

Študij elektrokemičnih lastnosti osnovne mase ledeburitnih orodnih jekel

UDK: 691.71; 541.135
ASM/SLA: SS-b, P 12b, P 15j, S 11f

Ferdo Grešovnik

Elektrokemične lastnosti osnovne strukture ledeburitnih orodnih jekel smo raziskovali s snemanjem polarizacijskih krivulj. Meritve smo opravili na enajstih vrstah ledeburitnih orodnih jekel. Vzorci so bili različno toplotno obdelani: žarjeni, kaljeni s temperatur 900° C, 980° C, 1040° C, 1120° C in 1200° C ter po kaljenju z navedenih temperatur še popuščani pri 200° C in 550° C. Za snemanje polarizacijskih krivulj smo uporabili samo eno vrsto elektrolita: 3 % raztopino KBr v vodi.

Poskusi so pokazali, da med preiskovanimi vrstami ledeburitnih orodnih jekel ni bistvene razlike v elektrokemičnih lastnostih, če so vzorci enako toplotno obdelani. Na elektrokemične lastnosti močno vpliva temperatura, s katere vzorce kalimo. Vpliv avstenitizacijske temperature se pozna tudi po naknadnem popuščanju. Čim višja je temperatura avstenitizacije, tem žlahtnejša je osnova preiskovanih jekel. Ugotovili smo, da bi izolacija karbidov pri vseh preiskovanih vzorcih potekala dovolj hitro že pri potencialu -200 mV.

UVOD

V novejšem času so se pri raziskavah strukture zlitin uveljavile kontrolirane elektrokemijske metode za izolacijo posameznih faz. Postopek je še zlasti pomemben pri raziskavah tistih faz, ki se po svojih optičnih in ostalih fizikalnih lastnostih ne ločijo bistveno od osnovne faze v materialu. Z izolacijo si olajšamo nadaljno fazno in kemijsko analizo strukturnih delcev, ki v jeklu nastopajo v manjšini, saj potem osnovna faza ne moti več.

Kovina se pogosto pojavi kot reakcijski partner elektrolita. Obe vrsti snovi sta električna prevodnika. Pri reakciji se med njima izmenjuje snov in električni naboji, zaradi česar veljajo tu drugačni zakoni kot pri čistih kemičnih reakcijah, pri katerih ni izmenjave naboja izven reagirajočih molekul. Pri danem tlaku, temperaturi in koncentraciji je potek kemične reakcije enolično določen, ker omenjene intenzivne veličine določajo prosto entalpijo. Pri elektrokemičnih reakcijah je treba upoštevati še dodatno spremenljivko — električno potencialno razliko med obema reagirajočima

fazama. Ta potencialna diferenca ni direktno merljiva, pač pa je direktna mera za to količino napetost med kovinskim preizkušancem in kovinskim izvodom primerjalne elektrode, ki jo potopimo v elektrolit¹. Ta napetost, ki jo običajno imenujemo potencial kovinske elektrode, se razlikuje od potencialnega skoka na fazni meji kovina/elektrolit samo za aditivno konstanto, ki je odvisna od uporabljene primerjalne elektrode. Ravnovesni potencial kovinske elektrode lahko termodinamsko izračunamo in je podan z Nernstovo enačbo:

$$U = U_0 + \frac{RT}{(\sum_i z_i n_i - \sum_j z_j n_j) F} (\sum_i z_i \ln [A_i^{n_i^+}] - \sum_j z_j \ln [A_j^{n_j^+}]),$$

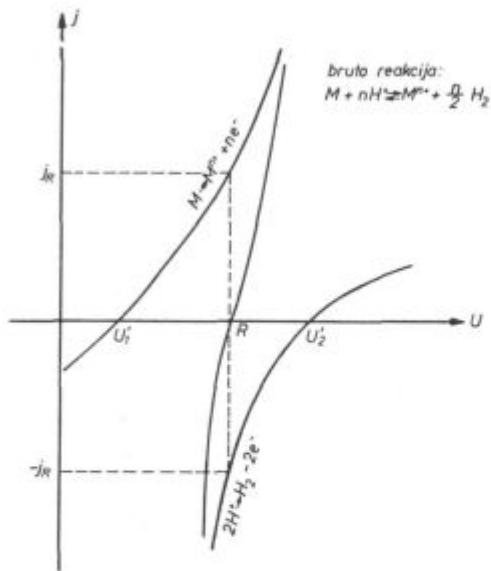
kjer pomeni indeks *i* izhodne snovi, *j* tvorjene snovi, $[A_i^{n_i^+}]$ aktivnost prisotne snovi A_i , z_i stehiometrični koeficient, n_i število osnovnih nabojev iona, U ravnovesni potencial, U_0 standardni potencial, odvisen od primerjalne elektrode, R splošno plinsko konstanto, T absolutno temperaturo in F Faradayev naboj.

Hitrost elektrokemične reakcije je proporcionalna električnemu toku, ki teče skozi mejo kovina/elektrolit. Pri ravnovesnem potencialu je ta tok nič. Samo pri končnem odmiku od ravnovesnega potenciala, ki ga imenujemo tudi prenapetost, lahko teče tok skozi mejo. Funkcijska odvisnost obeh količin — potenciala in gostote toka — opiše kinetične lastnosti elektrokemične reakcije.

Pogosto ne teče samo ena elektrokemična reakcija, ampak več. Če se dogaja katodna reakcija (izločanje vodika) pri istem potencialu kot anodna (raztop kovine) in to na isti raztapljajoči se površini, govorimo o kemičnem jedkanju. Vsaki reakciji pripada določena krivulja, ki kaže odvisnost gostote toka od potenciala. Merljiv je le skupen tok. Iz slike 1 je razvidno, da je lahko ta tok nič kljub temu, da teče korozija kovine v kislini. Če s primerno izbiro elektrolita zagotovimo, da na raztapljajoči kovinski elektrodi ne teče več anodna reakcija, ustreza gostota toka na površini kovine direktno hitrosti raztapljanja kovinskega vzorca.

Pod vplivom električnega toka nastane na površini elektrode polarizacijska plast, na kateri se vzpostavi potencial, ki je nasprotno usmerjen kot

Dr. Ferdo Grešovnik, dipl. inž. fizike je znanstveni sodelavec v metalografskih laboratorijih službe metalurških raziskav v železarni Ravne



Slika 1
Krivulja gostota toka-potencial za elektrokemične reakcije pri koroziji kovine v kislini

Fig. 1

Current density — potential curve for electrochemical reactions in metal corrosion in an acid

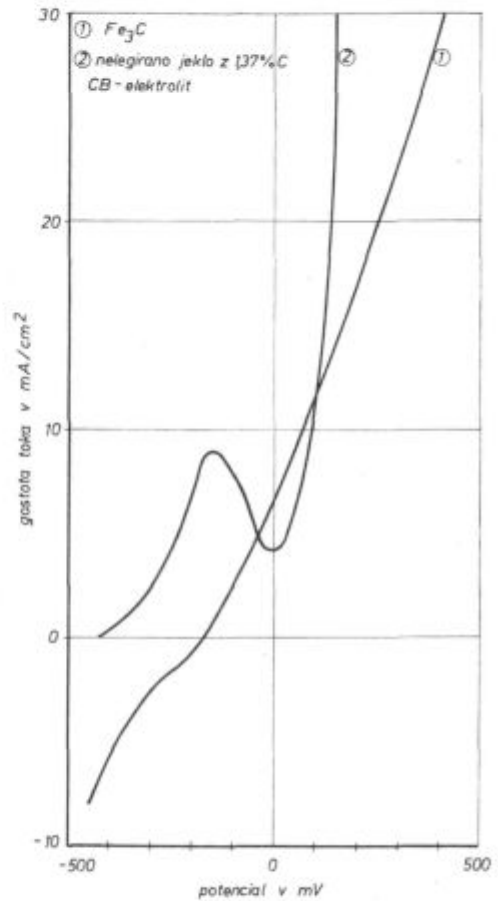
pritisnjena zunanja napetost. Kinetika nastajanja te plasti še ni natančno raziskana. Plast vpliva na nadaljno elektrokemično vedenje elektrode in s tem na časovni potek korozije. Pojav se imenuje pasivacija. Nastajanje polarizacijske plasti je odvisno od potenciala in od sestave raztapljajočega se preizkušanca.

Iz prejšnjega sledi, da moramo pri raziskavi lastnosti elektrokemičnih sistemov ohraniti eno električno veličino konstantno, meriti pa časovno odvisnost druge. Oblike krivulj, ki predstavljajo odvisnost gostote toka od potenciala, kažejo, da so ugodnejše potenciostatske meritve, pri katerih naravnomo potencial, merimo pa gostoto toka.

Vsaka električno prevodna faza v jeklu ima v določenem elektrolitu svojo karakteristično krivuljo gostota toka-potencial. Če te krivulje poznamo, lahko izberemo tak potencial, da bodo pri elektrolitskem raztopu ostale določene faze skoraj neprizadete, druge pa se bodo anodno raztopile. Primera takih krivulj vidimo na sliki 2, posneti pa sta bili z uporabo raztopine Na-citrata in KBr v vodi². Krivulja 1 velja za cementit, krivulja 2 pa za jeklo, iz katerega je bil izoliran cementit. Če si izberemo potencial -170 mV, se bo osnova jekla raztopila, cementit pa ne.

V sodelovanju z metalurškim inštitutom v Ljubljani smo se lotili sistematične raziskave karbidov v nekaterih ledeburitnih orodnih jeklih. V ta namen smo v našem laboratoriju najprej za vse izbrane vzorce posneli krivulje gostota toka — potencial. Uporabljali smo enak elektrolit, kot ga bomo kasneje uporabljali pri izolaciji. Iz literarnih podatkov³ vemo, da so karbidi v izbranih jeklih zlahketjši kot osnova, zato lahko trdimo, da

izmerjene odvisnosti gostote toka od potenciala predstavljajo elektrokemične lastnosti osnovnih faz v preizkušancih. Z rentgensko strukturno analizo smo ugotovili, da predstavljata osnovo vzorcev fazi α in γ . Razmerje vsebnosti teh dveh faz pa je odvisno od toplotne obdelave preizkušancev. Rezultati meritev odvisnosti gostote toka od potenciala nam bodo kasneje koristili pri izbiri pogojev izolacije karbidov.



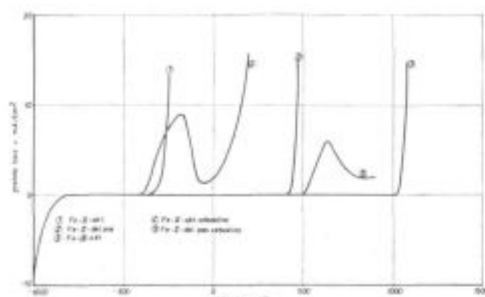
Slika 2

Krivulji gostota toka-potencial za cementit in nelegirano jeklo

Fig. 2

Current density — potential curve for cementite and unalloyed steel

Iz literature² je znano, da srečamo pri elektrolitskem raztapljanju jekel v raznih elektrolitih tipe krivulj, ki jih kaže slika 3. Pri železo-II aktivni krivulji 1 se feritna osnovna masa raztaplja enakomerno po celi površini preizkušanca tako, da gre železo v raztopino v obliki ionov Fe^{++} . Mirovni potencial leži pri okrog -500 mV. Krivulja gostota toka — potencial nima ekstremnih točk. Tudi pri železo-II delno pasivni krivulji 2 gre železo dvovalentno v raztopino, vendar raztop ne poteka enakomerno po celi površini, ampak le na nekaterih mestih, zato tam nastanejo luknjice. Krivulja se začne strmo vzpenjati pri potencialu



Slika 3

Vrste krivulj gostota toka-potencial (shematsko)

Fig. 3

Current density — potential curve types (schematically)

okrog 500 mV. Železo-III aktivna krivulja 3 se začne vzpenjati šele pri potencialu 1000 mV. Tu gre spet za enakomerno raztapljanje po celi površini vzorca, in sicer tako, da gre železo v raztopino v obliki ionov Fe^{+++} , krom pa šestvalenten. Ta krivulja je tipična za kemično obstojna jekla. Med krivuljama 1 in 2 obstaja prehodna oblika z železo-II aktivno vzboklino 4. Železo gre tu dvovalentno v raztopino; pri določenem negativnem potencialu začne gostota toka padati zaradi pasivacije in dobimo lokalni maksimum. Pri nadaljnjem večanju potenciala začne gostota toka spet rasti. Krivulja z železo-II delno pasivno vzboklino 5 je prehodna oblika med krivuljama 2 in 3 in je posledica močne pasivacije.

Tabela 1:

Oznaka vzorca	Vrsta jekla	Kemijska sestava ut. %												
		C	Cr	W	Mo	V	Ni	Si	Mn	S	P	Cu	Co	Sn
J	2C-12 Cr	2,01	12,3		0,05	0,06	0,11	0,26	0,41	0,039		0,13		
K	1,5 C-12 Cr	1,58	12,7		0,01	0,01	0,11	0,27	0,35	0,033		0,13		
L	1,5 C-12 Cr-1 V	1,56	12,3		0,01	1,05	0,11	0,23	0,31	0,030		0,12		
M	1,5 C-12 Cr-1 Mo	1,57	12,0		0,99	0,06	0,11	0,22	0,35	0,031		0,13		
N	1,5 C-12 Cr-1 V-1 Mo	1,58	12,0		0,94	1,15	0,11	0,33	0,35	0,028		0,13		
R	Č. 4150 (OCR 12)	2,03	11,3	0,10	0,06	0,13	0,22	0,13	0,25	0,008	0,028	0,17	0,020	0,015
S	Č. 4650 (OCR 12 sp.)	2,08	11,8	0,85	0,10	0,12	0,16	0,09	0,30	0,008	0,035	0,16	0,030	0,016
T	Č. 4750 (OCR 12 ex.)	1,59	11,8	1,11	0,66	0,16	0,18	0,08	0,27	0,007	0,033	0,17		0,018
P	Č. 4850 (OCR 12 VM)	1,52	11,4	0,10	0,82	0,92	0,18	0,13	0,31	0,006	0,026	0,18	0,030	0,015
V	Č. 4754 (CRV)	0,91	10,6	0,10	1,05	0,25	0,34	0,27	0,31	0,008	0,028	0,22	0,030	0,019
Z	Č. 7680 (BRM-2)	0,82	4,25	6,34	5,07	1,92	0,23	0,07	0,25	0,017	0,032	0,20	0,28	0,017

PREIZKUŠANCI IN POTEK MERITEV

Meritve smo opravili na enajstih variantah ledeburitnih orodnih jekel, katerih sestava je podana v tabeli 1⁴.

Preizkušanci so imeli valjasto obliko z dimenzijami $\varnothing 8 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$. Na sredini ene izmed osnovnih ploskev so imeli izvrtano luknjo z navojem M4 za priključitev na potenciostat.

Vzorci so bili v naslednjih toplotno obdelanih stanjih:

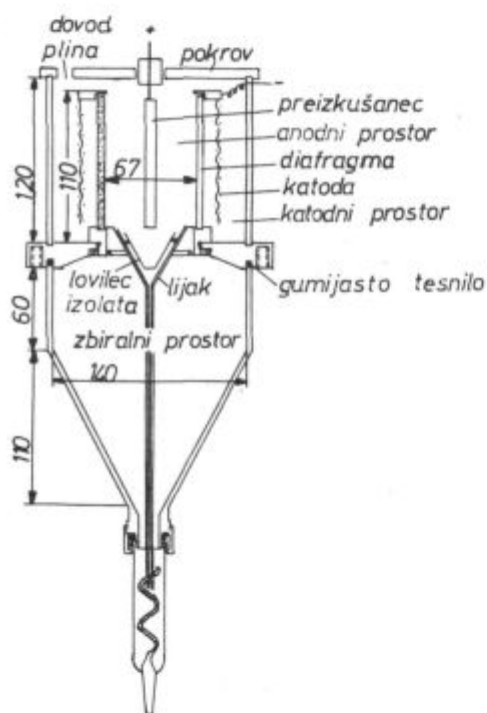
- žarjeni (oznaka: Ž)
- kaljeni v olju s temperatur avstenitizacije 900°C (1), 980°C (21), 1040°C (51), 1120°C (71) in 1200°C (91).
- kaljeni pri zgoraj omenjenih pogojih in nato še eno uro popuščani pri 200°C (3, 23, 53, 73 in 93), oziroma 550°C (8, 28, 58, 78 in 98).

V celoti smo imeli torej vsako vrsto jekla v šestnajstih različno toplotno obdelanih stanjih.

Pred preizkušanjem smo površino vzorcev zbrusili z enakim smirkovim papirjem, da je bila površina enako gladka in brez oksidne plasti. Del površine preizkušancev smo pobarvali z nitro lakom. Elektrolit je tako prišel neposredno v stik s površino preizkušancev samo na 5 cm^2 obsegajočem delu plašča valjastih vzorcev.

Vse meritve smo opravili z enakim elektrolitom — 3 % raztopino KBr v vodi. Z njo smo napolnili

anodni in katodni prostor osno simetrične elektrolitske celice (slika 4). Za ločitev obeh prostorov je služila keramična diafragma. Za nasprotno elektrodo (katodo) je služila mrežica iz platine, delovno elektrodo (anodo) pa je predstavljal preizkušavec, ki je bil v vsakem primeru nameščen v osi elektrolitske celice. Za primerjalno elektrodo smo uporabljali kalomelsko elektrodo. Občutljiva konica te elektrode je bila pri vseh poskusih nameščena v enaki oddaljenosti od površine vzorca. Vse tri elektrode smo z električnimi vodniki zvezali z ustreznimi priključnicami na Wenkingovem potenciostatu (slika 5). Naloga potenciostata je, da v elektrolitski celici tako uravnava celični tok med nasprotno elektrodo G in delovno elektrodo A, da je napetost U_{BA} primerjalne elektrode B glede na delovno elektrodo enaka vnaprej nastavljeni zaželeni napetosti U_S . V ta namen se primerjata napetosti U_S in U_{BA} v tvorilniku diferenc D. Napetost U_S dobimo iz vira Q in jo naravnamo na vходу zaželeni napetosti. Diferenca $dU =$



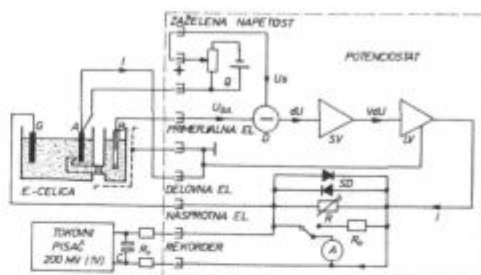
katodna mreža 35 x 85

Slika 4

Elektrolitska celica po Klinger-Kochu

Fig. 4

Klinger — Koch electrolytic cell



Slika 5

Shema potenciostata z elektrokemično celico

Fig. 5

Scheme of potentiostat with electrochemical cell

$= U_S - U_{BA}$ se v napetostnem ojačevalniku SV ojači na V.d.U. Ta ojačana diferenčna napetost krmili močnostni ojačevalnik LV, ki pošilja celični tok od nasprotno elektrode k delovni elektrodi.

Pri vsakem preizkušancu smo najprej izmerili mirovni potencial, to je potencial med delovno in primerjalno elektrodo, ko ne teče tok med delovno in nasprotno elektrodo. Iz tega sledi, da v primeru, če je zaželeni napetost enaka mirovnemu potencialu, ne teče celični tok. Od te vrednosti smo povečevali zaželeni napetost po 20 mV, dokler je bila negativna; pri pozitivnih zaželenih napetostih smo jo povečevali po 50 mV. Pri vsaki vrednosti zaželeni napetosti smo počakali, da je celični tok tekel eno minuto, šele nato smo ga prebrali na kazalnem instrumentu potenciostata. Zaželeni napetost smo povečevali tako dolgo, da je tok dosegel vrednost okrog 1000 mA.

Iz merjenih tokov smo izračunali gostoto toka j na površini preizkušanca. Tako dobljene vrednosti smo vnesli v diagram, ki kaže odvisnost j od U_S (polarizacijsko krivuljo).

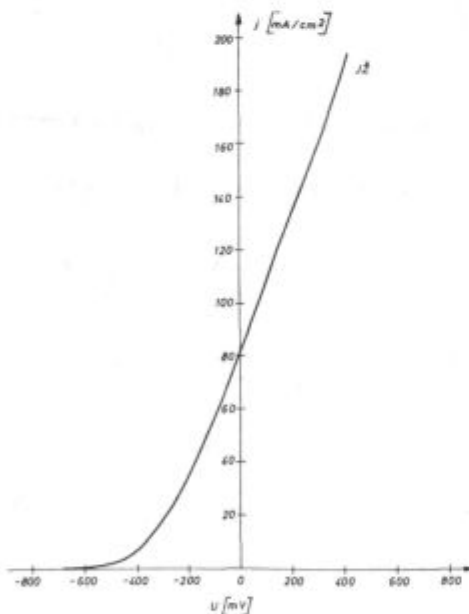
REZULTATI MERITEV

Pri vsaki meritvi poteka krivulje gostote toka — potencial smo najprej določili ravnovesni potencial, pri katerem je gostota toka enaka nič. Ta potencial se je spreminjal od vzorca do vzorca, vendar ne obstaja kakšna posebna korelacija med kemijsko sestavo in ravnovesnim potencialom, niti med toplotno obdelavo določenega vzorca in ravnovesnim potencialom. Očitno je, da nanj vpliva faktor, ki ga mi nismo registrirali. Zelo verjetno je to stanje površine vzorcev. Za vse preizkušane vzorce je bil mirovni potencial med -700 mV in -450 mV (tabela 2).

Vsi žarjeni preizkušanci imajo dokaj podobne krivulje gostote toka — potencial. Gostota toka je v celem merjenem območju naraščajoča funkcija potenciala (slika 6). Prevojnih točk ni. Gre za železo-II aktiven raztop. Krivulje za posamezne vrste jekel se med seboj malo razlikujejo v gostoti toka pri danem potencialu. Če si izberemo za ta potencial 0 mV, dobimo za gostoto toka vrednosti, ki so podane v tabeli 3.

Tabela 2:

Vzo- rec žarjeno stanje		Ravnovesni potencial v mV														
		kaljeno 900° C			kaljeno 980° C			kaljeno 1040° C			kaljeno 1120° C			kaljeno 1200° C		
		popuščano		—	popuščano		—	popuščano		—	popuščano		—	popuščano		—
—	200° C	550° C	—		200° C	550° C		—	200° C		550° C	—		200° C	550° C	
J	—680	—562	—548	—635	—530	—525	—603	—541	—555	—574	—564	—665	—535	—580	—575	—604
K	—580	—662	—615	—565	—585	—594	—575	—540	—592	—635	—555	—568	—642	—604	—480	—650
L	—580	—590	—588	—615	—625	—600	—600	—545	—563	—665	—638	—595	—578	—430	—620	—555
M	—500	—620	—645	—670	—590	—565	—570	—625	—644	—605	—595	—588	—635	—535	—485	—515
N	—555	—645	—570	—650	—640	—580	—625	—605	—583	—645	—525	—550	—515	—525	—595	—592
R	—550	—625	—630	—674	—588	—604	—518	—520	—510	—655	—595	—615	—610	—535	—585	—540
S	—595	—555	—655	—620	—634	—504	—625	—590	—620	—575	—575	—615	—575	—490	—455	—622
T	—585	—548	—545	—570	—522	—520	—568	—605	—563	—645	—520	—545	—642	—588	—600	—585
P	—575	—625	—555	—630	—560	—625	—545	—570	—450	—615	—495	—605	—625	—490	—505	—525
V	—590	—615	—530	—635	—524	—545	—615	—605	—610	—640	—608	—595	—590	—450	—565	—498
Z	—655	—640	—660	—650	—610	—628	—642	—592	—594	—630	—608	—605	—615	—630	—560	—610



Slika 6

Polarizacijska krivulja za vzorec JZ

Fig. 6

Polarisation curve of JZ sample

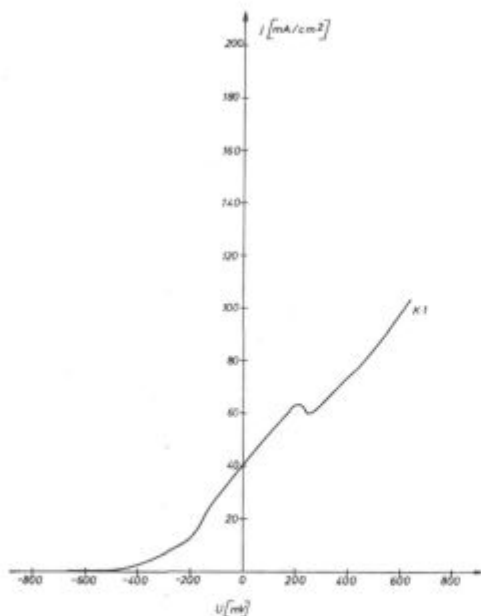
Očitno je, da tudi tu ni mogoče zaslediti kakšne tesne zveze med kemijsko sestavo vzorcev in v tabeli navedenimi vrednostmi za gostoto toka. Grobo pa lahko rečemo, da z rastočo vsebnostjo ogljika tudi gostota toka narašča, medtem ko z rastočo vsebnostjo karbidotvornih elementov gostota

Tabela 3:

Vzorec	Gostota toka j pri potencialu $U_s = 0$ mV mA/cm ²
JZ	81,0
KZ	65,0
LZ	63,8
NZ	65,0
MZ	62,4
RZ	74,0
SZ	75,0
TZ	71,0
PZ	69,6
VZ	71,3
ZZ	70,7

toka pada. Bolj zanesljivo napoved o vplivu posameznih legirnih elementov bi lahko dali le tedaj, če bi se vsebnost legirnih elementov v preizkušanih menjala še v širših mejah.

Preizkušanci, ki so bili kaljeni s temperature 900° C, imajo bolj zapletene polarizacijske krivulje. Na njih je tudi po več prevojnih točk (slika 7). Tudi tu ni mogoče podati splošne zveze med kemijsko sestavo vzorcev in obliki polarizacijskih krivulj. Pri potencialu 0 mV je gostota toka za vse vrste jekel, ki so bila kaljena pri 900° C, manjša kot pa za iste kvalitete jekel v žarjenem stanju. V potencialnih območjih, na katerih je gostota

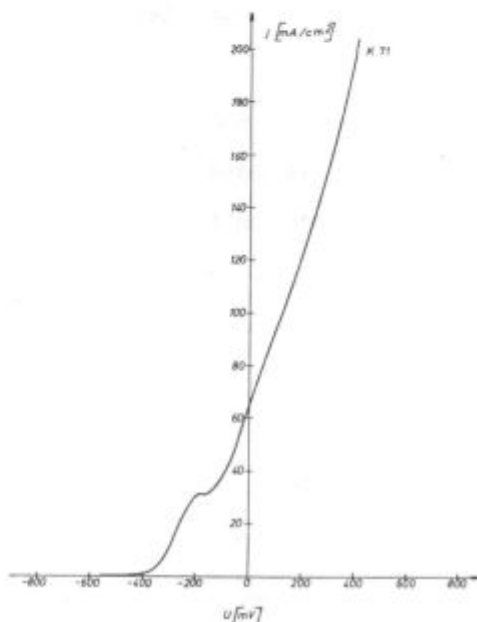


Slika 7
Polarizacijska krivulja za vzorec K 1
Fig. 7
Polarisation curve of K 1 sample

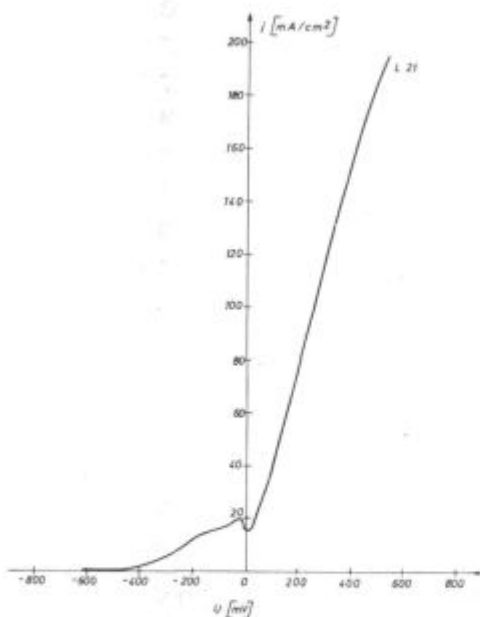
toka padajoča funkcija potenciala, se pojavi pasivacija. Nekaj vzorcev, ki so bili kaljeni s temperature 900° C, ne kaže takih območij.

Podoben potek imajo tudi polarizacijske krivulje vzorcev, ki so bili kaljeni s temperature 980° C in 1040° C (slika 8). Vsi ti vzorci imajo svojo osnovo sestavljeno iz dveh faz: α in γ . Ti dve fazi pa imata različne elektrokemične lastnosti, zato

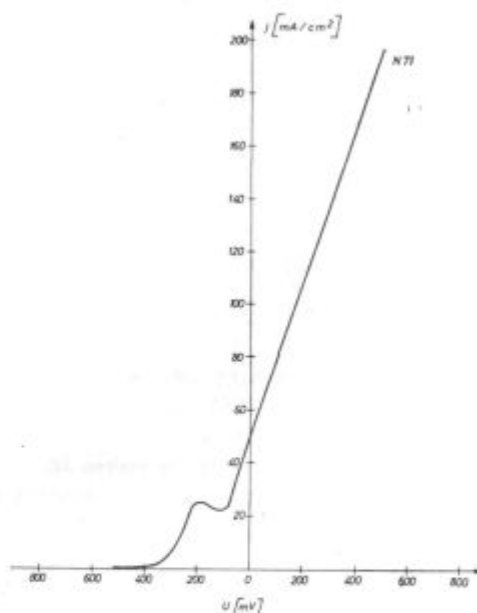
je potek krivulj gostota toka — potencial tako razgiban. Z rentgensko strukturno analizo smo ugotovili, da niti osnovni fazi nimata pri vseh omenjenih vzorcih enakih kristalografskih značilnosti, seveda pa tudi ne enakega razmerja vsebnosti. Ne moremo pa iz naših rezultatov napovedati natančnega vpliva vseh omenjenih faktorjev na obliko polarizacijskih krivulj, ker je vpliv nekontroliranih faktorjev prevelik.



Slika 9
Polarizacijska krivulja za vzorec K 71
Fig. 9
Polarisation curve of K 71 sample



Slika 8
Polarizacijska krivulja za vzorec L 21
Fig. 8
Polarisation curve of L 21 sample



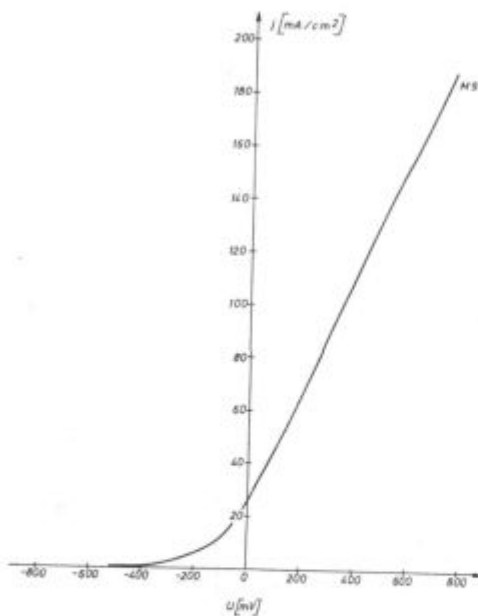
Slika 10
Polarizacijska krivulja za vzorec N 71
Fig. 10
Polarisation curve of N 71 sample

V osnovi vseh vzorcev, ki so bili kaljeni s temperature 1120° C, že prevladuje faza γ . Za te vzorce imajo polarizacijske krivulje pri okrog -200 mV koleno — znak, da tam nastopa pasivacija. Koleno je pri nekaterih vzorcih bolj izrazito, pri drugih manj (sliki 9 in 10), opazno pa je pri vseh.

Polarizacijske krivulje vzorcev, ki so bili kaljeni z najvišje temperature 1200° C, imajo spet dokaj gladek potek (slika 11). Gostota toka pri potencialu 0 mV je le okrog 20 mA/cm²; krivulje potekajo dokaj nižje kot za žarjene vzorce. Po končanem snemanju polarizacijskih krivulj smo na površini teh vzorcev opazili luknjice (slika 12), kar je znak, da na odseku polarizacijske krivulje, kjer je potencial pozitiven, gre za delno pasiven raztop. Osnova vzorcev, ki so bili kaljeni z zelo visoke temperature, je torej žlahtnejša kot pri žarjenih vzorcih. Iz tega zaključujemo, da se je pri visoki temperaturi v osnovi raztopilo nekaj legirnih elementov (zlasti kroma), ki so bili pri ostalih vzorcih vezani v karbide.

Vzorci, ki so bili po kaljenju še popuščani pri temperaturi 200° C, ne kažejo nikakršnih sprememb elektrokemičnih lastnosti glede na kaljeno stanje (slika 13). Polarizacijske krivulje imajo enak potek, kot je že bilo opisano za posamezne temperature kaljenja. Očitno je, da tako nizka temperatura popuščanja še ne vpliva na strukturo vzorcev.

Večina vzorcev, ki so bili najprej kaljeni s temperature 900° C, 980° C ali 1040° C ima po popuščanju pri temperaturi 550° C podoben potek polarizacijskih krivulj kot žarjeni vzorci (slika 14). Nekaj tistih, ki so bili najprej kaljeni s temperature 900° C, imajo pri potencialu 0 mV celo večjo

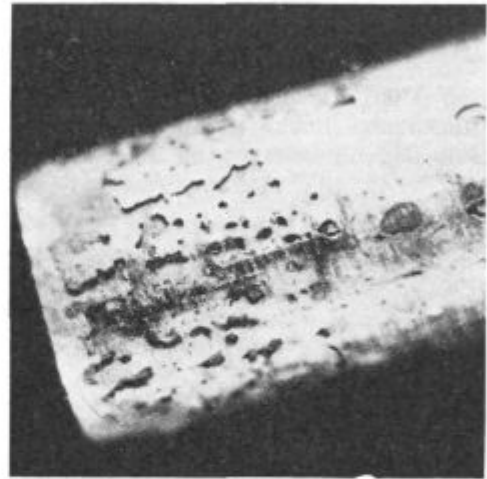


Slika 11

Polarizacijska krivulja za vzorec M 91

Fig. 11

Polarisation curve of M 91 sample

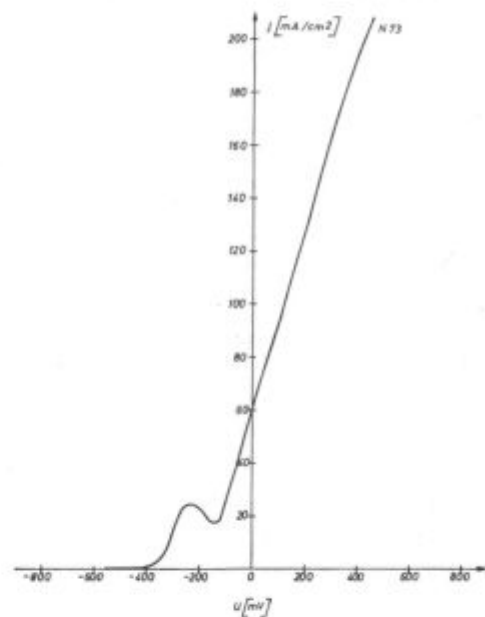


Slika 12

Luknjice na površini vzorca P 91 po končanem snemanju polarizacijske krivulje

Fig. 12

Pits on surface of P 91 sample after taking the polarisation curve was completed



Slika 13

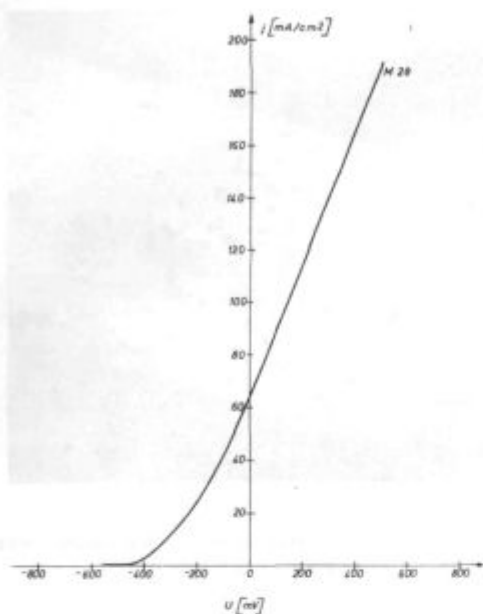
Polarizacijska krivulja za vzorec N 73

Fig. 13

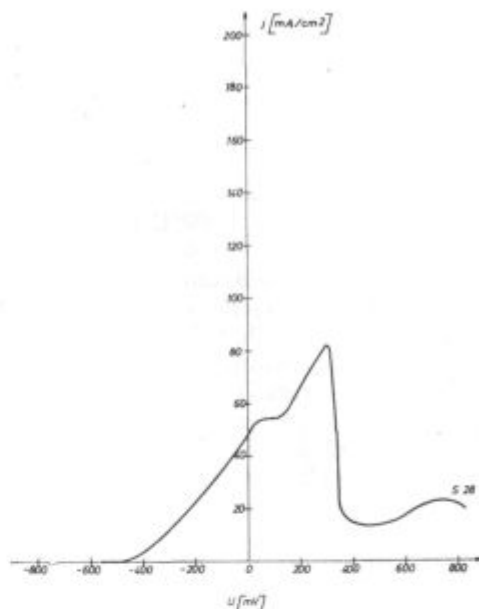
Polarisation curves of N 73 sample

gostoto toka kot žarjeni preizkušanci, torej so korozivno še manj odporni (slika 15). Tisti preizkušanci, ki so bili najprej kaljeni s temperature 980° C in 1040° C, pa kažejo pri potencialu 0 mV manjšo gostoto toka kot žarjeni vzorci. Nekaj izmed teh vzorcev ima tudi dokaj nepričakovano obliko polarizacijske krivulje (slika 16), kar pripisujemo slabi površinski obdelavi preizkušancev.

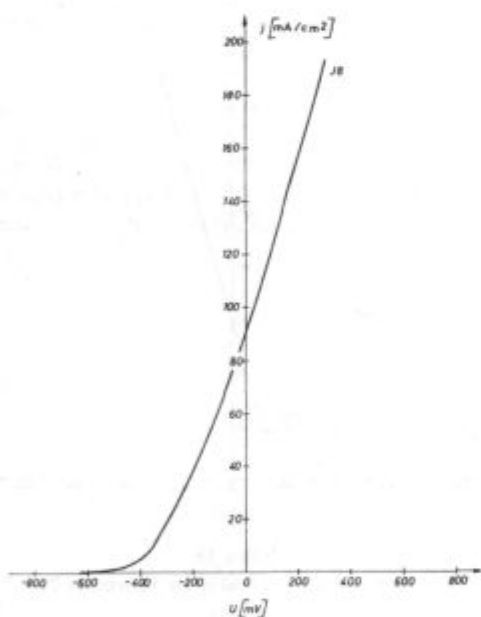
Vzorci, ki so bili najprej kaljeni s temperature 1120° C, oziroma 1200° C, kažejo po popuščanju pri temperaturi 550° C še vedno podobne polarizacij-



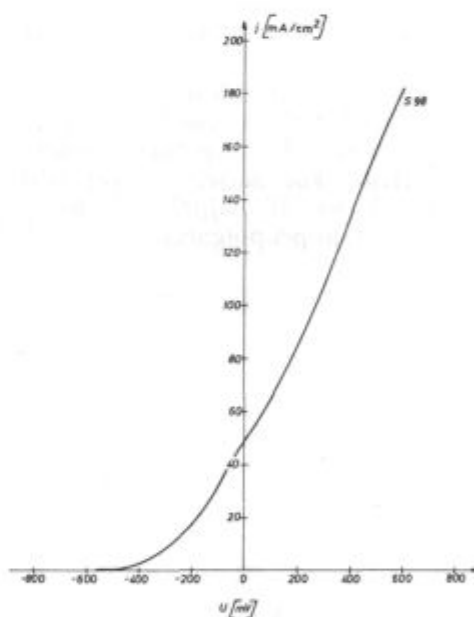
Slika 14
Polarizacijska krivulja za vzorec M 28
Fig. 14
Polarisation curves of M 28 sample



Slika 16
Polarizacijska krivulja za vzorec S 28
Fig. 16
Polarisation curves of S 28 sample



Slika 15
Polarizacijska krivulja za vzorec J 8
Fig. 15
Polarisation curves of J 8 sample



Slika 17
Polarizacijska krivulja za vzorec S 98
Fig. 17
Polarisation curves of S 98 sample

ske krivulje kot v kaljenem stanju, le da potekajo pri nekoliko višjih gostotah toka (slika 17). Iz tega lahko zaključimo, da je pri vzorcih, ki so bili predhodno kaljeni z zelo visoke temperature, težje spremeniti fazno sestavo s popuščanjem. To je potrdila tudi rentgenska strukturna analiza vzorcev.

Pri snemanju polarizacijskih krivulj smo tudi poskusili, kako čas elektrolitskega raztapljanja

pri danem potencialu vpliva na izmerjene točke v koordinatnem sistemu gostota toka — potencial. Ugotovili smo, da se gostota toka pri danem potencialu spreminja še po tridesetih minutah. V nekaterih primerih pada, v drugih raste. Polarizacijske krivulje bi imele torej drugačen potek, če bi si namesto enominutnega držanja pri danem potencialu izbrali kakšen drugi čas.

Primerjava mas odtopljenega dela preizkušancev in računsko določenega pretečenega naboja med snemanjem polarizacijskih krivulj je potrdila, da gre železo v vseh primerih dvovalentno v raztopino.

ZAKLJUČKI

Pri raziskavi elektrokemičnih značilnosti osnove ledeburitnih orodnih jekel smo določali polarizacijske krivulje teh jekel v 3 % raztopini KBr v vodi. Pri tem smo ugotovili:

— Med polarizacijskimi krivuljami posameznih primerkov ledeburitnih orodnih jekel, ki so bila enako toplotno obdelana, ni bistvene razlike. Kaže se le tendenca, da poteka intenzivnejše elektrolitsko raztapljanje pri tistih vzorcih, ki vsebujejo več ogljika in manj karbidotvornih elementov.

— Zarjeni vzorci gredo v celem potencialnem območju med mirovnim potencialom in + 1000 mV železo-II aktivno v raztopino.

— Mirovni potencial leži za vse preiskovane vzorce med -700 mV in -450 mV.

— Vzorci, ki so bili kaljeni z nižjih temperatur, kažejo še vedno železo-II aktivni raztop, vendar so na polarizacijskih krivuljah opazni efekti pasivacije.

— Vzorci, ki so bili kaljeni s temperature 1200° C, gredo v pozitivnem območju potencialov železo-II delno pasivno v raztopino.

— Popuščanje pri temperaturi 200° C ne vpliva na potek polarizacijskih krivulj, popuščanje pri temperaturi 550° C pa povzroči hitrejši elektrolitski raztop pri danem potencialu.

— Pri vseh vzorcih je pri potencialu -200 mV že tolikšna gostota toka (vsaj 5 mA/cm²), da že pride v poštev za elektrolitski raztop osnove preiskovanih jekel.

Literatura

1. W. Schwenk: Elektrochemische Untersuchungsverfahren in der Korrosionschemie, Neuere metallkundliche Untersuchungsverfahren; Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf 1970.
2. W. Koch: Metallkundliche Analyse, Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf 1965.
3. O. Opravil: Erfassung von Gehalt und chemischer Zusammensetzung der σ - Phase in austenitischen Chrom-Nickel-Stählen mit rd. 18 % Cr, 8 % Ni und 2 bis 10 % Mo, Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974), str. 257.
4. J. Rodič: Razvoj metodike raziskav in kvantitativno analiziranje vplivov kemijske sestave, pogojev izdelave in predelave ter toplotne obdelave na karakteristične lastnosti visokolegiranih orodnih jekel ledeburitnega tipa, naloga MI 237, Ljubljana 1974.

ZUSAMMENFASSUNG

Es sind mit einem Potentiostat die Polarisationskurven von elf Varianten der ledeburitischen Werkzeugstähle aufgenommen worden. Dabei ist nur eine Elektrolytzusammensetzung verwendet worden: 3 % KBr Lösung im Wasser. Bei jeder Variante sind die Stahlproben auf folgende Weise wärmebehandelt worden: gegläht, im Öl gehärtet von 900° C, 980° C, 1040° C, 1120° C und 1200° C und nach dem Härten von diesen Temperaturen noch bei 200° C und 550° C nachgelassen worden. In den gemessenen Kurven sind die elektrochemischen Eigenschaften der Grundmasse der untersuchten Stähle ausgedrückt, denn die anderen Bestandteile sind nicht bei der elektrolytischen Lösung im untersuchten Potentialbereich mitbeteiligt.

Nach der beendeten Kurvenaufnahme Stromdichte-Potential haben wir bei jeder Probe die Oberfläche überprüft, dass wir sicher den Typ der elektrochemischen Lösung bewerten konnten.

Die Messungen zeigten, dass zwischen den untersuchten Sorten der ledeburitischen Werkzeugstähle keine grösseren Unterschiede in elektrochemischen Eigenschaften bestehen, wenn die Proben gleichartig wärmebehandelt sind. Es ist eine Tendenz sichtbar, dass bei einem bestimmten Potential diejenigen Proben, welche einen grösseren Kohlenstoffgehalt und weniger karbidbildende Elemente aufweisen, schneller in die Lösung gehen. Die elektrochemischen Eigenschaften sind stark von der Härtetemperatur abhängig.

Der Einfluss der Austenitisierungstemperatur ist auch nach dem nachträglichen Anlassen erkennbar. Je höher die Austenitisierungstemperatur desto edler ist die Grundmasse der untersuchten Stähle.

Wir haben festgestellt, dass die Karbidisolierung bei allen untersuchten Proben schon bei einem Potential von -200 mV genügend schnell verlaufen würde.

SUMMARY

Polarisation curves of eleven ledeburite tool steel were taken by potentiostate. 3 % solution of KBr in water was used as the only type of electrolyte for all the samples. Samples of each steel were preliminary heat treated: annealed, quenched in oil from 900° C, 980° C, 1040° C, 1120° C, and 1200° C, and after quenching from the mentioned temperature additionally tempered at 200° C and 550° C. In the measured curves electrochemical properties of matrix of the tested steel are expressed since other phases do not dissolve electrolytically in the investigated potential region. After current density - potential curves were taken the surface of each sample was investigated in order to reliably estimate the type of electrolytic dissolution.

The measurements showed that electrochemical properties of various ledeburite tool steel did not vary much if the samples were heat treated in the same way. The tendency is apparent that at certain potential the dissolution of those samples is faster which contain more carbon and less carbide forming elements. But the quenching temperature has a great influence on the electrochemical properties. Influence of the austenitisation temperature can be observed even after additional tempering. The higher is the austenitisation temperature the more noble is steel matrix. It was found that isolation of carbides in all the tested samples would be fast enough already at the potential -200 mV.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи стабилизатора напряжения выполняли съемки поляризационных кривых одиннадцати вариантов ледобуритных инструментальных сталей. Как электролит употребили только 3% раствор KBr в воде. Образцы всех вариантов стали подвергали отжигу и закалки в масле при темп-ах 900°, 980°, 1.040°, 1.120° и 1.200° Ц, после чего отпущены при 200° и 500° Ц. Измеренные кривые выражают собой электрохимические свойства основной массы исследованных сталей, так как остальские фазы не участвовали при электрохимической растворимости в потенциальном диапазоне исследований. По окончании съемки кривых густота тока-потенциал просмотрена поверхность каждого образца и таким образом надежно выполнена оценка электрохимического растворения. Измерения показали, что между исследованными сортами ледобуритной

инструментальной стали, что касается электрохимических свойств, нету больших разниц, если образцы одинаково термически обработаны. Отмечено также, что при определенном потенциале быстрее растворяются образцы, которые содержали больше углерода и меньше карбидообразующих элементов. На электрохимические свойства имеет большое влияние температура закалки. Влияние температуры аустенизации отмечено также после последующего снятия напряжения. Чем выше температура аустенизации тем более выразительно улучшение основной массы исследованных сталей. Установили, что изолирование карбидов при всех испытанных образцах дается достаточно быстро уже при потенциале — 200 мв.