

Korozijska odpornost legiranih litin in nerjavnih jekel v raztaljeni žilindri

Vehovar L.^{*1}, Mlakar F.^{*2} in Poklukar A.^{*3}

UDK: 669.14.018.8:669.15—196:620.193.93

ASM/SLA: R6m, SS, C1q, D11n

Delo obravnava elektrokemične korozijske procese, s katerimi je povezana integriteta površine centrifugalnih koles, ki so v kontaktu s tekočo žilindro. Obdelani so mehanizmi korozije v raztaljenih žilindrah, izvedene pa so bile tudi številne raziskave, s katerimi smo poskušali odkriti primerno litino, ki bo v žilindri dovolj visoko korozijsko odporna, ker je žilindra v disociiranem stanju izjemno agresiven medij. Raziskave so pokazale, da so feritna ali austenitna nerjavna jekla oziroma tovrstne litine z nizko vsebnostjo ogljika dovolj odporne v kontaktu z žilindro, saj omogočajo tvorbo stabilnih pasivnih filmov z dovolj visoko repasivacijsko in zaščitno sposobnostjo.

UVOD

Delo obravnava poškodbe centrifugalnih koles iz običajnega konstrukcijskega maloogljiknega jekla, ki se uporabljajo za razprševanje tekoče žilindre v vlakna, namenjena za izdelavo kamene volne v Termiki — Škofja Loka. Pri kontaktu žilindre s temperaturo do 1400° C s kolesi, ki so z notranje strani vodno hlajena, nastajajo izrazite površinske poškodbe, katere se manifestirajo v obliki mrežastih razpok in stalnega površinskega odnašanja litine, pri čemer pa ni bilo poznano, ali gre za čiste mehanizme obrabe (abrazije), elektrokemično korozijo, ali pa za kombinacijo obeh, s prevlado enega mehanizma nad drugim. Posledica tega so pogoste prekinitve delovnega procesa (menjava koles na ca. 2 dni), katerega sledi navarjanje in strojna obdelava navarjenih površin.

Na takšni osnovi se je izoblikovala želja po uporabi odpornejšega materiala z daljšo življenjsko dobo, ki bo omogočil večjo storilnost.

KOROZIJA KOVIN V RAZTALJENIH SOLEH IN ŽILINDRAH

Sistem kovina-raztaljena sol je podoben sistemu kovina-vodna raztopina; pri slednjem veljajo elektrokemične zakonitosti korozije kovin. V raztaljenih solih bo torej kovina propadala prvenstveno zaradi elektrokemične korozije, mehanizme te pa je možno v celoti aplicirati tudi na korozijo kovin v raztaljenih žilindrah.

Večina raztaljenih soli in žilinder se nahaja v ionskem stanju, kar je osnova za elektrokemično korozijo, katere procesi se ločeno odvijajo na anodi in katodi. Kovina bo

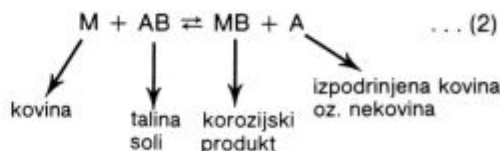
korodirala (na anodi prehajala v ionsko stanje) le, če bo v kontaktu z medijem, iz katerega se kationi lahko reducirajo na katodi, na kateri reagirajo z elektroni, ki se sproščajo pri anodni reakciji. V vodni raztopini so to lahko kationi vodika, različni kovinski kationi, nastali pri disociaciji v vodi raztopljene soli (npr. Cu²⁺ ioni nastali po disociaciji modre galice), ali enostavno v vodi raztopljene molekule kisika. V raztaljeni soli ali žilindri pa so to kovinski kationi. Pri tem velja pravilo, da mora biti potencial redukcije depolarizatorjev na katodi pozitivnejši, kot je potencial reakcije oksidacije na anodi, kjer se kovina odtaplja.

Na kinetiko korozijskih procesov pa izrazito vpliva oksidacijska moč taline, ki je definirana z redoks potencialom:

$$\varnothing = \varnothing^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad \dots (1)$$

pri tem je $\varnothing^{\circ}$ standardni elektroodni potencial, R plinska konstanta, T absolutna temperatura, n valenca kovinskih ionov pri ravnotežni elektroodni reakciji, F Faradayeva konstanta, a_{ox} aktivnost oksidacijskega sredstva in a_{red} aktivnost redukcijskega sredstva.

Redoks potencial taline je torej merilo za agresivnost te do kovine. Kovina bo korodirala vse dotlej, dokler se njen potencial ne izenači z redoks potencialom taline. Če je potencial kovine žlahtnejši od redoks potenciala taline, kovina ne korodira, saj poteka reakcija $\dots (2)$ v desno le, če kovina, ki korodira, izpodriva iz taline nekovinski ali kovinski ion-kation (npr. Na⁺ iz raztaljene soli NaCl v kovinski obliki, tj. kot Na po katodni reakciji Na⁺ + e → Na, ali Mg⁺ iz disociiranega MgO kot Mg po katodni reakciji Mg⁺ + e → Mg).



To pa je možno, če je potencial kovine, ki korodira, negativnejši od potenciala reakcije redukcije na katodi. Hitrost korozije kovine v talini je torej odvisna od potencialne razlike med anodnim in katodnim procesom. Bolj ko je npr. talina oksidativna in bolj ko je potencial kovine negativen, tem večja je hitrost korozije.

Kovina je lahko izpostavljena talini v treh oblikah:

- v pogojih, ko ravnotežje ni doseženo,
- v pogojih, ko je možna pasivacija,
- v ravnotežnih pogojih med kovino in talino.

Korozija se pojavlja v primerih, ko ravnotežje ni doseženo, za prasko pa je zanimiva druga možnost, za ka-

^{*1} Dr. L. Vehovar, dipl. ing., SŽ-Metalurški inštitut, Lepi pot 11, Ljubljana

^{*2} F. Mlakar, dipl. ing., SŽ-Železarna Štore, Štore

^{*3} A. Poklukar, dipl. ing., Termika, Škofja Loka

Originalno objavljeno: ŽEZB 23 (1989) 2

Rokopis prejet: januar 1989

tero je značilna pasivacija, ki nastopi, ko se na površini kovine tvorijo adherentni in homogeni korozijski produkti, ki preprečujejo direkten kontakt kovine s korozijskim medijem. Pasivacijo je možno pričakovati v talinah oksidativnega tipa, pa tudi v talinah, kjer se uvaža kisik (primer vpihovanja zraka v raztaljeno žilindro pri proizvodnji žilindrnih vlaken). Da bi se material pasiviral, pa mora imeti tovrstno sposobnost, ki se najlažje doseže z ustreznim legiranjem (zlitine železa z dodatki Cr, Ni, Mo, Al, Si itd.).

V primerih, ko pasivacija ni možna, se korozija lahko omeji, če kovina doseže ravnotežje s talino. Pogosto je sistem podvržen le začetni koroziji, zatem pa redoks potencial taline pade, kar je lahko posledica slabe difuzije depolarizatorjev iz taline na katodo ali prepočasno odvijanje katodne reakcije zaradi zasedenosti oz. inertnosti katodnih površin.

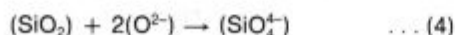
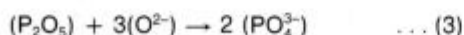
Korozija železa v raztaljenih žilindrah

Kot je že bilo omenjeno, je korozijo kovin v raztaljenih žilindrah možno primerjati z elektrokemično korozijo v vodnih raztopinah. Pri tem pa je hitrost elektrokemične korozije odvisna od potenciala redukcije depolarizatorjev na katodi, to je asimilatorjev elektronov (to so kovinski kationi iz žilindre ter v žilindri raztopljeni kisik) in kovino, ki korodira. V tej zvezi pa je pomembna molekularna oziroma ionska sestava raztaljene žilindre.

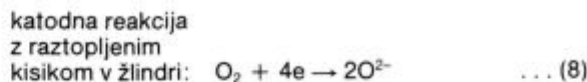
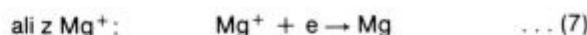
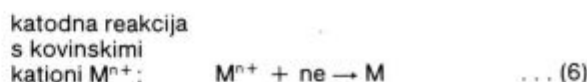
Večji del splošnega obnašanja žilindre je zajet z molekularno teorijo, po kateri je raztaljena žilindra sestavljena iz nedisociiranih kompleksnih molekul in nevezanih oksidov. Po tej teoriji so vse tiste komponente tekoče žilindre, ki so vezane v kompleksne molekule, neaktivne, s kovino pa lahko kemično reagirajo samo nevezani oksidi. Aktivnost kisika pa je pri tem izrazito odvisna od razmerja % Ca/% SiO₂ v žilindri.

Ionska teorija nudi kompleksnejšo razlago o koroziji železa v prisotnosti tekoče žilindre. Po tej teoriji je žilindra ionizirana tekočina, ki ima dobro električno prevodnost, kar pomeni, da lahko deluje enako kot vodna raztopina, tj. elektrolit, potreben za elektrokemični korozijski proces. V takšnih talinah s kislimi oksidi, kjer je kemična vez precej izražena, SiO₂ ne bo ioniziral v kovinske in kisikove ione, temveč se s kisikom tvorijo kompleksni ioni (SiO₄⁴⁻) in analogno temu npr. PO₄³⁻, BO₃³⁻ itd. Tendencia elementov k tvorbi kompleksnih oksidov narašča po takem zaporedju: Ca, Mg, Mn, Fe, Cr, Al, Si, P itd.

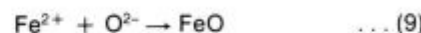
Tudi ionska oblika SiO₂ v tekoči žilindri se spreminja v odvisnosti od koncentracije kisikovih ionov (O²⁻), katerih prisotnost v žilindri je omogočena z disociacijo bazičnih in amfoternih oksidov. Če je O²⁻ ionov malo, se formirajo verige silikatnih ionov, kar povzroča precejšnjo viskoznost žilindre in njeno manjšo agresivnost. Izrazito bazični oksidi imajo sposobnost disociacije; oddajajo O²⁻ ione, kisli oksidi (npr. SiO₂, P₂O₅) pa ne kažejo to tendenco. Nasprotno, ti jih porabljajo, s tem pa se tvorijo kompleksni ioni:



Pri koroziji železa v raztaljeni žilindri, v kateri so nevezani disociirani oksidi, ki tvorijo O²⁻ anione in nekovinske ter kovinske katione, npr. kalcija, magnezija, mangana, kroma itd., potekajo primarni elektrokemični korozijski procesi na naslednji način:



S sekundarno reakcijo elektrokemičnega korozijskega procesa pa se tvorijo korozijski produkti, ki prehajajo v žilindro:



Na katodi pa lahko podobno kot mangan reagirajo tudi drugi kationi, bodisi posamezno bodisi istočasno z molekularnim kisikom, ki je raztopljen v žilindri. Kationi in molekularni kisik predstavljajo torej depolarizatorje na katodi (porabljajo elektrone) in dokler teče katodna reakcija, poteka tudi anodno odtapljanje železa. Korozija bo torej večja v bazični žilindri, ker je bolj oksidativna in ker nudi več kovinskih depolarizatorjev, nastalih z disociacijo teh oksidov. Gonilna sila korozijskega procesa bo torej potencialna razlika med anodno in katodno reakcijo. Železo bo torej korodiralo vse dotlej, dokler se njegov potencial ne izenači s potencialom reakcije redukcije depolarizatorjev na katodi. V obravnavanem primeru korozije koles pa polarizacija korozijskega procesa ni možna, ker stalno doteka sveža žilindra, zato pa je tudi korozijski proces tako radikalno izražen. Sestava žilindre, ki se rabi za produkcijo žilindrne volne in v kateri so bile tudi izvršene različne raziskave, je takale:

SiO ₂	= 41–43 %
Al ₂ O ₃	= 15–16 %
Fe ₂ O ₃ (FeO)	= 5–7 %
CaO	= 14–16 %
MgO	= 11–13 %

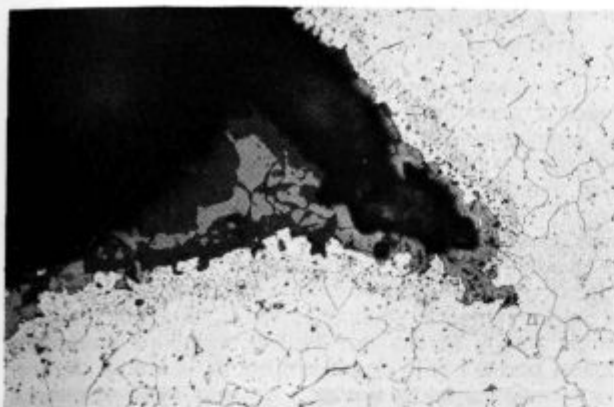


Slika 1:

Korozijsko poškodovano kolo (Ø 450 mm) zaradi delovanja raztaljene žilindre

Fig. 1

By corrosion damaged wheel (Ø 450 mm) due to action of molten slag



Slika 2:

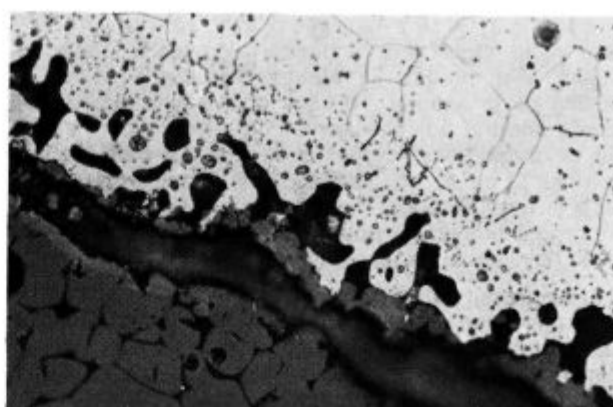
Interkristalna propagacija korozije v maloogljiknem jeklu, vrste Č.0361, v raztaljeni žilindri (pov. 200 ×)

Fig. 2

Intercrystalline corrosion propagation (magn. 200 ×)

Kolesa, ki se trenutno uporabljajo pri proizvodnji tovala, so iz konstrukcijskega maloogljiknega nelegirane- ga jekla, kvalitete Č.0361. S podobnim dodatnim materia- lom pa tudi navarjamo te po obrabi. Videz poškodb je prikazan na **sliki 1**. Največje poškodbe nastajajo v sred- njem delu, kjer je tudi kontakt z žilindro največji.

Metalogrfska preiskava, izdelana na prečnih obru- sih, jasno odkriva naravo trošenja materiala. Dominantna je elektrokemična korozija, ki prodira v globino pretežno po mejah kristalnih zrn (**slika 2 in 3**). Prisotno je torej se- lektivno anodno odtapljanje, ki po morfološkem videzu povsem spominja na selektivno oksidacijo kovine. Toda slednje predstavlja kemično korozijo, ki nastaja na mejni površini kovina-oksidativna atmosfera. Če je navzven hi- trost difuzije najbolj reaktivnih, tj. termodinamično naj- manj stabilnih elementov, v zlitini manjša od hitrosti difu- zije kisika navznoter, nastopi v takšnem primeru notranja oksidacija; v nasprotnem primeru pa le površinska oksi- dacija. Ti procesi so odvisni od količine in hitrosti difuzije kisika, ki tako kontrolira proces notranje ali površinske oksidacije. Vendar pa pogoji za takšno vrsto korozije ni- so dani, saj je prisoten korozijski sistem kovina-tekoča žilindra, za katerega po literaturnih podatkih (lit. 3 in 4)



Slika 3:

Enako kot na sl. 2, vendar drugo mesto; širjenje korozijskih iz- jed po mejah kristalnih zrn (pov. 500 ×)

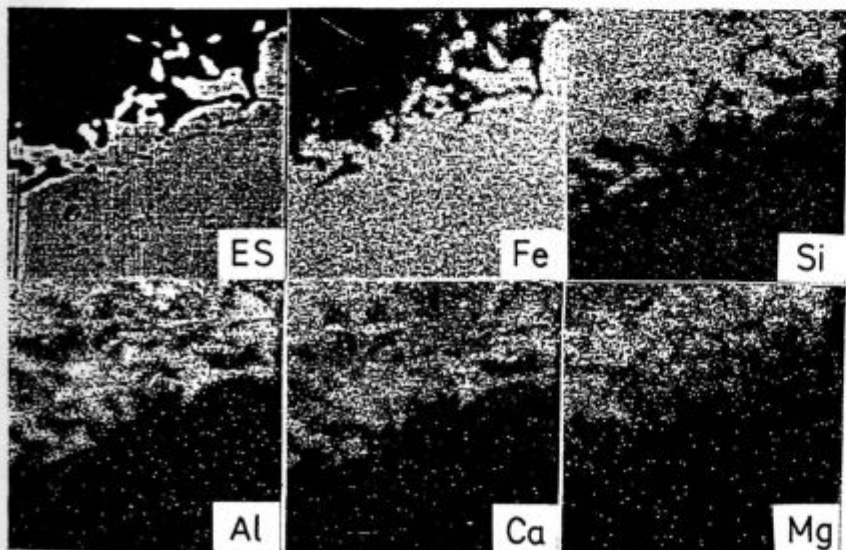
Fig. 3

Joining of corrosion cavities on grain boundaries; numerous small local pits in the interior of grains appeared on spots of im- purities and coagulated pearlite which act as anodes (magn. 500 ×)

veljajo zakonitosti elektrokemične korozije, ki temelji na termodinamičnih principih delovanja sistema kovina-di- sociirana tekočina (elektrolit). Raztopljeni kisik v tekoči žilindri torej deluje kot depolarizator na katodi (asimilator elektronov po enačbi 8), to pa omogoča nemoten potek anodne parcialne reakcije (anodno odtapljanje železa v obliki Fe^{2+} ionov).

Selektivno elektrokemično odtapljanje, pa tudi selek- tivna oksidacija povzročata nastajanje številnih praznin v notranjosti materiala. Te so posledica nastajanja kon- centracijskih razlik najbolj reaktivnih elementov (npr. Cr ali C) med notranjostjo materiala in površino, na kateri se v kontaktu s korozijskim medijem (tekočo žilindro pri elektrokemični koroziji ali različnimi atmosferami v pri- meru kemične korozije) ti elementi trošijo. Pri povišanih in visokih temperaturah so procesi migracije iz notranjo- sti proti površini dovolj aktivni.

Pri maloogljiknem konstrukcijskem jeklu, iz katerega so izdelana kolesa, ogljik migrira k zunanjim površinam, na izpraznjenih mestih pa se tvorijo praznine (črne pike



Slika 4:

Elektronski posnetek elementov v korozijskih izjedah (pov. 600 ×)

Fig. 4

Electron image of elements in corrosion pits (magn. 600 ×)

na sliki 2 in 3), ki se z nadaljnjo difuzijo združujejo v številne večje. Ogljik ima tendenco migracije h kristalnim mejam, kjer predstavlja efektne katode, neposredna okolica pa je anodna. Tolikšna potencialna razlika povzroča anodno odtapljanje matrice v neposredni bližini mej ali drugih konstituentov anodnega tipa (različne nečistoče), ki pa so običajno izločeni po mejah zrn. Čim večja je torej vsebnost ogljika, tem slabša je korozijska odpornost (korozijski potencial je negativnejši), kar se jasno manifestira na diagramih **slike 5**.

Raziskave na elektronskem analizatorju potrjujejo elektrokemično naravo korozije, saj se v korozijskih izjedah (tudi tistih, ki so na metalografskih obrusih odmaknjene od površine) nahajajo večje količine Si, Al, Ca in Mg (**slika 4**), torej elementov, ki vstopajo v korozijski proces in se izločajo na katodnih površinah izjed na osnovi katodne reakcije kationov teh elementov, nastalih po disociaciji žilindre.

ŠTUDIJA KOROZIJSKE ODPORNOSTI LEGIRANIH LITIN IN JEKEL V RAZTALJENI ŽILINDRI

V preiskavo smo vključili legirane litine, za katere je značilna razmeroma visoka vsebnost ogljika, kar z ostalimi legiranimi elementi predvsem omogoča visoko obrabno odpornost. Naša predpostavka, da je možno z majhnimi dodatki Cr, Ni in Mo (do ca. 1 %) doseči dovolj odporne pasivne filme, se je pokazala napačna. Zato smo povečali vsebnost kroma na 20 oziroma 30 %, toda že uvodne preiskave so potrdile, da ima ogljik prevladujočo vlogo na tvorbo stabilnih pasivnih filmov pri omenjeni delovni temperaturi tekoče žilindre. Stabilnost pasivnih filmov smo v končni fazi skušali ohraniti z znižanjem ogljika pod 0,1 % in dodatkom bodisi le kroma (feritno nerjavno jeklo) bodisi kroma in niklja (austenitno nerjavno jeklo).

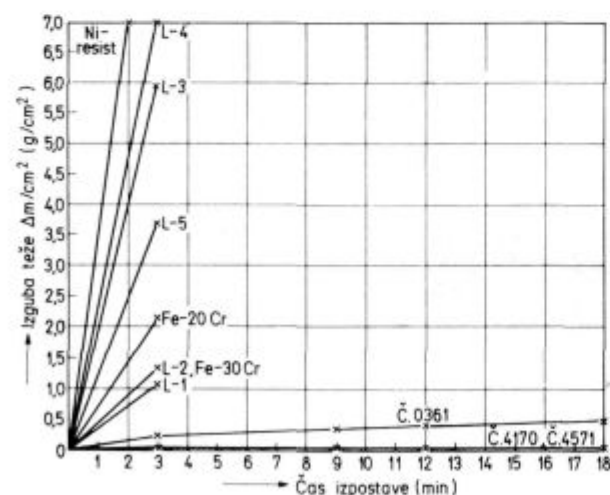
Kemična sestava litin in nerjavnih jekel, ki so bila vključena v to raziskavo, je naslednja:

Tabela 1

Oznaka litine in jekel	Kemična sestava v %									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Mg	Cu
L-1	0,86	1,0	0,28	0,016	0,016	0,98	1,12	0,65		
L-2	0,83	0,78	1,12	0,017	0,015	0,96	1,18	0,67		
L-3	1,45	1,49	0,91	0,021	0,012	0,84	1,17	0,65		
L-4	1,56	1,33	1,16	0,018	0,014	0,84	1,18	0,65		
L-5	2,34	1,39	0,95	0,027	0,011	0,03	5,12	0,73		
Fe-20Cr	0,96	0,37	0,16	0,016	0,008	20,68	—	—		
Fe-30Cr	0,95	0,47	0,16	0,016	0,003	28,35	—	—		
Ni-resist	2,36	1,42	0,70	0,021	0,004	2,51	27,41	—	0,088	0,41
Č.4170 (feritno)	0,07	0,50	1,24	0,031	0,025	16,64	0,17	0,15		
Č.4571 (austenit.)	0,03	0,23	1,93	0,029	0,002	19,69	10,12	0,04		
Č.0361	0,16									

Opomba: — obe nerjavni jekli nista bili stabilizirani
— litine so bile odlite v jekleno kokilo

Korozijska odpornost je bila določena z merjenjem izgube teže ploščatih vzorcev (70 × 70 × 6 mm), ki so



Slika 5:

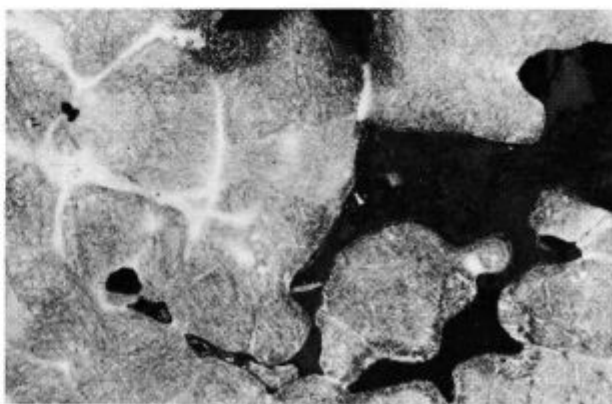
Korozijska odpornost različno legiranih litin in nerjavnih jekel v tekoči žilindri

Fig. 5

Corrosion resistance of various alloyed cast steels and stainless steels in molten slag

bili izpostavljeni v tekoči žilindri takoj po njenem izstopu iz kupolke. Rezultati so prikazani na diagramih **slike 5**.

Raziskave kažejo, da z naraščanjem vsebnosti ogljika v litini pada korozijska odpornost (večja izguba teže). Izjema je litina L-5, ki vsebuje 5,12 % niklja, vendar pa se z naraščanjem vsebnosti tega elementa korozijska odpornost drastično poslabša (primer Ni-resista). Propagacija korozije v tej litini poteka interkristalno po den-



Slika 6:

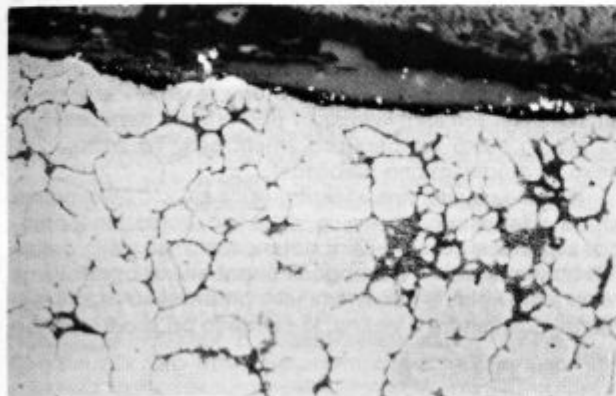
Interkristalni potek korozije v Ni-resistu (pov. 100 ×)

Fig. 6

Course of intercrystalline corrosion (magn. 100 ×)

dritnih vejah oziroma po mejah litih zrn (slika 6), ponekod pa je prisotna tudi splošna korozija. Pri Ni-resistu je zaznavno splošno odtapljanje ali pa predstavljajo efektne anode Cr karbidi, izločeni v austenitni matrici.

Signifikanten je vpliv ogljika v litini Fe-20Cr in Fe-30Cr. Visoka vsebnost kroma ob tako visokem ogljiku ne omogoča nobene zaščite. Splošna korozija prodira v notranjost v obeh primerih frontalno in z veliko hitrostjo (slika 7). Očitno je, da nobena od navedenih 8 litin ne daje ustrezne korozijske odpornosti. Prikazane korozijske razlike na diagramu slike 5 so le simbolične narave, saj izgube teže že po 3 minutah izpostave presegajo vse meje, ki se postavljajo za korozijsko odporne materiale.



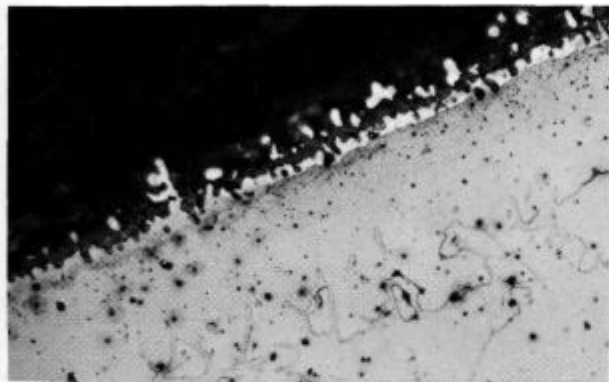
Slika 7:

Frontalen korozijski napad Fe-20Cr litine (pov. 100 ×)

Fig. 7

Frontal corrosion attack in Fe-20Cr cast steel (magn. 100 ×)

Korozija nerjavnega jekla, vrste Č.4170 ali Č.4571, napreduje v notranjost zelo počasi v obliki gostega pittinga (slika 8).



Slika 8:

V feritnem nerjavnem jeklu napreduje korozija v zunanji, s kromom osiromašeni coni v obliki gostega pittinga (pov. 200 ×)

Fig. 8

In Ferritic stainless steel corrosion propagates in form of dense pitting (magne 200 ×)

Podobno kot pri Č.0361 jeklu je tudi pri obeh nerjavnih jeklih značilna migracija najbolj reaktivnega elementa proti površini. To je krom, ki ima precej negativen korozijski potencial v odnosu na feritno ali austenitno matrico. Predstavlja anodo, ki se na površini pri kontaktu z

žlindro selektivno odtaplja, tako nastali Cr ioni pa poskušajo s kisikom tvoriti pasivne filme. Zaradi omenjene koncentracijske razlike in difuzije kroma k zunanjim površinam ostajajo v notranjosti materiala številne praznine. Te se z nadaljnjo difuzijo združujejo v večje (črne pike na sliki 8), katere na površini sovpadajo s korozijskimi piti, nastalimi po številnih repasivacijah poškodovanega pasivnega filma. Pri nerjavnih jeklih je torej nastajanje zunanjskega pasu, ki se loči po močnem barvnem kontrastu, posledica odtapljanja kroma na površini. Z EDS analizo feritnega nerjavnega jekla Č.4170 smo ugotovili, da znaša vsebnost kroma 5 μm pod površino le 3.4 utež. %, na razdalji 23 μm od površine 7.7 %, pri 46 μm 11.9 % in pri 230 μm 17.1 %, kar že ustreza vsebnosti v izhodnem materialu. Tovrstne meritve kažejo, da je žlindra izjemno agresiven korozijski medij, v katerem tudi nerjavna jekla ne morejo tvoriti visokokvalitetnih pasivnih filmov, ki običajno nastajajo z > 12 % Cr.

V primerjavi z litinami imata obe nerjavi jekli nemerno manjše korozijske izgube. Medtem ko pri večini litin že po 3 minutah nastopi večja ali manjša perforacija preizkušancev, pa tega vzorci iz nerjavnega jekla ne kažejo. Izguba teže teh znaša po 18 minutah izpostave le 0.008 g/cm². Iz nagiba krivulj v diagramu slike 5 lahko celo sklepamo, da je vzdržljivost obeh jekel v obratovalnih pogojih velika. Problem trošenja koles je torej rešljiv na dva načina:

- reparaturno navarjanje z austenitnim ali feritnim nerjavnim dodatnim materialom,
- izdelava bandaž za kolesa iz nerjavne austenitne ali feritne litine z vsebnostjo C > 0.08 %.

V nadaljevanju preiskav smo se zaradi trenutno enostavnejše izvedbe odločili za navarjanje.

Vzroki nestabilnosti pasivnih filmov

Pri iskanju vzrokov za zelo slabo korozijsko odpornost litin smo na visokotemperaturnem mikroskopu v atmosferi argona določili temperaturo zmečkaišča in tališča litin ter obeh nerjavnih jekel. Predpostavili smo, da imajo visokoogljikne legirane litine v primerjavi s korozijsko odpornejšim nerjavnim jeklom z nizko vsebnostjo ogljika precej nižje zmečkaišče na kontaktni površini kovina-talina. To omogoča destrukcijo pasivnega filma na tej površini ali obratno: v »testastem« stanju kovina ne nudi stabilne podlage, na kateri bi se lahko oblikovali stabilni, dovolj debeli in kompaktni pasivni filmi. Materiali z nizkim zmečkaiščem so torej v obravnavanem primeru termodinamično manj stabilni. Obstaja celo bojazen površinskega nataljevanja (Ni-resist).

Rezultati meritev na visokotemperaturnem mikroskopu so prikazani v tabeli:

Tabela 2

Material	Temperatura zmečkaišča (°C)	Tališče (°C)
L-1	1300	1440
L-2	1300	1455
Fe-30Cr	1300—1350	1445
Č.4170	—	1600
Č.4571	—	1600
Ni-resist	1120	1208

Izmerjene temperature zmečkaišč ter v tej povezavi možnost tvorbe stabilnih zaščitnih filmov na takšnih površinah dajejo dovolj prepričljivo sliko o uporabnosti preiskovanih litin in nerjavnih jekel v kontaktu s tekočo žlindro, katere delovne temperature znašajo med 1280 in 1400° C. Dodatno lahko trdimo, da imajo obravnavane li-

tine v primerjavi z nerjavnim jeklom precej nižji korozijski potencial, kar še bolj povečuje njihovo nestabilnost. Ta nestabilnost je odraz visoke vsebnosti ogljika, ki deluje katodno.

Korozijske preiskave navarjenih slojev

Navarjanje koles je bilo izvedeno z naslednjim dodajnim materialom, praški in varilnimi parametri:

Tabela 3

Dodajni material	Orientacijska kemična sestava žic (%)					
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti
Železarne Jesenice						
Žica EPP 20/9/7Ti Ø 4 mm (avstenitna)	0,09	0,60	6,5	19,5	10	0,35
Žica EPP 17 Ø 4 mm (feritna)	0,05-0,08	0,40-0,50	0,5-0,6	17-17	—	0,45

V obeh primerih je bil uporabljen varilni prašek, vrste OP 71Cr, varilni tok 500 A in napetost 28 V. Po strojni obdelavi troslojnega navara je znašala debelina preostanka čistega vara ca. 4 mm, kar je bilo dovolj za ugotavljanje korozijske odpornosti tako navarjenih koles direktno v obratovalnih pogojih.

Izpostava koles z navarom iz EPP 20/9/7Ti potrjuje dobro obstojnost tovrstnega materiala v tekoči žilindri. Če so do sedaj uporabljena kolesa iz običajnega malogljivega jekla vzdržala v povprečju 48 ur (v tem času se tvori izjeda, prikazana na **sliki 1**), se na oplemenitenih površinah z avstenitnim nerjavnim materialom porajajo prve mrežaste razpoke šele po 167 urah, kar pa proces razprševanja tekoče žilindre ne moti. Po 14 dneh neprekinjenega dela so razpoke sicer napredovale (širina do 1 mm in dolžina do 35 mm), vendar pa so preostale površine skoraj intaktno. Obnova takšnih poškodb s ponovnim, le enoslojnim navarjanjem, pa omogoča nadaljno uspešno rabo koles.

Podobno se obnašajo tudi navarjeni sloji s feritnim dodajnim materialom, vendar pa je bila po 134 urah izpo-

stava prekinjena. Zaradi neprimerne navara so se navarjeni sloji ponekod odtrgali, to pa je povzročilo nedovoljene vibracije koles, ki se vrtijo s 7000 obrati/minuto.

ZAKLJUČKI

Raziskave korozijske odpornosti različnih legiranih litin in nerjavnih jekel kažejo, da predstavlja raztaljena žilindra zelo agresiven korozijski medij. Zaradi njene visoke stopnje disociacije so katodne reakcije elektrochemičnega procesa zelo efektne, kar omogoča hitro anodno odtapljanje kovine.

Velike korozijske hitrosti so predvsem izražene pri legiranih litinah z visoko vsebnostjo ogljika ($C > 0,85\%$) in s ca. 1 % Cr, 1 % Ni in 1 % Mo oziroma pri tistih s ca. 2,34 % C ter 20–30 % Cr. Te litine imajo nizek korozijski potencial, pri delovnih temperaturah med 1280 in ca. 1400° C pa se na njihovi površini ne morejo tvoriti dovolj stabilni pasivni filmi. Vzrok tega je zmešana površinska plast teh litin, ki imajo v primerjavi z nerjavnimi jekli precej nizko temperaturo zmeščanja. To znižuje njihovo termodinamično stabilnost.

Nerjavna avstenitna ali feritna jekla s $C < 0,08\%$ tvorijo stabilnejše pasivne filme, ki dvigujejo korozijski potencial sistema k pozitivnejšim potencialom, pri višjih delovnih temperaturah. To omogoča ekonomično obratovanje navarjenih koles z nerjavnimi jekli pri procesu razprševanja tekoče žilindre v vlakna, ki se rabijo pri proizvodnji tervola.

LITERATURA

1. The International Nickel Company: Engineering Properties and Applications of Ni-resist (4. izdaja), New York, 1. 1954
2. H. T. Angus: Cast Iron-Physical and Engineering Properties, Butterworths — London, str. 32, 223–237, 366–367
3. L. L. Shreir: Corrosion — Volume 1, str. 2:110–2:119
4. Corrosion, Volume 13, Metals Handbook Ninth Edition, str. 50–55, 88–91
5. D. Božič: Hemijska metalurgija gvožđa i čelika, Naučna knjiga 5, Beograd, 1. 1967, str. 258–320.

ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen über die Korrosionsbeständigkeit von verschieden legiertem Stahlguss und nichtrostender Stähle zeigen, dass geschmolzene Schlacke ein sehr aggressives Medium darstellt. Wegen des hohen Dissoziationsgrades der Schlacke sind die Katodenreaktion der elektrochemischen Prozesse sehr effektiv, wodurch ein schnelles Anodenwegschmelzen von Metall möglich ist.

Hohe Korrosionsgeschwindigkeiten sind vorallem sichtbar bei legiertem Stahlguss mit hohem Kohlenstoffgehalt ($C 0,85\%$) und ca. 1 % Cr, 1 % Ni und 1 % Mo bzw. bei diesem mit ca. 2,34 % C und 20–20 Cr. Diese Legierungen haben ein niedriges Korrosionspotenzial bei den Arbeitstemperaturen zwischen 1280 und ca. 1400° C so, dass sich an deren Oberflä-

che genügend stabile passive Filme nicht bilden können. Die Ursache dazu ist die Erweichung der Oberflächenschicht dieser Legierungen die im Vergleich zu den nicht rostenden Stählen eine ziemlich niedrige Erweichungstemperatur besitzen. Dadurch wird deren thermodynamische Stabilität niedriger. Nichtrostende austenitische oder ferritische Stähle mit dem Kohlenstoffgehalt $< 0,08\%$ bilden stabile passive Filme, die den Korrosionspotenzial des Systemes bei höheren Arbeitstemperaturen zu den positiven Potenzialen erhöhen. Dieses ermöglicht einen ökonomischen Betrieb mit nichtrostendem Stahl angeschnittenen Rädern bei der Zerstäubung flüssiger Schlacke in Fasern die zur Produktion von Tervol dienen.

SUMMARY

The investigations of corrosion resistance of various cast steels and stainless steel show that molten slag is an aggressive corrosion medium. Due to its high degree of dissociation, the cathode reactions of the electrochemical process are very effective which enables fast anodic dissolution of metal.

High corrosion rates are mainly pronounced in alloyed cast steels with high carbon content ($C < 0.85\%$) and with about 1% Cr, 1% Ni and 1% Mo, and in those steels with about 2.34% C and 20–30% Cr. Those cast steels have low corrosion potential, and not enough stable passive films can be formed on their surface at the operating temperatures between 1280 and about

1400° C. The reason is the softened surface layer in these steels since they have a rather low temperature of softening in comparison with the stainless steel. Thus their thermodynamic stability is reduced.

Stainless austenitic or ferritic steel with $C < 0.08\%$ forms stable passive films which increase the corrosion potential of the system towards the more positive potentials at higher temperatures of operation. Thus cladding the wheels for desintegration of molten slag into fibres in manufacturing Tervol with stainless steel enables their more economic operation.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования коррозионного сопротивления разных легированных сплавов нержавеющей сталей показывают, что именно расплавленный шлак представляет собой очень агрессивное коррозионное средство. Вследствии его высокой степени диссоциации являются катодные реакции электрохимических процессов очень эффективными, что даёт возможность быстрой анодной плавки металла.

Соответственно большие скорости выражены главным образом при легированном литье с высоким содержанием углерода ($C 0.85\%$) и прибл. 1% Cr, 1% Ni и 1% Mo относительно при сплавах с содержанием прибл. 2,34% C и 20–30% Cr. Это литье выражено с низким коррозионным потенциалом при рабочих температурах между 1280 и прибл. 1400° C. При этих условиях на их поверхности не образуются

достаточно прочные пассивные filmy. Причина этому состоит в том, что плавный поверхностный слой этого литья, которые в сравнении с нержавеющей стали имеет достаточно низкую температуру смягчения, что снижает их термодинамическую стабильность.

Нержавеющие аустенитные или ферритные стали с углеродом ниже 0,08% образуют стабильные пассивные filmy, которые повышают коррозионный потенциал системы к более положительному потенциалу, при более высоких деловых температурах. Это даёт возможность выполнять экономическое производство приваренных колёс с нержавеющей стали при процессе разпыления текущего шлака в волокна, которые имеют применение при производстве тервола.