

J. CZOCHRAJSKI i J. MILEJ

Wpływ zanieczyszczeń i obróbki termicznej na korozję stali, używanej do wyrobu sprawdzianów

Influence des impuretés et du traitement thermique sur la corrosion de l'acier pour la fabrication des calibres

T R E Ś Ć: Próbki, wycięte ze środka i z obwodu pręta stalowego o średnicy 160 mm (stal z zawartością ok. 0.8% węgla i ok. 2% manganu), poddano okresowemu zanurzeniu i wynurzeniu z pół-normalnego roztworu chlorku sodowego w ciągu 5, 15, 23, 31 i 39 dni. Szybkość korozji tworzywa wyżarzzonego oznaczano przez badanie zmian wytrzymałości na rozciąganie, hartowanego zaś przez określanie zmian przewodności elektrycznej. Otrzymano następujące wyniki: 1) Próbki, pobrane ze środka pręta (o nieco większym stopniu zanieczyszczenia), wykazały większą szybkość korozji aniżeli próbki z obwodu. 2) Stal, wyżarzona na perlit pasemkowy, korodowała szybciej niż wyżarzona na perlit kulkowy. 3) Między próbkami, hartowanymi ze struktury perlitu kulkowego i pasemkowego, nie zauważono różnicy w szybkości korozji.

Badany materiał.

Do badań wybrano pręt stalowy o średnicy 160 mm. Analiza chemiczna (Tabl. I) nie wykazała wybitniejszych różnic w składzie tworzywa ze środka i z obwodu pręta, natomiast badania makroskopowe (rys. 1, Pl. I) i mikroskopowe ujawniły fakt silniejszego zanieczyszczenia środkowych warstw tworzywa w stosunku do zewnętrznych.

Próbki.

Próbki wycięto z pręta w kierunku podłużnym: a) z warstw środkowych, leżących w obrębie walca o średnicy 50 mm; b) z warstw

TABLICA I.

Wyniki analizy chemicznej badanej stali.

Skład	Środek pręta	Obwód pręta
<i>C</i>	0,810	0,810
<i>Mn</i>	2,183	2,210
<i>Si</i>	0,212	0,219
<i>S</i>	0,008	0,006
<i>P</i>	0,018	0,020
<i>Cu</i>	0,191	0,198

zewnętrznych, leżących w obrębie pierścienia o średnicach 110 i 160 mm. Próbki, przeznaczone do badań wytrzymałościowych, miały 0,5 mm grubości, 140 mm długości i 9,8 mm szerokości w części środkowej, a 15 mm na końcach. Długość pomiarowa wynosiła 50 mm. Wymiary próbek do badań oporności elektrycznej były następujące: grubość 0,5 mm, długość 140 mm, szerokość 9,8 mm. Wszystkie próbki posiadały mały otwór na jednym końcu. Wykończenie próbek i ich powierzchni było dokładne, z tolerancją czynnych wymiarów $\pm 0,01$ mm.

Obróbka termiczna.

Dostarczona stal posiadała strukturę perlitu kulkowego. Po wyżarzeniu pewnej ilości próbek przez dłuższy czas przy temperaturze 880° i wolnym ostudzeniu wraz z piecem, otrzymano budowę perlitu pasemkowego. Część

próbek zahartowano w oleju od temperatury 760° do 770°, inne zaś od temperatury 880°. W pierwszym przypadku otrzymano martenzyt z ziarnami nierozpuszczonego cementytu, w drugim zaś czysty martenzyt.

Czynnik korodujący.

Sprawdziany w czasie przechowywania podlegają działaniu wazeliny, zawierającej niekiedy pewną ilość kwasów, wilgoci i tlenu, w czasie pracy zaś wpływają na nie ponadto składniki potu z rąk pracowników. Czynniki te działają oczywiście zbyt wolno i nierównomiernie, aby mogły służyć do ilościowego określenia różnic w zachowaniu się stali o niejednakowym stanie obróbki termicznej i różnym stopniu zanieczyszczenia. W niniejszej pracy użyto więc znacznie energiczniejszego środka, mianowicie półnormalnego roztworu chlorku sodowego. Kwasowość tego odczynnika, badana potencjometrycznie, wahała się w granicach $7,3 < P_H < 7,6$.

Po licznych próbach i niepowodzeniach zdecydowano się na zastosowanie metody okresowego zanurzania i wynurzania próbek z roztworu, jako dającej dość równomierne wyniki w ciągu stosunkowo krótkiego czasu.

Prowadzenie doświadczeń.

Próbki, po odtłuszczeniu mieszaniną alkoholu z eterem i zważeniu, zawieszano na haczykach szklanych. W ciągu dnia co pół godziny zanurzano je, a następnie wynurzano (rys. 2, Pl. II) z roztworu. W ciągu nocy od godz. 22-ej do 8-ej próbki były całkowicie zanurzone. Temperatura powietrza wahała się pomiędzy 17° a 23°, temperatura roztworu pomiędzy 18° a 21°. Roztwór zmieniano co 24 godz. Atmosfera pokoju, w którym przeprowadzano korozję, była wybitnie kwaśna (pracownia chemiczno-analityczna).

Po 5, 15, 23, 31 i 39 dniach wyjmowano po 3 próbki z każdej grupy celem przeprowadzenia pomiarów.

Pomiary szybkości korozji.

Wzorując się na pracy Czochraleskiego i Schmid'a¹⁾, zastosowano jako metodę mierze-

nia szybkości korozji porównawcze badania wytrzymałości na rozciąganie próbek skorodowanych i nieskorodowanych. Metoda ta, jakkolwiek nieumożliwiająca ścisłego określenia zużycia tworzywa przez korozję w jednostkach bezwzględnych, daje jednak wartościowe wyniki porównawcze. Dla próbek hartowanych, ze względu na trudność ich obrabiania i zrywania, pomiary wytrzymałości na rozciąganie zastąpiono pomiarami przewodności elektrycznej¹⁾.

Próby wytrzymałości na rozciąganie wykonano zapomocą maszyny Amslera, pomiary przewodności elektrycznej—zapomocą podwójnego mostka Thomsona. Specjalny uchwyt zapewniał przy pomiarze przewodności zachowanie stale jednakowej długości pomiarowej = 100 mm. Uchwyt ten, wraz z próbką, utrzymywano w kąpeli naftowej o stałej temperaturze 30°.

Dla orientacji oznaczano również straty ciężaru próbek, wywołane korozją. W tym celu próbki, po oznaczeniu wytrzymałości na rozciąganie lub przewodności, oczyszczano z rdzy zapomocą roztworu chlorku żelazowego w kwasie solnym²⁾ następnie suszono je i ważono.

Wyniki.

Tablice II do V podają wyniki średnie, uzyskane na podstawie 3 pomiarów. Porównanie szybkości korozji stali o różnym stopniu zanieczyszczenia ułatwia rys. 3; wpływ obróbki termicznej uwidoczniają rys. 4 i 5. Na rys. 6 zestawione są wyniki, uzyskane trzema, stosowanymi w niniejszej pracy, metodami mierzenia szybkości korozji.

W tablicach i na wykresach stosowane są następujące oznaczenia:

t , czas od chwili pierwszego zanurzenia próbki;
 Δt , czas od poprzedniego pomiaru;
 Q , całkowita siła rozrywająca po korozji;
 Q_0 , „ „ „ „ przed korozją;
 ΔQ , zmiana procentowego spadku siły rozrywającej od poprzedniego pomiaru;
 $\Delta Q/\Delta t$, szybkość korozji, wyrażona procentowym spadkiem siły rozrywającej;
 g , ciężar próbki po korozji w gramach;
 g_0 , „ „ „ „ przed korozją w gramach;

¹⁾ J. Czochraleski u. E. Schmid, Z. Metallkunde, 20, 1 (1928).

¹⁾ J. C. Hudson, Trans. Faraday Soc., 25, 177 (1929).

²⁾ A. Portevin, Rev. métall., 30, 275 (1933).

T A B L I C A II.

Wyniki pomiarów szybkości korozji stali ze środka pręta, wyżarzanej na perlit kulkowy.

Czas		Zmiany wytrzymałości na rozciąganie				Zmiany ciężaru		
t dni	Δt dni	Q kg	$\frac{Q_0 - Q}{Q_0} \cdot 100$ %	ΔQ %	$\frac{\Delta Q}{\Delta t}$ %/dzień	$\frac{g_0 - g}{g_0} \cdot 100$ %	Δg %	$\frac{\Delta g}{\Delta t} \cdot 100$ %/dzień
0	5	334	—	3,58	0,72	—	3,20	0,64
5	10	322	3,58	15,28	1,53	3,20	8,45	0,84
15	8	271	18,86	11,08	1,38	11,65	4,44	0,56
23	8	234	29,94	5,09	0,64	16,09	4,33	0,54
31	8	217	35,03	4,27	0,53	20,42	5,08	0,64
39		206	39,30			25,50		

T A B L I C A III.

Wyniki pomiarów szybkości korozji stali z obwodu pręta, wyżarzanej na perlit kulkowy.

Czas		Zmiany wytrzymałości na rozciąg.				Zmiany ciężaru			Zmiany przewodności		
t dni	Δt dni	Q kg	$\frac{Q_0 - Q}{Q_0} \cdot 100$ %	ΔQ %	$\frac{\Delta Q}{\Delta t}$ %/dzień	$\frac{g_0 - g}{g_0} \cdot 100$ %	Δg %	$\frac{\Delta g}{\Delta t}$ %/dzień	$\frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} \cdot 100$ %	$\Delta \gamma$ %	$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t}$ %/dzień
0	5	325	—	3,30	0,66	—	3,33	0,67	—	3,5	0,70
5	10	314	3,30	14,23	1,42	3,33	8,04	0,80	3,5	11,8	1,18
15	8	268	17,53	6,16	0,77	11,37	4,89	0,61	15,4	7,3	0,91
23	8	248	23,70	4,60	0,58	16,26	3,91	0,49	22,6	5,0	0,62
31	8	233	28,30	4,90	0,61	20,17	5,03	0,63	27,6	6,7	0,84
39		217	33,20			25,20			34,3		

T A B L I C A IV.

Wyniki pomiarów szybkości korozji stali z obwodu pręta, wyżarzanej na perlit pasemkowy.

Czas		Zmiany wytrzymałości na rozciąganie				Zmiany ciężaru		
t dni	Δt dni	Q kg	$\frac{Q_0 - Q}{Q_0} \cdot 100$ %	ΔQ %	$\frac{\Delta Q}{\Delta t}$ %/dzień	$\frac{g_0 - g}{g_0} \cdot 100$ %	Δg %	$\frac{\Delta g}{\Delta t}$ %/dzień
0	5	475	—	5,24	1,05	—	3,20	0,64
5	10	449	5,24	16,99	1,71	3,20	8,12	0,81
15	8	367	22,33	7,79	0,85	11,32	3,85	0,48
23	8	336	29,12	6,12	0,76	15,17	4,69	0,71
31	8	307	35,24	6,96	0,87	20,86	4,62	0,58
39		274	42,20			25,48		

T A B L I C A V.

Wyniki pomiarów szybkości korozji stali hartowanej (zmiany przewodności elektr.)

C z a s		Martenzyt z cementytem (temp. hart. 765°)			Martenzyt bez cementytu (temp. hart. 880°)		
t dni	Δt dni	$\frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} \cdot 100$ %	$\Delta \gamma$ %	$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t}$ %/dzień	$\frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} \cdot 100$ %	$\Delta \gamma$ %	$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t}$ %/dzień
0	5	—	4,3	0,86	—	4,7	0,94
5	10	4,3	13,9	1,39	4,7	13,2	1,32
15	8	18,2	9,0	1,12	17,9	8,4	1,05
23	8	27,2	5,2	0,65	26,3	6,3	0,79
31	8	32,4	6,0	0,75	32,6	6,5	0,81
39		38,4			39,1		

Δg , zmiana procentowego spadku ciężaru próbki od poprzedniego pomiaru;

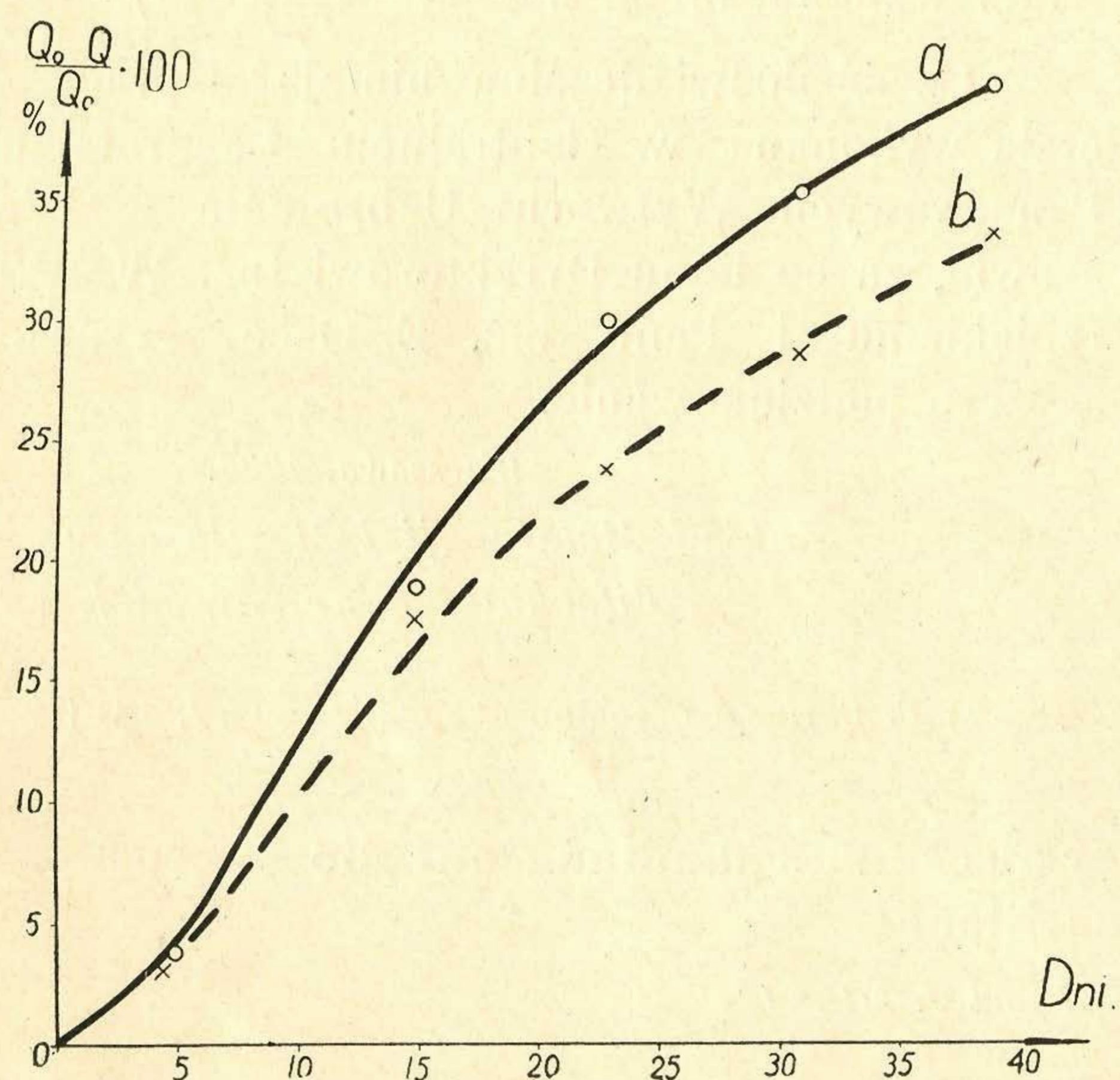
$\Delta g/\Delta t$, szybkość korozji wyrażona procentowym spadkiem masy próbki;

γ_0 , przewodność elektryczna przed korozją w odwrotnościach oma;

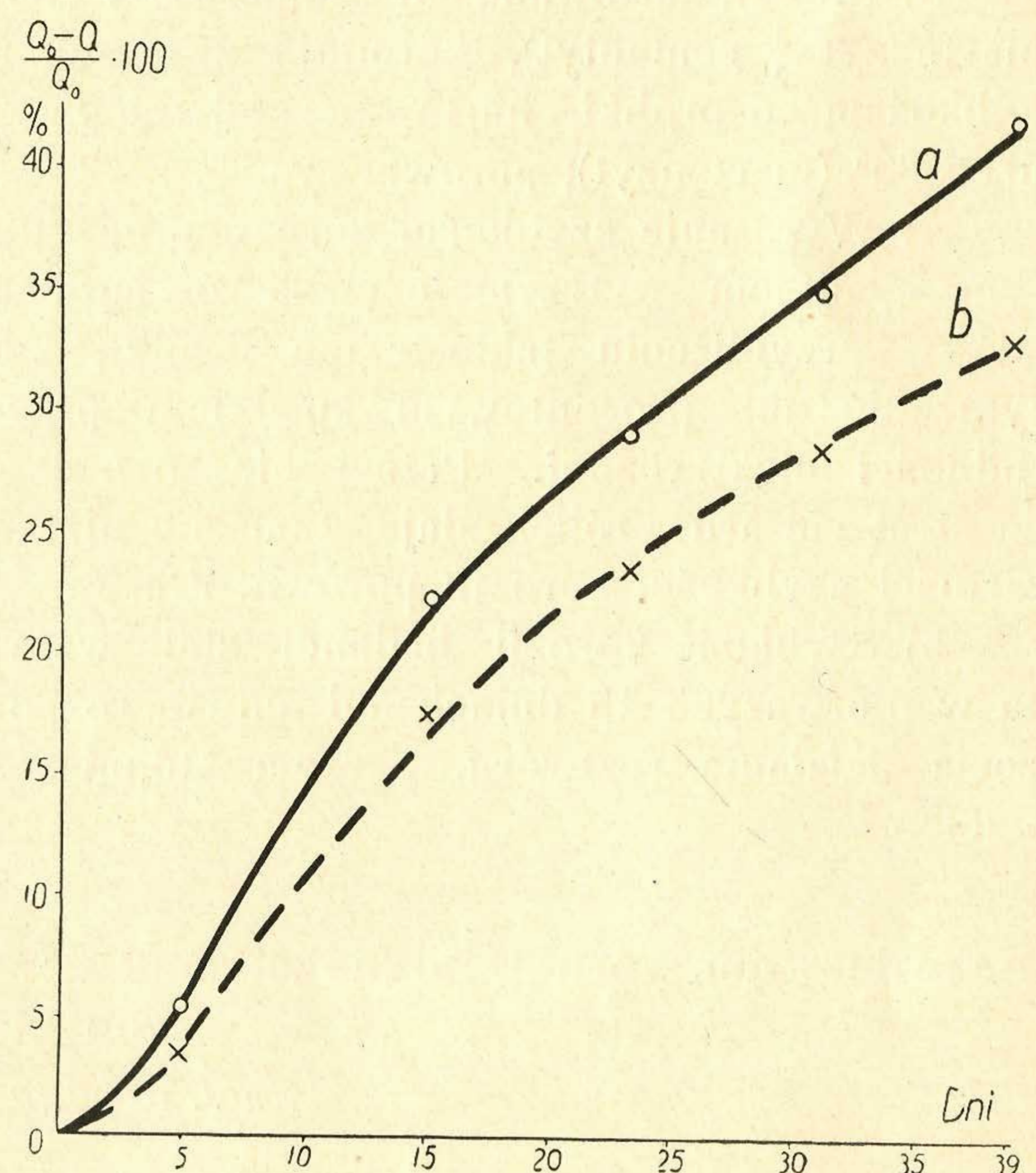
γ , przewodność elektryczna po korozji w odwrotnościach oma;

$\Delta \gamma$, zmiana procentowego spadku przewodności od poprzedniego pomiaru;

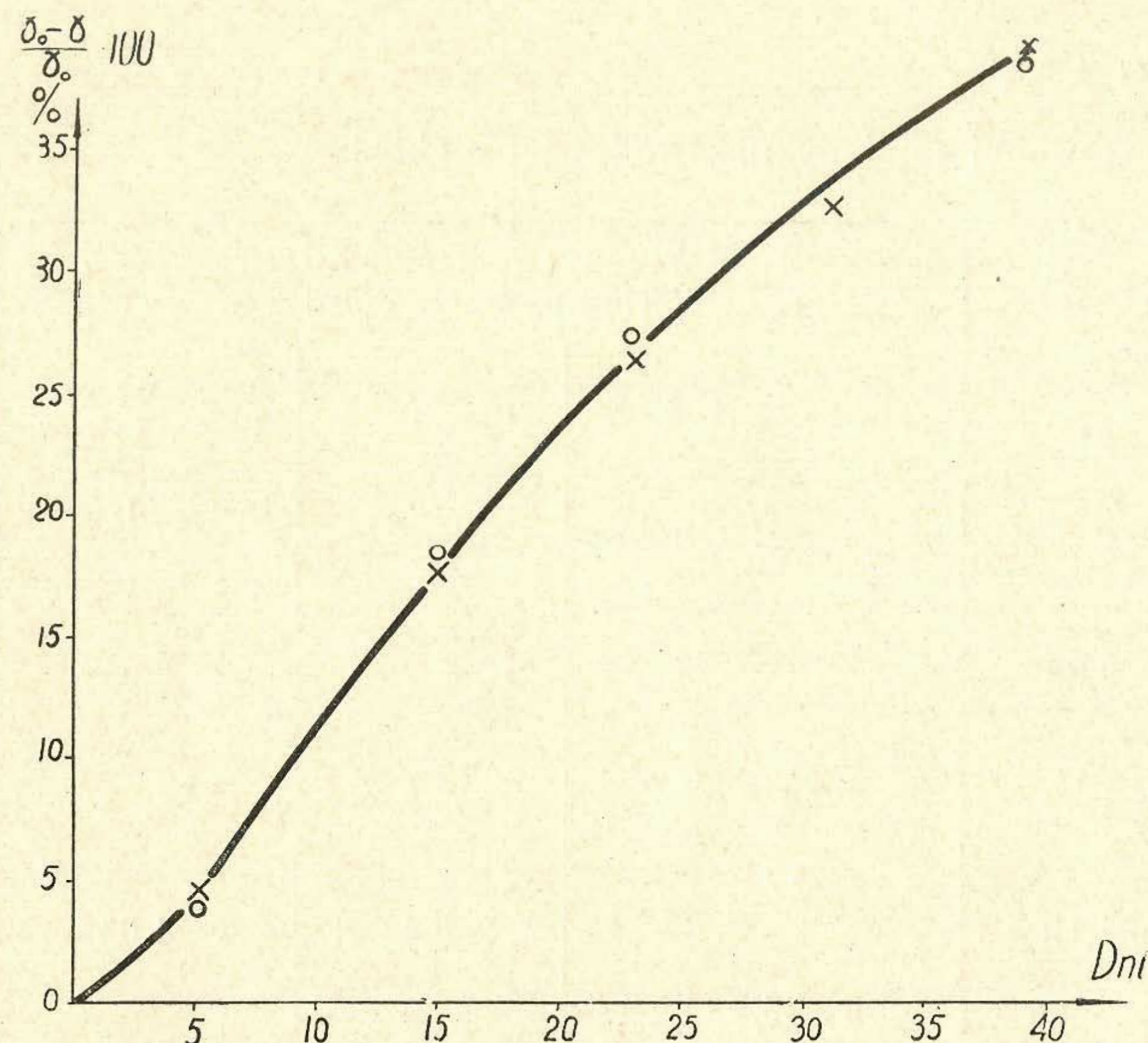
$\Delta \gamma/\Delta t$, szybkość korozji, wyrażona procentowym spadkiem przewodności elektrycznej.



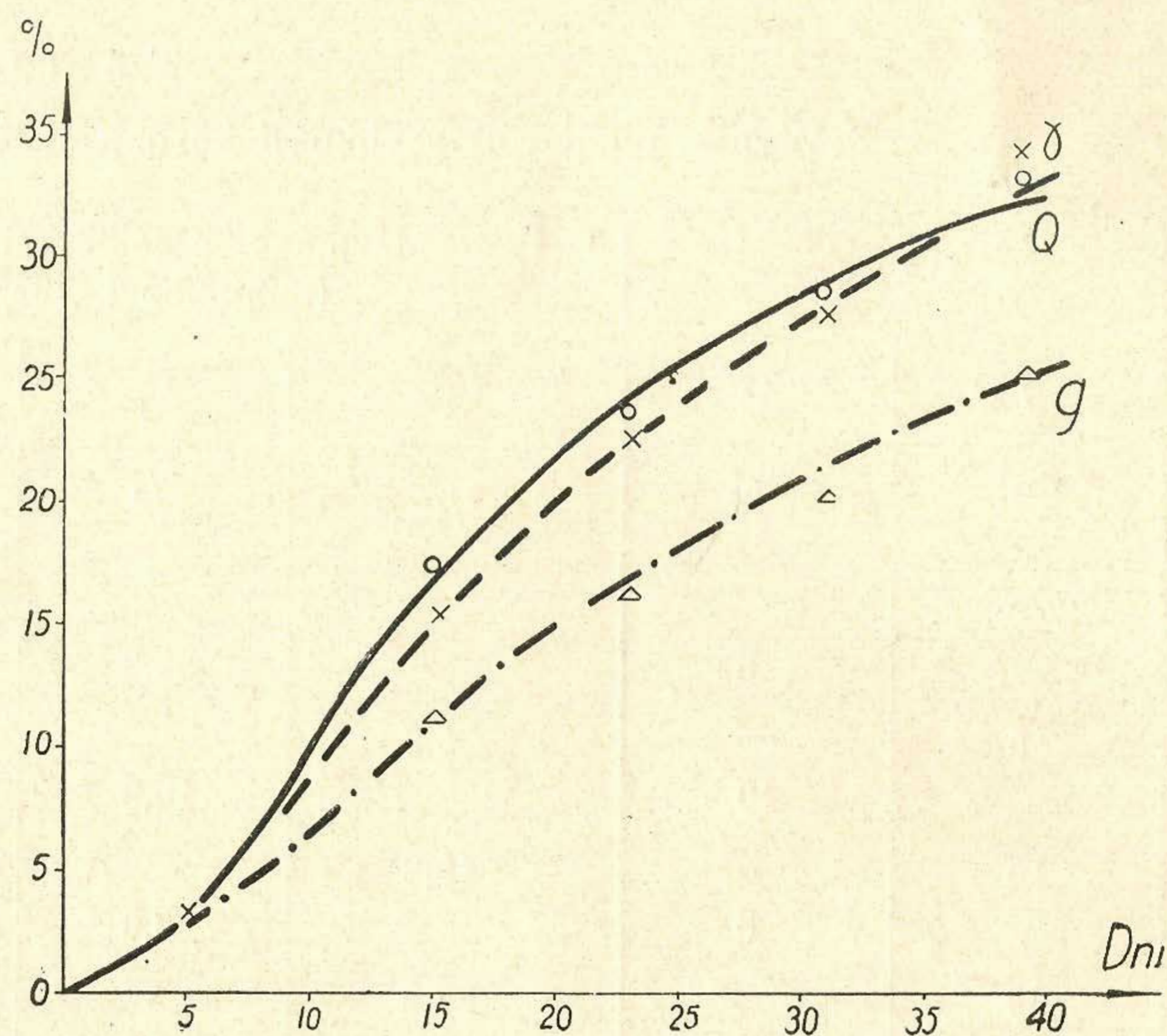
Rys. 3. Przebieg korozji próbek stali, pobranych ze środka (a) i z obwodu (b) pręta, wyżarzonych na perlit kulkowy. Korozja, wyrażona procentowym spadkiem siły rozrywającej (Q).



Rys. 4. Przebieg korozji próbek stali, pobranych z obwodu (a) i z środka (b) pręta, wyżarzonych na perlit pasmkowy. Korozja, wyrażona procentowym spadkiem siły rozrywającej (Q).



Rys. 5. Przebieg korozji próbek stali, hartowanych od temperatury 765° (○), względnie 880° (×). Korozja wyrażona procentowym spadkiem przewodności elektrycznej (γ).



Rys. 6. Przebieg korozji próbek stali z obwodu pręta, wyżarzonych na perlit kulkowy. Korozja wyrażona procentowym spadkiem siły rozrywającej (Q), przewodności (γ) i masy (g).

Wnioski.

1) Próbkę, pobrane ze środka pręta, korodują szybciej niż próbki z obwodu; porówn. rys. 3.

2) Próbkę, wyżarzonych na perlit pasemkowy, korodują szybciej niż próbki, wyżarzonych na perlit kulkowy; porówn. rys. 4.

3) Próbkę, hartowane od temperatury 765° (martensyt + cementyt), korodują z tą samą szybkością co próbki, hartowane od temperatury 880° (martensyt); porówn. rys. 5.

4) Wyrażanie szybkości korozji procentowym spadkiem wytrzymałości na rozciąganie daje w przybliżeniu takie same wyniki, jak wyrażanie jej procentowym spadkiem przewodności elektrycznej. Przeciwnie, oznaczanie strat ciężaru próbek daje znacznie niższe wartości szybkości korozji; porówn. rys. 6.

5) Szybkość korozji badanej stali wzrasta w pierwszych 15 dniach od chwili rozpoczęcia działania roztworu, poczem stopniowo maleje.

Przyczyną zjawiska, wymienionego w punkcie pierwszym, jest niewątpliwie większy stopień czystości stali przy obwodzie pręta, aniżeli w pobliżu jego środka (porówn. rys. 1). Szybszą korozję perlitu pasemkowego niż kulkowego należy tłumaczyć większym rozwinięciem powierzchni cementytu. Fakt zmniejszania się szybkości korozji po 15 dniach działania roztworu może pozostawać w związku z osadzaniem się warstwy rdzy na powierzchni próbek i wzbogacaniem się jej w miedź¹⁾.

Część doświadczalna niniejszej pracy została wykonana w Centralnym Laboratorium Państwowych Wytwórni Uzbrojenia w Warszawie, za co Panu Dyrektorowi Inż. W. Wierzejskiemu i Panu Inż. E. Osce wyrażamy szczerze podziękowanie.

Warszawa, 1935.

Zakład Metalurgji i Metaloznawstwa
Politechniki Warszawskiej.

¹⁾ C. Carius, Korrosion u. Metallschutz, 7, 181 (1931)

Einfluss der Verunreinigungen und der thermischen Behandlung auf die Korrosion von Lehen-Stahl

von J. CZOCHRALSKI und J. MILEJ

Zusammenfassung

Die aus dem Zentrum und aus der Peripherie eines Stahlstabes (0,8% C, 2% Mn) von 160 mm Durchmesser entnommenen Proben wur-

den während 39 Tagen in 1/2-stündigen Zeitabständen in eine 1/2 wässrige Natriumchloridlösung eingetaucht, um darauf in gleichen Zeitab-

ständen an der Luft zu verbleiben. In den Nachtzeiten ab 10 bis 8 Uhr tauchten die Proben in der Lösung. Als Mass der Korrosionsgeschwindigkeit diente die Querschnittsabnahme, welche für das ausgeglühte Material aus seiner Zugfestigkeitsverminderung, für das gehärtete dagegen aus der Erhöhung des elektrischen Widerstandes ermittelt wurde. Es wurden folgende Versuchsergebnisse erhalten: 1) das Material aus dem Zentrum, das mehr verunreinigt war, erwies sich weniger beständig, als das Material aus der

äusseren Zone; 2) von den ausgeglühten Proben waren die mit lammellarem Perlit weniger beständig als die mit körnigem Zementit; 3) Bei den gehärteten Proben konnte man keinen merklichen Unterschied in der Korrosionsgeschwindigkeit feststellen, gleichgültig ob als Ausgangsmaterial lammellarer Perlit oder körniger Zementit verwendet wurde.

Warszawa, 1935.

*Institut für Metallurgie und Metallkunde
der Technischen Hochschule.*