

HODNOCENÍ VRSTEV PATIN NA KONSTRUKCÍCH Z PATINUJÍCÍCH OCELÍ

EVALUATION OF PATINA LAYERS ON STRUCTURES MADE FROM WEATHERING STEEL

**Dagmar Knotková¹, Kateřina Kreislová², Lubomír Rozlívka³, Vít Křivý⁴,
Jitka Podjuklová⁵**

ABSTRACT

The stage of patina layers formed on steel structures indicates the protective ability of this layer and the weathering steel corrosion rate can be estimated from this evaluation. In this paper the basic methods for evaluation of patina layers are described. The results of rust layer evaluation of few steel structures exposed for long-time in Czech Republic are presented including the determination of PAI for patina layers from these structures.

1 ÚVOD

Základní specifickou vlastností patinujících ocelí je jejich schopnost tvořit za vhodných atmosférických podmínek postupně na svém povrchu vrstvu rzi - patinu, která významně zpomaluje rychlost koroze. Oceli se využívají dlouhodobě zejména pro střední a těžké ocelové konstrukce, kde možnost aplikace bez protikorozní ochrany přináší řadu technologických a ekonomických výhod a povrch se rží je vzhledově přijatelný. Tvorba ochranné vrstvy korozních produktů – patiny – je podmíněna cyklickým působením mokrých a suchých period. Ve vhodných atmosférických podmínkách (uplatňuje se i vliv znečištění ovzduší) vzniká postupně pevná a přilnavá vrstva korozních produktů – patina, která zpomaluje korozní proces. V běžných atmosférických podmínkách (korozní agresivita stupně C3) se v období cca 3 – 4 roky expozice sníží korozní rychlost patinujících ocelí na hodnoty 5 – 7 $\mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$ na rozdíl od běžných konstrukčních uhlíkových ocelí, u kterých se sníží pouze na hodnotu 25 – 30 $\mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$. Pro porozumění mechanismu koroze patinující oceli je základním podkladem charakteristika vrstvy korozních produktů.

Podmínky korodujícího povrchu mohou být zásadně ovlivněny (pozitivně i negativně) konstrukčním řešením a údržbou konstrukce. Některé situace mohou být kritické, ochranná patina se netvoří vůbec. Je obtížné definovat obecně vlastnosti patin. Ochrannou funkci vytváří společně řada charakteristik, které zvyšují kompaktnost, mechanickou pevnost a omezenou propustnost rzi-patiny pro složky prostředí.

¹ Dagmar, Knotková, Ing., CSc., SVÚOM s.r.o., U měšťanského pivovaru 934, 170 00 Praha, info@svuom.cz

² Kateřina, Kreislová, Ing. Ph.D., SVÚOM s.r.o., U měšťanského pivovaru 934, 170 00 Praha, kreislova@svuom.cz

³ Lubomír, Rozlívka, Ing. CSc., IOK s.r.o., Beskydská 235, 738 01 Frýdek-Místek, rozlívka@iok.cz

⁴ Vít, Křivý, Ing. Ph.D., IOK s.r.o., Beskydská 235, 738 01 Frýdek-Místek a VŠB-TU Ostrava, Fakulta stavební, L. Poděště 1875, 708 33 Ostrava - Poruba, vit.krivy@vsb.cz

⁵ Jitka, Podjuklová, doc. Ing., CSc., VŠB-TU Ostrava, ul. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, jitka.podjuklova@vsb.cz

Odborníci SVÚOM a IOK sledují problematiku užití patinujících ocelí již 40 let, spolupráce probíhala i v mezinárodním měřítku. V současné době se v rámci projektu MPO FT-TA5/076 provádí opakované hodnocení vybraných konstrukcí i výzkum korozních a materiálových vlastností patinujících ocelí. Minulé i současné práce se systematicky věnují hodnocení ochranné funkce rzi-patiny [1, 2].

2 METODY HODNOCENÍ VRSTEV PATINY

Vrstva korozních produktů na patinujících ocelích má specifické vlastnosti: přilnavost, malou tloušťku, barevnost, chemické složení, apod. Fyzikální charakteristiky, zejména barva, stavba vrstvy rzi, velikost částic, přilnavost a tloušťka vrstvy patiny, jsou základní vlastnosti, které lze relativně jednoduše hodnotit na všech typech konstrukcí z patinujících ocelí. Chemické charakteristiky jako je fázové složení, obsah legujících prvků ve vrstvách, síranová a chloridová hnízda nebo obsahy složek ve výluzích, již vyžadují odběr vzorků a náročné přístrojové vybavení. Stav patiny je vhodným indikátorem jejího ochranného působení. Vlastnosti patin jsou sledovány po desetiletí. V literatuře je uvedena řada výsledků hodnocení těchto základních charakteristik a jejich využití pro posouzení ochranné účinnosti vytvořené patiny a tedy i pro odhad korozní rychlosti patinující oceli a životnosti konstrukcí.

2.1 Fyzikální hodnocení vrstev patiny

Při vzhledovém hodnocení se ochranné vrstvy patiny převážně vyznačují tmavě hnědým zabarvením s přechodem do fialova, uzavřeným, kompaktním vzhledem povrchu vrstvy bez uvolňujících se částic a šupin, tloušťkou do 200 μm a jemnou makrostrukturou, částice jsou pevně zabudované do vrstvy (Obrázek 1).



3 – 5 let expozice



25 – 30 let expozice

Obr.1 Příklady vzhledu vrstvy patiny v závislosti na době expozice

Velmi jednoduchou a pro uživatele objektu dobře využitelnou metodou doplňující vzhledového hodnocení je metoda otisku nepřilnavých podílů vrstvy rzi za užití vhodné lepicí pásky. SVÚOM používá tuto metodu po desetiletí a obdobný způsob byl zaveden i v Japonsku, kde byl vypracován i určitý klasifikační systém (Japan Iron and Steel Federation a Japan Bridge Association).

Vrstvy, které vznikají v zastíněných a zakrytých polohách konstrukcí mají zvláště z hlediska stavby vrstvy odlišný charakter, vykazují vyšší podíl uvolňujících se částic. Při dobrém ventilačním efektu vykazují i tyto vrstvy dostatečně vysokou ochrannou účinnost.

Velmi vážné defekty ve tvorbě vrstvy ochranných schopností se vyskytují v případech nevhodného projektového řešení, případně při nevhodném řešení či provedení spoju.

Na metalografických výbrusech vrstev rzi lze velmi názorně dokumentovat rozdílnost stavby vrstvy při optimálních venkovních expozičních podmínkách (Obrázek 2a), při relativně příznivých podmínkách přístřeškových (Obrázek 2b) i stavbu vrstvy vznikající za nevhodných expozičních podmínek - v uvedeném příkladě na neudržované polozakryté horizontální ploše dolní pásnice mostu (Obrázek 2c).



a) průmyslové prostředí, 8 let expozice, volná atmosféra b) průmyslové prostředí, 8 let expozice, přístřešková expozice c) městské prostředí, 20 let expozice, most, neochranná rez

Obr.2 Příklady výbrusu vrstev patiny

2.2 Chemické hodnocení vrstev patiny

Složení vrstvy patiny se mění v závislosti na době a podmínkách expozice patinujících ocelí. Hlavní složky korozních produktů oceli jsou goethit α -FeOOH (nejstabilnější fáze), akaganeit β -FeOOH, lepidokrokit γ -FeOOH, magnetit Fe_3O_4 a také amorfní a nestechiometrické sloučeniny. Korozní sloučeniny se mohou vyskytovat současně v krystalické i částečně amorfní fázi. Fáze mohou podléhat transformacím a složení patiny se může měnit v tloušťce vrstvy. Akaganeit β -FeOOH je typický pro prostředí s chloridy. Lepidokrokit γ -FeOOH je nestabilní sloučenina, která podléhá transformaci na magnetit nebo maghemit γ - Fe_2O_3 v prostředí obsahujícím kyslík. Goethit α -FeOOH může přispívat k ochranným vlastnostem povrchové vrstvy, protože je více stabilní a jestliže je přítomen ve formě malých částic, zabraňuje pronikání vody, kyslíku a chloridových iontů do spodních vrstev rzi a k povrchu oceli.

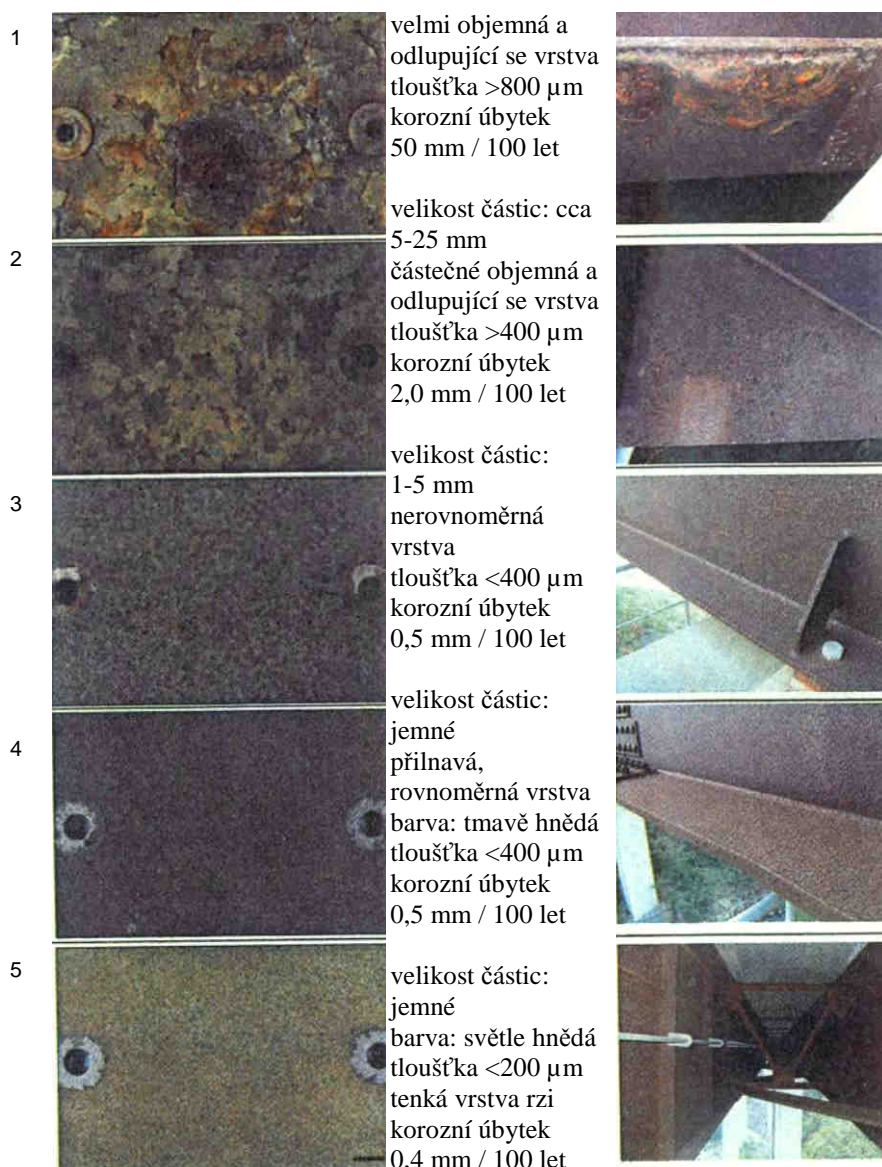
Na základě porovnání poměru jednotlivých sloučenin ve vrstvě patiny byl definován index PAI (Protective Ability Index) [3] jako α/γ^* a $(\beta+s)/\gamma^*$, kde α , β , γ jsou hmotnostní koncentrace α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH a s je hmotnostní koncentrace spinelové fáze, převážně magnetitu. Symbol $\gamma^* = \gamma + \beta + s$. Nerovnost $\alpha/\gamma^* > 1$ je kritériem ochranné schopnosti vrstvy rzi, zatímco $(\beta+s)/\gamma^* < 0,5$ nebo $> 0,5$ klasifikuje korozní rychlost neochranné vrstvy rzi. Při $\alpha/\gamma^* > 1$ je dle autorů ochranná vrstva rzi u patinujících ocelí funkční. Při $\alpha/\gamma^* < 1$ je třeba spočítat $(\beta+s)/\gamma^*$. Je-li tato hodnota $> 0,5$, pak se korozní rychlost zvyšuje. Ve výpočtech PAI není uvažována role hematitu. Není také definován výpočet koncentrací jednotlivých fází.

Dalšími chemickými charakteristikami vrstev rzi jsou obsahy stimulatorů koroze (síraný, chloridy), případně určení lokalizace stimulatorů do síranových, respektive chloridových hnízd na rozhraní vrstvy rzi a podkladového kovu. SVÚOM prokázal, že síranová hnízda ve rzích na patinujících ocelích při venkovní expozici postupně odeznívají, zřejmě se poruší stabilita membrány, která je uzavírá, což výrazně přispívá ke snížení korozní rychlosti.

3 KLASIFIKAČNÍ SYSTÉMY PRO TECHNICKOU PRAXI

Za široce využitelné a vhodné i pro kontrolní účely lze považovat systémy hodnocení založené na posouzení vzhledu vrstev rzi, případně doplněné i měřením tloušťek vrstev. Jsou nám známy 3 hodnotící systémy:

- systém SVÚOM, převzatý v sedmdesátých letech i jako systém doporučený pro země RVHP [1],
- systém zavedený v Japonsku na základě inspekcí 21 mostů v Japonsku po 1 až 20 letech expozice [4],
- systém, který je součástí Technických podmínek staveb pozemních komunikací – TP197 *Mosty a konstrukce pozemních komunikací z patinujících ocelí* [5].



Obr.3 Klasifikační stupně (index) vizuálního hodnocení vrstvy patiny [4]

Prvý systém lze označit jako typologický (pro základní vzhledové a další vlastnosti jsou zavedeny typy, stupně charakteristik, výsledek se označuje kódem). Druhé dva systémy jsou řešeny jako klasifikační, vyznačují vhodnost či přípustnost a nepřípustnost vzniku vrstvy podle etalonu:

- japonský systém (Obrázek 3) uvádí i typové velikosti částic rzi a tloušťku vrstev a má určitý predikční charakter, který umožňuje odhadnout korozní úbytky při dlouhodobé expozici.
- etalony uvedené v TP 197 i jejich slovní charakterizace jsou voleny nesystematicky ve vztahu k podmínkám působení prostředí i vlivu extrémních situací podmíněných konstrukčním řešením.

V rámci řešení projektu MPO FT-TA5/076 bude navržen nový klasifikační systém, který využije přechozí zkušenosti.

4 VÝSLEDKY HODNOCENÍ VRSTEV PATINY NA KONSTRUKCÍCH EXPONOVANÝCH V ČR

SVÚOM prováděl vizuální hodnocení vrstev korozních produktů na patinující oceli při všech realizovaných zkušebních programech i při hodnocení reálných konstrukcí. Parametry vizuálního hodnocení byly [1]: celkový vzhled vzorků, barva vzorku (porovnání se stupnicí), lesk, povrchová stavba vrstvy rzi, velikost částic, odolnost proti oděru (přilnavost vrstvy).

Při hodnocení realizovaném v rámci projektu FT-TA5/076 bylo na řadě mostních konstrukcí a stožárů provedeno obdobné vizuální hodnocení vzhledu patiny. V Tabulce 1 jsou uvedeny výsledky měření tloušťky ochranné vrstvy patiny, vizuálně hodnocené stupni 3 – 5 dle klasifikace uvedené na Obrázku 3, provedené na řadě konstrukcí v ČR exponovaných po různou dobu. Tloušťka vrstev korozních produktů, které nevykazují ochranné vlastnosti a lze je vizuálně hodnotit stupněm 1 – 2, byla od 350 do 600 μm .

Tab.1 *Tloušťka vrstvy patiny na exponovaných konstrukcích*

typ konstrukce	doba expozice (roky)	počet měření	průměrná tloušťka [μm]
mosty	22 - 29	330	160
mosty	3 - 5	190	90
stožáry	22 - 33	1500	175

Stanovení PAI ze vzorků odebraných z různých konstrukcí je provedeno na základě metodiky [3] a byly vypočteny indexy α/γ^* i $(\beta+s)/\gamma^*$. Nejprve bylo třeba vypracovat metodiku stanovení koncentrací uvažovaných fází, respektive hodnot, ze kterých je možno tyto indexy počítat. Pro tento účel byla zavedena některá zjednodušení. Takto vypočtené indexy jsou korelovány s dalším hodnocením korozních vlastností hodnocených ocelí – Tabulka 2. Hodnocení ochranné účinnosti patin podle PAI indexu je metodicky velmi náročné a postup vypracovaný a používaný v SVÚOM využívá různých zjednodušení. Výsledky je třeba hodnotit jako předběžné, i když stanovené indexy patiny dostatečně rozlišují. Postup je ovšem spíše vhodný pro výzkumné účely.

ZÁVĚR

Tvorba rzi-patiny, stejně jako tvorba rzi na konstrukčních ocelích obecně, je ovlivněna širokým souborem vlastností prostředí, z nichž některé se odvozují i od konstrukčního řešení konstrukce a jejího technologického provedení. Tvorba ochranné patiny je snížena až ohrožena, zejména jestliže

- atmosféra vykazuje stupeň obecného znečištění přesahující limitní hodnoty (na př. SO₂ nad 100 µg.m⁻²), nebo jsou přítomna znečištění specifická, zejména provozní (chloridy),
- v důsledku konstrukčního řešení je velmi snížen vliv vnějšího atmosférického prostředí (nevětrané přístřešky a vnitřní prostředí),
- chybné konstrukční řešení (kouty apod.) či technologické provedení.

Současné poznatky již dostatečně definují podmínky a způsoby návrhu a provedení, která podmiňují tvorbu ochranné patiny. V dílčích případech je třeba předepsat údržbu či doplňující protikorozní opatření. Při průzkumech objektů místně vyhodnocený výskyt neochranných vrstev rzí je důsledkem nedodržení těchto požadavků.

Tab.2 PAI a další charakteristiky vrstvy patiny na exponovaných konstrukcích

vzorek	charakteristika místa odběru (doba expozice, vizuální hodnocení) [6]	PAI	
		α/γ^*	$(\beta+s)/\gamma^*$
OD Liberec	20 let, stupeň 1; 0,02 hmot. % Cl ⁻	0,78	0,87
most Frýdek-Místek	22 let, stupeň 4; 0,32 hmot. % Cl ⁻	1,03	1,00
most Svinov	25 let, stupeň 1-2; 0,90 hmot. % Cl ⁻	0,63	0,94
most Svinov	25 let, stupeň 1-2; 2,83 hmot. % Cl ⁻	0,19	1,00
stožár VD, spára	25 let, stupeň 2; 0,06 hmot. % Cl ⁻	0,96	0,46
most Krnov	29 let, stupeň 4; 0,02 hmot. % Cl ⁻	1,10	0,64
most Krnov	29 let, stupeň 1-2; 0,04 hmot. % Cl ⁻	0,59	0,91

Příspěvek byl zpracován s finanční podporou MPO v rámci řešení projektu FT-TA5/076 Výzkum vlastností stávajících a nově vyvíjených patinujících ocelí z hlediska jejich využití pro ocelové konstrukce.

LITERATURA

- [1] KNOTKOVÁ D., HONZÁK J., VLČKOVÁ J., et. al., Korozní vlastnosti nízkolegovaných ocelí se zvýšenou odolností k atmosférické korozi – souhrnná zpráva 1972 – 1978, zpráva SVÚOM 14/78, 1978
- [2] KREISLOVÁ K., KNOTKOVÁ D., LOMOZOVÁ, Korozní chování patinujících ocelí, Úvodní studie, zpráva projektu FT-TA5/076, 2008
- [3] KASHIMA K., HARA S., KISHIKAWA H., MIYUKI H., Evaluation of Protective Ability of Rust Layers on Weathering Steels by Potential Measurement, *Corrosion Engineering*, vol. 49, no. 2, 2000, p. 15 – 21,
- [4] Independent Administrative Instruction Civil Engineering Research Institute of Hokkaido, Japan Association of Bridge Eng., Japan Iron and Steel Federation, *Report on Investigation of Inspection Standard for Unpainted Weathering Steel Bridge*, March 2004
- [5] POŠVÁŘOVÁ M., Technické podmínky staveb pozemních komunikací – TP 197 – Mosty a konstrukce pozemních komunikací z patinujících ocelí, Praha, 2008
- [6] ROZLÍVKA L., KREISLOVÁ K., et. al., Diagnostický průzkum ocelových konstrukcí, zpráva projektu FT-TA5/076, 2008