ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1978

Seria: HUTNICTWO z. 14 Nr kol. 545

Lucjan SWADŹBA
Marek JAGIEŁKO

ZASTOSOWANIE PROCESU DYFUZYJNEGO KRZEMOWANIA DLA ZWIĘKSZENIA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ ŻELIWA SFEROIDALNEGO W 10% ROZTWORZE HCl

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań odporności korozyjnej żeliwa sferoidalnego w środowisku 10% kwasu solnego. Dyfuzyjne warstwy z krzemem uzyskiwano metodą elektrolizy stopionych soli na bazie metakrzemianu sodu. Podano podstawowe parametry procesu: temperaturę, czas oraz gęstość prądową. Badania wykazały bardzo wysoką odporność krzemowanego żeliwa sferoidalnego w środowisku 10% HCl.

Rozwój współczesnej techniki związany jest z koniecznością stosowania wysokich temperatur pracy, wysokich szybkości i złożonych obciążeń, a także z eksploatacją części maszyn i urządzeń w warunkach określanych jako środowiska agresywne. Ochrona stali (a przede wszystkim żeliw) za pomocą procesu dyfuzyjnego nasycania krzemem nie znalazła szerszego zastosowania w przemyśle. Przyczyny tego stanu rzeczy należy dopatrywać się w tym, że wyniki badań (mimo ich znacznej ilości) nie są systematycznie publikowane lub publikowane w trudno dostępnych czasopismach.

W procesie dyfuzji krzemu do żelaza, stali i żeliw, na powierzchni wyrobów powstaje roztwór stały krzemu w żelazie oraz krzemki żelaza posiadające wysoką odporność na działanie kwasów, zasad i soli.

Jak wiadomo, najbardziej agresywnymi ośrodkami, w których stale nie ulegają pasywacji, są:

- kwasy utleniające o niskich stężeniach (poniżej 30%): siarkowy, azotowy, szczawiowy, fosforowy itp.
- żrące ługi niszczące warstewki pasywne,
- kwas solny zawierający jony Cl^- (w dowolnych stężeniach).

Dane literaturowe (1) świadczą o dużej odporności na działanie tych środowisk stali poddanych dyfuzyjnemu krzemowaniu. Tabela 1 przedstawia wyniki badań odporności korozyjnej żelaza armco poddanego procesowi dyfuzyjnego krzemowania [1]. Wyniki tych badań świadczą o dużej odporności dyfuzyjnych warstw krzemowych na korozyjne działanie: 10% HCl, 10% H_2SO_4, 10% H_3PO_4, 3% NaCl, 5% $CaCl_2$, 5% Na_2SO_4. W ww. pracy przeprowadzono badania nad wpływem grubości warstwy dyfuzyjnej na odporność korozyjną w 10% H_2SO_4 oraz 10% HCl. Analiza wyników wskazuje na to, że zwiększenie grubości warstwy dyfuzyjnej nie podwyższa w sposób jednoznaczny odporności ko-

rozyjnej. Tłumaczyć to można tym, że przy grubości warstwy przekraczającej 100 (μm) na powierzchni fazy zaczynają pojawiać się wydzielenia fazy α' (Fe_3Si) wskutek czego powstaje duża liczba mikroogniw, gdzie anodami są cząstki α a katodami wydzielenia fazy α'. Zwiększenie grubości warstwy do ok. 200 (μm) pozwala na uzyskanie ciągłej i nieporowatej warstwy składającej się z fazy α, co wiąże się z podwyższeniem odporności korozyjnej warstwy dyfuzyjnej.

Jako optymalną pod względem odporności korozyjnej autorzy ww. pracy uważają warstwę dyfuzyjną o grubości 50 μm, w której występuje tylko faza α.

Tabela 1

Czas hartowania próby (doby)	Zmniejszenie ciężaru próbek, mg/cm^2					
	wyjściowe	nakrzemowane	wyjściowe	nakrzemowane	wyjściowe	nakrzemowane
Stężenie środowiska korozyjnego	HCl, 10%		H_2SO_4 10%		H_3PO_4 10%	
1	4,7	0	12,2	0,06	0,73	0,07
3	13,6	0	34,8	0,16	2,22	0,21
6	26,8	0	67,3	0,32	4,08	0,35
10	61,37	0,08	103,1	0,36	7,02	0,41
Stężenie środowiska korozyjnego	NaCl 3%		$CaCl_2$ 5%		Na_2SO_4 5%	
1	0,3	0,08	0,20	0,01	0,18	0
3	0,5	0,25	0,47	0,03	0,71	0,04
6	0,8	0,43	0,93	0,05	1,27	0,12
10	1,4	0,48	1,72	0,06	2,15	0,12

Proces dyfuzyjnego krzemowania można stosować nie tylko dla żelaza i stali węglowych lecz również dla stali kwasoodpornych chromowo-niklowych. Chociaż podwyższenie odporności korozyjnej dla tych stali (np. 1H18N9T) wynosi od 1,5 do 2 razy, to jednak należy pamiętać, że stale te już same w sobie są kwasoodporne. Mikrotwardość tych stali po procesie krzemowania wzrasta z ok. 100 (kG/mm^2) do 600 kG/mm^2 [1].

We wrzących kwasach warstwy krzemowe ulegają zniszczeniu tym szybciej, im wyższe jest stężenie kwasu. Jednak i w tym przypadku krzemowanie wykazuje swój dodatni wpływ. Na przykład we wrzącym 10% kwasie siarkowym niekrzemowana próbka żelaza armco ulega rozpuszczeniu w ciągu kilku minut,

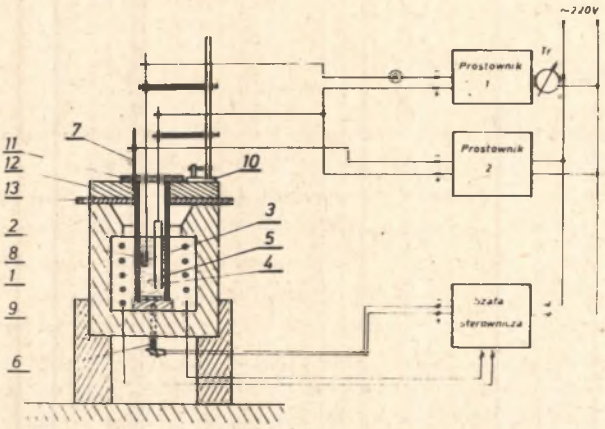
próbka ze stali H18N8 w ciągu 30 godzin, natomiast nakrzemowana na dużą głębokość próbka z żelaza armco po 24 godzinach wykazała ubytek 3,1% ciężaru, po 48 godz. - 0,5%, po 120 godz. - 0,4%, po 178 godz. - 0,7%, po 240 godz. - 0,3%. Otrzymana zależność ma charakter paraboliczny i świadczy o tym, że nakrzemowana warstwa zapewnia niezawodną ochronę metalu.

Proces dyfuzyjnego krzemowania może znaleźć zastosowanie dla:

- części osprzętu w przemyśle chemicznym, naftowym i papierniczym, które pracują w ośrodkach słabych kwasów, np. gniazda zaworów, panewki, wałki i wirniki pomp, płaszcze wodne cylindrów, armatura itp.,
- w przemyśle okrętowym dla osprzętu urządzeń pracujących w wodzie morskiej,
- części pomp hydraulicznych.

1. Badania własne

W pracy przeprowadzono badania odporności żeliwa sferoidalnego perlityczno-ferrytycznego poddanego procesowi dyfuzyjnego krzemowania na korozję w 10% roztworze kwasu solnego.



Rys. 1. Schemat stanowiska do dyfuzyjnego krzemowania w stopionych solach

Proces dyfuzyjnego nasycania prowadzono metodą elektrolizy stopionych soli w aparaturze przedstawionej na rys. 1. Do stopionych soli o składzie:

70% metakrzemianu sodu Na_2SiO_3,
20% chlorku sodu $NaCl$,
10% węglika krzemu SiC,

wprowadzono anodę wykonaną z węglika krzemu oraz katodę, którą stanowiła próbka z żeliwa sferoidalnego o odpowiednio przygotowanej powierzchni.

Parametry prowadzenia procesu dyfuzyjnego nasycania:

- temperatura prowadzenia procesu - 1050°C,
- czas procesu - 1÷3 (h)
- gęstość prądowa - 0,15 (A/cm^2).

Parametry prądowe nastawiano za pomocą autotransformatora oraz dwóch prostowników selenowych.

Dla uniknięcia niebezpieczeństwa rozpuszczania się materiału tygla, w czasie procesu zastosowano tzw. ochronę katodową. Optymalne parametry procesu przyjęto na podstawie badań wstępnych [2].

2. Badanie odporności korozyjnej

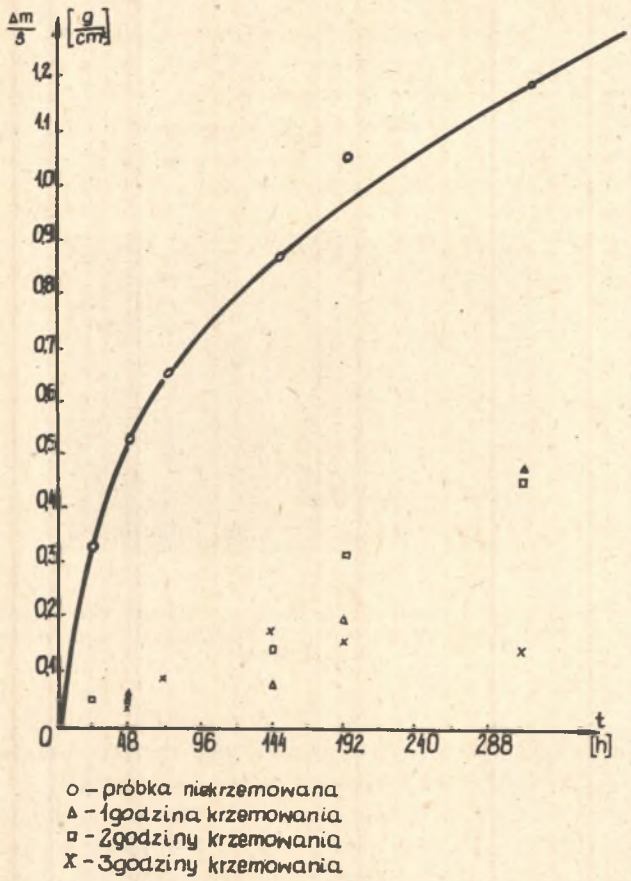
Próbki po procesie krzemowania umieszczano w roztworze 10% HCl. Objętość roztworu znacznie przekraczała sumaryczną objętość próbek. Próbki wyjmowano ze środowiska korozyjnego w odstępach dwudziestoczterogodzinnych a następnie poddawano badaniom mikroskopowym oraz określano ubytki ciężarowe.

3. Wyniki badań

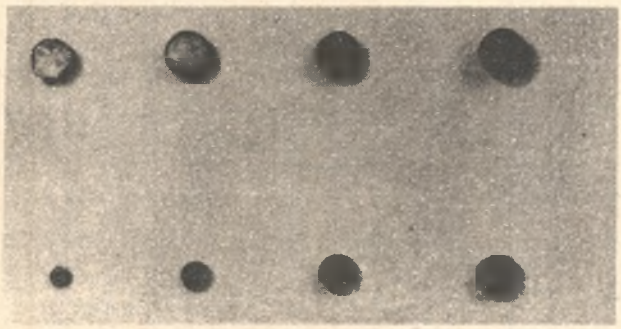
Wyniki badań odporności korozyjnej w 10% roztworze kwasu solnego wskazują na znaczną odporność dyfuzyjną warstw krzemowych na działanie tego kwasu. Odporność ta wzrasta do pewnego stopnia ze wzrostem czasu prowadzenia procesu dyfuzyjnego nasycania. Wiąże się to ze wzrostem koncentracji krzemu w warstwie dyfuzyjnej. Zwiększenie grubości fazy ferrytu krzemowego nie podwyższa w sposób wyraźny odporności korozyjnej warstw krzemowych, gdyż przy grubości warstwy ok. 100 μm na powierzchni warstwy pojawiają się wydzielenia fazy α', wskutek czego powstają mikroogniwa.

Badania własne potwierdziły zasadniczo wyniki pracy [1], której autorzy podają, że najbardziej odporne na działanie środowisk agresywnych są warstwy dyfuzyjne o grubości ok. 50 μm składające się z fazy α. Wniosek ten został wysunięty w odniesieniu do krzemowanego żelaza armco. W przypadku krzemowania żeliw istnieje możliwość uzyskiwania zwartych i nieporowatych warstw o znacznie większej grubości, a co się z tym wiąże o znacznie większej koncentracji w nich krzemu.

Wyniki badań odporności korozyjnej przedstawiono na rys. 2. Próbki nienakrzemowane wykazywały znaczne ubytki masy już po 24 godzinach badań, podczas gdy ubytek masy próbek nakrzemowanych dla wszystkich czasów krzemowania był minimalny. Dla dłuższych czasów badań korozyjnych zaznaczała się jeszcze większa różnica na korzyść próbek nakrzemowanych. Krzemowane żeliwo sferoidalne jest ok. 10-krotnie bardziej odporne na działanie 10% roztworu HCl niż to samo żeliwo w stanie wyjściowym.



Rys. 2. Odporność korozyjna krzemowanego i niekrzemowanego żeliwa sferoidalnego w 10% roztworze kwasu solnego



Rys. 3. Wygląd próbek po badaniu odporności na działanie 10% roztworu kwasu solnego. Czas badań od lewej odpowiednio: 24, 72, 192, 312 godz.

Rząd górny - próbki po 3 godz. krzemowania, rząd dolny - próbki niekrzemowane

Dla lepszego zobrazowania różnicy w ubytkach masy próbek nakrzemowanych i niekrzemowanych, na rys. 3 przedstawiono zdjęcie, na którym w górnym rzędzie widoczne są próbki żeliwa krzemowanego po różnym czasie badań korozyjnych, a w dolnym próbki z żeliwa wyjściowego po takim samym okresie badań korozyjnych. Różnica w ubytkach masy szczególnie uwidacznia się dla czasu badań korozyjnych wynoszącego 312 godzin.

Rys. 4. Mikrofotografia przekroju próbki z żeliwa sferoidalnego po 312 godz. badań korozyjnych w 10% roztworze kwasu solnego Pow. 250 x

Rys. 5. Mikrofotografia przekroju próbki z żeliwa sferoidalnego poddanej procesowi dyfuzyjnego krzemowania po 312 badań korozyjnych w 10% roztworze kwasu solnego Pow. 250 x

Rys. 4 przedstawia mikrofotografię przekroju poprzecznego próbki niekrzemowanej po 312 godz. badań korozyjnych, a rys. 5 przedstawia mikrofotografię przekroju poprzecznego próbki poddanej procesowi krzemowania w ciągu 3 godz. oraz działaniu 10% roztworu HCl w ciągu 312 godz. O ile próbka niekrzemowana została w znacznym stopniu zaatakowana przez korozję wżerową to próbka krzemowana okazała się nienaruszona.

4. Wnioski

1. Proces dyfuzyjnego krzemowania w stopionych solach podwyższa odporność korozyjną żeliwa sferoidalnego w środowisku 10% roztworu kwasu solnego ok. 10-krotnie.
2. Warunkiem uzyskania wysokiej odporności korozyjnej dyfuzyjnych warstw krzemowych jest ich szczelność i duża zawartość w nich krzemu.

3. Optymalne parametry prowadzenia procesu dyfuzyjnego nasycania dla uzyskania wysokiej odporności korozyjnej są następujące:
   - czas procesu - 3 (h),
   - temperatura procesu - 1050°C,
   - gęstość prądowa - 0,15 (A/cm^2).
4. Dyfuzyjne krzemowanie może znaleźć zastosowanie w tych gałęziach przemysłu, gdzie elementy oprzyrządowania są narażone na działanie kwasu solnego.

LITERATURA

[1] Lachowicz L.S.: Silicirowanije mietałłow i spławow. Minsk 1972.
[2] Swadźba L., Jagiełko M.: II Międzynarodowa Konferencja Naukowa - Obróbka powierzchniowa wyrobów ze stopów żelaza. Procesy oczyszczania i ulepszania. Katowice - Jaszowiec 1973.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИОННОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
СФЕРОИДНОГО ЧУГУНА В СРЕДЕ 10% HCl

Р е з ю м е

В статье представлены результаты исследований коррозионной устойчивости сфероидизованного чугуна в среде 10% соляной кислоты.

Диффузионные слои с кремнием получали методом электролиза расплавленных солей на базе метасиликата натрия.

В статье поданы основные параметры процесса: температура и время, а также токовая плотность.

Исследования показали, очень высокое сопротивление сфероидизованного кремневого чугуна в среде 10% HCl.

APPLICATION OF SILICON COATINGS FOR CORROSION RESISTANCE
OF SPHEROIDAL GRAPHITE IRON IN 10% HYDROCHLORIDE ACID INCREASE

S u m m a r y

The results of corrosion resistance investigations of spheroidal graphite iron in 10%-hydrochloric acid correding medium have been described. The diffusion layers with silicon content were obtained by sodium metasilicate-base melting salt electrolysis technique. Essential process variables: temperature,. time, current density were given. The study has revealed very high resistance of spheroidal graphite iron in 10% hydrochloric acid medium.