

Barbara KALANDYK¹, Anna RAKOWSKA²

KOROZYJNO - EROZYJNE ZACHOWANIE STALIWA Cr-Ni W ŚRODOWISKU SOLANKI

1. WPROWADZENIE

Podczas wydobycia węgla kamiennego z krajowych kopalń, wypompowuje się również duże ilości wód kopalnianych, które są przeważnie solankami o różnym stężeniu zawartych w nich soli. Elementy pomp służących do przepompowywania wód kopalnianych wykonuje się przeważnie z wysokostopowego, kwasoodpornego staliwa 18Cr-9Ni, czy 19Cr-11Ni-2Mo [1-4]. Jednak coraz częściej na odlewy stosuje się nowoczesne gatunki staliwa chromowo - niklowego o strukturze ferrytyczno - austenitycznej, charakteryzujące się zmniejszonym stężeniem deficytowego niklu i lepszą odpornością korozyjną i wytrzymałością [1,5].

Szybkość niszczenia korozyjno - erozyjnego jest w dużej mierze uwarunkowana stopniem agresywności środowiska, jak i gatunkiem stali zastosowanej na elementy odlewane i zastosowanej obróbki cieplnej. Dlatego celem niniejszych badań było wskazanie, które ze staliw Cr-Ni najlepiej nadaje się na elementy pomp pracujących w środowisku wód kopalnianych.

2. METODYKA BADAŃ

Do badań wytypowano konwencjonalne austenityczne staliwo 18Cr-9Ni i 19Cr-11Ni-2Mo stosowane na elementy pomp oraz nowoczesne staliwo ferrytyczno – austenityczne (F-A) (Tabela 1). Próbkę do badań pochodziły z wytopów przemysłowych, a w przypadku staliwa (F-A) z wytopu laboratoryjnego.

Tabela 1. Skład chemiczny badanego staliwa (% masowe)

| ozn | C | Mn | Cr | Ni | Mo | P | S |
|-------------|-------|------|-------|------|------|-------|--------|
| 18-9 | 0,16 | 0,32 | 19,82 | 9,01 | 0,02 | 0,001 | 0,005 |
| 18-11-2 (Y) | 0,048 | 0,81 | 19,70 | 11,7 | 2,0 | 0,001 | 0,0014 |
| F-A (W3) | 0,041 | 0,89 | 27,30 | 5,97 | 2,57 | 0,001 | 0,0047 |
| (Wp5) | 0,035 | 0,96 | 24,3 | 5,42 | 2,8 | 0,01 | 0,01 |

¹ / dr inż. Barbara KALANDYK - Katedra Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych, Wydz. Odlewnictwa AGH

² / dr inż. Anna RAKOWSKA –Katedra Fizykochemii Ciała Stałego, Wydział Inż. Materiałowej i Ceramiki AGH; PAN Instytut Metalurgii i Inż. Materiałowej

Wlewki badawcze poddano obróbce cieplnej (przesycaniu z temperatury 1060°C z chłodzeniem w wodzie). Następnie wycięto z nich próbki ($\phi 20 \times 11 \div 15$ mm) do oceny odporności korozyjno – erozyjnej. Badania korozyjno – erozyjną przeprowadzono w solance pochodzącej z kopalni węgla kamiennego. Użyta do badań solanka zawierała 6171mg/dm³ jonów Cl⁻ oraz około 0,64g osadu w 100ml. Powierzchnię $\phi 20$ mm próbek przed umieszczeniem w urządzeniu badawczym poddano szlifowaniu na papierze ściernym, kończąc na papierze o numerze ziarna 800, a następnie przepolerowano. Prędkość wirowania próbek w solance wynosiła 360 obr/min, czas badań wynosił 413godz. Odporność korozyjno – erozyjną oceniano, dokonując pomiaru masy próbek przed i po badaniach, a następnie obliczano relatywną stratę masy.

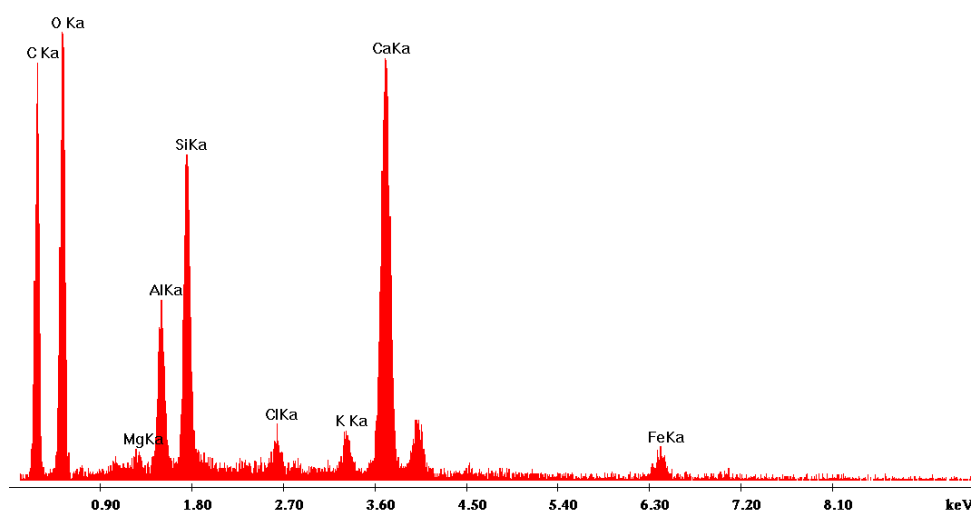
Analizę składu chemicznego obszarów korozyjnych przeprowadzono po zakończeniu badań, wykorzystując elektronowy mikroskop skaningowy wyposażony w analizator dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM, EDS) firmy EDAX.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

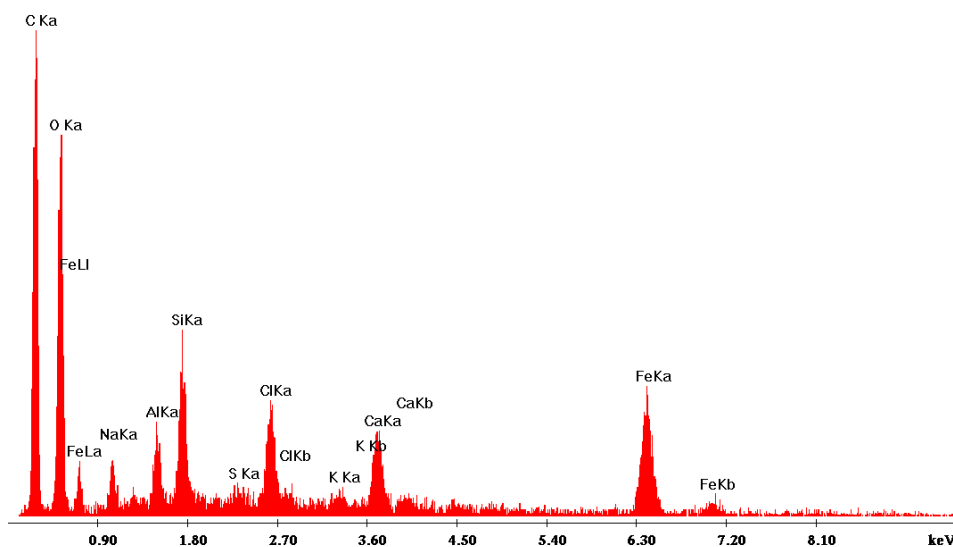
Przeprowadzone badania skaningowe w niskiej próżni, osadu zawartego w solance wykazały zwiększoną zawartość takich pierwiastków jak C, Si, Al, Ca i tlenu. W mniejszej ilości występowały takie pierwiastki jak: K i Cl. Przykładowy skład chemiczny osadu przedstawiono na rys.1a,b.

Korozyjno - erozyjne zachowanie się staliwa Cr-Ni w środowisku solanki zawierającej 6171mg/dm³ jonów Cl⁻ oceniano na podstawie relatywnych ubytków masy próbek, które obliczono po zakończeniu badań.

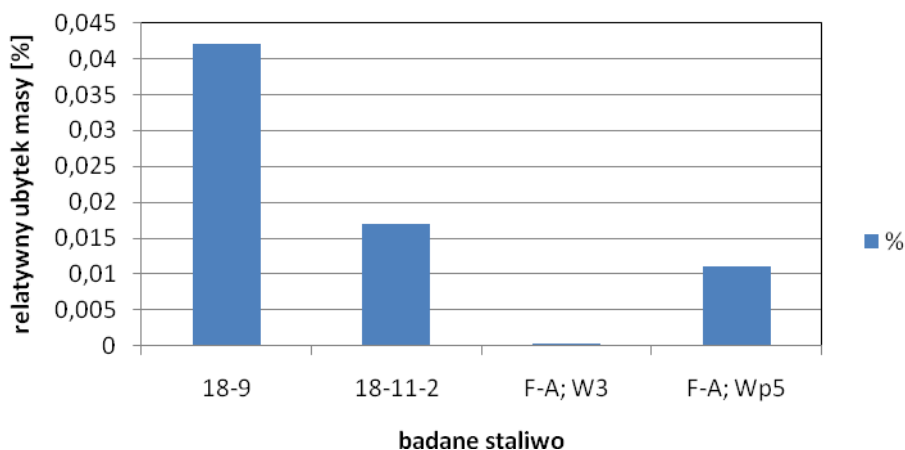
Na podstawie pomiarów masy próbek stwierdzono, że największe straty masy otrzymano dla próbki ze staliwa 18Cr-9Ni. Po 413godz. badań wynosiły one 0,016g co stanowi 0,042% masy początkowej próbki. Dla próbki ze staliwa 19Cr-11Ni-2Mo straty masy wynosiły 0,008g co stanowi 0,017% masy początkowej. W przypadku próbki (W3- Tabela 1) ze staliwa F-A nie stwierdzono zmian masy (rys.2). Natomiast wzrost stężenia szkodliwych domieszek tj: P i S w próbce WP5 doprowadził do pojawienia się ubytku masy wynoszącego 0,012% masy początkowej. Mniejsze straty masy jakie wykazują staliwa ferrytyczno – austenityczne w stosunku do austenitycznych staliw 18Cr-9Ni i 19Cr-11Ni-2Mo, mogą wynikać z obecności większej ilości fazy ferrytycznej. Faza ta zwiększa nie tylko wytrzymałość ale również twardość staliwa F-A.



a)

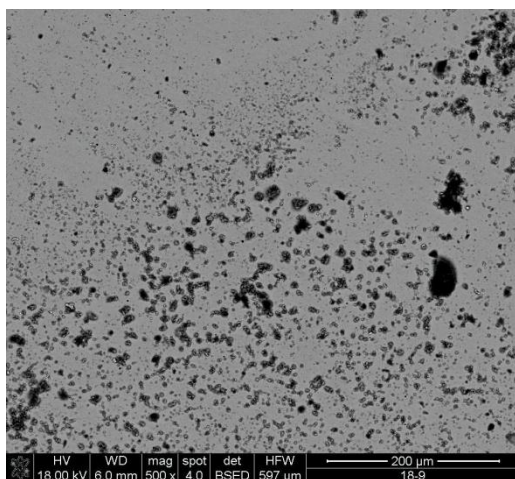


b)
Rys.1. Spektrom energorozdzielcze z osadu zawartego w solance – przykłady

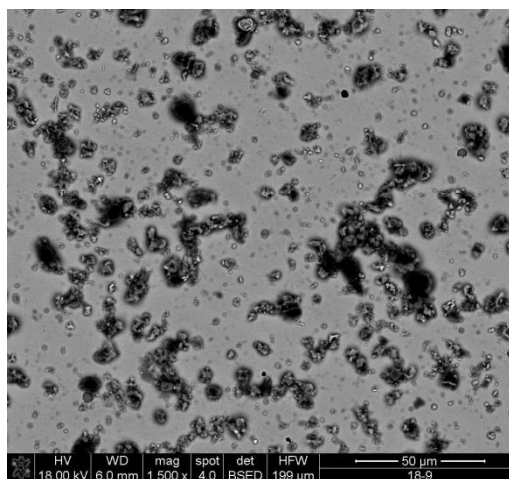


Rys. 2. Zmiana masy próbek po badaniach korozyjno - erozyjnych

Na podstawie wizualnej oceny powierzchni próbek po przeprowadzonych badaniach korozyjno - erozyjnych w solance stwierdzono, że w przypadku staliwa 18Cr-9Ni (rys.3) i 19Cr-11Ni-2Mo widoczne były obszary, które uległy korozji lokalnej.



pow.500x

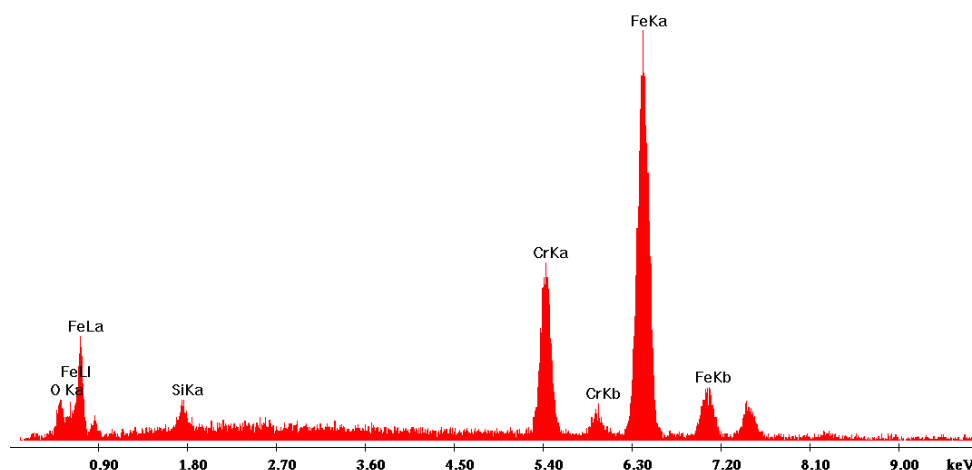


pow.1500x

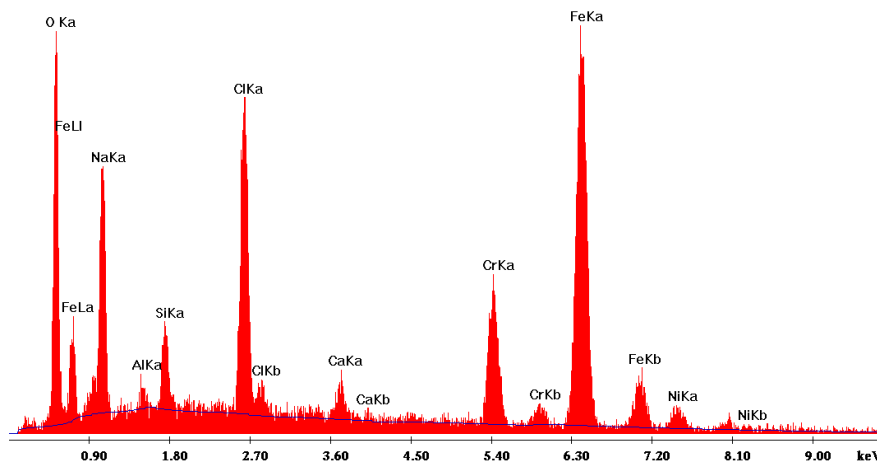
Rys.3. Powierzchnia próbki ze staliwa 18Cr-9Ni po zakończeniu cyklu badań w solance

Badania metalograficzne przeprowadzone przy użyciu mikroskopu skaningowego potwierdziły zarówno ocenę wizualną jak i wykazały różną degradację powierzchni próbek, która była bezpośrednią przyczyną strat masy badanego staliwa Cr-Ni. Na powierzchni próbki z typowego staliwa 18Cr-9Ni zaobserwowano najwięcej obszarów świadczących o zużyciu korozyjno – erozyjnym, w porównaniu ze staliwem 19Cr-11Ni-2Mo czy 27Cr-6Ni-2Mo. W przypadku tych dwóch ostatnich staliw, na ich powierzchniach można było wyróżnić obszary ferrytu i austenitu, chociaż próbki nie były trawione. Zatem należy sądzić, że po 413 godz. badań w środowisku solanki próbki uległy podtrawieniu.

Analiza składu chemicznego obszarów posiadających korozyjno - erozyjne charakter zniszczenia wskazuje, że obszary te są bardzo niejednorodne, zwłaszcza w przypadku staliwa 18Cr-9Ni (rys.4,5). Obszary korozyjne miały zmienny skład chemiczny. W zależności od miejsca pomiaru zawartość tlenu sięgała 40-50% a pozostałych pierwiastków: 18-40%Na, 7- 20%Cl, ok. 5,5%Cr, ok. 2,5%Si. Obszary pozbawione korozji lokalnej nie zawierały warstwy tlenków i jonów Cl⁻ (rys.4)

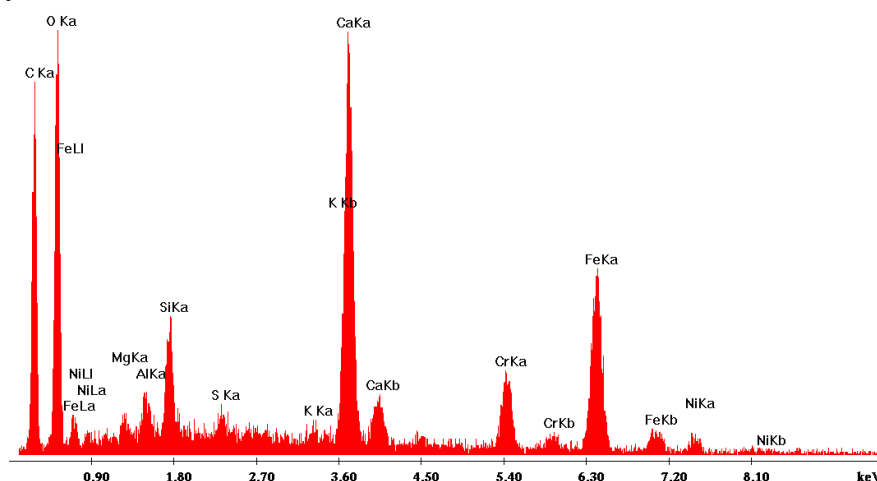


Rys.4. Spektrum energorozdzielcze staliwa 18Cr-9Ni z obszaru pozbawionego korozji

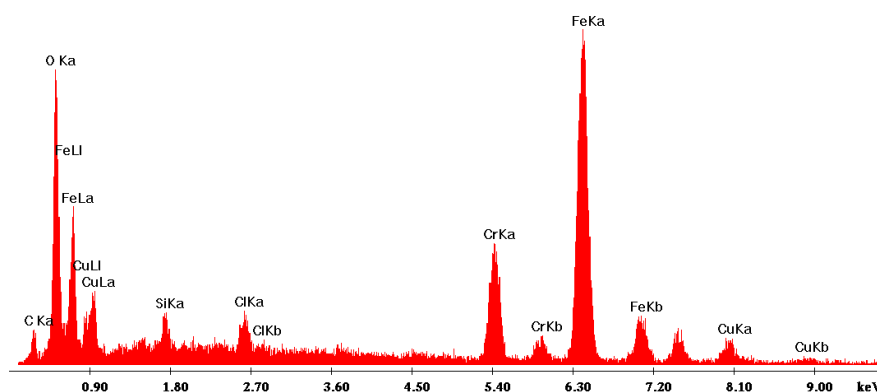


Rys.5. Spektrom energorozdzielcze staliwa 18Cr-9Ni z obszaru korozyjnego – przykład

Na powierzchni staliwa 19Cr-11Ni-2Mo i sporadycznie na powierzchni staliwa 27Cr-6Ni-2Mo obserwowano mniej obszarów zużycia korozyjno - erozyjnego w stosunku do staliwa 18Cr-9Ni. Ich analiza wykazała, że zawierają one głównie Ca, C i tlen oraz w mniejszej ilości Si, Al i Cr (rys.6).



a)

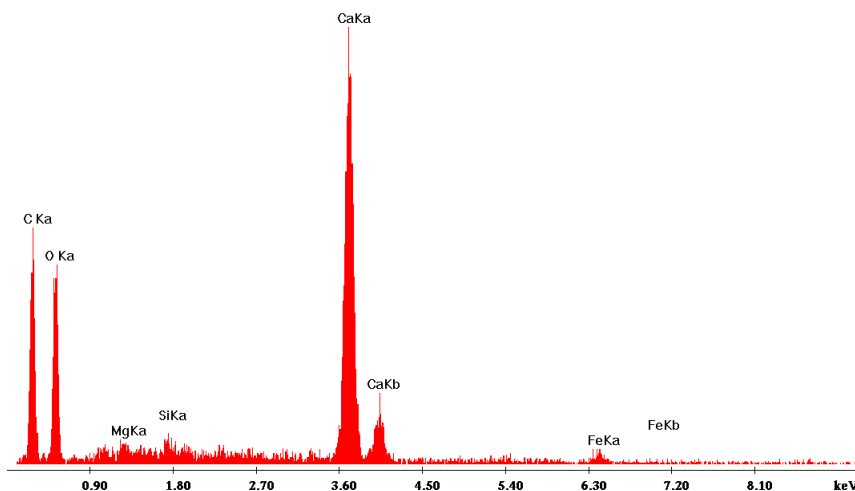


b)

Rys.6. Spektrom energorozdzielcze staliwa 19-11-2 z obszaru korozyjnego – przykłady

W porównaniu ze staliwem 18Cr-9Ni, w obszarach korozyjnych na powierzchni staliwa 19Cr-11Ni-2Mo zaobserwowano dużo mniejszą zawartość jonów Cl⁻. Zawartość pozostałych

pierwiastków wynosiła około 31-56% C 34-47% tlenu, 1,5-7%Ca, 2-4%Cr. Obszary pozbawione korozji lokalnej zawierały około: 12% tlenu, 16% Cr, 11%Ni i 1,56% Mo. Skład chemiczny nielicznych obszarów korozji lokalnej powstałych na powierzchni staliwa ferrytyczno - austenitycznego, wykazywał duże podobieństwo do staliwa 19Cr-11Ni-2Mo z tą różnicą, że nie stwierdzono w nich obecności jonów Cl⁻.



Rys.7 Spektrum energorozdzielcze z ciemnych obszarów - staliwo 19-11-2 i F-A

Wyniki badań odporności korozyjno – erozyjnej wskazują, że nowoczesne staliwa ferrytyczno – austenityczne (F-A) charakteryzują się większą odpornością na działanie wód kopalnianych zawierających jony chlorkowe niż konwencjonalne stale 18Cr-9Ni czy stale 19Cr-11Ni-2Mo. Przeprowadzona analiza składu chemicznego obszarów korozyjnych badanego staliwa Cr-Ni wykazała obecność jonów Cl⁻ tylko o obszarach korozyjnych znajdujących się na powierzchniach staliwa 18Cr-9Ni i 19Cr-11Ni-2Mo.

Stwierdzono również, że na odporność korozyjno – erozyjną staliwa F-A ma również wpływ ilość szkodliwych domieszek tj.: P i S. Im mniejsza zawartość P (0,001%) i S (0,004%) tym lepsza jest odporność korozyjno - erozyjna w środowisku solanki.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań korozyjno - erozyjnych w środowisku solanki, w czasie 413godz. badań stwierdzono, że największymi stratami masy wynoszącymi 0,042% charakteryzowało się typowe staliwo 18Cr-9Ni. W przypadku staliwa 19Cr-11Ni-2Mo straty masy były mniejsze i stanowiły 0,017%.

Analiza składu chemicznego obszarów korozyjnych powstałych na powierzchniach badanego staliwa Cr-Ni potwierdziła odporność staliwa ferrytyczno - austenitycznego na działanie środowiska zawierającego jony Cl⁻.

LITERATURA

- [1] Sedriks A.J., Corrosion of stainless steel, 2nd Ed., New York, NY Wiley, (1996).
- [2] CASTI Handbook of Stainless steel and nickiel alloys; vol 2, Canada (2001).
- [3] Głownia J., Szczypkowski D., Kalandyk B., Górniok J., Sobula S.: Niskowęglowe staliwo ferrytyczno-austenityczne na odlewy pomp; Przegląd Odlewnictwa, t.58, 2008, nr12, s.616.
- [4] Leksykon Materiałoznawstwa pod redakcją L. Dobrzańskiego; Verlag Dashofer, Warszawa (2009).
- [5] Kalandyk B., Starowicz M., Mechanical properties and corrosion behaviour of 18Cr-11Ni-2,5Mo cast steel, Archives of Foundry Engineering, vol.9, 4, 2009 p.87-90; ISSN(1897-3310).

Praca wykonana w ramach działalności statutowej AGH, nr 11.11.170.318 zad. 5