

CORROSION TEST OF THE SILICONIZED AND CHROMO-SILICONIZED STEELS

ÎNCERCAREA LA COROZIUNE A OTELURILOR SILICIZATE ȘI CROMO-SILICIZATE

Zoltan MARKOS

Transilvania University of Brasov, Romania

Abstract. The paper presents the results of the comparative study of the corrosion tests to the siliconized and chromo-siliconized steels. The thermo-chemical treatments were made in powder mediums. The corrosion tests were made in different acids mediums (HCl, H₂SO₄ and HNO₃), comparing the behaviours of the non-treated, siliconized and chromo-siliconized samples.

Key words: corrosion test, carbon steel, siliconizing, chromo-siliconizing

1. Theoretical aspects

At siliconizing, the diffusion layer gives an important resistance at oxidation and in acid mediums, both at normal and high temperatures. The siliconized pieces could be the way to substitute the high silicon alloyed casting pieces, which have a high brittleness and poor workability.

The diffusion layer structure contains silicon alloyed ferrite. The ferrite solves a quantity of about 11...12 at. %Si (up to this concentration, the silicon atoms presents a disorder statistical repartition) [1]. At higher silicon rates, the atoms have regular positions in the net and this way a similar chemical compounds structure is formed. The iron silicate (Fe₃Si, Fe₅Si₈, FeSi, Fe₂Si, ...) are very high hardness constituents [2, 5].

At chromo-siliconizing, the diffusion layer structure contains chrome and silicon alloyed ferrite and presents a high corrosion resistance in acid mediums.

The siliconizing in powder mediums technologies, in closed boxes, represents a simple method, easy to apply in any treatment workshops. By choosing adequate parameters, the diffusion layer is compact and adherent.

Having in view the obtaining of treatment medium the ferrosilicon and ferrochromium with a granulation of about 0.06...0.3 mm is used. The most adequate complementary material is alumina (Al₂O₃), which assures the adherence decrease and its rate is about 25...30 %. The activator used substance is NH₄Cl, and its rate must be of about 2...3 % in the siliconizing mixture [3, 4].

A very high importance belongs to the siliconizing box tightness. For the lead tightness paste based on soda waterglass can be used, but the most utilized method is the welding of the lead.

Rezumat. Lucrarea prezintă rezultatele încercărilor comparative la coroziune a pieselor din oțel carbon silicizate și cromo-silicizate. Tratamentele termochimice au fost executate în medii pulverulente. Încercările de coroziune au fost executate în diferite medii de acid (HCl, H₂SO₄ și HNO₃), comparând proprietățile pieselor tratate cu o piesă netratată.

Cuvinte cheie: încercări la coroziune, oțel carbon, silicizare, cromo-silicizare

1. Introduction

La silicizare, stratul de difuzie capătă rezistență deosebită la oxidare și în medii acide, proprietate ce persistă atât la temperatura ambiantă cât și la temperaturi ridicate. Aceste piese tind să înlocuiască oțelurile turnate înalt aliate cu siliciu care au fragilitate ridicată.

Stratul de difuzie constă din ferită aliată cu siliciu. Ferita poate să dizolve până la 11...12 %Si (sub această concentrație atomii de siliciu vor avea o repartizare statistică în ferită) [1]. La concentrații mai mari, siliciul formează compuși chimici, iar atomii vor avea poziții bine definite în rețeaua cristalină. Siliciurile metalice (Fe₃Si, Fe₅Si₈, FeSi, Fe₂Si, ...) sunt constituenți cu duritate foarte ridicată [2, 5].

La cromo-silicizare, stratul de difuzie este format din ferită aliată cu siliciu și crom și prezintă o rezistență foarte ridicată la coroziune și în medii acide.

Silicizarea în medii pulverulente, în cutii închise etanș este o tehnologie simplă care poate fi utilizată în orice atelier de tratament termic. Dacă parametrii tratamentului sunt aleși corespunzător, se pot obține straturi de difuzie compacte și aderente.

Componentele active ale mediului de lucru sunt ferrosiliciul și ferocromul având granulații medii de 0,06...0,3 mm. Cel mai adecvat material de umplutură este alumina (Al₂O₃) care asigură aderențe minime pe suprafața pieselor tratate și se utilizează în proporție de 25...30 %. Activatorul este clorura de amoniu (NH₄Cl) și se adaugă în proporție de 2...3 % în mediul de lucru [3, 4].

Etanșeitatea cutiei de silicizare are o importanță deosebită. Pentru etanșarea capacului cutiei se poate utiliza o pastă de sticlă solubilă, însă metoda cea mai utilizată este sudarea capacului.

At Figure 1 it can be observed the micro-structure of carbon steel which contain 0.45 %C (C45 – SR EN 10027-2) after a siliconizing at 1150 °C for 3 hours. The diffusion layer thickness is 0.1...0.15 mm.

At Figure 2 it can be observed the micro-structure of C45 steel after a chromo-siliconizing at 1150 °C for three hours. The diffusion layer thickness is 0.1...0.15 mm. Because the diffusion speed of the Cr atoms is low than of the Si atoms (at 1150 °C: $D_{\text{silicon}} = 1.45 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ and $D_{\text{chrome}} = 6.83 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$), the surface of diffusion layer is richer in Cr atoms.

În Figura 1 poate fi observată microstructura unui oțel carbon care conține 0,45% C (C45 – SR EN 10027-2), silicizat la 1150 °C timp de trei ore. Grosimea stratului de difuzie variază între 0,1...0,15 mm.

Figura 2 prezintă microstructura unui oțel C45 cromo-silicizat la 1150 °C timp de 3 ore. Grosimea stratului de difuzie variază între 0,1...0,15 mm. Deoarece viteza de difuzie a atomilor de crom este mai mică decât cea a atomilor de siliciu (la 1150 °C: $D_{\text{siliciu}} = 1,45 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ și $D_{\text{crom}} = 6,83 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$), suprafața stratului este bogată în atomi de crom.



Figure 1. The microstructure of the siliconized steel in powder medium whit paste at 1150 °C, three hours
Figura 1. Microstructura oțelului silicizat în mediu pulverulent cu pastă la 1150 °C, trei ore

150X

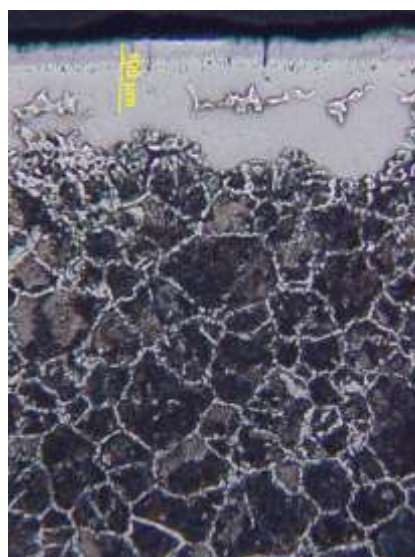


Figure 2. The microstructure of the chromo-siliconized steel in powder medium whit paste at 1150 °C, three hours
Figura 2. Microstructura oțelului cromo-silicizat în mediu pulverulent cu pastă la 1150 °C, trei ore

300X

2. The results of experimental testing

The resistance of corrosion have determined by chemical tests speeded in concentrated acids: H_2SO_4 (0.25N), HCl (2N) and HNO_3 (2N).

The tests have to perform in covered vessel at ambient temperature with a small length (one week). Periodical, the samples have cleaned and have to weigh with analytical balance, for determining the mass losing. After the tests, can estimate the corrosion-proof of the samples and the specifically action of the different acids.

The results of experimental tests, in different acids mediums, for the non-treated (mark piece), the siliconized (Si) and the chromo-siliconized (Cr+Si) samples, were represented in the Figures 3 ÷ 8.

At Figure 1 it can be observed the very good corrosion resistance of the chromo-siliconized sample in the diluted H_2SO_4 (0.25N).

2. Rezultatele încercărilor experimentale

Rezistența la coroziune s-a determinat prin introducerea probelor în diferiți acizi concentrați: H_2SO_4 (0,25N), HCl (2N) și HNO_3 (2N).

Încercările s-au executat la temperatura ambiantă în vase de sticlă acoperite, acestea având o durată relativ redusă (o săptămână). Periodic epruvetele au fost spălate și uscate și au fost cântărite cu o balanță analitică pentru determinarea pierderii de masă. În urma acestor experimentări se poate estima gradul de coroziune a fiecărei epruvete

Rezultatele experimentale, în diferite medii acide, pentru epruvetele netratate (mark piese), cele silicizate (Si) și cromo-silicizate (Cr+Si) se pot urmări în Figurile 3 ÷ 8.

În cazul acidului sulfuric diluat H_2SO_4 (0,25N), Figura 3, se observă o rezistență la coroziune remarcabilă a epruvetei cromo-silicizate.

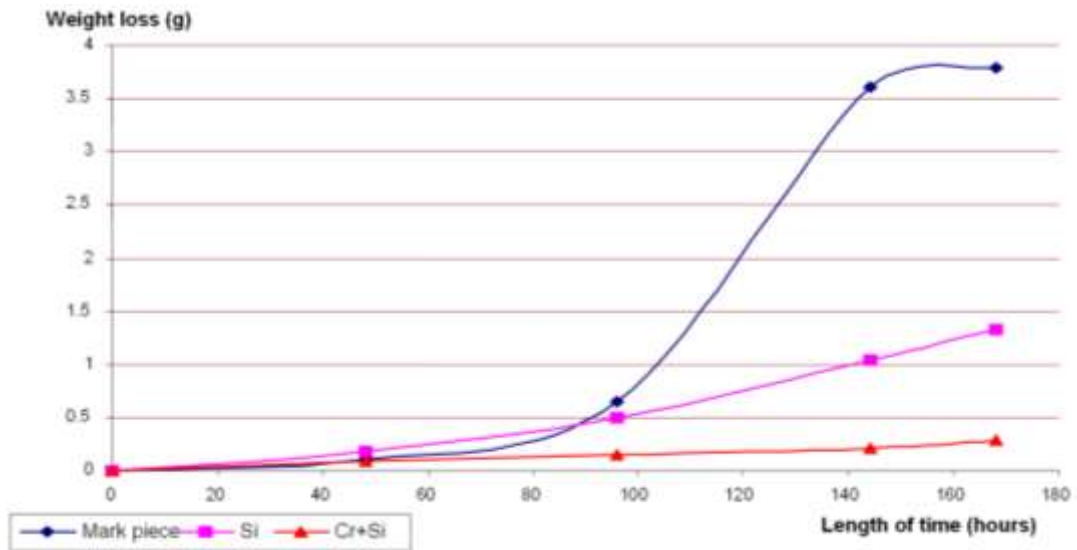


Figure 3. The weight loss in the H₂SO₄ (0.25N)
 Figura 3. Pierderea de greutate în H₂SO₄ (0,25N)



Mark piece Si Cr+Si

Figure 4. The aspects of samples after the test in H₂SO₄ (0.25N)
 Figura 4. Aspectul pieselor încercate în H₂SO₄ (0,25N)

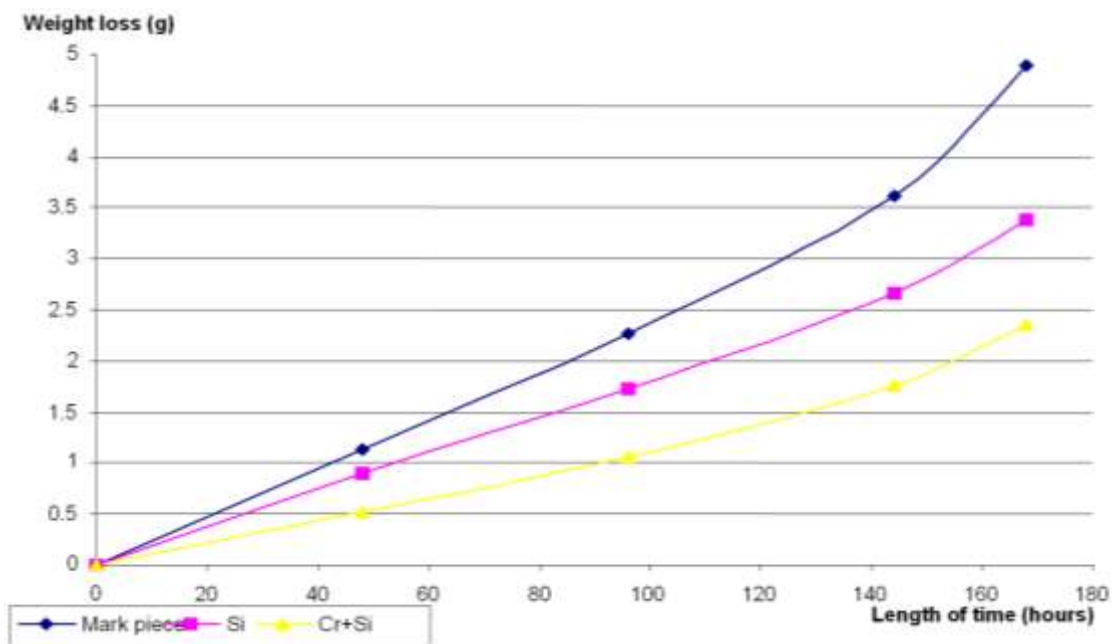


Figure 5. The weight loss in the HCl (2N) acid
 Figura 5. Pierderea de greutate în HCl (2N)



Mark piece Si Cr+Si

Figure 6. The aspects of samples after the test in HCl (2N) acid
 Figura 6. Aspectul pieselor încercate în HCl (2N)

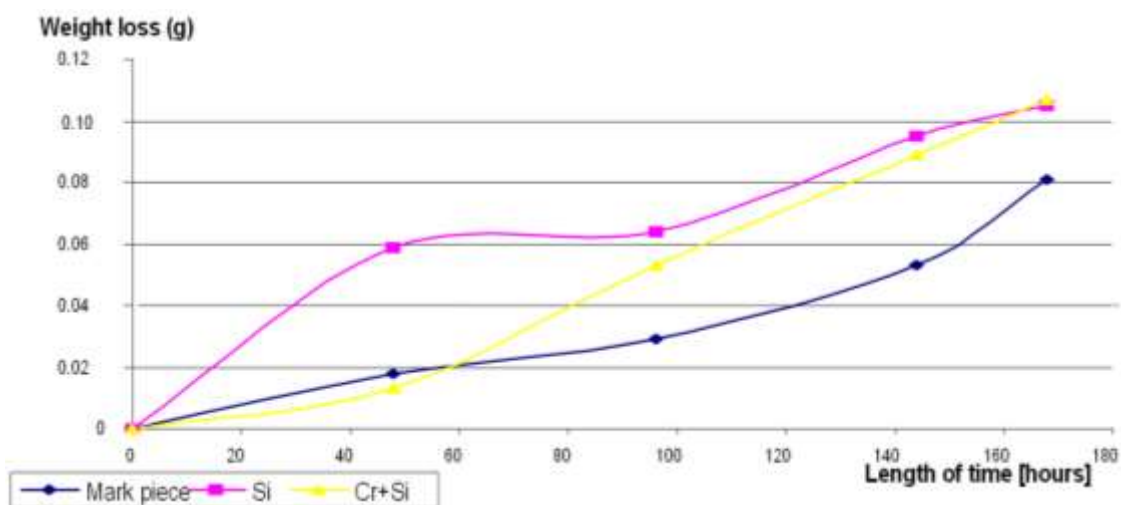


Figure 7. The weight loss in the HNO₃ (2N) acid
 Figura 7. Pierderea de greutate în HNO₃ (2N)



Mark piece Si Cr+Si
 Figure 8. The aspects of samples after the test in HNO₃ (2N) acid
 Figura 8. Aspectul pieselor încercate în HNO₃ (2N)

In the concentrated HCl (2N) acid, in short time the samples are destroyed, and in Figure 6 it can remark the cavern corrosion of samples. However, we can remark the good corrosion resistance of the chromo-siliconized sample.

In the concentrated HNO₃ (2N) acid it can observe the passivating phenomena and the corrosion resistance is comparing for treated and not-treated pieces

În acidul clorhidric concentrat HCl (2N) epruvetele se corodează rapid și în Figura 6 se poate urmări corозиunea intercristalină pronunțată a epruvetelor. Și în acest caz se remarcă comportarea bună a epruvetei cromo-silicizate.

În acidul azotic concentrat HNO₃ (2N) apare fenomenul de pasivare a epruvetelor. În acest caz rezistența la corозиune este comparabilă atât la epruvetele tratate, cât și la cele netratate.

3. Conclusions

After the experimentations in H₂SO₄ (0.25N) and HCl (2N) acids, it can remark the major corrosion resistance of the chromo-siliconized samples beside of the siliconized samples. This difference is moreover in the diluted H₂SO₄ acid (approximate for three or).

In the concentrated HCl (2N) acid, the samples are destroyed in short time. In this case, likely, the diffusion layer thickness must be elder, or the chrome and silicon atoms concentration must be major (obtainable trough the thermochemical treatment parameters modification).

3. Concluzii

În urma încercărilor în acizi H₂SO₄ (0,25N) și HCl (2N), se poate observa o rezistență mai bună la coroziune a epruvetelor cromo-silicizate în comparație cu cele silicizate. Această diferență este mai pronunțată în cazul acidului H₂SO₄ (aproximativ de trei ori).

În cazul acidului clorhidric concentrat suprafața epruvetelor se distruge în scurt timp. În acest caz, s-ar impune mărirea grosimii stratului de difuzie sau majorarea concentrației atomilor de siliciu și crom (posibil de obținut prin modificarea parametrilor tratamentelor termochimice).

References

1. Markos, Z. (2011): *The influence of steel carbon rate on diffusion layer properties at siliconizing*. Metalurgia International, ISSN 1582-2214, vol. 16, no. 3, p. 16-18
2. Massalski, T.B., et al. (Eds.) (1990): *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, ISBN 978-0871704030, 2nd Edition
3. Dulămiță, T. (1990): *Tratamente termice și termochimice (Thermal and thermochemical treatments)*. Editura Tehnică, București, Romania (in Romanian)
4. Markos, Z. (2004): *An approach to the diffusion mechanism with siliconized carbon steel*. Bulletin of the Transilvania University of Brasov, ISSN 1223-9631, vol. 11(46), p. 124-129
5. Lide, D.L. (Editor-in-Chief) (2000): *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC, ISBN 978-0-8493-0481-1, 81st Edition

Received in October 2015

Lucrare primită în Octombrie 2015