

## Korozijska odpornost nerjavnega superferitnega jekla Acrom 1 super v primerjavi z avstenitnim nerjavnim jeklom Acroni 11 Ti

### Corrosion Resistance of Superferritic Stainless Steel Acrom 1 super in Comparison to Acroni 11 Ti Austenitic Stainless Steel

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

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

*Splošne korozijske značilnosti feritnega nerjavnega jekla z nizkim deležem intersticij (superferitno nerjavno jeklo) so bile raziskane v različnih korodirnih medijih kot so anorganske in organske kisle raztopine, sladka in kiselkasta vina, pa tudi v stiku z nekaterimi specifičnimi industrijskimi mediji. Veliko število testov, ki se nanašajo na splošno korozijo, je bilo izdelanih z namenom, da se osvetli odlika superferitnega nerjavnega jekla in najde možnost nadomeščanja dražjih avstenitnih nerjavnih jekel s cenejšimi feritnimi. Različni testi kažejo, da je prva generacija superferitnega jekla (15–16% Cr, C + N do 350 ppm), izdelanega v Železarni Jesenice, uporabna v gospodinjstvu, pri produkciji in skladiščenju vin in v milejših industrijskih okoljih. Ekstremni primeri hitre jamičaste korozije se lahko pojavijo v kanalizacijski vodi ali odpadnih tekočinah določenih tovarn. Nova generacija superferitnega nerjavnega jekla z višjim deležem kroma in malo molibdena (1.5–2% Mo) ima izboljšano korozijsko odpornost, še posebej proti jamičasti koroziji.*

*General corrosion considerations of Extra low interstitial ferritic stainless steel (Superferritic stainless steel) has been researched in different corrosion environments i.e. inorganic or organic acid solutions, sweet and acidulous wines and in contact with some specific industrial environments. A large number of tests concerning the general corrosion have been performed to highlight the merit of superferritic stainless steel, and to find the possibility to substitute more expensive austenitic stainless steels with low-priced superferritic. Different tests have shown that the first generation of superferritic stainless steel produced by Steelwork Jesenice (15–16% Cr, C + N up to 350 ppm), are applicable in housekeeping, wines-producing or storage, and in mild industrial environments. Extreme cases of rapid pitting corrosion can occur by sewer water or by liquid waste from certain factories. New generation of superferritic stainless steel with higher amount of chromium and with little molybdenum (1.5–2% Mo) has improved corrosion resistance, particularly to pitting corrosion.*

#### 1 Kratek razvoj feritnih nerjavnih jekel

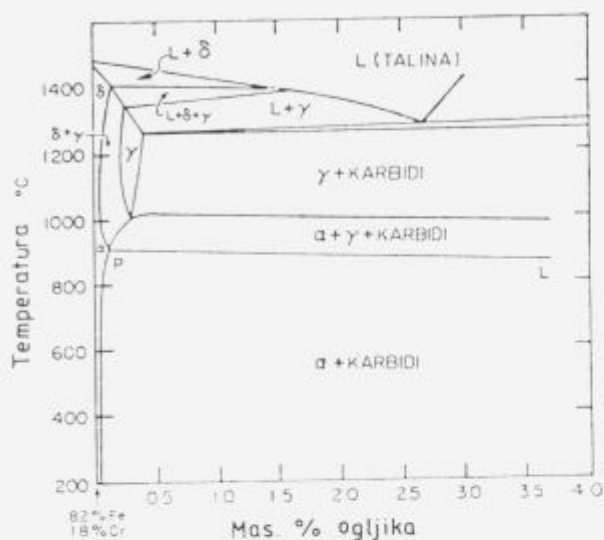
Nerjavna jekla so tista, pri katerih je delež kroma enak ali večji od približno 12%. Nerjavnost je pogojena z nastajanjem tankega filma kromovega oksida na njihovi površini. Nerjavna jekla so leta 1913 neodvisno drug od drugega in v močnem konkurenčnem boju razvili v Angliji (Brearley) in Nemčiji (Strauss in Maurer). Brearley je dejansko poskušal odkriti novo jeklo za topovske cevi, ki bi bilo bolj temperaturno obstojno. Toda to jeklo s 13% Cr in 0.2% C je imelo visoko trdoto in dobre rezne lastnosti, zato je hitro stekla proizvodnja nožev, skalpelov itd. Strauss in Maurer pa sta pri izdelavi termoelementov iz različnih zlitin odkrila avstenitno nerjavno jeklo, v katerem je bil delež kroma 20% in niklja 7%. Takšno jeklo je bilo duktilno in zelo primerno za hladno preoblikovanje.

Prvo komercialno feritno jeklo z originalnim imenom "nerjavno železo" je imelo 12% Cr in 0.07% C. Izdelano je bilo iz ferokroma z nizkim deležem ogljika in sicer leta 1920 pri Brown Bailey Steel Works Ltd. v Sheffieldu. To feritno nerjavno jeklo je bilo dejansko dupleksno s feritno-

martenzitno mikrostrukturo, vendar še vedno boljše obdelovalnostjo v hladnem, kot že omenjeno martenzitno nerjavno jeklo. Uporabljali so ga za različen pribor in elemente v kuhinjah, klavnicah itd.

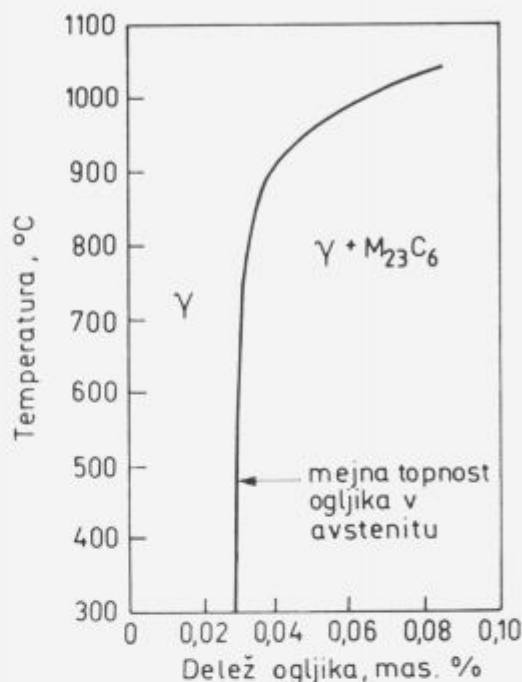
Čista feritna nerjavna jekla sedanje dobe imajo nizek delež ogljika in povišan delež kroma, to pa je bilo omogočeno z uvajanjem novih jeklarskih postopkov. V zgodnjih 1970 letih sta se pojavila postopka AOD in VOD, ki sta omogočila razvoj jekel z nizkim deležem ogljika. To je bilo še posebno pomembno za razvoj feritnih nerjavnih jekel, kajti feritna prostorsko centrirana kubična kristalna mreža raztaplja mnogo manj ogljika kot površinsko centrirana avstenitna (slike 1, 2 in 3). Kritična vsebnost 0.03% C za avstenitna torej ne velja tudi za feritna nerjavna jekla. Prebitni ogljik se izloča v obliki kromovih karbidov ( $M_{23}C_6$ ), bogatih s kromom, v okolici katerih je prisotna s kromom osiromašena cona. To osiromašenje matrice je lahko tako veliko (delež kroma lahko dosega le okoli 7%), da se ne more tvoriti dovolj homogen pasivni film. Posledica tega je interkristalna korozija, ki je veliko bolj tipična

za feritna nerjavna jekla kot za avstenitna in jamičasta korozija. Podobno osiromašenje s kromom je lahko posledica delovanja dušika v jeklu, ki tvori  $\text{Cr}_2\text{N}$  izločke. To so temeljni razlogi, da sta se  $\text{C} + \text{N}$  vedno bolj zniževala. Tako so se razvijale nove generacije feritnih nerjavnih jekel t.j. superferitnih (pogosto imenovana: Extra Low Interstitials).



Slika 1. Binarni fazni diagram za Fe-18% Cr zlitino z različnim deležem ogljika.

Figure 1. Binary phase diagram for a Fe-18% Cr alloy with varying carbon content.



Slika 2.b. Topnost ogljika v Fe-18%Cr-8%Ni zlitini.

Figure 2.b. Solubility of carbon in a Fe-18%Cr-8%Ni alloy.

Težave s kcarbidi, manjše osiromašenje, slabša korozijska odpornost in varivost so bili odpravljeni z dodajanjem stabilizatorjev (Ti, Nb, Al). Z vezavo ogljika v kcarbide je krom kot osnovni nosilec pasivnosti ostal v matrici. Osnovno pravilo velja:

$$\text{Nb} > 10 \times \text{C} \quad \text{oziroma} \quad \text{Ti} > 5 \times \text{C}.$$

Tu ne smemo zanemariti še vpliva dušika. Demo<sup>2</sup> je za feritna nerjavna jekla predlagal naslednjo količino stabilizatorjev:

$$\begin{aligned} \text{Nb: C + N} &= 8 \text{ do } 11 : 1 \\ \text{Ti: C + N} &= 6 \text{ do } 10 : 1. \end{aligned}$$

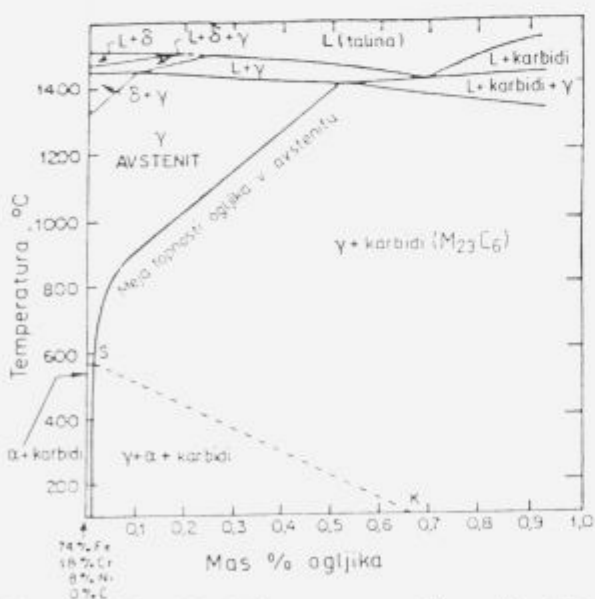
Za 18Cr2Mo feritno nerjavno jeklo sta Dundas in Bond<sup>3</sup> predlagala:

$$\begin{aligned} \text{Nb} &= 0.20 + 4(\text{C} + \text{N}) \\ \text{Ti} &= 0.20 + 4(\text{C} + \text{N}). \end{aligned}$$

Toda Abo<sup>4</sup> je leta 1977 predlagal dualno stabilizacijo z niobom in titanom. Za 19Cr2Mo jeklo z nizko vsebnostjo  $\text{C} + \text{N}$  naj bo:

$$\text{Nb} + \text{Ti} = 16(\text{C} + \text{N}).$$

Japonski raziskovalci so pri Sumitomo Metal Industries promovirali dualno stabilizacijo in dodatno še definirali razmerje med niobom in titanom:  $\text{Nb} : \text{Ti} = 2 : 1$ . Dodatek 0.3% Nb in 0.15% Ti je tipičen za 430, 434 in 444



Slika 2.a. Binarni fazni diagram za Fe-18%Cr-8%Ni zlitino z različnim deležem ogljika.

Figure 2.a. Binary phase diagram for a Fe-18%Cr-8%Ni alloy with varying carbon content.

feritna nerjavna jekla. Britanski patent 1565419 je vpeljal t.i. stabilizacijsko razmerje za dualno stabilizacijo:

$$\text{Stabilizacijsko razmerje} = \frac{(\text{Ti}/6 + \text{Nb}/8)}{(\text{C} + \text{N})}$$

Vrednost razmerja 1 predstavlja minimalno potrebno količino stabilizatorjev.

Za najugodnejša superferitna nerjavna jekla velja v primeru stabilizacije z niobom naslednje:

$$\begin{aligned} \text{Nb} &= 0.2 + 4(\text{C} + \text{N}) \quad \text{ali} \\ \text{Nb} &= 11(\text{C} + \text{N}) \quad \text{ali} \\ \text{Nb} : \text{Ti} &= 2 : 1, \quad \text{torej } 0.3\% \text{Nb in } 0.15\% \text{Ti.} \end{aligned}$$

Ta dodatek nioba je prav stehiometrični, torej tisti, ki še omogoča nastajanje  $\text{Nb}_4(\text{CN})_3$  izločkov. Večji dodatki povzročajo nastajanje škodljive  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  Lavesove faze, ki pa se lahko izloči tudi pri prevelikih dodatkih titana ( $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ), ali celo molibdena ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ).

Vpliv stabilizatorjev in še posebej nioba je torej zelo pomemben. Niob v feritnih nerjavnih jeklih še posebej ugodno vpliva na naslednje:

- izboljša varivost in s tem korozijsko odpornost v toplotno vplivani coni,
- dualna stabilizacija povečuje duktilnost in žilavost zvarov,
- niob omogoča tvorbo manjšega kristalnega zrna, kar je lahko po nekaterih navedbah posledica radikalne spremembe deformacijskih in rekristalizacijskih karakteristik matrice v prisotnosti tega elementa, čeprav se pogosto omenja tudi delovanje karbonitridov, ki zavirajo rast zrn.

### 1.1 Razvoj novih feritnih nerjavnih jekel

*Feritno nerjavno jeklo z 0.4% Cu in 0.5% Nb.* Leta 1987 je drastično poskočila cena molibdena. To je bil povod, da so Japonci hitro osvojili novo feritno nerjavno jeklo Sumitomo, grade NAR160 in zatem še podobno Nippon Steel, grade YUS180. Ta jekla vsebujejo 17–20% Cr, 0.4% Cu in 0.4–0.6% Nb. Vsebnost žvepla je <0.003%. Namenjena so mnogim panogam industrije, še posebej pa avtomobilski. Zaradi izvrstne korozijske odpornosti so povsem ekvivalentna feritnemu nerjavnemu jeklu 434, ki ima 1.25% Mo (molibden zavira difuzijo ogljika v matrici, kar izrazito povečuje odpornost teh jekel proti jamičasti koroziji v kloridnih in drugih medijih), ali avstenitnemu nerjavnemu jeklu 304.

Izredno dobra korozijska odpornost NAR160 jekla je posledica vzajemnega delovanja bakra in nioba pri njuni navedeni optimalni količini, ki omogoča nastajanje kvalitetnega pasivnega filma. To jeklo ima izredno atmosfersko korozijsko odpornost. Velika odpornost proti jamičasti koroziji pa je posledica nizkega deleža žvepla in ugodnega delovanja nioba<sup>5</sup>.

Cu–Nb nerjavna jekla imajo pri skrbni kontroli toplotne obdelave v različnih fazah predelave drobno feritno zmo (med 3 in 4 po ASTM), kar pri drugih feritnih jeklih ne zasledimo. To dosežemo z žarjenjem pri 900–1000°C, z nizkotemperaturnim končnim valjanjem med 650 in 750°C in z dodatkom 0.2 do 0.6% Nb. Sproščanje nakopičenih notranjih napetosti nastalih pri razmeroma nizki temperaturi valjanja, omogoča v tem temperaturnem intervalu hitro

nukleacijo feritnih zrn, katerih rast je onemogočena ne le zaradi nizke temperature, temveč predvsem zaradi že omenjenega delovanja nioba v matrici in karbonitridov. Drobno zmo preprečuje nastajanje površinskih napak (grebenov) pri valjanju, ki predstavljajo v feritnih nerjavnih jeklih z grobim zrnem velik problem.

*Feritno proti lezenju in oksidaciji odporno nerjavno jeklo za katalizatorje.* General Motors navaja 18Cr2Mo0,5Nb jeklo za katalizatorje tovornjakov, kjer so prisotne razmeroma visoke delovne temperature. Kasnejše raziskave so pokazale, da se podobno dobro obnaša 18% Cr, 0.5% Nb nerjavno jeklo, ki kaže podobne korozijske lastnosti in visoko odpornost proti lezenju v območju delovnih temperatur. Odpornost proti lezenju pripisujejo izločanju drobne  $\text{Fe}_2(\text{MoNb})$  Lavesove faze.

Dobro visokotemperaturno obstojnost in odpornost proti lezenju imajo feritna nerjavna jekla z dodatkom aluminija. To so jekla z oznako 6 SR, 12 SR in 18 SR. Kemična sestava teh jekel je podana v tabeli 1.

**Tabela 1.** Kemična sestava feritnih nerjavnih jekel obstojnih proti škajanju (scale-resisting = SR)

| Oznaka | %C   | %Cr  | %Al | %Mo | %Ti | %Nb |
|--------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| 6 SR   | 0.02 | 6.6  | 1.2 | -   | 0.3 | 0.6 |
| 12 SR  | 0.02 | 12   | 1.2 | -   | 0.3 | 0.6 |
| 18 SR  | 0.04 | 17.5 | 1.8 | -   | 0.4 | /   |

### 1.2 Mehanske, fizikalne in korozijske lastnosti feritnih nerjavnih jekel

V primerjavi z običajnimi maloogljiknimi konstrukcijskimi jekli so feritna nerjavna jekla rahlo trdnjša in bolj duktilna, vendar imajo nekatera slabšo žilavost. Slabša žilavost feritnih nerjavnih jekel (izjema je npr. NAR160) je posledica bolj grobe zrna in pogostega izločanja karbidov ter karbonitridov po mejah zrn.

V primerjavi z avstenitnimi nerjavnimi jekli imajo feritna jekla nekoliko večjo trdnost, vendar so manj duktilna, za različno hladno preoblikovanje pa so še vedno zelo primerna. Feritna nerjavna jekla so manj žilava v primerjavi z avstenitnimi, pri katerih ne glede na temperaturo vedno dobimo žilavo naravo preloma (razen v avstenitnih z induciranim martenzitom). Feritna nerjavna jekla se lažje toplotno predelujejo kot avstenitna; predelava feritnih je torej možna pri nižji temperaturi toplega valjanja.

Feritna nerjavna jekla so strogo feromagnetna, avstenitna so nemagnetna (delno so magnetna tista avstenitna z induciranim martenzitom). Feritna jekla imajo precej večjo toplotno prevodnost in manjšo temperaturno širjenje kot avstenitna. Te razlike v magnetnih lastnostih in toplotni prevodnosti so lahko prednosti ali tudi ne pri različni aplikaciji feritnih nerjavnih jekel. Feritna jekla so npr. zaradi večje toplotne prevodnosti bolj uporabna za kuhinjsko posodo.

Enostavna avstenitna nerjavna jekla imajo v primerjavi s feritnimi boljše splošno korozijsko odpornost. Toda nekatera feritna s povišanim deležem kroma in dodatkom molibdena, ali pa NAR160 z dodatkom bakra in nioba, so povsem ekvivalentna takšnim avstenitnim. Velika prednost feritnih je popolna odpornost proti napetostni koroziji, kar pa je velika slabost avstenitnih. Feritna so tudi odporna proti vodikovi krhkosti.

Tradicionalna slabost feritnih nerjavnih jekel je krhkost pri 475°C, nastajanje grebenov na površini po valjanju, hrupavost na poliranih površinah po hladnem preoblikovanju in slabša varivost, katere posledica je grobo zrno in možnost nastajanja interkristalne korozije v pregreti toplotno vplivani coni. Toda pri novejših feritnih nerjavnih jeklih so ti problemi izločeni.

Kljub temu pa so nekatere velike prednosti feritnih nerjavnih jekel in nižja cena, pospešile njihovo uporabo. Razmerje med avstenitnim in feritnim nerjavnim jeklom je še leta 1983 znašalo okoli 90 : 10, nekaj let kasneje je že 80 : 20, v letu 1987 pa je bilo to razmerje že 60 : 40.

V tabeli 2 so navedene nekatere sedaj že standardne kvalitete feritnih nerjavnih jekel, ki se uporabljajo za različne namene.

## 2 Raziskava korozijske odpornosti domačega superferitnega nerjavnega jekla ACROM 1 super

Na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije-IMT v Ljubljani smo se že pred leti uspešno vključili v razvoj nerjavnih jekel<sup>7,8</sup>. Z lastnim znanjem in v sodelovanju z Železarno Jesenice smo osvojili tehnologijo izdelave feritnega nerjavnega jekla z 16–17% Cr in skupno vsebnostjo dušika in ogljika pod 250 ppm<sup>9,10,11,12,13</sup>. To jeklo ima tovarniško oznako Železarne Jesenice ACROM 1 super in ga izdelujemo v novi jeseniški jeklarni Bela po najbolj sodobni EOP-VOD tehnologiji. Acrom 1 super je izboljšana verzija klasičnega feritnega jekla tipa AISI 430, od katerega se razlikuje po veliko boljši duktilnosti, žilavosti in predelavnosti v hladnem, po boljši varivosti in korozijski obstojnosti. To je rezultat bistveno manjše vsebnosti ogljika in dušika.

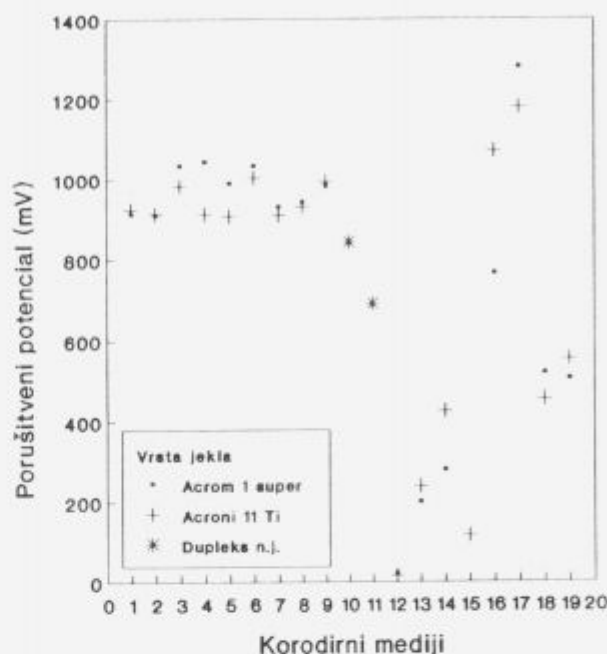
Različne elektrokemične raziskave korozijske odpornosti Acrom 1 super in primerjalnega avstenitnega Acrom 11 Ti so bile izdelane na pločevini debeline 1 mm. Kemična sestava obeh jekel je prikazana v tabeli 3.

Za določanje nekaterih pomembnejših parametrov, ki definirajo korozijsko odpornost materiala, smo uporabili hitre in dovolj natančne elektrokemične potenciodinamične metode, s katerimi je možno določiti področje pasivacije, porušitveni potencial (v zapadni lit. je to pitting potential) in v primerih, ko se material ni pasiviral, še korozijsko hitrost. Večje ko je področje pasivacije in bolj ko je visok porušitveni potencial (pri tem potencialu se pasivni film prične rušiti), tem odpornejši je material v določenem mediju. Rezultati meritev so podani na slikah 3, 4, 5 in 6.

### 2.1 Interpretacija rezultatov anodne potenciodinamične polarizacije

Nerjavno jeklo ACROM 1 super je obstojno v različnih ozračenih in neozračenih anorganskih kislinah, kot sta  $H_2SO_4$  in  $H_3PO_4$ . Material se pasivira, področje pasivacije je razmeroma široko, tok pasivacije pa je majhen. Gledano iz tega stališča je superferitno jeklo skoraj v celoti ekvivalentno avstenitnemu, kar je prikazano npr. na sliki 7 (podobne so druge krivulje anodne polarizacije).

V kislinah redukcijskega tipa kot je HCl, pa nobeno od obeh nerjavnih jekel ni odporno, saj znašajo hitrosti korozije, izračunane iz Taflovega zapisa, od 3.5 do 11.7 mm/leto. Izgled anodne polarizacijske krivulje za jeklo ACROM 1 super v takšnem mediju (prisotno je zvezno raztapljanje materiala) je prikazan na sliki 8. Povsem identična je krivulja za ACRONI 11 Ti jeklo.



Slika 3. Porušitveni potencial za Acrom 1 super in Acroni 11 Ti v odvisnosti od različnih vrst raztopin anorganskih kislin in lužin. V neozračen ali ozračen 5% raztopini HCl (medija št. 10 in 11) se Acrom 1 super in Acroni 11 Ti ne pasivirata, odlično pa je obstojno duplexno nerjavno jeklo. Acrom 1 super tudi ni obstojno v mediju št. 15, vendar znaša hitrost korozije le 0.018 mm/leto.

Figure 3. Pitting potential for the Acrom 1 super and Acroni 11 Ti in dependence of different inorganic acids and alkalies. In deaerated or aerated 5% HCl solution (mediums 10 and 11), passivation can not take place at Acrom 1 super and Acroni 11 Ti. On the contrary, duplex stainless steel exhibit excellent existence. Quite so, Acrom 1 super can not endure in solution 15, however, corrosion rate is only 0.018 mm/year.

V mediju redukcijskega tipa pa je izvrstno odporno duplexno nerjavno jeklo (sl. 3, 4 in 9), pri katerem se manifestira široko področje pasivacije in majhen pasivacijski tok.

V primerjavi z ACRONI 11 Ti jeklom ima jeklo ACROM 1 super skoraj isto korozijsko odpornost v nekaterih organskih kislinah (npr. sl. 5, 6 in 10). To pomeni, da je superferitno nerjavno jeklo pri določenih koncentracijah odporno v mravljični, očetni in mlečni kislini. V nekaterih kislinah, ki jih pogosto srečujemo v prehrabeni industriji (jabolčna, citronska in maščobne kisline), pa bi bilo potrebno te raziskave še dopolniti z rezultati korozijske odpornosti. Toda glede na rezultate v že obravnavanih medijih, sodimo, da je odporno tudi v teh.

V vinarski industriji še vedno predstavlja glavni konstrukcijski material avstenitno nerjavno jeklo, ki je v nestabiliziranem stanju pogosto podvrženo jamičasti koroziji, v stabilizirani obliki in z dodatkom molibdena (ca. 2.5%) pa je to razmeroma drag material z veliko korozijsko odpornostjo. Zamenjava s cenejšim superferitnim jeklom bi bila torej smotna, če bi se približali korozijski odpornosti avstenitnih stabiliziranih jekel.

V ta namen smo izvedli raziskave ACROM 1 super jekla v različnih vinih, z različno pH vrednostjo in prisotnos-

**Tabela 2.** Nazivna kemična sestava feritnih nerjavnih jekel. Opomba: oznaka × pomeni stabilizirano s Ti ali Nb.

| Jeklo        | Utežni % elementov |      |        |     |    |     |     |      |     | Opomba                   |
|--------------|--------------------|------|--------|-----|----|-----|-----|------|-----|--------------------------|
|              | C                  | Cr   | Mn/Si  | Al  | Mo | Ni  | Cu  | Nb   | Ti  |                          |
| AISI 405     | 0.06               | 13.5 | -      | 0.2 | -  | -   | -   | -    | -   | Starejše                 |
| AISI 409     | 0.03               | 11.5 | -      | -   | -  | -   | -   | -    | -   | Nova generacija          |
| 3Cr 12       | 0.03               | 11.5 | Mn/0.9 | -   | -  | 0.6 | -   | -    | -   | Dupleksna                |
| AISI 430     | 0.06               | 17   | -      | -   | -  | -   | -   | -    | -   | Nova generacija          |
| AISI 430     | 0.03               | 17   | -      | -   | -  | -   | -   | 0.3  | 0.3 | Nova generacija          |
| AISI 434     | 0.03               | 17   | -      | -   | 1  | -   | -   | ×    | ×   | Ekvivalentno 304         |
| 444          | 0.03               | 18   | -      | -   | 2  | -   | -   | ×    | ×   | Ekvivalentno 316         |
| NAR 160      | 0.02               | 16.5 | -      | -   | -  | -   | 0.4 | 0.5  | -   | Novo Cu – Nb jeklo       |
| Sickromal 10 | 0.03               | 18   | Si/1   | 1   | -  | -   | -   | -    | -   | Odporno proti oksidaciji |
| NAR FH 11    | 0.02               | 18   | Si/2.5 | -   | -  | -   | -   | 0.3  | -   | Nova generacija          |
| AISI 446     | 0.08               | 25   | -      | -   | -  | -   | -   | -    | -   | Starejše                 |
| E-BRITE      | 0.02               | 26   | -      | -   | 1  | -   | -   | 0.03 | -   | Ekvivalentno 316         |
| 29-4         | 0.02               | 29   | -      | -   | 4  | -   | -   | -    | -   | Najboljše koroz. odporno |
| Remanit 4575 | 0.02               | 28   | -      | -   | 2  | 4   | -   | 0.03 | -   | Odporno v morski vodi    |
| Sea Cure     | 0.02               | 26   | -      | -   | 3  | 2.5 | -   | ×    | ×   | Odporno v morski vodi    |
| Monit        | 0.02               | 25   | -      | -   | 4  | 4   | -   | -    | -   | Odporno v morski vodi    |

**Tabela 3.** Kemična sestava preiskovanega superferitnega in avstenitnega nerjavnega jekla.

| Oznaka jekla  | Kemična sestava (%) |      |      |       |       |       |      |       |       |      |        |
|---------------|---------------------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|--------|
|               | C                   | Si   | Mn   | P     | S     | Cr    | Ni   | Ti    | Nb    | Cu   | N      |
| Acrom 1 super | 0.0076              | 0.47 | 0.45 | 0.021 | 0.001 | 15.10 | 0.23 | -     | 0.260 | 0.23 | 0.0095 |
| Acroni 11 Ti  | 0.05                | 0.54 | 1.70 | 0.030 | 0.002 | 17.80 | 9.82 | 0.390 | -     | 0.16 | -      |

tjo številnih agresivnih sestavin, kot so žveplo, kloridni, bakrovi in železovi ioni, ter drugih sestavin organskega izvora.

Različni korozijski pokazatelji, navedeni na slikah 5 in 6 ter oblika polarizacijskih krivulj (npr. na sl. 11) pa dovolj prepričljivo kažejo, da je superferitno jeklo zelo primerno za tako uporabo. V vseh medijih se pasivira. Pasivacija je prisotna v širokem potencialnem področju, ki je ekvivalentno tistemu, ki ga srečamo pri jeklu ACRONI 11 Ti.

Za nerjavna jekla in mnoge druge zlitine, ki se pasivirajo, je pomembna njihova korozijska odpornost v nevtralnih kloridnih medijih, kot je npr. 5% raztopina NaCl ali 0.01 M NaCl z agresivnimi in destruktivnimi kloridnimi ioni. V 5% raztopini je področje pasivacije obeh preiskovanih jekel neznatno, kloridi pa potiskajo korozijski in porušitveni potencial v zelo negativno področje. Tu pa so lahko dobro obstojna le tista nerjavna jekla z velikim deležem kroma (npr. večjim od 25%), povišano količino niklja (okoli 17%) in dodatkom molibdena (npr. 2.5%). Po številnih literarnih virih lahko sklepamo, da bi v takšnih medijih bilo odporno superferitno jeklo z npr. 25% kroma in okoli 2.5 molibdena. Preiskovano domače superferitno jeklo s 15.10% Cr torej ni obstojno. Pojavlja se jamičasta korozija.

Naše jeklo ACROM 1 super smo poskušali primerjati z dvema japonskima, ki imata različen delež bakra (sl. 12) oziroma nioba (sl. 13) ter s superferitnim NAR-FC-3 (sl. 14). Za vsa tri jekla smo po literarnih podatkih<sup>6</sup> dobili pomemben podatek t.j. porušitveni potencial. Rezultati meritev z našim jeklom so vnešeni v originalne diagrame

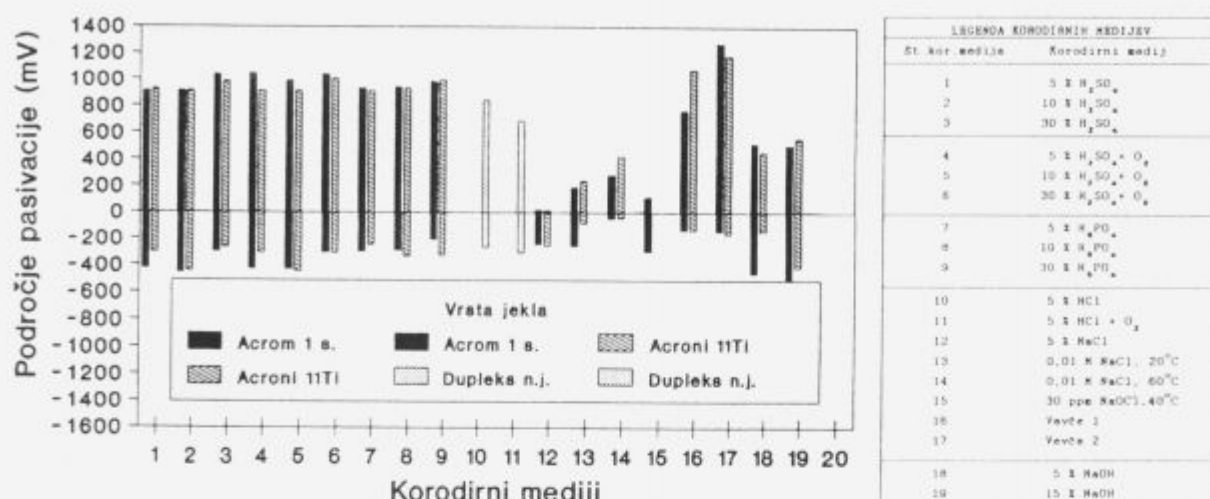
za omenjena japonska jekla.

Avtorji japonskega prispevka trdijo, da ima feritno jeklo s 17% Cr in 0.5% Cu ter številom (Number =  $Nb/(C + N)$ ) od 15 do 30 dobro odpornost proti jamičasti koroziji v kloridnih medijih in povišani temperaturi. Porušitveni potenciali pri teh številih so prikazani na ordinati slike 12.

Domače jeklo ACROM 1 super ima število 15.2 in višji porušitveni potencial (0.279 V), kar pomeni, da je v primerjavi z omenjenim japonskim jeklom celo nekoliko boljše. Optimalne lastnosti dobimo pri okoli 0.4 do 0.5% Nb, z naraščanjem njegovega deleža pa se porušitveni potencial znižuje, kar je slabo.

Vendar pa so Japonci ugotovili, da ima tudi baker ugoden vpliv na korozijsko odpornost, če naraščata še delež kroma, ob predpostavki, da je v takšnem feritnem nerjavnem jeklu 0.5% Nb. To je prikazano na sliki 13, kjer je vnešen tudi porušitveni potencial našega ACROM 1 super jekla, ki vsebuje 0.23% Cu. Iz slike 13 lahko povzamemo, da je naše ACROM 1 super jeklo pri istem deležu bakra ekvivalentno japonskemu, ki pa ima bistveno več kroma (19%) in dodatek molibdena (0.5%).

Na osnovi takšnih raziskav so Japonci v končni fazi osvojili superferitno nerjavno jeklo z oznako NAR-FC-3, ki ima malo ogljika (njegovega deleža ne navajajo), 20% Cr, 0.8% Mo, 0.5% Cu in 0.5% Nb. Kam sodi naše ACROM 1 super jeklo v primerjavi s tem oziroma nekaterimi drugimi avstenitnimi nerjavnimi jekli, je prikazano na sl. 14. Slabša korozijska odpornost domačega jekla je razumljiva, saj znaša delež kroma le okoli 15%, jeklo pa ne vsebuje molibdena in ustrezne količine bakra ter



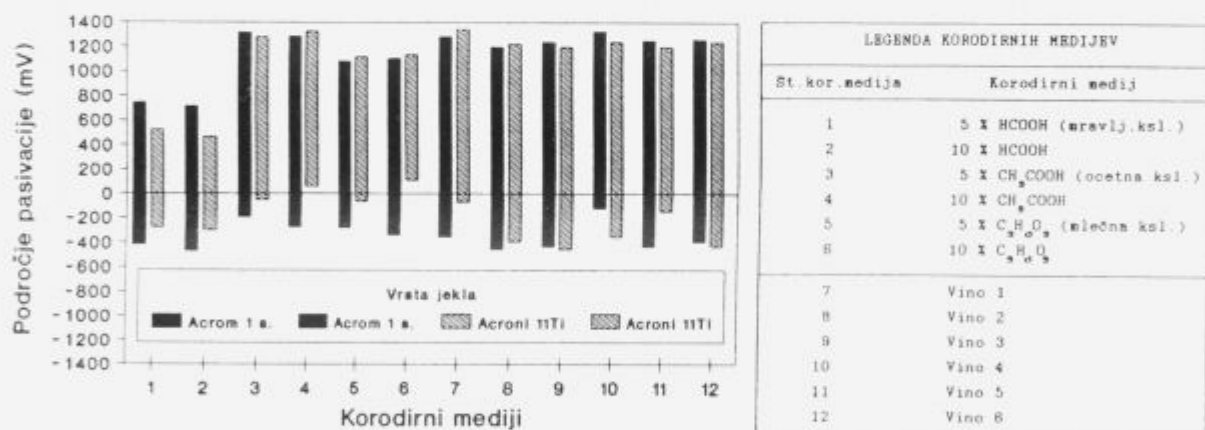
Slika 4. Področje pasivacije obeh jekel je razmeroma široko v večini medijev anorganskega izvora. Pasivacija pa ni možna v neozračeni ali ozračeni 5% HCl (medija št. 10 in 11). Razmeroma široko področje pasivnosti pa kaže dupleksno nerjavno jeklo.

Figure 4. Passive range of one and the other steel is relatively wide at major part of inorganic mediums. Passivation is not possible in deaerated or aerated 5% HCl (mediums 10 and 11). Relatively wide range of passivation indicate duplex stainless steel.

Opomba: Korodirni medij, VEVČE 1 je natočna voda na papirnem stroju, ki vsebuje karbonate, kaolin, kleivo, vsebuje 3% diketena in 0,5% škroba, prisotni so še dodatki biocidov in tudi klor. Medij z oznako VEVČE 2 je odpadna voda cele papirnice s podobno sestavo.

Dupleksno nerjavno jeklo ima naslednjo kemično sestavo:

| %C    | %Si  | %Mn  | %P    | %S    | %Cr   | %Ni  | %Mo  | %Cu  | %Nb   |
|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|
| 0.016 | 0.36 | 0.89 | 0.027 | 0.002 | 24.74 | 6.53 | 3.05 | 0.41 | 0.042 |



Slika 6. V nekaterih medijih organskega izvora in v vinih se obe jekli pasivirata; področje pasivacije je v vseh primerih razmeroma široko.

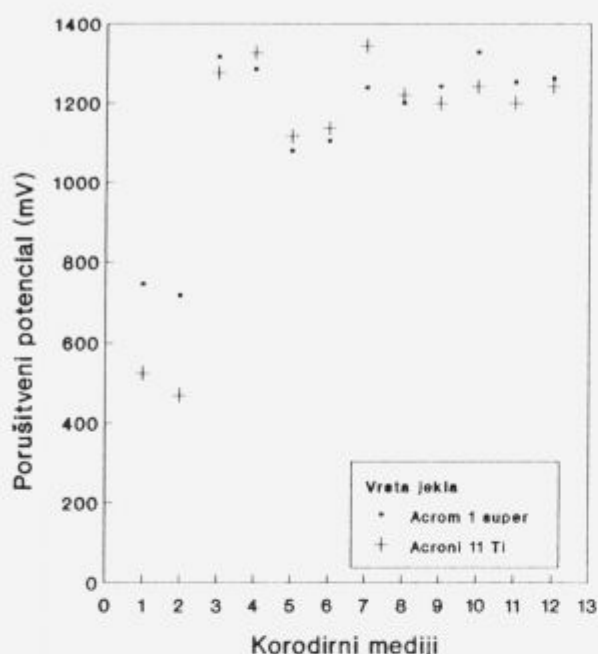
Figure 6. In several organic media and wines, both steels are in passive state; in all cases passive range is relatively wide.

Opomba: Oznaka VINO 1 ima rdeči štopan mošt, ki ima povečan delež prostega  $SO_2$  (648 mg/l) in skupnega  $SO_2$  (1482 mg/l), VINO 2 je Graševina (belo kislo vino) VINO 3 je Semillon (belo vino), VINO 4 je Kavardarka (rdeče vino z ostankom sladkorja), VINO 5 Kratošija (rdeče trpko vino) in VINO 6 (beli grozdni sladkor).

nioba. Kljub temu pa raziskave kažejo, da je ACROM 1 super uporaben v številnih medijih živilske industrije in procesne tehnike. Novejše tovrstno jeklo pa izdeluje Železarna Jesenice že s korigirano količino kroma (17–18%) in povišanim deležem nioba.

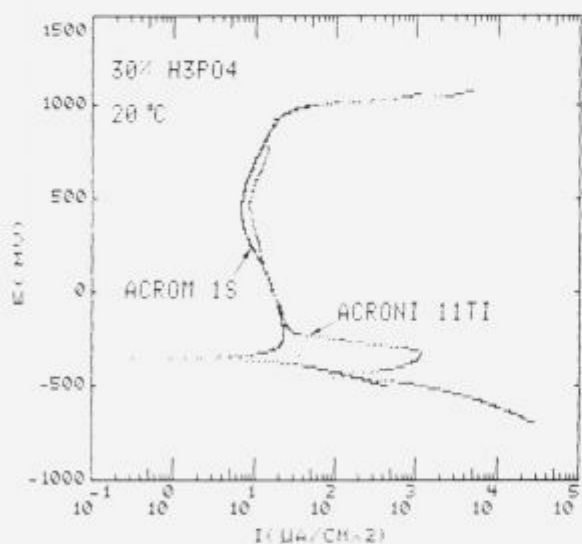
V nadaljevanju je bila določena še korozijska odpornost obeh jekel v medijih iz papirne industrije (NaOCl medij in

oba iz Papirnice Vevče). Iz rezultatov na sliki 3 in 4 je jasno možno zaključiti, da NaOCl medij deluje zelo razdiralno na ACROM 1 super jeklo, ki se ne uspe pasivirati. Kljub temu pa je korozijska hitrost razmeroma majhna (0.018 mm/leto), kar je lahko nesprejemljivo le za precizne izdelke, kjer se postavlja zahteva po brezhibni površini. Bolje kot superferitno jeklo se obnaša ACRONI 11 Ti. V mediju iz papirnice Vevče pa se obe jekli izvrstno obneseta. Prisotno je široko



**Slika 5.** V korodirnih medijih organskega izvora imata obe jekli visok porušitveni potencial.

**Figure 5.** In organic corrosion environments both steels exhibit high pitting potential.

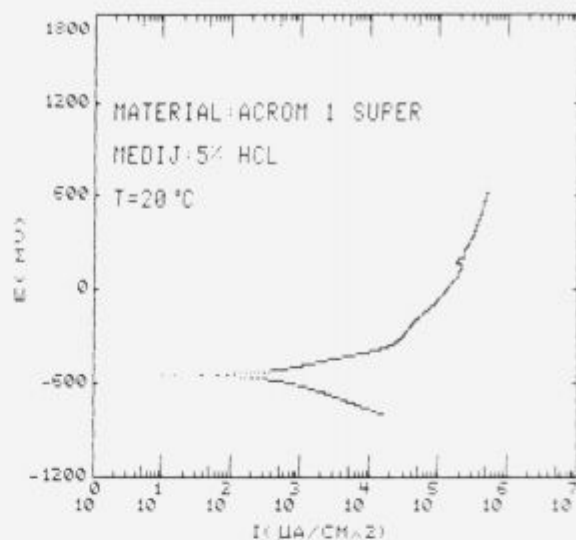


**Slika 7.** Anodna polarizacija nerjavnega jekla Acrom 1 super in Acroni 11 Ti v 30%  $H_3PO_4$ .

**Figure 7.** Anodic polarization curve for the Acrom 1 super and Acroni 11 Ti stainless steel in 30%  $H_3PO_4$ .

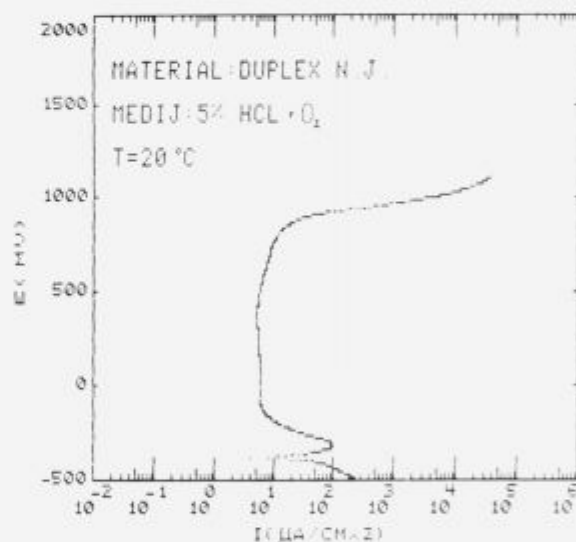
področje pasivacije (sl. 15 in 16).

V lužnatih medijih (5% NaOH) sta obe jekli dobro obstojni, kajti velika koncentracija  $OH^-$  ionov ustrezno pasivira oba materiala.



**Slika 8.** Acrom 1 super se v kloridnih medijih redukcijskega tipa raztaplja.

**Figure 8.** In chloride reducing agents Acrom 1 super undergo dissolution.

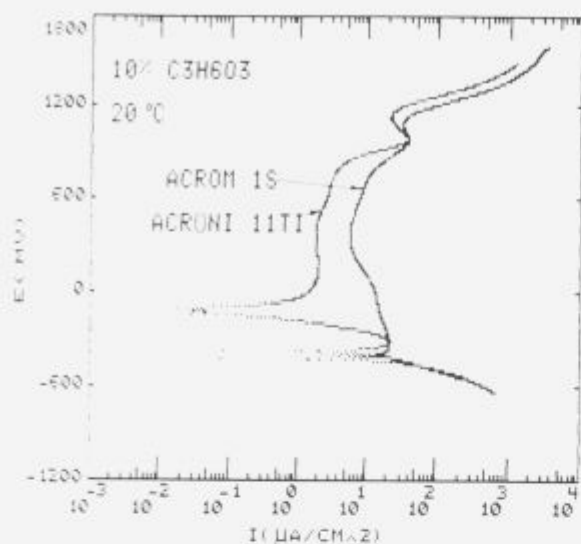


**Slika 9.** Dupleksno nerjavno jeklo je izvrstno obstojno v medijih redukcijskega tipa.

**Figure 9.** Duplex stainless steel exhibit excellent resistivity in reducing type of agents.

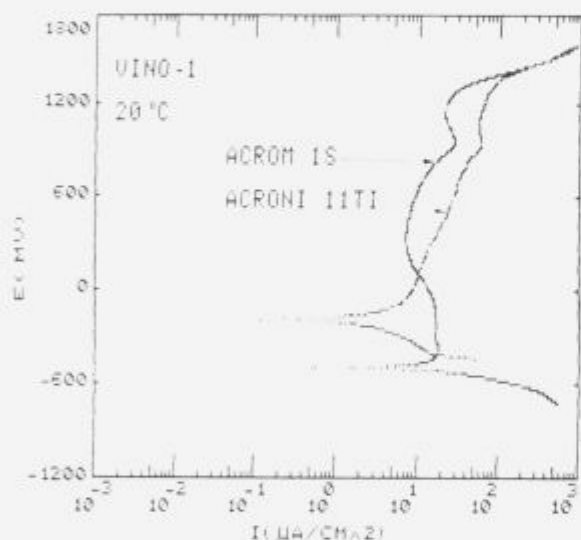
### 3 Zaključki

S stališča splošne korozijske odpornosti je preiskovano ACROM 1 super jeklo obstojno v določenih ozračenih in neozračenih anorganskih kislinah in še predvsem v kislinah organskega izvora, v katerih lahko uspešno nadomesti bistveno dražje avstenitno ACRONI 11 Ti nerjavno jeklo. Zaradi razmeroma majhne količine kroma pa se v nekaterih anorganskih kislinah pojavi jamičasta korozija, ki je predvsem izrazita v kislinah redukcijskega tipa, kot je npr. HCl. Vendar pa se v takšnih medijih slabo obnašajo tudi



Slika 10. V mlečni kislini sta obe jekli dobro korozijsko odporni.

Figure 10. In the lactic acid both steels have excellent corrosion resistance.



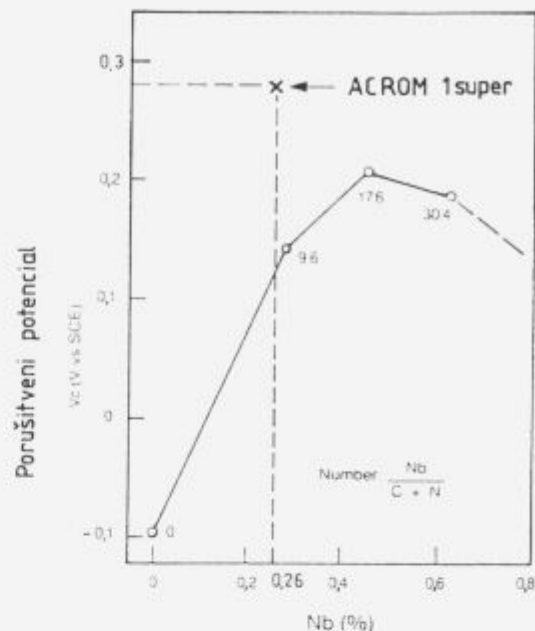
Slika 11. V vinu s povečanim deležem  $\text{SO}_2$  sta obe jekli dobro korozijsko odporni.

Figure 11. In wine with higher content of  $\text{SO}_2$  both steels have good resistivity.

avstenitna nerjavna jekla. S poskusi smo dokazali, da je v redukcijskih medijih z agresivnimi kloridi obstojno le dupleksno nerjavno jeklo.

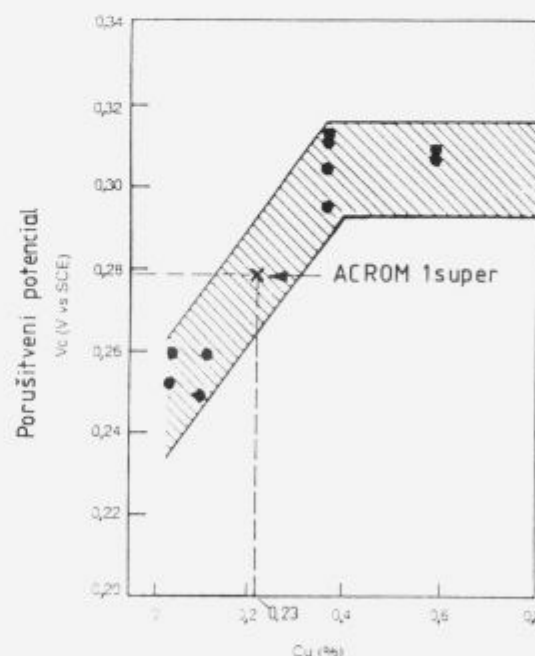
Raziskave kažejo, da je ACROM 1 super obstojno v različnih vinih kislega in nevtralnega izvora in tudi s povečanim deležem žvepla. To odpira možnost uporabe tega jekla v vinarski industriji, kjer se je do sedaj uporabljalo le dražje avstenitno stabilizirano nerjavno jeklo.

ACROM 1 super jeklo je uporabno tudi v številnih drugih, blažjih medijih v procesni tehniki in predvsem v gospodinjstvu ter živilski industriji.



Slika 12. Vpliv deleža Nb na porušitveni potencial maloogljičnega jekla s 17% Cr in 0.5% Cu v 0.01 M vodni raztopini NaCl pri 60 °C.

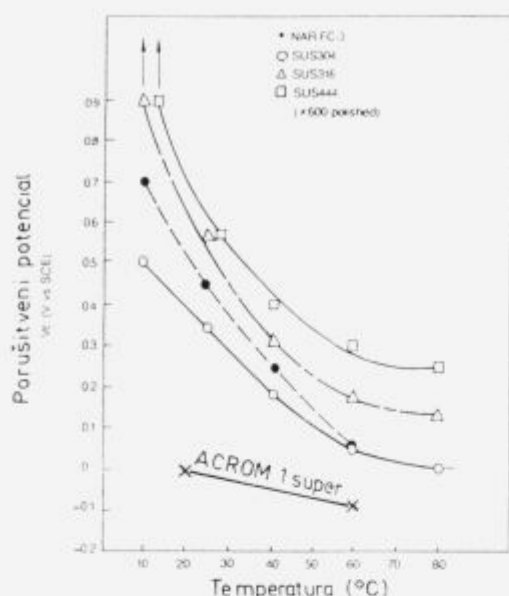
Figure 12. Effect of Nb on the pitting potential of low carbon 17% Cr - 0.5% Cu in 0.01 M NaCl aq. solution at 60 °C.



Slika 13. Vpliv deleža bakra na porušitveni potencial maloogljičnega jekla z 19% Cr, 0.5% Mo in 0.5% Nb v 0.01 M NaCl pri 60 °C.

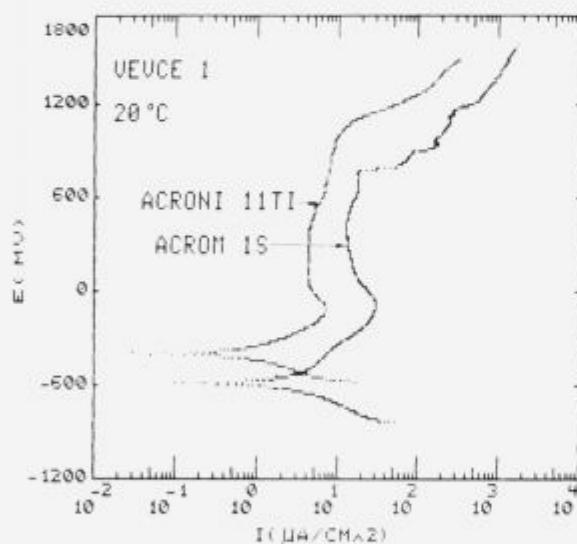
Figure 13. Effect of Cu content on the pitting potential of low carbon 19% Cr - 0.5% Mo - 0.5% Nb steel in 0.01 M NaCl aq. solution at 60 °C.

V primerjavi z japonskim tovrstnim jeklom NAR-FC-3 pa se obnaša slabše. Boljše lastnosti japonskega jekla so povezane z večjim deležem kroma (okoli 20%), dodatkom 0.8% molibdena, 0.5% bakra in 0.5% nioba.



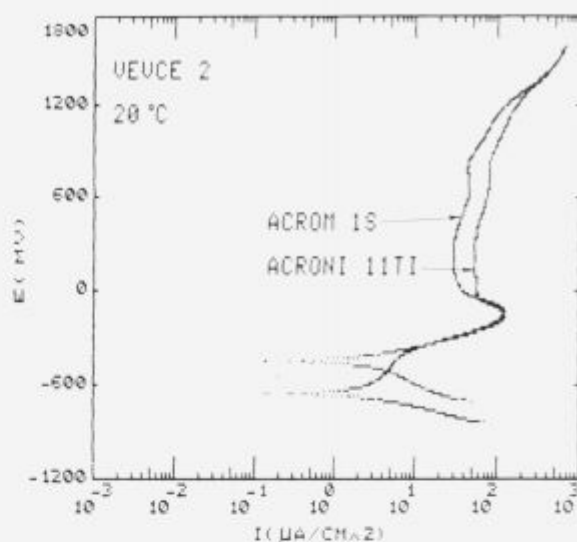
**Slika 14.** Korozijska odpornost Acrom 1 super jekla v primerjavi z NAR-FC-3 in avstenitnima nerjavnima jekloma vrste 304 ter 316.

**Figure 14.** Corrosion resistivity of Acrom 1 super stainless steel in comparison with NAR-FC-3 and austenitic steel grade type 304 and 316.



**Slika 15.** Acrom 1 super je dobro obstojen v mediju iz papirne industrije.

**Figure 15.** Acrom 1 super has good resistivity in medium from pulp and paper industry.



**Slika 16.** Isto kot na sl. 15, vendar drug medij iz papirne industrije.

**Figure 16.** The same as on fig. 15, but the other medium from pulp and paper industry.

- <sup>5</sup> A. Yamamoto: S.M.J. Tech. Rep., 316 (1984) st. 64
- <sup>6</sup> S. Akiyama in sodelavci: Development of an Improved Corrosion Resistant Ferritic Stainless Steel "NAR-FC-3", Nippon Stainless Steel Co. Ltd., Tokio, st. 3-17, The Charles Hattchet Award Paper—1989
- <sup>7</sup> N. Smajić: Mathematical Model for EAF-VOD Stainless Steelmaking Proceedings of 6. CENIM, Madrid, October 1985
- <sup>8</sup> N. Smajić: Modelle Thermodynamique de l'Elaboration de l'Acier inoxydable suivant le Procédé VOD, Proceedings of 25. JAS, St. Etienne, 1986
- <sup>9</sup> N. Smajić: Verifikacija matematičnega modela za računalniško vodenje EOP-VOD tehnologije izdelave nerjavnih jekel, Žel. Zbornik, 1986, 3
- <sup>10</sup> N. Smajić: Superferitna nerjavna jekla, Žel. Zbornik, 1988, 2
- <sup>11</sup> L. Vehovar, D. Gregorič: Poročilo IMT št. 90-042—Korozijska odpornost nerjavnega superferitnega jekla ACROM 1 super
- <sup>12</sup> N. Smajić: Production D'Acier Ferritique Inox Avec Carbone et Azote Tres Bas Par La Technologie EAF-VOD, Bulletin du Cercle de Metaux, 29ems Journees 'Etudes de Metaux, Avril 1990, Saint Etienne
- <sup>13</sup> N. Smajić: Vakuumsko razduščenje nerjavnih jekel, Žel. Zbornik, 24, (1990), št. 1

#### 4 Literatura

- <sup>1</sup> S.R. Keown: Niobium in Ferritic Stainless Steels, Niobium Technical Report, NbTR-09/86, December 1986
- <sup>2</sup> J.J. Demo, ASTM STP619 (1977)
- <sup>3</sup> H.J. Dundas, A.P. Bond: Intergranular Corrosion of Stainless Alloys, ASTM STP656 (1977) st. 162
- <sup>4</sup> H. Abo: "Stainless Steel 77" Climax Molybdenum Company, London (1977)