

UTICAJ MIKROLEGIRANJA BOROM, CIRKONIJEM I TELUROM NA KOROZIONU POSTOJANOST AUSTENITNOG NEHRĐAJUĆEG ČELIKA X8CrNiS18-9

INFLUENCE OF MICROALLOYING WITH BORON, ZIRCONIUM AND TELLURIUM ON THE CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL X8CrNiS18-9

D. Mujagić¹⁾, A. Imamović²⁾, M. Hadžalić¹⁾

¹⁾Univerzitet u Zenici, Institut „Kemal Kapetanović“

²⁾Univerzitet u Zenici, Metalurško tehnološki fakultet

REZIME

U novije vrijeme sve se više primjenjuju modificirani nehrđajući čelici za izradu različitih konstrukcionih elemenata koji rade u složenim eksploatacionim uslovima. Čelik X8CrNiS18-9 (standard EN 10088-3:2005) je najčešće korišteni iz grupe austenitnih nehrđajućih čelika u pogledu mašinske obradivosti. Sadržaj sumpora koji je prisutan u ovom čeliku od 0,15 do 0,35% ima isključivi zadatak da poboljša mašinsku obradivost. Međutim, dok sumpor poboljšava mašinsku obradivost istovremeno smanjuje otpornost čelika prema koroziji, a utiče i na smanjenje mehaničkih osobina prije svega žilavosti čelika.

Ispitivanja korozione postojanosti uzoraka od nehrđajućeg čelika X8CrNiS18-9 vršena su na uređaju potenciostat/galvanostat PAR 263A-2. Cilj ovog rada je da se utvrdi uticaj bora, cirkonija i telura na korozionu postojanost pomenutog čelika. Promjena korozione postojanosti, ovisno o hemijskom sastavu čelika, je simulirana sa Matlab programom.

Ključne riječi: nehrđajući čelik, koroziona postojanost, MATLAB program

ABSTRACT

More recently a modified stainless steels has been used for production of various structural elements that work in complex operating conditions. Steel X8CrNiS18-9 (standard EN 10088-3: 2005) is the most commonly used from the group of austenitic stainless steel in terms of machinability. The content of sulphur in the steel from 0,15 to 0,35% has the exclusive task to improve the machinability. However, while sulphur improves machinability it simultaneously reduces the steel corrosion resistance, but also affects the decrease in mechanical properties particularly steel toughness.

Corrosion resistance tests of X8CrNiS18-9 stainless steel samples were performed on the potentiostat / galvanostate PAR 263A-2. The aim of this work is that determine the influence of boron, zirconium and tellurium on the corrosion resistance of the mentioned steel. Change of corrosion resistance, depending on the chemical composition of the steel is simulated with Matlab program.

Keywords: stainless steel, corrosion resistance, MATLAB program

1. UVOD

Korozija je postepena degradacija metala hemijskim, često elektrohemijskim reakcijama sa okolinom. Posljedica korozije može biti degradacija osobina materijala kao što su mehanička čvrstoća, izgled i nepropusnost za tekućine i plinove [1].

Korozivna postojanost predstavlja sposobnost materijala da se suprotstavi negativnom djelovanju korozivnog medija pomoću usporavanja njegovog djelovanja [2].

Nehrđajući čelik ili korozivski postojani čelik je legura željeza sa najmanje 10,5 % kroma (noviji nehrđajući čelici sadrže i do 30 % kroma), za razliku od običnog čelika koji brzo oksidira na zraku ako nije na neki način zaštićen od korozije [2].

Osim legiranja s najmanje 10,5% kroma, da bi čelik bio korozivski pasivan, mora biti ispunjen još jedan uslov, a to je postojanje homogene monofazne feritne, austenitne ili martenzitne mikrostrukture, radi izbjegavanja opasnosti od nastanka područja s različitim elektropotencijalom od potencijala osnovne mase [2].

Nehrđajući čelici su čest izbor zbog svoje otpornosti na koroziju, ali oni nisu otporni na koroziju. Da li je nehrđajući čelik otporan na koroziju u određenom okruženju zavisi od kombinacija hemijskog sastava nehrđajućeg čelika i agresivnosti okoline [1].

2. AUSTENITNI NEHRĐAJUĆI ČELIK X8CrNiS18-9

Čelici poboljšane rezljivosti namijenjeni su za izradu dijelova na visokoproduktivnim automatskim mašinama pa se često nazivaju i čelicima za automate. Najvažnija osobina čelika za automate je bolja obradivost odvajanjem čestica (rezljivost) u odnosu na druge čelike. Sposobnost obrade, ovi čelici, postižu pomoću modificiranog hemijskog sastava kojim se pospješuje stvaranje uključaka [2].

Osnovne karakteristike hemijskog sastava čelika poboljšane rezljivosti su povišen udio sumpora (0,15-0,45%), fosfora (0,07-0,11%) i mangana (0,5-1,5%). Bolja rezljivost se može postići dodatkom selena, cirkonija, telura ili bizmuta [2].

Čelici za automate se uglavnom koriste za slabije mehanički opterećene dijelove, jer im je žilavost i dinamička izdržljivost slabija nego kod drugih konstrukcionih čelika [2].

2.1. Hemijski sastav i osnovne osobine

Nehrđajući čelik oznake prema EN 1.4305 je poznat kao vrsta nehrđajućeg čelika AISI 303 [3]. Hemijski sastav austenitnog nehrđajućeg čelika X8CrNiS18-9 dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav nehrđajućeg čelika X8CrNiS18-9 [4]

Hemijski elementi (mas. %)								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Cu
max. 0,1	max. 1,0	max. 2,0	max. 0,045	0,15 0,35	17,0 19,0	8,0 10,0	max. 0,11	max. 1,0

2.2. Otpornost na koroziju

Dodatak sumpora u čeliku djeluje kao inicijacija mjesta za tačkastu koroziju. To smanjuje otpornost na koroziju nehrđajućeg čelika X8CrNiS18-9. Međutim, otpornost na koroziju u blagim okruženjima je i dalje dobra [3].

U okruženjima koja sadrže kloride, pri temperaturama od preko 60 °C, navedeni nehrđajući čelik podliježe rupičastoj i pukotinskoj koroziji. Isti nehrđajući čelik nije prikladan za upotrebu u morskim sredinama [3].

Za maksimalnu otpornost na koroziju, materijal bi trebao biti korišten u žarenom stanju, a dijelove bi trebalo pasivizirati [5].

3. PROIZVODNJA AUSTENITNOG NEHRĐAJUĆEG ČELIKA X8CrNiS18-9

U Zavodu za topljenje i livenje metala Instituta "Kemal Kapetanović" Univerziteta u Zenici izrađeno je osam talina austenitnog nehrđajućeg čelika X8CrNiS18-9. Različiti hemijski sastav se ogleda u različitim sadržajima bora, cirkonijuma i telura. Hemijski sastav proizvedenih talina austenitnog nehrđajućeg čelika X8CrNiS18-9 dat je u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijske analize svih varijanti talina [6]

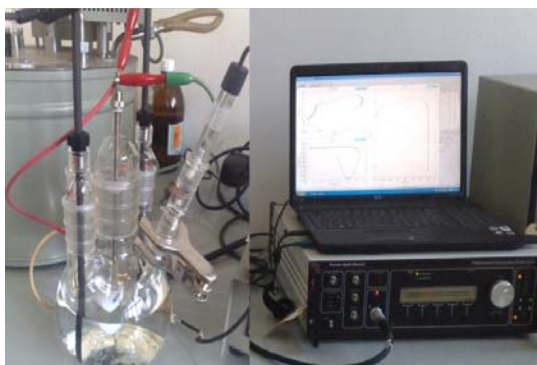
Oznaka taline	Hemijski sastav (mas. %)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	B	Zr	Te
bez legirajućih elemenata	0,03	0,42	0,61	0,021	0,18	18,3	9,4	–	–	–
B	0,05	0,47	0,66	0,021	0,19	18,5	9,5	0,004	–	–
Zr	0,04	0,35	0,75	0,021	0,17	18,8	9,4	–	0,016	–
Te	0,05	0,40	0,80	0,010	0,16	18,9	9,3	–	–	0,033
B i Zr	0,04	0,49	0,69	0,012	0,17	18,5	9,1	0,004	0,009	–
B i Te	0,04	0,35	0,78	0,011	0,18	18,8	9,3	0,004	–	0,039
Zr i Te	0,03	0,47	0,72	0,012	0,18	18,5	8,9	–	0,007	0,040
B, Zr i Te	0,04	0,44	0,78	0,012	0,19	17,1	9,3	0,006	0,012	0,042

Topljenje i livenje austenitnog nehrđajućeg čelika X8CrNiS18-9 obavljeno je u vakuumskoj indukcijskoj peći kapaciteta 20 kg, maksimalne snage 40 kW, koja je namijenjena za proizvodnju tečnog metala visoke čistoće.

Nakon ljevanja svi ingoti su podvrgnuti termičkoj obradi: rastvornom žarenju – u zagrijevnoj elektro komornoj peći na temperaturi od 1050 °C, a nakon toga su brzo ohlađeni u vodi.

4. REZULTATI ISPITIVANJA KOROZIJONE POSTOJANOSTI AUSTENITNOG NEHRĐAJUĆEG ČELIKA X8CrNiS18-9

Ispitivanja brzine opšte korozije uzoraka od nehrđajućeg čelika X8CrNiS18-9 vršena su na uređaju potenciostat/galvanostat PAR 263A–2 (slika 1), u elektrohemijskoj ćeliji koju propisuje standard ASTM G5-94.



Slika 1. Sistem za ispitivanje brzine korozije [6]

Uzorci su ispitivani u otopini 1% HCl na temperaturi od 20 ± 2 °C. Otopina je prethodno deaerisana argonom, 30 minuta, kako predviđa standard ASTM G5-94. Za ocjenu intenziteta opšte korozije uzoraka od nehrđajućeg čelika X8CrNiS18-9, opisanu standardom ASTM G3-89, korištena je metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca.

Metoda ekstrapolacije Tafelovih dijagrama podrazumijeva skeniranje potencijala radne elektrode ± 250 mV u odnosu na potencijal otvorenog kruga. Kao izlazni rezultat navedene

metode, iz presjeka tangenti katodne i anodne polarizacione krive, dobiju se gustina struje korozije i potencijal korozije.

Rezultati ispitivanja brzine opšte korozije navedenih čelika su dati u tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati ispitivanja brzine opšte korozije [6]

Elektrolit: 1 % HCl	Temperatura ispitivanja: 21 ± 1 °C		
Tip čelika X8CrNiS18-9	Struja korozije, I_{Corr} (μA)	Brzina korozije, v_{Corr} (mm/godinu)	Potencijal otvorenog kruga, $E_{(t=0)}$ (mV)
bez legirajućih elemenata	4,266	4,955	-475,320
B	3,138	3,645	-472,042
Zr	3,175	3,687	-474,438
Te	8,949	10,390	-504,517
B i Zr	1,862	2,163	-468,448
B i Te	2,349	2,728	-473,578
Zr i Te	3,523	4,092	-472,957
B, Zr i Te	2,686	3,119	-474,366

Na osnovu vrijednosti brzine korozije može se zaključiti da kod svih talina, izuzev taline legirane sa telurom, dolazi do smanjenja brzine korozije u odnosu na varijantu bez legirajućih elemenata. Talina sa kombinacijom bora i cirkonija je pokazala najveće smanjenje brzine korozije, dok je jedino kod taline telurom došlo do povećanja, i to izrazito velikog, brzine korozije u odnosu na brzinu korozije taline bez legirajućih elemenata. Također je zanimljivo da telur u kombinaciji sa borom, zatim cirkonom, kao i u kombinaciji i sa borom i sa cirkonom pokazuje smanjenje brzine korozije u odnosu na brzinu korozije taline bez legirajućih elemenata, što nam govori da se njegov štetan uticaj, koji se ogleda u najvećoj brzini korozije, drastično smanjuje u kombinacijama sa drugim elementima, u ovom slučaju borom i cirkonom, a posebno kada je u kombinaciji samo sa borom (vidi tabelu 3).

4.1. Određivanje regresione zavisnosti uticaja hemijskog sastava na korozionu postojanost

Podaci za posmatrane pokazatelje uticaja sadržaja legirajućih elemenata bora, cirkonija i telura, kao i za eksperimentalno određene vrijednosti brzine korozije prikazani su u tabeli 3.

Za podatke iz tabele 3, u softverskom paketu MATLAB dobiveni su parametri regresije, odnosno regresiona jednačina (1):

$$v_{CorrM1} = 6,1781 - 1018,1174 \cdot B - 208,5648 \cdot Zr + 65,4876 \cdot Te + 94164,6382 \cdot B \cdot Zr - 4846,5754 \cdot B \cdot Te - 6913,28927 \cdot Zr \cdot Te \quad \dots(1)$$

Adekvatnost modela (1) izvršena je prema kriteriju Fishera, gdje je za stepene slobode $df_{reg} = 6$, $df_{rez.} = 1$ i prag značajnosti $\alpha = 0,05$ tablična, odnosno kritična vrijednost $F_{(6,1,0.05)} = 233,97$ [7]. Kako je računski dobijena vrijednost $F_{M1} = 0,370$ manja od tablične $F_{Tab.1} = 233,97$, matematički model za brzinu korozionog rasta, v_{CorrM1} **nije adekvatan**.

U narednom koraku na model dobiven u obliku izraza (1) je primijenjena *stepwise* procedura sa ciljem utvrđivanja signifikantnosti uticajnih faktora i njihovih interakcija, odnosno dobijanja adekvatne regresije. Na taj način je dobiven matematički model sa 3 člana, izraz (2):

$$v_{CorrM2} = 5,0791 - 666,352 \cdot B + 37,119 \cdot Te + 3939,073 \cdot B \cdot Zr \quad \dots(2)$$

U tabeli 4 date su statističke karakteristike datog modela (2).

Tabela 4. Statističke karakteristike brzine korozionog rasta v_{corrM2} [8]

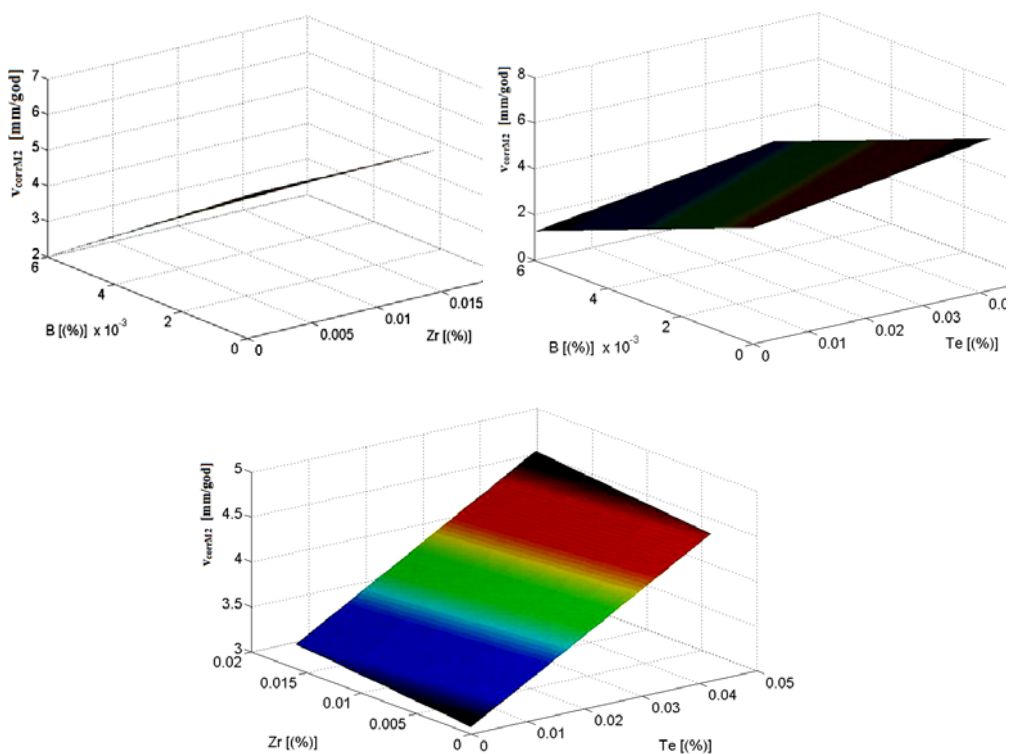
v_{CorrM2}	R^2	S_{ey}	$SS_{\text{reg.}}$	$SS_{\text{rez.}}$	F_{M2}	F_{Tabi}	Signif.
X8CrNiS18-9	0,6893	2,634	32,25	14,53	9,142	6,59	DA

Iz tabele 4. se vidi da regresija prikazana izrazom (2) ima koeficijent determinacije R^2 veći od 0,6893, a koeficijent korelacije R veći od 0,8302.

Adekvatnost modela (2) izvršena je prema kriteriju Fishera, gdje je za stepene slobode $df_{\text{reg}} = 3$, $df_{\text{rez.}} = 4$ i prag značajnosti $\alpha = 0,05$ tablična, odnosno kritična vrijednost $F_{(3,4,0.05)} = 6,59$ [7]. Kako je računski dobijena vrijednost $F_{M2} = 9,142$ veća od tablične $F_{\text{Tab.2}} = 6,59$, matematički model za brzinu korozionog rasta, v_{CorrM2} je **adekvatan**.

Na osnovu dobivenih vrijednosti koeficijenata korelacije može se zaključiti o karakteru i jačini uticaja pojedinih nezavisno promjenljivih varijabli, tj. najuticajniji je sadržaj bora i telura, kao i interakcije uticajnih faktora prvog reda bor-cirkonij.

Naknadnom analizom određena je funkcionalna zavisnost rezultata brzine korozije sa osnovnim parametrima sadržaja bora, cirkonija i telura. Budući da se površine regresije (opisane izrazom (2)) ne mogu predstaviti u trodimenzionalnom prostoru, regresione varijable su zamijenjene njihovim prosječnim vrijednostima. Prikazi 3D modela za različite vrijednosti promjenljivih varijabli u posmatranom intervalu dati su na slici 2, za srednju vrijednost treće komponente.



Slika 2. Zavisnost brzine korozije od sadržaja bora, cirkonija i telura [6]

5. ZAKLJUČCI

Austenitni nehrđajući čelik X8CrNiS18-9 ima viši sadržaj sumpora zbog poboljšanja mašinske obradivost. Međutim, dok sumpor poboljšava mašinsku obradivost istovremeno smanjuje otpornost čelika prema koroziji.

U radu je prikazan uticaj bora, cirkonija i telura na korozionu postojanost ovog čelika, i simuliran uticaj ovih elemenata na brzinu korozije sa Matlab programom, te se može zaključiti slijedeće:

- sve taline, izuzev one u kojoj je legirajući elemenat jedino telur, pokazuju smanjivanje brzine korozije u odnosu na talinu bez legirajućih elemenata;
- talina u kojoj je legirajući elemenat jedino telur pokazuje izrazito povećanje brzine korozije;
- talina sa kombinacijom bora i cirkonija pokazala je najpozitivniji uticaj od svih ispitivanih varijanti, odnosno najveće smanjenje brzine korozije;
- taline u kojima je telur u kombinaciji sa drugim elementima, borom, zatim cirkonijem, ali i sa borom i sa cirkonijem pokazuju smanjenje brzine korozije u odnosu na talinu bez legirajućih elemenata, pogotovo u slučaju taline u kojoj je dat u kombinaciji samo sa borom, čime se njegov štetan uticaj na brzinu korozije na određen način amortizuje.

7. REFERENCE

- [1] Outokumpu Corrosion Handbook, 10th edition ed., Outokumpu Oyj, Espoo, 2009.
- [2] Stjepan Kožuh: "Specijalni čelici - skripta", Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [3] http://www.aalco.co.uk/datasheets/Stainless-Steel_1.4305-303_107.ashx
- [4] http://www.steelnumber.com/en/steel_composition_eu.php?name_id=101
- [5] <http://www.northamericanstainless.com/wp-content/uploads/2010/10/Grade-303.pdf>
- [6] D. Mujagić: "Doprinos istraživanju uticaja mikrolegiranja sa borom, cirkonijem i telurom na osobine austenitnog nehrđajućeg čelika sa dodatkom sumpora X8CrNiS18-9", doktorska disertacija, Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2017.
- [7] S. Ekinović: "Metode statističke analize u Microsoft Excel-u", Univerzitet u Zenici, Mašinski fakultet, Zenica, 2008.
- [8] MATLAB version 6.5.1, The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, 2003.