

# Korozijska obstojnost jeklene litine s povečano vsebnostjo Si

## Corrosion Resistivity of Si-bearing Cast Steels

Godec B<sup>1</sup>, Inštitut za metalne konstrukcije, Ljubljana  
L. Vehovar, IMT Ljubljana  
I. Zakrajšak, SŽ Metal Ravne, Ravne na Koroškem

Izdelali smo jeklene litine s povečano koncentracijo silicija in z malo ogljika. S pomočjo elektrokemičnih korozijskih preiskav smo želeli poiskati vpliv silicija na korozijsko odpornost litin v močno oksidacijskih medijih in njegovo vlogo pri tvorbi pasivnega filma.

*Ključne besede:* silicijeve jeklene litine, korozija, austenit, silicij

High alloyed Si-bearing cast steels with low content of carbon were produced. The electrochemical corrosion tests were performed to find the influence of silicon on corrosion resistivity of cast steels in high oxidizing media and its role of the passive layer formation.

*Key words:* Si-bearing cast steels, corrosion, austenit, silicon

### 1. Uvod

Med korozijsko dobro odporna in razmeroma cenena jekla ali jeklene litine uvrščamo legirane austenitne, feritne in dvo-fazne zlitine. V austenitnih prevladuje nikelj, v feritnih in dvo-faznih krom, toda odpornost proti različnim oblikam korozije v vseh primerih lahko dodatno izboljšamo z dolegiranjem molibdena, dušika, volframa, bakra, titana in niobija. Nerjavna jekla se uporabljajo v različnih medijih redukcijskega in oksidacijskega značaja. V močno oksidacijskih medijih je uporaba jeklene litine omejena z njeno dovzetnostjo za različne oblike korozijskega napada<sup>1,2,4</sup>.

Veliko korozijskih problemov kovin in kovinskih zlitin je pri določenem potencialnem gradientu, v tesni povezavi z migracijo atomov skozi tanek površinski film, ki je lahko zaščiten ali tudi drugačen. Taki filmi so lahko oksidi, korozijski produkti, ali pa jih lahko premišljeno ustvarimo in uporabimo, da tvorijo oviro med korozivnim medijem in osnovnim materialom<sup>5</sup>.

Silicij je pomemben element, ki vpliva na izboljšanje korozijske odpornosti železovih litin. Med 3 in 14 % se korozijska odpornost poveča, nad 14 % pa se močno poveča. Silicij v teh primerih tvori močno adherenten pasivni film<sup>7</sup>. Poznana je tudi vloga silicija pri visokotemperaturni koroziji. Zanimal nas je vpliv silicija pri nerjavnih jeklenih litinah, ki so izpostavljene vodnim raztopinam, kjer se odvijajo elektrokemični procesi. K temu so nas vodili zanimivi rezultati korozijskih preiskav, ki so bili izdelani v letu 1993 na litini FeCr26Ni30Si4<sup>1</sup>.

### 2. Eksperimentalni del

V preiskave smo vključili jeklene nerjavne litine večinoma austenitnega tipa z različno vsebnostjo silicija od 0 do 10 %, ki

smo jih izdelali v vakumski indukcijski peči na IMT. Kemična sestava litin je prikazana v **Tabeli 1**. Po litju v kokile dimenzije 55x60x450 mm smo materiale žarili na 1050°C 2 uri in gasili v vodi, z namenom, da se izognemo izločanju faz bogatih z legiranimi elementi, ki povzročajo osiromašenje matrice. Za primerjavo smo uporabili nerjavno jeklo AISI-316L.

**Tabela 1:** Kemična sestava litin

Litina	kemična sestava (%)							
	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	N	Mo
L1	0,035	0,13	0,50	0,008	24,70	27,30	0,064	-
L12	0,009	1,01	0,29	0,005	26,65	29,92	0,107	-
L13	0,011	1,95	0,31	0,007	26,75	30,37	0,098	-
L14	0,015	4,16	0,32	0,006	26,75	29,38	0,075	-
L5	0,080	6,19	0,57	0,005	26,06	32,80	0,098	-
L8	0,073	0,24	0,53	0,011	24,00	6,65	0,410	3,30
L11	0,034	10,80	0,40	0,005	9,4	9,50	0,032	-
316L	0,034	0,39	1,24	0,021	17,1	10,40	-	2,27

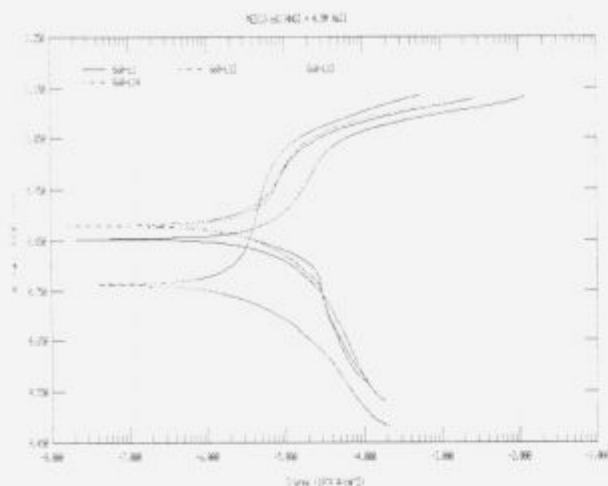
Litine L1, L12, L13, L14, imajo austenitno mikro-strukturo. Litini L5 in L8 sta dvofazni s 50 % ferita. Pri litini L11 je osnova feritna, po mejah je izločena austenitna faza. Z večanjem vsebnosti silicija smo pri austenitnih litinah opazili izrazitejšo dendritno mikro-strukturo.

Elektrokemične korozijske preiskave smo izvedli s pomočjo AG & G-PAR potenciostata in programa "Softcorr 352". Korozijska odpornost litin je predstavljena za štiri medije oksidacijskega tipa:

- 10% HNO<sub>3</sub> + 0,5M NaCl
- 30% HNO<sub>3</sub> + 0,5M NaCl
- 60% HNO<sub>3</sub> + 0,5M NaCl
- 65% HNO<sub>3</sub> + 5g/l Cr<sup>6+</sup>

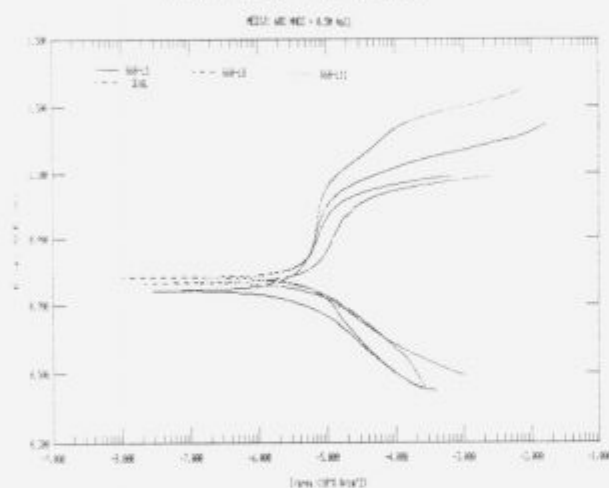
Litine se v močno oksidacijskem mediju pasivirajo, med materiali ne opazimo večjih razlik. S koncentracijo kisline se korozijski potencial viša in litine se pri 30% dušikovi kislini

<sup>1</sup> mag. Boštjan Godec, dipl. inž. met.  
Inštitut za metalne konstrukcije  
Mencingerjeva 7, 61115 Ljubljana



Slika 1: Potenciodinamične anodne polarizacijske krivulje v 60 % HNO<sub>3</sub> + 0,5 M NaCl

Figure 1: Potentiodynamic anodic polarization curves in 60 % HNO<sub>3</sub> + 0,5 M NaCl



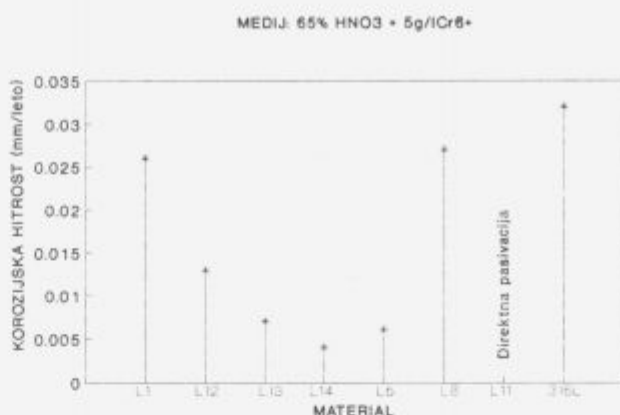
Slika 2: Potenciodinamične anodne polarizacijske krivulje v 60 % HNO<sub>3</sub> + 0,5 M NaCl

Figure 2: Potentiodynamic anodic polarization curves in 60 % HNO<sub>3</sub> + 0,5 M NaCl

pasivirajo z direktno pasivacijo, pri čemer se prav tako porušitveni potencial dvigne (Sliki 1 in 2).

Med materiali so določene razlike glede toka pri porušitvenem potencialu. Pri še agresivnejših oksidacijskih medijih z dodatki Cr<sup>III</sup> ionov, se litine ne uspejo pasivirati, pride do pojave korozije. Izračunane korozijske hitrosti so prikazane na sliki 3. Z višanjem deleža Si pri litinah, zasledimo v močno oksidacijskem mediju znižanje korozijske hitrosti. Litina L11 z 10 % silicija se v tem mediju direktno pasivira, njen porušitveni potencial-E<sub>p</sub> je 1.1 V, tok pri porušitvenem potencialu-i<sub>cp</sub> pa 16 μA/cm<sup>2</sup>.

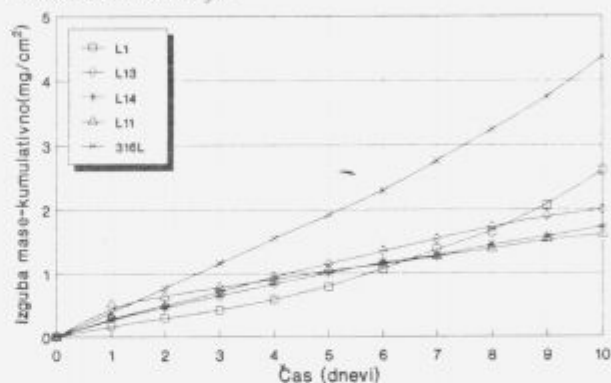
Rezultati korozijske raziskave v vreli 55% HNO<sub>3</sub> z metodo merjenja izgube mase vzorcev dimenzije 50x25x2 mm v času 240 ur so za pet litin z različno vsebnostjo silicija prikazane na sliki 4. Litini L13, L14 in L11, ki so legirane s silicijem, kažejo ugodnejše rezultate, saj se hitrost odtapljanja s časom manjša, kar je še posebej značilno za litino L14. Obseg korozijskih poškodb, ki so nastale po 240 urah izpostavljanja v vreli 55% HNO<sub>3</sub>, kaže pri litini L1 močno jamičasto in interkristalno korozijo, dočim pri litinah L13 in L14, ki sta legirani s silicijem



Slika 3: Izračunane korozijske hitrosti za litine v 65% HNO<sub>3</sub>+0,5 g/l Cr<sup>III</sup>

Figure 3: Calculated corrosion rates for casts in 65% HNO<sub>3</sub>+0,5 g/l Cr<sup>III</sup>

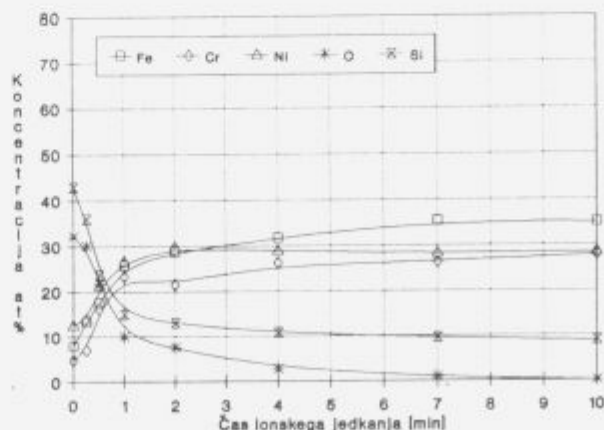
ne opazimo večjih korozijskih poškodb. Pri litini L11 zasledimo interkristalno korozijo.



Slika 4: Izguba mase za litine L1, L13, L14, L11, 316L izpostavljene 240 ur v 55 % vreli HNO<sub>3</sub>

Figure 4: The mass loss for casts L1, L13, L14, L11, 316L exposed 240 hours in 55 % boiling HNO<sub>3</sub>

Spektroskopija Avgerjevih elektronov narejena na površini vzorca litine L14, po izpostavljanju 240 ur v 55% vreli HNO<sub>3</sub>, je pokazala, da silicij ostaja na elektrodni površini in verjetno tvori neke vrste oviro za nadaljni korozijski proces (slika 5).



Slika 5: AES globinska profilna analiza pomembnih elementov v pasivnem filmu

Figure 5: AES depth profiles of the important elements in passive layer

### 3. Zaključek

Ugotovili smo, da so austenitne jeklene nerjavne litine legirane s silicijem odporne v močno oksidacijskih medijih, čeprav je veljalo prepričanje, da so te odporne le v medijih redukcijskega tipa, v oksidacijskih pa pretežno feritni materiali. Feritne jeklene litine se v močno oksidacijskih medijih hitro pasivirajo, vendar pri njih pride tudi do prepasivacije.

S pomočjo elektrokemičnih korozijskih preiskav smo ugotovili določen pozitiven trend v prid litinam legiranim s silicijem. Vendar šele močnejši oksidacijski mediji, kot je koncentrirana dušikova kislina pri višjih temperaturah, pokažejo pravo vrednost litin legiranih s silicijem. Pri litini L14, ki je legirana s 4% Si, se s časom korozijski proces nekoliko upočasni.

Odgovor na to je v dejstvu, da silicij ostaja na elektrodnih površinah, kar smo potrdili s pomočjo AES analize površine.

Silicij tako verjetno tvori oviro, ki povečuje katodno prenapetost litine in s tem vpliva na počasnejši korozijski proces.

### 4. Literatura

- <sup>1</sup> L. Vehovar, B. Godec, The Influence of Silicon in Alloyed cast Steels on Corrosion Resistivity, EUROMAT 94' TOPICAL, Balaton 1993
- <sup>2</sup> Donald R. Stickle, Corrosion of Cast Irons, Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 13, Corrosion 1986
- <sup>3</sup> H. Kajimura, K. Ogawa, H. Nagano, Effect of  $\alpha/\gamma$  Phase Ratio and N Addition on the Corrosion Resistance of Si-bearing Duplex Stainless Steel in Nitric Acid, *ISIJ International*, 31, 1991, 2, 216-222
- <sup>4</sup> L. Vehovar, Korozija kovin in korozijsko preizkušanje, Ljubljana 1991
- <sup>5</sup> K. Shimizu, Thin Surface Films on Metals and Alloys, *Corrosion Science*, 35, 1993, 1-4, 247-252