

CORROSION OF AUSTENITIC STEELS

KOROZE AUSTENITICKÝCH OCELÍ

Šoch Z., Černý M., Fajman M.

Department of Engineering and Automobile Transport, Faculty of Agronomy, Mendel University of Agriculture and Forestry in Brno, Zemědělská 1, 613 00, Brno, Czech Republic

E-mail: xsoch@node.mendelu.cz, michalc@mendelu.cz

ABSTRACT

The article is engaged in corroding process of stainless steel which are applied to processing industry. Work of basic research was engaged in milk contamination hazard in pasteurization column. During this problem solving was found out the pipeline degradation which exhaust or brings the milk to pasteurization column. Running down of corrosive products was found in locations which are not only forming deformed but also is occurred here the welds. Deformation passage and thermal cycles represent activation of sensitization stainless steel. Next unknown is activity of wash out and disinfection means which are used for antibacterial treatment of internal pasteurization column quarter.

Key words: corrosion, austenitic steel, food industry

Acknowledgments:

This study was supported by the Research plan No. MSM6215648905 “Biological and technological aspects of sustainability of controlled ecosystems and their adaptability to climate change“, which is financed by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

ÚVOD

Korozivzdorné oceli austenitického charakteru tvoří rozsáhlou skupinu materiálů, jejichž potřebný výběr a dostatečné množství jsou důležitými podmínkami rozvoje průmyslu farmaceutického, potravinářského, chemického a dalších průmyslových odvětví. Jejich široké použití je však omezeno např. cenou (cca 6 až 12 x dražší než konstrukční oceli tř.11).

Zásluhou vývoje některých vědních oborů (řádovací elektronová mikroskopie) se podařilo podrobněji vysvětlit mnohé příčiny mezikrystalové koroze a byly položeny teoretické základy ke studiu, zkoušení a odstraňování tohoto významného škodlivého jevu. Širší rozvinutí poznatků o pasivitě, transpasivitě a legování, stejně tak jako o struktuře korozivzdorných ocelí a slitin je neobyčejně důležité nejen pro pochopení mechanismu tohoto druhu koroze, ale i hledání cest, jak ji zabránit, nebo alespoň kontrolovat /1/.

Korozní prostředí ve zpracovatelském průmyslu

Látky způsobující různé druhy korozního napadení můžeme ve zpracovatelském průmyslu rozdělit do dvou základních skupin.

Do první skupiny můžeme zařadit potraviny (např. cukr, sirupy, kečup apod.) a látky, které jsou součástí potravin tzn. především organické kyseliny (citrónová, mléčná, olejová, vinná apod.).

Druhou skupinu tvoří čisticí a dezinfekční prostředky. Ty se dělí na kyselé (HCl, H₂SO₄, HNO₃,) a alkalické (NaOH.....) roztoky. Přesto, že této skupině látek bývají materiály vystaveny po daleko kratší časy než jsou vystaveny působení potravin a organických kyselin, procesy čištění bývají z hlediska korozního působení mnohem nebezpečnější. Z tohoto důvodu je nutné brát při navrhování materiálů ohled především na agresivní látky, jejichž působení na různé druhy ocelí je zpracováno v tabulkách korozní odolnosti /2/.

Oblast mlékárenství

Používané materiály v soustavě mléčného potrubí jsou korozivzdorná ocel, akrylové sklo a guma. Při desinfekci se používá alkalický desinfekční roztok 1,5% NaOH + 1,5% HNO₃ + 2 % fosforečnanu sodného nebo draselného (NaPO₃, KPO₃) + 0,5 % roztok HNO₃ + tenzidy + peroxid vodíku (H₂O₂) při teplotě 85 – 105° C.

Používané korozivzdorné oceli

Nejčastěji používané typy ocelí v mlékárenském průmyslu, zvláště vhodné pro mléčné tanky, jsou 17 240 a 17 346.

Tyto se ukázaly po korozních zkouškách /1/ jako nejodolnější proti působení mléka a mléčných výrobků, ve kterých je hlavním korozním činitelem poměrně vysoký obsah Cl. Značné nebezpečí představuje biologická koroze v dojárnách. Dochází zde k silnému napadení nedostatečně chráněných ocelí anaerobními bakteriemi.

MATERIÁL A METODIKA

Pro experiment byla zvolena ocel 17 240, která se běžně používá ve zpracovatelském průmyslu. Byl použit plech o síle 1 mm. Ten se následně rozstříhal na tři části. První část byla ponechána bez dalších úprav a rozstříhána na vzorky o obdélníkovém tvaru (200 x 20 x 1mm).

Na druhé části byl vytvořen návar elektrickým obloukem. Kolem svaru by mělo dojít ke změnám struktury na hranicích zrn z důvodu tepelného cyklu. Poté byl vzorek opět rozstříhán na vzorky o obdélníkovém tvaru.

Na poslední – třetí části se provedla kritická deformace. Zde by se také mělo projevit zcitlivění materiálu. Deformované vzorky pro tahovou zkoušku byly opět vyrovnány.

Použité čisticí a desinfekční prostředky

Přípravek 1: NaOH – 1,5 %ní roztok. Vzorky v roztoku byly zahřívány na elektrickém vaříči na teplotu 105 °C. Doba působení byla 60 minut.

Přípravek 2: HNO₃ – 1,5 %ní roztok. Zahřátí na teplotu 95 °C s dobou výdrže 60 minut

Přípravek 3: 2 %ní roztok na bázi fosforečnanu sodného a draselného – zahřátí na teplotu 95 °C s dobou výdrže 60 minut

Přípravek 4: 0,3 %ní roztok hydroxidu sodného nebo draselného - zahřátí na teplotu 95 °C s dobou výdrže 50 minut

Přípravek 5: 0,5 %ní roztok HNO₃ + tenzidy + peroxid vodíku (H₂O₂). Zahřátí na teplotu 60 °C s dobou výdrže 50 minut

Působení čisticích prostředků

Odmaštěné a čisté vzorky byly dvakrát týdně vystaveny působení čisticích prostředků.

Přípravek 1 - vzorky v roztoku byly zahřívány na elektrickém vaříči na teplotu 105 °C. Doba působení byla 60 minut.

Přípravek 2 - zahřátí na teplotu 95 °C s dobou výdrže 60 minut

Přípravek 3 - zahřátí na teplotu 95 °C s dobou výdrže 60 minut

Přípravek 4 - zahřátí na teplotu 95 °C s dobou výdrže 50 minut

Přípravek 5 - Zahřátí na teplotu 60 °C s dobou výdrže 50 minut

Poté následoval oplach v teplé destilované vodě po dobu deseti minut a ve studené destilované vodě po dobu tří minut. Po oplachu byly vzorky vloženy do kádinek, kde byly ponořeny do 7 procentního roztoku kyseliny mléčné a 0,5 procentního roztoku NaCl (aproximace mléka) při teplotě asi 40 °C.

Metalografický rozbor

Rozbor byl prováděn na vzorcích z posledního odběru, tj. po dvanácti měsících cyklického působení pěti druhů desinfekčních roztoků a speciálních antibakteriálních látek.

Odběr byl proveden na korundové pile (MTH) při vydatném chlazení. Odebrané fragmenty byly pod tlakem zalisovány do plastické hmoty RESIN 5 firmy STRUERS a poté mechanicko – chemickým způsobem odbroušeny a odleštěny. Tento způsob byl zvolen z důvodu uchování trhlin, dutin apod., které by při mechanickém nebo elektrochemickém pochodu mohly zaniknout, respektive vytvořit artefakty. Korozní poškození bylo vyhledáno ve vyleštěném stavu a až poté byla chemicky vyvolána struktura.

Změna mechanických vlastností

Patří mezi základní zkoušky při vyhodnocování mezikrystalické koroze. V našem případě pro zkoušky jednoosým tahem byla určena sada vzorků ve tvaru pásu o rozměrech dle ČSN 420321. Vzorky obsahovaly skupinu hladkých plechů, plechy s centrálním ohybem opět narovnané a s návarem umístěným uprostřed délky kolmo k ose vzorku. Vzorky byly odzkoušeny po upnutí do samosvorných čelistí na stroji ZWICK 1005 (50 kN). Deformace byla snímána třmenovým snímačem deformace s břity firmy MTS.

Vybrané rozstříhané vzorky byly dále podrobeny fraktografickému pozorování.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Vizuální vyhodnocení

Vizuální vyhodnocení bylo prováděno srovnávací metodou. Po každém odběru byly vzorky roztříděny podle čistícího prostředku. Následovalo roztřídění podle druhu vzorku (hladký, svařovaný, deformovaný) a srovnání s etalonem (Tab A, B, C).

Z tabulek je zřejmé, že u všech prostředků nebyla pozorována žádná změna první tři měsíce. Výjimkou je pouze NaOH, kde se již ve třetím měsíci začal objevovat matný povrch.

Z hlediska korozního napadení se jeví jako nejagresivnější přípravky označeny číslem 1 a 5.

Odběr	Přípravek 1	Přípravek 2	Přípravek 3	Přípravek 4	Přípravek 5
1	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn
2	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn
3	matný povrch	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn
4	matný povrch	bezezměn	matný povrch	bezezměn	bezezměn
5	matný povrch	matný povrch	matný povrch	slabý zákal	slabá duha
6	slabý zákal	matný povrch	matný povrch	slabý zákal	slabá duha
7	slabý zákal	matný povrch	lehce křídový	slabý zákal	slabá duha
8	slabý zákal	slabý zákal	lehce křídový	duhový povrch	slabá duha
9	střední zákal	slabý zákal	lehce křídový	duhový povrch	slabá duha
10	střední zákal	střední zákal	lehce křídový	duhový povrch	stopy koroze
11	silný zákal	střední zákal	křídový povrch	duhový povrch	stopy koroze
12	silný zákal	střední zákal	křídový povrch	duha + křída	stopy koroze

Tab A: Hladký vzorek

Odběr	Přípravek 1	Přípravek 2	Přípravek 3	Přípravek 4	Přípravek 5
1	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn
2	kolem svaru matný povrch	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn
3	matný povrch	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn
4	matný povrch	kolem svaru matný povrch	matný povrch	bezezměn	bezezměn
5	matný povrch	matný povrch	matný povrch	slabý zákal	slabá duha
6	slabý zákal, na svaru tmavý povrch	matný povrch	matný povrch, svar tmavší	slabý zákal	slabá duha, tmavý svar
7	slabý zákal, na svaru tmavý povrch	matný povrch	lehce křídový, svar tmavší	slabý zákal	slabá duha, tmavý svar
8	slabý zákal, na svaru tmavý povrch	slabý zákal	lehce křídový, svar tmavší	duhový povrch	slabá duha, na svaru stopy koroze
9	skřední zákal, na svaru stopy koroze	slabý zákal	lehce křídový, svar tmavší	duhový povrch, tmavý svar	slabá duha, na svaru stopy koroze
10	skřední zákal, na svaru stopy koroze	střední zákal, kolem svaru matný povrch	lehce křídový, svar tmavší	duhový povrch, tmavý svar	stopy koroze na povrchu i svaru
11	silný zákal, na svaru stopy koroze	střední zákal, kolem svaru matný povrch	křídový povrch, černý svar	duhový povrch, tmavý svar	stopy koroze na povrchu i svaru
12	silný zákal, na svaru stopy koroze	střední zákal, kolem svaru matný povrch	křídový povrch, černý svar	duha + křída, svar tmavý	stopy koroze na povrchu i svaru

Tab B: Vzorek s návarem

Odběr	Přípravek 1	Přípravek 2	Přípravek 3	Přípravek 4	Přípravek 5
1	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn
2	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn
3	matný povrch	bezezměn	bezezměn	bezezměn	bezezměn
4	matný povrch	bezezměn	matný povrch	bezezměn	bezezměn
5	matný povrch	matný povrch	matný povrch	slabý zákal	slabá duha
6	slabý zákal, v místě ohybu tmavý povrch	matný povrch	matný povrch	slabý zákal	slabá duha, na ohybu stopy koroze
7	slabý zákal, v místě ohybu tmavý povrch	matný povrch	lehce křídový, ohyb tmavší	slabý zákal	slabá duha, na ohybu stopy koroze
8	slabý zákal, v místě ohybu tmavý povrch	slabý zákal	lehce křídový, ohyb tmavší	duhový povrch	slabá duha, na ohybu stopy koroze
9	střední zákal, v místě ohybu tmavý povrch	slabý zákal, v místě ohybu slabý zákal	lehce křídový, ohyb tmavší	duhový povrch, tmavý ohyb	slabá duha, na ohybu stopy koroze
10	střední zákal, v místě ohybu tmavý povrch	střední zákal, v místě ohybu slabý zákal	lehce křídový, ohyb tmavě hnědý	duhový povrch, tmavý ohyb	stopy koroze na povrchu i kolem ohybu
11	silný zákal, v místě ohybu stopy koroze	střední zákal, v místě ohybu slabý zákal	křídový povrch, ohyb tmavě hnědý	duhový povrch, kolem ohybu tmavý povrch	stopy koroze na povrchu i kolem ohybu
12	silný zákal, v místě ohybu stopy koroze	střední zákal, v místě ohybu slabý zákal	křídový povrch, ohyb tmavě hnědý	duha + křída, kolem ohybu tmavý povrch	stopy koroze na povrchu i kolem ohybu

Tab C: Deformovaný vzorek

Metalografické vyhodnocení

Metalografické snímky (pořízené při zvětšení 50, 100, 200 a 500 krát) dokumentují přítomnost a rozsah mezikrystalového napadení. Vybrané snímky pro jednotlivá prostředí jsou seřazené stejně, jak u vizuálního vyhodnocení.

Přípravek 1 – povrch vzorku vedle svaru (tepelně ovlivněná oblast) je napaden plošně.

Snímek (obr. 1) ukazuje zřetelný reliéf již při zvětšení 100x.

Zviditelnění struktury dokazuje mezikrystalové napadení pod povrchem (obr. 2)

V deformačně zpevněném vzorku (obr. 7) je vidět postup koroze, v oblasti tlakové deformace, po hranici zdeformovaných zrn.

U nezcitlivěných vzorků (hladkých – bez deformace, resp. svaru) je reliéf málo výrazný i při zvětšení 500x (obr. 4).

Přípravek 2 – vzorek se svarem vykazuje nepatrný reliéf. Je zde mírný nárůst karbidických částic, a to přednostně na hranicích zrn.

Při deformaci dochází k jasnému pohybu hranic, jsou – li tyto hranice ochuzeny o Cr, nastává rozvoj mezikrystalové koroze (obr. 8). Hladký vzorek

korozí nevykazoval.

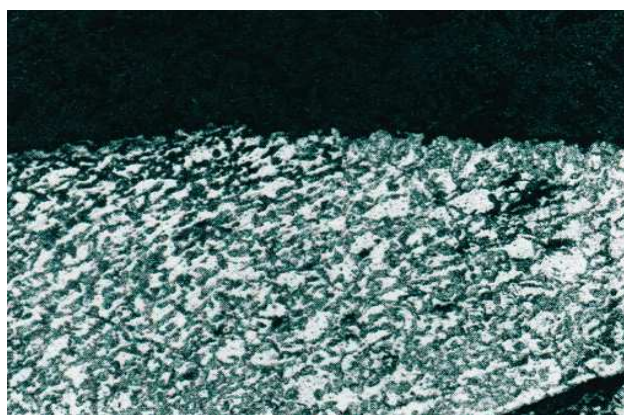
Přípravek 3 – průnik mezikrystalové koroze v tepelně ovlivněné oblasti je sporadický (obr. 6). Ojedinelý nález koroze je i v okraji deformované oblasti. Rozmístění karbidů a jejich velikost je spíše materiálovou vadou (válcováním) (obr. 3).

Přípravek 4 – snímek zvětšený 500x vykazuje růst karbidů vlivem dobrých difusních podmínek po svařování (obr. 5). Vliv přípravku 4 jako korozního média se neprojevuje. Jen nepatrné stopy korozního napadení jsou v trhlině po deformaci – tahová deformace.

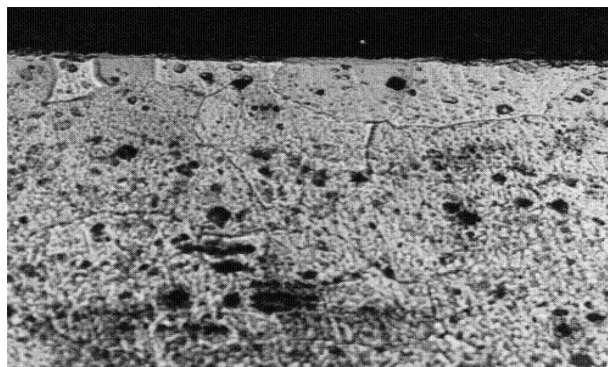
Přípravek 5 – je nejagresivnější korozní prostředí. Zcela zjevné je rozsáhlé korozní napadení v tepelně ovlivněné oblasti (obr. 9) i v oblasti kritických deformací (obr. 10).



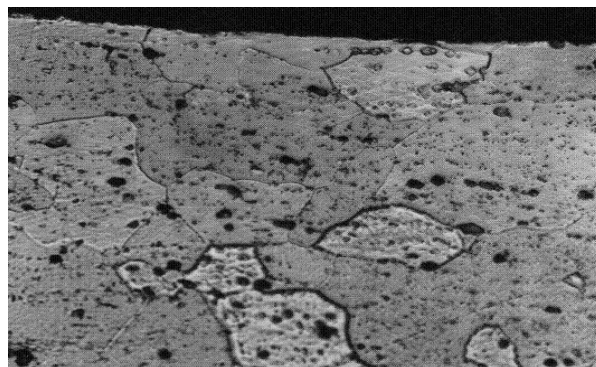
Obr. 1 Povrch navařeného vzorku (100 x Zvětšeno)



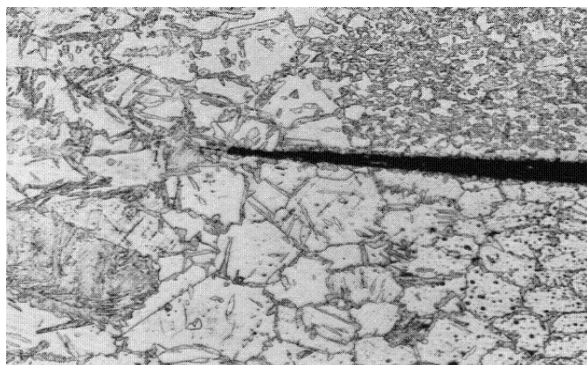
Obr. 2 Mezikrystalické napadení pod povrchem



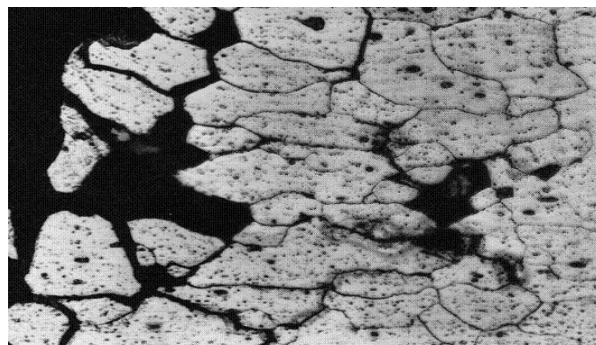
Obr.3 Mikrostruktura po expozici přípravkem 4



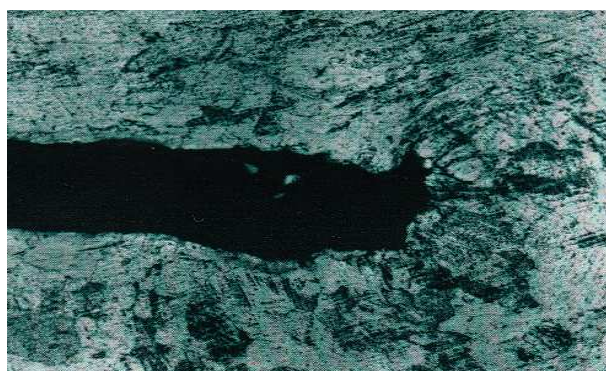
Obr. 4 Mikrostruktura vzorku zvětšeno 500 x



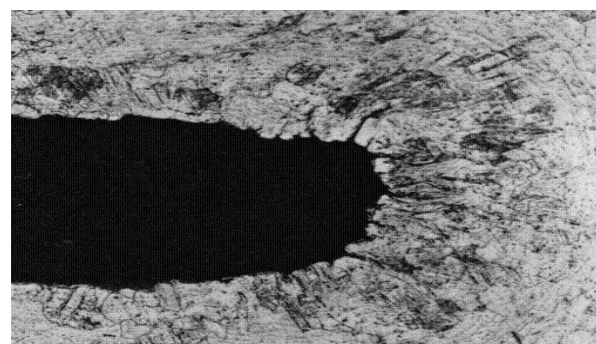
Obr. 5 Čelo trhliny s rozvojem mezikr. koroze



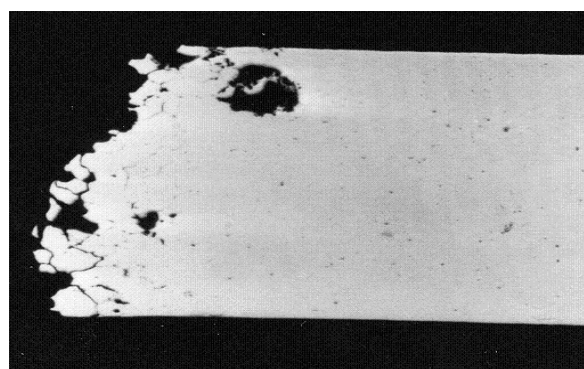
Obr. 6 Mezikrystalická koroze v TOO



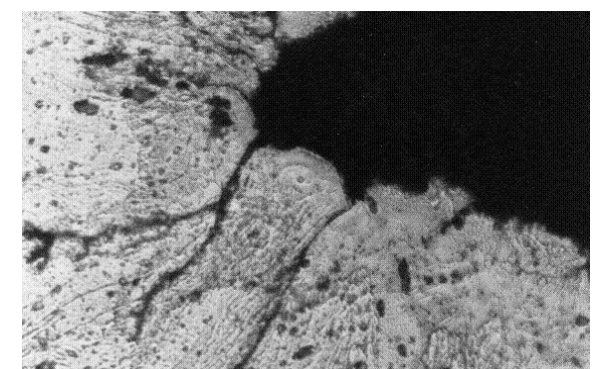
Obr. 7 Nadkritická deformace



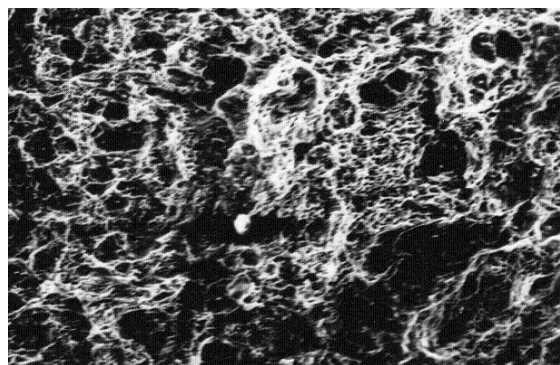
Obr. 8 Rozvoj mezikrystalické koroze



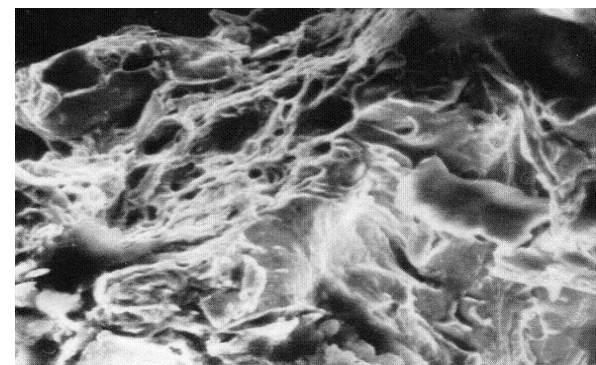
Obr. 9 TOO – přípravek 5



Obr.10 Oblast kritických deformací –přípravek 5



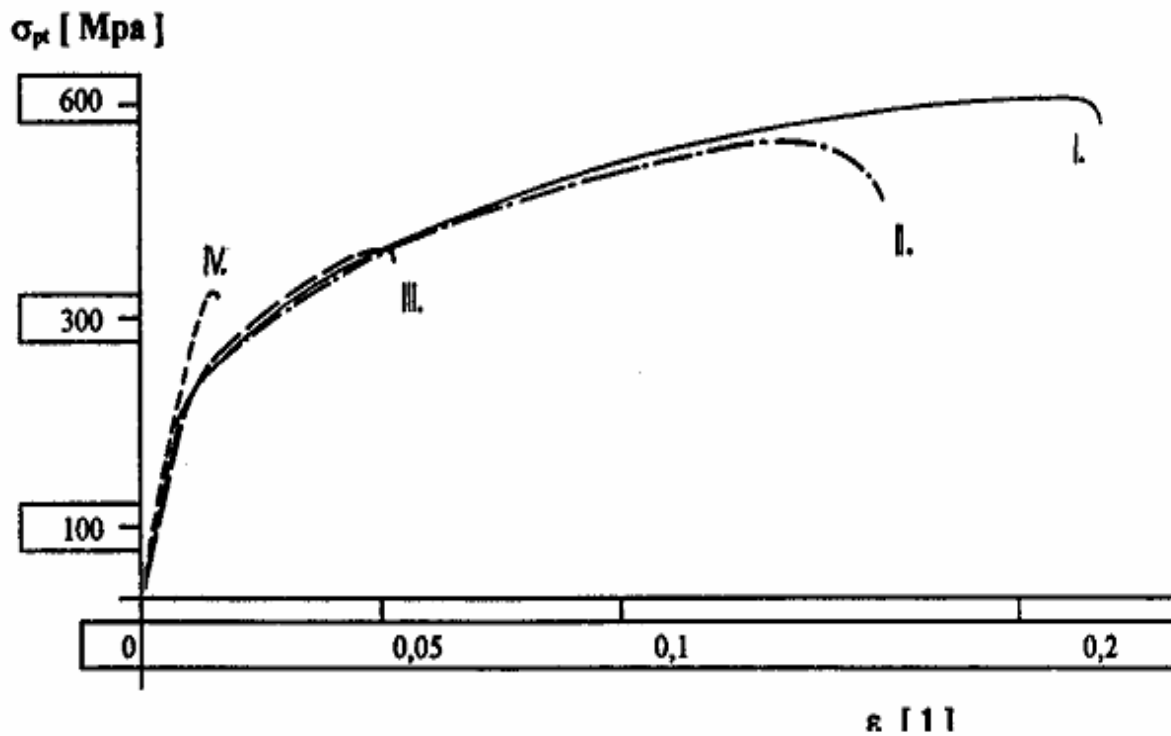
Obr.11 Lomová plocha s korozními zplodinami



Obr.12 Lomová plocha v REM

Fraktografické vyhodnocení

Před vložení do řádkovacího elektronového mikroskopu je velmi pozoruhodné chování vzorků při tahové zkoušce (obr 13). Z diagramu, který byl pořízen na zapisovači tahového stroje jsou překresleny závislosti $\sigma - \epsilon$ pro nejkritičtější (nejmarkantněji se lišící) vzorky umístěné u přípravku 5. Velmi tvárný etalon (křivka I.) kontrastuje s poklesem tažnosti jak hladkého pásu (II.), tak vzorku s kritickým stupněm deformace (III.), ale hlavně se vzorkem, který byl opatřen příčným návarem (IV.). Tento vzorek má minimální plasticitu, chová se „pseudokřehce“. Pevnost vzorku poklesla o 217 MPa. Odpověď na toto chování dává fraktografické pozorování lomové plochy, která na ploše tvárné morfologie vykazuje výrazné pleny korozních zplodin (obr. 11, 12).



Obr.13 Tahový diagram oceli třídy 17 240

ZÁVĚR

Z uvedených výsledků je zřejmé, že všechny výplachové – čistící roztoky se chovají k oceli 17 240 agresivně. Podle rozsahu exploatace je jednoznačně nejagresivnější přípravek 5 (důvod agresivnosti lze spatřovat v obsahu peroxidu vodíku), potom přípravek 1, kde se jedná patrně o spolupůsobení několika korozních dějů (i vliv OH skupiny). Přípravek 3 a kyselina dusičná jsou z hlediska korozního poškození ocelí 17 240 hodnoceny na stejné úrovni.

Nejodolněji se chovala austenitická ocel v desinfekčním roztoku přípravku 4.

LITERATURA

Číhal, V. Korozivzdorné oceli a slitiny. Díl II, část 1. Skriptum VŠB FMMI Ostrava, 1992.

CAB ABSTRACTS 1987 – 1/1999. AGRIS 1986 – 11/1989. Food Science and Technology Abstracts 1970 – 12/1998: Preserving the quality of stainless steel. Protecting stainless steel dairy equipment from corrosion.

Priessnitz, V. Diplomová práce: Volba korozivzdorného materiálu ve zpracovatelském průmyslu. MZLU Brno, 1995.

Číhal, V. Mezikrystalové koroze, nožová – incisive. Ve sborníku: Problémy protikorozní ochrany. VŠB FMMI Ostrava, 1994, p. 115.