

KOROZIJSKA OBSTOJNOST NEKATERIH NERJAVNIH JEKEL

THE CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS STEEL

Ivan Kos, Ferdo Grešovnik, Marija Grešovnik

SŽ Metal Ravne d.o.o., Koroška c. 14, 2390 Ravne na Koroškem, Slovenija
ivan.kos@sz-metal.si

Prejem rokopisa - received: 2001-11-26; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-06-12

Članek obravnava primerjavo korozijske obstojnosti različnih kvalitet nerjavnih jekel v dveh medijih: v vreli vodni raztopini žveplene kisline in modre galice ter morski vodi. Poskuse smo delali z več paralelkami. Rezultati so podani na osnovi tehtanja vzorcev pred korozijskim poskusom in po njem. Razliko mase smo uporabili pri izračunu korozijske hitrosti, ki je podana s spremembo mase vzorca v času ene ure na površini enega kvadratnega metra.

Ključne besede: nerjavna jekla, korozijska hitrost

The influence of different corrosion media on stainless steel is presented in this paper. The experiments were performed in two types of medium: one was prepared according to the ICK 01.89 standard and the other was sea water. The weight difference between the samples before and after the experiments was the basis for a calculation of the corrosion rate.

Key words: austenitic steel, corrosion, corrosion rate

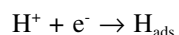
1 UVOD

Korozijska je razkroj kovine, ki se začne na površini, nastaja pa zaradi elektrokemičnih procesov. Za korodirajočo kovino je značilna postopna pretvorba v oksidno obliko. Začetna faza korozijske je ponekod, npr. pri aluminijevih in kromovih zlitinah, želena, saj na površini nastanejo goste, homogene plasti, ki zavrejo nadaljnjo oksidacijo. Te plasti imenujemo pasivne, za katere je pogoj, da so tudi mehansko dovolj trdne in kemično obstojne v korozivnem mediju.

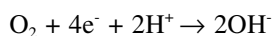
Korozijska je elektrokemični proces degradacije predvsem kovinskih materialov (lahko se uporabi tudi za določene procese degradacije keramičnih in polimernih materialov). Dejstvo je, da mora za nastanek korozijskega procesa potekati tako anodna kot katodna reakcija¹. Za anodno reakcijo štejemo raztapljanje kovine po enačbi:



Katodna reakcija je depolarizacija. V kislih medijih poteka z vodikom:



v nevtralnih ali rahlo bazičnih pa s kisikom (če je le ta raztopljen v korozivnem mediju) po enačbi:



V prvem primeru nam je kot medij rabila raztopina modre galice in žveplene kisline, pri drugem poskusu pa smo uporabili morsko vodo s 3,8-odstotno koncentracijo natrijevega klorida.

Nerjavna jekla so zlitine Cr, Ni, Mo in drugih legirnih elementov z Fe. Temeljna lastnost teh legirnih elementov je, da tvorijo v korozivnih medijih stabilne pasivne plasti, ki so tanke (10 - 20 nm) in kompaktne. Sestavljene so iz ionov legirnih elementov (Cr, Ni, Mo...) in tudi kisika. Te pasivne plasti preprečujejo intenzivno korozijsko raztapljanje.

Nerjavna jekla delimo po strukturi in namenu uporabe. Za obstojnost v različnih medijih so razvili različna jekla. Zato bo zanimiva primerjava avstenitnega krom-nikljevega jekla z martenzitnima. V preiskavo smo vključili tudi novejšo vrsto nerjavnega jekla, ki je tudi martenzitnega tipa in je legirano z bakrom in se utrjuje s postopkom izločevalnega utrjevanja.

2 KOROZIJSKI POSKUSI

Za raziskavo smo izbrali naslednja jekla:

- PK346, krom-nikljevo martenzitno nerjavno jeklo, legirano z bakrom
- PK3, kromovo martenzitno nerjavno jeklo
- PK2SP, krom-nikljevo martenzitno nerjavno jeklo
- PK11EX, krom-nikljevo avstenitno nerjavno jeklo.

Okvirne kemijske sestave preizkušanih jekel so prikazane v **tabeli 1**.

Jekla smo pred poskusi toplotno obdelali s postopki, ki so značilni za posamezno jeklo oziroma se izvajajo pri končnih izdelkih iz teh jekel. Stanje toplotne obdelave vzorcev jekel, ki smo jih uporabili v preiskavi, in izmerjene trdote so prikazane v **tabeli 2**.

Tabela 1: Kemijska sestava izbranih jekel v mas. %**Table 1:** Chemical composition of tested steels in wt. %

Primerjalne oznake jekla			C	Cr	Ni	Cu	Si	Mn	Oznaka jekla v raziskavi
METAL	DIN	AISI							
PK346	X5CrNiCuNb16-4	630	<0,05	16,0	4,0	4,0	<1,0	<1,0	A
PK3	X20Cr13	420	0,20	13,0			<1,0	<1,0	B
PK2SP	X17CrNi16-2	431	0,18	16,5	2,0		<1,0	<1,0	C
PK11EX	X5CrNi18-10	304	<0,07	18,0	9,50		<1,0	<2,0	D

Tabela 2: Stanje toplotne obdelave vzorcev in trdote**Table 2:** Heat treatment and hardness of test pieces

Jekla	Stanje toplotne obdelave	Trdota (HB)
A	izločevalno utrjeno	337
B	poboljšano	272
C	poboljšano	296
D	gašeno	211

Korozijski poskusi so potekali v laboratoriju za korozijo METALA Ravne. Izbrali smo naslednje pogoje:

- po standardu ICK 01 - 89, ki predpisuje za izvedbo korozijskega poskusa **raztopino 110 g CuSO₄·5H₂O + 55 ml H₂SO₄ + 1000 ml H₂O**. Čas korozijskega poskusa je 24 ur pri vrelišču na ostružkih elektrolitskega bakra. Pred poskusom in po njem smo vzorce stehali;
- za drugi medij pa smo izbrali **morsko vodo**, in sicer smo po različnih časovnih obdobjih držanja vzorcev v vodi s sobno temperaturo le-te posušili in stehali, nato pa smo jih ponovno vložili v korozijski medij. Čas trajanja tega poskusa je bil 3165 ur ali slabih pet mesecev.

Za poskuse smo izdelali **korozijske vzorce** velikosti 80x20x3 mm, in sicer smo izdelali za vsako jeklo po osem ploščic, tako, da smo za vsako vrsto korozijskega poskusa uporabili štiri paralelke. Površinska hrapavost vzorcev je bila $R_z = 5 \mu\text{m}$.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

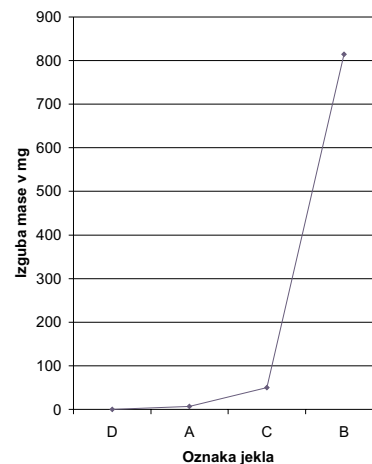
Rezultati korozijskih poskusov so podani v grafični obliki. Na osnovi izmerjenih vrednosti so bili izdelani grafični prikazi in so na **slikah 1, 2 in 3**.

3.1 Korozijski poskus po standardu ICK01 - 89

Korozijski poskus vzorcev po standardu ICK01 - 89 je pokazal veliko selektivnost med posameznimi jekli. Najbolj je zbudilo pozornost martenzitno nerjavno jeklo, legirano s 13% Cr, saj je vzorec izgubil okrog 800 mg mase v času 24 ur, kar je največ med preskušanimi jekli. V tem agresivnem mediju se je najbolje izkazalo avstenitno jeklo, ki je izgubilo v istem času samo 0,3 mg svoje mase. Dobro se je pokazalo tudi martenzitno jeklo, legirano z bakrom in nikljem, z izgubo mase okrog 8 mg, sicer pa so podatki, pridobljeni s tem poskusom, prikazani na **sliki 1**.

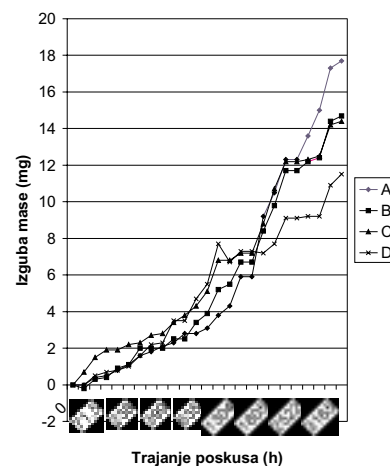
3.2 Korozijski poskusi v morski vodi

Zanimivo je, da je potek korozije oziroma korozijska hitrost v morski vodi dokaj podobna za vsa preiskovana jekla. Odmiki so predvsem v prvi fazi preskušanja. Iz predstavljenih podatkov je razvidno, da so bili poskusi v morski vodi dolgotrajni, saj je celotna raziskava trajala skoraj pol leta. Podatki za korozijske poskuse v morski vodi so podani na diagramih na **slikah 2 in 3**.



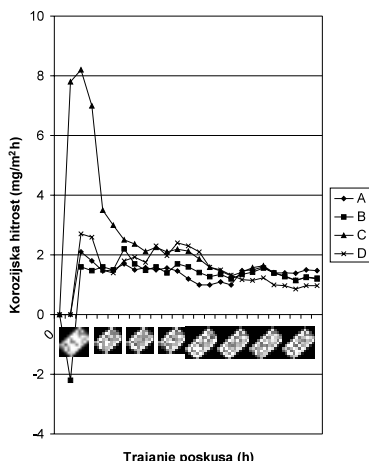
Slika 1: Izguba mase korozijskih vzorcev nerjavnih jekel z oznakami: A, B, C in D v vreli vodni raztopini H₂SO₄ in CuSO₄

Figure 1: Weight loss of corrosion samples of stainless steel designated as A, B, C and D in the boiling water solution of H₂SO₄ and CuSO₄



Slika 2: Izguba mase korozijskih vzorcev nerjavnih jekel v odvisnosti od trajanja poskusa v morski vodi

Figure 2: Weight loss of stainless-steel samples versus testing time in the sea water



Slika 3: Hitrost korozije nerjavnih jekel z oznakami: A, B, C in D v morski vodi

Figure 3: Corrosion rate of stainless steels designated as A, B, C and D in the sea water

Nekoliko je presenetljiva začetna faza korozije martenzitnega nerjavnega jekla, legiranega s 2 % niklja. Korozijska hitrost je bila v prvih treh dneh celo 8 mg/m²h, potem se je močno upočasnila in padla po dobrih 300 urah poskusa na 2 mg/m²h ter nato še na okrog 1,5 mg/m²h.

Tudi za avstenitno krom-nikljevo jeklo lahko ugotovimo, da je bila korozija najmočnejša v prvih 100 urah preskušanja, saj je bila hitrost okrog 3 mg/m²h. Nato pa se je korozija močno umirila, na samo 1,0 mg/m²h.

Zelo specifičen je potek korozije za kromovo nerjavno jeklo. Posebnost je, da so po 24 urah vzorci v morski vodi celo pridobili maso. Povečanje mase vzorca lahko pripišemo kinetiki gradnje pasivne plasti, kjer v začetni fazi prevladuje njena rast, ker se vgrajujejo v to plast tudi komponente iz korozivnega medija. Potek korozije se je po 100 urah poskusa upočasnil, hitrost korozije se je ustalila med 1 in 2 mg/m²h.

Po 132 dneh preskušanja martenzitnega nerjavnega jekla, legiranega s 4% bakra, se je pokazalo, da je to jeklo, tako glede hitrosti odtapljanja materiala na časovno enoto in enoto površine, kot absolutne izgube mase v času preizkušanja v morski vodi, bolj občutljivo kot ostala tri. V primerjavi z avstenitnim nerjavnim jeklom je to izgubilo kar za 50 % več mase.

4 SKLEP

Korozijski poskusi v morski vodi pokažejo, da so med preskušanimi jekli neke razlike. Korozijska hitrost je predvsem očitna v prvi fazi preskušanja, ko govorimo o pasiviziranju površine. Najbolj očitno je kromovo martenzitno nerjavno jeklo. Razlika med njimi pa je tudi v absolutni izgubi mase med poskusom, saj se je pri nerjavnem jeklu, ki je legirano z bakrom, korodiralo največ materiala.

Preskušanje nerjavnih jekel v agresivnejšem mediju, v vreli raztopini žveplene kisline, vode in modre galice, pa je pokazalo velike razlike med njimi, saj je martenzitno kromovo jeklo izgubilo v času 24-urnega poizkusa kar 800 mg mase. V primerjavi z najbolj obstojnim jeklom v tem mediju, avstenitnim, ki je izgubilo le okrog enega miligrama mase, je razlika res očitna.

Avstenitno krom-nikljevo jeklo je bilo najbolj odporno v obeh preskušanih medijih, vendar je njegova uporaba omejena zaradi tega, ker je povišanje trdote in natezne trdnosti možno le s hladno predelavo, kar pa je v mnogih primerih zaradi končne oblike izdelka nemogoče, zato se takrat odločimo za uporabo sicer manj korozijsko odpornega martenzitnega jekla.

5 LITERATURA

- ¹ L. Vehovar, Korozija kovin in korozijsko preskušanje, Ljubljana 1991, 7 - 10