

Vpliv elementov na korozijsko odpornost visokolegiranih jekel v raztaljenih svinčenih soleh

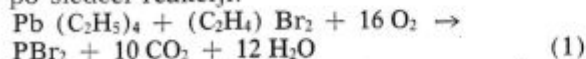
Korozija v raztaljenih svinčenih soleh je dobila zaradi hitrega poteka naziv »katastrofalna oksidacija«. Delno so odporna proti tej obliki oksidacije le visokolegirana jekla. V članku je opisana standardizirana metoda za določanje obsega oksidacije po Calingeartu istočasno pa tudi vpliv posameznih komponent v reagentih, ki se pri poizkusih uporabljajo, na korozijo nekaterih ventilskih jekel. Podrobneje je obdelan vpliv različnih vsebnosti posameznih elementov, ki so nosilci mehanskih in fizikalnih lastnosti in mikrostrukture na korozijsko odpornost ventilskega jekla kvalitete Č 4581. Rezultati preiskav so omogočili precizirati ožje analizno območje in mikrostrukturo, da se doseže optimalna obstojnost proti katastrofalni oksidaciji ob zahtevanih mehanskih lastnostih.

SPLOŠNO

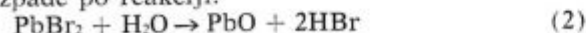
Korozija v raztaljenih svinčenih soleh je ena izmed mnogih vendar malo poznanih oblik korozije. Zaradi oksidnega značaja korodirajočega sredstva spada v grupo korozije zaradi oksidacije in je dobila zaradi linearnega poteka namesto paraboličnega, ki je običajen za nerjaveča jekla naziv, »katastrofalna oksidacija«. Vršni se v medprostoru kovina — oksid in je bila prvič zapažena na zlitinah z visoko vsebnostjo molibdena. Pospeševanja normalnega oksidacijskega procesa pa niso sposobni vsi kovinski oksidi. Do sedaj je bilo ugotovljeno, da najbolj pospešuje oksidacijski proces V_2O_5 in MoO_3 , v manjšem obsegu pa tudi WO_3 , Bi_2O_3 in PbO .

Korozijski učinek V_2O_5 in MoO_3 pride do izraza pri uporabi težkih olj za kurjenje, ki imajo v svojem pepelu celo nad 10 % vanadija v obliki pentoksida.

Učinek PbO pa je pomemben pri motorjih z notranjim zgorevanjem, predvsem na ventilih, zaradi antidetonatorjev, ki so večinoma izdelani na bazi svinca. Ventili se namreč prekrijejo z nasedlino kompleksnih Pb spojin. Svinčev etilfluid, ki je dodan bencinu kot antidetonator zgoreva v motorju po sledeči reakciji:



Nastali svinčev dibromid pri temperaturah nad $500^\circ C$ ob prisotnosti vodnih hlapov ni obstojen in razpade po reakciji:



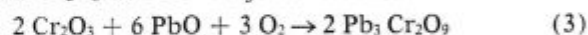
(Predavanje na IX. strokovnem posvetovanju metalurških inženirjev in tehnikov dne 31. maja in 1. junija 1968 v Portorožu.)

Ker je bromovodik lahko hlapen in odhaja iz reakcijskega prostora se ravnotežje v reakciji (2) ne more vzpostaviti. Zaradi tega se večina $PbBr_2$, ki sicer ne deluje kot pospeševalec normalne oksidacije, pretvori v PbO .

Dokazovanje pospešujočega učinka PbO na normalni oksidacijski proces je bilo oteženo zaradi trenutno še ne točno pojasnenih kemičnih reakcij, ki jih povzročajo zgoraj imenovani oksidi v reakcijskem prostoru kovina — oksid.

S poskusi (1) nedvoumno dokazana povečana izguba teže ob prisotnosti PbO , ki narašča proporcionalno z naraščanjem PbO na enoto površine vzorca, ki je izpostavljena reakciji, je sugerirala misel, da pride pri delovanju PbO do nadaljne oksidacije primarnih oksidov (t. j. oksidov, ki se primarno tvorijo na kovinski površini) v višje valentne oblike. Kot dokaz je bil izveden poskus žarenja Cr jekla v zračni atmosferi, kjer so bili dokazani samo Cr^{3+} ioni pri žarenju v prisotnosti PbO pa je bila jasno dokazana tudi prisotnost Cr^{6+} ionov.

Z upoštevanjem gornjih ugotovitev je reakcija med Cr_2O_3 in PbO verjetno sledeča:



Sličen efekt PbO t. j. zvišanje valentne stopnje oksida, se opaža tudi pri reakciji z železom oziroma s Fe_2O_3 .

Na podlagi vseh zgornjih ugotovitev se lahko zaključí:

— Oksidacija nerjavečih jekel v prisotnosti PbO se vrši v medprostoru kovina — oksid ob difuziji kisika navznoter zaradi česar preidejo primarno stvorjeni oksidi n. pr. Cr_2O_3 in Fe_2O_3 v višjo valentno stopnjo Cr^{6+} in Fe^{3+} ionov.

— Če je med oksidacijo nerjavečih jekel prisoten PbO imamo primer pospešene normalne oksidacije t. j. katastrofalno oksidacijo (2) in sicer zato, ker kromov in železov ion prevzmeta višjo valenčno stopnjo zaradi česar poteka reakcija (3) stalno in desno in s tem preprečuje formiranje zaščitnega filma $Cr_2O_3 \times FeO$.

Za preizkušanje oksidacijske odpornosti ventilov oziroma ventilskih jekel v prisotnosti PbO je bilo izdelanih mnogo metod, izmed katerih sta se resničnim pogojem približali le dve. Ena od teh je v USA neuradno standardizirana pod imenom Calingear test in je pod istim imenom poznana tudi v Evropi. Pri tem poizkusu se vzorce jekla ogreva 6 minut v raztaljenih Pb spojinah:

- a) v PbO pri 980°C
 b) v PbO × PbBr₂ pri 845°C
 c) v 2 PbO × 3 PbSO₄ pri 980°C

Po preizkusu se ugotavlja izguba teže v g/dm². Za vsak vzorec se mora uporabiti svež še neuporaben reagent.

Dodatek PbBr₂ in PbSO₄ osnovnemu reagentu PbO je utemeljen z dokazano prisotnostjo teh dveh soli v nasledinah na ventilih. Obe soli nastopata verjetno zaradi nepopolnega poteka reakcije (2) in deloma zaradi vezanja dela PbO z žveplom, ki je v malih količinah vedno prisoten v bencinu.

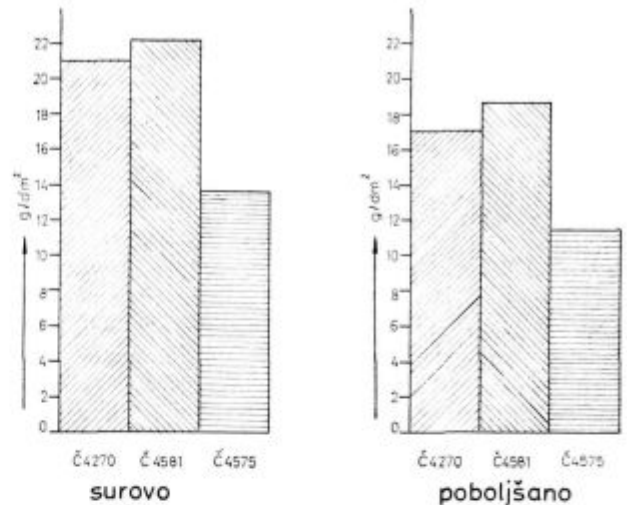
Ostale metode preiskave vpliva svinčevih soli na korozijsko odpornost so dokaj različne.

— John C. Sawyer (1) navaja preizkus v parah (hlapih) PbO pri temperaturi 927°C.

— W. Siedenburg (3) priporoča žarenje pri 900°C v atmosferi dimnih plinov bencina, ki vsebuje etilfluid.

— v splošni literaturi (4, 5, 6) se omenjajo preiskave s potapljanjem v bencinih ali v vodnih raztopinah svinčevega acetata.

izgube v 2 PbO × 3 PbSO₄ praktično enake onim v samem PbO in sicer zaradi učinka žvepla na nikelj, ki ga je v tem jeklu 13,4 %.



Slika 1
Izguba teže v PbO

Tabela 1

Kvaliteta	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	W	Mo %
Č 4270	0,37	2,88	0,39	0,024	0,006	8,1	—	—	0,27
Č 4581	0,76	2,34	0,38	0,018	0,009	19,4	1,5	—	—
Č 4575	0,42	0,23	0,80	0,02	0,005	13,87	13,4	2,26	0,30

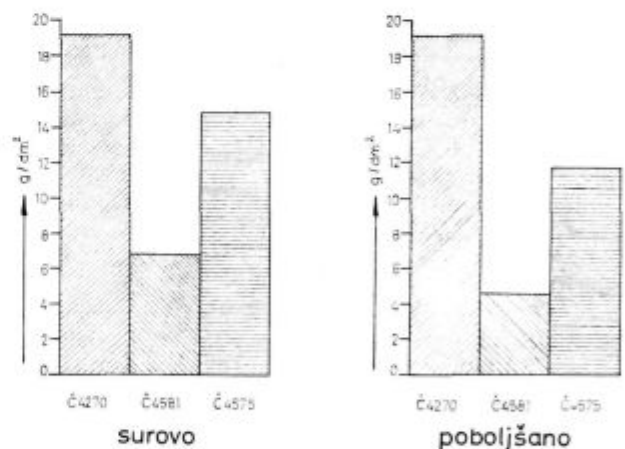
Na splošno se v svetu smatra, da je Calingaert test ravno zaradi dodatnih reagentov PbBr₂ in PbSO₄ najbolj približal resničnim pogojem. Zaradi tega se ta metoda že v mnogih primerih obvezno predpisuje za preiskavo korozijske odpornosti ventilskih jekel n. pr. Stahl-Eisen Werkstoffblatt 490—52.

PREISKAVE IN REZULTATI

Namen izvršenih preiskav je bil v prvi fazi preveriti občutljivost Calingaert testa pri preiskavi jekel različnih sestav in v drugi fazi določiti vpliv različnih vsebnosti posameznih elementov, ter indirektno tudi mikrostrukture pri isti kvaliteti jekla na obseg korozije.

Za prvo fazo so bile izbrane tri kvalitete jekel: kromovo z 8% Cr, kromovo z 19—20% Cr in kromnikljevo s 15% Cr in 13% Ni. Podrobna sestava je razvidna iz tabele št. 1. Vse tri kvalitete jekel so bile preiskane le v PbO in 2 PbO × 3 PbSO₄.

Prvi rezultati, ki so razvidni iz monogramov na sliki št. 1 in 2 so pokazali, da je metoda dovolj občutljiva, da pokaže ne samo vpliv stopnje legiranosti, temveč tudi vpliv termične obdelave. Istočasno se pokaže tudi vpogled na učinek PbO dodanih reagentov. V primeru jekla Č 4575 ostanejo



Slika 2
Izguba teže v 2 PbO × 3 PbSO₄

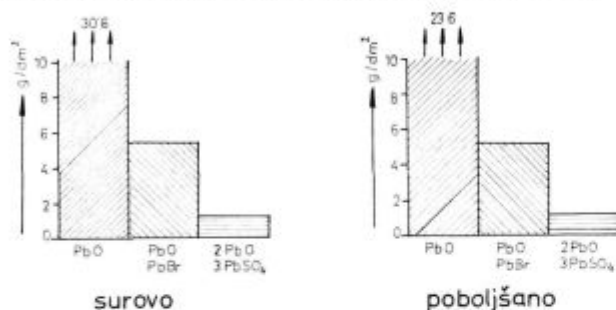
Vpliv mikrostrukture v tej prvi fazi ni bil kontroliran čeprav so kasnejše preiskave pokazale, da ima občuten vpliv na obseg korozije.

V monogramih niso prikazane izgube teže za vzorce mehkega železa kvalitete Č 0147 in nerjavčega jekla kvalitete Č 4571, ki so bili tudi istočasno preiskani. Vzorec kvalitete Č 0147 se je v času preizkusa popolnoma razkrojil v vseh treh raztavljenih reagentih medtem, ko se izgube teže za kvaliteto Č 4571 zaradi homogene avstenitne struk-

ture brez izločenih karbidov ne moremo primerjati z ventilskimi jekli, služile pa so samo za upogled na obseg korozije v primeru odsotnosti karbidov v strukturi.

V drugi fazi, so bile izvršene kompletne preiskave na jeklu kvalitete Č 4581 kot trenutno najmasovnejšem ventilskem jeklu za motorje osebnih avtomobilov. V ta namen so bile izdelane šarže z različnimi vsebnostmi silicija in kroma, ki sta glavna nosilca lastnosti jekla. Kot posebna varianta so bile izdelane šarže z dodatkom aluminija.

Rezultati o obsegu korozije v vseh treh korozijskih reagentih za jeklo kvalitete Č 4581 v sestavi, ki je podana v tabeli št. 1 in ki predstavlja srednjo normirano sestavo, so podani v monogramu na sliki št. 3. Opaziti je občuten padec obsega korozije



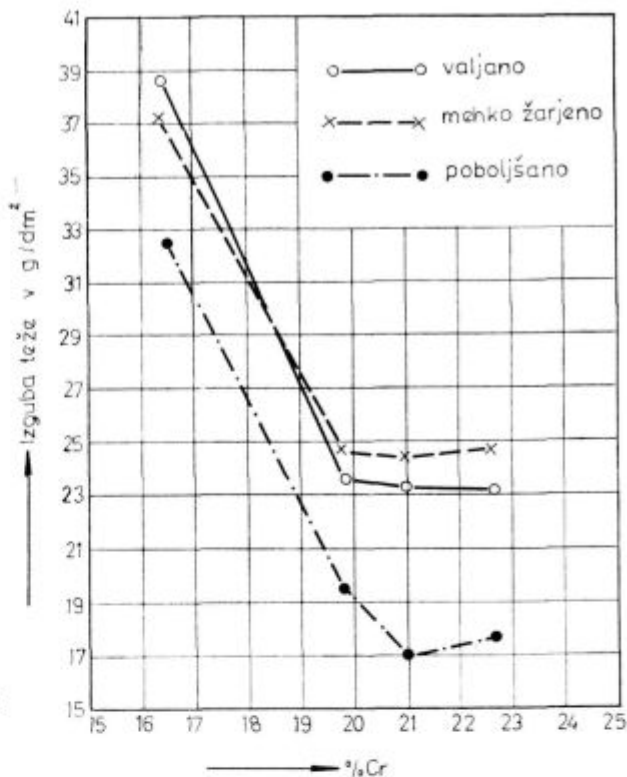
Slika 3

Č 4581 — izguba teže v različnih sredstvih

je v PbO z dodatkom PbBr₂ in PbSO₄. Iz teh rezultatov in iz rezultatov na monogramu na sliki št. 2 se vidi, da je v konkretnem primeru jekla Č 4581 pomembna predvsem korozija v čistem PbO, ker je najboljše stanje. Zato so bile nadaljnje preiskave vpliva različnih vsebnosti elementov in strukture izvedene samo v PbO.

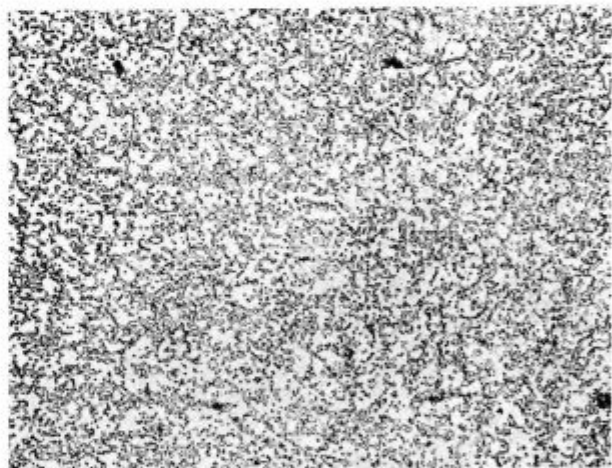
Vpliv kroma je razviden iz diagrama na sliki št. 4. Značilno je, da se od ca. 20 % kroma v jeklu korozijska obstojnost bistveno več ne spreminja. Posebnost je, da je izguba teže v poboljšanem stanju manjša od surovega oziroma mehko žarjenega stanja. Razlaga zmanjšane obsega korozije je v raztapljanju dela karbidov v osnovni strukturi matici. Sam kromov karbid v vseh svojih modifikacijah je sicer odporen proti katastrofalni oksidaciji vendar je v primeru mehko žarjenega stanja v maksimalni količini izločen v jeklu zaradi česar se zmanjša količina kroma v osnovi, kar povzroča zmanjšanje korozijske odpornosti. Zelo neugodno za odpornost proti oksidaciji je tudi izločanje karbidov po mejah zrn, kar je često slučaj na surovem t. j. valjanem jeklu in kar se zelo težko popravi s termično obdelavo. Primer takih neugodnih struktur vidimo na slikah št. 5 in 6, ugodno pa na sliki št. 7.

Silicij v zelo ozkem področju od 1—2 % občutno vpliva na obseg oksidacije (diagram na sl. št. 8). Tudi tu izstopa večja odpornost v poboljšanem stanju iz istih vzrokov kakor v primeru vpliva kroma. Rahel narastek izgube teže pri višjih vseb-



Slika 4

Č 4581 — Vpliv Cr na korozijo

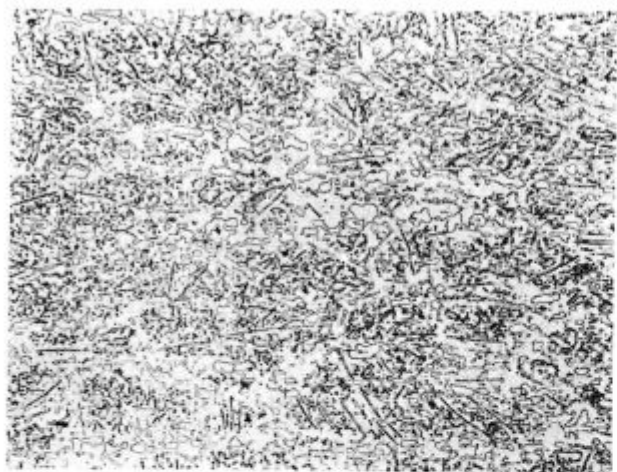


Slika 5

Č 4581 — Mehko žarjeno stanje X 500

nostih silicija se lahko razlaga z neugodno obliko karbidov, ki jo povzročajo že vsebnosti silicija nad 2,5 %. Mikrostrukturo take oblike karbidov vidimo na sliki št. 9.

Posebna pozornost je bila posvečena aluminiju kot elementu, ki močno izboljšuje oksidacijsko odpornost jekla. V primeru jekla Č 4581 so rezultati pokazali neugoden vpliv (diagram na sl. št. 10). Kot razlog se lahko smatra mikrostruktura z zelo neugodnimi velikimi, oglatimi in podolgovatimi karbidi (slika št. 11), ki jih povzročajo večje vsebnosti aluminija v jeklu.



Slika 6
Č 4581 — Valjano stanje × 500



Slika 7
Č 4581 — Pobljšanano stanje × 500

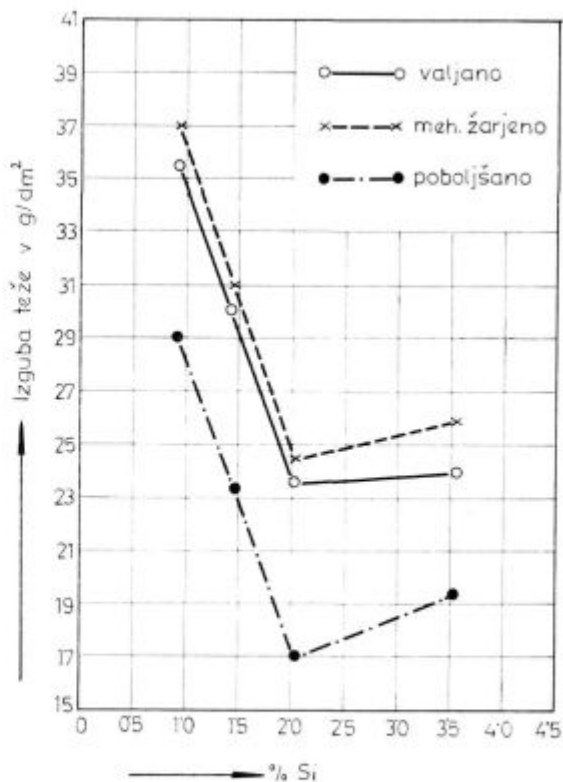
ZAKLJUČKI IN UPORABA REZULTATOV

Osnovni namen preizkusov je bil določiti vpliv različnih vsebnosti onih elementov, ki so glavni nosilci mehanskih in fizikalnih lastnosti ventilskega jekla kvalitete Č 4581 na korozijsko obstojnost v raztaljenih svinčevih solih po Calingaert testu predvsem pa v reagentu PbO.

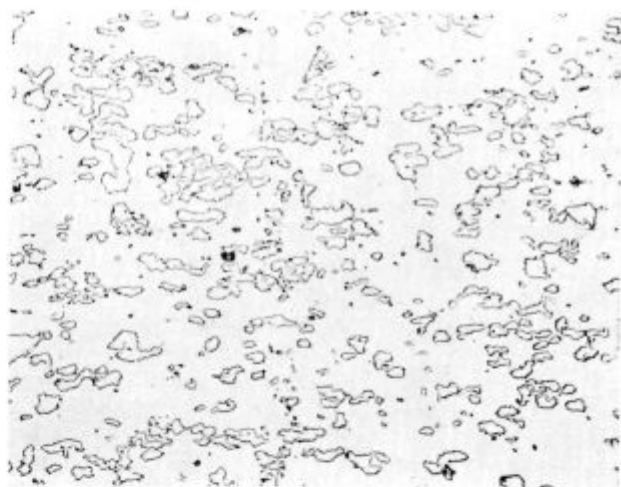
Preiskava je dala poleg zadovoljivih rezultatov tudi vpogled na vpliv stopnje legiranosti in posameznih elementov na obseg korozije.

Na podlagi dobljenih rezultatov so lahko zaključki sledeči:

- navadno mehko železo je v vseh reagentih, ki so predvideni po Calingaert testu, popolnoma neobstoje
- korozijska obstojnost narašča s stopnjo legiranosti, vendar imajo PbO dodani reagenti različen vpliv:
 - = kvaliteta Č 4270 ima približno enake izgube v vseh treh reagentih.



Slika 8
Č 4581 — Vpliv silicija na korozijo



Slika 9
Č 4581 — 3,5 % Si — mehko žarjeno stanje × 500

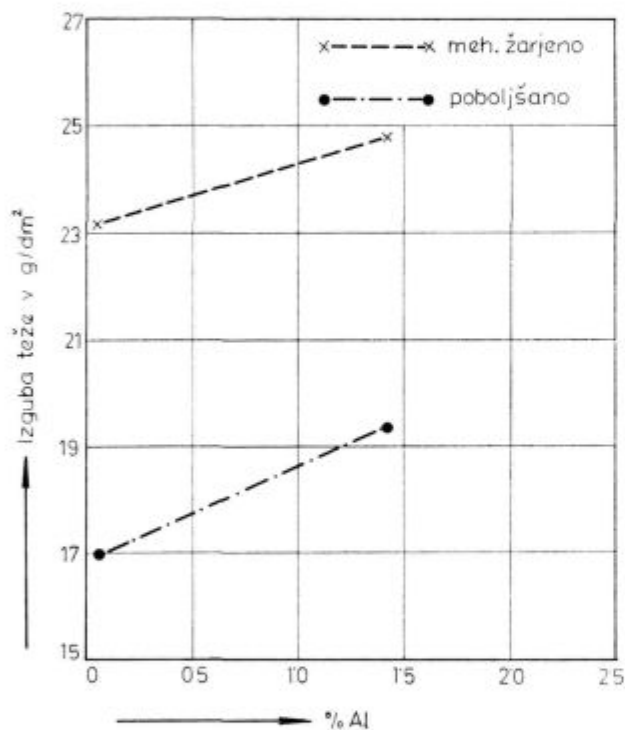
= kvaliteta Č 4581 je najbolj izpostavljena oksidaciji v čistem PbO, najmanj pa v reagentu $2 \text{PbO} \times 3 \text{PbSO}_4$,

= kvaliteta Č 4575 ima najmanjše izgube v $\text{PbO} \times \text{PbBr}_2$, medtem ko ima v ostalih dveh reagentih približno enake izgube, kar je v primeru reagenta $2 \text{PbO} \times 3 \text{PbSO}_4$ posledica učinka žvepla na nikelj.

- v pobljšanem stanju so vsa jekla obstojnejša zaradi homogenejše strukture, predvsem zaradi manjše količine izločenih karbidov, ki se tekom



Slika 10
C 4581 — Vpliv Al na korozijo



Slika 11
C 4581 — 1,4 % Al — poboljšano 500X

termične obdelave delno raztope v osnovi in s tem povečajo korozijsko obstojnost.

- najaktivneje pospešuje normalno oksidacijo čisti PbO
- učinek PbO se z dodanimi reagenti PbBr₂ in PbSO₄ zmanjšuje, čeprav se pojavlja v primeru avstenitnih ventilskih jekel (n. pr. C 4575) dodatni vpliv žvepla na nikelj. Ta učinek pa ne poveča izgube teže nad ono, ki jo je opaziti v čistem PbO.

Za primer jekla C 4581 pa omogočajo dobljeni rezultati postavitev naslednjih zaključkov:

- Krom, kot glavni legirni element povečuje obstojnost jekla le do določene vrednosti. Kot najoptimalnejši je interval med 20 in 22 % kroma. Višje vsebnosti lahko povzročajo povečanje izgube teže zaradi neugodne strukture.
 - silicij v malem intervalu (1—2 %) močno poveča obstojnost jekla, posebno v primeru, če je Cr pod 20 %, v nasprotnem primeru pa deluje nepovoljno ne glede na vsebnost Cr. Višje vsebnosti od 2,5 % silicija stalno povzročajo neugodne velike karbide in s tem padec korozijske odpornosti jekla.
 - aluminij deluje neugodno na izoblikovanje karbidov in s tem povečuje korozijo.
 - ogljik sicer ni bil posebej preiskan, vendar v zvezi z visokimi vrednostmi izgube teže za jeklo s 16 % Cr, ki je utemeljena z osiromašitvijo osnove na kromu zaradi tvorbe karbidov lahko zaključimo, da bi vsako povečanje ogljika povečalo tudi obseg korozije zaradi dodatnega odvzema kroma osnovni masi za tvorbo karbidov.
 - mikrostruktura je zelo pomemben faktor, ki vpliva na obseg korozije. Najugodnejša je mikrostruktura z enakomerno porazdeljenimi globularnimi karbidi.
- Uporabnost dobljenih rezultatov preiskave za zboljšanje kvalitete jekla C 4581 je bila v tem, da smo lahko na njihovi osnovi in na osnovi zaključkov precizirali:
- ožje analize meje za C, Si in Cr
 - določili najoptimalnejšo mikrostrukturo, ki zagotavlja poleg zahtevanih mehanskih lastnosti tudi zahtevano korozijsko obstojnost v raztaljenih svinčevih solih.

Literatura

1. J. C. Sawyer
Transactions of the Metallurgical Society of AIME
Vol. 221/1961 st. 63—69
2. Kubaschewski
Hopkins
Oxidation of metals and alloys
2. edition London Butterworths 1962
3. H. Cornelius
Stahl und Eisen 1944 Heft 27, st. 433—439 Heft 28 st. 453—459
4. E. Houdremont
Handbuch der Sonderstahlkunde
Verlag Stahleisen M. B. H.
Düsseldorf 1956 I. Band
5. F. Rapatz
Die Edelstähle — Sppinger Verlag
Berlin 1962 5. Auflage
6. Katalog
Böhler Antinitstähle 1957 st. 133—158
7. M. Piščanec
Diplomsko delo

ZUSAMMENFASSUNG

Die Korrosion in geschmolzenen Bleisalzen bekam wegen des schnellen Ablaufes den Titel »katastrophale Oxydation«. Gegen diese Form der Oxydation sind teilweise nur hochlegierte Stähle widerstandsfähig. Im Artikel ist die Standardmethode der Bestimmung des Oxydationsumfanges nach Calingart beschrieben, gleichzeitig aber auch der Einfluss der einzelnen Komponenten in den Reagenten, die bei den Versuchen verwendet werden, auf die Korrosion einiger Ventilstähle. Ausführlicher ist der Einfluss

verschiedener Gehalte einzelner Elemente bearbeitet, die die Träger der mechanischen und physikalischen Eigenschaften und der Mikrostruktur sind, auf die Korrosionsbeständigkeit des Ventilstahles der Qualität C 4581. Die Resultate der Untersuchungen ermöglichten den engeren Analysenbereich und die Mikrostruktur zu bestimmen, um die optimale Beständigkeit gegen die katastrophale Oxydation bei geforderten mechanischen Eigenschaften zu erreichen.

SUMMARY

Corrosion taking part in melted lead bearing salts have been named »catastrophic oxidation«, because of its fast advance. Only high alloyed steels are partially resistive against this kind of oxidation. Paper is dealing with standardized method for establishing the scope of oxidation upon Calingart. At the same time it is dealing with the influence of some components of reagents which are used when testing corrosion of some valve steels. Influence of

different contents of some elements upon corrosion resistance of valve steel C 4581 are dealt with in detail. These elements are carriers of mechanical and physical properties as well as carriers of microstructure. Results have made it possible to establish the limits of content and microstructure to attain optimal corrosion resistance against catastrophic oxidation along with demanded mechanical properties.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коррозия в расплавленных солях свинца получила вследствие быстрого процесса название »катастрофическая оксидация«. Частично устойчивы этой формы окисления лишь высоко-легированные стали. Автор описывает стандартизованный метод для определения области окисления по Calingart-у а одновременно также влияние отдельных компонент реактивов которая употреблены при опытах коррозии некоторых сортов стали для вы-

делки вентиляей. Подробно исследовано влияние некоторых элементов, носителей механических и физических свойств и микро-структуры различного содержания на коррозионную устойчивость стали марки C 4581 для выделки вентиляей.

Результаты исследования позволили уточнить узкую аналитическую область и микроструктуру для достижения оптимальной устойчивости против катастрофической оксидации при соблюдении требуемых механических свойств.