

# Szybkość korozji stali S235JR po wyżarzaniu normalizującym w środowisku 5% NaCl w temperaturze 20°C

TOMASZ LIPIŃSKI\*

Stal gatunku S236JR jest bardzo często używanym tworzywem konstrukcyjnym. Swoją popularność zawdzięcza głównie stosunkowo dobrej wytrzymałości mechanicznej przy dobrej spawalności i ekonomicznej cenie. Oprócz powyższych zalet ma ona również istotną wadę, którą jest słaba odporność na korozję. Stal ta nie jest zatem predysponowana do stosowania w środowisku agresywnym. Niestety warunki pracy materiałów konstrukcyjnych są różne – trudno niekiedy wyeliminować środowiska korozyjne. Najczęstszym środowiskiem korozyjnym, w którym stal ta jest stosowana, to środowisko zawierające chlorki sodu. W niniejszej pracy opisano przeprowadzone badania stali S236JR w środowisku 5% wodnego roztworu NaCl. Ponieważ badana stal występuje w różnych formach dostawy, materiał badawczy poddano wyżarzaniu normalizującemu. Badania przeprowadzono w temperaturze 20°C. Ubytek masowy określano metodą wagową. Szybkość korozji obliczano z równań przeznaczonych dla opisu procesu korozyjnego stali odpornych na korozję.

## Wprowadzenie

Stal niestopowa jest chętnie stosowanym materiałem w budowie maszyn i urządzeń. Wynika to z jej przystępnej ceny, dobrej spawalności przy umiarkowanej granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie. Na właściwości stali niskowęglowej wpływa wiele czynników kształtujących jej mikrostrukturę, w tym skład chemiczny, technologia wytwarzania i inne. Niskowęglowa stal konstrukcyjna ma mikrostrukturę ferrytyczno-perlityczną determinującą jej właściwości użytkowe. Jednym z częściej stosowanych gatunków stali jest stal S235JR, stosowana na spawane elementy konstrukcyjne pracujące przy niezbyt dużych obciążeniach. Odporność na korozję to jeden z ważniejszych czynników wpływających na jakość i zastosowanie stali konstrukcyjnych mogą-

cych pracować w środowisku sprzyjającym powstawaniu i rozwojowi korozji [1, 2, 4, 9, 14]. Problem jest ogromny, gdyż najczęściej nie udaje się stworzyć warunków pracy stali wyizolowanych od środowiska korozyjnego. Ponieważ każda stal konstrukcyjna niskowęglowa jest wrażliwa na korozję, w tym również S235JR, ważnym jest określenie jej szybkości korozji w części spotykanych środowiskach, w których znajduje ona zastosowanie. Postępujący proces korozji zawsze powoduje degradację materiału konstrukcyjnego, wpływając również na efekty finansowe [13]. W praktycznych zastosowaniach stal S235JR bardzo często ma kontakt ze środowiskiem zawierającym chlorek sodu.

W literaturze znanych jest szereg metod badania szybkości korozji materiałów konstrukcyjnych [3, 5, 10]. Jedną z po-

wszechnie stosowanych metod jest metoda polegająca na analizie ubytku masy w jednostce czasu, w której przetrzymuje się stal w środowisku agresywnym. Do pracy w środowisku agresywnym predysponowane są stale odporne na korozję. Mają one mikrostrukturę ferrytu, austenitu, martenzytu lub połączenie tych faz. Dla tych stali stworzono metody badawcze umożliwiające porównywanie ich między sobą [7, 12]. Dla stali odpornych na korozję wprowadzono współczynniki umożliwiające określenie odporności korozyjnej. Tak rozwiniętej metodologii badawczej i opisowej nie ma dla niestopowej stali konstrukcyjnej, której głównym składnikiem determinującym jej właściwości jest węgiel. W celu umożliwienia porównania szybkości korozji stali niestopowej w gatunku S235JR do szybkości korozji stali odpornej na korozję postanowiono przeprowadzić badania w oparciu o wytyczne do badania stali odpornych na korozję.

Właściwości użytkowe stali zależą od metody ich wytwarzania. Blachy grube wytwarza się na gorąco, z tego powodu

\* Prof. dr hab. inż. Tomasz Lipiński – Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Nauk Technicznych, ul. Oczapowskiego 11, 10-957 Olsztyn, e-mail: tomekl@uwm.edu.pl

zgniot i umocnienie powierzchni jest niewielkie, natomiast blachy cienkie w końcowej fazie procesu, walcowane są na zimno. Skutkiem tego procesu jest uzyskanie utwardzenia powierzchni, a tym samym poprawa właściwości mechanicznych i możliwość zwiększenia odporności korozyjnej w warstwie powierzchniowej. Dla ujednoczenia mikrostruktury i usunięcia naprężeń stale poddawane są obróbce cieplnej, najczęściej wyżarzaniu normalizującemu.

Mając na uwadze znaczenie odporności korozyjnej często stosowanej stali gatunku S235JR na NaCl jako czynnika korozyjnego, zdecydowano się zbadać szybkość jej korozji w środowisku 5% wodnego roztworu NaCl.

### Materiał i metodyka badań

Badania przeprowadzono na niestopowej stali konstrukcyjnej gatunku S235JR o małej zawartości węgla wg. normy PN-EN 10025-2:2004. Do badań wykorzystano blachę o grubości 5 mm. Rzeczywisty skład chemiczny badanej stali określony przy użyciu spektrometru przedstawiono w Tabeli 1.

Przed pobraniem próbek stal pocięto mechanicznie na prostokąty 40×200 mm, zachowując linię dłuższego boku równoległą do kierunku walcowania stali. Wycięte prostokąty, w celu ujednoczenia mikrostruktury (uniezależnienia od parametrów końcowego etapu wytwarzania) poddano wyżarzaniu normalizującemu z austenitowaniem w temperaturze 860°C w czasie 8 minut i chłodzono do temperatury otoczenia po położeniu na podkładce grafitowej na powietrzu. Po ochłodzeniu, z płyt pobierano próbki o wymiarach 40 × 10 × 5 mm wycinając je piłą mechaniczną. Każdą z sześciu powierzchni próbek szlifowano do chropowatości  $Ra = 0,32 \mu\text{m}$  na papierach ściernych, a następnie oczyszczano strumieniem sprężonego powietrza i denaturatem. Środowisko korozyjne stanowił wodny roztwór 5% NaCl (wagowo). W celu umożliwienia porównania szybkości korozji badanych próbek z przedstawianą szeroko w literaturze szybkością korozji stali odpornych na korozję badania korozyjne postanowiono przeprowadzić zgodnie z zaleceniami zawartymi PN EN ISO 3651-1 [11]. Szybkość korozji  $r_{\text{corr}}$  obliczano stosując równanie (1) dla ubytku wagowego wyrażonego w  $\text{mm}^3/\text{rok}$  oraz stosując

równanie (2) dla ubytku wagowego  $r_{\text{corr}}$  wyrażonego w  $\text{g}/\text{m}^2$  powierzchni badanej stali.

$$r_{\text{corr}} = \frac{8760 \cdot m}{S \cdot t \cdot \rho} \quad (1)$$

$$r_{\text{corr}} = \frac{1000 \cdot m}{S \cdot t} \quad (2)$$

gdzie:

$m$  – średni wagowy ubytek masy próbek dla określonego czasu moczenia w 5% NaCl,

$S$  – powierzchnia początkowa badanej próbki,

$t$  – czas przetrzymywania stali S235JR w środowisku 5% NaCl,

$\rho$  – gęstość stali.

Do kolby zawierającej 500 ml roztworu NaCl wkładano jednocześnie 9 próbek. Co 48 godzin wyjmowano po jednej próbce określając jej ubytek wagowy. Ubytek masy próbek w wyniku ich przetrzymywania w 5% NaCl określano za pomocą wagi laboratoryjnej Kern ALT 3104AM z dokładnością do 0,0001 g.

### Wyniki badań i ich analiza

Mikrostrukturę stali S235JR poddanej badaniu korozyjnemu przedstawiono na rysunku 1. W mikrostrukturze widoczne są jasne ziarna ferrytu i ciemne perlitu.

Wpływ czasu przetrzymywania stali S235JR w 5% wodnym roztworze NaCl na względny ubytek masy próbki ( $u$ ) w temperaturze 20°C przedstawiono na rysunku 2, zaś równanie regresji i współczynnik korelacji w zapisie (3).

$$u = 0,2874 \cdot e^{0,0025t} \quad (3)$$

dla którego  $r = 0,9628$

gdzie:

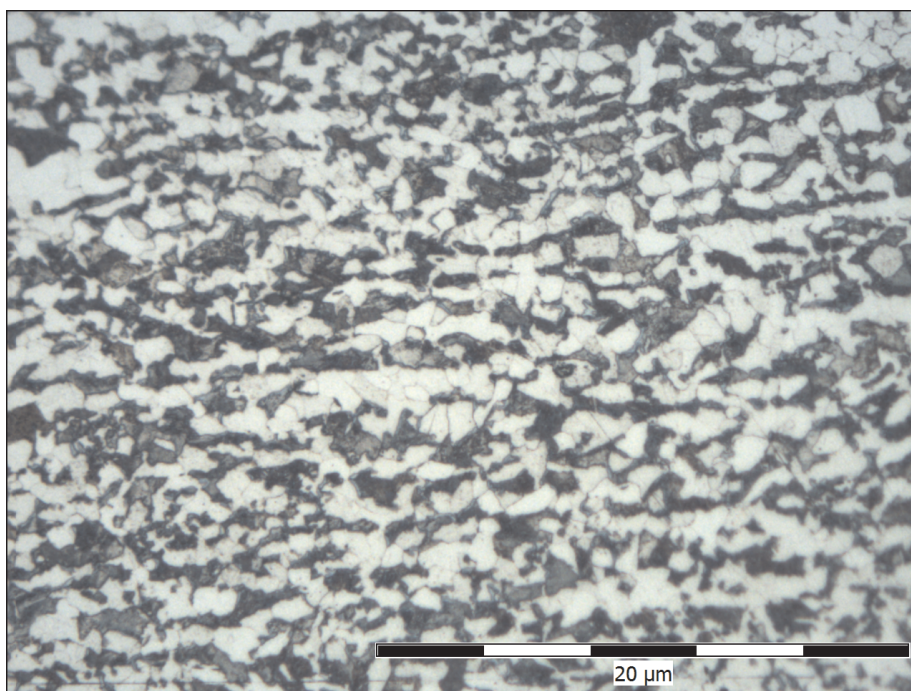
$u$  – względny ubytek masy próbki moczonej w 5% NaCl dla poszczególnych czasów badania,

$t$  – czas moczenia próbki moczonej w 5% NaCl [godziny].

Względny ubytek masy stali S235JR moczonej w 5% NaCl zmienia się

Tabela 1. Skład chemiczny badanej stali S235JR

Średnia zawartość pierwiastków chemicznych [%]								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	N
0,19	0,22	0,90	0,03	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01



Rys. 1. Mikrostruktura stali S235JR wyżarzanej normalizująco (trawiono nitalem)

wykładniczo w funkcji czasu – rys. 2. Przez pierwsze 240 godzin moczenia próbki ma on charakter zbliżony do liniowego (pierwszego stopnia), wprost proporcjonalnego do czasu moczenia. Dla dłuższego czasu moczenia, ubytek masowy wzrasta z większą szybkością z każdym 48 godzinnym etapem pomiarowym. Wzrost szybkości ubytku masy można tłumaczyć rosnącym rozwinięciem powierzchni badanych próbek, a tym samym większą powierzchnią kontaktu ośrodka korozyjnego z powierzchnią badanej stali. Wartość współczynnika korelacji dla funkcji wykładniczej opisującej przebieg ubytku wagowego próbki jest duża i wynosi 0,9628, co potwierdza dobre dopasowanie funkcji opisującej otrzymane wyniki oraz niewielkie rozbieżności w przedstawionych wynikach.

Wpływ czasu przetrzymywania stali S235JR w 5% wodnym roztworze NaCl na szybkość korozji ( $r_{\text{corr}}$ ) wyrażoną w mm/rok próbki w temperaturze 20°C przedstawiono na rysunku 3, zaś równanie regresji i współczynnik korelacji w zapisie (4).

$$r_{\text{corr}} = 13,702 \cdot t^{-0,587} \quad (4)$$

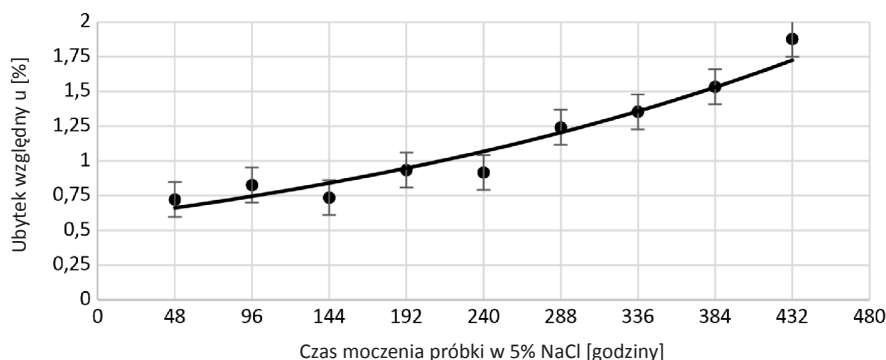
dla którego  $r = 0,9341$

Wpływ czasu przetrzymywania stali S235JR w 5% wodnym roztworze NaCl na szybkość korozji ( $r_{\text{corr}}$ ) wyrażoną w g/mm<sup>2</sup> próbki w temperaturze 20°C przedstawiono na rysunku 4, zaś równanie regresji i współczynnik korelacji w zapisie (5).

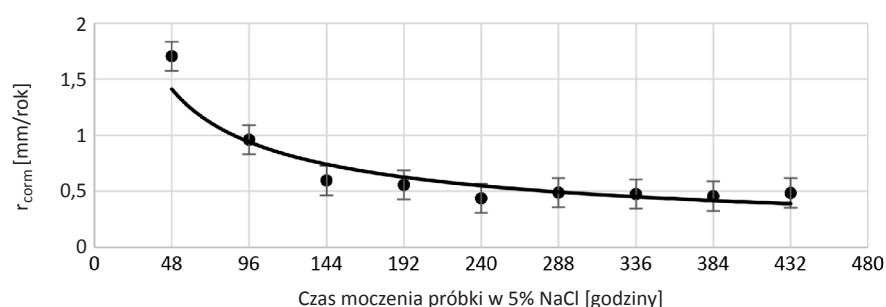
$$r_{\text{corr}} = 12,294 \cdot t^{-0,587} \quad (5)$$

dla którego  $r = 0,9341$

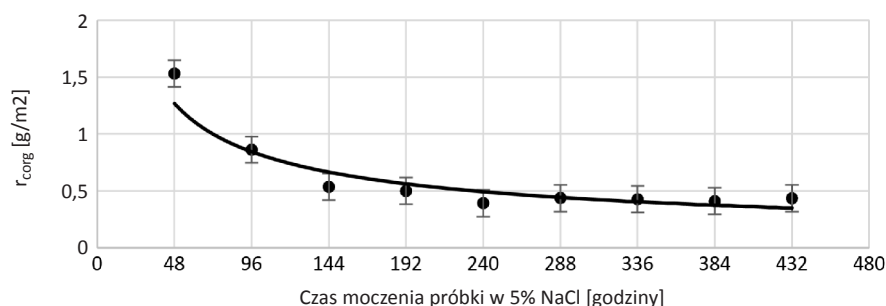
Wyniki obliczonej szybkości korozji zarówno z równań (1) jak i (2) wskazują na zmniejszanie się szybkości z upływem czasu moczenia. Do 144 godzin moczenia stwierdzono duże jej zmniejszenie, natomiast przy dalszym zwiększaniu czasu moczenia stabilizuje się ona na stałym poziomie. W stali konstrukcyjnej o małej odporności na korozję badanie jego procesu jest złożone. Z jednej strony zauważalne jest rozwinięcie powierzchni poprzez powstające wżery korozyjne, które powiększają powierzchnię badanej próbki, a tym samym zwiększają szybkość korozji, z drugiej strony, osadzające się na powierzchni próbki produkty korozji prowadzą do



Rys. 2. Wpływ czasu moczenia stali S235JR w 5% wodnym roztworze NaCl na względny ubytek masy próbki w temperaturze 20°C



Rys. 3. Wpływ czasu moczenia stali S235JR w 5% wodnym roztworze NaCl w temperaturze 20°C na szybkość korozji wyrażony w mm/rok



Rys. 4. Wpływ czasu moczenia stali S235JR w 5% wodnym roztworze NaCl w temperaturze 20°C na szybkość korozji wyrażony w g/mm<sup>2</sup>

osłabienia możliwości oddziaływania korozyjnego NaCl, a tym samym zmniejszają szybkość korozji. Najprawdopodobniej w rezultacie oddziaływania tych dwóch procesów następuje stabilizacja szybkości korozji po wytworzeniu warstwy tlenków na powierzchni stali. Mimo wszystko korozja powierzchniowa przebiega nadal i stal ulega ciągłej degradacji.

Otrzymane wyniki otrzymano dla stali poddanej wyżarzaniu normalizacyjnemu. W wyniku takiej obróbki cieplnej uzyskano porównywalne wyniki w całej

objętości stali. Porównywanie z wynikami innych badań tej stali będzie także bardziej wiarygodne.

### Podsumowanie

Na podstawie analizy rezultatów przedstawionych wyżej badań dokonano kilku istotnych spostrzeżeń:

– otrzymane wyniki badania korozyjnego stali S235JR w środowisku 5% NaCl wskazują, że stal ta nie jest dobrym materiałem konstrukcyjnym do pracy w środowisku korozyjnym NaCl;

– w pierwszym okresie oddziaływania środowiska korozyjnego 5% NaCl (do 144 godzin) stwierdzono szybki wzrost korozji, a po przekroczeniu czasu 240 godzin stabilizacji prędkości korozji.

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz wyników innych badań [6, 8] należy przypuszczać, że przedstawiony charakter względnego ubytku masy i prędkości korozji obliczanych z równań dla stali odpornych na korozję będzie miał podobny charakter.

## Literatura

- [1] Azam M.A., Safie N.E., Hamdan H.H.: Effect of sulfur content in the crude oil to the corrosion behavior of internal surface of API 5L X65 petroleum pipeline steel. *Manufacturing Technology* 21(5), 2021, pp. 561-574.
- [2] Blikharskyy Z., Selejdak J., Blikharskyy Y., Khmil R.: Corrosion of reinforce bars in RC constructions. *CzOTO 1/1*, 2019, pp. 277-283.
- [3] Bricín D., Kříž A.: Influence of the Boriding Process on the Properties and Structure of the Steel S265 and the Steel X6CrNiTi18-10. *Manufacturing Technology* 21(1), 2021, pp. 37-44.
- [4] Knop K.: The use of quality tools to reduce surface defects of painted steel structures. *Manufacturing Technology* 21(6), 2021, pp. 805-817.
- [5] Lipiński T.: Corrosion effect of 20% NaCl solution on basic carbon structural S235JR steel. *Engineering For Rural Development* 24.-26.05.2017 Jelgava 1069-1074.
- [6] Lipiński T.: Influence of 10% NaCl on Carbon Structural P235TR2 Steel at 25°C. *Juniper Online Journal Material Science* 7(5), 2023, 555724.
- [7] Lipiński T.: Investigation of corrosion rate of X55CrMo14 stainless steel at 65% nitrate acid at 348 K. *Production Engineering Archives* 27(2), 2021, pp. 108-111.
- [8] Lipiński T.: Roughness of 1.0721 steel after corrosion tests in 20% NaCl. *Production Engineering Archives* 15, 2017, pp. 27-30.
- [9] Machuca L.L., Jeffrey R., Melchers R.E.: Microorganisms associated with corrosion of structural steel in diverse atmospheres. *International Biodeterioration & Biodegradation* 114, 2016, pp. 234-243.
- [10] Naveen E., Ramnath B.V., Elanchezian C., Nazirudeen M.S.S.: Influence of organic corrosion inhibitors on pickling corrosion behaviour of sinter-forged C45 steel and 2% Cu alloyed C45 steel. *Journal of Alloys and Compounds* 695, 2017, pp. 3299-3309.
- [11] PN EN ISO 3651-1 Determination of resistance to intergranular corrosion of stainless steels. Part 1: Austenitic and ferritic-austenitic (duplex) stainless steels. Corrosion test in nitric acid medium by measurement of loss in mass (Huey test).
- [12] Szabracki P.: Effect of aging on the microstructure and the intergranular corrosion resistance of X2CrNiMoN25-7-4 duplex stainless steel. *Solid State Phenomena* 203-204, 2013, pp. 59-62.
- [13] Thompson N.G., Yunovich M., Dunmire D.: Cost of corrosion and corrosion maintenance strategies. *Corros. Rev.* 25, 2007, pp. 247-262.
- [14] Uhlig H.H., Revie R.W.: Corrosion and corrosion control. 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley and Sons, 1985. ■