

Raziskava korozijske odpornosti visokolegiranih jeklenih litin s silicijem v močno oksidacijskih medijih

Corrosion Resistivity Investigation of High Alloyed Si-Bearing Cast Steels in Highly Oxidizing Media

L. Vehovar, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

I. Zakrajšak, METAL Ravne

F. Mlakar, Železarna Štore, Valji, d.o.o.

V središču raziskav so bile različne močno legirane Si-jeklene litine z majhnim deležem ogljika, vendar s posebnim poudarkom na α/γ fazno razmerje. Raziskave so pokazale, da med štirimi jeklenimi Si-litinami, avstenitna FeCr26Ni30Si4 nudi izboljšano korozijsko odpornost v močno oksidacijskih medijih. V primerjavi z omenjenimi jeklenimi litinami, kaže avstenitno nerjavno jeklo - AISI 321 tip znatno slabše korozijske lastnosti. Očitno je, da ima silicij precejšnjo vlogo na elektrodnih površinah v prisotnosti oksidacijskih medijev.

Ključne besede: jeklene litine, nerjavno jeklo, vpliv toplotne obdelave, korozija

Different investigations have been focused on high alloyed Si-bearing cast steels with low amount of carbon, however, with a special accent on α/γ phase ratio. Investigations have shown that among the four Si-bearing cast steels, fully austenitic FeCr26Ni30Si4 one gives an improved corrosion resistivity in highly oxidizing environments. In comparison with above mentioned cast steels, austenitic stainless steel - AISI type 321, shows considerable worse corrosion properties. It is obvious that silicon plays a great role on electrode surfaces in the presence of oxidizing media.

Key words: cast steels, stainless steel, effect of heat treatment, corrosion

1 Uvod

Uporaba različnih nerjavnih jekel in litin, še posebej dupleksnih vrst, pa tudi različnih drugih super zlitin, je precej razširjena v različnih manj agresivnih redukcijskih ali oksidacijskih medijih. Vendar pa je v močno oksidacijskih vodnih raztopinah v številni procesni tehniki odpornost teh omejena zaradi njihove občutljivosti do različnih oblik korozijskega napada. Ugoden vpliv silicija na korozijsko odpornost avstenitnih nerjavnih jekel je poznan¹⁻⁵, podobno njegov vpliv na korozijsko odpornost zvarov⁶, manj pa v jeklenih legiranih litinah, ki so izpostavljene močnim oksidacijskim medijem. Izjema so železne litine, izpostavljene visokotemperaturni koroziji, pri katerih pa je delovanje silicija na mehanske zaščite nedvomno povezano z nastajanjem zaščitne šlake (SiO_2), torej drugače kot pri formiranju pasivnosti v vodnih raztopinah.

2 Rezultati in diskusija

2.1 Kemična sestava, mehanske lastnosti in mikrostruktura preiskovanih materialov

V raziskave smo vključili štiri legirane litine z različnim α/γ faznim razmerjem in konstantnim deležem silicija:

Litina 1 (1L): FeCr26Ni30Si4 (avstenitna litina z $\alpha/\gamma=0/100\%$, $\gamma_R=100\%$)

Litina 2 (2L): FeCr26Ni19Si4 (dupleksna litina z $\alpha/\gamma=25/100\%$, $\gamma_R=75\%$)

Litina 3 (3L): FeCr26Ni11Si4 (dupleksna litina z $\alpha/\gamma=50/50\%$, $\gamma_R=50\%$)

Litina 4 (4L): FeCr26Ni6Si4 (feritna litina z $\alpha/\gamma=100/0\%$, $\gamma_R=0\%$)

Opomba: γ_R pomeni fazno razmerje t.j. delež avstenita, preostanek pa je ferit.

Po litju palic dimenzije 55×60×450 mm smo izvedli toplotno obdelavo (označeno z žarjeno - Ž) v obliki topilnega žarjenja in gašenja v vodi (GV). Pri litini 1 je bilo to potrebno zaradi odprave grobo izločene faze, bogate s Cr, Fe in Ni, pri litini 2 in 3 pa zaradi odprave σ -faze, ki slabša mehanske lastnosti in še posebej korozijsko odpornost. Pri litini 3 se s toplotno obdelavo sicer odpravi σ -faza, toda istočasno se je povečalo zrno. To pa je izrazito vplivalo na žilavost materiala (razteznost in kontrakcija nista določljivi). Podobna je situacija pri litini 4, ki je bila toplotno obdelana pri nižji temperaturi.

Tabela 1: Kemična sestava litin**Table 1:** Chemical composition of cast steels

Litina	Kemična sestava (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
Litina 1	0,04	4,24	0,46	0,006	0,004	26,9	30,1	0,063
Litina 2	0,04	4,21	0,46	0,009	0,006	26,0	19,0	0,099
Litina 3	0,04	4,16	0,46	0,008	0,006	26,6	11,4	0,062
Litina 4	0,04	4,13	0,46	0,009	0,009	25,8	6,4	0,032

Tabela 2: Mehanske lastnosti v osnovnem litem stanju**Table 2:** Mechanical properties in base-cast condition

Litina	Napetost tečenja R_e (N/mm ²)	Trdnost R_m (N/mm ²)	Razteznost A (%)	Kontrakcija Z (%)	Trdota (HB)
Litina 1	259	360	10,5	8,0	133
Litina 2	-	440	2,0	3,0	188
Litina 3	-	600	2,0	-	385
Litina 4	-	170	2,0	-	261

Tabela 3: Mehanske lastnosti v toplotno obdelanem stanju**Table 3:** Mechanical properties in heat treatment condition

Litina	Toplotna obdelava	R_e (N/mm ²)	R_m (N/mm ²)	A (%)	Z (%)	Trdota (HB)
Litina 1-Ž	1120°C-1,5 ^h → GV	310	520	40	49	165
Litina 2-Ž	1120°C-1,5 ^h → GV	455	630	20	19	195
Litina 1-Ž	1120°C-1,5 ^h → GV	-	170	-	-	235
Litina 1-Ž	1120°C-1,5 ^h → GV	-	-	-	-	325

Prisotna je zelo krhka grobozrnata mikrostruktura, ki ni omogočala izdelave nateznih epruvt, v nekaterih primerih pa tudi korozijskih testnih vzorcev. Toplotna obdelava ima torej dvojni vpliv. Lahko trdimo, da se pri litini 1 in 2 to pozitivno odraža na korozijsko odpornost in mehanske lastnosti, pri litini 3 in 4 pa toplotna obdelava delno izboljšuje le korozijske lastnosti.

Kemična sestava in mehanske lastnosti preiskovanih litin so prikazane v tabelah 1, 2 in 3.

2.2 Elektrokemične korozijske raziskave

Elektrokemične raziskave so bile opravljene z EG & G - PAR potenciostatom tip 273 in programsko opremo Softcorr 352. Vpliv γ_R in toplotne obdelave na korozijsko odpornost litin ter primerjalnega avstenitnega jekla Acroni 11 Ti (na diagramih ima oznako Nj), ki odgovarja AISI vrsti 321, je bil določen v agresivnih korozijskih medijih oksidacijskega tipa: 55 % HNO₃, 65 % HNO₃, 65 % HNO₃+5gr/l Cr⁶⁺ ionov. Temperatura raztopin je znašala 20°C, potenciali pa so bili določeni proti nasičeni kalomelovi elektrodi. Iz anodnih polarizacijskih krivulj smo grafično določili porušitvene potenciale (E_p), za posamezne materiale pa še pripadajoče gostote toka (i_{Ep}). V primeru, da pasivnost ni bila dosežena, smo korozijske hitrosti določili iz Tafelovega zapisa.

Teoretično gledano pomeni višji E_p homogenejši pasivni film, krivulja pasivacije pa je v tem področju navpična vse do porušitvenega potenciala, pri katerem se pasivni film prične rušiti zaradi prehoda v transpasivno področje. V konkretnih primerih je prisoten večji ali manjši nagib krivulje pasivacije in pomik E_p k sicer nekoliko pozitivnejšim potencialom, pri katerih pa je tudi pripadajoča gostota toka (i_{Ep}) večja. Pri litinah 2L, 3L in 4L (55 % HNO₃), ter 3L, 4L in Acroni 11 Ti (65 % HNO₃), se pasivnost ne pojavlja več (sliki 1 in 2), temveč izrazita prepasivacija, pri kateri navedeni materiali v transpasivnem področju lokalno korodirajo. Pri vseh ostalih litinah je v 55 in 65 % HNO₃ prisotna direktna pasivacija, pri čemer sodimo, da so litine z nekoliko nižjim E_p in manjšim pripadajočim i_{Ep} , odpornejše proti delovanju jamičaste korozije.

Iz rezultatov na sliki 1 in 2 lahko dodatno zaključimo, da toplotna obdelava ugodno vpliva na korozijsko odpornost. To je še posebno karakteristično za litine 2, 3 in 4, medtem ko je pri litini 1 v 55 % ali 65 % HNO₃ ta vpliv delno zabrisan. S topilnim žarjenjem in gašenjem v vodi so bile odpravljene nekatere škodljive faze bogate z legirnimi elementi, ki fungirajo kot katode ali anode. Z EDS analizo smo ugotovili, da je kemična sestava teh naslednja:

Tabela 4: Kemična sestava faz in njihov korozijski karakter
Table 4: Chemical composition of phases and their corrosion nature

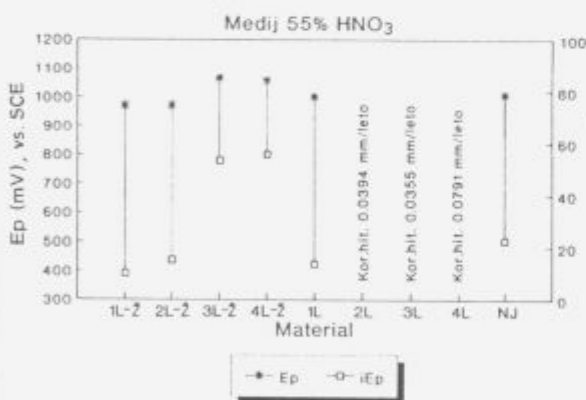
Material	Tip faze	Utežni % elementov			
		Si	Cr	Fe	Ni
Litina 1	Katodna faza	5,94	25,82	34,76	33,48
Litina 1	Katodna faza	10,63	16,63	15,86	56,00
Litina 2	Anodna-ferit s σ fazo	4,35-6,41	24,95-27,91	49,17-53,76	14,87-16,55
Litina 3	Anodna-ferit s σ fazo	6,19	31,52	59,43	10,67
Litina 4	Katodna faza-palič. izločki	1,34	70,89	24,36	1,18
Litina 4	Katodna faza-rozete	2,81	37,11	51,22	5,63
Litina 4	Katodna faza-rozete	3,80	23,94	62,51	7,88

Iz rezultatov na sliki 1 in 2 lahko dodatno zaključimo, da za litine v žarjenem stanju γ_R fazno razmerje nima tako izrazitega vpliva, čeprav je nakazana tendenca, da je litina 1-Ž z $\gamma_R = 100\%$ najodpornejša v medijih oksidacijskega tipa. To je ugodno, saj ima ta litina v žarjenem stanju tudi izvrstne mehanske lastnosti.

Primerjalno austenitno nerjavno jeklo Acroni 11 Ti, ki ne vsebuje silicija, se v 55 % HNO_3 obnaša še dobro, v agresivnejši 65 % HNO_3 pa pasivacija ni več možna. To jasno kaže na ugoden vpliv silicija v vseh litinah, pri vseh γ_R , vendar le v žarjenem stanju (izjema je le toplotno neobdelana litina 1), s katerim so bile odpravljene nekatere škodljive faze. Vpliv silicija je tako velik, da uspe oplemenititi celo lito mikrostrukturo, ki je termodinamično mnogo manj stabilna (grobo zno, izceje itd.) in korozijsko manj odporna kot tista, ki je karakteristična za sorodna jekla.

litino 1 v žarjenem stanju (krivulje pasivacije ali Taflovi zapisi so podobni za druge litine).

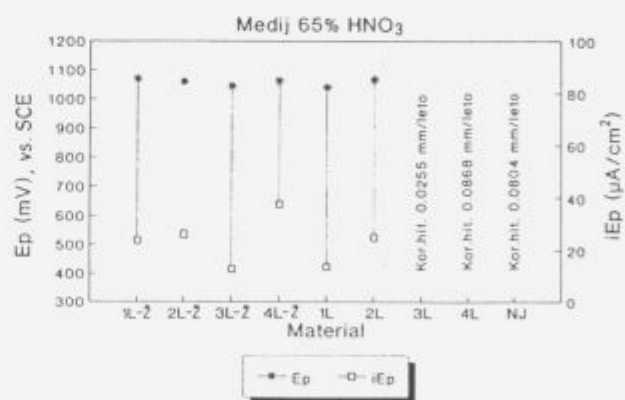
V 55 in 65 % HNO_3 je prisotna direktna pasivacija te litine, v mnogo agresivnejši 65 % HNO_3 s Cr^{5+} ioni pa je značilni anodni del te krivulje povsem položen, kar ponazarja hitro nastajanje jamičaste korozije. Hitrost korozije za litino 1-Ž je le 0,0046 mm/leto (slika 4), kar pomeni, da je tovrstni material z $\gamma_R = 100\%$ korozijsko najbolj odporen (s takšno stopnjo korozije in brez pasivnosti še vedno sodi med odlično odporne materiale), s padanjem γ_R proti čisti feritni mikrostrukturi z $\gamma_R = 0$ pa je izražen trend po povečanju korozijske hitrosti. Toplotna obdelava zviša korozijsko odpornost, primerjalno nerjavno jeklo Acroni 11Ti, ki je brez silicija pa se v močno oksidacijskem mediju obnaša precej slabše (korozijska hitrost znaša 0,0416 mm/leto).



Slika 1: Poražitveni potenciali s pripadajočo gostoto toka in korozijski hitrosti

Figure 1: Pitting potentials with corresponding current density and corrosion rates

V 65 % raztopini HNO_3 z dodatkom 5 gr/l agresivnih močno oksidacijskih Cr^{6+} ionov, je selekcija med litinami in primerjalnim jeklom Acroni 11 Ti še bolj izrazita. V tem mediju se nobeden od materialov ne pasivira, temveč se pri korozijskem potencialu, ki je visoko v pozitivnem področju (ta presega 1000 mV, kar je značilno za močno oksidacijske medije), tvori prepasivacija, katere posledica je hitro naraščanje korozijskega toka. To je dobro ilustrirano na sliki 3, za

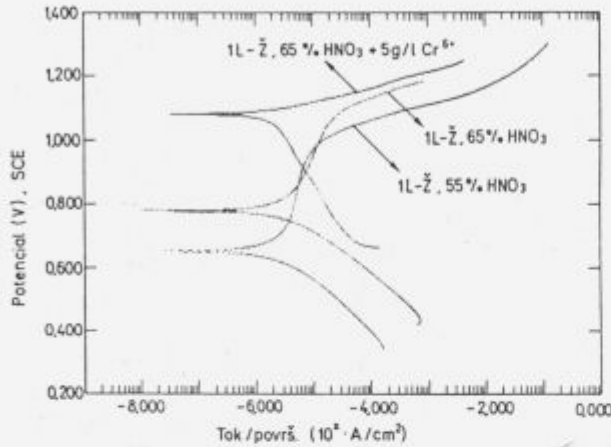


Slika 2: Isto kot na sliki 1, vendar v agresivnejši 65 % HNO_3

Figure 2: The same as on Fig. 1, but in still more aggressive 65 % HNO_3

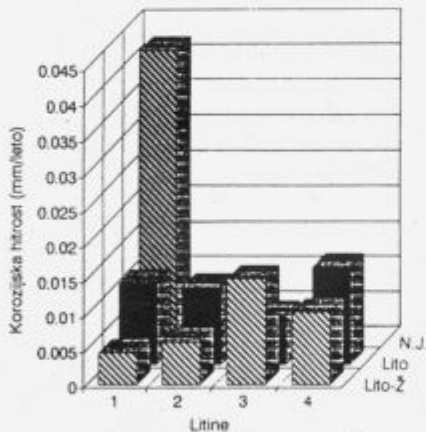
Vzrok za naraščanje korozijske hitrosti litin z upadanjem γ_R je večja topnost kroma v feritu, kar dviguje korozijski potencial k pozitivnejšim vrednostim, pri katerih je povečana možnost prepasivacije. Toda, zaradi večjega deleža kroma s povečanjem deleža ferita, se poveča tudi delež hidratiziranih kromovih ionov, nastalih z raztapljanjem ferita na anodnih površinah. Z nadaljnjo oksidacijo teh pa se tvorijo Cr^{6+} ioni. Na ta način se v neposredni bližini elektrodnih površin povečuje agresivnost oksidacijskega medija. Nekatera manjša

odstopanja od te zakonitosti so lahko delno prekrita z določenim preostankom katodnih ali anodnih faz v kovini, ki v odvisnosti od količine teh, v večji ali manjši meri kreirajo korozijski proces. Iz gornjih ugotovitev lahko nedvoumno zaključimo, da so ravno feritne nerjavne litine (jekla) v pogojih, ki ne omogočajo pasivacije (zelo močne oksidacijske raztopine) najbolj podvržene prepasivaciji, ki predstavlja naglo rušenje pasivnega filma in nastajanje jamičaste korozije.



Slika 3: Izgled polarizacijskih krivulj za litino 1-Ž v treh različnih medijih

Figure 3: Appearance of polarization curves for cast steel 1-HT in three different environments



Slika 4: Korozijske hitrosti litin v 65 % HNO₃ + 5 gr/l Cr⁶⁺ ionov

Figure 4: The corrosion rate of cast steels in 65 % HNO₃ + 5 gr/l Cr⁶⁺ ions

2.2.1 Vpliv aktivacijske energije, silicija in γ_R na korozijske procese

Posebna oblika t.i. aktivacijske polarizacije, to je zamiranja korozijskih procesov, je anodna prenapetost, ki predstavlja prepočasen prehod kovinskih ionov v elektrolit v času anodne reakcije:



Tako ti kovinski kationi ostajajo na površini in se vgrajujejo v pasivni film (reakcija v levo), ali zaradi prepočasne reakcije v desno po gornji enačbi le malo hidratizirajo, kar izrazito zmanjša korozijsko hitrost, ne da bi se izoblikovala pasivnost. To nastajanje kovinskih ionov in njihov prehod v elektrolit pa je določen z ustrežno energijo aktivacije, katere posledica je večja ali manjša aktivacijska prenapetost oksidacije kovine. Tako je kontrolni parameter za reakcijo v levo ali desno povezan z emisijo kationov, slednje pa z neko energijsko bariero, ki je očitno velika za litine s silicijem. Na takšnih temeljih že uveljavljenih teorij smo poskušali določiti aktivacijsko energijo (Q_a), potrebno za korozijski proces v preiskovanih litinah z različnim γ_R . Raziskave so bile napravljene v 10 % HNO₃ + 0,5M NaCl pri temperaturi 20, 40 in 60°. Iz anodnih polarizacijskih krivulj smo določili kritično gostoto anodnega toka (i_{krit}). Ta tok je predstavljal izhodišče za izračunavanje Q_a . Temperatura močno vpliva na korozijski proces, saj z njenim naraščanjem raste i_{krit} . Kritična gostota anodnega toka narašča eksponentionalno s temperaturo–linearna odvisnost), kar lahko zapišemo z Arrheniusovo enačbo:

$$i_{krit} = i_0 \exp\left(\frac{-Q_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Z logaritmiranjem leve in desne strani enačbe dobimo:

$$\ln i_{krit} = \ln i_0 - \left(\frac{Q_a}{R}\right) \quad (3)$$

Če rišemo naravni logaritem i_{krit} v odvisnosti od $1/T$, potem predstavlja tg α naklon te premice, izražen z $-Q_a/R$.

$$\frac{Q_a}{R} = \text{tg } \alpha, \quad \text{tg } \alpha = \frac{\ln i_{krit}}{1/T}, \quad Q_a = R \text{ tg } \alpha \quad (4)$$

V gornjih enačbah je T absolutna temperatura, R pa plinska konstanta.

V tabeli 5 so prikazane izračunane vrednosti za Q_a in sicer za litine v toplotno obdelanem stanju, na sliki 5 pa še grafično.

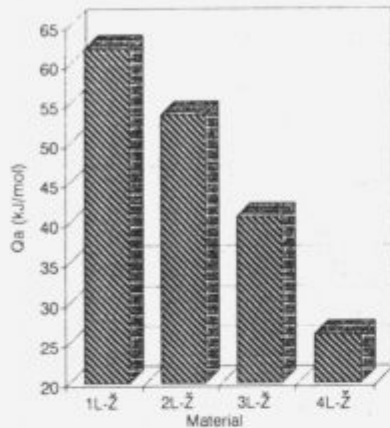
Tabela 5: Vrednosti aktivacijske energije za litine

Table 5: Activation energies for cast steels

Material		Q_a (kJ/mol)
Litina 1-Ž,	$\gamma_R = 100\%$	62,117
Litina 2-Ž,	$\gamma_R = 75\%$	53,710
Litina 3-Ž,	$\gamma_R = 50\%$	40,881
Litina 4-Ž,	$\gamma_R = 0\%$	26,178

Aktivacijske energije izračunane za litine v toplotno obdelanem stanju dovolj prepričljivo kažejo, da je za korozijsko najbolj odporno avstenitno litino 1-Ž z $\gamma_R = 100\%$, potrebna največja aktivacijska energija, da bi se premostila bariera, ki preprečuje pričetek korozijskega procesa. Z zniževanjem γ_R in povečevanjem deleža ferita, se znižuje tudi Q_a . To pomeni, da je za pasivacijo feritne jeklene litine v ustreznih medijih oksidacijskega tipa potrebna manjša Q_a kot pri avstenitnih.

Zaradi tega se tudi feritne litine ali jekla hitreje pasivirajo v manj agresivnih pasivacijskih medijih kot avstenitni materiali. V močno agresivnih medijih oksidacijske narave pa je ravno iz tega razloga pri feritnih nerjavnih materialih potrebna nižja Q_a za prepasivacijo - torej za aktivno korozijo. Zaradi tega so v takšnih medijih favorizirani avstenitni tipi nerjavnih litin ali jekel.



Slika 5: Aktivacijske energije potrebne za korozijski proces toplotno obdelanih litin z različnim γ_R

Figure 5: Activation energies necessary for corrosion process of HT cast steels with different γ_R values.

O vlogi silicija in mehanizmih njegovega delovanja na korozijske procese ni ustreznih razlag. Iz naših raziskav pa je evidentno, da ta element zavira korozijo, kar posredno kažejo raziskave vzorcev dimenzije $50 \times 25 \times 2$ mm v močno oksidacijskem mediju $12M HNO_3$, pri temperaturi vrelišča, ki znaša $115^\circ C$ in časom izpostavitve 240 ur. Z ugotavljanjem izgube mase smo zasledili podobne korozijske zakonitosti kot z že omenjeno elektrokemično raziskavo v $65\% HNO_3 + 5 \text{ gr/l } Cr^{6+}$ ionov. Litine se ne pasivirajo, korozijske izgube pa so naslednje:

Tabela 6: Izguba mase po korozijskem testu v $12M HNO_3$, $115^\circ C$, 240 ur

Table 6: Weigh loss after corrosion test in $12M HNO_3$, 115° , 240 hours

Material	Korozijska hitrost ($g/m^2/dan$)
Litina 1	12.547
Litina 2	42.096
Litina 3	80.880
Litina 1-Ž	4.579
Litina 2-Ž	6.240
Litina 3-Ž	7.646
Litina 4-Ž	21.076
Acroni 11Ti	25.080

Najboljšo korozijsko odpornost ponovno zasledimo pri litini 1-Ž, precej slabšo pri litini 4-Ž in še slabšo pri nerjavnem jeklu Acroni 11Ti, ki nima dodatka silicija. Z analizo korodirnega medija po 240 urni izpostavitvi smo ugotovili, da je delež silicija le v sledovih, kar kaže, da se ne odtaplja. Njegovo inertnost smo potrdili tudi z AES analizo številnih pasivnih filmov, v katerih ga nismo zasledili. Silicij torej

ostaja na elektrodni površini, na katerih po naši predpostavki deluje bolj kot zavora za emisijo kovinskih ionov (kreatorjev pasivnosti kot sta Cr ali Ni) in njihovo vgradnjo v pasivni film (leva smer v enačbi 1). To pa poslabšuje korozijsko odpornost takšnih litin v šibkejših medijih oksidacijskega tipa. V močno oksidacijskih pa silicij onemogoča hidratacijo kovinskih ionov v elektrolit (desna stran enačbe 1). V tem primeru pa deluje silicij pozitivno, saj zavira korozijske procese, ne da bi se tvorila pasivnost. Ugodno delovanje silicija je torej možno pričakovati le v zelo agresivnih medijih oksidacijske narave, v katerih najverjetneje povečuje anodno prenapetost.

4 Zaključki

Raziskovane so bile močno legirane Si-jeklene litine z majhnim deležem ogljika in različnim faznim razmerjem med avstenitom in feritom. Korozijske raziskave kažejo, da so tovrstne litine s 4 % Si dobro korozijsko odporne v močno oksidacijskih medijih, v katerih druge nerjavne jeklene litine ali jekla izrazito korodirajo. Najboljšo korozijsko odpornost nudi povsem avstenitna litina $FeCr26Ni30Si4$, z naraščanjem feritne faze pa ta odpornost znatno pada. Toplotna obdelava pozitivno deluje na korozijsko odpornost zaradi odprave različnih faz, katere povzročajo osiromašenje osnove s tistimi legirnimi elementi, ki kreirajo nastajanje pasivnih filmov.

5 Literatura

- 1 Peckner, Bernstein: Handbook of Stainless Steels, 1977, McGraw-Hill, Chapter 2, str. 1-9
- 2 L. Colombier: Molybdenum in Stainless Steels and Alloys, Climax Mo Company LTD, London W.C.Z., GB, str. 12-17
- 3 L. Vehovar: Korozija kovin in korozijsko preskušanje, samozaložba 1991, str. 174-190, 208-211, 48-54
- 4 D. Cristianus, D. Witterkopf und B. Zaenger: Untersuchung Ausgewählter Korrosionseigenschaften nach dem VODK - Verfahren sekundärmetallurgisch behandelter nichtrostender Stahlgussorten, Giesserei 79, (1992), Nr. 2, str. 63-68
- 5 M.G. Fontana: Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1986, str. 469-481
- 6 H. Kajimura, K. Ogava, H. Nagamo: ISIJ International, V. 31, No. 2, 1991, str. 216-222