

Badania w komorze solnej stali X12CrMnNiN17-7-5 stosowanej na okapy kuchenne

B. Kopyciński ^a, K. Rudziarczyk ^a, Ł. Reimann ^b

^a Studenci Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Studenckie Koło Naukowe Inżynierii Stomatologicznej
email: kopycinski.bartosz@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: lukasz.reimann@polsl.pl

Streszczenie: Celem pracy było badanie odporności korozyjnej blach stali X12CrMnNiN17-7-5 na działanie wodnego roztworu 5% NaCl wykonane w komorze solnej firmy Ascott. Oceny odporności korozyjnej dokonano dzięki obliczeniu jednostki ubytku masy oraz średniej szybkości korozji, będących skutkiem przeprowadzonego testu. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż materiał poddany badaniu jest całkowicie odporny na korozję, tym samym klasyfikując go w pierwszej grupie odporności na korozję równomierną. Ponadto obserwacja z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego, połączona z mikroanalizą rentgenowską EDS, potwierdziły brak widocznych oznak procesów korozyjnych, co spowodowane jest wysoką zawartością dodatku chromu warunkującego odporność materiału.

Abstract: The aim of this study was to test corrosion resistance of X12CrMnNiN17-7-5 steel sheets to 5% NaCl aqueous solution simulated in Ascott salt chamber. The evaluation of corrosion resistance was based on weight loss and corrosion rate calculated after the salt spray test. Obtained results showed that the material under analysis was completely corrosion resistant and can be assigned to the highest uniform corrosion resistance class. In addition, scanning electron microscope observation together with EDS microanalysis confirmed that there is no sign of corrosion processes. This is a result of high amount of chromium, which has an impact on material resistance.

Słowa kluczowe: komora solna, korozja, stal nierdzewna, stal austenityczna.

Keywords: salt spray test, corrosion, stainless steel, austenitic steel.

1. WSTĘP

Zniszczenia korozyjne w odniesieniu do metali zasługują na uwagę ze względu na szerokie zastosowanie tych materiałów w wielu dziedzinach technik oraz stale rosnącą agresywność korozyjną środowiska wynikającą ze skażenia wody i powietrza [1].

Niekontrolowane procesy korozyjne przyczyniają się do niszczenia materiałów metalowych, tym samym przynosząc olbrzymie straty ekonomiczne. Związane są one zarówno z kosztami poniesionymi na wymianę skorodowanych części lub urządzeń, oraz wynikają z ograniczenia wydajności, bezpieczeństwa pracy i powstania różnego rodzaju zanieczyszczeń środowiska [1, 2].

Wśród metod ochrony metali przed procesami korozyjnymi wyróżnić można [1, 2]:

- dobór składu chemicznego materiałów o zwiększonej odporności korozyjnej,
- wykorzystanie substancji ograniczających agresywność środowiska,
- nanoszenie powłok ochronnych,
- stosowanie ochrony elektrochemicznej prowadzonej katodowo lub anodowo.

Jedynym z wariantów pozwalającym na uzyskanie wysokiej odporności na korozję jest wykorzystanie stali austenicznych zaliczanych do stali nierdzewnych. Stale takie charakteryzują się swoistym składem chemicznym, obejmującym zawartość chromu nie mniejszą niż 10,5% oraz węgla nie większą niż 1,2%. Ich odporność uwarunkowana jest poprzez niezależne tworzenie cienkiego filmu tlenku chromu. Używane są one przeważnie w obszarach narażonych na wilgoć, a wraz ze wzrostem udziału chromu i molibdenu wzrasta ich odporność na agresywne działanie otoczenia [1, 3, 4].

Do zainicjowania procesów korozyjnych przyczynia się przede wszystkim woda pochodząca ze środowiska. Wśród rodzajów korozji wpisujących się w mechanizm elektrochemiczny wyróżnić można zniszczenie zachodzące w wodzie i jej roztworach oraz w atmosferze bądź w glebie [1].

Jedną z metod pozwalającą na przyspieszone badanie i określenie wpływu środowiska na materiał są testy w komorze solnej. Przeprowadzane są one głównie dla metalowych elementów w celu określenia ich własności antykorozyjnych. Polegają na rozpylaniu mgły roztworu solanki obojętnej NSS (z ang. Neutral Salt Spray) na powierzchni próbki. Test korozyjny w mgle solnej może składać się z naprzemiennych cykli zraszania materiału przeplatanych okresami suszenia. Proces suszenia pozwala na utwalenie warstwy produktów utleniania, tym samym ograniczając prędkość korozji podczas dalszego natryskiwania roztworu solanki [1, 5, 6].

Badanie w komorze solnej nie powinno być jedynym wyznacznikiem dotyczącym definiowania odporności na korozję, jednakże pozwala na sprawdzenie, czy materiał metalowy zachowuje określoną jakość z lub bez dodatkowej ochrony antykorozyjnej [6].

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

2.1. Materiał do badań

Badaniu odporności korozyjnej poddano próbki stali X12CrMnNiN17-7-5 dostarczonej w postaci arkuszy blach. Skład chemiczny badanego materiału przedstawiono w tabelicy 1. Charakterystykę własności mechanicznych i fizycznych stali przedstawiono w tabelicy 2

Tablica 1. Skład chemiczny stali X12CrMnNiN17-7-5 [5, 9]

Table 1. Chemical composition of steel X12CrMnNiN17-7-5 [5, 9]

Pierwiastek	C	Si	Mn	P _{max}	S	N	Cr	Ni
% masy	≤0,15	≤1,00	5,5÷7,5	0,045	≤0,015	0,05÷0,25	16,0÷18,0	3,5÷5,5

Tablica 2. Charakterystyka stali X12CrMnNiN17-7-5 [5]

Table 2. Characteristics of steel X12CrMnNiN17-7-5 [5]

Własność	Wartość
Gęstość	7,8 g/cm ³
Wytrzymałość na rozciąganie R _m	750÷950 MPa
Granica plastyczności R _{p0,2}	230÷350 MPa
Wydłużenie po rozerwaniu	40%
Moduł sprężystości E	200 GPa
Przewodność cieplna	15 W/m
Elektryczny opór właściwy	0,7 Ω·mm ² /m
Twardość Brinella	260 HB

2.2. Pobranie i przygotowanie próbek

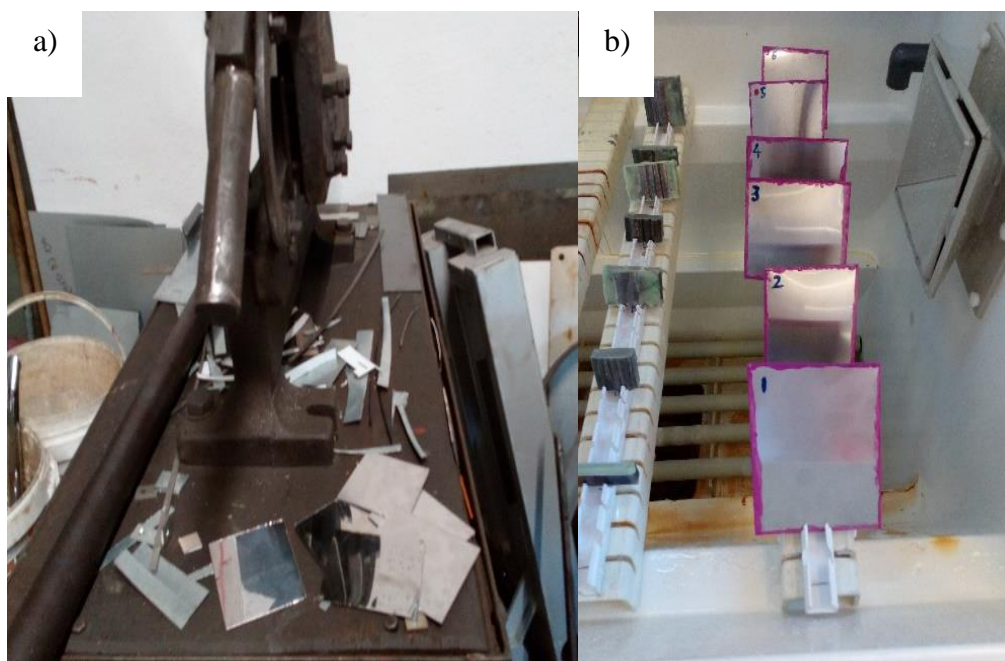
Do badania w komorze solnej z dwóch niezależnie wyprodukowanych arkuszy blach (a1, a2) wycięto próbki które oznaczono przez:

- p1a1,
- p2a1,
- p3a1,
- p1a2,
- p2a2,
- p3a2.

Do badania przy użyciu SEM wykorzystano próbki oznaczone jako:

- P1,
- P2,
- P3,
- P4.

Powierzchnie próbek p3a1 i p3a2 dodatkowo zarysowano. Próbki P1 i P2 pochodziły z arkusza blachy w stanie dostawy, próbki P3 i P4 wycięto z próbki p3a1 po trwającym 96 h badaniu w komorze solnej. Pobranie fragmentów blach zrealizowano przy wykorzystaniu gilotyny przeznaczonej do cięcia metalu. Krawędzie każdej z próbek zabezpieczono lakierem izolacyjnym (rys. 1).



Rysunek 1. Przygotowanie próbek a) cięcie blach przy pomocy gilotyny, b) próbki wprowadzone do komory urządzenia

Figure 1. Preparation of samples a) sheet cutting with a guillotine shear, b) samples placed in the chamber

2.3. Badanie w komorze solnej

Badanie przeprowadzono w komorze solnej firmy Ascott. Zgodnie z założeniami normy PN-EN ISO 9227, medium stosowanym podczas badania był 5% roztwór chlorku sodu uwalniany z dysz w temperaturze 35°C. Roztwór ten pod postacią mgły solnej rozpylano w komorze urządzenia przez czas 96 godzin. Próbki w urządzeniu rozmieszczono w taki sposób, aby uniknąć ich bezpośredniego kontaktu z drogą rozpylanej cieczy. Obserwacje powierzchni i pomiary masy prowadzone były po upływie 24 h, 48 h oraz 96 h.

Na podstawie różnicy masy próbek, całkowitego pola powierzchni które poddawano działaniu atmosfery chlorku sodu, czasu trwania próby, oraz gęstości materiału ($7,8 \text{ g/cm}^3$) wyliczono dla materiału najpierw jednostkę ubytku masy V_c , kolejno średnią szybkość korozji V_p korzystając ze wzorów [10]:

$$V_c = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \text{ [g/m}^2\text{doba]} \quad (1)$$

gdzie:

Δm – różnica masy próbki przed i po próbie korozyjnej

S – pole powierzchni próbki

t – czas trwania próby korozyjnej

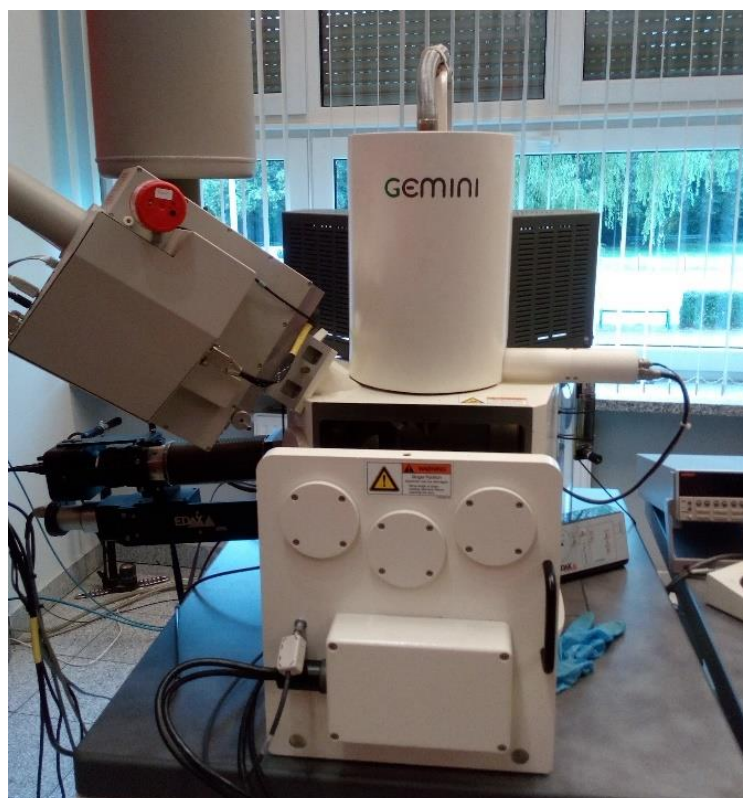
$$V_p = \frac{V_c}{1000 \cdot d} \text{ [mm/rok]} \quad (2)$$

gdzie:

d – gęstość materiału

2.4. Badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego

Badanie wykonano przy użyciu wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu skaningowego SUPRA 35 firmy ZEISS (rys. 2). Obserwacji poddano cztery próbki materiału przed i po badaniu w komorze solnej. Próbki przed badaniem zostały oczyszczone i odtłuszczone w alkoholu metylowym. Próbki poddano obserwacji mikroskopowej przy powiększeniach 100x, 1000x i 5000x, następnie mikroanalizie EDS.

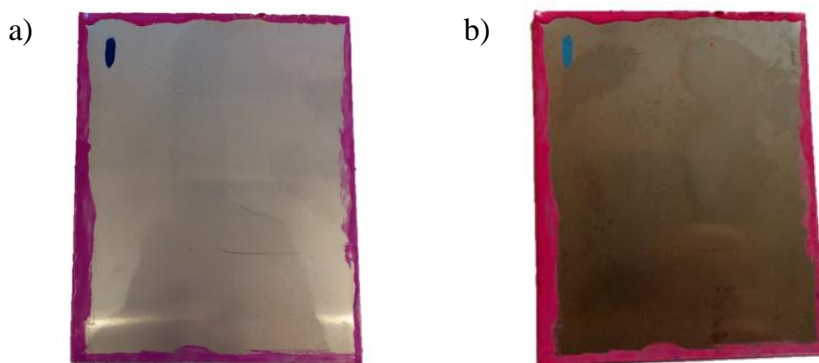


Rysunek 2. Skaningowy mikroskop elektronowy SUPRA 35 firmy ZEISS
Figure 2. Scanning electron microscope SUPRA 35 by ZEISS

3. WYNIKI

3.1. Wyniki badania odporności w komorze solnej

Stan powierzchni próbki p1a2 poddanej badaniu w komorze solnej po upływie 96 godzin przedstawiono na rysunku 3. W trakcie badania w komorze solnej wykonano pomiary masy po 24, 48 oraz po 96 h kończących test. Wyniki wraz z obliczoną różnicą masy zestawiono w tabelicy 3 a zobrazowano na rysunkach 4 i 5. Uzyskane podczas obliczeń wartości jednostki ubytku masy V_c oraz średniej szybkości korozji V_p dla badanych próbek stali X12CrMnNiN17-7-5 zestawiono w tabelicy 4.



Rysunek 3. Stan powierzchni próbki p1a2 a) przed badaniem, b) po upływie 96 h
 Figure 3. The surface condition of the sample p1a2 a) before the test, b) after 96 hours

Tablica 3. Zestawienie zmian masy próbek w trakcie badania w komorze solnej
 Table 3. Mass changes of samples during the salt spray test

Próbka	Masa początkowa [g]	Masa po 24 h [g]	Masa po 48 h [g]	Masa po 96 h [g]	Różnica masy [g]
p1a1	29,0779	29,0777	29,0790	29,0722	0,0057
p2a1	28,6542	28,6583	28,6578	28,6523	0,0019
p3a1	24,8683	24,8714	24,8712	24,8630	0,0053
p1a2	32,9260	32,9275	32,9279	32,9220	0,004
p2a2	24,0513	24,0530	24,0531	24,0489	0,0024
p3a2	24,8717	24,8744	24,8744	24,8657	0,006

Tablica 4. Zestawienie szybkości korozji dla poszczególnych próbek
 Table 4. Corrosion rates for individual samples

Próbka	Jednostka ubytku masy V_c [g/m ² doba]	Średnia szybkość korozji V_p [mm/rok]
p1a1	0,184609	0,000024
p2a1	0,063596	0,000008
p3a1	0,207064	0,000027
p1a2	0,121036	0,000016
p2a2	0,094192	0,000012
p3a2	0,212585	0,000027



Rysunek 4. Zmiana masy próbek pochodzących z arkusza a1

Figure 4. Sample mass change for sheet number a1

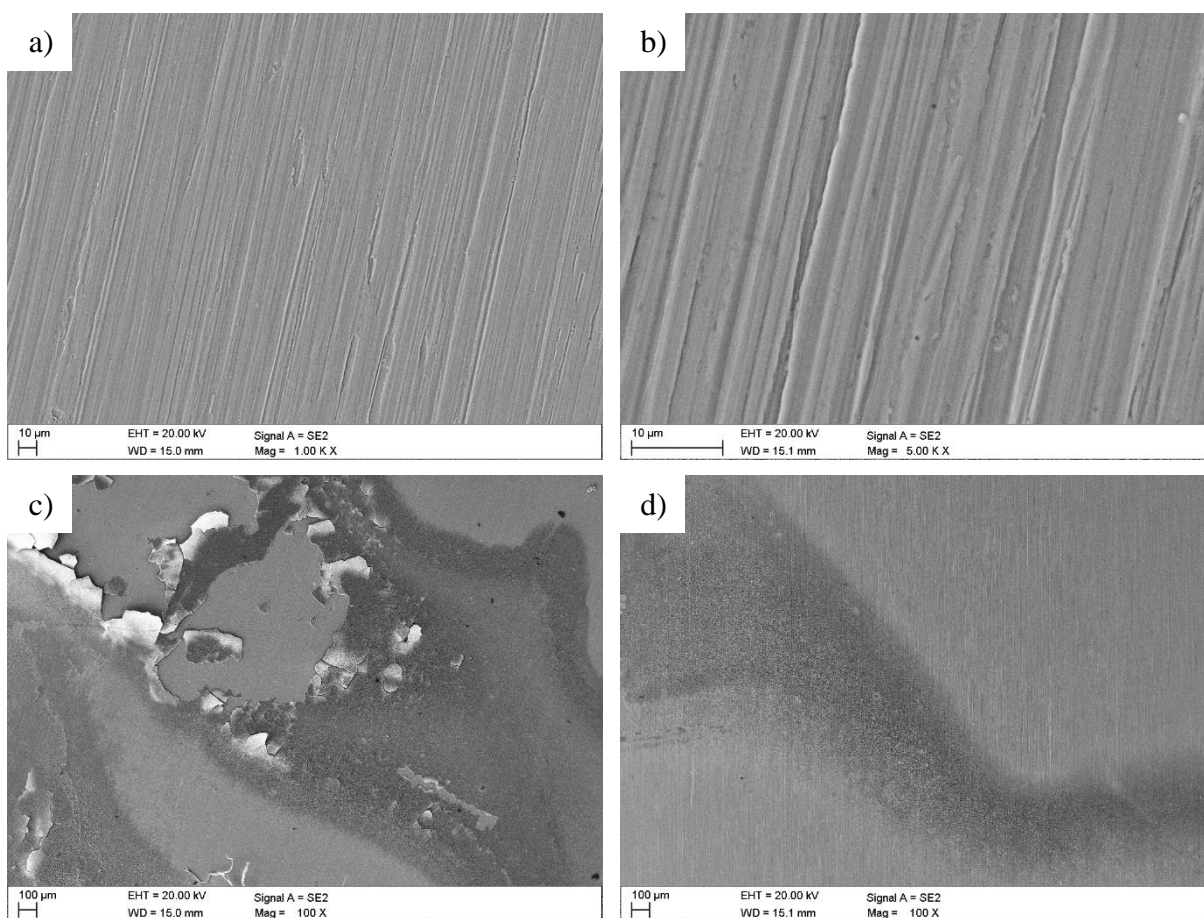
Rysunek 5. Zmiana masy próbek pochodzących z arkusza a2

Figure 5. Sample mass change for sheet number a2

3.2. Wyniki obserwacji z wykorzystaniem wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mikroanalizy rentgenowskiej EDS

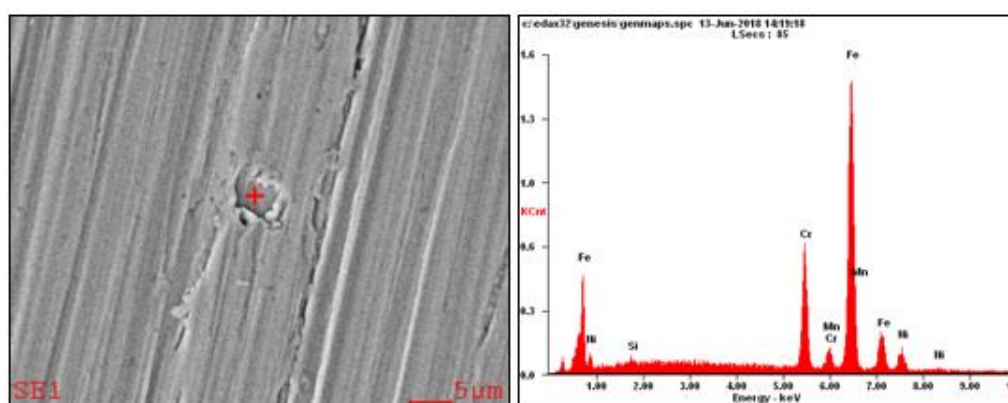
W rezultacie przeprowadzonej obserwacji z wykorzystaniem wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego otrzymano obrazy zestawione na rysunku 6.

Dzięki wykonanej analizie mikroobszarów EDS otrzymano widma obrazujące występowanie pierwiastków w składzie materiału, oraz ich procentowy udział. Wyniki przedstawiono na rysunkach 7 – 10.



Rysunek 6. Powierzchnie badanych próbek a) próbka P1, pow. 1000x, b) próbka P2, pow. 5000x, c) próbka P3, widoczna delaminacja zacieków korozyjnych, pow. 100x, d) próbka P4, widoczne wykwity produktów korozyjnych, pow. 100x

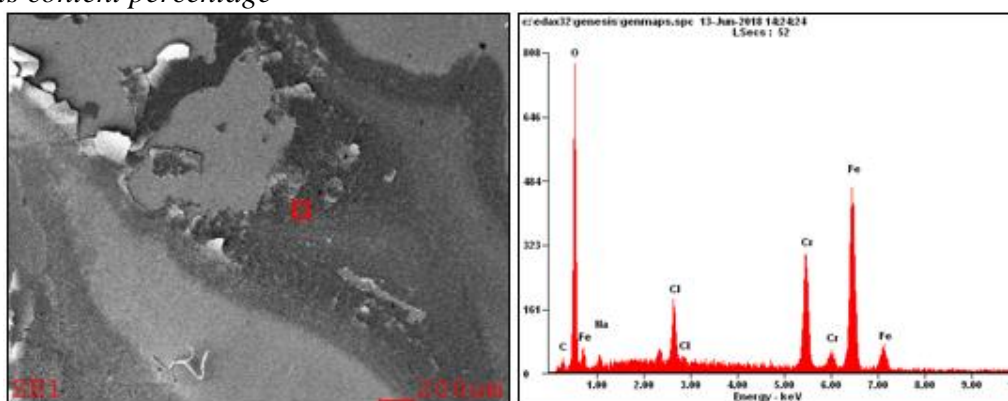
Figure 6. Surfaces of the tested samples a) sample P1, mag. 1000x, b) sample P2, mag. 5000x, c) sample P3, visible delamination of corrosive stains, mag. 100x, d) sample P4, visible corrosion products, mag. 100x



Pierwiastek	Udział procentowy	
	W%	A%
Si	00,71	01,39
Cr	18,61	19,66
Mn	01,19	01,19
Fe	71,22	70,03
Ni	08,26	07,73

Rysunek 7. Wyniki mikroanalizy EDS dla próbki P1 – badany mikroobszar, spektrum oraz udział procentowy pierwiastków

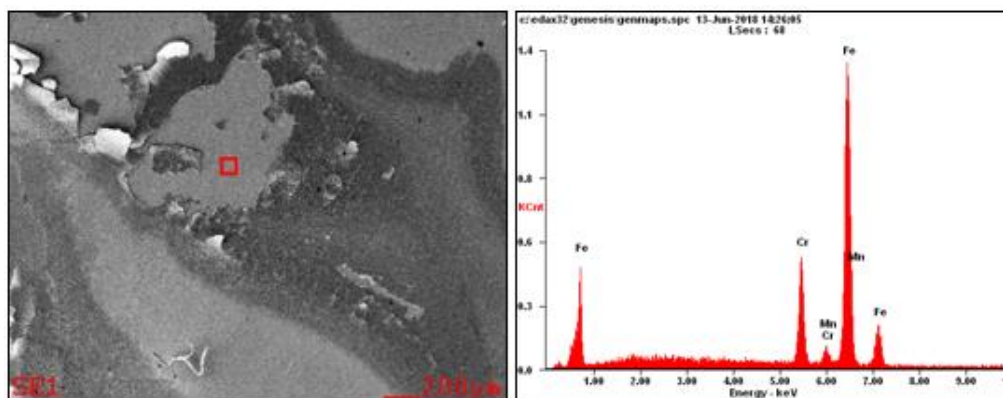
Figure 7. Results of EDS microanalysis for sample P1 – analyzed microarea, spectrum and elements content percentage



Pierwiastek	Udział procentowy	
	W%	A%
C	05,42	12,91
O	27,76	49,60
Na	01,91	02,38
Cl	04,05	03,27
Cr	18,23	10,02
Fe	42,63	21,82

Rysunek 8. Wyniki mikroanalizy EDS dla próbki P3 – badany mikroobszar, spektrum oraz udział procentowy pierwiastków

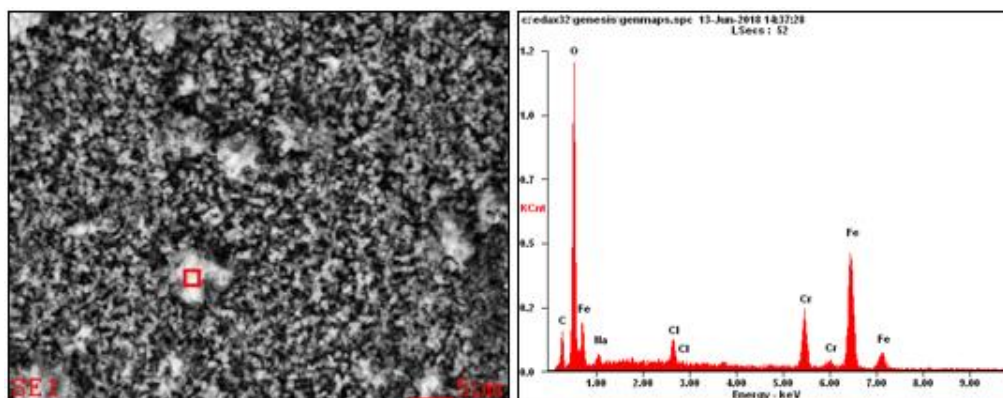
Figure 8. Results of EDS microanalysis for the sample P3 – analyzed microarea, spectrum and elements content percentage



Pierwiastek	Udział procentowy	
	W%	A%
Cr	17,26	18,30
Mn	01,01	01,02
Fe	81,73	80,68

Rysunek 9. Wyniki mikroanalizy EDS dla próbki P3 – badany mikroobszar, spektrum oraz udział procentowy pierwiastków

Figure 9. Results of EDS microanalysis for the sample P3 – analyzed microarea, spectrum and elements content percentage



Pierwiastek	Udział procentowy	
	W%	A%
C	14,69	27,08
O	37,64	52,11
Na	02,07	02,00
Cl	01,91	01,20
Cr	09,93	04,23
Fe	33,74	13,38

Rysunek 10. Wyniki mikroanalizy EDS dla próbki P4 – badany mikroobszar, spektrum oraz udział procentowy pierwiastków

Figure 10. Results of EDS microanalysis for the sample P4 – analyzed microarea, spectrum and elements content percentage

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zrealizowane badania dotyczące korozyjności blach stali X12CrMnNiN17-7-5 definiują materiał poddawany analizom jako austenityczną stal odporną na korozję. Odporność korozyjna tej stali uwarunkowana jest przede wszystkim jej składem chemicznym. Chrom, będący podstawowym dodatkiem stopowym wprowadzanym do składu stali odpornych na korozję występujący w stężeniu powyżej 13% powoduje zmniejszenie wartości standardowego potencjału Fladego poniżej zera. W przypadku stali X12CrMnNiN17-7-5, jego zawartość określana normą PN-EN 10088-1:2007 wynosi od 16% do 18%. Wartości te potwierdziła przeprowadzona jakościowa i ilościowa mikroanaliza EDS (rys. 7-10), wskazująca wagową detekcję chromu w zakresie od 17,26 do 18,61%, tym samym zapewniając stali pełną odporność na korozję [3, 5].

Przeprowadzone w komorze solnej badania korozyjne stanowią potwierdzenie dla odporności korozyjnej badanej stali. Oddziaływanie środowiska chlorku sodu nie spowodowało powstania wżerów towarzyszącym procesom korozyjnym. W przypadku każdej z próbek, obliczona średnia szybkość korozji V_p wynosiła poniżej 0,001 mm/rok, co pozwala na sklasyfikowanie stali X12CrMnNiN17-7-5 w pierwszej grupie odporności na korozję równomierną [8].

Na podstawie badań korozyjnych zrealizowanych w komorze solnej stwierdzić można, iż:

- na powierzchni próbek p1a1, p2a1 i p3a2 zaobserwowano rdzawe zacieki. Taki stan rzeczy nie jest wywołany brakiem odporności na korozję stali (co zostało udowodnione przez obliczenie szybkości procesów korozyjnych, oraz zagwarantowane zawartością dodatku chromu). Przyczyną tego mogło być dostanie się na powierzchnie próbek w procesie ich pobierania drobin łatwo korodującej stali węglowej, której resztki mogły znajdować się na wykorzystanej gilotynie (gilotyna ta na co dzień jest używana do cięcia najróżniejszych gatunków stali),
- zarówno jednostka ubytku masy V_c jak i średnia szybkość korozji V_p dla próbek p3a1 i p3a2 o zarysowanych powierzchniach jest większa niż dla próbek pozbawionych zarysowania, zaobserwowano również nieco większy ogólny ubytek masy,
- brak objawów procesów korozyjnych materiału poddawanego badaniu po upływie 96 godzin stanowi potwierdzenie dla wysokiej jakości jego wykonania oraz odpowiedniego składu chemicznego.

Na podstawie przeprowadzonej obserwacji mikroskopowej przy użyciu wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu skaningowego, oraz towarzyszącej jej mikroanalizie jakościowej i ilościowej EDS stwierdzić można, iż:

- widoczne na rysunku 6a i 6b rowki są wynikiem kierunkowej obróbki plastycznej towarzyszącej procesom wytwarzania blach,
- zdjęcie wykonane dla próbki P3 poddanej wcześniej badaniu korozyjnemu w komorze solnej (rys. 6c) przedstawia zacieki korozyjne podlegające procesowi delaminacji co jest sygnałem wskazującym, iż nie stanowią one fragmentu rodzimego materiału podłoża, a utworzyły się na jego powierzchni w wyniku zanieczyszczenia blachy X12CrMnNiN17-7-5 w procesie cięcia np. drobinami stali węglowych ulegających procesom korozyjnym,
- geneza powstania wykwitów na powierzchni próbki P4 (rys. 6d) jest analogiczna co w przypadku próbki P3,

- mikroanaliza EDS mikroobszarów próbki P1 (rys. 7) pozwoliła na zdefiniowanie podstawowego składu chemicznego tożsamego z tym ujętym w normie PN-EN 10088-1:2007,
- mikroanaliza EDS wykonana dla próbek P3 oraz P4 (rys. 8, 10) w obszarach występowania zacieków oraz wykwitów wykazała detekcję tlenu, potwierdzając obecność produktów korozyjnych – tlenków żelaza – pochodzących z zanieczyszczeń gilotyny, oraz detekcję węgla, co wynikać może z zanieczyszczenia powierzchni próbki drobinami stali węglowej lub kontaminacji zanieczyszczeń organicznych pochodzących z komory próbek mikroskopu [11],
- w przypadku badania obszaru w którym doszło do pełnej delaminacji zacieku (rys. 9) nie wykryto obecności tlenu, co wskazuje na pełną odporność korozyjną materiału podłoża,
- detekcja sodu oraz chloru w przypadku mikroanalizy EDS dla próbek P3 i P4 (rys. 8, 10) wywołana jest działaniem środowiska w którym realizowano badanie w komorze solnej tj. 5% roztwór chlorku sodu.

LITERATURA

1. G. Wranglén, Podstawy korozji i ochrony metali, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1985.
2. J. Baszkiewicz, M. Kamiński, Podstawy korozji materiałów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
3. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo: materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Gliwice 2004.
4. PN-EN 10088-1:2007. Stale odporne na korozję – Część 1: Gatunki stali odpornych na korozję.
5. M-C. Zhao, P. Schmutz, S. Brunner, M. Liu, G-l. Song, A. Atrens, An exploratory study of the corrosion of Mg alloys during interrupted salt spray testing, *Corrosion Science* 51 (2009) 1277–1292.
6. PN-EN ISO 9227. Badania korozyjne w sztucznych atmosferach. Badania w rozpylonej solance.
7. PN-EN 10088-2:2007. Stale odporne na korozję – Część 2: Warunki techniczne dostawy blach i taśm ze stali nierdzewnych ogólnego przeznaczenia.
8. http://home.agh.edu.pl/~wisla/Koroz_t.pdf [dostęp: 19.09.2018].
9. http://rcin.org.pl/Content/10840/WA901_12940_M1_r1990-z3-71_Mater-Elektroniczne_Kaczynski_i.pdf [dostęp: 19.09.2018].