

# Oksidacija litin, legiranih z bakrom, nikljem in kromom

UDK: 669.15-196  
ASM/SLA: Ci-n, R1h

C. Pelhan, J. Lamut, R. Kotlica

## 1. UVOD

Pri zvišanih temperaturah v oksidacijski atmosferi pride v sivi litini do površinske in notranje oksidacije. Posledica tega je naraščanje litine ter v skrajnem primeru porušitev ulitka.

Do temperatur okoli 450 °C lahko uporabljamo nelegirano in malolegirano sivo litino. Pri temperaturah, ki so višje od 550 °C, je že potrebna uporaba močno legiranih sivih litin. Pri temperaturah med 550 do 750 °C že nastopa močna oksidacija. Nelegirane in malolegirane litine niso v teh temperaturnih območjih obstojne. Za te temperaturne obremenitve uporabljamo litine, legirane s silicijem ali z aluminijem.

V temperaturnem območju 750 do 900 °C uporabljamo največ avstenitne litine, vrste Ni-Resist, in s kromom legirane litine 10...30% Cr. Avstenitne litine imajo prednost, da imajo zvišano žilavost ter dobro obdelavnost.

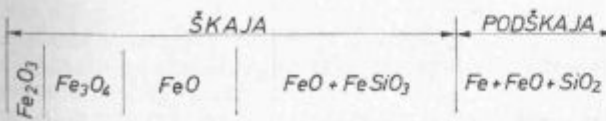
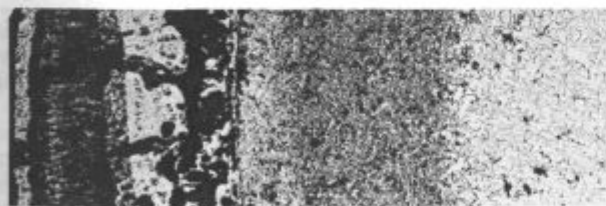
Pri še višji temperaturi pridejo v poštev le še litine, legirane s kromom (30% Cr), ki pa so slabo obdelovalne in krhke.

Na površini preizkušancev iz jekla nastane škaja, ki je sestavljena iz  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  in  $FeO$  (površinska oksidacija). Do nastanka oksidne plasti pride zaradi difuzije železovih ionov navzven po modelu, ki ga je opisal Hauffe (1). Sestava škaje je odvisna od temperature oksidacije.

Pri oksidaciji nelegirane sive litine pride do dodatne difuzije silicijevih in drugih ionov, tako da se plastem  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  in  $FeO$  priključi še plast, obogatena s  $SiO_2$  ( $FeO - Fe_2SiO_4$ ) (sl. 1).

Nastala oksidna plast nastane v ulitku in zavira nadaljnjo oksidacijo (2).

A. Rahmel (3) je opisal oksidacijo železovih zlitin z dodatkom legirnih elementov (V, Si, Cr, Si, Mo) pri 1000 °C, ki so bili manj plemeniti kot železo. Oksidna škaja je imela v vseh primerih enako obliko in je bila se-

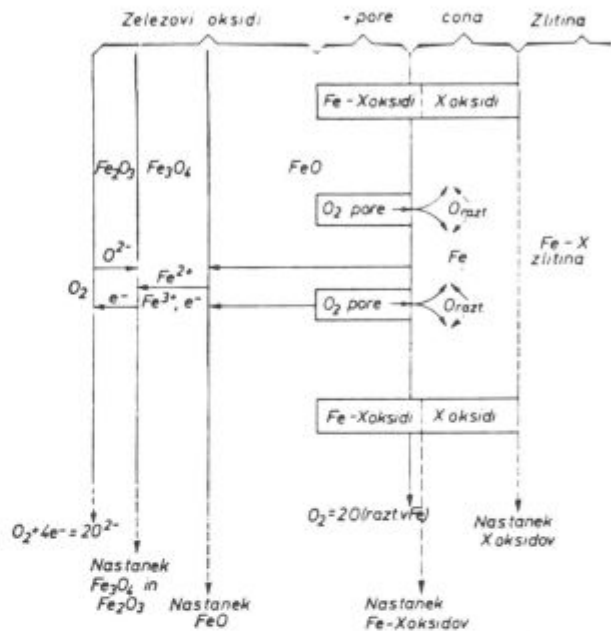


Slika 1

Podškaja in škaja na ulitku iz sive litine

Fig. 1

Subscale and scale on a casting of grey cast iron



Slika 2

Shematični prikaz oksidacije malo legiranega jekla po Rahmelu (2)

Fig. 2

Schematical presentation of oxidation of low-alloyed steel by Rahmel (2)

stavljena iz plasti  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ . Pojavila se je še dodatna plast med  $FeO$  in zlitino, ki je bila sestavljena iz  $FeO - Fe_2X_2O_4$  ( $FeV_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $Fe_2SiO_4$ ,  $Fe_2MO_4$ ) (sl. 2).

Reakcijski mehanizem lahko povzamemo takole: železo se najprej oksidira, pri čemer nastanejo železovi oksidi, podobno kot pri čistem železu. Kisik je raztopljen v zlitinski fazi ter povzroči notranjo oksidacijo. Ker se primarno oksidira železo, so zlitinski elementi obogateni v medplastju kovina/oksid. Ko nastane oksid legirnega elementa, reagira s  $FeO$  ter tvori  $Fe_2X_2O_4$ , pri čemer nastane dvofazna notranja plast.

## 2. OKSIDACIJA LITIN S KROMOM, NIKLJEM IN BAKROM

Literatura navaja vrsto litin (tabela 1), ki so obstojne pri zvišanih temperaturah (4,5). Med temi prevladujejo litine, legirane s kromom (15...35% Cr), ter litine, legirane z nikljem, vrste Ni-Resist (14...30% Ni, 1,8...5,5% Cr ter 0 do 7% Cu)

Že v predhodnih preiskavah smo zasledovali potek oksidacije in mehanizem oksidacije malo in močno legiranih litin (6,7). V litinah, legiranih s silicijem, aluminijem

Tabela 1. Sestava in lastnosti litin, odpornih proti zvišanim temperaturam (4)

	Litine s silicijem (Silal) %	Litine s kromom %	Litine z nikljem (Ni-Resist) %	Litine z nikelj-krom-silicijem %	Litine z aluminijem %
Ogljik	1,6 do 2,5	1,8 do 3,0	1,8 do 3,0	1,8 do 2,6	1,3 do 1,7
Silicij	4,0 do 6,0	0,5 do 2,5	1,0 do 2,8	5,0 do 6,0	1,3 do 6,0
Mangan	0,4 do 0,8	0,3 do 1,5	0,4 do 1,5	0,4 do 1,0	0,4 do 1,0
Nikelj	—	do 5	14 do 30	13 do 32	—
Krom	—	15 do 35	1,8 do 5,5	1,8 do 5,5	—
Baker	—	—	0 do 7	0 do 10	—
Molibden	—	—	0 do 1	—	—
Aluminij	—	—	—	—	18 do 25

Tabela 2. Sestava avstenitnega litega železa, vrste Ni-Resist (DIN 1694) (5)

Ime	Oznaka	C max.	Sestava (%)				
			Si	Mn	Ni	Cr	Cu
Ni-Resist 1	GGL-NiCuCr 15 6 2	3,0	1,0—2,8	1,0—1,5	13,5—17,5	1,0—2,5	5,5—7,5
Ni-Resist 1b	GGL-NiCuCr 15 6 3	3,0	1,0—2,8	1,0—1,5	13,5—17,5	2,5—3,5	5,5—7,5
Ni-Resist 2	GGL-NiCr 20 2	3,0	1,0—2,8	1,0—1,5	18—22	1,0—2,5	—
Ni-Resist 2b	GGL-NiCr 20 3	3,0	1,0—2,8	1,0—1,5	18—22	2,5—3,5	—
Nicrosilal	GGL-NiSiCr 20 4 3	2,5	3,5—5,5	1,0—1,5	18—22	1,5—4,5	—
Ni-Resist 3	GGL-NiCr 30 3	2,6	1,0—2,0	0,4—0,8	28—32	2,5—3,5	—
Ni-Resist 4	GGL-NiSiCr 30 5 5	2,6	5,0—6,0	0,4—0,8	29—32	4,5—5,5	—
Ni-Resist 5	GGL-Ni 35	2,4	1,0—2,0	0,4—0,8	34—36	—	—
	GGL-NiMn 13 7	3,0	1,5—3,0	6,0—7,0	12—14	—	—

jem in kromom, smo opazovali nastanek zaščitne plasti, ki je zlasti pri dodatku silicija ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) in kroma ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) ščitila litino pred nadaljnjo oksidacijo.

V našem raziskovalnem delu smo za osnovno litino vzeli Ni-Resist 1, ki se sicer ne odlikuje po dobri obstojnosti pri visokih temperaturah, kot na primer Ni-Resist 2b in 3 (tabela 2). Za ta tip litine smo se odločili, ker smo hoteli raziskovati procese med oksidacijo, in to na površini in v notranjosti preizkušanca. Pri Ni-Resist litinah, ki so močno obstojne pri visokih temperaturah, kot sta npr. Ni-Resist 2b in 3, ti procesi ne pridejo tako do izraza, kot pridejo npr. pri litini Ni-Resist 1.

V predloženem delu smo hoteli opazovati porazdelitev kroma, niklja in bakra med osnovo in škajo. A. Rahmel in ostali (3) so v podobnih primerih predvidevali nastanek kompleksnih oksidov  $\text{Fe}_x\text{X}_y\text{O}$ . Ker pa sta baker in nikelj bolj plemenita od železa, krom pa manj, nas je zanimalo, kako bo potekala oksidacija v litinah, ki so bile legirane s temi elementi.

Najprej smo opazovali potek oksidacije v litinah, ki so bile legirane s kromom, nikljem ali bakrom, šele v drugem delu smo opazovali procese v večkomponentni zlitini Ni-Cu-Cr (Ni-Resist) (Tab. 3).

Pri tem nismo hoteli doseči obstojnosti proti oksidaciji, temveč smo predvsem zasledovali procese na površini in v notranjosti preizkušanca. Hoteli smo ugotoviti,

kako poteka notranja in zunanja oksidacija ter kakšna je porazdelitev legiranih elementov.

### 3. LITINE Z DODATKOM KROMA

Oksidacijska obstojnost sive litine se poveča že pri majhnih dodatkih kroma. Tako se že poveča pri dodatku 1 % Cr ter omogoča delo do 750 °C. Če pa so ulitki izpostavljeni pri višjih temperaturah, uporabljajo litine z nad 15 % Cr (5). Z naraščajočo količino kroma se manjša hitrost oksidacije teh litin. Ker so litine s kromom strjene belo in brez grafita, je pri teh litinah notranja oksidacija močno zmanjšana.

Preiskovana litina je bila legirana z 8,8 % Cr (tabela 3). Ko so bili preizkušanci žarjeni 72 ur pri 900 °C, je prišlo do površinske oksidacije. Metalografski pregled je pokazal, da je na površini preizkušanca nastala dvo-plastna škaja ter da je prišlo v conah pod škajo do značilnih strukturnih sprememb (sl. 3).

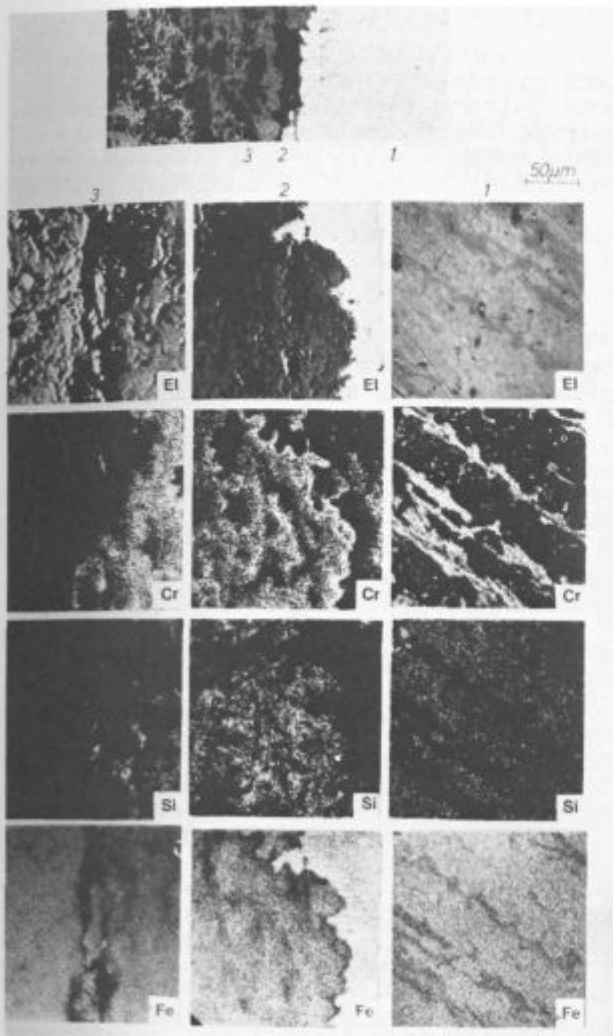
V sredini preizkušanca, kjer oksidacija še ni potekala, so bili v osnovni strukturi izločeni kromovi karbidi s 16...20 % Cr, izjemno do 30 % Cr, medtem ko je v osnovni strukturi 5...8 % Cr. V osnovi med kromovimi karbidi je do 2,2 % Si (sl. 3-1).

Pod škajo so kromovi karbidi razpadli, krom se je enakomerneje porazdelil po osnovni strukturi litine. Količina kroma v tej plasti je 6...8 % Cr, tik ob škaji 6 % Cr. Tudi silicij je enakomerneje porazdeljen (2,1 % Si, tik ob škaji 1,8 %) ter ni prišlo do tako izrazitih con, ki so bogatejše oziroma revnejše s silicijem in kromom, kakor so v sredini preizkušanca (sl. 3-2).

Škaja na preizkušancu je imela dve plasti, zunanjo, ki je sestavljena iz železovih oksidov, in notranjo iz kromovih, silicijevih in železovih oksidov ( $\text{FeO} + \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) (sl. 3-3). Pri prehodu iz podškaje v škajo je količina kroma znašala od 10 do 25 % Cr. Na mestih, obogatenih s kromovimi oksidi, je bil silicij le v sledovih. Vendar smo tudi v škaji lahko opazili mesta z

Tabela 3. Sestava preiskovanih litin

Oznaka	Sestava (%)					
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
L 17	3,62	1,90	0,20	8,80	—	—
L 14	3,50	2,60	0,30	—	13,00	—
L 3	3,27	1,72	0,43	—	—	6,00
L 5	2,84	1,50	0,37	—	12,10	6,30
L 8	2,65	1,40	0,35	1,40	15,00	7,20



Slika 3

Mikroposnetek (pov. 50 ×) ter elektronski in specifični X posnetki (pov. 300 ×) posameznih elementov v oksidiranem preizkušancu sive litine z 8,80 % Cr

Fig. 3

Microphotograph (magn. 50 ×), electron and specific X-ray picture (magn. 300 ×) of single elements in oxidized sample of grey cast iron with 8,80 % Cr

več  $\text{SiO}_2$  (do 7 % Si) na mestih, ki so bila revnejša s kromom. V zunanji plasti škaje, ki je sestavljena iz železovih oksidov, ni bilo silicija in kroma, količina železa pa je bila okrog 60 %.

Pri litinah z 8,8 % Cr je količina kroma že zadostovala, da je zavrnila oksidacijo litine. Zaščitna plast kromovih oksidov na površini preizkušanca je kontinuirna ter pomešana z oksidi silicija.

#### 4. LITINE, LEGIRANE Z NIKLJEM

Nikelj ima le omejen vpliv na lastnosti litega železa pri zvišanih temperaturah. V majhnih dodatkih vpliva na toplotno trdnost, šele če je njegov dodatek tako velik, da dosežemo avstenitno strukturo, se izboljša tudi obstojnost v ognju. Ker avstenitno lito železo nima premen, je njegova obstojnost večja, kot pri običajnih litinah. Zaradi izločenega grafita je pa slabša, kot je npr. pri kromovi litini (5).

Podobno kot v prejšnjem primeru, tudi v litinah z dodatkom niklja nismo hoteli izdelati v ognju odporne litine, temveč nas je predvsem zanimala porazdelitev niklja med ulitkom in škajo ter kako in koliko vpliva na potek oksidacije, glede na to, da je plemenitejši od železa.

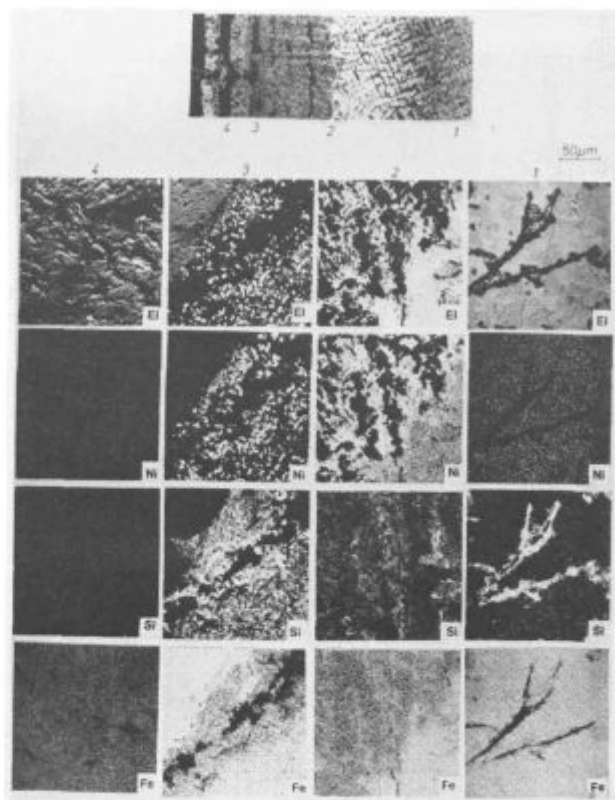
Preiskovane litine, ki so bile legirane s 13 % Ni, smo žarili podobno, kakor ostale preiskovane litine pri 900 °C.

Pri žarjenju litin s 13 % Ni pri 900 °C je prišlo do nastanka dvoslojne škaje ter izrazite podškaje, ki se je od spodnjega dela škaje širila v ulitek (sl. 4).

V sredini preizkušanca, kjer oksidacija ni potekala, so legirni elementi enakomerno porazdeljeni po osnovi.

V preizkušancu, kjer je prišlo do notranje oksidacije (podškaje), je potekala oksidacija predvsem vzdolž grafitnih lamel. V votlinah in ob oksidiranih grafitnih lamelah so se kopičili silicijevi in železovi oksidi, kjer se je količina silicija povečala od 2,6 % v osnovni strukturi do 7,0 % Si v lamelah (sl. 4—1). V nekaterih izjemnih primerih bliže škaji je bila količina silicija preko 10 %. V oksidiranih grafitnih lamelah v podškaji niklja skoraj ni, temveč je ves nikelj ostal enakomerno porazdeljen po osnovni strukturi.

Do kopičenja niklja v obliki zrn je prišlo šele v notranji plasti škaje. Ob prehodu iz podškaje v škajo smo lahko opazovali posamezne pasove s povečano koncentracijo niklja v zrnih (20... 36 % Ni, 1,2... 1,8 % Si). V



Slika 4

Mikroposnetek (pov. 50 ×) ter elektronski in specifični X posnetki (pov. 300 ×) posameznih elementov v oksidiranem preizkušancu sive litine z 13,0 % Ni

Fig. 4

Microphotograph (magn. 50 ×), and electron and specific X-ray picture (magn. 300 ×) of single elements in oxidized sample of grey cast iron with 13,0 % Ni

škaji med zrna niklja se je povečala koncentracija  $\text{SiO}_2$  (do 7 % Si) (sl. 4-2).

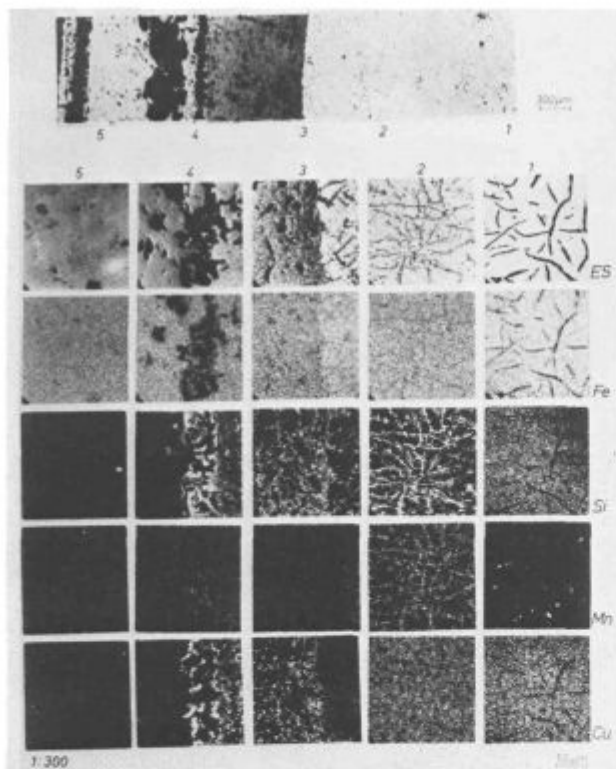
V smeri proti zunanjim plastem škaje se je količina niklja v zrnih večala (40...50 % Ni, 40...50 % Fe). Silicij oziroma  $\text{SiO}_2$  je v škaji enakomerneje porazdeljen ter tvori z železom fajalitno-wüstitno škajo z 2...7 % Si, v kateri so porazdeljena zrna niklja z železom (sl. 4-3). Zdi se, kot da bi fajalitno-wüstitna škaja odri-vala pred seboj zlitino nikelj — železo (9,10).

Notranja plast škaje pri litinah z nikljem ni sestavljena iz oksidov legiranega elementa in železa, kot smo to opazovali v drugih litinah. Notranjo plast škaje sestavljajo oksidi silicija in železa ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) ter zrna, bogata z NiFe.

Zunanja plast škaje pa je sestavljena predvsem iz oksidov železa (sl. 4-4).

Vidimo, da se potek oksidacije litin z nikljem razlikuje od poteka oksidacije pri litinah, ki so bile legirane s kromom. Zaradi različne oksidacijske tendence niklja in železa se oksidira predvsem osnovna kovina. V wüstitno-fajalitni škaji so razvrščeni globuli niklja oziroma FeNi.

V litinah, ki so bile legirane z nikljem, nismo opazili v podškaji difuzije niklja v smeri škaje oziroma v smeri oksidiranih grafitnih lamel. V neoksidirani osnovni strukturi ostane nikelj enakomerno porazdeljen. Šele v škaji pride do kopičenja niklja. V litinah z nikljem ni prišlo do nastanka zaščitne oksidne plasti ( $\text{Fe}_x\text{X}_2\text{O}$ ), ki bi zavirala oksidacijo.



Slika 5  
Mikroposnetek (pov. 50 $\times$ ) ter elektronski in specifični X posnetki (pov. 300 $\times$ ) posameznih elementov v oksidiranem preizkušancu sive litine z 6,00 % Cu

Fig. 5  
Microphotograph (magn. 50 $\times$ ), and electron and specific X-ray picture (magn. 300 $\times$ ) of single elements in oxidized sample of grey cast iron with 6.00 % Cu

## 5. LITINE, LEGIRANE Z BAKROM

Baker bistveno ne vpliva na mehanske lastnosti sive litine pri zvišanih temperaturah. Tudi na zmanjšanje oksidacijske sposobnosti in na naraščanje njegov vpliv ni izrazil. Z dodatkom niklja in bakra dosegamo v sivi litini avstenitno strukturo. Dodatek bakra znaša pri vrstah Ni-Resist 1 in 1b od 5,5 do 7,5 % Cu.

Baker je v železu le omejeno topen. Iz diagrama Fe-Cu je razvidno, da znaša maksimalna topnost bakra v  $\gamma$  železu 8,5 % pri 1094 °C. Pri eutektoidni premeni pri 835 °C pa le še 3 % Cu.

Pri sivi litini, ki je vlita v pečeno formo, pa znaša topnost 3,5 % Cu in več, če je prisoten nikelj (11). Baker zmanjša topnost ogljika v litini ter premakne eutektično točko proti levi. Njegov učinek je 0,3 krat tolikšen kot je učinek silicija.

Podobno kot v prejšnjih primerih smo izdelali litino, ki smo jo legirali s 6 % Cu, da bi opazovali njegov vpliv na oksidacijo in na porazdelitev bakra v škaji. Litino smo žarili pri 900 °C.

Litina s 6 % Cu je bila žarjena 72 ur pri 900 °C. Pri žarjenju je nastala dvoplastna škaja, ki je prehajala preko cone notranje oksidacije v preizkušane (sl. 5).

Zunanja plast škaje je sestavljena izključno iz železovih oksidov. V tej plasti škaje so  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in wüstit.

Linjska analiza skozi preizkušane je pokazala, da sta silicij in baker različno porazdeljena. V sredini preizkušanca, kjer oksidacija še ni potekala, sta oba elementa enakomerno porazdeljena po osnovni strukturi (sl. 5-1).

V coni notranje oksidacije (podškaji) poteka oksidacija pretežno vzdolž grafitnih lamel ter v najbližji okolici. Votline, ki so nastale zaradi zgorevanja grafitu, omogočajo oksidacijo železa in silicija v podškaji. Nastali oksidi  $\text{FeO}$  in  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (do 9 % Si) napolnijo votline, ki so ostale po grafitnih lamelah. Nasprotno pa ostane baker še raztopljen v osnovni strukturi (sl. 5-2).

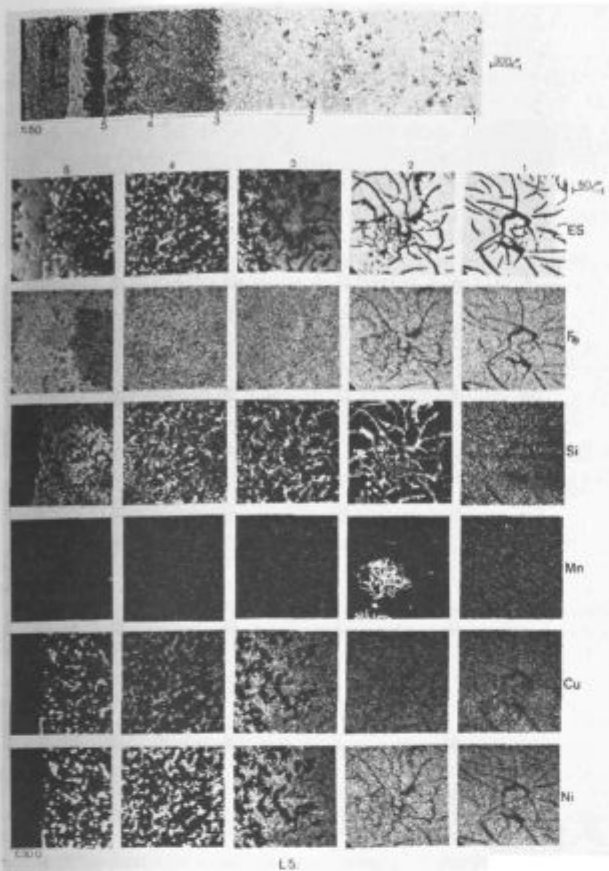
V wüstitno-fajalitni plasti škaje, ki nastane v ulitku, pride do spremembe porazdelitve obeh elementov. Silicij je kot  $\text{SiO}_2$  oziroma  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  neenakomerno porazdeljen po osnovni masi škaje (sl. 5-3). Njegova koncentracija se je spreminjala od 4,5 % Si v notranjem delu do 12 % Si v zunanjem delu fajalitne plasti škaje. Baker smo opazovali v obliki posameznih zrn, ki so bila bolj ali manj enakomerno porazdeljena po oksidni osnovi (sl. 5-4). Zrna so bila v notranji plasti fajalitne škaje drobnejša ter so imela okrog 12 % Cu, v zunanjem delu pa so bila bolj groba ter so vsebovala do 43 % Cu. V zunanji plasti škaje ni bilo ne bakra ne silicija (sl. 5-5).

Podobno, kot v litinah z nikljem, nismo opazili v preizkušancu difuzije bakra v smeri oksidiranih grafitnih lamel oziroma v smeri škaje. V litinah z bakrom ni prišlo do nastanka zaščitne oksidne plasti, ki bi zavirala oksidacijo.

## 6. OKSIDACIJA LITIN S 6 % Cu IN 12 % Ni

Preden smo pričeli opazovati oksidacijo ognjeodpornih litin, tipa Ni-Resist, smo preiskovali litino, ki je bila legirana samo z bakrom in nikljem. Ta tip litin nas je zanimal zaradi tega, ker imata oba elementa podobne lastnosti. Nikelj in baker sta plemenitejša od železa, zato ni pričakovati večje oksidacije. Sta pa oba grafitizatorja in topna v železu.

Mikro posnetki kažejo (sl. 6), da je na površini preizkušanca nastala dvoplastna škaja, in sicer na zunanji strani plast železovih oksidov, na notranji strani pa wü-



Slika 6

Mikrosnetek (pov. 50 ×) ter elektronski in specifični X posnetki (pov. 300 ×) posameznih elementov v oksidiranem preizkušancu sive litine z 12,10 % Ni in 6,30 % Cu

Fig. 6

Microphotograph (magn. 50 ×), and electron and specific X-ray picture (magn. 300 ×) of single elements in oxidized sample of grey cast iron with 12.10 % Ni and 6.30 % Cu

stično-fajalitna škaja. Oksidacija se je, podobno kot v prejšnjih primerih, nadaljevala v ulitku vzdolž grafitnih lamel, kjer je nastala zona notranje oksidacije (podškaja). V sredini preizkušanca še nismo opazili vidne oksidacije.

Rentgenski posnetki ter linijska analiza kažejo, da v sredini preizkušanca, kjer oksidacija še ni potekala, grafit ni oksidiran, silicij, baker in nikelj pa so enakomerno porazdeljeni po osnovni strukturi (sl. 6-1).

V coni notranje oksidacije (podškaja) se grafit v lamelah oksidira, nastale votline napolnijo oksidi silicija (do 8 % Si) in železa ( $Fe_3SiO_4$ ), baker in nikelj pa ostane enakomerno porazdeljena po osnovni strukturi (sl. 6-2).

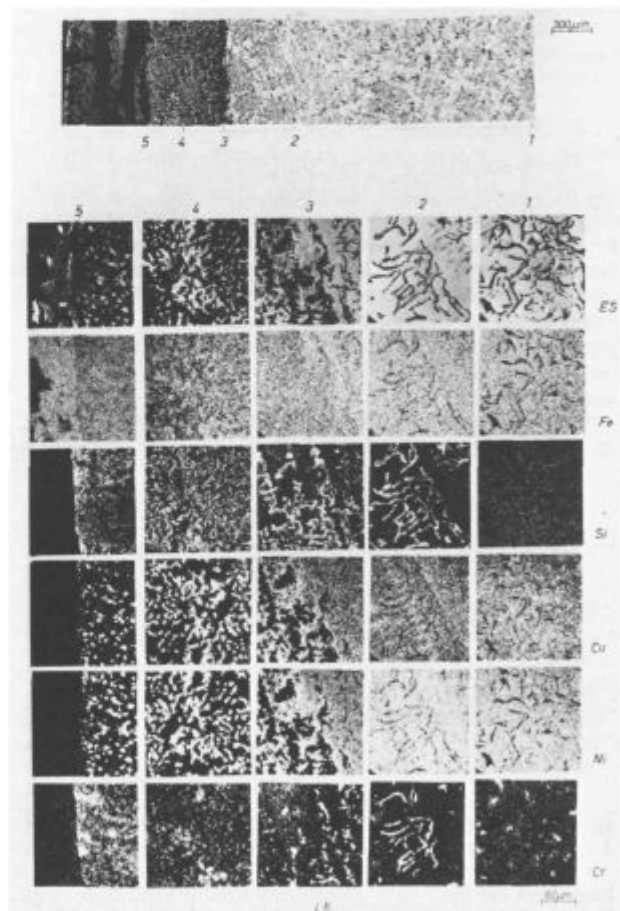
V wüstitno-fajalitni plasti škaje, ki je nastala v preizkušancu, je ves silicij kot  $Fe_3SiO_4$  porazdeljen po osnovni wüstitno-fajalitni plasti. Delež silicija je od 5 do 10 % Si. Baker in nikelj sta v tej plasti porazdeljena v obliki zrn, ki so vedno bolj groba v smeri proti zunanji plasti škaje (sl. 6-4). Koncentracija obeh elementov narašča proti zunanjemu robu ter doseže vrednost do 35 % Cu in 40 % Ni. Iz rentgenskih posnetkov ter linijske analize vidimo, da se povečana koncentracija niklja in bakra ujema, da v škaji nastanejo zrna Cu-Ni, oziroma zrna Cu-Ni-Fe, ki niso oksidirana.

Zunanja plast škaje je sestavljena iz hematita, magnetita in wüstita.

### 7. OKSIDACIJA LITIN, LEGIRANIH S 15 % Ni, 1,4 % Cr in 7,2 % Cu (Ni Resist)

Opazovali smo potek oksidacije z nikljem, kromom in bakrom legirane litine, tipa Ni-Resist 1, po DIN 1694, s 15 % Ni, 1,4 % Cr, 7,2 % Cu, 0,35 % Mn in 2,65 % C. Ta tip zlitin je predviden predvsem za ulitke, ki so izpostavljeni koroziji in lažjim toplotnim obremenitvam. Litina sicer ni predvidena za močnejše toplotne obremenitve, vendar smo jo izbrali, da bi lahko zasledovali porazdelitev bakra, kroma, niklja in silicija v škaji. Tako kot v vseh dosedaj opazovanih vzorcih, smo tudi pri oksidaciji te litine lahko opazili, da se površina pokrije z dvoplastno škajo, in sicer na zunanji strani s plastjo železovih oksidov, na notranji strani pa z wüstitno-fajalitno škajo, ki je nastala v ulitku. Oksidacija se je nadaljevala v notranjost preizkušanca vzdolž grafitnih lamel, pri čemer je nastala cona notranje oksidacije (podškaja) (sl. 7).

Rentgenski posnetki in linijska analiza kažejo, da v sredini preizkušanca ter pod cono notranje oksidacije



Slika 7

Mikrosnetek (pov. 50 ×) ter elektronski in specifični X posnetki (pov. 300 ×) posameznih elementov v oksidiranem preizkušancu sive litine z 1,40 % Cr, 15,00 % Ni ter 7,20 % Cu

Fig. 7

Microphotograph (magn. 50 ×), and electron and specific X-ray picture (magn. 300 ×) of single elements in oxidized sample of grey cast iron with 1.40 % Cr, 15.00 % Ni, and 7.20 % Cu

ne poteka oksidacija. Silicij, baker in nikelj so enakomerno porazdeljeni po osnovni strukturi, krom pa delno tvori kromove karbide z do 6 % Cr (sl. 7-1).

V coni notranje oksidacije (podškaje) razpadejo kromovi karbidi in se oksidira grafit, nastale votline napolnijo oksidi železa in silicija ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  do 7,5 % Si) ter železa in kroma ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  z do 13 % Cr), baker in nikelj ostaneta enakomerno porazdeljena v osnovni strukturi (sl. 7-2, 7-3).

V wüstitno-fajalitni-kromitni plasti škaje, ki je nastala v preizkušancu, vidimo, da sta silicij in krom porazdeljena v obliki pasov, kjer je neizmenoma do 10 % Si in 10 % Cr. Baker in nikelj sta zbrana v groba zrna, ki imajo do 37 % Cu in 42 % Ni (sl. 7-4). Iz rentgenskih posnetkov in linijske analize vidimo, da se baker in nikelj zbirata na istih mestih, da tvorita zlitine Cu-Ni oziroma Cu-Ni-Fe, medtem ko so FeO,  $\text{SiO}_2$  in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  razporejeni med temi zrni po osnovni wüstitno-fajalitni-kromitni škaji.

Iz rentgenskih posnetkov in linijske analize vidimo, da so kromovi karbidi razpadli, krom se je oksidiral. Nastali  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  tvori enakomerno zaščitno plast z do 18 % Cr, ki le delno ščiti ulitek pred nadaljnjo oksidacijo. Količina dodanega kroma pa je premajhna, da bi kromitna plast ščitila ulitek pred nadaljnjo oksidacijo (sl. 7-5).

Zunanja oksidna plast je sestavljena iz magnetita, hematita in wüstita.

## 8. ZAKLJUČKI

Potek oksidacije in zaščita legirane litine je odvisna od narave in količine legirnega elementa. Če hočemo, da bo dodani element tvoril zaščitno oksidno plast, ki bo zavirala nadaljnjo oksidacijo, mora biti dodani element manj plemenit, kot je osnovna kovina. Količina dodanega elementa mora biti tolikšna, da bo nastala kompaktna in neprekinjena oksidna plast, ki bo ščitila preizkušane pred nadaljnjo oksidacijo. Zaščitna oksidna plast se mora tesno oprijemati preizkušanca ter imeti enake termične lastnosti kot zlitine.

Me oksidacijo sivih litin nastane dvoplastna škaja, in sicer zunanja oksidna plast, ki nastane na površini

preizkušanca, je sestavljena iz hematita, magnetita in wüstita, ter notranja wüstitno-fajalitna plast, ki nastane v preizkušancu. Sestava notranje wüstitno-fajalitne plasti je odvisna od narave legirnih elementov.

Če legirni elementi niso plemenitejši od železa, kot npr. silicij, krom, difundirajo navzven v smeri škaže, kjer se oksidirajo ter tvorijo zaščitno oksidacijsko plast, ki je sestavljena iz  $\text{SiO}_2$  oz.  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ter  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oziroma  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Ta zaščitna plast nastane le, če je legirni element v zadostni količini, da tvori nepropustno plast.

Če so legirni elementi plemenitejši od železa, kot npr. nikelj in baker, se ne oksidirajo ter tvorijo zrna Fe-Ni, Fe-Cu oziroma Fe-Ni-Cu, ki so razporejeni po osnovni wüstitno-fajalitni škaji ( $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Taka škaja ne ščiti ulitka pred nadaljnjo oksidacijo.

Pri izdelavi litin ni bil naš namen izdelati v ognju obstojno litino, temveč predvsem zasledovati procese na površini preizkušanca.

## Literatura

1. Hauffe, K.: *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Springer-Verlag, Berlin 1966
2. Rahmel, A.: *Nickel — Berichte* 25 (1967), št. 1 ... 2, str. 1 ... 6
3. Rahmel, A.: *Elektrochemie* 66 (1962), št. 4, str. 363
4. Walton, C. F.: *The Gray Iron Castings Handbook*, oz. *Gusseisen-Handbuch*, Giesserei-Verlag, Düsseldorf 1963
5. Röhrig, K.: *Legiertes Gusseisen*, Giesserei-Verlag, Düsseldorf 1970
6. Pelhan, C.: *Giesserei-Forschung* 27 (1975), št. 2, str. 61 ... 67
7. Pelhan, C.: *Giesserei-Forschung* 25 (1973), št. 2, str. 73 ... 80
8. Birks, N. in Rickert, H.: *Journal of the Institute of Metals* 91 (1962—63) Vol. 91, str. 308 ... 310
9. Schürmann, E. in Brand, W. D.: *Arch. Eisenhüttenwes.* 44 (1973), št. 12, str. 927 ... 934
10. Benard, J. in Michel, A.: *Metallurgie General*, Masson et Cie, Paris 1969
11. *Nickel-Informationsbüro Düsseldorf: Die Ni-Resist-Gusseisen-Werkstoffe*

## ZUSAMMENFASSUNG

Verlauf der Oxydation und der Korrosionsschutz des legierten Gusseisens sind von der Natur und von der Menge des zulegierten Elementes abhängig. Wenn erwünscht ist, dass der zulegierte Element eine Korrosionsschutzschicht bildet die hemmend auf die weitere Oxydation wirken wird, muss der zulegierte Element weniger Edler sein als das Grundmetall. Die Menge des zulegierten Elementes muss so gemessen sein, dass eine kompakte ununterbrochene Oxydschicht entsteht, die die Probe vor weiterer Oxydation schützen wird. Die schützende Oxydschicht soll an der Probe fest haften und die gleichen thermischen Eigenschaften wie die Legierung selbst haben.

Bei der Oxydation des Graugusses bildet sich ein zweischichtiger Zunder und zwar die äussere Oxydschicht die an der Oberfläche der Probe entsteht, und aus Hematit, Magnetit und Wüstit zusammengesetzt ist und eine innere wüstisch-fajalitische Schicht die sich in der Probe bildet. Die Zusammensetzung der inneren wüstisch-fajalitischen Schicht ist von der Natur der Legierungselemente abhängig.

Wenn die Legierungselemente nicht edler sind als Eisen wie Silizium, Chrom, difundieren sie nach aussen ins Zunder, wo sie oxydieren und eine schützende Oxydationschicht bilden, die aus  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  zusammengesetzt ist. Diese schützende Schicht entsteht nur wenn der Legierungselement in genügender Menge vorhanden ist so dass eine undurchlässige Schicht gebildet wird.

Wenn die Legierungselemente edler sind als Eisen wie Nickel und Kupfer oxydieren die nicht und bilden Körner Fe-Ni, Fe-Cu bzw. Fe-Ni-Cu die im wüstisch-fajalitischen Grundzunder ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) verteilt sind. Ein solcher Zunder schützt nicht das Gussstück vor weiterer Oxydation.

## SUMMARY

Course of oxidation and the protection of cast iron depend on the nature and amount of alloying element. If the added element should form a protective oxide layer which will hinder further oxidation it must be less noble than the matrix. The amount of the added element should be such that a compact and uninterrupted oxide layer is formed which will protect the sample against further oxidation. The protective oxide layer must closely adhere to the sample and it must have the same thermal properties as the alloy.

During the oxidation of grey cast iron a two-layer scale is being composed of an external oxide layer formed on the surface of the sample containing magnetite, hematite and wustite oxide, and an internal wustite-fayalite layer being formed in

the sample. The composition of the internal wustite-fayalite layer depend on the nature of alloying elements.

If the alloying elements are not more noble than iron, e. g. silicon, chromium, they diffuse outwards in the direction of scale where they are oxidized and they form a protective oxide layer composed of  $\text{SiO}_2$  or  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  or  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . This protective layer is formed only if the alloying element is present in sufficient amount to form an impermeable layer.

If the alloying elements are more noble than iron, e. g. nickel and copper, they are not oxidized and they form e. g. Fe-Ni, Fe-Cu or Fe-Ni-Cu grains which are distributed in the basic wustite-fayalite scale ( $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Such a scale does not protect the casting against further oxidation.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Протекание окисления и защита легированного литья зависит от природы и количества легированного элемента. Если мы хотим, чтобы доданный элемент образовал защитный оксидный слой, который бы задерживал дальнейшее окисление, то доданный элемент должен быть менее благородным от основного металла. Количество доданного элемента должно быть таково, чтобы образовался компактный и непрерывный оксидный слой, который бы защищал образец от последующего окисления. Защитный оксидный слой должен тесно охватывать отн. покрывать основную массу металла и иметь вполне сходные термические свойства как расплав. В течении окисления модифицированного чугуна образуется двухслойная окалина, а именно: внешний слой, который образуется на поверхности основной массы металла, в котором магнетит, гематит и вюстит внутренний вюститно-фаялитный слой, который образуется в основном расплаве под внеш-

ним слоем. Состав этого вюститно-фаялитного слоя зависит от природы легирующих элементов.

Если легирующие элементы менее благородны от железа как напр. кремний и хром, то они диффундируют наружу в направлении окалины. Здесь происходит их окисление причем образуется защитный оксидный слой, который состоит из  $\text{SiO}_2$  отн.  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , а также  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  отн.  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Этот защитный слой получается только тогда, если легирующий элемент додан в достаточном количестве, чтобы образовалась его непроницаемость.

Если же легирующие элементы более благородны от железа как напр. никель и медь, то их окисление не происходит, они выделяются в форме зёрен Fe-Ni, Fe-Cu отн. Fe-Ni-Cu, которые размещены по основной вюститно-фаялитной окалины ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Эта окалина не защищает расплав от дальнейшего окисления.