

Piting korozija nerđajućih čelika

Deo III: Uticaj sulfatnih jona na piting koroziju nerđajućih čelika u rastvoru hlorida

Ispitivan je uticaj sulfatnih jona na piting koroziju nerđajućeg čelika Č4580 u rastvorima hlorida. Utvrđeno je da sulfatni joni efikasno sprečavaju piting koroziju navedenog čelika u rastvorima hlorida. Primenjene su savremene elektrohemijske metode za određivanje piting potencijala i kritične temperature pitinga. Vrednosti ovih parametara su pokazatelji otpornosti nerđajućih čelika prema piting koroziji.

Ključne reči: korozija, piting korozija, nerđajući čelici, rastvori hlorida, sulfati, inhibitori korozije, elektrohemijske metode ispitivanja.

UVOD

U prethodnim, tematski povezanim radovima, dat je prikaz teoretskih osnova piting korozije nerđajućih čelika [1], uz razmatranje uticaja različitih oksidnih anjona, a posebno nitrata, na odvijanje piting korozije nerđajućih čelika u hloridnim rastvorima [2]. U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja uticaja sulfatnih anjona na piting koroziju nerđajućih čelika u rastvorima hlorida.

Poznato je da su nerđajući čelici legure na bazi Fe koje sadrže najmanje 12 % Cr, što je neophodno za formiranje pasivnog filma na površini metala. U prisustvu halogenih jona, posebno Cl⁻ jona, može doći do lokalnog razaranja pasivnog filma na mestima gde je narušena struktura ili kompaktnost tog filma. Na tim mestima obrazuju se pitovi. U slučaju nerđajućih čelika obrazovanje pitova se odvija skoro isključivo na mestima MnS uključaka.

Različiti stupnjevi piting korozije mogu se objasniti pomoću krivih polarizacije. Pri vrednostima potencijala nižim od potencijala pitinga E_{pit} , obrazovanje pitova praćeno je njihovom brзом repasivacijom (pojava strujnih pikova na krivoj polarizacije). Taj stupanj se obično naziva metastabilnim pitingom. Sa porastom potencijala strujni pikovi postaju sve veći, što ukazuje na produžene periode rasta pitova. Iznad određene vrednosti potencijala (E_{pit}) pitovi stabilno rastu [3]. Obrazovanje pitova i transformacija metastabilnih u stabilne pitove su ključni faktori u procesima lokalne korozije. Poka-

zano je da se stabilni pitovi, dok su malog prečnika, ponašaju identično kao metastabilni pitovi. Metastabilni pitovi se repasiviraju iz određenog razloga i prestaju da rastu, dok stabilni pitovi nastavljaju da rastu [4]. Pri potencijalima pozitivnijim od E_{pit} dolazi do brzog rastvaranja metala unutar pita.

Piting korozija nerđajućeg čelika u rastvoru hlorida se može sprečiti ako su prisutni anjoni koji otežavaju adsorpciju Cl⁻ jona, ili ih istiskuju sa površine metala. Dodavanje drugih anjona (na primer SO₄²⁻) [5, 6] u rastvor koji sadrži hloride pomera vrednost E_{pit} u anodnu oblast. Ti anjoni konkurišu jonima Cl⁻ za adsorpciju na pasivnoj površini, ne izazivajući razaranje pasivnog filma niti obrazovanje pitova. Tek pri višim vrednostima potencijala u anodnoj oblasti formira se dovoljno jako elektrostatičko polje koje omogućava adsorpciju Cl⁻ jona i obrazovanje pitova [5]. Ako je koncentracija SO₄²⁻ anjona u rastvoru dovoljno visoka nerđajući čelik postaje potpuno otporan prema piting koroziji, tj. navedeni anjoni se ponašaju kao inhibitori piting korozije [5]. Da bi se to ostvarilo neophodno je da odnos koncentracija pasivirajućeg anjona i Cl⁻ jona bude veći od određene vrednosti. Za objašnjenje inhibitoriskog delovanja anjona predloženo je više mehanizama: oksidaciona sposobnost navedenih anjona, »zalečivanje« - obnavljanje defektnih mesta u pasivnom sloju, konkurentska adsorpcija itd., od kojih se konkurentska adsorpcija anjona i Cl⁻ jona smatra najverovatnijom [7].

Sa povećanjem temperature raste sklonost metala i legura prema obrazovanju pitova. Ako je temperatura niža od neke kritične vrednosti T_{pit} , koja

Adresa autora: Biljana Bobić, Vojnotehnički institut VSCG, Beograd, Ratka Resanovića 1

se naziva kritična temperatura pitinga, stabilni pitovi se neće obrazovati na nerđajućem čeliku. U toj oblasti temperatura metal se nalazi u pasivnom stanju, a do korozije može doći samo pri pome- ranju potencijala do transpasive oblasti. Ako se dostigne kritična vrednost T_{pit} dolazi do obrazo- vanja pitova. Veliki uticaj temperature na piting koroziju podstakao je razvoj neelektrohemijskih i elektrohemijskih metoda za određivanje kritične temperature pitinga. Rangiranje nerđajućih čelika u pogledu njihove otpornosti prema piting koroziji može se izvršiti na osnovu vrednosti kritične temperature pitinga T_{pit} [8].

Na vrednost T_{pit} može da utiče prisustvo dru- gih anjona, osim hloridnih, u rastvoru. Za razliku od piting potencijala E_{pit} koji se određuje kao ob- last potencijala, kritična T_{pit} se može znatno preciz- nije odrediti (sa odstupanjem od 1 do 2 °C) [9].

Standard ASTM G 61 –1998 [10] opisuje pos- tupak za izvođenje cikličnih potenciodinamičkih polarizacionih merenja u cilju određivanja otpor- nosti prema lokalnim vidovima korozije (piting i korozija u zazorima). Primenom navedenog stan- darda moguće je, pored vrednosti E_{pit} , odrediti i vrednost zaštitnog potencijala E_{prot} . Pri potenci- jalima negativnijim od E_{prot} metal je otporan prema obrazovanju i rastu pitova. U oblasti između E_{prot} i E_{pit} metal je otporan prema obrazovanju pitova, ali ako su pitovi već formirani oni nastavljaju da rastu u ovoj oblasti. Pri potencijalima pozitivnijim od E_{pit} metal je sklon i obrazovanju i rastu pitova.

Standard ASTM G 150 – 1999 [11] opisuje pos- tupak za procenu otpornosti prema piting koroziji zasnovan na elektrohemijskom određivanju kritič- ne T_{pit} . Primenom potenciostatske tehnike određuje se kritična T_{pit} koja ne zavisi od potencijala.

EKSPERIMENTALNI DEO

Otpornost prema piting koroziji nerđajućeg če- lika Č4580 ocenjivana je na osnovu određenih vrednosti piting potencijala E_{pit} , zaštitnog poten- cijala E_{prot} i kritične temperature pitinga T_{pit} .

Određivanje piting potencijala E_{pit} i zaštitnog potencijala E_{prot}

Vrednosti E_{pit} i E_{prot} za ispitivani nerđajući če- lik Č4580 dobijene su primenom ciklične potencio- dinamičke tehnike, u skladu sa standardom ASTM G 61-1998 [10]. Registrovanje krivih polarizacije vršeno je pomoću računarski vođenog elektrohe- mijskog sistema za koroziona merenja PAR M332.

Za izradu radnih elektroda korišćen je nerđajući čelik Č4580, čiji je hemijski sastav dat u tabeli 1.

Tabela 1 - Hemijski sastav nerđajućeg čelika Č4580 (mas.%)

Cr	Ni	C	Si max	Mn max	P max	S	Fe
17,0- 19,0	8,5- 10,5	< 0,07	1,0	2,0	0,045	-	Ostalo

Radne elektrode, u obliku diska površine 1,13 cm², pripremane su na uobičajen način: fino bruše- nje (brusni papir 2000), odmašćivanje u etanolu i ispiranje u destilovanoj vodi.

Za ispitivanja je korišćena elektrohemijska će- lija zapremine 350 cm³, sa odeljkom za referentnu (zasićena kalomelova elektroda, ZKE) i pomoćnu elektrodu (Pt folija).

Ispitivanja su vršena u deaeriranom rastvoru 0,2 M NaCl, kao i u istom rastvoru u prisustvu sulfata, na temperaturi od 25 °C. Za održavanje konstantne radne temperature tokom ispitivanja korišćen je termostat. U elektrohemijsku ćeliju je postavljena referentna (ZKE) i pomoćna elektroda (Pt folija). Pre postavljanja radne elektrode (ispi- tivani čelik) kroz rastvor je provoden prečišćen azot najmanje 15 do 20 minuta, da bi se uklonio ki- seonika iz rastvora. Provođenje azota je nastav- ljeno tokom ispitivanja.

Pre početka registrovanja potenciodinamičkih krivih polarizacije radna elektroda je držana prib- ližno 60 minuta u rastvoru na potencijalu otvo- renog kola, u cilju uspostavljanja stabilnog korozi- onog potencijala E_{kor} . Po isteku predviđenog vre- mena, polazeći od E_{kor} snimane su anodne krive polarizacije dok se ne dostigne vrednost struje od 5000 μA cm⁻². Brzina promene potencijala je bila 1 mV s⁻¹. U nekim slučajevima, posle dostizanja struje od 5000 μA cm⁻², vršeno je snimanje krivih polarizacije u povratnom smeru. Vrednosti E_{pit} i E_{prot} određivane su sa krivih polarizacije za gustinu struje od 10 μA cm⁻², u skladu sa [12, 13].

Obrazovanje pitova i njihova raspodela po po- vršini elektrode praćena je pomoću stereomikro- skopa (uvećanje do 100X), dok je za merenje dubi- ne pitova korišćen optički mikroskop.

Određivanje kritične temperature pitinga T_{pit}

Pri određivanju kritične temperature pitinga korišćeni su uzorci (radne elektrode) od nerđajućeg čelika Č4580 istog oblika, površine i načina pripre- me kao i uzorci pri ispitivanju piting potencijala.

Ispitivanja su izvedena u elektrohemijskoj ćeliji zapremine 350 cm³, sa odvojenim odeljkom za referentnu (ZKE) i pomoćnu elektrodu (Pt folija).

Ispitivanja su vršena u 0,2 M NaCl, bez i sa dodatkom nitrata, odnosno sulfata. Za održavanje potrebne radne temperature u toku ispitivanja korišćen je termost. Termost je napunjen rashlađenom smešom antifrizi i destilovane vode (-10 °C), a elektrohemijaska ćelija rastvorom za ispitivanje koji je rashlađen do približno 3 ± 2 °C. U odeljak za referentnu elektrodu sipan je isti rastvor sobne temperature.

U elektrohemijsku ćeliju je postavljena radna, referentna i pomoćna elektroda, uz provođenje azota u cilju mešanja rastvora. Posle uspostavljanja i održavanja temperature od 0 °C u elektrohemijskom sistemu u toku najmanje 10 minuta, registrovana je vrednost uspostavljenog korozionog potencijala E_{kor} . Zatim je na radnu elektrodu nametnut konstantan anodni potencijal od 700 mV, a posle 60 s počelo je postepeno zagrevanje elektrohemijskog sistema, odnosno radne elektrode (uzorak) brzinom od 1 °C min⁻¹. Tokom ispitivanja je održavan konstantan potencijal od 700 mV.

Istovremeno sa zagrevanjem sistema vršeno je registrovanje promene struje na radnoj elektrodi. Temperatura pri kojoj je gustina struje na uzorku bila veća od 100 μA cm⁻² u vremenu dužem od 60 s, smatrana je kritičnom temperaturom pitinga. Vrednosti kritične T_{pit} određene su pri konstantnom potencijalu iz oblasti potencijala gde E_{pit} ne zavisi od temperature (700 mV vs ZKE), u skladu sa standardom ASTM G 150 -1999 /11/. Prisustvo pitova na površini elektrode utvrđeno je primenom stereomikroskopa (uvećanje do 100X), dok je za merenje dubine pitova korišćen optički mikroskop.

Rezultati i diskusija

U tabeli 2 su date vrednosti E_{kor} , E_{pit} i ΔE za ispitivan nerđajući čelik, dobijene u 0,2 M NaCl. Uočeno rasipanje vrednosti E_{pit} je posledica obrazovanja metastabilnih pitova, odnosno stohastičke prirode piting korozije. Zato su statističke metode pogodne za interpretaciju rezultata ispitivanja lokalnih vidova korozije, kao što su piting i korozija u zazorima.

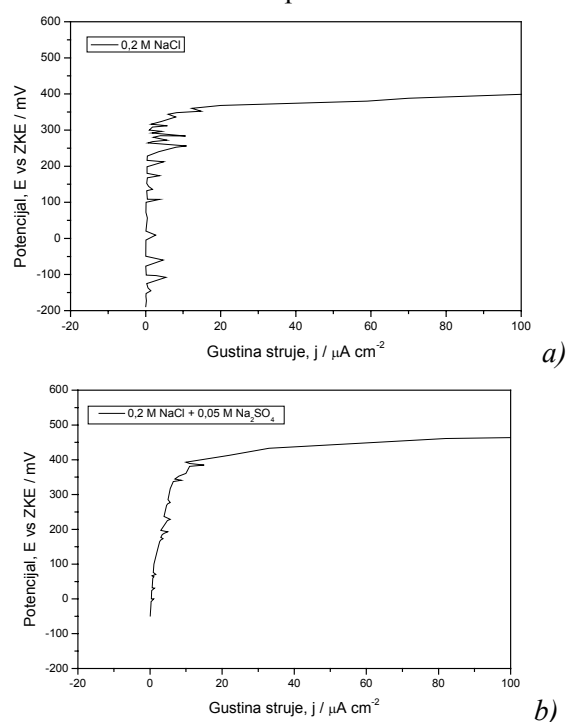
Na slici 1a prikazana je kriva polarizacije dobijena u rastvoru 0,2 M NaCl i u rastvoru 0,2 M NaCl + 0,05 M Na₂SO₄. Veliko oscilovanje struje na potencijalima nižim od E_{pit} (slika 1a) ukazuje na prisustvo metastabilnog pitinga. U rastvoru hlorida koji sadrži sulfata ta pojava je znatno manje

izražena (slika 1b). U oblasti metastabilnog pitinga mogu se uočiti strujni pikovi različite veličine.

Tabela 2 - Vrednosti E_{kor} , E_{pit} i ΔE za nerđajući čelik Č4580 u 0,2 M NaCl

Eksperiment	E_{kor} /mV	E_{pit} /mV	$\Delta E = E_{pit} - E_{kor}$ / mV
1	-150	30	180
2	-100	90	190
3	-120	70	190

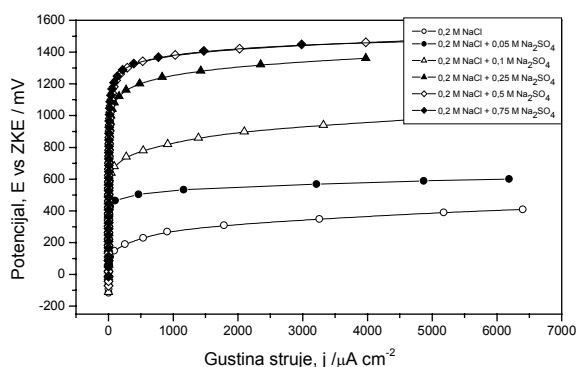
Na nižim potencijalima strujni pikovi su manji, što odgovara obrazovanju metastabilnih pitova prečnika ispod 1 μm [3]. Pri porastu potencijala strujni pikovi se povećavaju, što ukazuje na produžene periode rasta metastabilnih pitova (5 do 15 s) i nastajanje pitova većeg prečnika (~ 30 μm) [3]. Iznad određene vrednosti potencijala odvija se prelaz ka stabilnom rastu pitova.



Slika 1 - Anodne krive polarizacije za nerđajući čelik Č4580 u: a) 0,2 M NaCl i b) 0,2 M NaCl + 0,05 M Na₂SO₄

Na slici 2 prikazane su potenciodinamičke krive polarizacije za ispitivan nerđajući čelik, dobijene u 0,2 M NaCl bez sulfata i u 0,2 M NaCl sa različitim sadržajem sulfata (od 0,05 do 0,75 M Na₂SO₄). Sa slike 2 se vidi da je vrednost E_{pit} najniža u 0,2 M NaCl i da raste u prisustvu SO₄²⁻ jona. Sa porastom koncentracije SO₄²⁻ jona dolazi

do pomeranja E_{pit} ka pozitivnijim vrednostima, što je u skladu sa literaturnim podacima i teorijom konkurentne adsorpcije sulfatnih i hloridnih jona [5, 7]. Sulfatni joni sprečavaju formiranje metastabilnih pitova istiskujući hloridne jone sa površine nerđajućeg čelika, pa se E_{pit} pomera prema pozitivnijim vrednostima. To znači da se pitovi obrazuju pri znatno pozitivnijim potencijalima, kada se formira dovoljno jako elektrostatičko polje koje omogućava adsorpciju Cl^- jona [5].

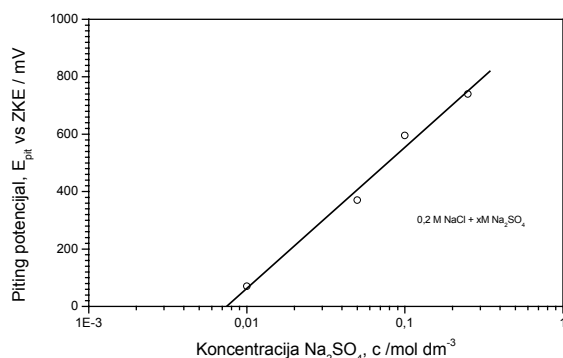


Slika 2 - Anodne krive polarizacije (date u linearanom obliku) za nerđajući čelik Č4580 u 0,2 M NaCl a različitim sadržajem sulfata

Na slici 3 prikazana je zavisnost vrednosti piting potencijala od koncentracije SO_4^{2-} jona. Vrednosti E_{pit} određene su sa prethodne slike 2, za svaku koncentraciju sulfata. Uočava se linearna zavisnost između povećanja vrednosti E_{pit} i logaritma koncentracije SO_4^{2-} jona, što se može predstaviti jednačinom:

$$E_{pit} = A + B \log [SO_4^{2-}] \quad (1)$$

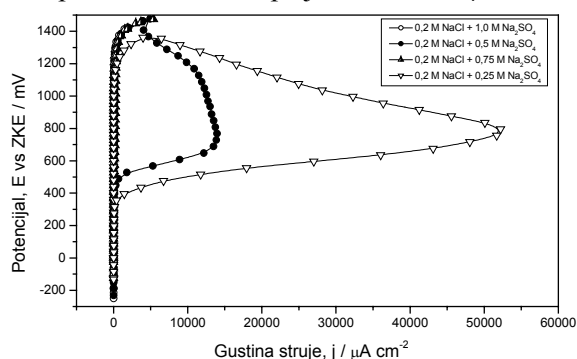
A i B su eksperimentalne konstante.



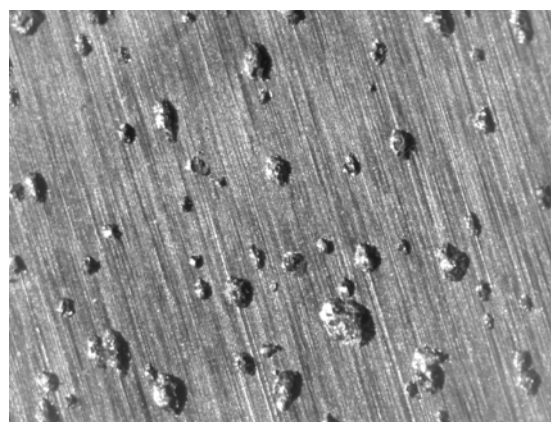
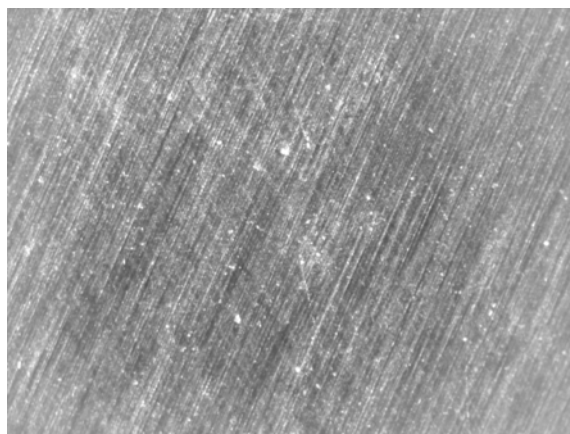
Slika 3 - Zavisnost vrednosti E_{pit} od koncentracije sulfata u 0,2 M NaCl, za Č4580.

Na slici 4 prikazane su potenciodinamičke krive polarizacije za ispitivan čelik u 0,2 M NaCl sa različitim sadržajem sulfata (od 0,25 do 1 M Na_2SO_4). Pri povećanju koncentracije sulfata iz-

nad 0,5 M Na_2SO_4 ne dolazi do obrazovanja pitova sve do transpasivne oblasti. Međutim, uočava se postojanje histerezisa između anodne krive polarizacije i povratne krive, što ukazuje na odvijanje piting korozije. To potvrđuje izgled površine elektrode posle registrovanja krive polarizacije (u anodnom i povratnom smeru) u 0,2 M NaCl + 0,5 M Na_2SO_4 (slika 5). Srednja dubina pitova izmerena pomoću mikroskopa je iznosila 35 μm .



Slika 4 - Anodne krive polarizacije (date u linearanom obliku) za nerđajući čelik Č4580 u 0,2 M NaCl a različitim sadržajem sulfata



Slika 5 - Izgled površine elektrode pre i posle ispitivanja u 0,2 M NaCl + 0,5 M Na_2SO_4 . Uvećanje: 100X.

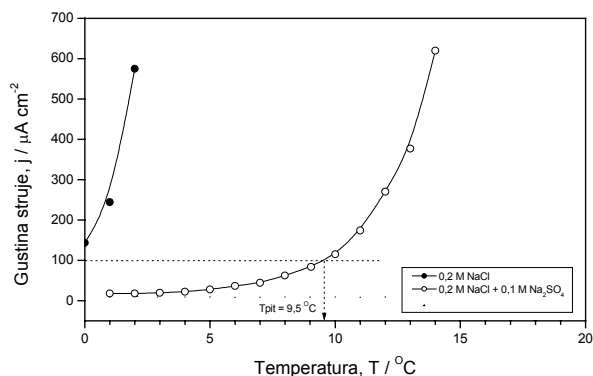
U tabeli 3 su prikazane vrednosti piting potencijala E_{pit} , određene sa svake pojedinačne krive polarizacije na slici 2.

Tabela 3 - Vrednosti E_{kor} , E_{pit} i ΔE za nerđajući čelik Č4580 u 0,2 M NaCl sa različitim sadržajem sulfata

Eksperiment	[Na ₂ SO ₄] mol dm ⁻³	E_{kor} mV	E_{pit} mV	$\Delta E =$ $E_{pit} - E_{kor}$ mV
1	0.05	-50	370	420
2	0.1	-120	600	720
3	0.25	-20	710	730
4	0.5	-150	760	910
5	0.75	-30	820	850
6	1,0	-170	700	870

Pri dovoljno visokoj koncentraciji SO₄²⁻ anjona u rastvoru hlorida nerđajući čelik Č4580 postaje potpuno otporan prema piting koroziji (slika 4). To se ostvaruje kada je odnos koncentracije SO₄²⁻ anjona i koncentracije Cl⁻ jona veći od 5 (za 0,2 M NaCl).

Na slici 6 data je zavisnost gustine struje od temperature, pri određivanju kritične temperature pitinga. Zavisnost je dobijena za nerđajući čelik Č4580 u 0,2 M NaCl, kao i u istom rastvoru u prisustvu sulfata.



Slika 6 - Kritična T_{pit} za nerđajući čelik Č4580 u rastvoru hlorida i u rastvoru hlorida koji sadrži sulfata

Tabela 4 - Vrednosti kritične T_{pit} u rastvoru hlorida i u rastvoru hlorida koji sadrži sulfata

Eksperiment	Rastvor	$T_{pit} / ^\circ\text{C}$
1	0,2 M NaCl	~ 1
2	0,2 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	9

Vrednost za kritičnu T_{pit} (slika 6) u rastvoru hlorida koji ne sadrži sulfata ukazuje na daleko manju otpornost ispitivanog čelika prema pitingu u ovom rastvoru, u odnosu na otpornost prema pitingu u rastvoru koji sadrži sulfata.

ZAKLJUČCI

Na osnovu izvršenih ispitivanja piting korozije nerđajućeg čelika Č4580 u rastvorima hlorida bez prisustva sulfata i njihovom prisustvu, može se zaključiti:

- Otpornost prema piting koroziji je najmanja u rastvoru hlorida (0,2 M NaCl), na šta ukazuju najniže vrednosti E_{pit} i T_{pit} .
- Otpornost prema piting koroziji se povećava sa dodatkom SO₄²⁻ jona u rastvor hlorida.
- Uočena je linearna zavisnost između vrednosti E_{pit} i logaritma koncentracije SO₄²⁻ jona u rastvoru hlorida, u određenoj oblasti koncentracija SO₄²⁻ jona.
- Primenjene elektrohemijske metode (potenciodinamička metoda određivanja E_{pit} i potenciostatska metoda određivanja T_{pit}) omogućavaju ispitivanje uticaja različitih faktora (temperatura, sastav korozione sredine itd.) na otpornost nerđajućeg čelika prema piting koroziji.

LITERATURA

- [1] B. Bobić i B. Jegdić, "Piting korozija nerđajućih čelika. Deo I: Teorijske osnove i metode ispitivanja", Zaštita materijala, Vol. 46, broj 1, 2005., p. 23 – 30.
- [2] B. Jegdić i B. Bobić, "Piting korozija nerđajućih čelika. Deo II: Uticaj nitratnih jona na piting koroziju nerđajućih čelika u rastvoru hlorida", Zaštita materijala, Vol. 46, broj 3, 2005., p. 25 – 30.
- [3] H. Bohni, "Localized Corrosion of Passive Metals", in Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Ed. by R. W. Revie, 2000., p. 173 – 190.
- [4] G. S. Frenkel, "Pitting Corrosion of Metals. A Review of the Critical Factors", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 6, June 1998., p. 2186-2198.
- [5] H. H. Uhlig and R.W.Revie, "Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering", New York, 1985.

- [6] E. A. Abd El Meguid, N. A. Mahmoud and S. S. Abd El Rehim, "The Effect of Some Sulphur Compounds on the Pitting Corrosion of Type 304 Stainless Steel", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 63, 2000., p. 67 – 74.
- [7] I. L. Rozenfeld, "Inhibitory korrozii", Moskva, 1977.
- [8] J. B. Lee, J. H. Shin, D. U. Shin and D. M. Lee, "Critical Pitting Temperatures for Stainless Steels Measured by Immersion, Potentiostatic and Potentiodynamic Polarization Methods", *International Society of Electrochemistry - 55th Annual Meeting, Thessaloniki*, 19 – 24 September, 2004.
- [9] M. H. Moayed, N. J. Laycock and R. C. Newman, "Dependence of the Critical Pitting Temperature on Surface Roughness", *Corrosion Science*, Vol. 45, 2003., p. 1203 – 1216.
- [10] ASTM G 61 – 1998: "Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt- Based Alloys".
- [11] ASTM G 150 – 1999: "Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels".
- [12] E. A. Uljanin, "Struktura i korrozija metallov i splavov, ATLAS", Moskva, 1989.
- [13] J. P. Popić, I. D. Doroslovački, Z. M. Cvijović i M. G. Pavlović, "Racionalni pristup izboru vrste nerđajućeg čelika za primenu u prehrambenoj industriji. Ispitivanje sklonosti prema piting koroziji", *Zaštita materijala*, Vol. 36, Br.4, 1995., str.135 – 141.
- [14] G. B. Burstein, "Passivity and Localised Corrosion", in *Corrosion*, Ed. by L. L. Shreir, Oxford, 2000., p. 1:118 – 1:150.

SUMMARY

PITTING CORROSION OF STAINLESS STEELS PART III: THE SULPHATE IONS INFLUENCE ON PITTING CORROSION OF STAINLESS STEELS IN CHLORIDE SOLUTIONS

The sulphate ions influence on pitting corrosion of stainless steel in chloride solutions was investigated. It was established that sulphate ions are very effective in pitting corrosion prevention of stainless steel Č4580 in chloride solutions. Two electrochemical methods were applied for pitting potential and critical pitting temperature determination. The values of these variables are reliable indicators of pitting corrosion resistance.

Key words: *corrosion, pitting corrosion, stainless steels, chloride solutions, sulphates, electrochemical testing methods.*