

Evaluating corrosion resistance by means of X-ray diffraction

HODNOCENÍ KOROSNÍ ODOLNOSTI POMOCÍ RTG DIFRAKCE

Jaroslav Fiala¹, Stanislav Němeček¹ a Stanislav Lasek²

¹Nové technologie-Výzkumné centrum. Západočeská universita Plzeň, Universitní 22, 30614 Plzeň

²Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Vysoká škola báňská-Technická universita Ostrava, třída 17. listopadu 15, 70833 Ostrava-Poruba

Keywords:

real structure analysis, azimuthal (lateral) diffraction line profile, corrosion resistance

Abstract

Azimuthal (lateral) profile of x-ray diffraction lines may serve as a very sensitive indicator of materials corrodibility. This is shown on analysis of steels.

1. Úvod

Většinou se mlčky předpokládá, že korosní odolnost kovových materiálů je určována hlavně jejich prvkovým složením (například obsahem chromu v ocelích). Obecně to však neplatí: v některých případech je hlavním faktorem, určujícím korosní náchylnost (odolnost) fázové složení nebo/a reálná struktura (velikost krystalků, jejich tvar, orientace a rozličné strukturální defekty, t.j. odchylky od ideální krystalové struktury), což lze s velkou citlivostí sledovat pomocí rtg difrakce. O jednom takovém případě, kdy korosní odolnost materiálu byla určena reálnou strukturou a o tom jak jsme to zjišťovali pomocí rtg difrakce, zde budeme referovat.

2. Měření a výsledky

Porovnávali jsme dva elektrárenské parovody. Po 20 letech provozu při 550 °C byl jeden z nich zkorodován mnohem více než druhý. Zjistili jsme, že ocel, z níž byl vyroben ten méně napadený parovod (C) má nižší obsah legur než ta druhá, korosně více napadená ocel (N) – viz tabulka 1. Podle prvkového složení by se tedy dalo očekávat, že ocel N vydrží více než ocel C, ale opak je pravdou. Je to tedy ten netypický případ, kdy o korosní odolnosti nerozhoduje prvkové složení.

Obrátili jsme proto pozornost na mikrostrukturu těch dvou ocelí jak se jeví ve světelném mikroskopu a zjistili jsme, že se velmi liší. Ocel C má feriticko-perlitickou strukturu (obr. 1), zatímco ocel N má strukturu bainitickou

Tabulka 1. Prvkové složení porovnávaných ocelí

%	C	Cr	Mo	V
ocel C - zkorodovala méně	0,18	-	0,3	-
ocel N - zkorodovala více	0,12	0,5	0,5	0,3

(obr. 2). Co to znamená s hlediska reálné struktury krystalků železa, které tvoří kovovou matrix oceli, to prozrazuje rentgenová difrakce (obr. 3 a 4): v oceli N jsou krystalky železa mnohem menší než v oceli C. Proto se dá očekávat, že ocel N bude mnohem reaktivnější než ocel C. Plyne to z Herringova vzorce pro velikostní závislost molární volné entalpie

$$G(r) = G(\infty) + a/r,$$

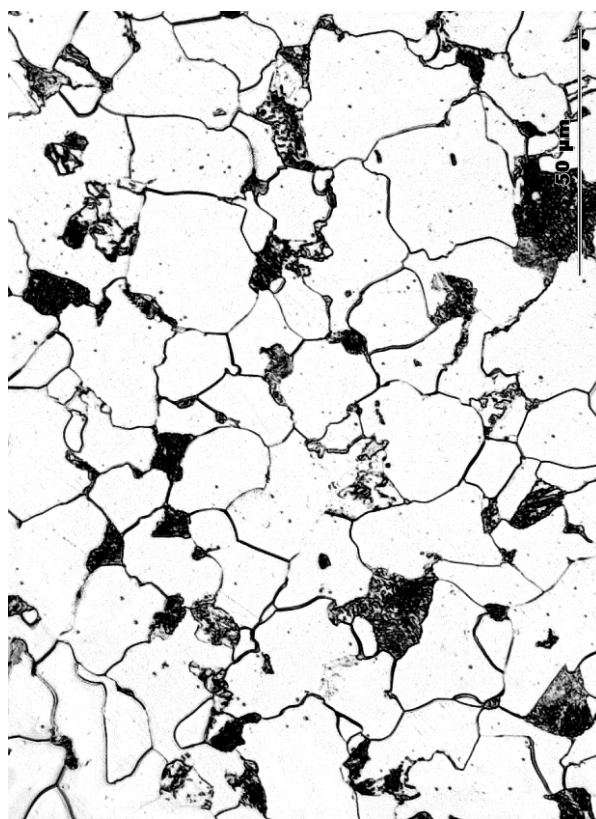
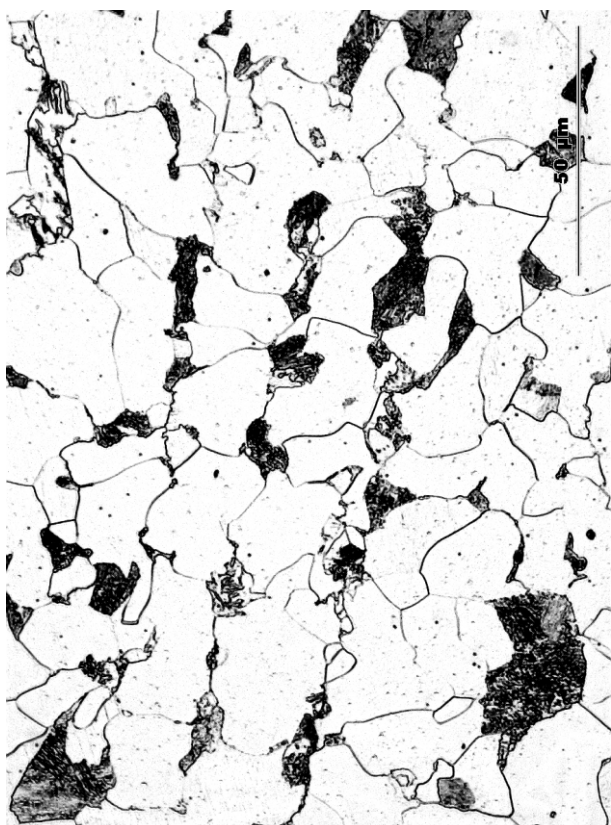
kteřá je měrou reaktivity materiálu (čím menší je velikost zrna r , tím větší je termodynamický potenciál, t.j. Gibbsova funkce $G(r)$ a tím je tedy strukturální stav materiálu labilnější) [1]. Větší reaktivita oceli N se projeví tím, že ta ocel více koroduje (než ocel C, která je složena z krystalků, jejichž velikost r je mnohem větší a tedy Gibbsův termodynamický potenciál této oceli $G(r)$ je mnohem menší, v důsledku čehož je její strukturální stav mnohem stabilnější). To jsme si ověřili polarizačním měřením, jež potvrdilo, že ocel C má nepatrně nižší korosní potenciál (E_{cor}), výrazně vyšší polarizační odpor (R_p) a nižší vypočtenou rychlost rovnoměrné korose (v_k), viz tabulka 2, takže je korosně odolnější než ocel N.

3. Závěr

Většina kovových materiálů (na počet druhů i na objem produkce) obsahuje krystalky veliké asi deset mikrometrů a více. Hrubnutí a zjemňování struktury takového materiálu, které výrazně ovlivňuje jeho korosní odolnost, je možno citlivě monitorovat sledováním azimutálního (laterálního) profilu rtg difrakcí [2,3] - viz obr.5.

Poděkování

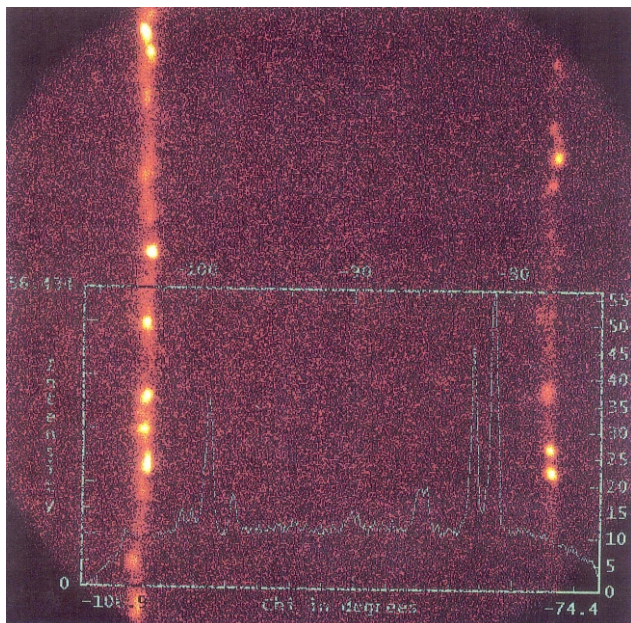
Děkujeme Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky za finanční podporu v rámci projektu výzkumu a vývoje č.LN00B084, při jehož realizaci tato práce vznikla.



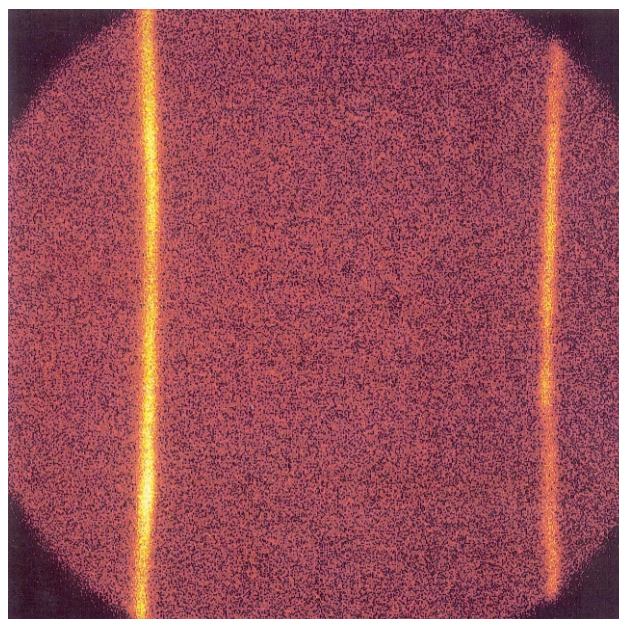
Obr. 1. Mikrostruktura oceli C při zvětšení 500x. Výbrus je rovnoběžný s osou trubky parovodu (a) resp. kolmý k ose parovodu (b).



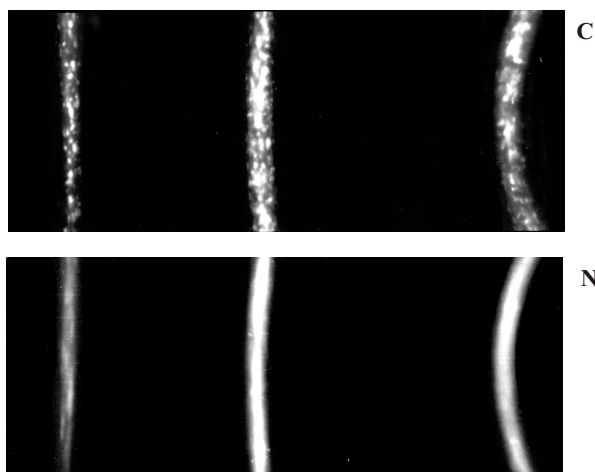
Obr. 2. Mikrostruktura oceli N při zvětšení 500x. Výbrus je rovnoběžný s osou trubky parovodu (a) resp. kolmý k ose parovodu (b).



Obr. 3. Azimutální (laterální) profil difrakčních linií (110) a (200) feritu v oceli C (záření CoK , elektronický plynový plošný posičně citlivý detektor GADDS firmy Bruker AXS).



Obr. 4. Azimutální (laterální) profil difrakčních linií (110) a (200) feritu v oceli N (záření CoK , elektronický plynový plošný posičně citlivý detektor GADDS firmy Bruker AXS).



Obr. 5. Rtg difraktogramy oceli C a oceli N, pořízené na film v Braggově-Brentanově semifokusačním uspořádání (kobaltová anoda; beta filtr; průměr kamery 114,6 mm; fokusační úhel 30°). Difrakční linie jsou v případě oceli C tvořené sekvencí oddělených difrakčních stop. Tyto difrakční stopy představují reflexe rentgenového záření od jednotlivých krystalků železa a jsou rozlišeny proto, že tyto krystalky jsou (v případě oceli C) relativně velké (větší než 10 nm) a v difraktujícím objemu ozářeného vzorku je jich tedy málo. V případě oceli N jsou krystalky železa malé (menší než 100 nm) a dopadajícím svazkem je jich ozářeno tolik, že se jejich difrakční stopy slijí. Jemnozrnná ocel N bude tedy reaktivnější (a tudíž vůči korozi náchylnější) než hrubozrnná ocel C.

Tabulka 2. Výsledky polarizačních měření korozní odolnosti oceli C a N. E_{cor} je korozní potenciál, R_p je polarizační odpor a v_k je vypočtená rychlost rovnoměrné koroze. Elektrochemická měření probíhala jednak v roztoku simulujícím kyselý déšť ($6,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l H_2SO_4 + $5,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaCl, pH = 4, při 25 °C) a jednak v 0,5 mol/l H_2SO_4 , který je často používán při měření a srovnání korozně elektrochemických charakteristik vysoko-legendovaných nerezavějících ocelí a niklových slitin. Základní parametry první zkoušky: počáteční potenciál -700 mV (SCE), konečný potenciál přes +1700 mV, rychlost polarizace 100 mV/min a u druhé zkoušky: polarizace od hodnoty -700 mV do +500 mV a zpět se stejnou rychlostí. Podmínky obou zkoušek byly stejné - teplota 25 °C, stagnující roztok s volným přístupem vzduchu.

vzorek	E_{cor} , mV	R_p , $\Omega \cdot cm^2$	v_k , mm/rok	prostředí
C	-608	734	0,222	kyselý déšť
N	-638	418	0,400	kyselý déšť
C	-512	45,5	4,77	0,5M H_2SO_4
N	-525	31,9	6,65	0,5M H_2SO_4

1. A.W. Adamson: Physical Chemistry of Surfaces. New York 1968. Interscience Publishers.
2. J. Fiala & S.Němeček, *Advances in X-ray Analysis*, **44** (2001) 24-31.
3. J. Fiala, I. Schindler, R. Foret & S. Němeček, *Strojnický časopis*, **53** (2002) 1-23.