

Korozijska odpornost superzlitine Ravloy 4

Corrosion Resistivity of Superalloy Ravloy 4

L. Vehovar, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*
in

M. Pečnik, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

Superzlitina Ravloy 4 izdelana v Železarni Ravne je nikljeva maloogljična zlitina, ki vsebuje visok delež niklja, kroma in železa ter nizek delež molibdena. Iz kovanih palic so bili izdelani vzorci za različne korozijske raziskave v različnih korodirnih medijih, kjer smo ugotavljali splošno korozijsko odpornost, kvaliteto pasivnega filma z ugotavljanjem odpornosti proti jamičasti in interkristalni koroziji, v zaključni fazi pa še občutljivost te zlitine na napetostno pokanje in vodikovo krhkost. Raziskave so pokazale njeno visoko korozijsko odpornost predvsem v medijih redukcijskega tipa, v katerih večina nerjavnih jekel hitro korodira. Zlitina je odporna na interkristalno korozijo in vodikovo krhkost, ne pa na napetostno pokanje pri povišanih temperaturah in tlakih. Večina raziskav je bila izvedena v primerjavi z Ni-Resistom in avstenitnim nerjavnim jeklom Acroni 11 Ti, nad katerima ta zlitina kaže visoko superiornost.

Superalloy Ravloy 4 made by Steelwork Ravne is low carbon nickel-base alloy, which contains high amount of nickel, chromium and iron and low concentration of molybdenum. The samples for different corrosion investigations in various corrosion environments were performed by forged bars. We were establishing general corrosion resistivity, the quality of passive film with determining the resistivity to pitting and intergranular corrosion and finally the susceptibility of this alloy to stress cracking and hydrogen embrittlement. Investigations has shown high general corrosion resistivity, particularly in reducing type of agents, where the majority of stainless steels shows high corrosion rate. Ravloy 4 is resistant to intergranular corrosion and hydrogen embrittlement but not to stress corrosion cracking in chloride solutions at elevated temperatures and pressures. The majority of investigations has been performed in comparison with Ni-Resist and Acroni 11Ti austenitic stainless steel, where Ravloy 4 exhibit its superiority.

1 Karakteristike preskušanih materialov

Ravloy 4 je razmeroma mehka in žilava Ni-zlitina, ki ima po kovanju in toplotni obdelavi (temperaturi avstenitizacije 1090°C in gašenju na zraku), naslednje mehanske lastnosti: $R_{p0.2} = 260 \text{ N/mm}^2$, $R_m = 670\text{--}680 \text{ N/mm}^2$, razteznost 46,5–47,5% in kontrakcija 69–70%.

Zlitina ima avstenitno mikrostrukturo, v matrici pa so izločeni večji nizi titanovega karbonitrida, manjši sekundarno izločeni karbidi pa so izločeni bodisi po mejah zrn, bodisi v njihovi notranjosti.

Kemična sestava Ravloy 4 je skupaj s preostalima primerjalnima materialoma prikazana v tabeli 1.

2 Korozijske raziskave

2.1 Splošna korozijska odpornost

Ta odpornost je bila določena v medijih, ki jih v različnih koncentracijah srečamo v procesni tehniki. Potenciodinamične elektrokemične raziskave so temeljile na določanju anodnih polarizacijskih krivulj, ki omogočajo ugotavljanje porušitvenega (pitting) potenciala, področje pasivacije, kritične gostote toka in gostote toka pasivacije¹. V primerih, ko se material ni pasiviral, smo s pomočjo Tafelovega zapisa določili hitrost korozije. Povsem jasno je, da je material tem bolj korozijsko odporen, če je:

- širše področje pasivacije
- manjša kritična gostota toka (i_{knt})
- manjša gostota toka pasivacije (i_{pas})
- višji porušitveni potencial (E_p)

Rezultati elektrokemičnih raziskav so prikazani v tabeli 2.

2.2 Komentar k tabeli 2

Ravloy 4 je izvrstno odporen v aeriranih ali neaeriranih vodnih raztopinah kislin H_2SO_4 , H_3PO_4 , pri nizkih koncentracijah kislin redukcijskega tipa in nizkih koncentracijah raztopin s kloridi. Za to zlitino je značilno razmeroma široko področje pasivacije, visok porušitveni potencial in nizke vrednosti za kritično gostoto pasivacije oz. gostoto toka pasivacije. Pri večjih koncentracijah HCl pa kloridi onemogočajo pasivacijo, vendar so hitrosti korozije razmeroma majhne (od 0.26 do 0.31 mm/leto). Primerjalna materiala Ni-Resist in Acroni 11 Ti sta neprimerno slabša, uporaba dupleksnega nerjavnega jekla pa bi lahko bila uspešna v prisotnosti kloridov.

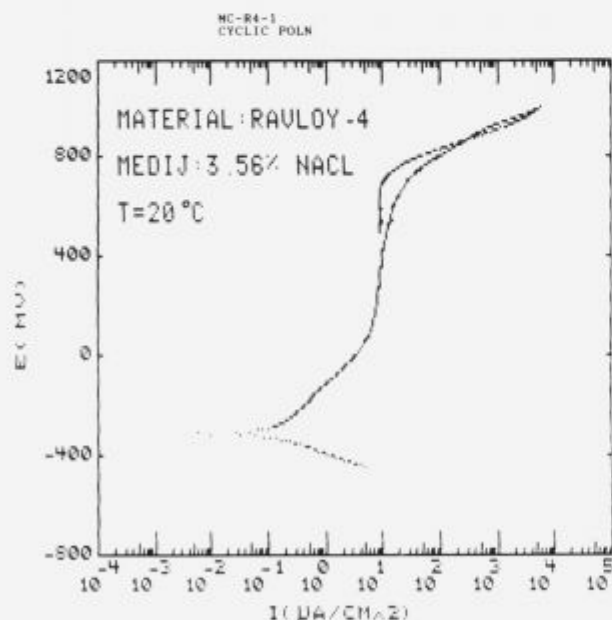
Tabela 1. Kemična sestava Ravloy 4, Acroni 11 Ti in Ni-Resist.

Ravloy 4—delež elementov v %:										
C	Si	Mn	Mo	Cr	Fe	Ni	Ti	Al	Cu	S
0.04	0.48	1.01	3.33	22.8	26.9	41.75	0.85	0.17	2.26	0.004
Acroni 11 Ti—delež elementov v %:										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	Cu	
0.05	0.54	1.70	0.03	0.002	17.8	9.82	0.39	0.009	0.16	
Ni-Resist—delež elementov v %:										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mg	Cu		
2.48	1.48	0.67	0.025	0.004	2.54	33.75	0.085	0.41		

2.3 Raziskave odpornosti Ravloy 4 zlitine proti jamičasti in interkristalni koroziji

Odpornost proti jamičasti koroziji smo določili s standardno elektrokemično metodo "ciklične potenciodinamične polarizacije", ki jo opisuje ASTM G61-78 in sicer v 3.5% NaCl pri 20°C, s povratno polarizacijo iz transpasivnega področja pri 5000 μ A. Rezultati so prikazani v tabeli 3 oz. za Ravloy 4 na sliki 1.

S stališča oblike zanke, E_{zaklj} in E_p^{-1} , je Ravloy 4 najbolj odporen proti nastajanju jamičaste korozije. E_{zaklj} je visoko nad E_{kor} , kar pomeni, da so se poškodbe filma v transpasivnem področju pri polarizaciji v obratno smer takoj repasivirale. Tak material bi bil uporaben v praksi, kjer je prisotna kombinacija degradacije materiala t.j. erozije in korozije (erozivna korozija). Pri teh pogojih testiranja Ni-Resist in Acroni 11 Ti nista odporna proti jamičasti koroziji. Ni-Resist kaže celo stalno tendenco raztapljanja.



Slika 1. Ciklična potenciodinamična polarizacijska krivulja zlitine Ravloy 4.

Figure 1. Cyclic potentiodynamic polarization curve for the Ravloy 4.

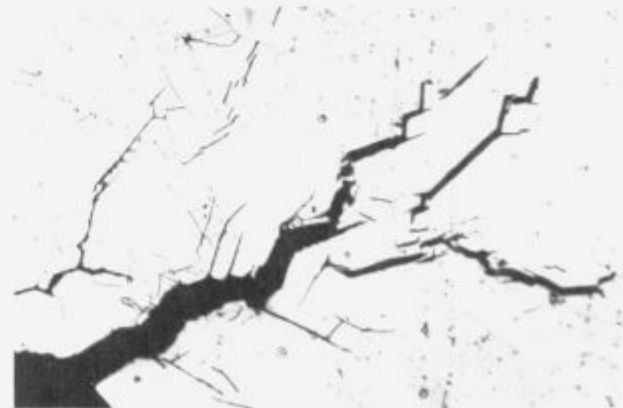
2.4 Odpornost Ravloy 4 zlitine proti interkristalni koroziji

"Anodna reaktivacijska polarizacija" omogoča ugotavljanje interkristalne korozije zaradi izločanja Cr-karbidov, Cr-nitridov, drugih izcej ali celo atomov in blokiranih dislokacij na kristalnih mejah. Z merjenjem količine elektrone (Q), nastale v času potenciodinamične polarizacije v aktivno—korozijsko področje, lahko zaznamo interkristalno korozijo¹. Rezultati raziskav so prikazani v tabeli 4.

Kljub izločenim Cr karbidom pri Ravloy 4, je očitno v matrici še dovolj kroma, ki omogoča pasivacijo neposredne bližine kristalnih mej.

2.5 Napetostno korozijsko pokanje zlitine Ravloy 4

Ker se superzlitina pogosto uporablja v zelo neugodnih okoljih v procesni tehniki (agresivni mediji, povišane temperature in tlaki), smo preizkušance v obliki črke U (ASTM G 30-72) izpostavili v avtoklavu s 25% raztopino NaCl, pri 250°C in tlaku 40 barov. Čas preskušanja je bil 10 dni. Že po 5 dneh izpostavitve so nastale prve razpoke transkristalne narave (sl. 2), ki so se naglo širile v notranjost. Očitno je, da je napredovanje številnih razvejanih razpok omogočeno po mehanizmu "Zdrs-korozijsko odtapljanje", kar je značilno za avstenitno mikrostrukturo². Ker je napetostno pokanje odvisno od velikosti obremenitve materiala, bi bilo smotno definirati kritično napetost (na vzorcih v obliki nateznih epruvet), pod katero se napetostna korozija ne more razvijati.



Slika 2. Napetostno korozijsko pokanje Ravloy 4, pov. 50x.

Figure 2. Stress corrosion cracking of Ravloy 4, magn. 50x.

Tabela 2. Dominantni elektrokemični parametri preiskovanih materialov v različnih medijih pri 20°C.

Material	Medij	Območje pasivacije (mV)	i_{krit} ($\mu A/cm^2$)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	Ep (mV)	Korozijska hitrost (mm/leto)
Ravloy 4	10% H ₂ SO ₄	-252 do 873	40	7	873	-
Ni-Resist	10% H ₂ SO ₄	158 do 974	80000	700	974	-
Acroni 11 Ti	10% H ₂ SO ₄	-447 do 913	7000	17	913	-
Ravloy 4	10% H ₂ SO ₄ + O ₂	-133 do 870	6	2	870	-
Ni-Resist	10% H ₂ SO ₄ + O ₂	158 do 965	90000	1000	965	-
Acroni 11 Ti	10% H ₂ SO ₄ + O ₂	-446 do 907	7900	14	907	-
Ravloy 4	30% H ₂ SO ₄	-157 do 895	29	6	895	-
Ni-Resist	30% H ₂ SO ₄	32 do 1053	90000	2000	1053	-
Acroni 11 Ti	30% H ₂ SO ₄	-285 do 963	8600	30	963	-
Ravloy 4	30% H ₂ SO ₄ + O ₂	-140 do 898	8	4	898	-
Ni-Resist	30% H ₂ SO ₄ + O ₂	88 do 1131	70000	1400	1131	-
Acroni 11 Ti	30% H ₂ SO ₄ + O ₂	-325 do 980	6900	31	980	-
Ravloy 4	80% H ₂ SO ₄	-70 do 948	530	13	948	-
Ni-Resist	80% H ₂ SO ₄	70 do 974	40000	2000	974	-
Acroni 11 Ti	80% H ₂ SO ₄	-325 do 1026	15000	?	1026	-
Ravloy 4	10% H ₃ PO ₄	-72 do 878	3	3	878	-
Ni-Resist	10% H ₃ PO ₄	193 do 950	25000	250	950	-
Acroni 11 Ti	10% H ₃ PO ₄	-338 do 972	800	15	927	-
Ravloy 4	30% H ₃ PO ₄	-122 do 860	8	5	860	-
Ni-Resist	30% H ₃ PO ₄	105 do 983	28000	550	983	-
Acroni 11 Ti	30% H ₃ PO ₄	-323 do 946	1300	23	946	-
Ravloy 4	70% H ₃ PO ₄	-88 do 895	8	4	895	-
Ni-Resist	70% H ₃ PO ₄	53 do 938	20000	820	938	-
Acroni 11 Ti	70% H ₃ PO ₄	-482 do 982	120	8	982	-
Ravloy 4	5% HCl	-192 do 928	280	25	928	-
Ni-Resist	5% HCl	ni pasivacije	-	-	-	0.51
Acroni 11 Ti	5% HCl	ni pasivacije	-	-	-	7.52
Dupleksno n.j.	5% HCl	-273 do 870	250	10	870	-
Ravloy 4	5% HCl + O ₂	-175 do 947	14	7	947	-
Ni-Resist	5% HCl + O ₂	ni pasivacije	-	-	-	0.8
Acroni 11 Ti	5% HCl + O ₂	ni pasivacije	-	-	-	5.33
Ravloy 4	25% HCl	ni pasivacije	-	-	-	0.26
Ni-Resist	25% HCl	ni pasivacije	-	-	-	4.06
Acroni 11 Ti	25% HCl	63 do 947	390000	3900	947	-
Ravloy 4	25% HCl + O ₂	ni pasivacije	-	-	-	0.31
Ni-Resist	25% HCl + O ₂	ni pasivacije	-	-	-	4.81
Acroni 11 Ti	25% HCl + O ₂	ni pasivacije	-	-	-	16.71
Ravloy 4	5% NaCl	-215 do 79	2.9	2.9	79	-
Ni-Resist	5% NaCl	ni pasivacije	-	-	-	0.03
Acroni 11 Ti	5% NaCl	-255 do -16	2.4	1.4	-16	-
Ravloy 4	5% NaCl 50°C	-126 do 226	1.8	1.8	226	-
Ni-Resist	5% NaCl 50°C	ni pasivacije	-	-	-	0.75
Acroni 11 Ti	5% NaCl 50°C	-178 do -35	5	?	-35	-
Ravloy 4	25% NaCl	-168 do -21	1.8	1	-21	-
Ni-Resist	25% NaCl	ni pasivacije	-	-	-	0.03
Acroni 11 Ti	25% NaCl	ni pasivacije	-	-	-	0.01
Ravloy 4	50% NaOH	-358 do 351	3.4	3.4	351	-
Ni-Resist	50% NaOH	246 do 365	10	10	365	-
Acroni 11 Ti	50% NaOH	-505 do 473	10	10	473	-
Ravloy 4	H ₂ O + 200 ppm Cl ⁻ + 30 ppm NaOCl, pH=9	-70 do 930	1.8	1.8	930	-
Ni-Resist	H ₂ O + 200 ppm Cl ⁻ + 30 ppm NaOCl, pH=9	ni pasivacije	-	-	-	0.04
Acroni 11 Ti	H ₂ O + 200 ppm Cl ⁻ + 30 ppm NaOCl, pH=9	-300 do -116	2.4	2.4	-116	-

Tabela 3. Odpornost proti jamičasti koroziji s ciklično polarizacijo.

Material	Porušitveni potencial E_p (mV)	Povratni potencial E_{zaklj} (mV)	Korozijski potencial E_{kor} (mV)
Ravloy 4	674	863	-316
Ni-Resist	-	-	-534
Acroni 11 Ti	112	-365 pod E_{kor}	-310

Izdelane so bile tudi številne raziskave odpornosti Ravloy 4 proti vodikovi krhkosti, ki je pogosta spremljevalka napetostnega pokanja različnih materialov. Omenimo, da je Ravloy 4 še vedno žilav po 10 urni katodni polarizaciji (sodimo, da smo v tem času dosegli stacionarno stanje transporta atomskega vodika skozi vzorce in polno zasedbo pasti) v 1 N H_2SO_4 z dodatkom 10 mg As_2O_3/l raztopine. Žilavost je bila posredno določena z merjenjem kontrakcije katodno polariziranih vzorcev po trganju v trgalnem stroju. Po 10 urnem vodičenju pade kontrakcija od začetne 56% na vrednost 49% (po 2 urah je kontrakcija od 49–53%). Vendar pa vzorci med vodičenjem niso bili napetostno obremenjeni. Ker je vodikova krhkost v določenih kovinskih sistemih odvisna od napetosti v materialu, bi bilo potrebno za Ravloy 4 takšno odvisnost še dokazati. Izgled topologije prelomne površine je po 10 urnem vodičenju prikazan na sliki 3.

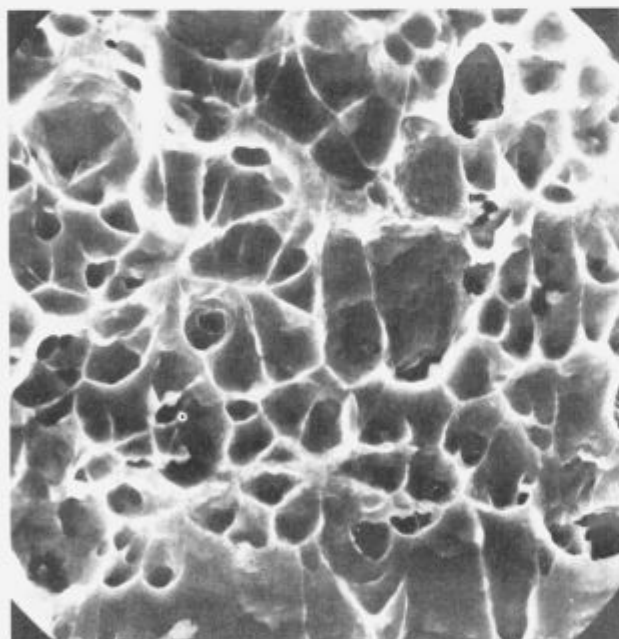
**Slika 3.** SEM posnetek prelomne površine zlitine Ravloy 4 po 10 urnem katodnem vodičenju, pov. 3000 $\times$.

Figure 3. SEM micrograph of fracture surface for the Ravloy 4 after 10 hours cathodic polarization, magn. 3000 $\times$.

3 Zaključki

- Ravloy 4 kaže visoko splošno korozijsko odpornost v različnih medijih. Elektrokemične raziskave odkrivajo široko področje pasivacije in razmeroma visok

Tabela 4. Določanje interkristalne korozije z anodno rekativacijsko polarizacijo.

Material	Q (Cb/cm ²)	Opombe
Ravloy 4	0.0002	Interkristalna korozija ni prisotna
Ni-Resist	45.929	Zelo močna korozija neposredne bližine kristalnih mej
Acroni 11 Ti	0.622	Rahla korozija neposredne bližine kristalnih mej

porušitveni potencial v anorganskih kislinah (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl), kloridnih raztopinah in medijih iz papirne industrije. Njegova največja odlika je dobra korozijska odpornost v kislih blažjih medijih redukcijskega karakterja, v katerih primerjano Ni-Resist ali avstenitno Acroni 11Ti nerjavno jeklo nista odporna. Pri večjih koncentracijah (25% HCl) pa se pojavi korozija, vendar je hitrost te razmeroma majhna (0.26 mm/leto). Na tej osnovi lahko sklepamo, da je Ravloy 4 korozijsko odporen še v mnogih drugih korodirnih medijih iz procesne tehnike.

- Ravloy 4 je dobro odporen v lužinah (npr. 50% $NaOH$), saj OH^- ioni omogočajo njegovo hitro pasivacijo.
- Ravloy 4 je izredno dobro odporen proti nastajanju jamičaste korozije. Rezultati ciklične potenciodinamične polarizacije kažejo njegovo visoko superiornost glede na oba primerjalna materiala. Pri Ravloy 4 tudi ni prisotna interkristalna korozija.
- Ravloy 4 ni odporen na napetostno korozijsko pokanje v zelo agresivni, močno koncentrirani kloridni raztopini, pri povišanih temperaturah (250°C) in tlakih (40 barov).
- Ravloy 4 kaže visoko odpornost do vodikove krhkosti, če material ni napetostno obremenjen. Ob prisotnosti obremenitve pa bi bilo potrebno takšno odpornost še dokazati.

4 Literatura

- ¹ Vehovar Leopold: Korozija kovin in korozijsko preskušanje, Samozaložba 1991, str. 48 do 50 in 322–328
- ² R.M. Latanison: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement; Differences and Similarities, Chicago Symposium-Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials, 1977, str. 61–64