



Badanie środowiskowe spiekanych stali nierdzewnych w obszarze Arktycznym

W. Głowacki^a, G. Matula^b, Z. Brytan^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
email: wggłowacki@op.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: grzegorz.matula@polsl.pl, email: zbigniew.brytan@polsl.pl

Streszczenie: W artykule zostały przedstawione zagadnienia związane z badaniami odporności korozyjnej w zmiennych warunkach klimatycznych a także porównawcze badania w mgłę solnej spiekanych stali nierdzewnych. Dokonano także analizy potencjalnego ich zastosowania w zmiennych warunkach klimatycznych.

Abstract: The article presents issues related to the study of corrosion resistance in various climatic conditions as well as the comparative study of salt spray of sintered stainless steels. There has also been analysis of the potential of their applications in various climatic conditions.

Słowa kluczowe: badania korozyjne, stale nierdzewne, badania w Arktyce, materiały spiekane

1. WSTĘP

Spiekane stale nierdzewne znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle zarówno maszynowym jak i samochodowym na elementy o wymaganej wysokiej odporności korozyjnej i dobrych własnościach mechanicznych. Obszar stosowania spiekanych stali odpornych na korozję zwiększa się w ostatnich latach co jest spowodowane rosnącym zainteresowaniem przemysłu tego typu materiałami [1-3]. Następuje również rozwój technik wytwarzania proszków i sposobu wytwarzania z nich spieków. W ramach niniejszej pracy badania zostały wykonane na próbkach stali ferrytycznej, austenitycznej, oraz ferrytyczno-austenitycznej (typu duplex) wytwarzanych technologią metalurgii proszków. Celem wykonanych badań było określenie odporności korozyjnej tych stali w zróżnicowanych warunkach: środowisku morskim, warunkach klimatu arktycznego oraz w mgłę solnej. Dokonano także analizy potencjalnego ich zastosowania w zmiennych warunkach klimatycznych.

2. MATERIAŁY I ZAKRES BADAŃ

W ramach przeprowadzonej analizy materiałów spiekanych odpornych na korozję wykonano:

- badanie odporności korozyjnej w Morzu Grenlandzkim,

- badanie odporności korozyjnej w ekstremalnych warunkach klimatu arktycznego,
- badanie odporności korozyjnej w mgie solnej,
- badanie metalograficzne na mikroskopie świetlnym,
- badanie topografii powierzchni,
- badanie twardości.

Badania zostały przeprowadzone na próbkach ze stali spiekanej odpornej na korozję, których skład chemiczny został przedstawiony w tablicy 1:

- ferrytycznej X6Cr13,
- austenitycznej X2CrNiMo17-12-2 ,
- ferrytyczno-austenitycznej (duplex) X2CrNiMo22-8-2.

Tablica 1. Skład chemiczny badanych stali [4]

Table 1. Chemical composition of investigated steels [4]

Gatunek stali ¹⁾	Stężenie masowe pierwiastków, %					
	Ni	Cr	Si	Mn	Mo	C
X2CrNiMo17-12-2	13	16,4	0,8	0,2	2,5	0,03
X6Cr13	0,14	12,1	0,8	0,08	-	0,03
X2CrNiMo22-8-2	8,10	22,72	0,70	0,06	2,00	0,03

¹⁾Oznaczenie wg normy PN-EN 10088 – odpowiednik pod względem składu chemicznego

Do badań wykorzystano wypraski uzyskane pod ciśnieniem 700 MPa charakteryzujące się najwyższą gęstością, $6,4 \div 6,6 \text{ g/cm}^3$. Spiekanie wykonano w piecu próżniowym typu TAV SintVac w temperaturze 1250°C przez 60 min, przy zastosowaniu argonu jako gazu osłonowego.

Uzyskane próbki posiadają następujące wymiary: 55 mm (długość) x 10 mm (szerokość) x 10 mm (wysokość).

3. PRZEBIEG BADAŃ

Do określenia odporności korozyjnej w środowisku wody morskiej jak i ekstremalnych warunków klimatycznych zostały wykorzystane autorskie badania odporności korozyjnej, zrealizowane w terminie od 5 lipca do 8 września 2013 r. w obszarze Polskiej Stacji Polarnej na Spitsbergenie wykonane w ramach praktyk studenckich.

3.1. Badanie odporności korozyjnej w Morzu Grenlandzkim

Badanie odporności korozyjnej zostało wykonane w Morzu Grenlandzkim, Fjordzie Hornsund, Zatoce Isbjørnhama, Półwysep Baranowski. Przygotowane do montażu próbki przed ich umieszczeniem na statywie w skałach zostały oznaczone, zważone z dokładnością do 0,001g, a także wykonano zdjęcia ich powierzchni (rys. 1).

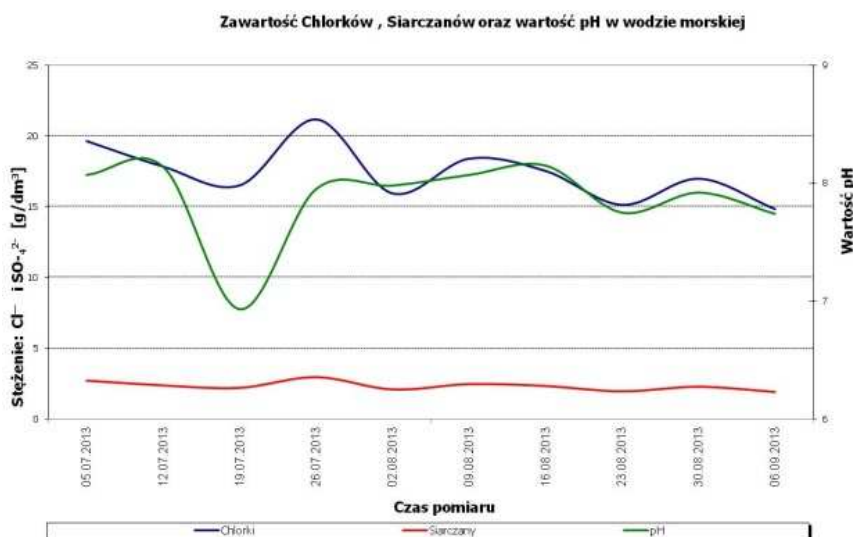
Przez 92 dni próbki te były poddawane działaniu pływów morskich. Przebieg amplitudy pływów morskich powodował ich dwukrotne zanurzanie w wodzie w ciągu doby (24 godzin). Tamtejsze wody charakteryzują się zmiennym odczynem pH oraz zmienną zawartością chlorków Cl^- jak i siarczanów SO_4^{2-} . Zmianę wartości tych parametrów przedstawia (rys. 2). Badania parametrów pobranych w odstępach cotygodniowych próbek wody wykonane zostały według normy PN-EN ISO 10304 (Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za

pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów) [5]. Zmienność składu chemicznego tamtejszych wód w okresie letnim jest spowodowana w dużym stopniu dopływem słodkiej wody z lodowców oraz mieszaniem się dwóch prądów morskich, ciepłego zachodnio Spitsbergeńskiego z zimnym z morza Barentsa [6]. Temperatura wody w okresie badań wahała się od $-1,50^{\circ}\text{C}$ do 50°C . Po upływie 92 dni próbki zostały zdemontowane ze statywu, następnie opłukane wodą destylowaną, wysuszone oraz powtórnie zważone. Po zakończeniu badania wykonano ocenę postępu korozji w oparciu o ubytek masy próbki. Wykonano także ponownie zdjęcie powierzchni próbki.



Rysunek 1. Statyw z próbkami do badań

Figure 1. The stand with test samples



Rysunek 2. Zawartość chlorków, siarczanów oraz wartość pH w wodzie morskiej

Figure 2. The chloride and sulphides concentration and the pH value in the sea water

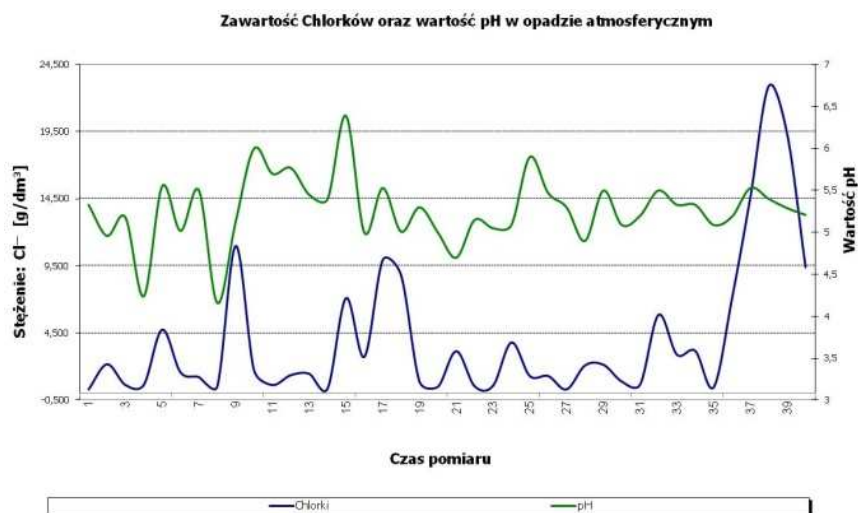
3.2. Badanie odporności korozyjnej w ekstremalnych warunkach klimatu arktycznego

Badanie odporności korozyjnej w ekstremalnych warunkach klimatu arktycznego zostało przeprowadzone w obrębie budynku stacji. Przed zamontowaniem próbek na statywie zostały one przygotowane do montażu, oznaczone, wykonano zdjęcie ich powierzchni oraz zważono

je z dokładnością do 0,001 g (rys. 3). Próbkki były poddawane czynnikom atmosferycznym przez okres 92 dni. Atmosfera tamtego regionu charakteryzuje się wyraźną nie tylko sezonową ale nawet kilkudniową zmiennością zawartości aerozoli oraz zanieczyszczeń gazowych w powietrzu. Objawia się to dużym skokiem odczynu pH oraz chlorków Cl^- w opadzie atmosferycznym (rys. 4). Badania parametrów dla 40 pobranych próbek wody (opad atmosferyczny) wykonane zostały zgodnie z normą PN-EN ISO 10304 (Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów).



Rysunek 3. Statywy z próbkami do badań
Figure 3. The stand with test samples



Rysunek 4. Zawartość chlorków oraz wartość pH w opadzie atmosferycznym
Figure 4. The chloride concentration and the pH value in the rain water

Duża dynamika tych zmian jest wynikiem zmian aktywności jonowej, które są jednym z czynników bardzo szybkiej korozji materiałów tamtejszym obszarze [6]. Temperatura powietrza w okresie badań wahała się -30°C do 130°C , wilgotność była w zakresie od 70% ÷ 95%. Po upływie okresu 92 dni próbki zostały zdemontowane z statywu, kolejno: opłukane wodą destylowaną, wysuszone oraz powtórnie zważone z dokładnością do 0,001 g.

Po zakończeniu badania wykonano ocenę postępu korozji w oparciu o ubytek masy a także wykonano zdjęcie powierzchni próbki.

3.3. Badanie odporności korozyjnej w mgle solnej

Badanie odporności korozyjnej stali odpornej na korozję zostało przeprowadzone zgodnie z normą ASTM B117 (*Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*). Badanie przeprowadzono w komorze Ascott Premium S450ip w następujących warunkach:

- temperatura w komorze $35 \pm 20^\circ\text{C}$,
- opad mgły w ciągu 1 godziny to $1 \div 2$ ml z powierzchni 80 cm^2 ,
- pH roztworu solanki mieścił się w granicach $6,5 \div 7,2$,
- stężenie roztworu NaCl wynosił 50 g/l .

Przed rozpoczęciem badań zostało wykonane zdjęcie powierzchni badanych próbek, następne fotografie były wykonywane po upływie 24 h, 48 h, 72 h czasu eksperymentu.

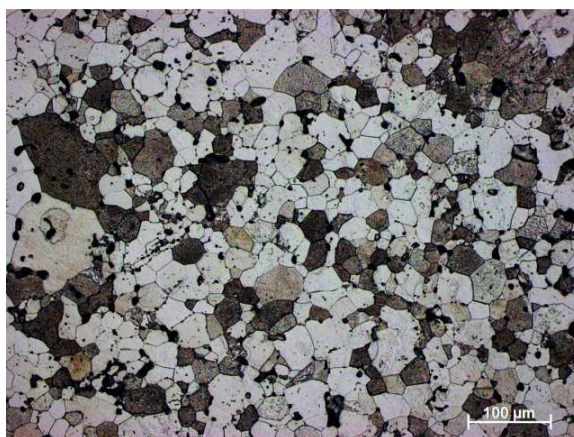
3.4. Badanie metalograficzne oraz badanie twardości

Próbki do badań metalograficznych zostały zainkludowane. Następnie wyszlifowane na półautomatycznych szlifierkach polerskich na tarczach ściernych o gradacji 500, 1000 i 1200. Podczas szlifowania został zastosowany środek chłodzący. Polerowanie automatyczne wykonano na suknie polerskiej przy użyciu emulsji Al_2O_3 . Następnie zainkludowane i wypolerowane próbki trawiono w odczynniku dedykowanym stali nierdzewnej – „Wodzie królewskiej” (łac. *aqua regia*) ($3:1 \text{ HCl} + \text{HNO}_3$).

Badania metalograficzne wykonano na mikroskopie świetlnym firmy ZEISS Observer z1m AXIO oraz w mikroskopie skaningowym firmy ZEISS Supra 35 wyposażonym w detektor elektronów rozproszonych EDS. Pomiar twardości próbek wykonano przy użyciu twardościomierza Zwick metodą Rockwella w skali A zgodnie z normą PN-EN ISO 4498.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania przeprowadzone pod mikroskopem świetlnym ukazały strukturę oraz występowanie licznych porów w spiekanych materiałach odpornych na korozję (rys. 5, 6, 7).

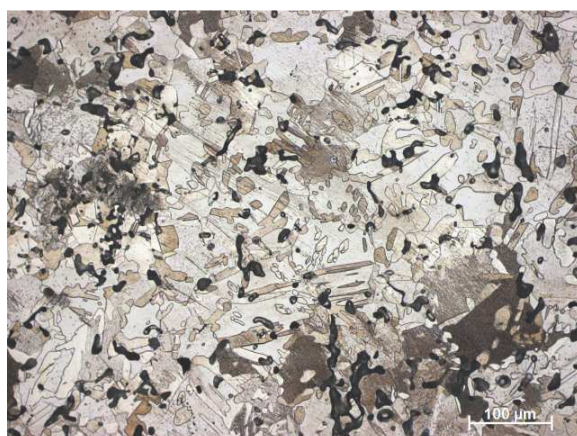


Rysunek 5. Struktura stali X6Cr13, pow. 100x

Figure 5. Microstructure of X6Cr13 steel, mag. 100x



Rysunek 6. Struktura stali X2CrNiMo17-12-2, pow. 100x
 Figure 6. Microstructure of X2CrNiMo17-12-2 steel, mag. 100x



Rysunek 7. Struktura stali X2CrNiMo22-8-2, powiększenie 100x
 Figure 7. Microstructure of X2CrNiMo22-8-2 steel, mag. 100x

Wyniki badań odporności korozyjnych stali odpornych na korozję w wodzie morskiej wykazały ubytek masy próbki, który jest powiązany ze strukturą stali. Dla stali ferrytycznej ubytek masy jest największy. Stal austenityczna wykazała nieco większy ubytek masy niż stali typu duplex. Najmniejszy spadek masy wykazały próbki wykonane ze stali ferrytyczno-austenitycznej. Na poniższych rysunkach można zauważyć w jakim stopniu powierzchnia próbki została skorodowana (rys. 8÷13). Na stali ferrytycznej obszar skorodowany to 80% całkowitej powierzchni badanej próbki, dla stali austenitycznej obszar skorodowany stanowi 3%. Powierzchnia stali typu duplex nie została skorodowana. W tablicy 2 zestawiono masy próbek przed i po przeprowadzeniu badania a także ubytek ich masy.

Tablica 2. Ubytek masy próbek stali poddawanych działaniu wody morskiej
 Table 2. Loss of weight of steel samples treated with seawater

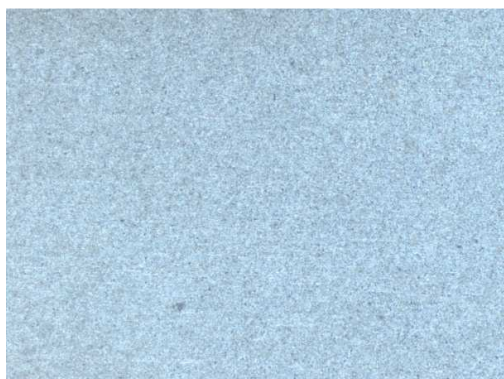
Gatunek stali	Masa, g		
	początkowa	końcowa	różnica
X6Cr13	33,510	33,400	0,110
X2CrNiMo17-12-2	33,643	33,639	0,004
X2CrNiMo22-8-2	32,789	32,787	0,002



Rysunek 8. Topografia powierzchni przed badaniem, stal X6Cr13, pow. 10x
Figure 8. Surface topography before testing, of steel X6Cr13, mag. 10x



Rysunek 9. Topografia powierzchni po badaniu, stal X6Cr13, pow. 10x
Figure 9. Surface topography before testing, of steel X6Cr13, mag. 10x



Rysunek 10. Topografia powierzchni przed badaniem, stal X2CrNiMo17-12-2, pow. 10x
Figure 10. Surface topography before testing, of steel X2CrNiMo17-12-2, mag. 10x



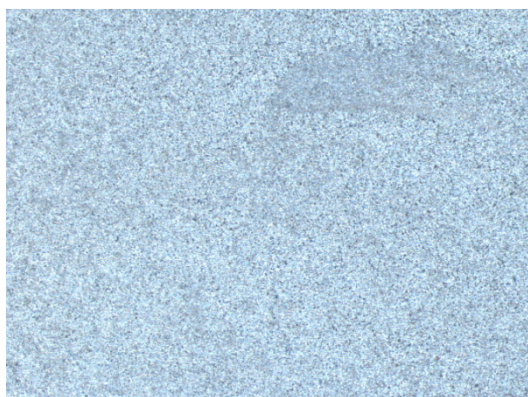
Rysunek 11. Topografia powierzchni po badaniu, stal X2CrNiMo17-12-23, pow. 10x
Figure 11. Surface topography before testing, of steel X2CrNiMo17-12-2, mag. 10x



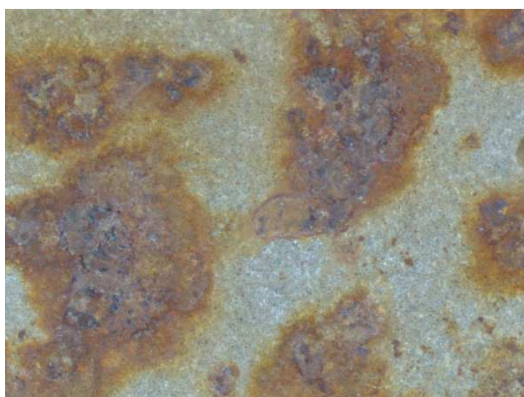
Rysunek 12. Topografia powierzchni przed badaniem, stal X2CrNiMo22-8-2, pow. 10x
Figure 12. Surface topography before testing, of steel X2CrNiMo22-8-2, mag. 10x



Rysunek 13. Topografia powierzchni po badaniu, stal X2CrNiMo22-8-2, pow. 10x
Figure 13. Surface topography before testing, of steel X2CrNiMo22-8-2, mag. 10x



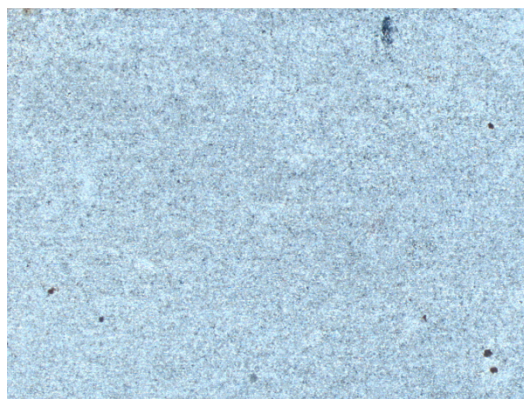
Rysunek 14. Topografia powierzchni przed badaniem, stal X6Cr13, pow. 10x
Figure 14. Surface topography before testing, of steel X6Cr13, mag. 10x



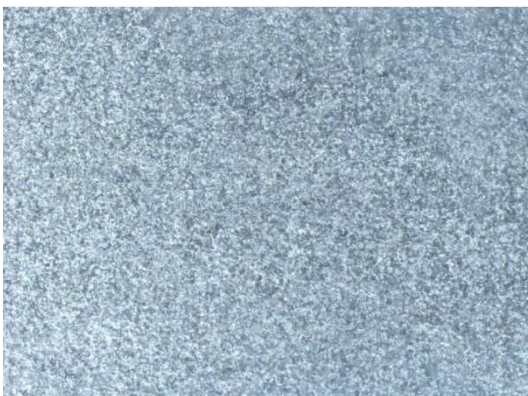
Rysunek 15. Topografia powierzchni po badaniu, stal X6Cr13, pow. 10x
Figure 15. Surface topography before testing, of steel X6Cr13, mag. 10x



Rysunek 16. Topografia powierzchni przed badaniem, stal X2CrNiMo17-12-2, pow. 10x
Figure 16. Surface topography before testing, of steel X2CrNiMo17-12-2, mag. 10x



Rysunek 17. Topografia powierzchni po badaniu, stal X2CrNiMo17-12-2, pow. 10x
Figure 17. Surface topography before testing, of steel X2CrNiMo17-12-2, mag. 10x



Rysunek 18. Topografia powierzchni przed badaniem, stal X2CrNiMo22-8-2, pow. 10x
Figure 18. Surface topography before testing, of steel X2CrNiMo22-8-2, mag. 10x



Rysunek 19. Topografia powierzchni po badaniu, stal X2CrNiMo22-8-2, pow. 10x
Figure 19. Surface topography before testing, of steel X2CrNiMo22-8-2, mag. 10x

Wyniki badań odporności korozyjnych stali odpornych na korozję w ekstremalnych warunkach klimatu arktycznego wykazały także ubytek masy badanych próbek. Jest on związany z strukturą stali. Próbki stali ferrytycznej wykazały największy ubytek masy. Dla stali austenitycznej jest on nieco większy niż dla stali typu duplex. Najmniejszy ubytek masy nastąpił dla stali ferrytyczno-austenitycznej. Na rysunkach 14÷19 można zauważyć w jakim stopniu powierzchnia próbki została skorodowana. Jak widać na rysunku 15 na powierzchni stali ferrytycznej widoczne są duże wżery, a obszar skorodowany stanowi 70% całkowitej powierzchni badanej próbki. Dla stali austenitycznej obszar skorodowany wynosi 1%, za to dla stali typu duplex powierzchnia nie pokryła się korozją. W tabelicy 3 zestawiono masy próbek przed i po badaniu a także ubytek ich masy.

Tablica 3. Ubytek masy próbek stali poddawanych działaniu klimatu arktycznemu
Table 3. Loss of weight of steel samples after exposition at arctic climate

Gatunek stali	Masa, g		
	początkowa	końcowa	różnica
X6Cr13	34,885	34,870	0,015
X2CrNiMo17-12-2	35,773	35,770	0,003
X2CrNiMo22-8-2	34,364	34,363	0,002

Wyniki badań odporności korozyjnych stali odpornych na korozję w mgłę solnej pokazały, że wraz z upływem czasu obszar korozji rozwija się. Dla próbek o strukturze ferrytycznej nastąpiło bardzo szybkie skorodowanie dużego obszaru badanego materiału (rys. 20÷23). Dla stali typu duplex czas ten był dłuższy niż dla stali ferrytycznej (rys. 24÷27). Największą odporność korozyjną w tych warunkach wykazała stal austenityczna (rys. 28÷31). Na rysunku 32 zestawiono procentowy przyrost obszarów korozyjnych na powierzchni próbki wraz z upływem czasu testu. Wyniki badania twardości metodą Rockwella w skali HRA przedstawiono na rysunku 33.



Rysunek 20. X6Cr13 0 h testu
Figure 20. X6Cr13 0 h of test



Rysunek 21. X6Cr13 24 h testu
Figure 21. X6Cr13 24 h of test



Rysunek 22. X6Cr13 48 h testu
Figure 22. X6Cr13 48 h of test



Rysunek 23. X6Cr13 72 h testu
Figure 23. X6Cr13 72 h of test



Rysunek 24. X2CrNiMo17-12-2 0 h testu
Figure 24. X2CrNiMo17-12-2 0 h of test



Rysunek 25. X2CrNiMo17-12-2 24 h testu
Figure 25. X2CrNiMo17-12-2 24 h of test



Rysunek 26. X2CrNiMo17-12-2 48 h testu
Figure 26. X2CrNiMo17-12-2 48 h of test



Rysunek 27. X2CrNiMo17-12-2 72 h testu
Figure 27. X2CrNiMo17-12-2 72 h of test



Rysunek 28. X2CrNiMo22-8-2 0 h testu
Figure 28. X2CrNiMo22-8-2 0 h of test



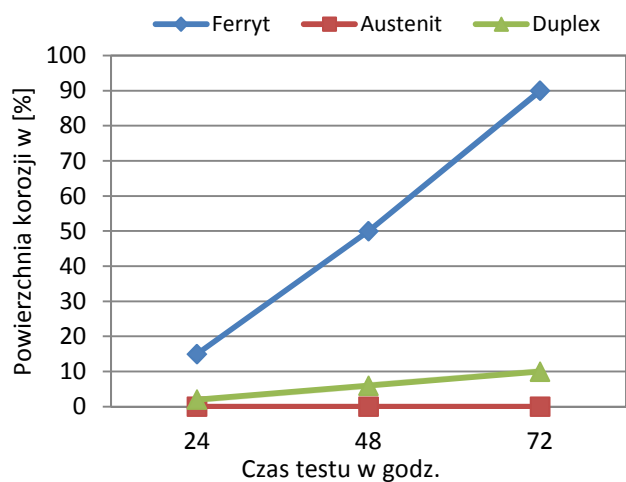
Rysunek 29. X2CrNiMo22-8-2 24 h testu
Figure 29. X2CrNiMo22-8-2 24 h of test



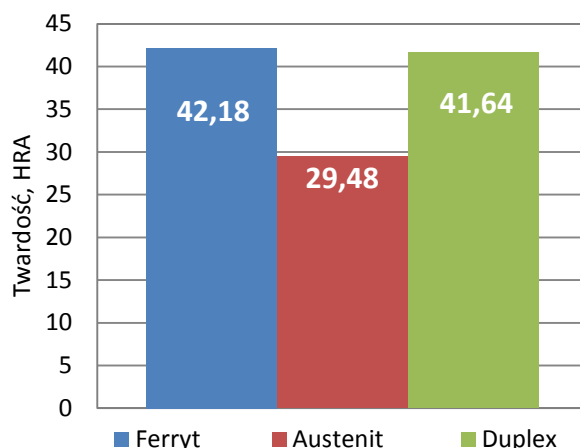
Rysunek 30. X2CrNiMo22-8-2 48 h testu
Figure 30. X2CrNiMo22-8-2 48 h of test



Rysunek 31. X2CrNiMo22-8-2 72 h testu
Figure 31. X2CrNiMo22-8-2 72 h of test



Rysunek 32. Wykres przyrostu obszarów korozyjnych na powierzchni próbki
Figure 32. Chart of corrosion growth areas on the sample surface



Rysunek 33. Wyniki pomiaru twardości badanych stali

Figure 33. Hardness of studied steels

5. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że spiekane stale odporne na korozję w zależności od struktury wykazują różną odporność korozyjną. Z spośród badanych stali – stal o strukturze ferrytycznej posiada najniższą odporność korozyjną. Zarówno w środowisku wody morskiej jak i w ekstremalnych warunkach arktycznych, spieki te bardzo szybko zaczęły korodować a ubytek ich masy w okresie 92 dni był największy, sięgający 0,11 g. Twardość tej stali jest największa. Badania te dowiodły, że stale o strukturze ferrytycznej nie nadają się do stosowania w zmiennych warunkach klimatycznych, ze względu na zbyt małą odporność korozyjną. Stale o strukturze austenitycznej posiadają dobrą odporność korozją. Zarówno w środowisku wody morskiej jak i w ekstremalnych warunkach arktycznych, na powierzchni spieków korozja pojawiła się na małych obszarach, bez większych wżerów. Ubytek ich masy w okresie 92 dni był dosyć mały rzędu 0,004 g. Na podstawie badania można stwierdzić, że stale spiekane o strukturze austenitycznej mogą być stosowane w pewnym zakresie w zmiennych warunkach klimatycznych. Stale o strukturze ferrytyczno-austenitycznej posiadają bardzo dobrą odporność korozją. Zarówno w środowisku wody morskiej jak i w ekstremalnych warunkach arktycznych, na powierzchni spieków nie pojawiła się korozja. Ubytek ich masy w okresie 92 dni był bardzo mały rzędu 0,002 g. Na tej podstawie wykazano, że stale spiekane o strukturze ferrytyczno-austenitycznej mogą być stosowane w zmiennych warunkach klimatycznych. Test w mgłę solnej pokazał z jaką szybkością stal odporna na korozję koroduje. Dla spiekanych stali odpornych na korozję o strukturze ferrytycznej uzyskany wynik badań potwierdził wynik badań autorskich. Dla spiekanych stali o strukturze austenitycznej oraz dla spiekanej stali o strukturze typu duplex wynik różnił się. Podczas testu w mgłę solnej stal austenityczna nie korodowała a w przypadku badań autorskich na powierzchni tej stali pojawiały się małe obszary korozji. Prawdopodobnie taki wynik jest spowodowany dodatkowym czynnikiem wpływającym na korozję znajdującym się w wodzie morskiej jak i w opadach atmosferycznych specyficznym dla badanego miejsca. W związku z powyższym wykazano, iż najlepszą odporność na korozję w zmiennych warunkach klimatycznych wykazała stal duplex i dalsze prowadzenie badań powinno dążyć do wykorzystania tej własności w praktycznym zastosowaniu.

LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, Z. Brytan, M. Actis Grande, M. Rosso, Stale ferrytyczno-austenityczne wytwarzane technologią metalurgii proszków, *Ochrona Przed Korozją* 6 (2005) 220.
2. L.A. Dobrzański, Z. Brytan, M. Actis Grande, M. Rosso, Struktura i własności spiekanych stali typu duplex, *Inżynieria Materiałowa* 3/151 (2006) 580.
3. L.A. Dobrzański, Z. Brytan, M. Rosso, Sinter-hardening process applicable to stainless steel, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 24/2 (2007) 11-18.
4. Norma PN EN 10088-1, Stale odporne na korozję – Część 1: Gatunki stali odpornych na korozję.
5. Norma PN-EN ISO 10304, Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów.
6. A. Marsz, A. Styczyńska, *Klimat rejonu Polskiej Stacji Polarnej w Horsundzie*, Wydawnictwo Akademii Morskiej w Gdyni, Gdynia, 2007.