

TEHNIČNE NOVICE

Predstavljamo vam laboratorij za korozijske raziskave v slovenskih železarnah — Metalurškem inštitutu

Vehovar Leopold**

V tem prispevku želimo na enostaven način podati informacijo o korozijskem laboratoriju na Metalurškem inštitutu v Ljubljani, o njegovi najnovejši opremljenosti, možnosti raziskav, povsem bežno pa smo obdelali tudi nekatere metode, ki bralcu nudijo le orientacijo pri njegovem snovanju lastnih raziskav, ali reševanju problemov, povezanih s korozijo. Namenoma nekoliko razširjen uvod jasno prezentira, kako pomembna je borba proti delovanju različnih vrst korozije.

1. UVOD

Odločilna dejavnika v bodočem razvoju vsake industrializirane dežele sta zmogljivost industrije in uspešnost izvoza produktov. V tem kontekstu pa so surovine in iz njih pridobljene kovine oz. zlitine ključnega pomena. Poznano je, da so vsaj evropske dežele zelo odvisne od mineralnih surovin in še posebej energije, zato je korozija pomembna postavka, ki znatno vpliva na nacionalni dohodek. Dejstvo je, da so korozijski procesi irreverzibilni, kar pomeni izgubo materiala in energije. Na ta način nezadržno pojemajo, bodisi rudnine bodisi kovine. Svetovna surovinska baza je torej pičila in z rudami ne moremo razpolagati tako neodgovorno. Cilji v visoko razvitih industrijskih deželah so torej jasni; vse je usmerjeno v varčevanje materiala zaradi senzacionalnih števil v zvezi z zalogami rud, ceno energijo in predvsem uničujočega pohoda korozije. Iz vsega tega sledi, da bo bodoči razvoj usmerjen v pridobivanje številnih novih zlitin z optimalno kemično sestavo in mehanskimi lastnostmi, ki bodo uporabne za natančno določene elemente, z definirano življenjsko dobo, veliko zanesljivostjo oz. varnostjo obratovanja ter združljivostjo z okoljem. Pri vsem tem pa ima korozija pomembno vlogo.

Analize različnih inštitucij v svetu kažejo, da znašajo škode, ki jih povzročajo korozija v industrijsko razvitih deželah od 2 do 4,2 % narodnega dohodka — v ZDA npr. ca. 126 milijard \$/leto. Če operiramo s takšnimi podatki, potem je povsem jasno, čemu uvrščajo korozijo med največje uničevalce človeških dobrin in energije.

Študij različnih oblik korozije torej ni le akademskega značaja. Korozija se je hitro razvila v eksaktno znanost. Večji del tega progressa je možno pripisati razvoju številnih raziskovalnih tehnik, ki so omogočile študij korozijskih procesov. Na osnovi hitrih sodobnih korozijskih testov je možno napovedati korozijsko obnašanje različnih zlitin v različnih korozijskih medijih. Laboratorijski testi so še posebej uporabni za kontrolo kvalitete, selekcijo

materialov in za študij mehanizmov korozije. Večina metod je že standardiziranih in v rabi po vsem svetu.

V Slovenskih železarnah, kamor je naše delo predvsem usmerjeno, so se nakopičili različni problemi, povezani s kvaliteto naših jekel in litin, ki se vgrajujejo v vitalne dele različne strojne opreme, namenjene številni procesni tehniki v kemični industriji, petrokemiji, rudarstvu, prehranbeni, lesno predelovalni in papirni industriji, pa tudi ladjedelnstvu in drugim oblikam transporta, elektrarnam itd. V takšnih pogojih so storitve korozijskega laboratorija zelo iskane.

2. IZGLED IN SESTAVA KOROZIJSKEGA LABORATORIJA

2.1. Elektrokemične raziskave

Večji del elektrokemičnih raziskav temelji na potenciometričnih meritvah, ki omogočajo določanje različnih korozijskih dejavnikov pri medsebojni odvisnosti potencial-tok. Merilo za korozijsko hitrost je korozijski tok, saj je masa korodirane kovine proporcionalna količini električnega naboja oz. elektrine, ki se je tvorila na vmesni površini kovina-korozijski medij (elektrolit). Model 342 — PRINCETON APPLIED RESEARCH, ki je instaliran na Metalurškem inštitutu (slika 1), ustreza navedenim zahtevam. Omogoča hitro določanje korozijske odpornosti zlitin v različnih korozijskih medijih. Delovna elektroda (testni preizkušanelec) je v obliki majhne tablete s premerom 15,5 mm in debelino do 3,2 mm. Vse meritve so računalniško podprte, sistem različnih menujev,



Slika 1:

Računalniško podprto elektrokemično določanje korozijske odpornosti zlitin z Modelom 342-PAR; levo potenciostat s korozijsko celico, v sredini računalnik, na desni tiskalnik za zapis rezultatov, gra. jv itd.

** dr. Leopold VEHOVAR, dipl. ing. — slovenske Železarne — Metalurški inštitut Ljubljana, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

zbranih v programskem paketu, pa omogoča vodenje devet eksperimentov:

1. Potenciodinamična polarizacija
2. Taflov zapis
3. Polarizacijska upornost
4. Ciklična potenciodinamična polarizacija
5. Potenciokinetična reaktivacija
6. Potenciostatska metoda
7. Galvanostatska metoda
8. Galvanska korozija
9. Korozijski potencial

Potek različnih procesov je možno opazovati neposredno na ekranu. Čas trajanja eksperimentov je odvisen od hitrosti dviga potenciala v enoti časa. Ti časi se gibljejo od nekaj minut do ca. 2 uri (večji del le od 10 do 40 minut). Instrument je izjemno senzibilen, saj meri korozijske tokove v mikroamperih, reproducibilnost rezultatov pa je velika.

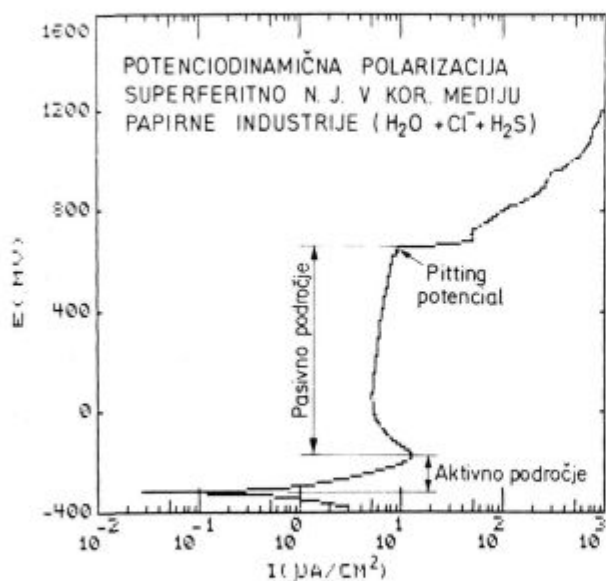
S posameznimi elektrokemičnimi eskerimenti je možno določiti naslednje:

Potenciodinamična polarizacija

Ta tehnika postopnega dviga potenciala v enoti časa k pozitivnejšim vrednostim (torej potenciodinamična sprememba potenciala) spreminja korozijsko stabilnost kovine. Z njegovim naraščanjem postaja material termodinamično vse manj stabilen, kar pomeni, da narašča tudi korozijski tok, ki predstavlja merilo za stopnjo korozije. Na ta način se pridobi neka splošna kvalitativna slika o obnašanju materiala v nekem mediju (**slika 2**). Iz oblike krivulje je možno soditi o korozijski odpornosti, morebitni pasivaciji, pitting potencialu itd. Iz spodnjega katodnega dela krivulje in zgornjega anodnega pa je dodatno možno računati korozijsko hitrost in polarizacijsko upornost, iz katere je tudi možno prognozirati stopnjo korozije.

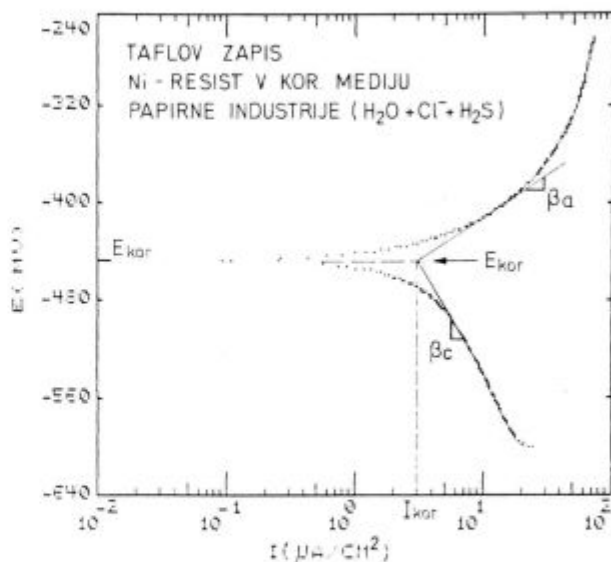
Taflov zapis

Tudi to je potenciodinamična metoda, ki jo dejansko uporabljamo le za ugotavljanje korozijske hitrosti zlitin v različnih korozijskih medijih (**slika 3**). Zapis je predstav-



Slika 2:

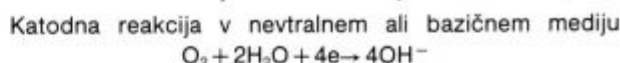
Tipična potenciodinamična polarizacijska krivulja za superferitno nerjavno jeklo v korozivnem mediju papirne industrije ($H_2O + Cl^- + H_2S$)



Slika 3:

Taflov zapis pri koroziji legirane litine namenjene za valje v korozivnem mediju ($H_2O + Cl^- + H_2S$)

ljen s spodnjo katodno krivuljo, ki ponazarja parcialno katodno reakcijo redukcije različnih oksidacijskih sredstev iz elektrolita (npr. H^+ , O_2 itd.) in zgornjo anodno, s katero je podano odtapljanje kovine (oksidacija kovine z njenim prehodom v kovinske ione, t. j. katione M^{n+}). Ker je korozijski proces sestavljen iz anodne in katodne reakcije, lahko zapišemo npr. korozijo železa v kislem ali nevtralnem oz. bazičnem mediju takole:



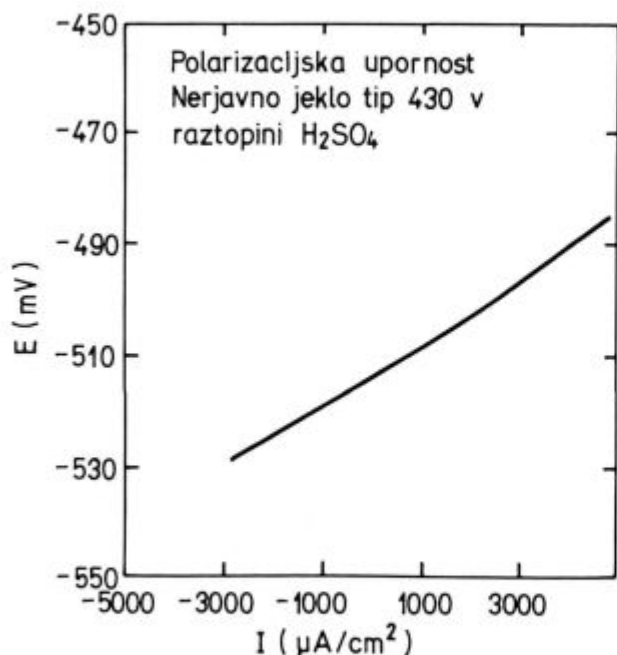
Zaradi različne hitrosti izločanja kovinskih ionov iz anode v elektrolit in različne stopnje redukcije oksidacijskih sredstev iz korozijskega medija pri reakciji z valenčnimi elektroni, sproščenimi pri anodni reakciji, je nagnjenost anodne ali katodne krivulje različna. Ravni del ene ali druge krivulje predstavlja t. i. Taflovo premico, nagnjenost pa je izražena s Taflovo konstanto, ali tudi faktorjem naklona (β_a je anodna Taflova konstanta, β_c pa katodna Taflova konstanta). V presečišču anodnega in katodnega dela premice dobimo na abscisi gostoto korozijskega toka (i_{kor}), iz katerega računalnik računa korozijsko hitrost, na ordinati pa korozijski potencial (E_{kor}).

Polarizacijska upornost

Tehnika ugotavljanja polarizacijske upornosti omogoča zelo hitro določanje korozijske hitrosti. V ozkem potencialnem območju ± 25 mV glede na E_{kor} se meri rezultirajoči tok, ki je pri takšni odvisnosti predstavljen s premico — **slika 4**. Nagnjenost takšne premice kot funkcije potencial-tok ustreza polarizacijski upornosti, ki v kombinaciji s Taflovima konstantama omogoča določanje korozijskega toka, ki je osnova za izračun korozijske hitrosti.

1. Polarizacijska upornost (R_p):

$$R_p \text{ (k}\Omega\text{)} = \frac{\Delta E \text{ (mV)}}{\Delta I \text{ (}\mu\text{A)}}$$



Slika 4: Tipičen zapis za polarizacijsko upornost

2. Korozijski tok (i_{kor}):

$$i_{kor} (\mu A/cm^2) = \frac{(\beta_a)(\beta_c)}{2.3(\beta_a + \beta_c)(A)(R_p)}$$

A = površina vzorca v cm²

3. Korozijska hitrost (mm/leto):

$$\text{Korozijska hitrost} = \frac{(i_{kor})(EW)}{\rho}$$

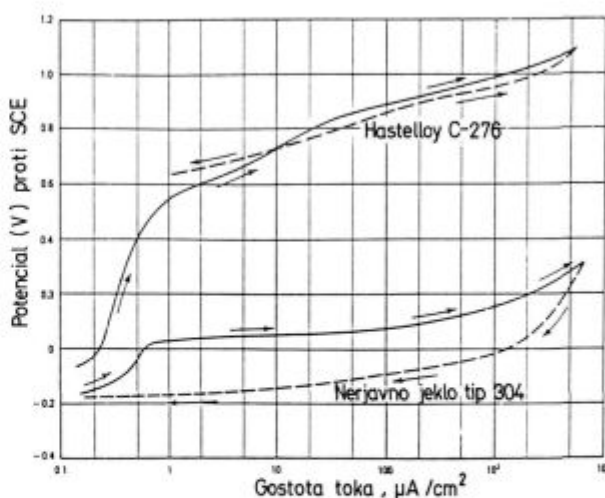
EW = ekvivalentna teža v gramih
 ρ = gostota materiala v g/cm³

Ker je tudi določanje polarizacijske upornosti računalniško podprto, je povsem jasno, da izračune od točke 1 do 3 opravi računalnik sam.

Ciklična potenciodinamična polarizacija

Ciklična potenciodinamična polarizacija nudi kvalitativne poglede na mehanizme nastajanja pittinga (korozijskih izjed) v pasivnih filmih (slika 5). Pri študiju pasivnosti in na tej osnovi določanja odpornosti različnih zlitin (nerjavna jekla, nikljeve zlitine itd.), je torej potrebno izkoristiti prednosti te metode, ki dovolj prepričljivo napoveduje možnost rušenja pasivnosti.

Bistvo metode je tvorba pasivnega filma, ki nastaja pri anodni potenciodinamični polarizaciji (posname se anodni del krivulje), temu sledi z nadaljnim dvigom potenciala preko točke E_{pit} (pitting potencial) rušenje pasivnosti, kar povzroči izrazito naraščanje korozijskega toka, v končni fazi pa se s polarizacijo v nasprotni smeri izvede bolj ali manj učinkovita ponovna pasivacija (repasivacija) prej nastalih pitov. Sposobnost repasivacije se manifestira s postopnim upadanjem korozijskega toka. Material ima majhno tendenco za nastajanje pittinga, če je tako tvorjena zanka ozka, oziroma pri čim višjem potencialu se zaključijo zanka, tem večja je odpornost pasivnega filma. Podobno lahko trdimo: višja ko je lega zanke v sistemu potencial-tok, kvalitetnejši je film (na sliki 5 ima Hastelloy C-276 večjo odpornost kot nerjavno jeklo 304).



Slika 5: Ciklična potenciodinamična polarizacija za Hastelloy C-276 in nerjavno jeklo 304 v 3,5 % raztopini NaCl

Potenciokinetična reaktivacija

Potenciokinetična reaktivacija ali tudi anodna reaktivacijska polarizacija predstavlja metodo, ki omogoča študij občutljivosti nerjavnih jekel do interkristalne korozije zaradi izločanja Cr karbidov ali Cr nitridov po mejah zrn. Z merjenjem količine elektrine (Q), nastale v času obratne potenciodinamične polarizacije, iz pasivnega področja skozi področje aktivne korozije do korozijskega potenciala (slika 6), je omogočena zaznava interkristalne korozije. Večja ko je senzibilnost materiala, večja je integrirana površina, ki ustreza količini elektrine.

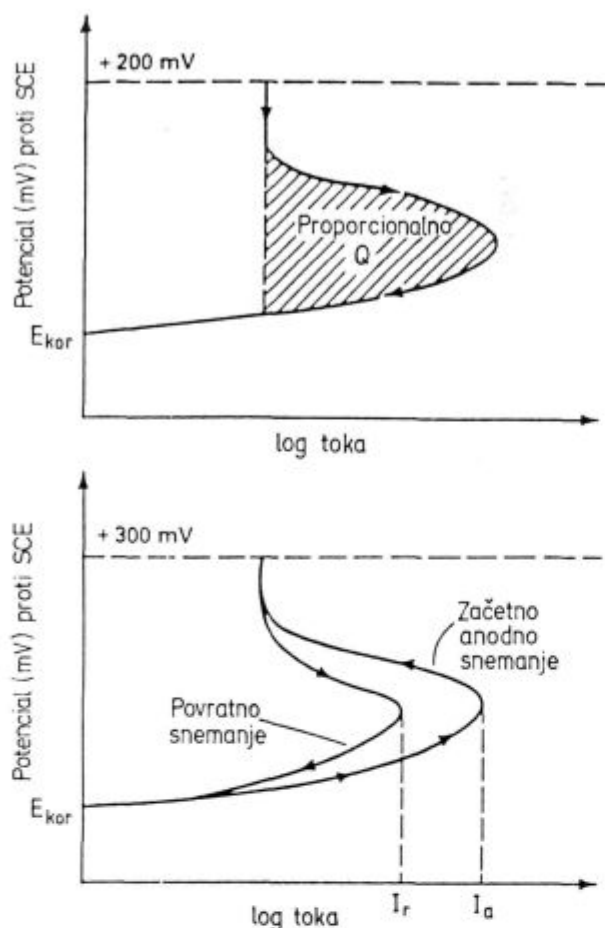
Modifikacija prejšnje tehnike predstavlja Akashijev postopek; z anodno polarizacijo preko aktivnega področja v pasivno, ki ji sledi polarizacija v obratni smeri, se določi razmerje med I_r/I_a , ki predstavlja merilo za senzibilnost do interkristalne korozije (I_r je maks. tok, ki je prisoten pri povratni polarizaciji, I_a pa maks. tok, ki se pojavlja pri začetni anodni polarizaciji). Čim večja je prisotnost Cr karbidov oz. Cr nitridov, tem večje je osiromašenje matrice s kromom in tem manjša je možnost repasivacije teh področij. Ker je ponovna pasivacija poškodovanih mest nepopolna, se pojavlja tok I_r , ki narašča z naraščanjem osiromašenja s kromom oz. z upadanjem repasivacije tako osiromašenih mest. Pri nerjavnih jeklih, ki niso občutljiva na interkristalno korozijo, ostaja pasivni film pri povratni polarizaciji intakten, značilna konica (peak) pa manjka.

Potenciostatska metoda

Potenciostatski eksperiment je omejen na določevanje toka v nekem časovnem obdobju, pri konstantnem potencialu. Takšen način dela omogoča študij vodikove krhkosti (katodna polarizacija, pri kateri polariziramo preizkušanelec z urivanjem toka pri konstantnem potencialu, katerega vrednost je v katodnem področju), ali napetostne korozije (anodna polarizacija, pri kateri vrivamo tok pri konstantnem potencialu, ki se nahaja v anodnem področju).

Galvanostatska metoda

Pri konstantnem toku opazujemo potencial v nekem časovnem obdobju. Ta tehnika je uporabna za rušenje pasivnega filma pri konstantnem toku, medtem ko opa-



Slika 6:

Shema dveh postopkov potenciokinetične reaktivacije:
a) Novak-Clark metoda, b) Akashi metoda

zujemo spremembo potenciala. Na tej osnovi je tudi zasnovano merjenje debeline filma.

Galvanska korozija

V tem primeru se določuje korozijski tok, ki nastaja v nekem časovnem obdobju pri koroziji dveh kovin z različnimi potencialoma. Metoda je torej primerna za ugotavljanje možnosti kombinacije različnih materialov, kar pogosto iščejo v procesni tehniki, gradbeništvu itd.

Korozijski potencial

Ta tehnika je primerna za spremljanje korozijskega potenciala kovine, izpostavljene delovanju korozijskega medija v določenem časovnem obdobju. Pri takšnem eksperimentiranju dejansko ugotavljamo čas, ki je potreben, da se doseže ravnotežno stanje (posredno tudi hitrost za doseganje tega stanja), ki vodi do zamiranja korozijskega procesa.

Med vsemi navedenimi elektrokemičnimi metodami je vsekakor v praksi najbolj rabljenih prvih pet.

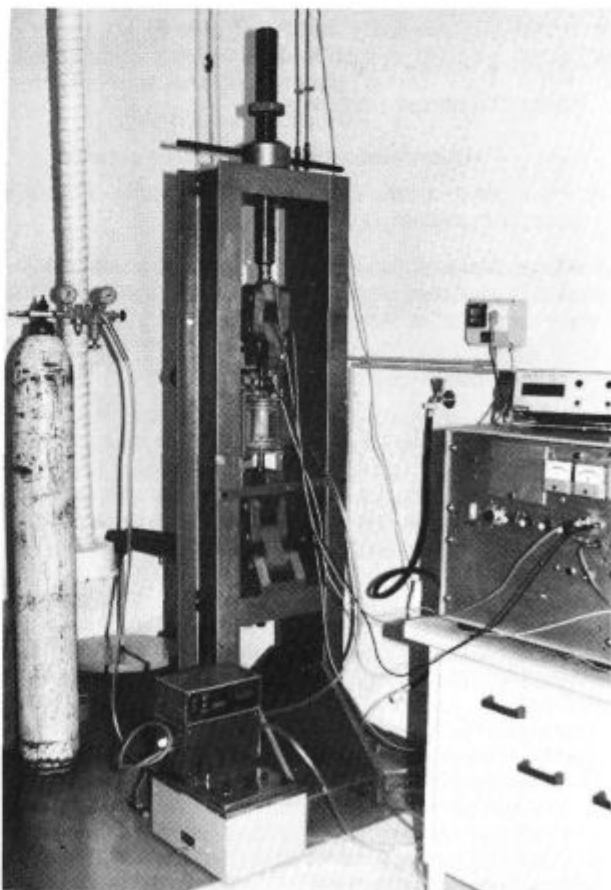
2.2. Raziskave napetostne korozije in povezava te s poškodbami zaradi istočasnega delovanja vodika

Za takšno raziskovalno delo smo s pomočjo vseh treh slovenskih železarn in drugih podjetij v Sloveniji — predvsem Hidromontaže, Belta, Mostovne, Aluminija Komen in še nekaterih drugih, usposobili center za napeto-

stno korozijo in vodikovo krhkost. To je pomemben dosežek, saj je tovrstna problematika v središču pozornosti vseh korozijskih kongresov zadnjih 15 let. Napetostno pokanje zaradi napetostne korozije ali kombinacije te z vodikom, je zelo pogost pojav zaradi naraščanja novih tehnologij, kjer se pojavljajo vedno bolj agresivni mediji in zahteve po materialih z višjimi dopustnimi napetostmi, ob istočasno večji zahtevi po daljši življenjski dobi in varnem obratovanju. Posledica neznanja so številni katastrofalni lomi vitalnih delov opreme v kemični in petrokemični industriji, rudarstvu, transportu, termo elektranah in še v mnogi drugi procesni tehniki.

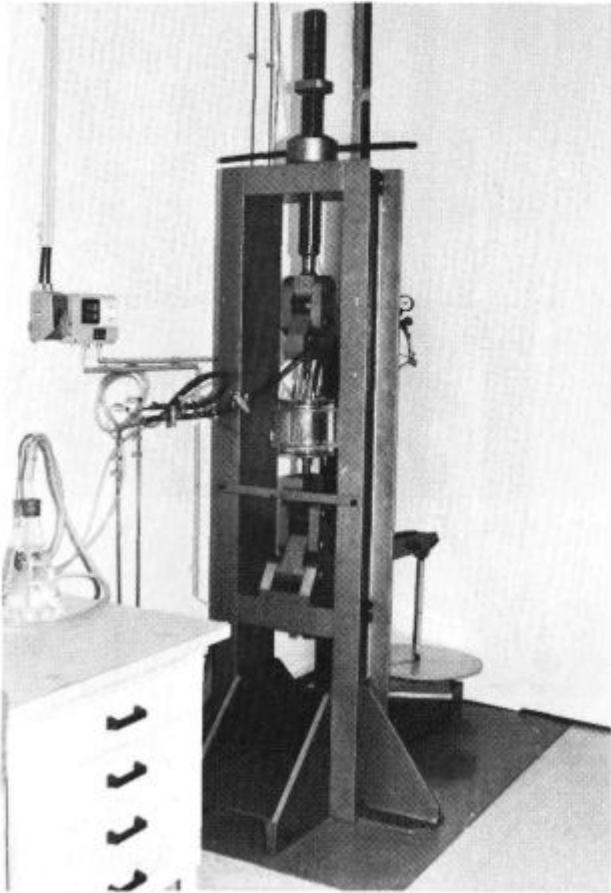
Krhkost kovin zaradi napetostne korozije in vodikove krhkosti je zelo kompleksen pojem, povezan z različnimi teorijami in mehanizmi. Ti mehanizmi so v tesni povezavi z mikrostrukturo kovine, njeno kristalno zgradbo in napakami v kristalni mreži, kemično sestavo, elektronsko zgradbo, napetostmi v materialu, vrsto korozijskega medija itd. Študij obeh fenomenov je torej zelo kompleksen, določeni mehanizmi pa nedorečeni in težko razumljivi.

Na slikah 7 in 8 je predstavljen del opreme iz tega laboratorija, ki z anodno polarizacijo preko časovno zelo stabilnega potenciostata omogoča študij napetostne korozije v kombinaciji z vodikovo krhkostjo, s katodno polarizacijo pa čisto vodikovo krhkost. Slednje smo izpopolnili še z meritvami permeabilnosti jekel za vodik, s čimer je omogočen študij vpliva različnih past (nečistoč, dislokacij in drugih mikrostrukturnih konstituentov) na pojav krhkosti v korozijskih medijih.



Slika 7:

Naprava za obremenjevanje preizkušancev in sklop preostalih aparatov za raziskavo napetostne korozije in vodikove krhkosti



Z dodatno raziskovalno opremo kemičnega laboratorija (številne analize korozijskih produktov, medijev in vsebnosti absorbiranega vodika z visokotemperaturno ekstrakcijo v vakuumu), s pomočjo klasične mikroskopije, fraktografske analize prelomnih površin na Scanning elektronskem mikroskopu, mikroanalize na elektronskem mikroanalizatorju in mehanskega laboratorija, smo uspeli zaokrožiti tovrstne raziskave, ki že uspešno preusmerjajo domačo metalurško dejavnost iz kvantitete v kvaliteto.

2.3. Atmosferske korozijske raziskave in drugi standardni ter nestandardni testi

Študij vpliva atmosferij na korozijske procese protikorozijsko zaščitene in nezaščitene kovinske materiale, omogočata slana in vlažna korozijska komora, ki sta bralcu tega članka gotovo že poznani in ju posebej ne predstavljamo.

Laboratorij je usposobljen tudi za številne standardne ali nestandardne preiskave, npr. nerjavnih jekel, superzlitin in različnih barvnih kovin.

V fazi vpeljave je korozijsko utrujanje, pa tudi lomna mehanika, ki z določanjem faktorja intenzitete napetosti (K_{ISCC} , K_{IHE}) omogoča boljše vrednotenje materialov in njihovo selekcijo.

Slika 8:

Opazovanje življenjske dobe pri napetostno korozijskem testu v korozijskem mediju, nasičenem s H_2S .