

Mehanizem korozijske odpornosti nerjavne jeklene litine s povečano vsebnostjo Si

The Mechanism of Corrosion Resistance of Si-bearing Cast Stainless Steel

B. Godec¹, IMK Ljubljana

L. Vehovar, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Z elektrokemičnimi korozijskimi raziskavami pri različnih koncentracijah HNO_3 in z dodatki NaCl ter Cr^{6+} ionov, kakor tudi z dolgotrajno izpostavo v močno oksidacijskem mediju, smo ugotovili, da dodatki silicija do 4% izboljšajo korozijske lastnosti v zelo močnih oksidacijskih medijih. Z različnimi metodami za površinsko analizo kovin smo prišli do spoznanja, da dobra korozijska odpornost litine FeCr26Ni30Si4 temelji na nastajanju tanke zaščitne bariere, ki je pretežno sestavljena iz silicija.

Ključne besede: silicijeve jeklene litine, korozija, silicij, prenapetost, dušikova kislina

The electrochemical corrosion tests in different concentration of HNO_3 with addition of NaCl and Cr^{6+} ions, and long term tests in high oxidizing media were performed to determine the influence of silicon on corrosion resistance of cast stainless steels. Si-content up to 4% has a beneficial effect on corrosion characteristics in high oxidizing media. The use of different surface analytical methods made it clear that corrosion resistance of the cast FeCr26Ni30Si4 is based on formation of the thin protective barrier which is mainly constituted of silicon.

Key words: Si-bearing cast steel, corrosion, silicon, overpotential, nitric acid

1 Uvod

Mnogim jeklom in litinam dodajamo silicij z namenom doseganja boljših korozijskih lastnosti, predvsem pri povišanih temperaturah^{1,2,3,4}. Prav tako je silicij pomemben element za izboljšanje korozijske odpornosti železnih litin. Vsebnost silicija med 3 in 14% izboljša njihove korozijske lastnosti, toda šele nad 14% Si se korozijska odpornost izrazito poveča¹.

Navadna nerjavna jekla, izpostavljena dušikovi kislini, ki vsebuje visoko oksidne ione, kot so Cr^{6+} , utrpijo precejšno interkristalno korozijo, ker se v teh razmerah nahaja njihov potencial v transpaktivnem področju⁵.

V preiskave smo vključili jeklene nerjavne litine večinoma avstenitnega tipa z različno vsebnostjo silicija, od 0 do 10%, ki smo jih izdelali v vakuumski indukcijski peči na IMT. Za določitev korozijskih lastnosti litin smo uporabili različne elektrokemične korozijske preiskave v 10, 30, 60% HNO_3 z dodatki 0,5M NaCl in v 65% HNO_3 z dodatki 5 g/l Cr^{6+} ionov. Nadalje smo vzorce litin podvrgli dolgotrajnim izpostavam močno oksidacijskih medijev, kot je vrela 55% HNO_3 , kjer smo na osnovi izgube mase in oblik korozijskih poškodb določili korozijsko obstojnost posameznih litin. Preiskave so pokazale, da dodatki silicija do 4% izboljšajo korozijske lastnosti, vendar šele pri zelo močno oksidacijskih medijih, dočim je vpliv silicija pri šibkejših oksidacijskih medijih neznamen⁶.

Proces korozije začne in propagira na zelo tanki površinski plasti, zato so zelo pomembne metode, ki

omogočajo pri preučevanju korozije študij tankih površinskih plasti. V zadnjih letih je močno narastlo število tehnik, ki so primerne za analizo površin kovin. Najpomembnejša in morda najbolj razširjena je rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) in spektroskopija Augerjevih elektronov (AES)⁷. XPS ima celo to prednost, da je sposobna zaznavanja atomov v različnih oksidacijskih stanjih. Avtorji navajajo tudi možnost uporabe tunelske mikroskopije (TM) in mikroskopije na atomsko silo (AFM) pri spremljanju korozijskih procesov^{8,9}. Te tehnike so sposobne odgrniti površinsko strukturo do atomske ločljivosti in so popolnoma neškodljive za površino. Nedvomno imajo v prihodnosti veliko možnosti pri analizi pasivnih tankih plasti.

2 Eksperimentalni del

Da bi dognali delovanje silicija na elektrodnih površinah, smo uporabili različne analize metode raziskave površin. Za ta namen smo izmed večih izbrali dve litini, in sicer L14- FeCr26Ni30Si4 , legirano s 4% Si, ki je imela izmed vseh najboljše korozijsko odpornost v močno oksidacijskih medijih, in za primerjavo litino L1- FeCr26Ni30 . Kemična sestava litin je navedena v tabeli 1.

Vzorca litin L14 in L1, ki sta bila narejena v obliki ploščic 50x25x2 mm, pobrušena na papirju gradacije 320, smo izpostavili 240 ur vreli (115°C) 55% HNO_3 . Po končanem preizkusu smo ju odstranili iz elektrolita, sprali z destilirano vodo, očistili z alkoholom in posušili na zraku. Površine tako pripravljenih vzorcev smo analizirali z XPS, AES in AFM. V tako močnih oksidacijskih medijih se materiali hitro pasivirajo, vendar prihaja tudi

¹ Mag. Boštjan GODEC, dipl.inž.met.
Inštitut za metalne konstrukcije
1117 Ljubljana, Mencingerjeva 7

Tabela 1: Kemična sestava litin

Litina	Kemična sestava (%)							
	%C	%Si	%Mn	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%N
L1 FeCr26Ni30	0,035	0,13	0,50	0,008	24,7	27,3	-	0,064
L14 FeCr26Ni30Si4	0,015	4,16	0,32	0,006	26,7	29,4	-	0,073

do prepassivacije. Naravno pasivne plasti ali zaščitne plasti določajo korozijske reakcije na elektrodni površini v odprtem korozijskem tokokrogu. V površinsko plast se vgrajujejo tisti elementi, ki reagirajo na vmesni površini kovina-elektrolit.

2.1 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

XPS analize so bile narejene z napravo VSW (Vacuum Science Workshop), kjer je izvir Mg K α (1253,6 eV), nekromatizirana z uporabo hemisferičnega analizatorja HA 100. Vse meritve so bile opravljene pri tlaku $2 \cdot 10^{-7}$ Pa, tlak pri bombardiranju z Ar $^{+}$ je bil $1\text{--}2 \cdot 10^{-4}$ Pa. Doziranje argona je bilo izvedeno z ionsko puško. Tok Ar $^{+}$ na vzorcu je bil 1 μ A pri 300 V in 5 μ A pri 1 kV. Kot vzorca glede na curek Ar $^{+}$ snop je približno 30°.

Posneti so bili spektri XPS: Fe $_{2p_{3/2}}$, Cr $_{2p_{3/2}}$, Ni $_{2p}$, O $_{1s}$, C $_{1s}$ in Si $_{2p}$, pri treh različnih obdelavah površine.

Spektre XPS smo najprej posneli na neočiščeni ("as received") površini. Ti spektri so označeni z (a). Spektri označeni z (b) so bili posneti po 2 h ionskega jedkanja pri 300 V. Pri tem smo odstranili ves ogljik, razen vezanega, in smo tako dobili pravo stanje površine, ki ni bilo spremenjeno zaradi ionskega jedkanja. Spektri, označeni s (c), so bili posneti po nadaljnjem odstranjevanju površine s curkom ionov argona pri 1 kV in 30 min.

Ker sta bila vzorca litin L1 in L14 po končanem korozijskem preizkusu vzeta iz elektrolita in prenesena v komoro, sta se kontaminirala s plastjo adsorbiranega ogljika iz atmosfere. Ta kontaminacija se na spektru C $_{1s}$ na neočiščenem vzorcu (a), pokaže kot širok vrh z vezno energijo 286,1 eV. Po ionskem jedkanju pri pogojih (b) se je vrh pri L1 prepolovil. Na spektru (c) signal pri 286,1 eV skoraj v celoti izgine in se pojavi šibak vrh pri energiji 285,0 eV, kar predstavlja področje, ki označuje karbidni tip vezi. Za razliko od vzorca L1 pa pri vzorcu L14 že po ionskem jedkanju pri pogojih (b) ves adsorbirani ogljik popolnoma odstranimo, kar nam daje slutiti, da je površina vzorca L14 bolj gladka in kompaktnjša (slika 1).

S spektrom Cr $_{2p_{3/2}}$ smo ugotovili, da se je že na neočiščenem vzorcu litine L1 pojavil vrh z vezno energijo 576,8 eV, kar je značilno za Cr $^{3+}$, ki je na spektru, označenim z (b), močnejše izražen. Vrh z vezno energijo 574,1 eV se je pojavil šele na spektru (c), ki predstavlja Cr 0 . Če to primerjamo s spektrom O $_{1s}$, ugotovimo, da se intenziteta signala za kisik po prvem odstranjevanju površine (b) nekoliko poveča. Vrh se šele z nadaljnjim odstranjevanjem površine (c) premakne k nižjim veznim energijam.

Spekter Cr $_{2p_{3/2}}$ pri litini L14 na neočiščeni površini (a), kaže na prisotnost Cr $^{3+}$ (576,8 eV). Že po prvem ionskem jedkanju - spekter (b) - se pojavita dva vrhova podobnih intenzitet z veznima energijama 576,8 eV in 574,2 eV, kar potrjuje prisotnost Cr $^{3+}$ in Cr 0 , ki sta približno v enakem razmerju. Z nadaljnjim odstranjevanjem površine (c) Cr $^{3+}$ popolnoma izgine, ostane le vrh kovinskega kroma Cr 0 . Kroma v obliki Cr $^{6+}$ nikjer ne zasledimo. Če to primerjamo s spektrom O $_{1s}$, kjer je vrh precej širok, z vezno energijo 531,2 eV in s celotno širino pri polovičnem maksimumu (FWHM = 3,0 eV), kar govori o tem, da se kisik nahaja v različnih stanjih, kot O $^{2-}$, OH $^-$, O(H $_2$ O), ugotovimo, da je od (a)→(b) izguba na strani OH $^-$ in O(H $_2$ O), saj se je vrednost vrha premaknila k nižjim energijam. Relativno se je zmanjšal kisik, vezan na hidroksid in vodo, in povečal kisik, vezan kot oksid. Intenziteta signala za kisik močno pade pri (c), kar daje slutiti, da je plast tanka in kompaktna. Ugotavljamo, da je pri vzorcu L14 v primerjavi z L1 prej prišlo do premika k nižjim energijam. Odgovor bi lahko bil v dejstvu, da je pri vzorcu L1 kisik, vezan na OH $^-$ in O(H $_2$ O), prisoten do večjih globlin.

Iz spektrov za Ni $_{2p}$ in Fe $_{2p_{3/2}}$ pri obeh litinah ugotavljamo, da nikelj in železo na sami površini nista prisotna. Pri litini L1 se nahaja tik pod površino v obliki Ni 0 , prav tako velja za železo. Podobno je pri litini L14, s tem da se signala za nikelj in železo pojavita prej.

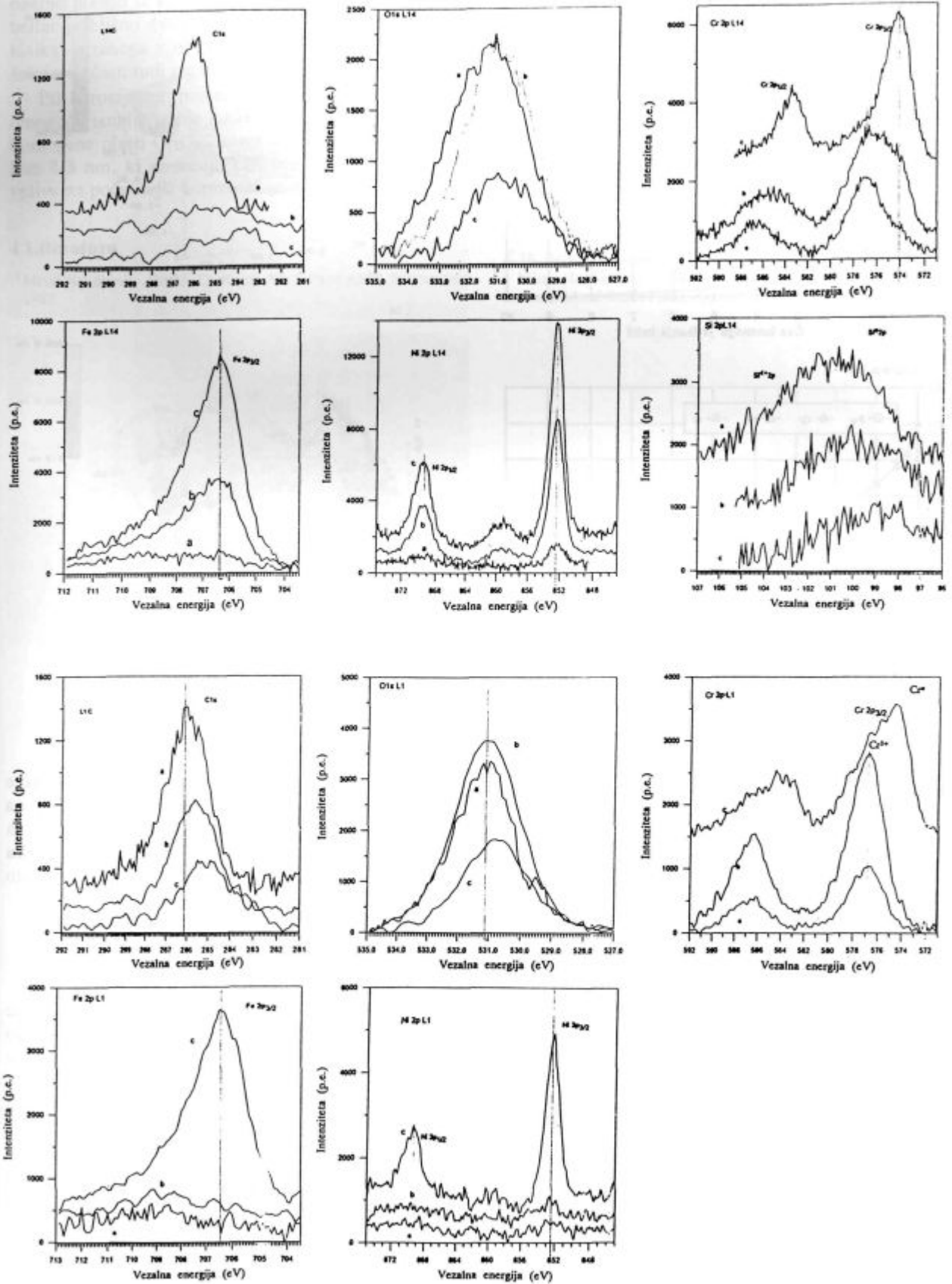
Pri litini L14, ki je bila legirana s silicijem, smo posneli spekter Si $_{2p}$, ki pa ima zelo močan šum in širok, slab signal in neizrazito izražen vrh med 99,0 eV (Si $^{4+}$ - SiO $_2$) in 103,5 eV (Si 0 - elementarni silicij). Za razliko od drugih signalov njegova vrednost z odstranjevanjem površine pada, kar govori v prid temu, da je silicija največ na površini.

2.2 Spektroskopija Augerjevih elektronov (AES)

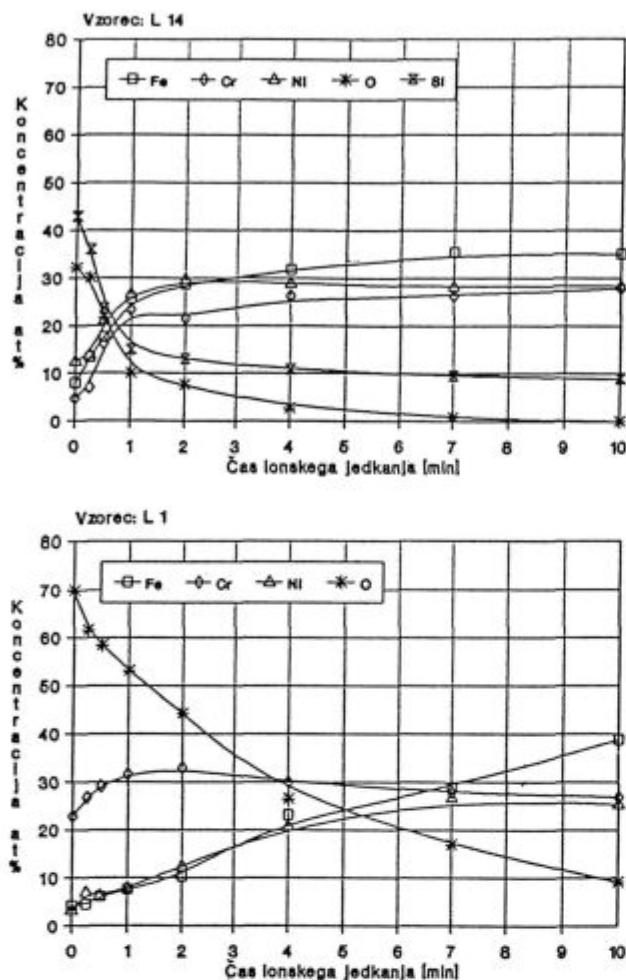
Enako pripravljene vzorce smo preiskali z AES. Za analizo površine in preiskave tankih plasti je spektroskopija Augerjevih elektronov zelo razširjena in uporabna metoda. Temelji na meritvah energij emitiranih Augerjevih elektronov, ki nastanejo pri obstreljevanju vzorca z elektroni.

Preiskave so bile narejene na napravi Physical Electronics Industries - SAM 545 A v osnovnem vakuumu $1,7 \cdot 10^{-7}$ Pa, z uporabo statičnega primarnega elektronskega curka energije 5 keV, tokom 0,5 mA in premerom približno 10 mm.

Med analizo AES in ionskim jedkanjem so bile registrirane višine vrhov Cr (529 eV), Fe (598 eV), Ni (848 eV), O (510 eV) in Si (1619 eV) in zapisane glede na čas



Slika 1: Spektri XPS Fe_{2p3/2}, Cr_{2p3/2}, Ni_{2p}, O_{1s}, C_{1s} in Si_{2p}: a) "as received", b) 2 h, 300 V Ar⁺, c) +30 min, 1kV, Ar⁺
 Figure 1: XPS spectrum of Fe_{2p3/2}, Cr_{2p3/2}, Ni_{2p}, O_{1s}, C_{1s} and Si_{2p}: a) as received, b) 2 h 300 V Ar⁺, c) +30 min, 1kV, Ar⁺

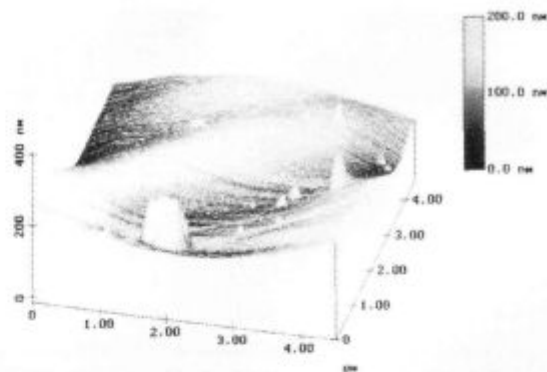


Slika 2: Profilna analiza površinske plasti litine L1 in L14
Figure 2: The profile analysis of the surface layer of casts L1 and L14

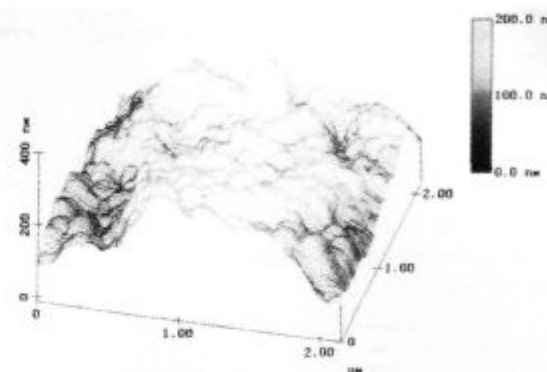
ionskega jedkanja. Intenzitete vrhov pri globinskem profilu so preračunane na koncentracijo atomskih %, glede na faktor občutljivosti na Augerjev prehod.

Augerjeva profilna analiza na vzorcu L1 pokaže, da je na površini, kakor tudi v globini, relativno veliko kisika, ki je na njej adsorbiran. Železa in niklja na površini ni, nahaja se samo krom. Porast kroma od površine proti notranjosti po 2 min ionskega jedkanja je verjetno navidezen zaradi odstranitve adsorbiranega kisika. Signala za železo in nikelj se z ionskim jedkanjem povečujeta in potrebno je več kot 10 min, da se vrednosti ustalijo. Glede na razmerje kisika in kroma lahko sklepamo, da je na površini kromov oksid, ki ima debelino nekaj atomskih plasti.

Pri vzorcu litine L14 se silicij koncentrira na sami površini. Koncentracija kisika v notranjosti hitro pojema, in če upoštevamo dejstvo, da je gotovo nekaj kisika na površini v adsorbirani obliki, potem lahko sklepamo, da je razmerje Si proti O skoraj 1:1. Siliciju v globino sledi krom, za njim pa nikelj in železo. Plast, ki je nastala na litini L14, je zelo tanka in je na osnovi meritev globinskega profila debeline približno 3 nm.



L 14



L 1

Slika 3: Topografija litine L1 in L14, posneta z AFM
Figure 3: Topography of casts L1 and L14 made by AFM

2.3 Mikroskopija na atomsko silo (AFM)

Z mikroskopijo na atomsko silo merimo medatomske sile med konico nosilca in površino vzorca tudi na neprevodni oksidni plasti. Površine vzorcev litin L1 in L14 smo posneli z mikroskopijo na atomsko silo (slika 3). Površina litine L1 je povečana, saj je nastalo nešteto drobnih jamic, teh pa pri L14 praktično ni.

3 Sklep

Litina L14-FeCr26Ni30Si4, ki je legirana s 4% Si, je v primerjavi z litinami podobne sestave z nižjo vsebnostjo silicija korozijsko najodpornjša. V močno oksidacijskih medijih so podobne litine podvržene pojavi prepasivacije, prihaja do rušenja zaščitne plasti in do pojava jamičaste in interkristalne korozije, česar pa pri litini L14 nismo zasledili.

Pri vzorcu litine L1, ki ne vsebuje silicija, se na površini po dolgotrajni izpostavi močno oksidacijskim medijem nahaja kromov oksid Cr_2O_3 , ki je sestavljen iz več atomskih plasti, kot pri vzorcu litine L14 in je bolj voluminozen in manj kompakten. Pod to plastjo sta železo in nikelj v elementarni obliki. Ugotovljamo, da je pri enakih razmerah izpostave površina plasti pri litini L14 sestavljena pretežno iz silicija, ki je nad tanko kom-

paktno plastjo iz kromovega oksida Cr_2O_3 , verjetno debeline približno dve atomski plasti, in ne vsebuje veliko kisika, vezanega v obliki hidroksida in vode. Nikelj in železo v plasti tudi pri litini L14 nista prisotna.

Pri korozijskem procesu silicij ostaja na površini in omogoča izoblikovanje tanke, vendar kompaktne, dokaj homogene plasti Cr_2O_3 . S tem silicij tvori bariero debeline 2-3 nm, ki povečuje katodno prenapetost litine in vpliva na počasnejši korozijski proces.

4 Literatura

¹ Metal Handbook - Vol.13: Corrosion, 9th Edition AMS, International, 1987

B. Godec, L. Vehovar: Mehanizem korozijske odpornosti

² M. G. Fontana, Corrosion Engineering, Third Edition, 1987

³ D. Peckner, I. M. Bernstein, Handbook of Stainless Steels, 1977

⁴ L. Vehovar, Korozija kovin in korozijsko preskušanje, 1991

⁵ H. Kajimura, K. Ogawa, H. Nagano, Effect of α/γ 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

⁶ B. Godec, L. Vehovar, I. Zakrajšak, Korozijska obstojnost jeklene litine s povečano vsebnostjo Si, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 1-2, 154-156

⁷ D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis, Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1990

⁸ A. Miyasaka, H. Ogawa, In Situ observation of a Stainless steel Surface in Aqueous Solutions using Scanning Tunneling Microscope, *Corrosion Science*, 31, 1990, 99-104

⁹ Th. Bertrams, A. Brodde, H. Hannemann, C. A. Ventrice, Jr, G. Wilhelm, Hneddermeyer, STM of Manipulated Structures: Characterization of Metal Oxide Films, *Applied Surface Science*, 75, 1994, 25-132