

Odporność korozyjna dwufazowego staliwa 24Cr-5Mn-2Ni-3Mo

B. Kalandyk, M. Starowicz, R. Zapala

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Wydział Odlewnictwa AGH, ul. Reymonta 23,
30-059 Kraków, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: bk@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2015; zaakceptowano do druku 29.12.2015

Streszczenie

Przedmiotem badań było porównanie odporności na korozję elektrochemiczną dwóch gatunków kwasoodpornego staliwa ferrytyczno-austenitycznego (duplex): klasycznego zawierającego 24Cr-5Ni-2,5Mo-2,6Cu z nowym gatunkiem staliwa zawierającym 24Cr-5Mn-2Ni-3Mo, w którym Ni częściowo został zastąpiony przez Mn i N. Zawartość pierwiastków austenitotwórczych (Ni, Mn i N) została tak dobrana, aby udział ferrytu δ w staliwie wynosił 45÷50%. Na podstawie przeprowadzonych badań korozyjnych stwierdzono, że oba materiały ulegają samorzutnej pasywacji w 3% roztworze NaCl. Staliwo z podwyższoną zawartością Mn i N posiada znacznie wyższą wartość potencjału bezprądowego ($E_0 = -0,7$ V), niż klasyczne staliwo duplex ($E_0 = -0,95$ V) oraz wykazuje zasadnicze różnice w gęstości prądu anodowego. Jest ono również bardziej odporne na korozję lokalną. Analiza mikrostrukturalna produktów korozji wskazuje na obecność nielicznych wżerów korozyjnych powstających głównie na wtrąceniach niemetalicznych.

Słowa kluczowe: Staliwo duplex (F-A), Korozja elektrochemiczna, Krzywe polaryzacji

1. Wprowadzenie

Obecnie istnieje duże zainteresowanie staliwem kwasoodpornym ferrytyczno-austenitycznym typu duplex przeznaczonym na odlewane elementy pracujące w przemyśle petrochemicznym oraz wydobywania ropy naftowej i gazu ziemnego [1÷4]. Przyczynia się to do poszukiwań nowych gatunków staliwa dwufazowego wykazujących lepsze właściwości lub charakteryzujących się niższymi kosztami wytwarzania od klasycznych przedstawicieli tej grupy materiałów.

Jednym z kierunków badań jest częściowe zastąpienie Ni przez Mn i N tak, aby zachowana została dwufazowa ferrytyczno-austenityczna mikrostruktura [1]. Jak wynika z badań [5], takie działania, zapewniają porównywalne właściwości mechaniczne z klasycznym staliwem duplex zawierającym 24,8% Cr, 5,4% Ni, 2,7% Mo i 2,8% Cu, nawet przy wysokiej, jak na staliwo duplex, zawartości C (0,08%). Wprowadzenie N, Cr, Mo i W znacząco

wpływa na odporność na korozję wżerową staliwa typu duplex [6÷9]. Celem wykonanych badań było określenie zachowania korozyjnego dwóch gatunków kwasoodpornego staliwa ferrytyczno-austenitycznego w 3% roztworze NaCl.

2. Metodyka badań

Materiałem do badań były próbki wykonane z dwóch gatunków wysokostopowego staliwa ferrytyczno-austenitycznego (duplex). Materiał ten został wytopiony w laboratoryjnym, elektrycznym piecu indukcyjnym o pojemności 30kg. Do wytopów zastosowano: złom stali Cr-Ni, żelazo armco, Cr, Mn, Ni, FeMn, FeSi, FeMo oraz do odtlania: Al i FeCaSi. Z wytopionych materiałów wykonano dwa odlewy typu „Y”, z których wycięto próbki do badań korozyjnych. Skład chemiczny wytopionego staliwa zamieszczono w tabeli 1. Zawartość azotu i tlenu w badanych materiałach oznaczono w aparacie LECO.

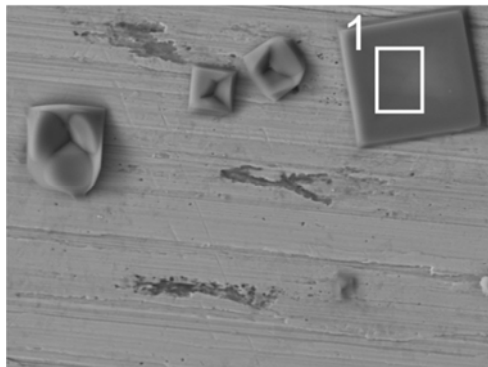
Tabela 1.

Skład chemiczny badanego staliwa, % mas.

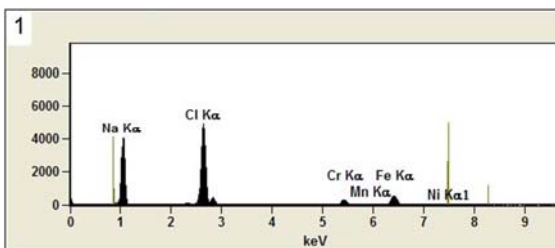
Ozn. staliwa	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	P,S	N	Inne
A	0,04	0,4	1,0	24,8	2,70	5,4	<0,012	0,07	2,8%Cu; (330ppm O)
B	0,08	0,67	4,96	23,3	2,95	2,16	<0,008	0,23	(218ppm O)

Odporność korozyjną badanych gatunków staliwa określono na podstawie badań polaryzacyjnych wykonanych techniką potencjo kinetyczną, w 3% roztworze NaCl, za pomocą stacji AutoLab PGStat30. Polaryzację prowadzono w układzie trójelektrodowym, z szybkością polaryzacji 1V/min. Jedną z elektrod było badane staliwo, elektrodą odniesienia - elektroda Ag/AgCl, a przeciwelektrodą - elektroda platynowa. Badania uzupełniono o analizę mikroskopową powierzchni wyjściowej i po przeprowadzonych badaniach korozyjnych wykonaną w elektronowym mikroskopie skaningowym (Tesla BS613) wyposażonym w system EDS firmy IXRF do mikroanalizy rentgenowskiej.

Próbki po badaniach korozyjnych ze względu na obecność na ich powierzchniach wykrystalizowanego NaCl zostały przepłukane w wodzie (rys. 1).



a)



b)

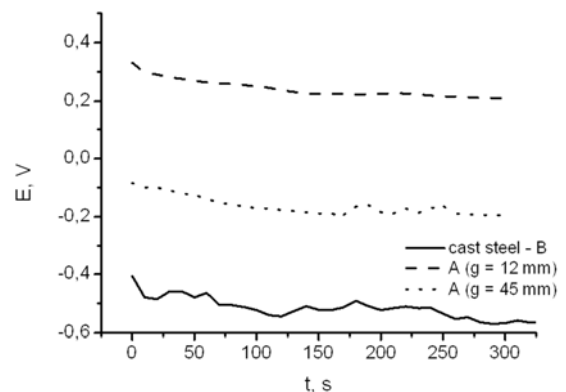
Rys. 1. Obraz (SEM) powierzchni staliwa po badaniach korozyjnych przeprowadzonych w 3% NaCl z wykrystalizowanym NaCl (a), widmo rentgenowskie z dyspersją energii (EDS) z obszaru „1” (b)

3. Wyniki badań laboratoryjnych

W badaniach korozyjnych zastosowano próbki pochodzące z klasycznego staliwa ferrytyczno-austenitycznego zawierającego 24,8% Cr, 5,4% Ni, 2,7% Mo i 2,8% Cu oraz staliwa 23,3% Cr,

4,96% Mn, 2,16% Ni, 2,95% Mo. Zawartość pierwiastków austenitotwórczych (Ni, Mn i N) została tak dobrana, aby udział ferrytu δ w staliwie wynosił 46÷47% [5]. Pomimo wysokiej zawartości C w staliwie ozn. B, w jego mikrostrukturze po przesycaeniu nie stwierdzono obecności złożonych węglików Cr. Natomiast w stanie wyjściowym w obu badanych gatunkach stwierdzono występowanie węglików Cr.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono odpowiednio wartości potencjału korozyjnego i krzywe polaryzacyjne klasycznego staliwa ferrytyczno-austenitycznego (ozn. A), otrzymane dla próbek wyciętych ze ścianki o grubości 12 mm i 45 mm oraz próbek ze staliwa z podwyższonym Mn i N (ozn. B) wyciętych ze ścianki o grubości 20 mm. Wartości potencjału korozyjnego (rys. 2) oraz płaski przebieg krzywych polaryzacyjnych wskazuje, że wszystkie badane stopy ulegają samorzutnej pasywacji. Gęstość prądu anodowego utrzymuje się na niskim poziomie w szerokim zakresie potencjałów, zwłaszcza w przypadku staliwa B.

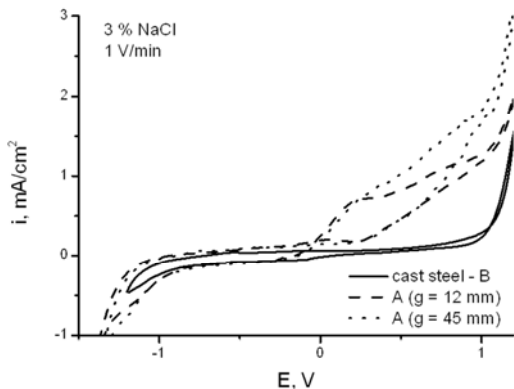


Rys. 2. Potencjał korozyjny badanego staliwa duplex w 3% roztworze NaCl

Jednak widoczne są istotne różnice w korozyjnym zachowaniu się badanych materiałów w 3% roztworze NaCl. Staliwo ferrytyczno-austenityczne z podwyższonym Mn i N (ozn. B) posiada znacznie mniejszą wartość potencjału korozyjnego ($E_k = -0,6$ V), niż staliwo klasyczne (ozn. A) ($E_k = -0,1$ oraz 0,3 V, odpowiednio dla grubej i cienkiej ścianki) ($E_0 = -0,95$ V) - rys. 2, oraz mniejsze wartości gęstości prądu anodowego - rys. 3, co wskazuje na występujące różnice w składzie i strukturze warstwy pasywnej oraz różną jej trwałość. Na krzywych polaryzacyjnych dla staliwa klasycznego (ozn. A) widoczny jest wzrost gęstości prądu anodowego już przy potencjale ok. 0,3 V, który związany jest z potencjałem przebicia warstwy pasywnej. Niska wartość potencjału przebicia i histereza na krzywej powrotnej oraz potencjał repasywacji przy ok. 0 V świadczy o małej odporności staliwa klasycznego na korozję wżerową. Wartość potencjału przebicia nie zależy od grubości ścianki. Świadczy to

niewielkim wpływie grubości ścianki na odporność staliwa na korozję lokalną. W przypadku staliwa (ozn. B) gęstość prądu anodowego przyjmuje małe wartości, aż do potencjału transpasywnego ok. 1 V. Przebieg krzywych polaryzacyjnych świadczy o wyższej odporności staliwa B na korozję lokalną.

Różne wartości potencjału korozyjnego próbek staliwa A wyciętych ze ścianek o dwóch różnych grubościach sugeruje, że w warunkach bezprądowych, warstwa pasywna jest bardziej trwała na powierzchni próbki wyciętej ze ścianki o grubości 12 mm.

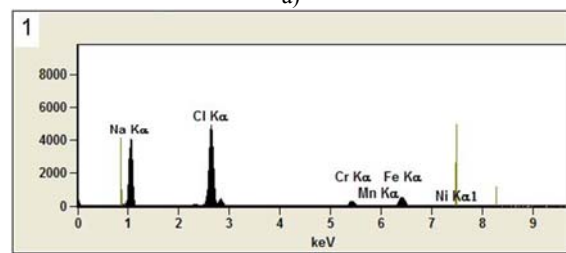
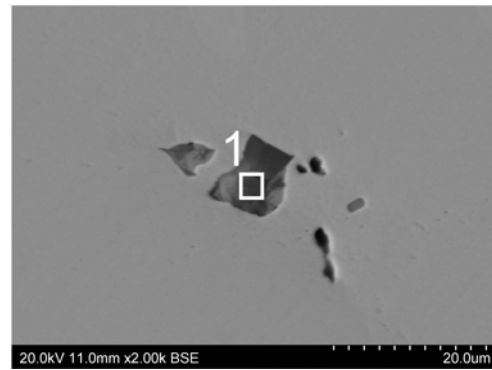


Rys. 3. Krzywe polaryzacyjne badanego staliwa duplex w 3% roztworze NaCl

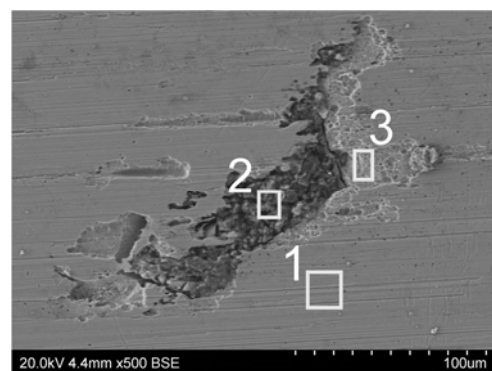
Natomiast mała wartość potencjału korozyjnego dla staliwa z podwyższonym Mn i N (ozn. B), a także wysokie zdolności pasywacyjne i wyższa odporność na korozję lokalną jest prawdopodobnie związana z podwyższoną zawartością krzemu i azotu [6÷8]. Potwierdzenie tej hipotezy wymaga dalszych badań zwłaszcza w zakresie składu i struktury powierzchni.

Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe wtrącenia tlenko-siarczkowe obserwowane w badanym materiale w stanie wyjściowym. Wtrącenia obecne w materiale charakteryzowały się różną morfologią (kształt od zwartego po wydłużony), a ich wymiary mieściły się w przedziale między 5 μm a 20 μm . Mikroanaliza fazowa wykonana po mechanicznym polerowaniu wykazała, że tlenko-siarczki niezależnie od morfologii zawierały 13÷20% O, 9÷12% Al, 17÷23% S, 39÷48% Mn oraz Cr do 5% i Fe do 8%. Z uwagi na niską zawartość Cr w badanych wydzieleniach łatwiej będą one ulegać roztwarzaniu w roztworach NaCl.

Wizualna ocena powierzchni staliwa po badaniach korozyjnych potwierdziła wysoką odporność korozyjną badanych materiałów (brak oznak korozji). Przeprowadzone badania przy wykorzystaniu elektronowego mikroskopu skaningowego ujawniły jednak obecność korozji lokalnej zapoczątkowanej w miejscach występowania wtrąceń niemetalicznych (rys. 5, 6). Wykonana mikroanaliza w obszarze wżerów i w osnowie wykazuje zmniejszenie zawartości Mn (o około 3%), Cr i Ni we wżerze w stosunku do osnowy. Ponadto we wżerach stwierdzono obecność Al (9÷12%). Wyniki te potwierdzają, że wtrącenia niemetaliczne są promotorami korozji wżerowej w roztworze NaCl. Wtrącenia niemetaliczne będące wynikiem procesu rafinacji mogą zachowywać się jak lokalne anody lub katody w stosunku do osnowy [9].



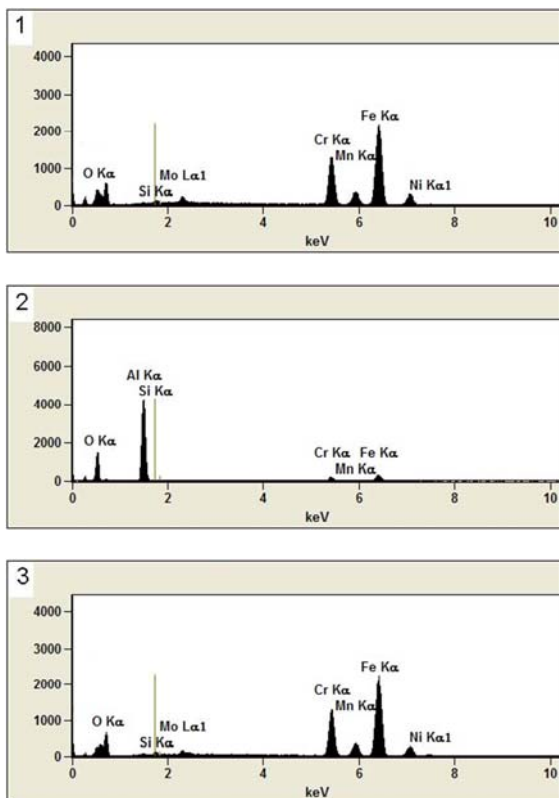
Rys. 4. Morfologia wtrąceń niemetalicznych w badanym staliwie (a), widmo rentgenowskie z dyspersją energii (EDS) z obszaru „1” (b)



Rys. 5. Obraz (SEM) powierzchni staliwa (ozn. B) po badaniach korozyjnych przeprowadzonych w 3% NaCl

4. Wnioski

- Nowy gatunek staliwa ferrytyczno-austenitycznego z podwyższoną zawartością Mn i N charakteryzuje się lepszą odpornością na korozję elektrochemiczną i lokalną w porównaniu do klasycznego staliwa dwufazowego.
- Stwierdzono niewielki wpływ grubości ścianki na podatność staliwa klasycznego na korozję lokalną.
- W badanych staliwach ferrytyczno-austenitycznych korozja wżerowa zachodzi w mikroobszarach zawierających wtrącenia tlenko-siarczkowe.



Rys. 6. Widmo rentgenowskie z dyspersją energii (EDS) z zaznaczonych obszarów: 1, 2, 3, na mikrofotografii pokazanej na rys. 5

Podziękowania

Badania zostały wykonane w ramach pracy statutowej nr 11.11.170.318 zad.5 w 2015r.

Corrosion Resistance of 24Cr-5Mn-2Ni-3Mo Duplex Cast Steel

Abstract

The aim of the studies was to compare the electrochemical corrosion resistance of the two grades of acid-resistant cast austenitic-ferritic (duplex) steel, i.e. the conventional grade containing 24Cr-5Ni-2.5Mo-2.6Cu and a cast steel grade containing 24Cr-5Mn-2Ni-3Mo, where Ni was partially replaced by a higher content of Mn and N. The content of austenite-forming elements (Ni, Mn and N) has been chosen in such a way as to keep the δ ferrite fraction in the cast steel at a level of 45 ÷ 50%. Based on the corrosion test results, it was found that both materials undergo a spontaneous passivation in the 3% NaCl solution. The cast steel with increased content of Mn and N has a much higher value of the electro less potential ($E_0 = -0.7$ V) than the conventional cast duplex steel ($E_0 = -0.95$ V), and shows substantial differences in the anodic current density. It is also more resistant to local corrosion. Microstructural analysis of corrosion products indicates the presence of very few corrosion pits formed mainly on the non-metallic inclusions.

Literatura

- [1] Gunn, R. (1999). *Duplex stainless steels*. Cambridge: England. Abington Publ.
- [2] *Practical Guidelines for the fabrication of duplex stainless steel*. England. IMOA Publ.
- [3] McGuire, M.F. (2008). *Stainless steels for design engineers*. USA. ASM International.
- [4] Kalandyk, B. (2011). *Characteristic of microstructure and properties of castings made from ferritic-austenitic cast steel*. Katowice-Gliwice: Wyd. Archives of Foundry Engineering (monografia).
- [5] Kalandyk, B., Zapała R., Kasińska J., Wróbel M., Balicki M. (2015). Microstructure and mechanical properties of high-alloyed 23Cr-5Mn-2Ni-3Mo cast steel. *Archives of Metallurgy and Materials*. 60 (4) (w druku).
- [6] Pawel, S.J., Stansbury, E.E., Lundin, C.D. (1989). Role of nitrogen in the pitting resistance of cast duplex CF-type stainless steels. *Corrosion*. 45 (2), 125-133.
- [7] do Nascimento, A.M., Ierardi, M.C.F., Kina, A.Y., Tavares S.S.M. (2008). Pitting corrosion resistance of cast duplex stainless steels in 3.5%NaCl solution. *Materials Characterization* 59, 1736-1740.
- [8] Park, Y-H., Lee, Z-H. (2001). The effect of nitrogen and heat treatment on the microstructure and tensile properties of 25Cr-7Ni-1.5Mo-3W-xN duplex stainless steel casting. *Materials Science and Engineering A297*, 78-84.
- [9] Banaś, J., Głownia, J. (2001). Corrosion and passivity behavior of duplex stainless cast steel with high nitrogen content. *Stainless Steel World*
- [10] Banaś, J., Głownia, J., Kalandyk, B. (2006). The effect of nitrogen on stability of passive layer in cast duplex steels. *Ochrona przed korozją..* 49 (11), 267-271.
- [11] Krawiec, H. (2009). *Charakterystyka procesów korozji wielofazowych stopów metali w mikro- i makroskali*. Kraków: Wyd. AGH.