

Egy közel 150 éves öntöttvas vízvezetékcső grafitos korróziójának mikroszerkezeti vizsgálata

Microstructural investigation of graphitic corrosion in an approximately 150-year-old cast-iron water pipe

TÖRÖK TAMÁS ISTVÁN¹, KONCZ-HORVÁTH DÁNIEL², HEGEDÜS BALÁZS¹,
MÁDI LAURA¹

¹Miskolci Egyetem, Fémelőállítási és Öntészeti Intézet, Miskolc

²Miskolci Egyetem, Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolc

A XIX. század második felében kiépített öntöttvas vízvezeték-hálózatok számos eleme napjainkban is üzemel, ezért hosszú távú korróziós viselkedésük vizsgálata mérnöki és örökségvédelmi szempontból egyaránt jelentős. A tanulmány célja egy közel 150 éves öntöttvas vízvezetékcső grafitos korróziójának mikroszerkezeti és kémiai vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) és energiadiszipatív röntgenspektroszkópia (EDS) alkalmazásával, különös tekintettel a grafitos korrózió mikroszerkezeti jellemzőinek és kialakulási mechanizmusának feltárására. A vizsgálatok kimutatták, hogy a közel 150 éves üzemidő ellenére a cső eredeti keresztmetszetének jelentős része megőrződött. A korrózió elsősorban a grafitlemezék környezetében zajlott, ahol lokális vas- és szilíciumtartalmú oxidfázisok kialakulása volt megfigyelhető. Az EDS-vizsgálatok emellett klór jelenlétét is kimutatták a korrodált zónákban, amely összhangban áll a grafitos korrózió szakirodalomban ismertett mechanizmusával. Az eredmények hozzájárulnak a történeti öntöttvas vízvezetékek hosszú távú korróziós folyamatainak és a grafitos korrózió kialakulásának jobb megértéséhez.

Kulcsszavak: grafitos korrózió, öntöttvas vízvezeték, történeti vízvezeték-hálózat

Many cast-iron water distribution pipelines installed during the second half of the nineteenth century remain in service today, making the investigation of their long-term corrosion behaviour important from both engineering and heritage conservation perspectives. The aim of this study was to investigate the microstructural and chemical characteristics of graphitic corrosion in an approximately 150-year-old cast-iron water pipe using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), with particular emphasis on the microstructural features and formation mechanism of graphitic corrosion. The results revealed that, despite nearly 150 years of service, a substantial portion of the original pipe cross-section had been preserved. Corrosion occurred predominantly in the vicinity of the graphite flakes, where localized formation of iron- and silicon-containing oxide phases was observed. Furthermore, EDS analyses detected the presence of chlorine within the corroded regions, consistent with the graphitic corrosion mechanism reported in the literature. These findings contribute to a better understanding of the long-term corrosion processes and graphitic corrosion occurring in historical cast-iron water distribution systems.

Keywords: graphitic corrosion, iron alloys, cast iron, cast-iron water pipe, historical water distribution network

1. Bevezetés

A szürkeöntöttvas alkalmazása több mint kétezer éves múltra tekint vissza, azonban a modern öntöttvas nagyüzemi gyártása Abraham Darby koksszal történő nagyolvasztási eljárásának bevezetésével, 1707-ben kezdődött meg. A XVIII. századtól az öntöttvas csövek fokozatosan megjelentek a nagy kiterjedésű vízellátó rendszerekben. A korszak egyik legismertebb példája a Versailles vízellátását biztosító Machine de Marly volt (1. ábra), amely jól szemlélteti a kor fejlett vízgépészeti megoldásait és a vezetékes vízellátás korai alkalmazását. A XIX. század második felében az iparosodás, a városiasodás és a közegészségügyi követelmények fejlődése Európa-szerte felgyorsította a korszerű ivóvízellátó rendszerek kiépítését, amelyekben az öntöttvas csövek váltak a legelterjedtebb vezetékhagyományokká. Magyarországon a korszerű vízvezeték-hálózat kiépítése Pesten kezdődött meg, ahol az Első Pesti Vízmű 1868-ban átadott létesítményeihez szintén öntöttvas csöveket alkalmaztak [1–3].



1. ábra. A Machine de Marly korabeli ábrázolása Pierre-Denis Martin festményén (1722–1724). A XVIII. század elején működő vízellátó rendszer a vezetékes vízellátás egyik legismertebb történelmi példája [2]

Az öntöttvas kedvező önthetősége, nagy nyomószilárdsága, megfelelő kopásállósága és viszonylag jó korrózióállósága lehetővé tette, hogy számos vezetéket több mint egy évszázadon keresztül üzemben maradjon. Napjainkban is jelentős hosszúságú történelmi öntöttvas vízvezeték-hálózat működik világszerte, ezért ezek állapotának felmérése, maradó élettartamának becslése és felújításának tervezése mind műszaki, mind örökségvédelmi szempontból kiemelt jelentőségű [4].

Az öntöttvas csővezetékek hosszú távú üzemeltetését elsősorban a korróziós folyamatok befolyásolják. A korrózió mértékét és jellegét számos tényező határozza meg, többek között a talaj vagy a szállított közeg kémiai összetétele, az oxigénellátottság, a nedvességtartalom, valamint az öntöttvas mikroszerkezete. A különböző korróziós mechanizmusok közül a szürkeöntöttvas esetében kiemelt jelentőségű a grafi-

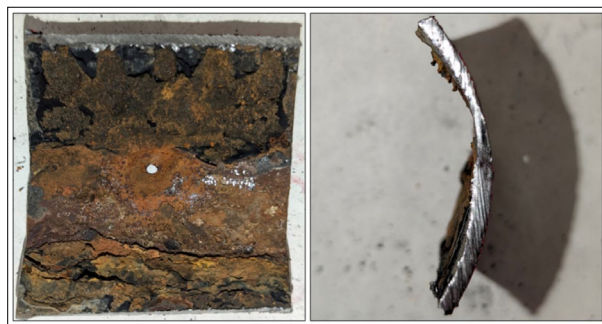
tos korrózió, amely során a fémes mátrix szelektíven feloldódik, miközben a grafitlemezek és a korróziós termékek nagyrészt visszamaradnak. Ennek következtében a cső külső geometriája gyakran megőrződik, ugyanakkor a mechanikai szilárdsága jelentősen csökken.

A grafitos korrózió mechanizmusát számos kutató vizsgálta. A klasszikus leírások szerint a grafitlemezek katódként viselkednek, míg a ferrites-perlites mátrix anódként oldódik. Újabb vizsgálatok rámutattak arra, hogy a korróziós folyamatban nemcsak a galvanikus kölcsönhatások, hanem a korróziós termékek szerkezete és az iontranszport is meghatározó szerepet játszik. Logan [5] és mások is kimutatták, hogy a grafitlemezek közötti korróziós réteg a korróziós folyamat előrehaladását is befolyásolja, míg Pimenta-Richardson [6] felhívta a figyelmet a szilícium oxidációjának és a korróziós termékek összetételének jelentőségére. Ennek ellenére viszonylag kevés olyan vizsgálat áll rendelkezésre, amely közel másfél évszázados üzemidőt követően elemzi a történelmi öntöttvas vízvezetékek mikroszerkezeti állapotát és korróziós rétegének kémiai összetételét [4, 5].

A jelen tanulmány célja egy közel 150 éves öntöttvas vízvezetékcső grafitos korróziójának mikroszerkezeti és kémiai vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) és energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (EDS) alkalmazásával. A vizsgálatok során a grafitos korrózió mikroszerkezeti jellemzőit, a korróziós termékek eloszlását, valamint a grafitlemezek környezetében kialakuló elemeloszlást elemeztük annak érdekében, hogy hozzájáruljunk a történelmi öntöttvas vízvezetékek hosszú távú korróziós folyamatainak és a grafitos korrózió kialakulási mechanizmusának jobb megértéséhez.

2. Az ötvözetlen szénacél korróziója

Az ötvözetlen szénacél vízcsövek jellegzetes vízdali korróziós tönkremenetelének elsődleges oka a vízben oldott oxigén jelenlétében lejátszódó elektrokémiai korrózió. A korróziós folyamat rendszerint az oxigén-



2. ábra. Sprinkler rendszerből származó, AISI 1020 minőségű, alacsony széntartalmú acélcső kivágott szakaszának vízdali korróziós károsodása. A korrózió következtében jelentős falvékonyodás és lokális átlukadás figyelhető meg

nel jobban ellátott felületi területeken indul meg, majd idővel a csőfal fokozatos elvékonyodásához, végül akár átlukadásához vezet (2. ábra). A kialakuló korróziós termékek porózus szerkezetük miatt nem képeznek tartós védőréteget, ezért a korrózió folyamatosan előrehalad. Ennek eredményeként hosszabb üzemidő után jelentős falvékonyodás és lokális átlukadás alakulhat ki.

A 2. ábrán egy korábbi vizsgálatunk során elemzett, sprinkler rendszerből származó, AISI 1020 minőségű, alacsony széntartalmú acélső kivágott szakasza látható. A mintán jól megfigyelhető a vízdali korrózió következtében kialakult jelentős falvékonyodás és a lokális átlukadás.

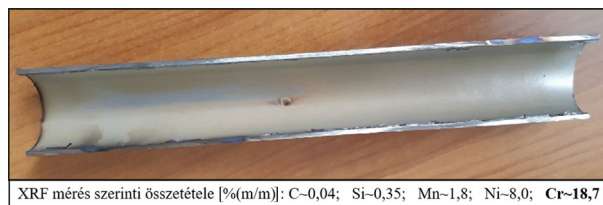
Az ötvöztelen szénacélok korróziója elsősorban a fémes keresztmetszet fokozatos csökkenésével jár. Ezzel szemben a szürkeöntöttvasban lejátszódó grafitos korrózió során a fémes mátrix szelektíven oldódik, miközben a grafitlemezek és a korróziós termékek nagyrészt megőrzik az eredeti szerkezetet. Ennek következtében a két anyag korróziós viselkedése és tönkremeneteli mechanizmusa jelentősen eltér egymástól.

3. A rozsdamentes acél korróziója

A rozsdamentes acélok korrózióállóságát elsősorban a legalább mintegy 11–30 % (m/m) krómtartalom biztosítja. A króm oxidáló környezetben a felületen néhány nanométer vastagságú, tömör szerkezetű, króm(III)-oxidban gazdag passzív védőréteget hoz létre, amely jelentősen csökkenti a fém oldódási sebességét. Kedvező környezeti feltételek mellett ez a passzív réteg sérülés esetén is képes spontán újraképződni, ezért a rozsdamentes acélok lényegesen jobb korrózióállósággal rendelkeznek, mint az ötvöztelen szénacélok.

A passzív réteg stabilitását azonban nagymértékben befolyásolja a környezet összetétele. Különösen a kloridionok jelenléte, a hőmérséklet emelkedése, valamint a kedvezőtlen áramlási és oxigénellátási viszonyok elősegíthetik a passzív film lokális károsodását. A passzív állapot megszűnését követően a védőréteg alatt a fém intenzív oldódása indulhat meg, amelynek egyik legjellemzőbb formája a lyukkorrózió (*pitting* korrózió). Ennek során a korrózió kis felületre koncentrálódik, miközben a környező felület továbbra is passzív állapotban marad, ezért a károsodás gyakran nehezen észlelhető, ugyanakkor rövid idő alatt jelentős helyi anyagvesztést okozhat (3. ábra).

Az ötvöztelen és a rozsdamentes acélok korróziós vi-



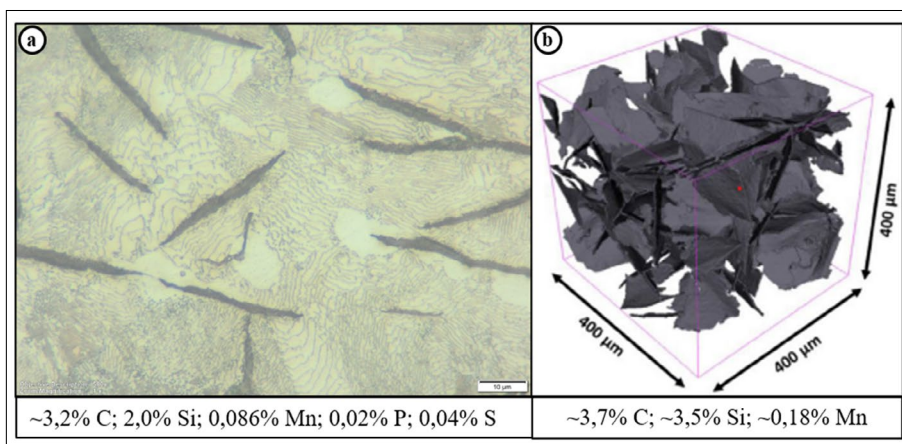
3. ábra. Krómmal erősen ötvözött, 10.4301 MSZ EN minőségű rozsdamentes csődarab lyukkorróziós (*pitting*) károsodása

selkedésétől eltérően a szürkeöntöttvasban a grafitlemezek jelenléte alapvetően befolyásolja a korróziós folyamatokat. Ennek következtében a szürkeöntöttvas sajátos korróziós mechanizmussal rendelkezik, amelyet a következő fejezetben ismertetünk.

4. A szürkeöntöttvas

A nagyipari vas- és acélgyártás fejlődésével párhuzamosan egyre szélesebb körben terjedtek el a viszonylag olcsón előállítható, magas széntartalmú (~2,5–4,0 % (m/m)) és kedvező öntészeti tulajdonságokkal rendelkező öntöttvasok. A települési vízvezeték-hálózatok kiépítéséhez elsősorban grafitos, szürkötörű öntöttvasakat (*grey cast iron*) alkalmaztak, amelyek jó önthetőségüknek, nagy nyomószilárdságuknak és kedvező korrózióállóságuknak köszönhetően hosszú időn keresztül megbízhatóan üzemeltek.

A 100–150 évvel ezelőtt gyártott öntöttvas vízvezetékcsövek kémiai összetétele elsősorban foszfor- és kéntartalmában különbözött a napjainkban alkalmazott grafitos öntöttvasakétól. A korabeli öntöttvasok foszfortartalma jellemzően 0,3–0,9 % (m/m), míg kéntartalma 0,05–0,15 % (m/m) volt, amely lényegesen magasabb a jelenleg alkalmazott öntészeti anyagokénál. Összehasonlításképpen a napjainkban széles körben alkalmazott EN-GJL-250 minőségű szürkeöntöttvas foszfortartalma általában ~0,02 % (m/m), kéntartalma pedig ~0,04 % (m/m).



4. ábra. Grafitos (szürkötörű) öntöttvas minták mikroszerkezete: (a) optikai mikroszkópos 2D felvétel [7]; (b) háromdimenziós röntgenmikroszkópos (3D-XRM) rekonstrukció [8]

A szürkeöntöttvas jellegzetes mikroszerkezetét a fémes mátrixban elhelyezkedő lemezes grafit jellemzi. A grafit alakja, mérete és térbeli eloszlása alapvetően befolyásolja az öntöttvas mechanikai és korróziós tulajdonságait. A 4a. ábrán egy EN-GJL-250 minőségű grafitos szürkeöntöttvas optikai mikroszkópos felvétele látható, amelyen jól megfigyelhetők a fémes mátrixban elhelyezkedő grafitlemezek [7]. A 4b. ábra egy másik lemezgrafitos öntöttvas mintáról készült háromdimenziós röntgenmikroszkópos (3D-XRM) rekonstrukciót mutat be [8], amely a grafitlemezek összetett térbeli morfológiáját szemlélteti. A háromdimenziós felvétel alapján ugyanakkor nem állapítható meg, hogy a grafitlemezek az öntvény teljes térfogatában egyetlen folytonos hálózatot alkotnak. A grafit térbeli elrendeződése az öntöttvas szilárdulása során kialakuló eutektikus cellaszerkezettel együtt értelmezendő.

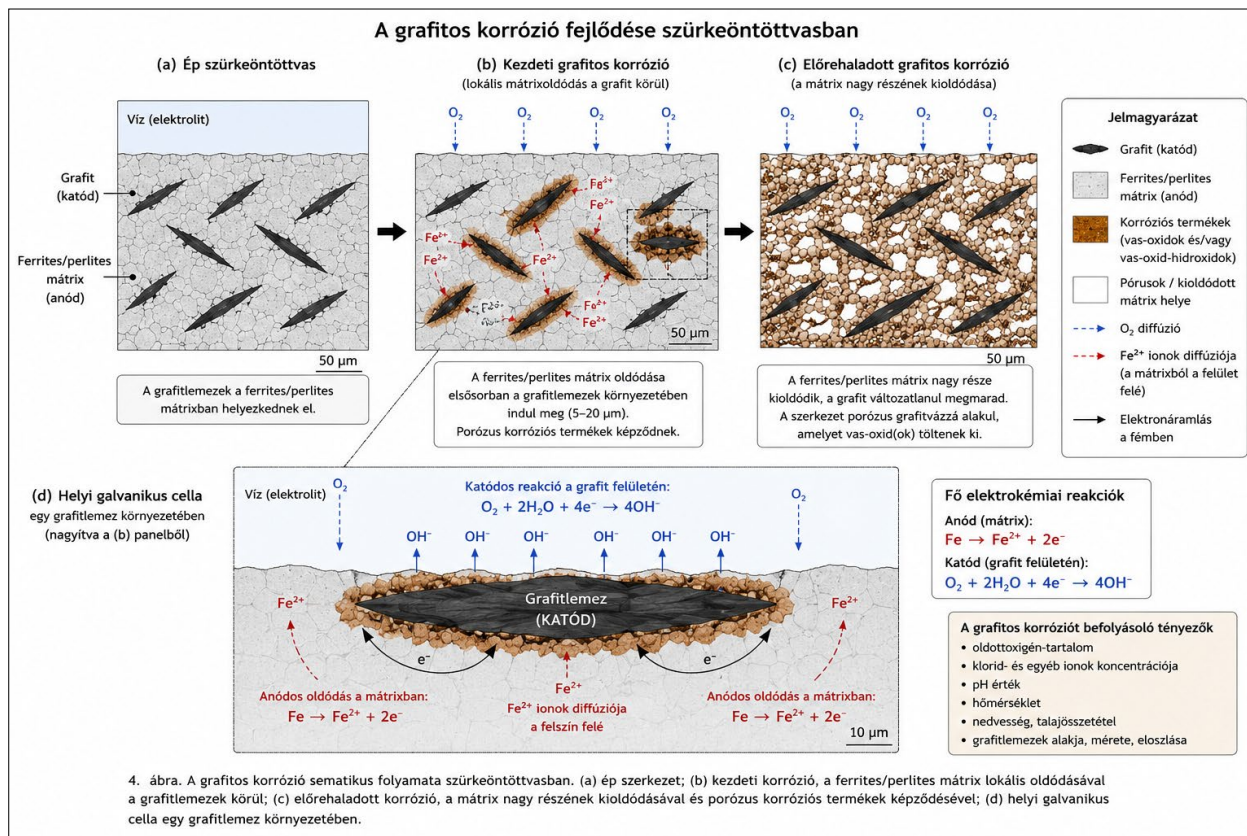
A grafitlemezek jelenléte nemcsak a mechanikai tulajdonságokat, hanem az öntöttvas korróziós viselkedését is alapvetően befolyásolja. A grafitos korrózió hosszú távú hatásainak vizsgálata érdekében a történeti öntöttvas vízvezetékcsőből kivágott mintán pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és energiadisperzív röntgenspektroszkópiás (EDS) vizsgálatokat végeztünk. A vizsgálatok célja annak feltárása volt,

hogy a közel 150 éves üzemidő alatt milyen mikroszerkezeti és kémiai változások alakultak ki a cső belső, ivóvízzel érintkező, illetve külső, talajjal érintkező felületén. A vizsgálatok eredményeinek értelmezéséhez azonban először célszerű áttekinteni a grafitos korrózió mechanizmusát.

4.1. Szürkeöntöttvas korróziója

A grafitos korrózió kialakulásának alapja, hogy a grafitlemezek és a környező ferrites-perlites mátrix között elektrokémiai potenciálkülönbség áll fenn, aminek következtében nagyszámú lokális galvanikus cella alakul ki [5]. A grafit elektrokémiailag nemesebb fázisként katódként viselkedik, míg a környező ferrites-perlites mátrix anódként oldódik. A vas oldódása során keletkező Fe^{2+} -ionok a grafit-mátrix határfelületén és a kialakuló pórusrendszeren keresztül a korróziós zóna felé diffundálnak, ahol a vízben oldott oxigén redukciója során képződő hidroxidionokkal reagálva először vas(II)-hidroxidot, majd különböző vas-oxid- és vas-oxid-hidroxid korróziós termékeket képeznek.

A grafitos korrózió során tehát nem a grafitlemezek korrodálnak, hanem a grafitlemezeket körülvevő ferrites-perlites mátrix oldódik ki szelektíven. A korrózió



5. ábra. A grafitos korrózió sematikus kialakulása szürkeöntöttvasban: (a) ép mikroszerkezet; (b) a grafitlemezek környezetében meginduló lokális mátrixoldódás; (c) előrehaladott grafitos korrózió, amely során a grafitváz megmarad, míg a ferrites-perlites mátrix jelentős része kioldódik; (d) a grafitlemez környezetében kialakuló lokális galvanikus cella és az elektrokémiai folyamatok sematikus ábrázolása

kezdeti szakaszában a mátrix oldódása elsősorban a grafit–mátrix határfelület mentén indul meg, majd a folyamat előrehaladtával a grafitlemezek környezetében egyre kiterjedtebb porózus szerkezet alakul ki. Miközben a grafitlemezek nagyrészt változatlanul megmaradnak, a fémes mátrix jelentős része eltűnik, és helyét pórusok, valamint különböző vas-oxid- és vas-oxid-hidroxid korróziós termékek töltik ki. Ennek következtében a cső külső geometriája hosszú ideig változatlan maradhat, ugyanakkor mechanikai szilárdsága jelentősen csökken.

Logan [5] rámutatott arra, hogy a grafitlemezek és a fémes mátrix közötti határfelület nem csupán az elektrokémiai reakciók helyszíne, hanem az iontranszport számára is kedvező útvonalat biztosít, amely elősegíti a korróziós front előrehaladását a grafithálózat mentén. Ez a modell magyarázatot ad arra, hogy a korrózió miatt elsősorban a grafitlemezek közvetlen környezetében koncentrálódik.

A grafitos korrózió során a vasmátrix oldódásával párhuzamosan különböző vas-oxid- és vas-oxid-hidroxid fázisok képződhetnek. Az irodalom szerint a korróziós réteg leggyakrabban goethitet (α -FeOOH), lepidokrokitot (γ -FeOOH), akaganeitet (β -FeOOH), magnetitet (Fe_3O_4), maghemitet (γ - Fe_2O_3) és hematitot (Fe_2O_3) tartalmazhat. Az egyes fázisok kialakulását jelentősen befolyásolják a helyi oxidációs viszonyok, valamint a közeg kémiai összetétele, különösen a pH, a karbonátkeménység, valamint a klorid- és szulfát-tartalom.

A grafitos korrózió kialakulásának főbb lépéseit az 5. ábra szemlélteti. Az ábra bemutatja a folyamat három jellegzetes állapotát: (a) az ép grafitos szürkeöntöttvas mikroszerkezetét, (b) a grafitlemezek környezetében meginduló lokális mátrixoldódást, valamint (c) az előrehaladott grafitos korrózió állapotát, amelyben a ferrites-perlites mátrix jelentős része már kioldódott, miközben a grafitváz és a porózus korróziós termékek visszamaradnak. A (d) részre egy grafitlemez környezetében kialakuló lokális galvanikus cella sematikus működését mutatja be [5].

A jelen munkában bemutatott pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és energiadiszipatív röntgenspektroszkópiás (EDS) vizsgálatok célja annak feltárása volt, hogy a közel 150 éves üzemidő alatt a grafitlemezek környezetében milyen mértékű szelektív mátrixkioldódás következett be, valamint milyen korróziós termékek alakultak ki a cső belső, ivóvízzel érintkező, illetve külső, talajjal érintkező felületén.

5. A vizsgált közel 150 éves öntöttvas vízvezetékcső

A jelen vizsgálat tárgyát egy, a XIX. század második felében létesített pesti öntöttvas vízvezeték-hálózatból származó csődarab képezte. A mintát a vezetékaszakasz felújítása során emelték ki, majd később kutatási

célra megőrizték. A cső a korabeli grafitos szürkeöntöttvas vízvezeték jellegzetes képviselője, ezért alkalmas a hosszú idejű üzemi korróziós folyamatok vizsgálatára.

A vizsgált csődarab fényképe a 6. ábrán látható. A belső felületen jelentős vastagságú korróziós réteg és vízkőkiválás figyelhető meg, míg a külső felület a talajjal való több mint egy évszázados érintkezés következtében erősen korrodált. A két eltérő környezet lehetőséget biztosított a belső (ivóvízzel érintkező) és a külső (talajjal érintkező) felületen lejátszódó korróziós folyamatok összehasonlítására.



6. ábra. A XIX. század második felében gyártott pesti öntöttvas vízvezetékcső vizsgált darabja. A képen látható a belső korróziós és lerakódási réteg, valamint a metallográfiai vizsgálatokhoz kifűrészelt mintavételi hely

A mikroszerkezeti és elemanalitikai vizsgálatokhoz a cső egyik sarkából mintát vágunk ki, amelyet metallográfiai előkészítést követően pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és energiadiszipatív röntgenspektroszkópiás (EDS) vizsgálatoknak vetettünk alá. A mintavételi helyet a 6. ábra jelöli. A vizsgálatok elsődleges célja a grafitlemezek környezetében kialakuló szelektív mátrixkioldódás, valamint a belső és külső korróziós rétegek mikroszerkezetének és elemi összetételének összehasonlító elemzése volt.

6. Vizsgálati módszerek

A kivágott próbatestet metallográfiai vizsgálatokhoz előkészítettük: egy részét tükörfényesre csiszoltuk, míg egy másik részét töretfelületként vizsgáltuk a korróziós termékek eredeti elhelyezkedésének megőrzése érdekében.

A minta teljes keresztmetszetét, valamint a kijelölt vizsgálati területeket pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk különböző nagyítások mellett. A teljes keresztmetszetről készült SEM-felvételek segítségével meghatároztuk a korróziós zónák elhelyezke-

dését, valamint kijelöltük a részletes mikroszerkezeti és elemanalitikai vizsgálatok helyét.

A mikroszerkezeti vizsgálatokat egy Thermo-Fisher Helios G4 PFIB CXe típusú pásztázó elektronmikroszkóppal végeztük. A felvételek jellemzően visszaszórtelektron-detektorral, 20 kV gyorsítófeszültség és 0,8 nA áramerősség, valamint 8 mm munkatávolság és 100-250-500-1000-szeres nagyítás mellett készültek. Az elemi összetétel meghatározásához és az elemek eloszlásának vizsgálatához AMETEK Octane ElectPlus energiadisziperzív röntgenspektrométert alkalmaztunk. A pontanalízisek mérési ideje 20 s, míg az elemtérképek gyűjtési ideje az adott látómezőre vonatkoztatva 28 min volt. Az elemek mennyiségeit atomszázalékban (at%) és tömegszázalékban (wt%) TEAM (EDAX) szoftver segítségével értékeltük ki. A minták előkészítése vágással és ultrahangos tisztítással, míg a mikrociszolatok esetében a beágyazásokat követően csiszolással és polírozással történt.

Az elemi összetétel meghatározását a SEM-hez kapcsolt energiadisziperzív röntgenspektroszkópiás (EDS) rendszerrel végeztük. Az EDS-vizsgálatok során pontanalíziseket és területi elemtérképezést alkalmaztunk az ötvözet főbb alkotóelemeinek (Fe, C, Si, Mn, P és S), valamint a korróziós folyamat szempontjából jelentős elemek (O, Cl, Ti és V) eloszlásának vizsgálatára.

A vizsgálatok elsődleges célja annak meghatározása volt, hogy a grafitos korrózió milyen mikroszerkezeti változásokat idézett elő a grafitlemezek környezetében, továbbá hogyan változik az egyes elemek eloszlása a még ép, illetve a részlegesen korrodált területeken. Külön figyelmet fordítottunk az oxigén-, szilícium- és klóreloszlás vizsgálatára, mivel ezek fontos információt szolgáltatnak a korróziós mechanizmus és a korróziós termékek kialakulásának értelmezéséhez.

7. Eredmények és értékelés

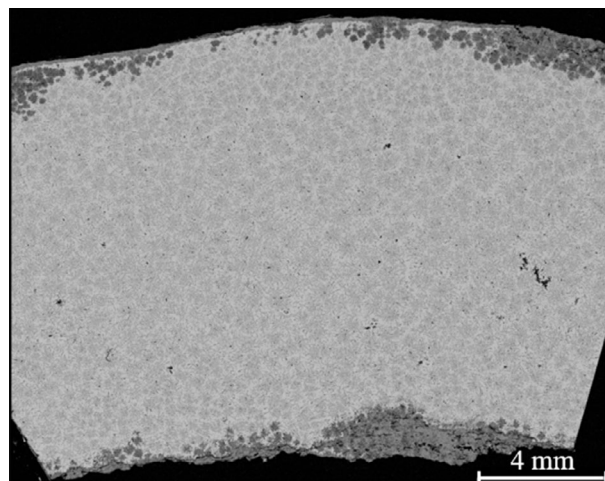
7.1. A teljes keresztmetszet SEM-vizsgálata

A kivágott mintából készített teljes keresztmetszet SEM-felvétele a 7. ábrán látható. A vizsgált öntöttvas cső falvastagsága megközelítőleg 115–120 mm, amelyből a közel 150 éves üzemidő ellenére a keresztmetszet mintegy 80–90%-a még az eredeti öntöttvas szerkezetet őrizte meg. Ez arra utal, hogy a korrózió a hosszú üzemidő alatt sem egyenletesen haladt előre, hanem elsősorban a felületi rétegekre korlátozódott. A SEM-felvételen jól elkülöníthető az eredeti, még nem korrodálódott öntöttvas szerkezete, valamint a belső, ivóvízzel érintkező felület közelében kialakult korróziós zóna. A belső felületen több, eltérő szerkezetű korróziós és lerakódási réteg figyelhető meg, míg a külső, talajjal érintkező oldalon

a korrózió kisebb mértékű. A korróziós károsodás tehát elsősorban a cső belső felületére koncentrálódott.

A kis nagyítású keresztmetszeti SEM-felvételen az öntöttvas eutektikus cellás szerkezete is megfigyelhető. A külső felülethez közeli tartományban kisebb, megközelítőleg 0,4 mm átmérőjű, míg a falvastagság belsőbb tartományaiban nagyobb, megközelítőleg 1 mm átmérőjű eutektikus cellák figyelhetők meg. A korróziós zóna morfológiája helyenként követi az eutektikus cellák körvonalát, ami arra utal, hogy a grafitos korrózió lokális előrehaladását az eredeti eutektikus cellaszerkezet is befolyásolhatja.

A teljes keresztmetszet vizsgálata lehetővé tette a részletes SEM–EDS vizsgálati területek kijelölését. A további méréseket egyrészt az eredeti, még nem korrodálódott öntöttvas szövetszerkezetén, másrészt a részlegesen korrodálódott belső felületi zónában végeztük el annak érdekében, hogy összehasonlítható legyen a grafitos korrózió előtti és utáni mikroszerkezet, valamint az elemek eloszlása.

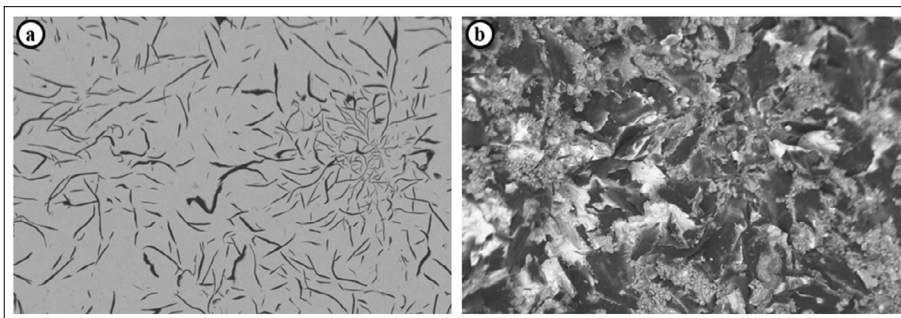


7. ábra. A vizsgált öntöttvas vízvezetékcső teljes keresztmetszetéről készült SEM-felvétel. A képen jól elkülöníthető az eredeti öntöttvas szerkezete, valamint a belső felület közelében kialakult korróziós zóna. A részletes SEM–EDS vizsgálatok ezen a területen történtek

7.2. Az eredeti öntöttvas mikroszerkezete

A grafitos korrózió okozta mikroszerkezeti változások értékeléséhez elsőként a még nem korrodálódott öntöttvas szerkezetét vizsgáltuk. A részletes SEM-vizsgálatokhoz a kifűrészelt próbatest polírozott csiszolati felületét, valamint töretfelületét is elemeztük.

A 8a. ábrán látható polírozott csiszolati SEM-felvételen jól megfigyelhető a grafitos szürkeöntöttvasra jellemző mikroszerkezet. A ferrites-perlites mátrixban különböző hosszúságú és orientációjú grafitlemezek figyelhetők meg. A grafitlemezek elrendeződése az öntöttvas eutektikus cellás szilárdulási szerkezetével hozható kapcsolatba, amelynek jellegzetességei



8. ábra, A vizsgált öntöttvas cső még nem korrodálódott részének mikroszerkezete. (a) Polírozott csiszolatról készült SEM-felvétel, amelyen jól megfigyelhető a lemezgrafitos szürkeöntöttvas mikroszerkezete. (b) A minta töretfelületéről készült SEM-felvétel, amely a grafitlemezek térbeli morfológiáját szemlélteti

már a teljes keresztmetszetről készült kis nagyítású SEM-felvételen (7. ábra) is megfigyelhetők.

A 8b. ábrán bemutatott SEM-töretfelvétel a grafitlemezek térbeli morfológiájának szemléltetését teszi lehetővé. A töretfelületen a grafitlemezek a fémes mátrixból kiemelkedve, különböző irányultságban figyelhetők meg, ami jól érzékelteti a lemezgrafitos szürkeöntöttvas összetett háromdimenziós mikroszerkezetét. A töretfelvétel ugyanakkor önmagában nem alkalmas a grafitlemezek teljes térbeli összekapcsoltságának meghatározására. Az eutektikus cellákon belüli grafitálózat és annak korrózióban betöltött szerepét ezért a további SEM-felvételek alapján értékeljük.

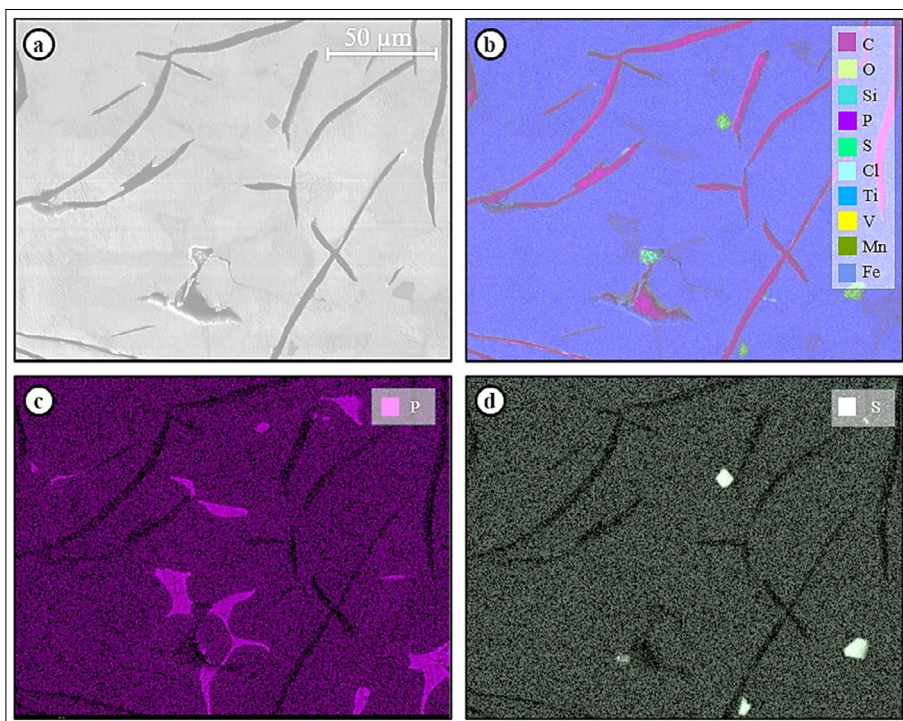
Az eredeti mikroszerkezet részletes ismerete alapvető fontosságú a korróziós folyamatok értelme-

7.3. Az eredeti öntöttvas elemi összetétele és elemeloszlása

Az eredeti, még nem korrodálódott öntöttvas elemi összetételét és az egyes elemek térbeli eloszlását SEM-EDS vizsgálatokkal elemeztük. A vizsgált terület SEM-felvételét, valamint a hozzá tartozó elemterképeket a 9. ábra mutatja. Az elemterképek jól szemléltetik a grafitlemezek és az azokat körülvevő fémes mátrix eltérő elemi összetételét.

Az összesített elemterkép (9b. ábra) alapján a karbon elsősorban a grafitlemezekhez köthető területeken koncentrálódik, míg a vas a fémes mátrix meghatározó alkotóeleme. Az EDS-vizsgálatok során a vizsgált területen szilícium (~1,8%), mangán (~1,5%), foszfor (~0,5%) és kén (~0,2%) jelenléte is kimutatható volt. Emellett kisebb mennyiségben titán és vanádium is megjelent, amelyek feltehetően a korabeli nyersanyagokból, illetve az alkalmazott gyártástechnológiából származó kísérőelemek.

A foszfor és a kén térbeli eloszlását a 9c., d. ábra külön is szemlélteti. Mindkét elem esetében lokális feldúsulás figyelhető meg az öntvény egyes területein, ami a szürkeöntöttvas szilárdulása során kialakuló mikroszerkezeti és kémiai inhomogenitásokkal hozható összefüggésbe. A foszfor lokális feldúsulása elsősorban a foszfid eutektikumhoz köthető területeken figyelhető meg. A foszfor a szilárdu-



9. ábra. A még nem korrodálódott öntöttvas mikroszerkezetének SEM-EDS vizsgálata. (a) SEM-felvétel a vizsgált területről; (b) az EDS-elemterképek összesített megjelenítése (C, O, Si, P, S, Cl, Ti, V, Mn és Fe); (c) a foszfor; valamint (d) a kén térbeli eloszlása

lás során a maradék olvadéokban dúsul fel, ezért a foszfid eutektikum a szilárdulás késői szakaszában, az utoljára megszilárduló olvadéktartományokban alakulhat ki. A foszforban gazdag területek elhelyezkedése ezáltal az öntvény lokálisan utoljára megszilárduló tartományainak helyére is utalhat.

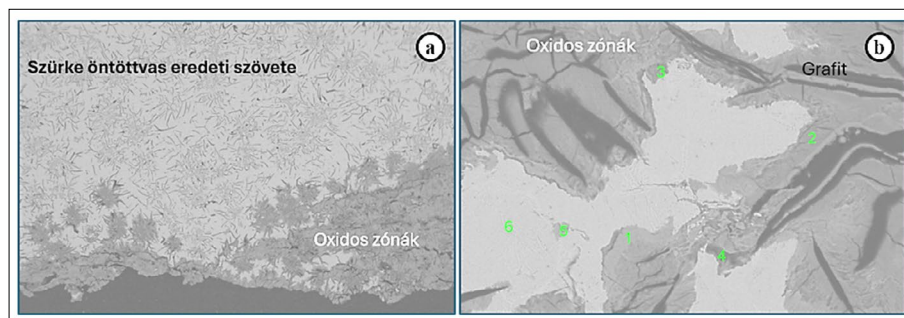
A kén eloszlása ezzel szemben erősen lokalizált.

A 9b., d. ábrán jól elkülönülő, szögletes, kénben gazdag részecskék figyelhetők meg. Ezek morfológiájuk és elemi összetételük alapján feltehetően mangán-szulfid- (MnS-) zárványok, amelyek több esetben a grafitlemezek közvetlen környezetében helyezkednek el. A szakirodalom szerint az MnS-tartalmú részecskék a lemezgrafitos öntöttvas heterogén csíráképződési folyamataiban is szerepet játszhatnak, és kapcsolatba hozhatók a grafit, illetve az eutektikus cellák kialakulásával [8]. A jelen vizsgálatok alapján azonban a részecskék pontos fázisazonosítása nem végezhető el, ezért MnS-zárványként történő azonosításuk az EDS-elemeloszlás és a megfigyelt morfológia alapján valószínűsíthető.

Az eredeti öntöttvas elemeloszlásának ismerete fontos referenciát jelent a grafitos korrózió során bekövetkező változások értékeléséhez. Különösen a grafit, a fémes mátrix, valamint a foszforban és kénben gazdag mikroszerkezeti területek elkülönítése teszi lehetővé, hogy a korrodált zónában megfigyelt elemeloszlási változásokat az eredeti mikroszerkezettel összehasonlítsuk. A következő fejezetben ezért a korrodált zónában kialakuló mikroszerkezeti és elemeloszlási változásokat mutatjuk be.

7.4. A grafitos korrózió mikroszerkezeti változásai

A részlegesen grafitosan korrodált belső felületi zónából készített SEM-felvételek a 10. ábrán láthatók. A kis nagyítású felvételen (10a. ábra) jól elkülöníthető az eredeti, még nem korrodálódott öntöttvas szer-



10. ábra. A részlegesen grafitosan korrodált belső felület SEM-felvételei. (a) A korrodált réteg áttekintő képe 25× nagyításban. (b) A grafitlemezeket és az oxidos zónát bemutató részlet 500× nagyításban. A számozott pontok az EDS pontanalízis helyeit jelölik, amelyek eredményeit az 1. táblázat foglalja össze

kezete, valamint a belső felület mentén kialakult korróziós réteg. A korrózió nem egyenletes vastagságú, hanem lokálisan mélyebben hatol az alapanyagba, ami a grafitos korrózió inhomogén előrehaladására utal.

A nagyobb nagyítású SEM-felvételen (10b. ábra) jól megfigyelhető, hogy a korrózió elsősorban a grafitlemezeket körülvevő ferrites-perlites mátrixot érinti. A grafitlemez morfológiája nagyrészt változatlan marad, miközben a környező fémes mátrix fokozatosan kioldódik. Az így kialakuló üregeket és pórusokat finomszemcsés korróziós termékek töltik ki, ezért a grafitlemezek eredeti elrendeződése a korrodált rétegben is jól felismerhető marad.

A 7–10. ábrákon megfigyelhető mikroszerkezeti sajátosságok hipoeutektikus szilárdulásra utalnak. Hipoeutektikus szürkeöntöttvas esetében a szilárdulás során először primer ausztenit képződik, majd a további dermedés során a grafit eutektikus cellákban kristályosodik ki. Az eutektikus cellák különálló, külön csírákból növekvő kristályosodási egységek, amelyekben belül a grafitlemezek összefüggő hálózatot alkotnak. Ennek megfelelően a SEM-felvételeken megfigyelhető cellás, illetve rozettás korróziós morfológia kapcsolatba hozható az eredeti eutektikus cellaszerkezettel.

A még ép és a korrodált szerkezet összehasonlítása alapján megállapítható, hogy a grafitos korrózió során nem a grafitlemezek korrodálódnak, hanem az azokat körülvevő ferrites-perlites mátrix oldódik ki szelektíven. Ez összhangban van a grafitos korrózió

1. táblázat. Atomszázalékos elemösszetételi adatok a 10b. ábrán kijelölt mérési pontokban

Elemek at.%	Fe	Si	C	O	Mn	Cl	S	P	V	Ti
1. pont	46,6	1,39	5,41	45,1	–	1,48	–	–	–	–
2. pont	26,8	16,5	5,90	49,6	1,20	–	–	–	–	–
3. pont	24,1	8,14	27,8	34,4	2,59	0,90	0,82	1,19	–	–
4. pont	29,6	3,21	41,0	22,8	0,59	2,34	0,44	–	–	–
5. pont	26,8	2,76	12,8	26,4	5,35	1,66	6,93	–	5,46	11,8
6. pont	82,0	4,81	6,26	6,01	0,88	–	–	–	–	–

elektrokémiai mechanizmusával (5. ábra), amely szerint a grafitlemezek lokális katódként, míg a környező vasmátrix anódként viselkedik. Ennek következtében a korrózió a grafitlemezek közvetlen környezetében a legintenzívebb.

A 10b. ábrán kijelölt pontokban EDS pontanalízist végeztünk, amelynek atomszázalékos eredményeit az 1. táblázat foglalja össze. A pontmérések célja az oxidokban gazdag területek, a grafitlemezek környezete, valamint a még ép öntöttvas mátrix elemi összetételének összehasonlítása volt.

Az 1. táblázat alapján megállapítható, hogy az egyes mérési pontok elemi összetétele jelentős eltéréseket mutat. Az 1. mérési pontban mért magas vas- és oxigéntartalom vasban gazdag korróziós termékek jelenlétére utal. A klór egyidejű kimutatása arra enged következtetni, hogy a korróziós folyamat során klórtartalmú korróziós termékek is kialakulhattak.

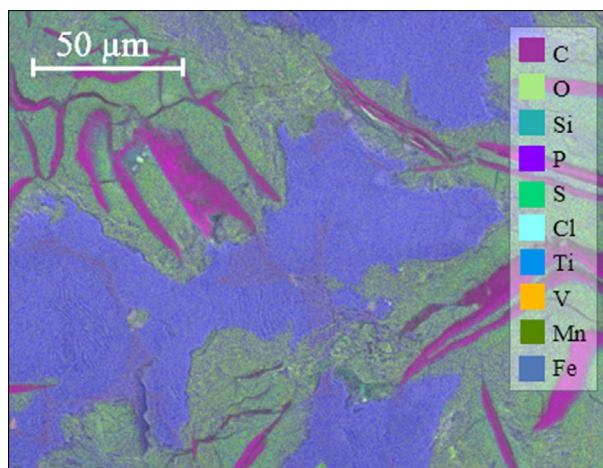
A 2. mérési pontban a vas és az oxigén mellett jelentősen megnövekedett szilíciumtartalom figyelhető meg. Ez arra utal, hogy ezen a területen szilíciumban gazdag oxidfázisok vagy egyéb szilíciumtartalmú korróziós termékek lehetnek jelen.

A 3–5. mérési pontok átmeneti zónákat reprezentálnak a még ép öntöttvas és a korróziós réteg között. Ezek a területeken a karbon, a vas, az oxigén és a szilícium egyidejű jelenléte figyelhető meg, ami jól szemlélteti a grafitlemezeket körülvevő ferrites-perlites mátrix szelektív kioldódását, valamint a korróziós termékek fokozatos kialakulását.

A 6. mérési pont ezzel szemben még döntően az eredeti öntöttvas mátrixot reprezentálja, amit a magas vastartalom (82,0 at.%) és az alacsony oxigéntartalom (6,0 at.%) is alátámaszt.

Meg kell jegyezni, hogy az EDS-vizsgálat kizárólag az elemek jelenlétének és mennyiségének meghatározására alkalmas. Hidrogén ezzel a módszerrel nem mutatható ki, ezért a hidratált korróziós termékek víztartalma, valamint a korróziós termékek pontos kémiai és ásványtani fázisösszetétele EDS-vizsgálattal önmagában nem határozható meg. A jelen fejezetben ismertetett értelmezések ezért az elemek eloszlásán és azok együttes előfordulásán alapulnak.

Az EDS pontanalízis eredményei jól szemléltetik, hogy a grafitos korrózió során az egyes mikroszerkezeti területek elemi összetétele jelentősen megváltozik. Különösen figyelemre méltó a korróziós zónákban megfigyelhető oxigén- és szilíciumfeldúsulás, valamint a klór lokális jelenléte, amelyek fontos szerepet játszhatnak a korróziós folyamatok lefolyásában. Az elemek részletes területi eloszlását és ezek kapcsolatát a grafitos korrózió mechanizmusával a következő fejezetben, a SEM-EDS elemtérképek alapján mutatjuk be.



11. ábra. A grafitosan korrodált zóna SEM-EDS elemtérképe. Az összesített elemtérkép a karbon (C), oxigén (O), szilícium (Si), foszfor (P), kén (S), klór (Cl), titán (Ti), vanádium (V), mangán (Mn) és vas (Fe) relatív térbeli eloszlását szemlélteti a 10b. ábrán kijelölt vizsgálati területen

7.5. A grafitos korrózió elemeloszlása

A grafitosan korrodált zóna elemi eloszlását SEM-EDS elemtérképezéssel vizsgáltuk. A 11. ábra a 10b. ábrán kijelölt terület összesített elemtérképét mutatja, amely lehetővé teszi a főbb ötvözőelemek és a korróziós folyamat során feldúsuló elemek térbeli eloszlásának összehasonlítását.

A 11. ábrán jól megfigyelhető, hogy a karbon továbbra is elsősorban a grafitlemezekben koncentrálódik, amelyek a korróziós folyamat során nagyrészt megőrzik eredeti alakjukat és elhelyezkedésüket. Ezzel szemben a vas eloszlása jelentősen megváltozik: a grafitlemezeket körülvevő ferrites-perlites mátrix kioldódásával a vastartalom csökken, miközben az oxigén koncentrációja a korróziós rétegben jelentősen megnő. Ez a jelenség jól szemlélteti a korróziós termékek kialakulását és a mátrix fokozatos átalakulását.

Az elemtérképek alapján a szilícium a korrodált területeken lokális feldúsulást mutat. Ez arra utal, hogy a vas szelektív kioldódása során a szilícium kevésbé mobilis, ezért a korróziós rétegben feldúsulhat, illetve szilíciumban gazdag korróziós termékek kialakulásához járulhat hozzá. Hasonló jelenségről több korábbi vizsgálat is beszámolt, amelyek szerint a grafitos korrózió előrehaladtával a szilícium relatív koncentrációja növekszik a korróziós zónában. A szilíciumban gazdag fázisok kialakulása hozzájárulhat a korróziós réteg stabilizálódásához is, mivel a szilícium-oxidok kémiaiilag igen stabil vegyületek. Hasonló jelenség figyelhető meg a fa természetes megkövesedése során is, ahol a szerves szerkezet fokozatosan szilícium-dioxidban gazdag ásványi anyaggal helyettesítődik, miközben az eredeti szerkezet nagy része megőrződik. A grafitos korrózió esetében ugyan nem teljes ásványosodás megy végbe, azonban a kevésbé

mobilis szilícium feldúsulása és a vas kioldódása hasonló módon hozzájárulhat a korróziós réteg szerkezeti stabilitásának kialakulásához. A klór elsősorban a korróziós termékekben gazdag területeken figyelhető meg, míg az eredeti öntöttvas mátrixban csak kis mennyiségben mutatható ki. Ez arra utal, hogy a klór szerepet játszott a korróziós folyamatokban, illetve beépülhetett a kialakuló korróziós termékekbe.

A foszfor és a kén eloszlása a teljes vizsgált területen nem egyenletes. Mindkét elem lokális feldúsulása figyelhető meg, amely összefügghet az eredeti öntöttvas mikroszerkezetével, valamint a korrózió során végbemenő elemoldási folyamatokkal. A titán és a vanádium csak kis mennyiségben mutatható ki, eloszlásuk nem mutat egyértelmű kapcsolatot a grafitos korrózió előrehaladásával.

Az elem térképek összességében megerősítik, hogy a grafitos korrózió során nem a grafitlemezek bomlanak le, hanem az azokat körülvevő ferrites-perlites mátrix oldódik ki szelektíven. A grafitváz megmarad, miközben a vas fokozatosan eltűnik a mátrixból, helyét pedig oxigénben gazdag korróziós termékek foglalják el. A szilícium és kisebb mértékben a klór lokális feldúsulása tovább árnyalja ezt a folyamatot, és jól összhangban áll a szakirodalomban ismertetett grafitos korróziós mechanizmussal [4, 8].

A 10b. ábra 3. mérési pontjában meghatározott elemi összetétel alapján feltételezhető, hogy a korróziós rétegben vas-oxidok és vas-oxi-hidroxidok, valamint szilíciumtartalmú oxidfázisok is jelen lehetnek.

A klór kimutatása arra utal, hogy klórtartalmú korróziós termékek kialakulása sem zárható ki. A mért elemi összetétel és a grafitos korrózióval foglalkozó szakirodalomban leírt folyamatok alapján a vizsgált területen a 2. táblázatban felsorolt korróziós termékek és fázisok jelenléte valószínűsíthető.

7.6. A szilícium, a kén és a klór elemeloszlása

A kén (a), a szilícium (b) és a klór (c) SEM–EDS intenzitáseloszlását a 12. ábra szemlélteti.

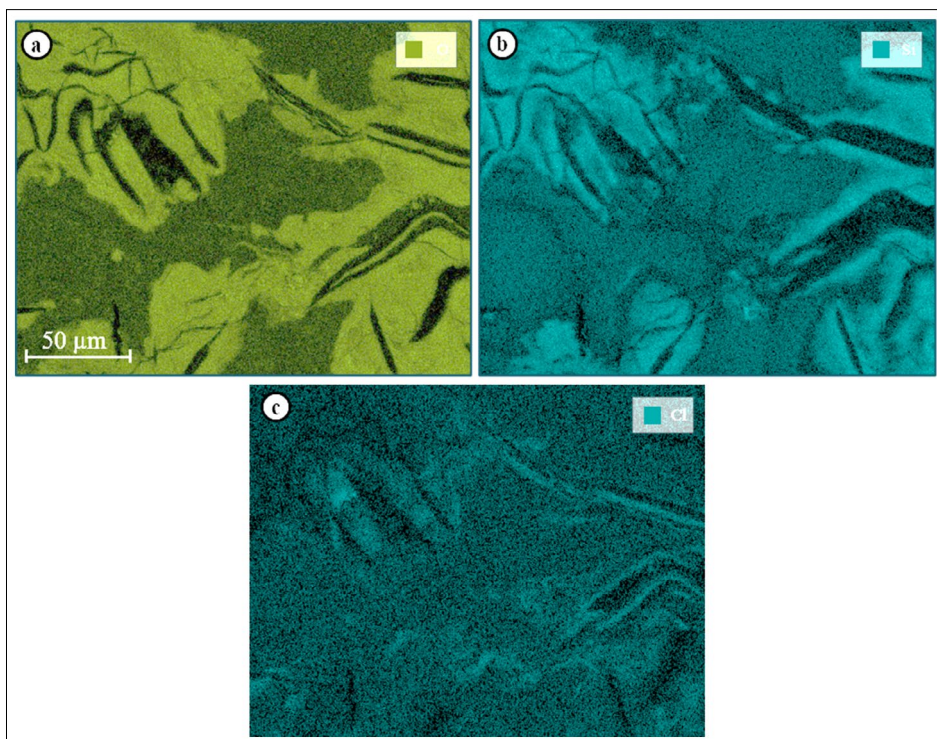
A szilícium intenzitáseloszlása alapján megfigyelhető, hogy a

vizsgált területen a szilícium nem egyenletesen oszlik el, hanem lokális feldúsulások figyelhetők meg a korróziós rétegben. Ez arra utal, hogy a grafitos korrózió során a vas szelektív kioldódásával párhuzamosan a szilícium relatív koncentrációja növekszik, illetve szilíciumban gazdag oxidfázisok is kialakulhatnak. Ez összhangban áll a szakirodalomban leírt grafitos korróziós mechanizmussal, amely szerint a szilícium mobilitása kisebb, mint a vasé, ezért a korróziós rétegben feldúsulhat.

2. táblázat. Az EDS pontanalízis alapján feltételezhető korróziós termékek és fázisok

Feltételezett fázis	Kémiai képlet
Akaganeit	β -FeOOH
Magnetit	Fe_3O_4
Vas-oxi-hidroxid(ok)	FeOOH
Amorf szilícium-dioxidban gazdag fázis(ok)	SiO_2 (amorf)
Mangán-oxid(ok)	MnO_x
Mangán-szulfid	MnS

Megjegyzés: A táblázatban szereplő fázisok az EDS pontanalízissel meghatározott elemi összetétel és a szakirodalomban ismertetett korróziós folyamatok alapján feltételezhetők. Az EDS-vizsgálat önmagában nem alkalmas a fázisok egyértelmű azonosítására, ezért a felsorolt vegyületek jelenléte csak valószínűsíthető.



12. ábra. Az oxigén (a), a szilícium (b) és a klór (c) SEM–EDS intenzitáseloszlása a vizsgált minta 10b. ábrán bemutatott területén

Az oxigén elem térképe kiterjedt, összefüggő eloszlást mutat a vizsgált területen, ami a mátrix nagymértékű oxidációjára és egy kiterjedt korróziós réteg jelenlétére utal. Az oxigén eloszlása a korrodálódott fém alapanyagra koncentrálnak, míg az elem térképen látható sötét, oxigénhiányos (intenzitásmentes) területek a grafitlamelláknak feleltethetők meg. Az oxigén jelenléte az alapanyag vas-oxidokká és vas-oxi-hidroxidokká alakulására utal, ugyanakkor az alkalmazott EDS-vizsgálat alapján azonban a kéntartalmú fázisok egyértelmű azonosítása nem lehetséges. A klór elem eloszlása szintén lokális feldúsulásokat mutat a korróziós rétegben. A klór jelenléte arra utal, hogy a korróziós folyamat során klórtartalmú korróziós termékek is kialakulhattak. A 10b. ábra 3. mérési pontjában meghatározott elemi összetétel alapján feltételezhető, hogy a korróziós termékek között vas-oxidok, vas-oxi-hidroxidok, valamint szilíciumtartalmú oxidfázisok is jelen lehetnek. A mért elemi összetétel és a grafitos korrózióval foglalkozó szakirodalomban ismertett folyamatok alapján a vizsgált területen a 2. táblázatban felsorolt korróziós termékek és fázisok jelenléte valószínűsíthető. Az EDS-vizsgálat ugyanakkor önmagában nem alkalmas a korróziós termékek egyértelmű fázisazonosítására, ezért a felsorolt vegyületek jelenléte csak valószínűsíthető [4].

8. Az eredmények értelmezése

8.1. A grafitos korrózió mechanizmusa

A SEM-EDS vizsgálatok eredményei jól alátámasztják a szakirodalomban ismertett grafitos korróziós mechanizmust. A korrózió során a grafitlemezek katódként, míg a ferrites-perlites mátrix anódként viselkedik, ezért a vas oldódása elsősorban a grafitlemezek környezetében megy végbe. A SEM-felvételeken megfigyelhető, hogy a grafitlemezek morfológiája nagyrészt változatlan marad, miközben a körülöttük lévő fémes mátrix fokozatosan korróziós termékekké alakul. A kialakuló porózus réteg megőrzi az öntvény eredeti geometriáját, ugyanakkor a mechanikai tulajdonságai jelentősen romlanak.

A megfigyelések alapján feltételezhető, hogy a grafitos korrózió előrehaladását az eutektikus cellák szerkezete is befolyásolja. Egy adott eutektikus cellán belül a korrózió a grafitlemezek és a fémes mátrix határfelülete mentén kedvezően terjedhet, míg a szomszédos eutektikus cellába történő átterjedéskor a korróziós front előrehaladása lelassulhat. Ez magyarázatot adhat a korrodált zóna SEM-felvételeken megfigyelhető cellás, egyenetlen morfológiájára.

Az EDS pontanalízisek és elem térképek alapján a korróziós rétegben a vas koncentrációja csökken, míg az oxigén mennyisége növekszik, amely vasban gazdag korróziós termékek kialakulására utal. A karbon elsősorban a grafitlemezekben marad vissza, amely

megerősíti, hogy a grafitos korrózió során elsősorban a fémes mátrix oldódik ki, miközben a grafitváz megmarad. Vizsgálataink eredményei jól illeszkednek Logan [5] grafitos korróziós modelljéhez.

8.2. Az oxigéntranszport és a korróziós termékek szerepe

Szobahőmérséklet közeli körülmények között a vízvezetékek belső felületén kialakuló korrózió sebességét elsősorban az oldott oxigén utánpótlása határozza meg. A lemezgrafitos öntöttvasban az eutektikus cellákon belül kialakuló grafitálózat és a grafit-mátrix határfelületek befolyásolhatják az oxigén és az oldott ionok korróziós zónán belüli transzportját, miközben a grafitlemezek és a vasmátrix között kialakuló lokális galvanikus cellák következtében az anódos oldódás elsősorban a grafitlemezek környezetében zajlik. Logan [5] szerint a grafit-mátrix határfelület nemcsak az elektrokémiai reakciók helyszíne, hanem az oldott ionok számára kedvező transzportútvonalat is biztosít, ami elősegíti a korróziós front előrehaladását. Ez összhangban áll a SEM-felvételeken megfigyelt cellás korróziós morfológiával, és arra utal, hogy az eutektikus cellákon belüli grafitálózat a korrózió lokális terjedési útvonala is befolyásolhatja.

A kialakuló korróziós termékreteg fokozatosan csökkenti az oxigén utánpótlását, ezáltal a korrózió előrehaladási sebessége idővel mérséklődhet. A grafitváz és a pórusteret részben kitöltő korróziós termékek együttesen növelhetik az oxigén befelé irányuló transzportjának diffúziós ellenállását. Ez hozzájárulhat ahhoz, hogy a vizsgált, közel 150 éves öntöttvas csőben a grafitos korrózió elsősorban a felületközeli tartományokra korlátozódott.

8.3. A grafitos korrózió mérnöki jelentősége

A SEM-felvételek azt mutatják, hogy a grafitos korrózió mélysége nem egyenletes, hanem lokálisan változó. A legnagyobb anyagvesztés a nagyobb grafitlemez-sűrűségű, rozettás grafitos területeken figyelhető meg, amely összhangban áll Pimenta-Richardson [6] megállapításaival, miszerint a grafitmorfológia jelentős hatással van a grafitos korrózió előrehaladására.

Az egyenetlen korróziós mélység következtében a csőfal helyenként jelentősen meggyengülhet. Bár a grafitváz és a korróziós termékek miatt az öntvény külső geometriája hosszú ideig változatlan maradhat, a fémes mátrix fokozatos eltűnése jelentősen csökkenti a mechanikai szilárdságot. Ennek következtében a cső fokozottan érzékennyé válhat a külső mechanikai terhelésekre, illetve a belső nyomásváltozásokra, ami hosszú távon repedések vagy törések kialakulásához vezethet [4, 5].

A vizsgálatok azt is igazolják, hogy a grafitos korrózió külső megjelenése nem feltétlenül tükrözi

a szerkezeti károsodás mértékét. Ezért a történeti öntöttvas vízvezetékek állapotának megítélése során a mikroszerkezeti vizsgálatok fontos szerepet játszhatnak a maradó teherbírás és a várható élettartam értékelésében.

A szilícium lokális feldúsulása arra utal, hogy a vas szelektív kioldódásával párhuzamosan a szilícium relatív koncentrációja növekszik a korróziós rétegben. A klór jelenléte alapján klórtartalmú korróziós termékek kialakulása sem zárható ki, amelyek a szakirodalom szerint elősegíthetik az anódos vasoldódást és a grafitos korrózió előrehaladását. Ugyanakkor az EDS-vizsgálat önmagában nem alkalmas a korróziós termékek pontos fázisazonosítására, ezért azok jelenléte csak valószínűsíthető.

9. Következtetések

A jelen munkában egy közel 150 éves szürkeöntöttvas vízvezetékcső grafitos korrózióját vizsgáltuk pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) és energiadiszipatív röntgenspektroszkópia (EDS) alkalmazásával. A vizsgálatok lehetővé tették az eredeti mikroszerkezet, valamint a korrózió során kialakuló szerkezeti és elemi változások részletes elemzését.

A SEM-vizsgálatok igazolták, hogy a grafitos korrózió során elsősorban a grafitlemezeket körülvevő ferrites-perlites mátrix oldódik ki, miközben a grafitlemezek morfológiája nagyrészt változatlan marad. A korróziós folyamat eredményeként porózus, oxidokkal kitöltött réteg alakul ki, amely az öntvény eredeti geometriáját nagyrészt megőrzi, ugyanakkor jelentősen csökkenti annak mechanikai szilárdságát.

Az EDS pontanalízisek és elemterképek alapján megállapítható, hogy a korrodált zónában a vas koncentrációja csökken, míg az oxigén és helyenként a szilícium relatív mennyisége növekszik. A klór lokális jelenléte arra utal, hogy kloridtartalmú közeg is szerepet játszhatott a korróziós folyamat előrehaladásában. Az elemi összetétel alapján feltételezhető, hogy a korróziós termékek között vas-oxidok, vas-oxi-hidroxidok és szilíciumban gazdag oxidfázisok is jelen vannak, ugyanakkor ezek pontos fázisazonosításához további vizsgálatok (pl. XRD- vagy Raman-spektroszkópia) szükségesek.

A vizsgálatok eredményei összhangban vannak a grafitos korrózió szakirodalomban ismertett mechanizmusával, amely szerint a grafitlemezek katódként, míg a ferrites-perlites mátrix anódként viselkedik. A SEM-felvételeken megfigyelhető cellás korróziós morfológia alapján feltételezhető, hogy a grafitos korrózió lokális előrehaladását az

eredeti eutektikus cellaszerkezet is befolyásolja: a korrózió az egyes cellákon belüli grafit-mátrix határfelületek mentén kedvezően terjedhet, míg a szomszédos eutektikus cellákba történő áttérjedése lassulhat. A korrózió mélysége a vizsgált mintában nem volt egyenletes; a legnagyobb anyagvesztés a nagyobb grafitlemez-sűrűségű területeken volt megfigyelhető. Ez a lokális falvékonyodás hosszú távon kedvezőtlenül befolyásolhatja a történeti öntöttvas csővezetékek mechanikai teherbírását és üzembiztonságát.

A bemutatott vizsgálati módszer alkalmas a történeti öntöttvas csővezetékek korróziós állapotának részletes mikroszerkezeti értékelésére. Az eredmények hozzájárulhatnak a grafitos korrózió mechanizmusának jobb megértéséhez, valamint a még üzemelő történeti öntöttvas vízvezetékek állapotfelméréséhez, maradó élettartamának becsléséhez és a felújítási stratégiák megalapozásához.

Irodalom

- [1] Campbell J. W. P.: The development of water pipes: A brief introduction from ancient times until the industrial revolution. Proceedings of the Eighth Annual Conference of the Construction History Society, Queens' College, Cambridge, UK, 2021, pp. 33–45.
- [2] Martin P.-D.: Vue de la Machine de Marly. Musée du Louvre, Département des Peintures, 1724. Forrás: Louvre Collections.
- [3] Fővárosi Vízművek Zrt.: A budapesti vízellátás története. Elérhető: <https://www.vizmuvek.hu> (letöltve: 2026. július 29.).
- [4] Jur T. A., Middleton J. I., Yurko A. A., et al.: Case studies in graphitic corrosion of cast iron pipe. Journal of Failure Analysis and Prevention, 21 (2021), 376–386. <https://doi.org/10.1007/s11668-020-01097-0>
- [5] Logan R.: The graphitic corrosion of cast iron: Aspects on the deterioration of trunk main. PhD Thesis, University of Surrey, Guildford, United Kingdom, 2016.
- [6] Pimenta-Richardson J.: Graphitic corrosion of grey cast iron wastewater and microstructural studies. PhD Thesis, University of Surrey, 2022.
- [7] Lacaze J., Dawson S., Hazotte A.: Cast Iron: A historical and green material worthy of continuous research. International Journal of Technology, 12(6) (2021), 1123–1138. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v12i6.5235>
- [8] Tewary U., Paul D., Mehtani H. K., et al.: The origin of graphite morphology in cast iron. Acta Materialia, 226 (2022), 119660. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117660>
- [9] Káldor Mihály: Fizikai metallurgia. Magyar Vas- és Acéipari Egyesülés – Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1990.