

JELENA PJEŠČIĆ¹, DARKO VUKSANOVIĆ¹,
DRAGAN RADONJIĆ¹, VESELINKA GRUDIĆ¹,
REFIK ZEJNILOVIĆ²

Originalni naučni rad
UDC:620.197.3 :669.15'74

Ispitivanje efekta inhibitora na koroziono ponašanje austenitnog manganskog čeličnog liva u vodenim rastvorima

Za izradu rezervnih djelova mlinova i drobilica kao nezamjenljiv materijal koristi se austenitni manganski čelični liv. U toku rada ovaj materijal je izložen abrazivnom habanju i udarnom opterećenju. Osim ove primjene austenitno manganski čelici mogu biti korišćeni i kao materijali u uslovima vodene korozione sredine.

Abrazivno habanje je često uvećano prisustvom korozivnih materijala, među kojima se može ubrajati i voda, obzirom da je djelovanje korozije znatno izraženije mehaničkim odnošenjem materijala.

Najčešće proizvodi korozije imaju malu otpornost na habanje. Iz prakse je poznato da je brzina habanja obloga kod mlinova za mokro mljevenje cementa mnogo veća u odnosu na brzinu habanja obloga kod suvog mljevenja.

Cilj ovog rada je da pokaže uticaj različitih inhibitora na koroziono ponašanje austenitnog manganskog čeličnog liva, koji u svom sastavu ima različit odnos aluminijuma i molibdena. Dobijeni rezultati će pokazati efekat korišćenih inhibitora.

Ključne reči: inhibitori, korozija, austenitni manganski čelični liv, vodeni rastvori

UVOD

Izbor načina kojim će se produžiti vijek trajanja opreme koja radi u uslovima agresivne sredine predstavlja stalan izazov za inženjere svih struka. Tehnološki razvoj opreme većih dimenzija i težina, a samim tim i kapaciteta, stvorio je potrebu za razvojem novih poboljšanih materijala koji su u stanju da podnesu često rigorozne uslove rada.

Pouzdanost se može reći da od svog otkrića 1882. godine od strane R.A.Hadfielda, nijedna vrsta čelika i čeličnog liva nije toliko mnogo i na toliko mjesta u svijetu istraživana, kao austenitni manganski čelični liv sa sadržajem mangana od 11-13% i ugljenika od 1,0-1,3% (1).

I pored određenih poboljšanja u proteklom periodu, najveći dio manganskog čeličnog liva koji se u svijetu danas proizvodi, istog je hemijskog sastava kakvog ga je R.A.Hadfield prvi put proizveo.

U ovom radu, pokušaćemo se kroz dodatno legiranje aluminijumom i molibdenom uraditi poboljšanje kvaliteta odlivaka od austenitnog manganskog čeličnog liva. Takođe, izvršićemo ispitivanje korozionog ponašanja austenitnog manganskog čeličnog liva u vodenim rastvorima bez prisustva i uz prisustvo neorganskih inhibitora (NaNO_2 , Na_2CO_3 i K_2CrO_4), na osnovu čega će biti utvrđena njihova koroziona postojanost i sam efekat inhibitora.

Adrese autora: ¹Metalurško-tehnološki fakultet Podgorica, ²Farmaceutski fakultet Podgorica, Crna Gora
Rad primljen: 14.02.2013.

EKSPERIMENTALNI DIO

Svi odlivci austenitnog manganskog čeličnog liva dobijeni su u livnici Instituta za crnu metalurgiju u Nikšiću. Kao osnovni uložak poslužile su šipke \varnothing 40 mm od valjanog ugljeničnog čelika. Potreban sadržaj mangana i ugljenika dobijen je legiranjem sa Fe-Mn(C). Sadržaj silicijuma i molibdena dobijen je korišćenjem Fe-Si i Fe-Mo. Za legiranje sa aluminijumom korišćena su užad od aluminijuma, čistoće 99,9%.

Livenje legura vršeno je loncem kapaciteta 100 kg. Temperatura čeličnog liva kod svih šarži iznosila je 1520°C, a prosječno vrijeme livenja 15 sekundi. Livenje je vršeno u pješčane kalupe, pri čemu su odlivci nakon livenja hlađeni u njima 18-23 časa.

Koroziona i elektrohemijska istraživanja vršena su na opremi za ubrzana ispitivanja-sistem PAR koji čine: potencijostat-galvanostat model 273, diferencijalni elektrometar, koroziona ćelija K0047, standardna zasićena kalomel elektroda, pomoćne elektrode-valjkasti elektrografit, računar sa korozionim softverom SOFTCORR 352 II i štampač.

Eksperimentalni dijagrami dobijeni su korišćenjem metoda:

- metoda polarizacionog otpora, Rp;
- potenciodinamička metoda.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Hemijski sastav ispitivanih legura dat je u tabeli 1.

Tabela 1 - Hemijski sastav ispitivanih legura u masenim %

| Leg. | C | Si | Mn | P | S | Cu | Cr | Ni | Mo | Al |
|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| 1(1) | 1,14 | 0,67 | 13,01 | 0,051 | 0,01 | 0,26 | 0,33 | 0,15 | 0,14 | 0,06 |
| 2(4) | 1,19 | 0,78 | 11,90 | 0,052 | 0,01 | 0,24 | 0,38 | 0,14 | 0,27 | 0,46 |
| 3(7) | 1,18 | 0,64 | 11,30 | 0,052 | 0,01 | 0,24 | 0,38 | 0,15 | 0,30 | 1,33 |
| 4(9) | 1,20 | 0,63 | 11,90 | 0,055 | 0,01 | 0,23 | 0,40 | 0,13 | 0,37 | 2,78 |
| 5(11) | 1,22 | 0,65 | 12,44 | 0,054 | 0,009 | 0,22 | 0,39 | 0,14 | 0,44 | 3,67 |

Iz tabele 1 se vidi da se radi o austenitnim manganskim čelicima, kod kojih je mijenjan prvenstveno sadržaj aluminijuma i molibdena, pri čemu je odnos aluminijuma i molibdena bio najveći kod legure 5 (8,34).

Zbog slabe mehaničke obradivosti radena su samo mjerenja tvrdoće dobijenih legura austenitnog manganskog čeličnog liva.

Rezultati ispitivanja tvrdoće u livenom stanju prikazani su u tabeli 2.

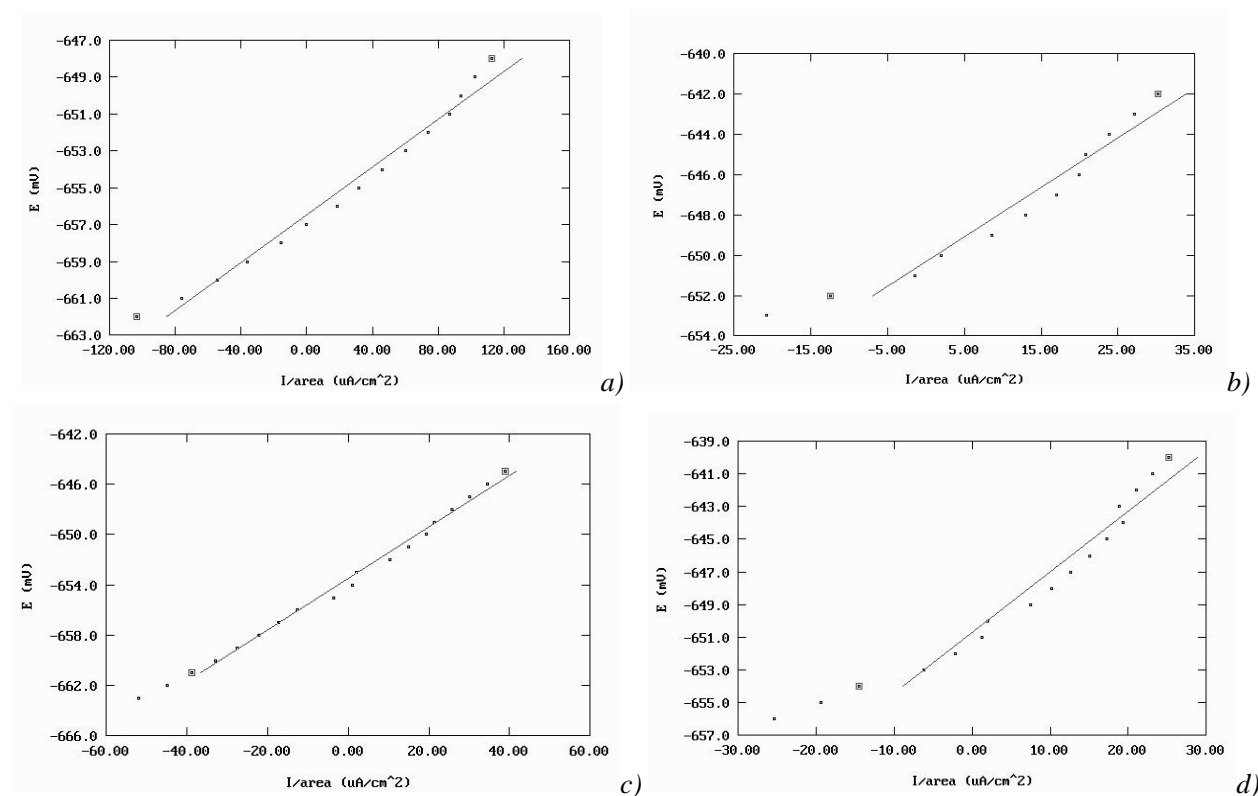
Rezultati ispitivanja tvrdoće u livenom stanju austenitno-manganskih čeličnih livova pokazuju da sa porastom odnosa aluminijuma i molibdena opada tvrdoća u livenom stanju.

Na slici 1 prikazani su eksperimentalno dobijeni dijagrami metodom polarizacionog otpora za leguru 5

u 0,51M rastvoru NaCl bez inhibitora i sa dodatkom tri neorganska inhibitora koncentracija 10^{-4} M.

Tabela 2 - Rezultati ispitivanja tvrdoće u livenom stanju

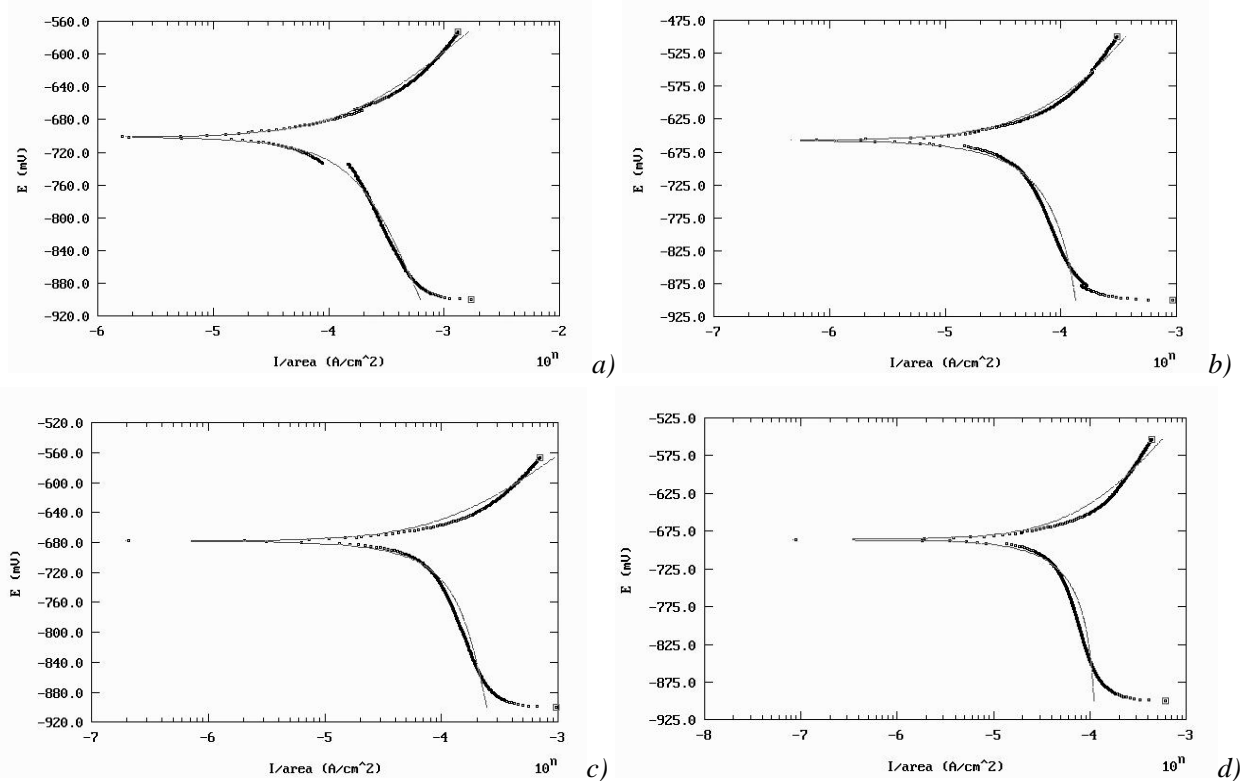
| Broj legure | I mjerjenje tvrdoće (HB) | II mjerjenje tvrdoće (HB) | III mjerjenje tvrdoće (HB) | Srednja vrijednost tvrdoće (HB) |
|-------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 1 | 241 | 241 | 255 | 246 |
| 2 | 269 | 255 | 241 | 255 |
| 3 | 255 | 255 | 255 | 255 |
| 4 | 241 | 229 | 229 | 233 |
| 5 | 217 | 229 | 229 | 225 |



Slika 1 - Linearne polarizacije legure 5: a) bez dodatka inhibitora, b) u prisustvu 10^{-4} M Na_2CO_3 , c) u prisustvu 10^{-4} M $NaNO_2$, d) u prisustvu 10^{-4} M K_2CrO_4

Dijagrami linearne polarizacije (slika 1) su pomjeraju ka pozitivnijim vrijednostima u prisustvu neorganskih inhibitora korozije, u odnosu na dijagram bez dodatka inhibitora. Prema tome, inhibitori utiču na usporavanje brzine korozije, što je i njihova uloga u ispitivanom sistemu hloridnih rastvora.

Na slici 2 date su potenciodinamičke katodne i anodne polarizacione krive za leguru 5 u 0,51M rastvoru NaCl bez inhibitora i sa dodatkom tri neorganska inhibitora koncentracija 10^{-4} M.



Slika 2 - Potenciodinamičke katodne i anodne polarizacione krive legure 5: a) bez dodatka inhibitora, b) u prisustvu 10^{-4} M Na_2CO_3 , c) u prisustvu 10^{-4} M NaNO_2 , d) u prisustvu 10^{-4} M K_2CrO_4

Na dobijenim katodnim i anodnim polarizacionim zavisnostima za leguru 5 (dijagrami su dati na slici 2), jasno se pokazao pozitivan efekat svih inhibitora na brzinu korozije ispitivane legure. Vrijednosti $e(j=0)$ su pomjerene ka pozitivnijim vrijednostima, u odnosu na vrijednost $e(j=0)$ koja je dobijena potenciodinamič-

kim praćenjem legure 5 u rastvoru bez dodatka inhibitora.

Svi rezultati eksperimentalnih istraživanja (sa i bez dodatka inhibitora) na legurama 1-5 dati su u sljedećim tabelama.

Tabela 3 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u prisustvu inhibitora Na_2CO_3

| Legura | Bez inhibitora | | | 10^{-4} M Na_2CO_3 | | |
|--------|----------------|--------------------|---|--------------------------------------|--------------------|---|
| | $e(j=0)$ [mV] | R_p [Ω] | j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] | $e(j=0)$ [mV] | R_p [Ω] | j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] |
| 1 | -674,2 | 110,4 | 196,7 | -611,1 | 147,5 | 147,3 |
| 2 | -627,0 | 270,5 | 80,28 | -624,6 | 272,2 | 79,79 |
| 3 | -650,4 | 65,17 | 333,2 | -640,6 | 240,6 | 90,25 |
| 4 | -668,0 | 214,5 | 101,2 | -653,3 | 301,1 | 72,11 |
| 5 | -656,5 | 64,88 | 334,7 | -650,3 | 245,4 | 88,48 |

Tabela 4 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u prisustvu inhibitora NaNO_2

| Legura | Bez inhibitora | | | 10^{-4} M NaNO_2 | | |
|--------|----------------|--------------------|--|-----------------------------|--------------------|--|
| | $e(j=0)$ [mV] | R_p [Ω] | j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] | $e(j=0)$ [mV] | R_p [Ω] | j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] |
| 1 | -674,2 | 110,4 | 196,7 | -625,9 | 180,2 | 120,5 |
| 2 | -627,0 | 270,5 | 80,28 | -623,6 | 280,5 | 77,42 |
| 3 | -650,4 | 65,17 | 333,2 | -646,2 | 174,0 | 124,8 |
| 4 | -668,0 | 214,5 | 101,2 | 667,1 | 266,0 | 81,65 |
| 5 | -656,5 | 64,88 | 334,7 | -653,5 | 205,2 | 105,8 |

Tabela 5 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u prisustvu inhibitora K_2CrO_4

| Legura | Bez inhibitora | | | 10^{-4} M K_2CrO_4 | | |
|--------|----------------|--------------------|--|--------------------------------------|--------------------|--|
| | $e(j=0)$ [mV] | R_p [Ω] | j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] | $e(j=0)$ [mV] | R_p [Ω] | j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] |
| 1 | -674,2 | 110,4 | 196,7 | -635,6 | 177,9 | 122,1 |
| 2 | -627,0 | 270,5 | 80,28 | -626,8 | 289,0 | 75,15 |
| 3 | -650,4 | 65,17 | 333,2 | -649,6 | 336,6 | 64,51 |
| 4 | -668,0 | 214,5 | 101,2 | -661,8 | 319,0 | 68,08 |
| 5 | -656,5 | 64,88 | 334,7 | -650,7 | 371,4 | 58,46 |

Vrijednosti polarizacionog otpora i gustine struje korozije iz tabela 3-5 može pokazuju da korišćeni inhibitora snižavaju brzine korozije ispitivanih legura u 0,51M rastvoru NaCl, na bazi povećanja vrijednosti R_p i smanjenja vrijednosti j_{corr} . Efikasnost zaštite na osnovu podataka iz tabela računa se prema jednačini:

$$\eta = \frac{j_{corr} - (j_{corr})_{inh}}{j_{corr}}$$

gdje je j_{corr} gustina struje korozije u neinhibiranom, a $(j_{corr})_{inh}$ u inhibiranom rastvoru. Izračunate vrijednosti efikasnosti zaštite date su u tabeli 6.

Tabela 6 - Efikasnost zaštite ispitivanih legura u prisustvu neorganskih inhibitora

| Legura | 10^{-4} M Na_2CO_3 | 10^{-4} M NaNO_2 | 10^{-4} M K_2CrO_4 |
|--------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 25,11% | 38,74% | 37,93% |
| 2 | 0,61% | 3,24% | 6,39% |
| 3 | 72,91% | 62,55% | 80,64% |
| 4 | 28,75% | 19,32% | 32,73% |
| 5 | 73,56% | 68,39% | 82,78% |

Eksperimentalni rezultati iz tabela 7-9 daju jasnu sliku o pozitivnom uticaju sva tri korišćena inhibitora na brzinu korozije kod svih korišćenih legura, upoređujući vrijednosti $e(j=0)$ u rastvoru 0,51M NaCl bez inhibitora i u tri rastvora 0,51M NaCl u koji su dodati

neorganski inhibitori. Najznačajnije pomjeranje potencijala uočeno je kod legure 2 uz dodatak NaNO_2 kao inhibitora.

Tabela 7 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamičkom metodom u prisustvu inhibitora Na_2CO_3

| Legura | Bez inhibitora | 10^{-4} M Na_2CO_3 |
|--------|----------------|--------------------------------------|
| | $e(j=0)$ [mV] | $e(j=0)$ [mV] |
| 1 | -706,5 | -684,6 |
| 2 | -726,2 | -667,7 |
| 3 | -708,0 | -695,3 |
| 4 | -699,3 | -678,7 |
| 5 | -701,4 | -657,4 |

Tabela 8 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamičkom metodom u prisustvu inhibitora NaNO_2

| Legura | Bez inhibitora | 10^{-4} M NaNO_2 |
|--------|----------------|-----------------------------|
| | $e(j=0)$ [mV] | $e(j=0)$ [mV] |
| 1 | -706,5 | -680,4 |
| 2 | -726,2 | -663,1 |
| 3 | -708,0 | -658,8 |
| 4 | -699,3 | -694,5 |
| 5 | -701,4 | -678,1 |

Tabela 9 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamičkom metodom u prisustvu inhibitora K_2CrO_4

| Legura | Bez inhibitora | 10^{-4} M K_2CrO_4 |
|--------|----------------|------------------------|
| | $e(j=0)$ [mV] | $e(j=0)$ [mV] |
| 1 | -706,5 | -675,4 |
| 2 | -726,2 | -693,8 |
| 3 | -708,0 | -661,7 |
| 4 | -699,3 | -694,5 |
| 5 | -701,4 | -685,9 |

ZAKLJUČAK

Dobijeni rezultati ispitivanja austenitnih manganskih čelika pokazuju:

- Koroziona stabilnost ispitivanih austenitno manganskih čeličnih livova isključivo je zavisna od hemijskog sastava, kao i strukture koja se formira prilikom njihovog očvršćavanja.
- Rezultati ispitivanja korozionih osobina svih ispitivanih legura pokazuju da se svi ispitivani čelici (legure) ne ponašaju stabilno u vodenim rastvorima hlorida bez prisustva inhibitora.
- Efekat inhibitora je značajan posebno kod čelika kod kojih je povećan odnos sadržaja aluminijuma i molibdena. Na osnovu ovoga najveću efikasnost zaštite u prisustvu neorganskih inhibitora imao je čelik broj 5, a od korišćenih inhibitora najefikasniji je bio K_2CrO_4 (efikasnost 82,78 %).

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE INHIBITORS EFFECT ON THE CORROSION BEHAVIOR OF AUSTENITIC MANGANESE STEEL CASTINGS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Production of spare parts for mills and crushers as an indispensable material is austenitic manganese steel casting. In the course of this material is subjected to abrasive wear and impact load. In addition to the application of austenitic manganese steels can be used as materials in aqueous corrosive environment conditions.

Abrasive wear is often increased by the presence of corrosive materials, among which counts water, since the corrosion effects are much more pronounced mechanical removal of material.

Corrosion products usually have a low resistance to abrasion. Practice has shown that the wear rate of coating mills for wet grinding of cement is much higher compared to the rate of wear of lining dry milling.

The aim of this paper was to investigate the influence of different inhibitors on the corrosion behavior of austenitic manganese steel, which is composed of different relationships aluminum and molybdenum. The results will show the effect of the used inhibitors.

Key words: inhibitors, corrosion, austenitic manganese steel castings, aqueous solutions

Paper received: 14.02.2013.

Scientific paper

Zahvalnost

Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke Crne Gore na sredstvima dodijeljenim za naučno-istraživački projekat „Ispitivanje uticaja inhibitora na brzinu korozije materijala na bazi željeza i aluminijuma u vodenim rastvorima“.

LITERATURA

- [1] F. Maratray, L'amelioration et la recherche de nouveaux materiaux resistant a l'abrasion, Climax Molybdenium s.a. France, V 1981.
- [2] M.Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibrium in aqueous solutions, Oxford, 1966.
- [3] Mladenović S., Korozija materijala, TMF, 1990
- [4] B. Jegdić, B. Bobić, Piting korozija nerđajućih čelika, deo II: Uticaj nitratnih jona na piting korozija nerđajućih čelika u rastvoru hlorida, Zaštita materijala 45 (2005) broj 3, s. 25-30.
- [5] Michael J. Franklin, David C. White and Hugh S. Isaacs, A study of carbon steel corrosion inhibition by phosphate ions and by an organic buffer using a scanning vibrating electrode, Corrosion Science, Vol. 33, No. 2, pp. 251-260, 1992.
- [6] Fuchs-Godec R., Pavlović, M.G., Tomić, M.V., Effect of Temperature on the Corrosion Inhibition of Nonionic Surfactant TRITON-X-405 on Ferritic Stainless Steel in 1.0 M H_2SO_4 , Ind. Eng. Chem. Res.51(2012)274-284.
- [7] Fuchs-Godec R., Pavlović, M.G., Synergistic effect between non-ionic surfactant and halide ions in the forms of inorganic or organic salts for the corrosion inhibition of stainless-steel X4Cr13 in sulphuric acid, Corrosion Science, 58(2012)192-201.