Dvoufázová ocel typu LDX 2101 pro výztuže betonu

LDX 2101 duplex steel for concrete reinforcement

Kovalčík T., Gonda A., Stoulil J.

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha

E-mail: jan.stoulil@vscht.cz

Tato práce je zaměřena na možnost využití nového typu duplexní oceli FeCr20Mn4Ni2N (LDX 2101) jako výztuže do betonu. V práci je porovnávána s ostatními materiály používanými pro výztuže betonu, a to zejména z hlediska mechanických a korozních vlastností. Z mechanických vlastností byly hodnoceny mez pevnosti, smluvní mez kluzu, tažnost a dále náchylnost ke koroznímu praskání. Odolnost vůči šterbinové a bodové korozi byla hodnocena pomocí metody elektrochemického šumu, expozičních zkoušek v modelovém pórovém roztoku betonu a měřením korozního potenciálu, polarizačního odporu a impedanční spektroskopie v betonových cihlách, které byly vyrobeny bez obsahu chloridů a pro porovnání i s obsahem chloridů 3 hm. % cement. Ocel FeCr20Mn4Ni2N vykazuje vysoké pevnostní charakteristiky. Z hlediska korozní odolnosti má obdobné chování jako běžná ocel FeCr18Ni8. Pouze ocel FeCr18Ni10Mo2 vykazuje pasivní chování v prostředí betonu kontaminovaného vysokým množstvím chloridů.

The study deals with the possibility to apply a new type of duplex steel FeCr20Mn4Ni2N (LDX 2101) as concrete reinforcement. The study compares it with other materials used for concrete reinforcement, especially in terms of mechanical and corrosion properties. Tensile strength, yield strength, ductility and susceptibility to corrosion cracking were mechanical properties subject to the assessment. Resistance to crevice and pitting corrosion was assessed by the electrochemical noise method and exposure tests in a model concrete pore solution with the addition of chlorides and by measurements of corrosion potential, polarization resistance and impedance spectroscopy in concrete bricks, which either did not contain any chlorides or contained chlorides in the amount of 3 wt. % cement as a reference. The steel FeCr20Mn4Ni2N shows high-strength characteristics. In terms of corrosion resistance, it has a similar behaviour as common steel FeCr18Ni8. Only the FeCr18Ni10Mo2 steel shows a passive behaviour in the environment of concrete contaminated with a high content of chlorides.

ÚVOD

Z důvodu zlepšení mechanických vlastností bývá beton velmi často vyztužován, a to zejména uhlíkovou ocelí. Uhlíková ocel se ve velmi alkalickém prostředí betonu (pH = 12-13) pasivuje [1]. Působením atmosférického oxidu uhličitého (tzv. karbonatací betonu) však velmi často dochází k poklesu pH a následně ke korozi výztuže v aktivním stavu [2]. Dalším negativním faktorem jsou chloridové ionty, které způsobují aktivaci výztuže i v nezkarbonatovaném betonu. Zdrojem chloridových iontů jsou v České republice převážně rozmrazovací soli.

Jakmile je koroze iniciována, začnou na povrchu výztuže vznikat korozní produkty (směsné oxidy a hydroxidy železa), které jsou kumulovány ve velmi malém prostoru okolo výztuže. Díky výraznému nárůstu objemu oproti původní oceli, pak dochází k praskání

krycí vrstvy betonu, což vede k ještě výraznějšímu urychlení koroze. Odstranění následků takovéto degradace je velice nákladné [3].

Existuje celá řada možností, jak se koroznímu napadení výztuží v betonu vyhnout, a předejít tak ekonomicky a časově náročným sanacím. V první řadě lze ovlivnit samotný beton, v druhé řadě pak výztuž. Na beton lze aplikovat nátěr, aby se minimalizovala propustnost vůči stimulátorům koroze, dále lze při míchání betonové směsi přidávat korozní inhibitory. Elektrochemické způsoby ochrany zahrnují kromě kontinuální katodické ochrany i jednorázové metody jako realkalizace či extrakce chloridů. Pro zlepšení korozní odolnosti oceli se nejčastěji využívá galvanické pozinkování nebo epoxidové povlaky na běžně užívané uhlíkové oceli. Nejperspektivnějším řešením koroze výztuží v betonu je však aplikace nízkonákladových korozivzdorných ocelí [4, 5].

Použitím tohoto druhu ocelí lze výrazně zvýšit životnost železobetonové stavby. Počáteční investice je samozřejmě vyšší, v rámci ceny celého projektu a jeho celkové životnosti však může dojít k výrazným úsporám v porovnání s nutností aplikace sanací v betonu vyztuženého uhlíkovou ocelí [2]. Zajímavou možností je zejména tzv. selektivní použití, kdy jsou výztuže z korozivzdorné oceli aplikovány pouze v 1-5 svrchních vrstvách vyztužení.

Nízké ceny korozivzdorných ocelí je dosahováno zejména sníženým obsahem niklu, který se pohybuje zpravidla pod 5 hm. % (u typu LDX 2101 dokonce méně než 2 hm. %) [6]. Jejich dobré mechanické vlastnosti, dostatečná korozní odolnost a relativně nízká cena je předurčují jako slibné materiály pro výztuže betonu [7,8].

Cílem této práce bylo porovnat mechanické vlastnosti, odolnost proti šterbinové a bodové korozi a náchylnost ke koroznímu praskání v modelovém pórovém roztoku a v betonových cihlách materiálu FeCr20Mn4Ni2N (LDX 2101) s běžně používanými ocelmi s vyšším obsahem niklu FeCr18Ni8 (EN 1.4301) a FeCr18Ni10Mo2 (EN 1.4404). Pro srovnání byly do experimentů zahrnuty i feritická korozivzdorná ocel FeCr17 (EN 1.4016), žárově zinkovaná ocel a běžná uhlíková ocel.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro experimentální část byly všechny druhy ocelí označeny: feritická ocel FeCr17 („1“), austenitická ocel FeCr18Ni8 („2“), austenitická ocel legovaná molybdenem FeCr18Ni10Mo2 („3“), duplexní ocel FeCr20Mn4Ni2N („4“) a uhlíková ocel („UO“). Přesné složení korozivzdorných ocelí je uvedeno v Tab. 1. PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) bylo počítáno dle vztahu:

$$PRE = 1 \times \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 15 \times \%N$$

Zkoušky v pórovém roztoku

Šterbinová koroze – ZRA a hmotnostní úbytky

Obě tato měření probíhala v modelovém pórovém roztoku zkarbonatovaného betonu kontaminovaného chloridy. Modelové prostředí se skládalo z nasyceného

roztoku CaCO_3 o $\text{pH} = 8,1$ s obsahem $100 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ chloridových iontů (NaCl). Před experimentem byly vzorky ocelí povrchově upraveny – jedna polovina zokujením při $1050^\circ\text{C}/1\text{h}$ s ochlazením na vzduchu (vzorky označeny „Z“) a druhá polovina obroušením na brusném papíru o hrubosti P120 (vzorky „P“). Zokujení bylo provedeno za účelem simulace o chrom ochuzeného povrchu po předchozí oxi-daci (svařování, nedostatečné moření z výroby, apod.).

Pro měření ZRA (Zero Resistance Ammetry) byly do pórového roztoku ponořeny spolu s referenční chloridostříbrnou elektrodou (Ag/AgCl) dva vzorky stejného typu oceli se stejnou úpravou povrchu. Na pracovním vzorku byly vytvořeny pomocí gumových o-kroužků simulované šterbiny (Obr. 1a). Pro každý typ vzorku byla provedena 3 měření.

Hmotnostní úbytky byly sledovány u vzorků oceli s oběma typy povrchu, které byly exponovány v modelovém pórovém roztoku po dobu 120 dní (Obr. 1b). Od každého typu vzorku byly exponovány 3 kusy.

Korozní praskání

U jednotlivých druhů ocelí byly na normalizovaných vzorcích válcovitého tvaru s pracovní částí o délce 10 mm a průměru 4 mm provedeny zkoušky mechanických vlastností v tahu pomocí metody SSRT – slow strain rate tensile test – s absolutní rychlostí namáhání $10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (relativní rychlost namáhání 10^{-6} s^{-1}) a rychlostí záznamu posunu čelistí po 60 s. Zkoušky probíhaly v modelovém pórovém roztoku betonu kontaminovaném chloridovými ionty a pro porovnání poté i na vzduchu. Z těchto zkoušek byly vyhodnoceny mechanické vlastnosti materiálů a náchylnost ke koroznímu praskání.

Betonové cihly

Pro sledování korozního chování výztuže v betonu byly vyrobeny v dřevěné formě betonové cihly ($250 \times 140 \times 60 \text{ mm}$) bez a s přidavkem chloridových iontů (3 hm. % Cl^- na cement). V těchto cihlách byly zalaty omořené a odmaštěné vzorky jednotlivých druhů ocelí (2 vzorky pro každý typ materiálu), do nichž byly zašroubovány šrouby z oceli AISI 316 (EN 1.4401) za účelem zprostředkování kontaktu pro měření.

Cihly byly následně vystaveny vlhké atmosféře a po 7 týdnech bylo sledováno chování výztuží metodami samovolného korozního potenciálu, polarizačního odpo-

Tab. 1. Složení korozivzdorných ocelí (hm.%) / The composition of stainless steels (wt.%)

Typ oceli	C	N	Cr	Ni	Mn	Cu	Mo	Ti	Si	P	S	PREN
FeCr17	0,014	0,114	15,2	1,04	0,53	0,05	–	0,04	0,25	0,020	0,005	17,0
FeCr18Ni8	0,015	0,050	17,7	7,39	1,36	0,36	0,25	0,04	0,21	0,024	0,022	19,3
FeCr18Ni10Mo2	0,012	0,040	17,3	9,44	1,71	0,65	1,87	0,04	0,36	0,026	0,027	24,1
FeCr20Mn4Ni2N	0,045	0,156	19,3	2,14	4,07	0,22	0,09	0,04	0,68	0,022	0,003	22,1

Obr. 1. Cella pro měření ZRA (a), cela pro měření korozních úbytků (b)
 Fig. 1. The cell for ZRA measurement (a) and corrosion weight loss measurement (b)

ru a impedanční spektroskopie. Referenční elektrodou byla elektroda chloridostříbrná (Ag/AgCl) a jako proti-elektroda byla použita síť aktivovaného titanu obaleného vlhkou látkou.

Měření LPR probíhalo v rozmezí -20 až +20 mV od samovolného korozního potenciálu s rychlostí snímání 0,1 mV s⁻¹ a rychlostí záznamu po 1 s. EIS byla měřena v rozmezí frekvencí od 5.10³ Hz do 5.10⁻³ Hz a amplitudou ± 20 mV od samovolného korozního potenciálu se záznamem 5 hodnot na dekádu.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Zkoušky v pórovém roztoku

Štěrbínová koroze – ZRA a hmotnostní úbytky

Na Obr. 2 je uveden profil z GD-OES (glow discharge optical emission spectroscopy) analýzy. Dokumentuje ochuzení o chrom v materiálu pod vrstvou okují.

Obr. 3 uvádí záznam hodnot korozního potenciálu při zkoušce v pórovém roztoku. Zokujené vzorky mají výrazně nižší potenciál než vzorky s broušeným povrchem. U všech vzorků dochází ke snížení hodnoty potenciálu po několika hodinách expozice, výjimkou je pouze materiál FeCr18Ni10Mo2. Pokles potenciálu je pravděpodobně způsoben iniciací štěrbinové koroze.

Potenciálový ani proudový šum nevykázaly možnost sledování iniciace korozního napadení. Na Obr. 4 jsou uvedeny hodnoty proudu v makročlátku (vzorek

s umělou štěrbinou/vzorek bez štěrbinou) za 24 h expozice, přepočtené na korozní rychlost anody (vzorek s umělou štěrbinou). V druhé části grafu jsou uvedeny korozní rychlosti vyhodnocené z hmotnostních úbytků po 120denní expozici. Vzhledem k faktu, že hodnoty z měření ZRA jsou konzervativní (skutečná korozní rychlost je pravděpodobně mnohem vyšší než pouhý příspěvek makročlátku s povrchem bez umělé štěrbinou), je velmi pravděpodobné, že se korozní rychlost s časem výrazně snižuje. Pravděpodobně je blokováno ústí štěrbin, vznikajícími korozními produkty [9]. Ve většině případů je korozní rychlost zokujených vzorků vyšší než broušených.

Obr. 2. Závislost obsahu chromu na vzdálenosti od rozhraní oxid/kov

Fig. 2. Dependence of chromium content on the distance from the oxide/metal interface

Obr. 3. Závislost samovolného korozního potenciálu na čase
Fig. 3. Time dependence of free corrosion potential

Obr. 4. Průměrné korozní rychlosti
Fig. 4. Average corrosion rates

Korozní praskání

Vyhodnocením tahových diagramů byly zjištěny mechanické vlastnosti jednotlivých druhů ocelí (viz Tab. 2) ve dvou prostředích. Z výsledků je patrné, že vliv pórového roztoku (a chloridových iontů) má na mechanické vlastnosti zanedbatelný vliv. Náchylnost ke koroznímu praskání se tedy nepodařilo ani u jednoho druhu oceli metodou SSRT prokázat.

Zcela zjevně má však duplexní ocel LDX 2101 (FeCr20Mn4Ni2N) výrazně vyšší mez pevnosti a smluvní mez kluzu než ostatní typy korozivzdorných ocelí, z čehož lze po stránce čistě mechanické vyvodit jednoznačné úspory materiálu na průměru výztuže.

Betonové cihly

Při měření EIS vykazovala impedanční spektra přítomnost buď 1, či 2 RC členů. 1 RC člen byl ve spektru patrný v případě nekontaminovaného betonu a vyšších polarizačních odporů vzorku. Je pravděpodobné, že 2 RC členy vykazuje impedanční spektrum povrchu, který je lokálně aktivován. Byly proto pro vyhodnocení využity dva typy ekvivalentního obvodu pro pasivní a lokálně aktivní povrch (Obr. 5).

Tab. 2. Mechanické vlastnosti zkoušených druhů ocelí / Mechanical properties of tested steels

Druh oceli	Podmínky	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)
FeCr17	pór. roztok	459	460	25,9
	vzduch	466	469	27,2
FeCr18Ni8	pór. roztok	446	725	78,7
	vzduch	437	728	86,9
FeCr18Ni10Mo2	pór. roztok	448	590	62,6
	vzduch	436	591	70,3
FeCr20Mn4Ni2N	pór. roztok	725	771	46,8
	vzduch	736	783	41,5
Uhlíková ocel	pór. roztok	206	330	47,1
	vzduch	203	330	45,4

Obr. 5. Elektrické ekvivalentní obvody pro měření EIS
Fig. 5. Electrical equivalent circuits for EIS measurement

V Tab. 3 a 4 je uveden souhrn výsledků v podobě korozních potenciálů a polarizačních odporů. Jsou vždy uvedeny hodnoty pro oba vzorky každého typu materiálu. Žlutou barvou jsou vyznačeny vzorky, jejichž impedanční spektrum vykazovalo 2 RC členy (aktivní chování). Protože v případě měření lineárního polari-

Tab. 3. Porovnání samovolných korozních potenciálů v kontaminovaných a nekontaminovaných cihlách / A comparison of free corrosion potential in contaminated and non-contaminated concrete bricks

Druh cihel	Kontaminované	Nekontaminované
Druh oceli	$E_{kor}/Ag/AgCl$ (mV)	$E_{kor}/Ag/AgCl$ (mV)
FeCr17	-877	-229
	-854	-232
FeCr18Ni8	-512	-219
	-640	-209
FeCr18Ni10Mo2	-537	-211
	-498	-200
FeCr20Mn4Ni2N	-960	-254
	-1015	-255
UO	-741	-512
	-994	-528

Tab. 4. Porovnání polarizačních odporů z měření EIS a LPR v kontaminovaných a nekontaminovaných cihlách / A comparison of LPR and EIS measurement of polarisation resistance in contaminated and non-contaminated concrete bricks

Typ cihel	Kontaminované		Nekontaminované	
Typ oceli	LPR	EIS	LPR	EIS
	R_p ($k\Omega \cdot m^2$)	$R_{CT} + R_{POR} + R_{el_{yt}}$ ($k\Omega \cdot m^2$)	R_p ($k\Omega \cdot m^2$)	$R_{CT} + R_{el_{yt}}$ ($k\Omega \cdot m^2$)
FeCr17	0,09	0,67	1439	1267
	0,08	1,58	3181	1617
FeCr18Ni8	0,69	1,62	1284	4941
	0,15	0,13	1223	1983
FeCr17Ni10Mo2	1,33	4,24	1300	2561
	1,14	1,55	1050	3435
FeCr20Mn4Ni2N	0,03	0,05	628	4982
	0,01	0,00	698	4843
UO	0,20	0,16	6	1
	0,07	0,07	8	2

začního odporu (LPR) nebyl kompenzován IR spád, je do hodnoty polarizačního odporu z metody EIS započten kromě odporu proti přenosu náboje, případně odporu elektrolytu v pórech korozních produktů (důlcích) i odpor elektrolytu v pórech betonu. Vzhledem k jeho o několik řádů nižší hodnotě je to však zanedbatelné. V nekontaminovaném betonu jsou všechny materiály pasivní, přestože uhlíková ocel má o několik řádů nižší polarizační odpor. Jedinou ocelí, která v prostředí kontaminovaného betonu zůstává pasivní, je austenitická ocel legovaná molybdenem. Ostatní druhy ocelí jeví známky lokalizovaného napadení. Výsledky neodpovídají teoretickým předpokladům odolnosti vůči bodové korozi dle PREN (Tab. 1) a je pravděpodobné, že molybden je mnohem významnější legurou pro odolnost k bodové/štěrbínové korozi než chrom a dusík [10]. Koeficienty pro výpočet PREN nelze zobecňovat na všechna prostředí.

ZÁVĚR

Zokujením vzniká na povrchu materiálu vrstva ochuzená o chrom, která má za následek zvýšené riziko lokálního korozního napadení štěrbinovou korozi.

Korozní rychlost se vlivem blokování vzniklé štěrbinové koroze snižuje, zokujené vzorky však mají jednoznačně vyšší korozní rychlost v porovnání se vzorky broušenými. LDX 2101 má v modelovém pórovém roztoku betonu mírně vyšší korozní rychlost než austenitické oceli.

Po vyhodnocení mechanických zkoušek se nepodařilo ani u jednoho druhu oceli prokázat náchylnost ke koroznímu praskání v modelovém kontaminovaném pórovém roztoku zkarbonatovaného betonu. Duplexní

ocel FeCr20Mn4Ni2N (LDX 2101) má však jednoznačně mnohem vyšší mez pevnosti a smluvní mez kluzu než ostatní typy ocelí.

Jako nejodolnější typ oceli v betonu kontaminovaného chloridy se ukázala austenitická ocel legovaná molybdenem, což dokazují obě elektrochemické metody. LDX 2101 těmto podmínkám neodolává dle očekávání – hodnoty polarizačního odporu má na úrovni uhlíkové či feritické oceli.

Duplexní ocel LDX 2101 vykazuje téměř dvojnásobné hodnoty smluvní meze kluzu, z čehož lze vyvodit jisté ekonomické úspory na průřezu výztuže. Její odolnost vůči bodové a štěrbinové korozi je v betonu kontaminovaném chloridovými ionty výrazně nižší než u materiálu FeCr18Ni10Mo2 a jen mírně nižší než FeCr18Ni8. Vzhledem k prakticky dokázané vysoké životnosti betonu vyztuženého ocelí FeCr18Ni8 v agresivních podmínkách (molo v Progresu, Yucatán, Mexiko [11]), je nutné udělat definitivní závěr o korozní odolnosti materiálu FeCr20Mn4Ni2N (LDX 2101) až po dlouhodobých zkouškách v extrémním prostředí tunelu Mrázovka, které v současnosti probíhají.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2013).

LITERATURA

- Kuiri, S. C.; et al. Corrosion behaviour of low nickel stainless steel vis-a-vis conventional and corrosion resistant structural steels for rebar applications. *Transactions of the Indian Institute of metals* **2000**, 53, 63–69.

2. Alonso-García, M. C.; a kol. Corrosion behaviour of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete. *Cement and Concrete Research* **2007**, 37, 1463–1471.
3. Song, H. W.; Saraswathy V. Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures – A Review. *International Journal of Electrochemical Science* **2007**, 2, 1–28.
4. Bautista, A.; et al. Corrosion behaviour of low-nickel austenitic stainless steels reinforcements: A comparative study in simulated pore solutions. *Cement and Concrete Research* **2006**, 36, 1922–1930.
5. Alonso-García, M. C.; a kol. Corrosion behaviour of innovative stainless steels in mortar. *Cement and Concrete Research* **2007**, 37, 1562–1569.
6. Snis, M.; Olsson J. Reduce costs for storage and distribution of desalted water – use duplex stainless steel. *Desalination* **2008**, 223, 476–486.
7. Herrera, C.; a kol. Design of a novel Mn-based 1 GPa duplex stainless TRIP steel with 60% ductility by a reduction of austenite stability. *Acta Materialia* **2011**, 59, 9653–9664.
8. Nürnberber, U.; Wu, Y. Stainlesssteel in concrete structures and in the fastening technique. *Materials and Corrosion* **2008**, 59, 144–158.
9. Newman, R. C. Understanding the Corrosion of Stainless Steel. *Corrosion* **2001**, 57 (12), 1030-1041.
10. Mietz, J.; Ruckert, J. Electrochemical investigations of high strength stainless steels for rock and ground anchors. *Materials and Corrosion* **1997**, 48, 353-363.
11. Knudsen, A.; Skovsgaard, T. Concrete ahead of its peers. *Concrete Engineering International* **1999**, 3 (6), 58-61.