchlosťou z teploty 950 °C/45 min na tieto štruktúrne stavy [3]:

- riadkovitá feriticko-perlitická štruktúra, v ďalšom ozn. ako 15 127 – žih.,
- polyedrický ferit s jemnomlamelárnym perlitom, v ďalšom ozn. ako 15 127 – norm.,
- jemnozrný martenzit, v ďalšom ozn. ako 15 127 – kal.

Vzorky porovnávacej ocele 11 523 boli so štruktúrou feriticko-perlitickou po normalizačnom žíhaní u výrobcu. Povrch vzoriek bol obojstranne brúsený ( $R_a = 1,67 \mu\text{m}$ ,  $R_z = 8,40 \mu\text{m}$ ). Vzorky boli exponované v areáli Hutníckej fakulty TU Košice, strana vzorky pri korózii obrátená k slnku je označovaná ako PS, strana vzorky od slnka odvrátená je označovaná ako OS. Priemerné ročné charakteristiky skúšobnej atmosféry v období skúšok sú podľa údajov zo Slovenského hydrometeorologického ústavu Bratislava, pobočka Košice, spracované v [1].

Na vzorkách po skúškach boli merané korózne potenciály  $E_{SCE}$  v destilovanej vode po dobu 1 hodiny. Chemické zloženie korózných spodín sa stanovilo na metalografických výbrusoch kolmých rezov vzoriek EDX analýzou pomocou mikroanalyzátoru Link 860 a rastrovacieho elektrónového mikroskopu JSM – 35 CF, predmetom analýzy boli legúry Cu, Ni, Cr a obsah S. Koncentrácia týchto prvkov sa stanovovala bodovou mikroanalýzou vždy

v konštantnej vzdialenosti od fázovej hranice oceľ – splodiny, ako to schematicky ukazuje obr. 1 pre vzorku ocele 15 127 – žih., OS. Vo výsledkoch sú uvedené aritmetické priemery jednotlivých mikroanalýz chemického zloženia. Koeficienty obohatenia vrstvy legujúcim prvkom Me sa určili podľa vzťahu [3, 4]:

$$\frac{\% \text{ Me vo vrstve } \times \% \text{ Fe v oceli}}{\% \text{ Me v oceli } \times \% \text{ Fe vo vrstve}}$$

## Výsledky výskumu

V tab. I sú priemerné obsahy Cu, Cr a Ni v korózných splodinách skúšobných vzoriek ocele 15 127 na PS a OS spolu s koeficientami obohatenia o tieto legúry. Výsledky analýzy obsahu síry sú pre obidve skúšobné ocele v tab. II. Pre ilustráciu sú na obr. 2 koncentračné profily legúr a S v korózných vrstvách ocele 15 127 – kal. Koncentračné profily síry v splodinách ocele 11 523 sú spolu s priemernými koncentračnými profilmi stanovenými v 3 štruktúrnych stavoch ocele 15 127 na obr. 3.

Korózna vrstva všetkých vzoriek je obohatená o legúry Cu a Cr, obsah Ni sa mení iba minimálne, čo zrejme súvisí s kyslým charakterom skúšobnej atmosféry [3]. Koeficient obohatenia vrstvy o Cu dosiahol 2,52 – 4,17, o Cr 1,71 – 2,60 a o Ni 0,93 – 1,22, maximálne obohatenie bolo u všetkých štruktúrnych stavov ocele zistené pri analýze vo vzdialenosti 40  $\mu\text{m}$  od povrchu ocele. Vplyv štruktúrneho zloženia ocele ATMOFIX 52B nebol zistený. Obsah legúr v koróznej vrstve ocele 11 523 bol blízky ich obsahu v oceli [5].

Obsah síry v korózných vrstvách všetkých skúšaných vzoriek ocele ATMOFIX 52B je, vzhľadom k exogénemu pôvodu, približne rovnaký. Najvyššie koncentrácie boli zistené na povrchu vzoriek. Medzi legovanou a nelegovanou oceľou neboli prakticky zistené diferencie v obsahu S v korózných splodinách, koeficienty obohatenia činili 1,93, resp. 1,9. Podobne ako u ostatných legúr, aj tu vplyv štruktúry korodovanej ocele 15 127 nebol zistený.

Porovnanie priemerných koeficientov obohatenia korózných splodín o legúry Cu (3,22), Cr (2,06) a Ni (1,12) po 20 ročnej korózii s ich hodnotami, stanovenými pre kratšie doby expozície na obr. 4 ukazuje, že dlhodobou koróznou expozíciou vzoriek nedochádza k výrazným zmenám chemického zloženia ochranných korózných vrstiev. Hodnoty koeficientov obohatenia legúrami stanovené po dosiahnutí ustáleného stavu korózie (1 – 3 roky) sa v priebehu ďalšieho korózneho procesu prakticky zachovávajú, prípadne zistené odchýlky sú zapríčinené presnosťou použitej EDX chemickej analýzy.

Ustálené korózne potenciály korodovaných vzoriek, namerané v destilovanej vode po 1 h ponoru činili pre jednotlivé štruktúrne stavy ocele ATMOFIX 52B priemerne  $-213$  mV, pre ocel' 11 523  $-270$  mV. Pri vodivom spojení týchto elektrochemicky odlišných ocelí v prevádzke je rozdiel elektródových potenciálov primárnou aktiváciou kontaktnej korózie, ktorej priebeh je v podmienkach atmosferickej expozície týchto materiálov reálny [6, 7].

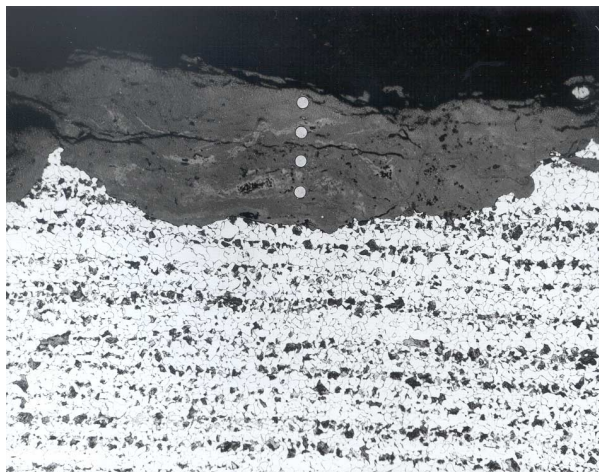
## Záver

Zvýšená korózna odolnosť ocele 15 127 v atmosfére je daná legovanosťou vytvorenej koróznej vrstvy. Priemerný koeficient obohatenia korózných splodín o legúry ocele po 20 ročnej korózii dosiahol pre Cu 2,52 – 4,17, pre Cr 1,71 – 2,60 a Ni 0,93 – 1,22. Toto typické obohatenie korózných vrstiev sa po dosiahnutí ustáleného stavu korózie, t.j. po 1 – 3 rokoch (v aplikovanej mestskej atmosfére) s rastúcou dobou korózie prakticky nemení.

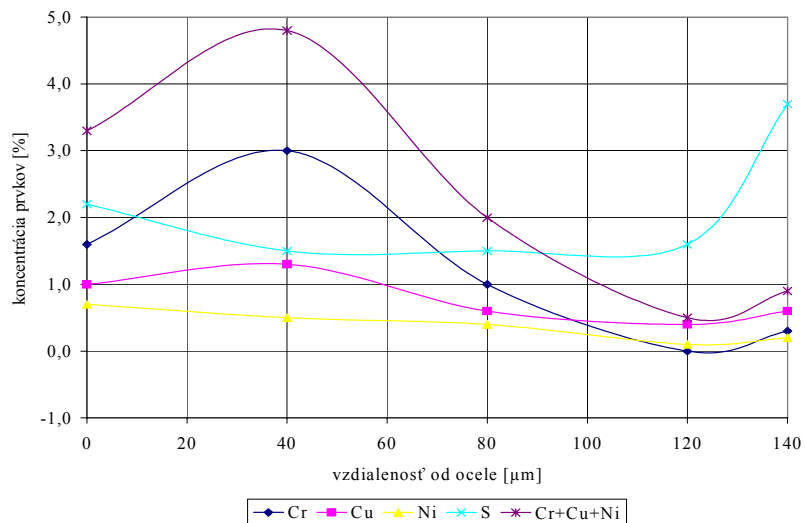
Príspevok je súčasťou riešenia úlohy VEGA 1/9373/02

## Použitá literatúra

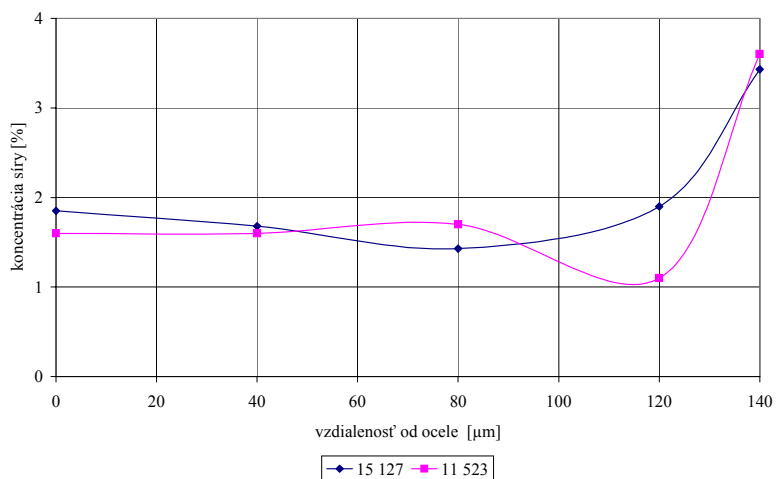
- [1] ŠEVČÍKOVÁ, J. et al.: Atmosferické korózne skúšky ocelí. In: AKI 2001, Pelhřimov, 2001, 6 strán, CD
- [2] ŠEVČÍK, A. et al.: Metalografická analýza ocelí, korodovaných v atmosfére. In: Metal 2001, Ostrava, 6 strán, CD
- [3] ŠEVČÍKOVÁ, J.: Korózne vlastnosti nízkolegovaných ocelí so zvýšenou odolnosťou voči atmosferickej korózii [Habilitationná práca], Košice, 1997, HF TU
- [4] ŠEVČÍKOVÁ, J. et al.: ACTA MECHANICA SLOVACA 6, 2002, 2, s.33
- [5] BOJKO, M.: Atmosferická korózia nízkolegovaných ocelí. [Diplomová práca], Košice, 2002, HF TU
- [6] ŠEVČÍKOVÁ, J.: Skúšky bimetalického korózneho makročlánku ocele 15 127 a 11 523, Konstrukce, 2002, (v tlači)
- [7] KOCICH, J. - ŠEVČÍKOVÁ, J.: Kontaktná korózia kovových materiálov, In: Materiál v inžinierskej praxi, Herľany, 2002, s.19



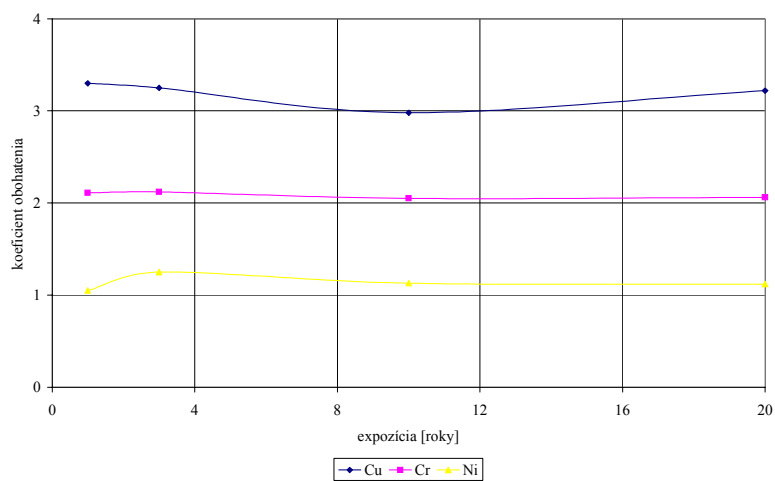
Obr. 1 Korózna vrstva ocele 15 127 – žih., OS. Miesta EDX analýzy ○. Zv. 200x, lept.



Obr. 2 Koncentračné profily Cu, Cr, Ni a S v koróznej vrstve ocele 15 127 – kal.



Obr. 3 Koncentračné profily síry v korózných vrstvách ocele 15 127 a 11 523



Obr. 4 Koeficienty obohatenia korózných splodín ATMOFIXu 52B

Tab. I Obsah Cu, Cr, Ni a koeficienty obohatenia koróznych splodín

Vzdialenosť od ocele [μm]	Oceľ	15 127 - žih.			15 127 - norm.			15 127 - kal.		
	Legúra	Cu	Cr	Ni	Cu	Cr	Ni	Cu	Cr	Ni
0	Obsah vo vrstve [%]	1,30	1,50	0,60	1,10	1,10	0,30	1,00	1,60	0,70
	Koeficient obohatenia vrstvy	4,12	2,57	1,84	3,46	1,87	0,92	3,19	2,75	2,16
40	Obsah vo vrstve [%]	1,60	1,60	0,30	1,50	2,00	0,50	1,30	3,00	0,50
	Koeficient obohatenia vrstvy	5,10	2,76	0,93	4,79	3,45	1,55	4,20	5,25	1,57
80	Obsah vo vrstve [%]	0,50	0,30	0,10	1,00	1,60	0,40	0,60	1,00	0,40
	Koeficient obohatenia vrstvy	1,54	0,50	0,30	3,15	2,72	1,22	1,88	1,69	1,21
120	Obsah vo vrstve [%]	0,80	0,90	0,30	2,10	2,80	0,20	0,40	0,00	0,10
	Koeficient obohatenia vrstvy	2,48	1,51	0,90	6,83	4,92	0,63	1,25	0,00	0,30
140	Obsah vo vrstve [%]	0,50	0,90	0,50	1,00	0,10	0,10	0,60	0,10	0,20
	Koeficient obohatenia vrstvy	1,63	1,59	1,59	3,30	0,18	0,32	1,87	0,17	0,61
	Priemerný obsah v oceli [%]	0,33	0,61	0,34	0,33	0,61	0,34	0,33	0,61	0,34
	Priemerný obsah vo vrstve [%]	0,94	1,00	0,40	1,30	1,50	0,30	0,80	1,10	0,40
	Priemerný koeficient obohatenia vrstvy	2,97	1,71	1,22	4,17	2,60	0,93	2,52	1,87	1,22

Tab. II Obsah S a koeficienty obohatenia koróznych splodín

Vzdialenosť od ocele [μm]		15 127			11 523
		žih.	norm.	kal.	
0	Obsah vo vrstve [%]	1,60	1,80	2,20	1,60
	Koeficient obohatenia vrstvy	139,34	155,59	192,84	71,80
40	Obsah vo vrstve [%]	1,50	1,90	1,50	1,60
	Koeficient obohatenia vrstvy	131,48	166,72	133,35	71,74
80	Obsah vo vrstve [%]	1,10	1,70	1,50	1,70
	Koeficient obohatenia vrstvy	93,00	147,10	128,97	75,75
120	Obsah vo vrstve [%]	1,50	2,30	1,60	1,10
	Koeficient obohatenia vrstvy	127,88	205,61	135,27	48,31
140	Obsah vo vrstve [%]	2,30	2,60	3,70	3,60
	Koeficient obohatenia vrstvy	206,75	235,81	317,44	162,61
φ	Obsah v oceli	0,012	0,012	0,012	0,023
	Obsah vo vrstve	1,60	2,10	2,10	1,90
	Koeficient obohatenia vrstvy	139,04	185,07	181,71	84,83