

KOROZJA STALI I ŻELIWA SFEROIDALNEGO FERRYTYCZNEGO W CIEKŁEJ CYNIE

CORROSION OF STEEL AND SPHEROIDAL FERRITIC CAST IRON IN LIQUID TIN

Zenon A. Opiekun, Władysław A. Orłowicz

Politechnika Rzeszowska, Katedra Odlewnictwa i Spawalnictwa, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów
Rzeszow University of Technology, Department of Casting and Welding, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów

E-mail: zopiekun@prz.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono przebieg korozji w ciekłej cynie próbek z żeliwa sferoidalnego ferrytycznego, próbek ze stali austenitycznej chromowo-niklowej X2CrNi 19-12 (00H18N10) i próbek ze stali konstrukcyjnej niskostopowej 12CrMo 4-5 (15HM). Próby oddziaływania wykonano przy stałej temperaturze ciekłej cyny 600°C w czasie 170 h. Przeprowadzone badania metalograficzne wykazały, że najszybciej korozji w ciekłej cynie (z szybkością 0,12 mm/h) ulegały próbki ze stali X2CrNi 19-12, wolniej próbki ze stali 12CrMo 4-5 (szybkość korozji około 0,004 mm/h), a najwolniej korodowały próbki z żeliwa sferoidalnego ferrytycznego (szybkość korozji około 0,003 mm/h).

Słowa kluczowe: korozja, stal austenityczna, stal konstrukcyjna, żeliwo sferoidalne ferrytyczne, ciekła cyna

Abstract

The article presents a course of static corrosion of spheroidal ferritic cast iron, austenite stainless steel X2CrNi19-12 (00H18N10) and samples of low-alloy construction steel 12CrMo4-5 (15HM) in liquid tin. The tests were performed at temperature of 600°C in liquid tin for 170 hours. It has been found, that the fastest corrosion was observed in austenite steel (average rate ca. 0.12 mm/h). Slower corrosion was observed in steel 12CrMo4-5 (average rate ca. 0.004 mm/h) and the slowest corrosion was observed in spheroidal ferritic iron cast specimen (average rate ca. 0.003 mm/h) in liquid tin.

Keywords: corrosion, austenitic steel, construction steel, spheroidal ferritic cast iron, liquid tin

Wstęp

Cyna oraz stopy cyny ze srebrem (Sn-2,0%Ag, Sn-3,5%Ag), stopy cyny ze srebrem i miedzią (Sn-2,6%Ag-0,7%Cu), tzw. stopy SAC i stopy cyny ze srebrem i bizmutem (Sn-7,5%Bi-2,0Ag) są obecnie stosowane jako lutowia bezołowiowe do lutowania miękkiego. Duże ilości cyny wykorzystuje przemysł elektroniczny do masowego lutowania obwodów drukowanych. Część urządzeń do lutowania ciągłego tzw. lutowania „na fali” (ang. *Wave soldering*) wykonuje się powszechnie ze stali austenitycznej chromowo-niklowej (X5CrNi18-10).

Cyna i jej stopy działają korozyjnie na elementy wykonane ze stali austenitycznej AISI 304L (X5CrNi18-10) już w temperaturze 250°C [1, 2]. Znaczne zwiększenie odporności na korozyjne oddziaływanie w ciekłej cynie i jej stopach uzyskuje się przez zastosowanie pokryć tych elementów do lutowania ciągłego warstwami TiN [3].

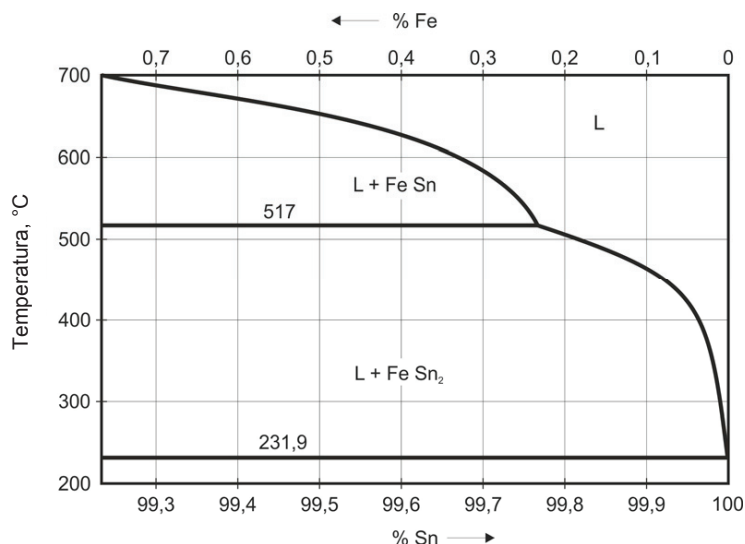
Introduction

Tin, as well as tin and silver alloys (Sn-2.0%Ag, Sn-3.5%Ag); tin, silver and copper alloys (Sn-2.6%Ag-0.7%Cu); the so called SAC alloys, and tin alloys with silver and bismuth (Sn-7.5%Bi-2.0Ag) are currently used as lead-free solders for soldering. The electronic industry uses a lot of tin for mass soldering of printed circuit boards. Some devices for continuous soldering, the so called wave soldering are usually made of austenitic chromium-nickel steel (X5CrNi18-10).

Tin and its alloys are already corrosive for the elements made of austenitic steel AISI 304L (X5CrNi18-10) at a temperature of 250°C [1, 2]. A significant increase in resistance to the corrosive effects of liquid tin and its alloys is obtained by covering these elements during continuous soldering with TiN layers [3].

Z układu równowagi fazowej Fe-Sn (rys. 1) wynika, że cyna wykazuje małą rozpuszczalność w żelazie ze wzrostem temperatury. Rozpuszczalność żelaza w cynie w temperaturze lutowania 265°C wynosi około 0,001% mas. Fe i rośnie do około 0,35% mas. Fe w temperaturze 600°C [4].

The phase equilibrium of Fe-Sn (Fig. 1) shows that tin has low solubility in iron with increasing temperature. The solubility of iron in tin at solder temperature of 265°C is about 0.001 wt. % Fe and increases to about 0.35 wt. % Fe at a temperature of 600°C [4].



Rys. 1. Fragment układu równowagi fazowej Fe-Sn (od strony Sn) [4]

Fig. 1. Sn rich part of Fe-Sn phase diagram [4]

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie przebiegu korozji stali austenitycznej chromowo-niklowej X2CrNi 19-12 oraz stali konstrukcyjnej 12CrMo 4-5 i żeliwa sferoidalnego ferrytycznego w ciekłej cynie w temperaturze 600°C po czasie jej oddziaływania 170 h.

Materiał i metodyka badań

Próbki blach ze stali X2CrNi 19-12 i 12CrMo 4-5 o różnej grubości od 4 do 16 mm i płytki o grubości 8 mm z żeliwa sferoidalnego ferrytycznego, ułożono na dnie tygla ceramicznego i zalano ciekłą cyną o temperaturze 600°C. Tak wypełniony tygiel wytrzymało w piecu elektrycznym PEK-100 super kanthal w stałej temperaturze 600°C w czasie 170 h.

Składy chemiczne materiałów poddanych oddziaływaniu cyny zestawiono w tabeli 1.

Badania metalograficzne próbek materiałów po oddziaływaniu ciekłej cyny prowadzono przy użyciu metalograficznego mikroskopu świetlnego Neophot 2 i elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) VEGA 3 (Tescan) sprzężonego z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej INCA X-ACT (Oxford)¹.

The aim of this article is to present the course of corrosion of austenitic chromium-nickel steel X2CrNi 19-12 and construction steel 12CrMo 4-5 and spheroidal ferritic cast iron in liquid tin at 600°C after 170 hours of impact.

Material and methodology of the study

Samples of metal plates made of steel X2CrNi 19-12 and 12CrMo 4-5 of various thickness 4–16 mm and spheroidal ferritic cast iron 8 mm thick plates were arranged at the bottom of a ceramic crucible and covered with liquid tin at a temperature of 600°C. The crucible filled this way was held in an electric furnace PEK-100 super kanthal at a constant temperature of 600°C for 170 hours.

The chemical compositions of materials subjected to the impact of tin are presented in Table 1.

The metallographic tests of the materials after the impact of liquid tin were performed with a metallographic light microscope Neophot 2 and a scanning electron microscope (SEM) VEGA 3 (Tescan) coupled with an attachment for X-ray microanalysis INCA X-ACT (Oxford)¹.

¹ Aparatura zakupiona w projekcie „Budowa, rozbudowa i modernizacja bazy naukowo-badawczej Politechniki Rzeszowskiej” w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podkarpackiego na lata 2007–2013.

¹ Equipment purchased within the project “Construction, expansion and modernization of research facilities of Rzeszów University of Technology” as part of the Regional Operational Programme of the Carpathian Voivodeship in 2007–2013.

Tabela 1. Skład chemiczny próbek ze stali i z żeliwa sferoidalnego ferrytycznego poddanych oddziaływaniu ciekłej cyny
 Table 1. Chemical composition of steel and spheroidal ferritic cast iron samples subjected to the impact of liquid tin

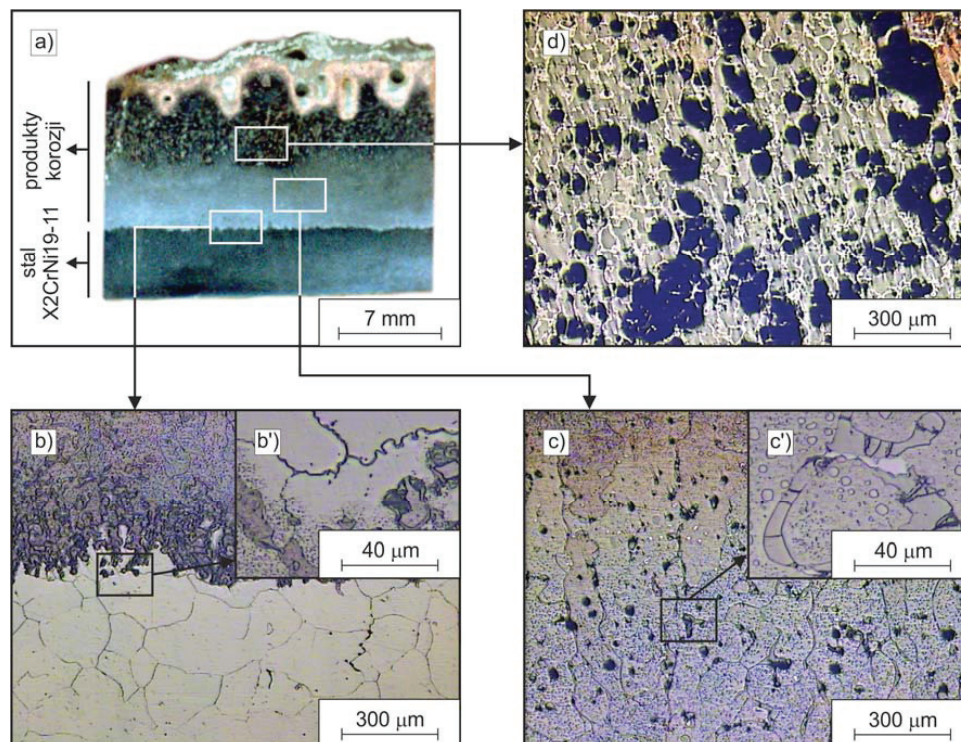
Material/Material	Składniki stopowe, % mas. / Elements of the alloy, % wt.									
	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Cu	P	S	Mg
X2CrNi 19-12	0,02	19,40	11,70	1,20	1,60	0,49	0,30	0,033	0,001	–
12CrMo 4-5	0,14	0,87	–	0,56	0,32	0,50	–	0,030	0,015	–
Żeliwo sferoidalne / Spheroidal cast iron	2,10	–	–	0,14	4,60	–	–	0,040	0,010	0,034

Stal austenityczna chromowo-niklowa (X2CrNi 19-12)

Na rysunku 2 przedstawiono makrostrukturę i mikrostrukturę na przekroju poprzecznym blachy ze stali X2CrNi 19-12 po oddziaływaniu ciekłej cyny o temperaturze 600°C w czasie 170 h [5].

Austenitic chromium-nickel steel (X2CrNi 19-12)

Figure 2 presents macrostructure and microstructure in the cross-section of a metal sheet made of X2CrNi 19-12 steel after liquid tin impact at a temperature of 600°C during 170 hours [5].



Rys. 2. Makrostruktura (a), mikrostruktura na granicy stal - ciekła cyna (b), w obszarze produktów korozji, około 2 mm od granicy stal-ciekła cyna (c), w odległości około 5 mm od granicy stal - ciekła cyna (w obszarze produktów korozji) (d).
Mikroskop optyczny

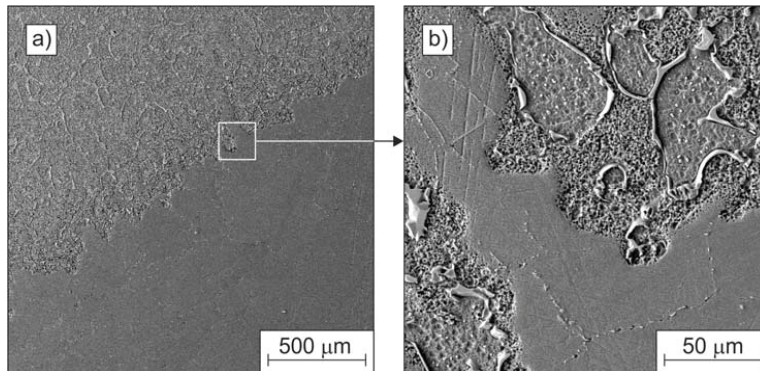
Fig. 2. The macrostructure (a), microstructure on the boundary steel - liquid tin (b), within the corrosion products (at the distance of ca. 2 mm from steel) (c), within the corrosion products (at distance of ca. 5 mm from steel) (d).
Optical microscope

Mikrostruktury na granicy stal (X2CrNi 19-12) - ciekła cyna oraz rozmieszczenie powierzchniowe pierwiastków w tym obszarze przedstawiono na rysunkach 3-4 [5]. Natomiast mikrostruktury i rozmieszczenie pierwiastków stopowych w obszarach odległych o około 3 mm od tej granicy przedstawiono na rysunkach 5-6.

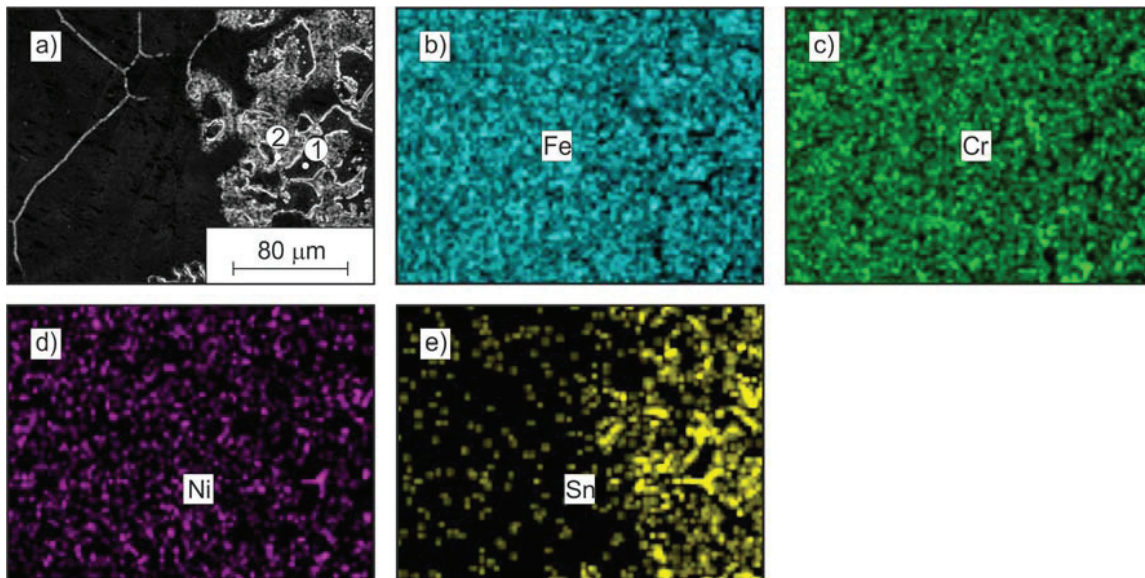
The microstructures on the edges of steel (X2CrNi 19-12) - liquid tin and surface arrangement of elements in this area are presented in Figures 3-4 [5]. The microstructures and the arrangement of the alloy elements in areas located at a distance of 3 mm from this edge are presented in Figures 5-6.

W tabeli 2 zestawiono średnie z pięciu pomiarów zawartości pierwiastków w mikroobszarach 1 i 2 z rysunku 4a.

Table 2 presents the average values for five measurements of element content in microareas 1 and 2 from Figure 4a.



Rys. 3. Mikrostruktury na granicy stal (X2CrNi 19-12) - ciekła cyna. Rozpuszczanie ziaren fazy γ (a), (b). SEM
 Fig. 3. The microstructures on the boundary steel (X2CrNi 19-12) - liquid tin. Dissolution of the austenite γ grains (a), (b). SEM



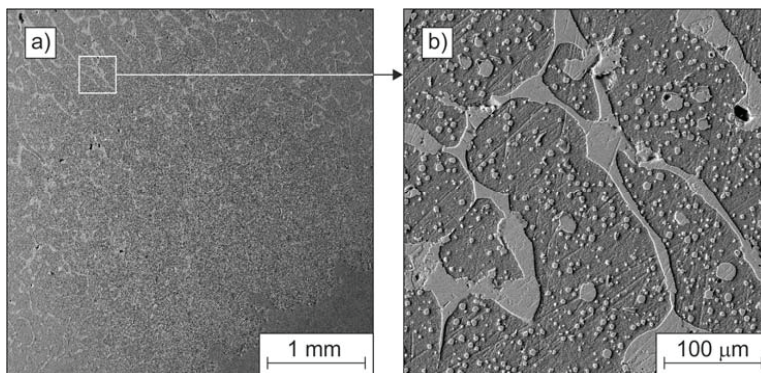
Rys. 4. Mikrostruktura na przekroju poprzecznym, stal (X2CrNi 19-12) - produkty korozji z naniesionymi punktami (1, 2), w których analizowano zawartości pierwiastków (a), rozmieszczenie powierzchniowe żelaza (b), chromu (c), niklu (d), cyny (e). SEM z przystawką EDS

Fig. 4. The microstructure of the cross-section, steel - corrosion products (X2CrNi 19-12) with marked points (1, 2), where the following parameters were analyzed: element content (a), surface distribution of iron (b), chromium (c), nickel (d) and tin (e). SEM with EDS attachment

Tabela 2. Zawartości pierwiastków w obszarach 1 i 2 (rys. 4a). Średnie wartości
 Table 2. The average values of element content in areas 1 and 2 (Fig. 4a)

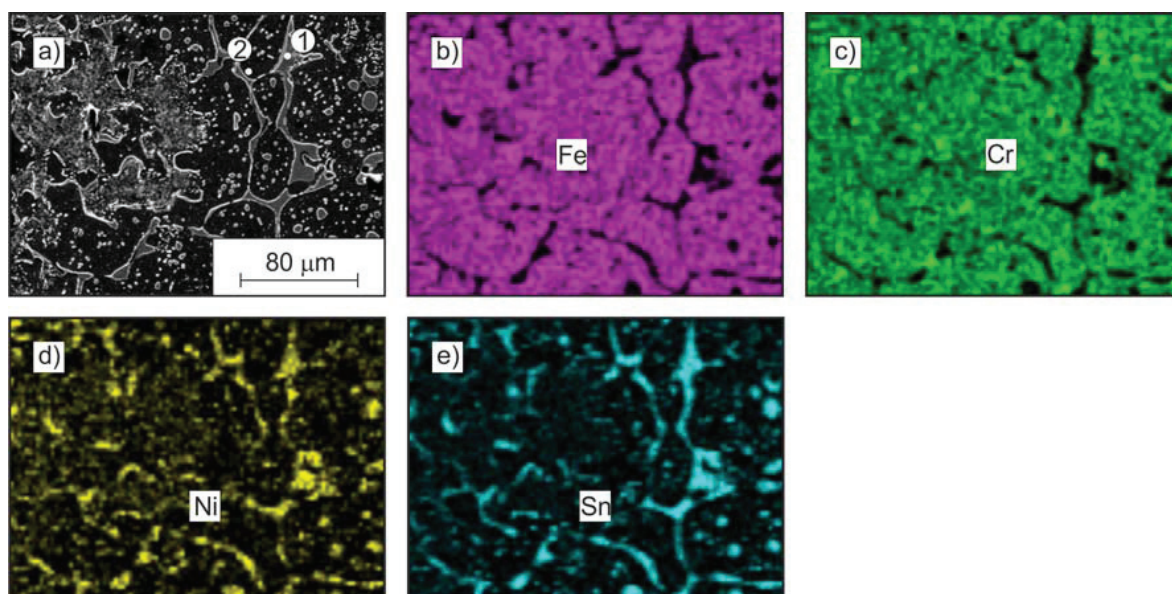
Obszar/ Area	Zawartość pierwiastka, % mas. / Content of the element, % wt.					Uwagi/Notes
	Fe	Cr	Ni	Sn	Si, Mn, P, Mo, S, Cu	
1	69,0 (62,2)*	20,7 (17,4)	5,3 (11,2)	3,5 (1,3)	reszta/ the remainder	obszary ziaren / the areas of grains
2	63,6 (57,6)	17,8 (16,9)	11,6 (9,4)	5,0 (2,3)	reszta/ the remainder	obszary międzyziarnowe / intergranular areas

* W nawiasach podano zawartości w % atomowych / In brackets are the contents in atomic %



Rys. 5. Mikrostruktury w obszarze produktów korozji w odległości około 3,0 mm od granicy stali (X2CrNi 19-12). Resztki ziaren austenitu γ , fazy bogate w cynę (a), (b). SEM

Fig. 5. The microstructures in the corrosion products areas at a distance of ca. 3.0 mm from steel (X2CrNi 19-12). The rest of austenite γ grains, areas are tin-rich, phase (a), (b). SEM



Rys. 6. Mikrostruktura na przekroju poprzecznym stal - produkty korozji (w odległości około 3,0 mm od stali) z naniesionymi punktami (1, 2), w których analizowano zawartości pierwiastków (a), rozmieszczenie powierzchniowe żelaza (b), chromu (c), niklu (d) i cyny (e). SEM z przystawką EDS

Fig. 6. The microstructure of the cross-section, steel - corrosion products (at a distance of ca. 3.0 mm from steel) with marked points (1, 2), where the following parameters were analyzed: element content (a), surface distribution of iron (b), chromium (c), nickel (d) and tin (e). SEM with EDS attachment

Tabela 3. Zawartości pierwiastków w obszarach 1 i 2 (rys. 6a). Średnie wartości

Table 3. The element content in areas 1 and 2 (Fig. 6a). The average values

Obszar/ Area	Zawartość pierwiastka, % mas. / Content of the element, % wt.					Uwagi/Notes
	Fe	Cr	Ni	Sn	Si, Mn, P, Mo, S, Cu	
1	69,0 (62,2)*	20,7 (17,4)	5,3 (11,2)	3,5 (1,3)	reszta/ the remainder	obszary ziaren / intergranular areas
2	63,6 (57,6)	17,8 (16,9)	11,6 (9,4)	5,0 (2,3)	reszta/ the remainder	obszary międzyziarnowe / the areas of previously austenitic grains

* W nawiasach podano zawartości w % atomowych / In brackets are the contents in atomic %

W tabeli 3 zestawiono średnie z pięciu pomiarów zawartości pierwiastków z mikroobszarach 1 i 2 z rysunku 6a.

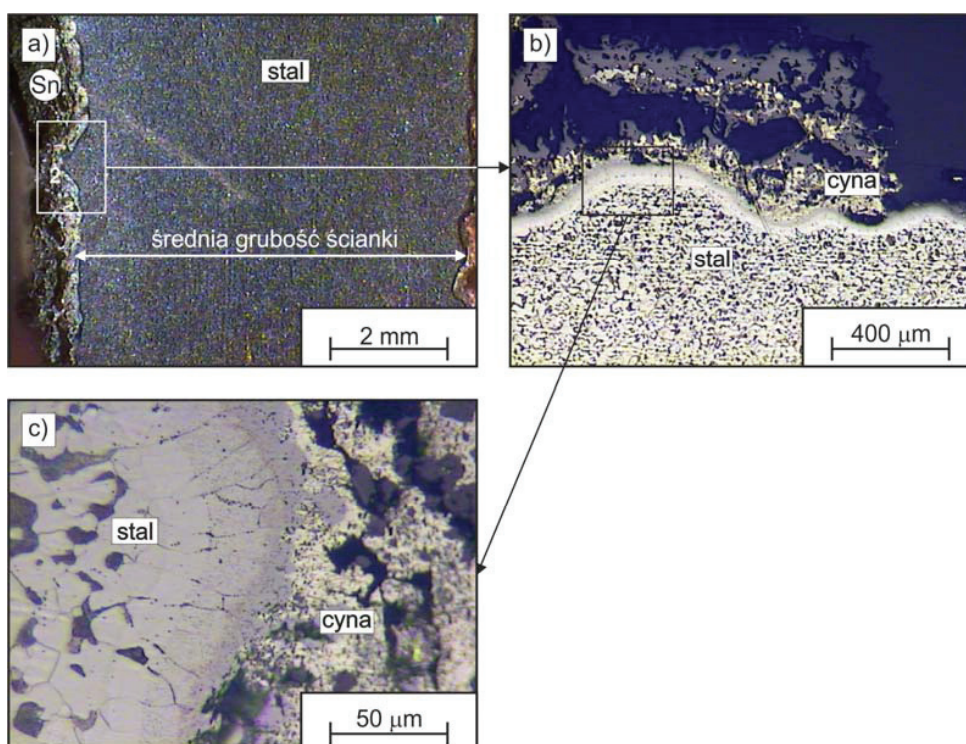
Table 3 presents the average values from five measurements of content of the elements in micro-areas 1 and 2 from Figure 6a.

Stal konstrukcyjna niskostopowa (12CrMo 4-5)

Low-alloy structural steel (12CrMo 4-5)

Makrostrukturę i mikrostruktury na przekroju poprzecznym: warstwa bogata w cynę – materiał próbki, blacha ze stali 12CrMo 4-5 (15HM) przedstawiono na rysunku 7.

The macrostructure and the microstructures of the cross section: tin rich layer – material of the sample, sheet of 12CrMo 4-5 (15HM) steel is presented in Figure 7.



Rys. 7. Makrostruktura (a) i mikrostruktury (b), (c) na przekroju poprzecznym stal (12CrMo 4-5) - warstwa bogata w cynę. Mikroskop optyczny

Fig. 7. The macrostructure (a) and microstructures (b), (c) of the cross-section of the steel (12CrMo 4-5) - tin rich layer. Optical microscope

Żeliwo sferoidalne ferrytyczne

Spheroidal ferritic cast steel

Makrostrukturę i mikrostruktury na przekroju poprzecznym: warstwa bogata w cynę – materiał próbki, płytka z żeliwa sferoidalnego ferrytycznego przedstawiono na rysunku 8.

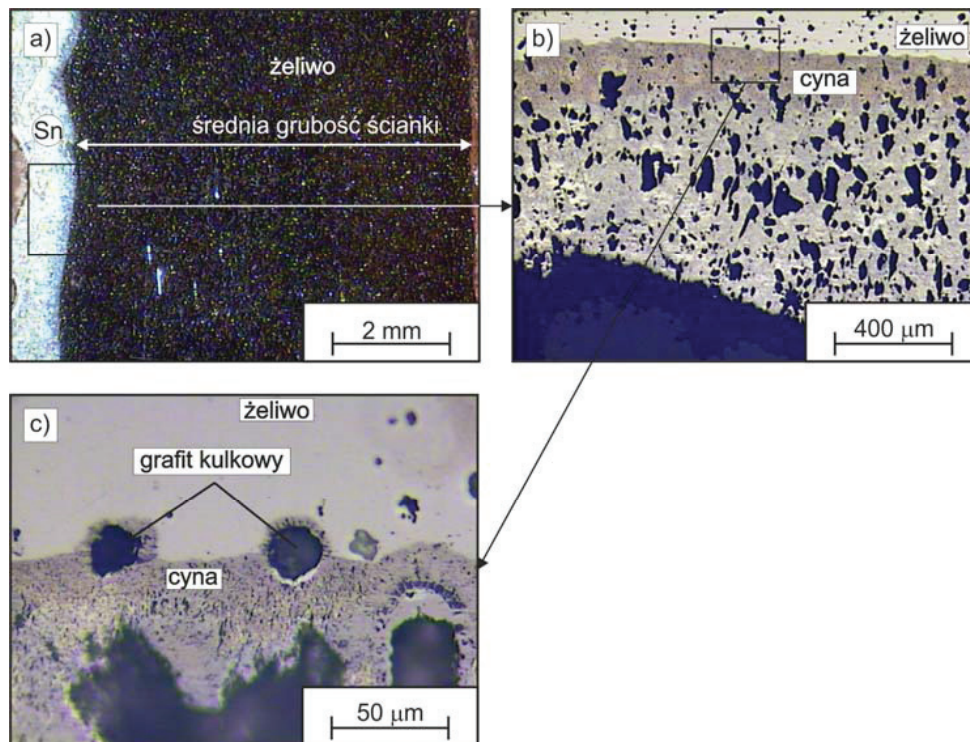
The macrostructure and the microstructures of the cross section: tin rich layer – material of the sample, sheet of spheroidal ferritic cast iron is presented in Figure 8.

Podsumowanie

Summary

Austenityczna stal chromowo-niklowa (X2CrNi 19-12) w ciekłej cynie w temperaturze 600°C ulega szybkiej korozji. W przebiegu korozji tej stali można wyszczególnić charakterystyczne etapy. Początkowy etap to zubożanie granic ziaren stali o chrom i żelazo a wzbogacanie w cynę i nikiel. Z upływem czasu

Austenitic chromium-nickel steel (X2CrNi 19-12) in liquid tin at a temperature of 600°C undergoes rapid corrosion. In the course of steel corrosion the specific stages can be defined. The first stage is leaning on the grain boundaries of steel in iron and chromium and enrichment in tin and nickel. In the course of



Rys. 8. Makrostruktura (a) i mikrostruktury (b), (c) na przekroju poprzecznym żeliwo sferoidalne ferrytyczne - warstwa bogata w cynę. Mikroskop optyczny

Fig. 8. The macrostructure (a) and microstructures (b), (c) of the cross-section of the ferrite spheroidal cast iron - tin layer. Optical microscope

stężenie cyny na granicach ziaren stali X2CrNi 19-12 wzrasta i poszerzają się obszary bogate w cynę, a znacznemu zmniejszeniu stężenia w tych obszarach ulega żelazo i chrom (rys. 3 i 4, tab. 2). Tworzą się mieszaniny faz Fe-Sn-Ni-Cr. Końcowym efektem korozji stali X2CrNi 19-12 w ciekłej cynie są dwie fazy stanowiące prawdopodobnie roztwory stałe (Sn-Fe-Ni-Cr i Fe-Sn-Cr) (rys. 5 i 6, tab. 3). Średnia szybkość rozpuszczania się austenitycznych ziaren, fazy γ , stali X2CrNi 19-12 w ciekłej cynie o temperaturze 600°C wynosi około 0,12 mm/h.

Niskostopowa stal konstrukcyjna (12CrMo 4-5) w ciekłej cynie w temperaturze 600°C ulega korozji znacznie wolniej niż stal X2CrNi 19-12. Mikrostruktura stali w stanie wyżarzonym normalizująco składa się z równoosiowych ziaren ferrytu i perlitu. Udział perlitu w mikrostrukturze tej stali wynosi około 18%. Ziarna perlitu zawierają cementyt wzbogacony w chrom i mangan, który łatwiej ulega korozji w ciekłej cynie (rys. 7c). Korozja stali 12CrMo 4-5 w ciekłej cynie polega na rozpuszczaniu się cementytu oraz na wzbogacaniu w cynę obszarów granic ziaren ferrytu.

Średnia szybkość korozji stali 12CrMo 4-5 w ciekłej cynie w temperaturze 600°C wynosi około 0,004 mm/h.

Najwolniej w ciekłej cynie, w temperaturze 600°C ulega korozji żeliwo sferoidalne ferrytyczne z podwyższoną zawartości krzemu. Ferryt krzemowy stano-

time, the concentration of tin on the boundaries of X2CrNi 19-12 steel grains increases, and consequently, there is a substantial reduction in concentration in these areas for iron and chromium (Figs. 3 and 4, Table 2). Moreover, mixtures appear during phases Fe-Sn-Ni-Cr. The final effect of the X2CrNi 19-12 steel corrosion on liquid tin are two phases being most probably solid solutions (Sn-Fe-Ni-Cr and Fe-Sn-Cr) (Figs. 5 and 6, Table 3). The average dissolution rate of the austenitic grains of phase γ of X2CrNi 19-12 steel in liquid tin at a temperature of 600°C is ca. 0.12 mm/h.

Low-alloy steel (12CrMo 4-5) in liquid tin at a temperature of 600°C corrodes much more slowly than X2CrNi 19-12 steel. The microstructure of steel after normalized annealing consists of equiaxial grains of ferrite and pearlite. The share of pearlite in the microstructure of the steel is about 18%. Pearlite grains contain cementite enriched in chromium and manganese, which easily corrodes in liquid tin (Fig. 7c). The corrosion of 12CrMo 4-5 steel in liquid tin consists in dissolving cementite and enriching the areas of boundaries of ferrite grains in tin.

The average corrosion rate of steel 12CrMo 4-5 in liquid tin at 600°C is about 0.004 mm/h.

The lowest corrosion rate in liquid tin at a temperature of 600°C is observed in the case of spheroidal ferritic cast iron with a higher silicon content. Silicone ferrite forming the matrix of spheroidal cast iron is

wiący osnowę żeliwa sferoidalnego, słabo rozpuszcza się w ciekłej cynie. Z kolei kulki grafitu stanowią bariery blokujące przebieg korozji cynowej. Granica między obszarami korozji bogatymi w cynę a żeliwem jest płaska (rys. 8c). Średnia szybkość korozji żeliwa sferoidalnego o osnowie ferrytu krzemowego jest na poziomie 0,003 mm/h.

Podziękowania

Autorzy artykułu dziękują Panom Damianowi i Wiesławowi Dąbrowskim oraz Piotrowi Dragowi z firmy KABEX w Parczewie za przeprowadzenie prób oddziaływania ciekłej cyny na tygłe wykonane ze stali X2CrNi19-12 i 12CrMo4-5 oraz z żeliwa sferoidalnego ferrytycznego z podwyższoną zawartością krzemu.

poorly soluble in liquid tin. The graphite balls are the barriers that prevent the process of tin corrosion. The boundary between areas of corrosion rich in tin and cast iron is flat (Fig. 8c). The average rate of corrosion of cast iron with silicon ferrite matrix is 0.003 mm/h.

Acknowledgements

The authors of the article would like to thank Damian and Wiesław Dąbrowski, and Piotr Drag from KABEX in Parczew for carrying out impact tests of the effects of liquid tin on crucibles made of steel X2CrNi19-12 and 12CrMo4-5 and spheroidal ferritic iron with higher silicon content.

Literatura/References

1. Morris J., O'Keefe M., Perez M. (2007). Liquid tin corrosion and lead free wave soldering. *Global SMT and Packaging*, 7(7), www.globalsmt.net.
2. Carter J., Johannes L., Yenicek B. (2001). Tin Solder Corrosion of Wave Soldering Components. *Met 316 Report*, (12).
3. Perez M., Eckhoff V. (2005). Effect of SAC Solder on a Titanium Nitride Coated Impeller. University of Missouri-Rolla, Graduate Center for Material Research.
4. Okamoto H. (1993). Phase Diagram of Binary Iron Alloys, ASM Int. Society, 222–387
5. Opiekun Z. (2010). Badania przebiegu korozji austenitycznej stali w ciekłej cynie w temperaturze od 485 do 665°C. *Ochrona przed Korozją*, 53(12), 666–669.