

Piting korozija nerđajućih čelika

deo II: Uticaj nitratnih jona na piting koroziju nerđajućih čelika u rastvoru hlorida

Prikazani su rezultati ispitivanja piting korozije nerđajućeg čelika Č4580 u rastvoru hlorida bez i u prisustvu nitratnih jona. Izvršeno je određivanje piting potencijala i kritične temperature pitinga. Pokazano je da se u prisustvu nitratnih jona povećava otpornost prema piting koroziji. Određena je minimalna koncentracija nitratnih jona koja obezbeđuje potpunu otpornost prema pitingu.

Glavne reči: piting korozija, nerđajući čelik, rastvor hlorida

UVOD

Korozija metala predstavlja spontano razaranje metala pod dejstvom korozione sredine. U nekim slučajevima korozija se odvija malom brzinom, iako sa termodinamičke tačke gledišta brzina rastvaranja metala treba da bude znatno veća. Takvo stanje visoke otpornosti prema koroziji naziva se pasivnost. Otpornost nerđajućih čelika prema koroziji je posledica formiranja pasivnog filma na površini čelika. Stepent zaštite koju pruža pasivni film zavisi od njegove debljine, kontinuiteta, koherentnosti i adhezije za metal, kao i od difuzivnosti kiseonika i metalnih jona u oksidu. Ako se film ošteti mehanički ili hemijski (posebno u prisustvu Cl⁻ jona), može doći do njegovog ponovnog formiranja (repasivacija) ili do odvijanja korozionih procesa.

Nerđajući čelici su legure na bazi Fe koje sadrže najmanje 12 % Cr, što je neophodno za formiranje pasivnog filma. Povećanje sadržaja Cr i prisustvo drugih elemenata (Ni, Mo, N itd.) obezbeđuje visoku otpornost prema koroziji u raznim sredinama. Ako je pristup O₂ otežan iz bilo kog razloga (talog, boja, zazoriti itd.) dolazi do narušavanja kompaktnosti pasivnog filma. Te oblasti metala su anodne (rastvaraju se) u odnosu na ostalu površinu gde pristup kiseonika nije ograničen [1].

U prisustvu halogenih jona, posebno Cl⁻ jona, može doći do obrazovanja pitova. Prema adsorpcionoj teoriji [1,2] joni Cl⁻ se adsorbuju na površini metala, olakšavajući prelazak jona metala u rastvor. Zato je nerđajuće čelike često nemoguće pasivirati u rastvorima koji sadrže značajne količine Cl⁻ jona. U slučaju nerđajućih čelika obrazovanje

pitova se odvija skoro isključivo u zonama neposredno oko MnS uključaka. Ustanovljeno je da postoji određena korelacija između otpornosti prema piting koroziji i veličine MnS uključaka [2,3,4].

Tokom ispitivanja piting korozije potrebno je definisati elektrohemijske uslove pri kojima nastaju pitovi, uslove pri kojima dolazi do zaustavljanja njihovog rasta, kao i kritičnu temperaturu na kojoj se oni obrazuju. Piting potencijal E_{pit} je potencijal kada pitovi počinju stabilno da rastu, dok se potencijal pri kome se zaustavlja rast pitova naziva zaštitni potencijal, E_{prot} . Navedene veličine se mogu određivati u zavisnosti od sastava i strukture nerđajućeg čelika ili sastava, pH vrednosti i temperature korozione sredine.

Piting korozija se može sprečiti ukoliko su u rastvoru prisutni anjoni koji otežavaju adsorpciju Cl⁻ jona, ili ih istiskuju sa površine metala. Dodavanje drugih anjona u rastvor koji sadrži hloride (na primer NO₃⁻, SO₄²⁻ itd.) [1,5] pomera vrednost E_{pit} u anodnu oblast. Ti anjoni konkurišu jonima Cl⁻ za adsorpciju na mestima na pasivnoj površini. Pri dovoljno visokoj koncentraciji jona NO₃⁻, SO₄²⁻ itd. nerđajući čelik postaje potpuno otporan prema piting koroziji, tj. navedeni anjoni se ponašaju kao inhibitori piting korozije [1].

Sa povećanjem temperature raste sklonost metala i legura prema obrazovanju pitova. Ukoliko je temperatura niža od neke kritične vrednosti koja se naziva kritična temperatura pitinga T_{pit} , neće doći do obrazovanja stabilnih pitova na nerđajućem čeliku. Na osnovu vrednosti kritične temperature pitinga moguće je rangirati nerđajuće čelike u pogledu njihove otpornosti prema piting koroziji [6].

Adresa autora: Vojnotehnički institut SCG, Beograd, Katanićeva 15

Sklonost prema piting koroziji nerđajućih čelika se često ispituje elektrohemijским metodama. Standard ASTM G 61 –1998 [7] opisuje postupak za izvođenje cikličnih potenciodinamičkih polarizacionih merenja u cilju određivanja otpornosti prema lokalnim vidovima korozije (piting i korozija u zazorima). Standard ASTM G 150 –1999 [8] opisuje postupak za procenu otpornosti prema piting koroziji zasnovan na elektrohemijском određivanju kritične T_{pit} . Primenom potenciostatske tehnike određuje se kritična T_{pit} koja ne zavisi od potencijala.

EKSPERIMENTALNI DEO

Otpornosti prema piting koroziji nerđajućeg čelika Č4580 ocenjivana je na osnovu određivanja vrednosti piting potencijala i kritične temperature pitinga.

Piting korozija nerđajućeg čelika u nekoj korozionoj sredini se manifestuje naglim porastom struje pri dostizanju određene vrednosti anodnog potencijala, usled obrazovanja pitova. Taj potencijal se naziva piting potencijal. Pri promeni potencijala u suprotnom smeru postojeći pitovi nastavljaju da rastu do određene vrednosti potencijala (zaštitni potencijal), kada njihov rast prestaje.

Vrednosti E_{pit} i E_{prot} za nerđajući čelik Č4580 dobijene su primenom ciklične potenciodinamičke tehnike, u skladu sa standardom ASTM G 61-1998 [7]. Snimanje krivih polarizacije vršeno je pomoću računarski vođenog elektrohemijskog sistema za koroziona merenja PAR M332.

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

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

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

Radne elektrode, izrađene u obliku diska površine 1,13 cm², pripremane su na uobičajen način: finim brušenjem, odmašćivanjem u etanolu i ispiranjem u destilovanoj vodi.

Za izvođenje ispitivanja korišćena je elektrohemijaska ćelija zapremine 350 cm³, sa odvojenim odeljkom za referentnu (zasićena kalomelova elektroda, ZKE) i pomoćnu elektrodu (Pt folija).

$$E_{SHE} = E_{ZKE} + 242 \text{ mV} \quad (1)$$

gde E_{SHE} predstavlja potencijal u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu [11].

Ispitivanja su vršena u deaeriranom rastvoru NaCl (0,2 mol dm⁻³), bez i sa dodatkom nitrata, na temperaturi od 25 ± 1°C. U elektrohemijsku ćeliju je postavljena referentna (ZKE) i pomoćna elektroda (Pt folija). Pre postavljanja radne elektrode kroz rastvor je provoden prečišćen azot najmanje 15 do 20 minuta, da bi se uklonio kiseonik iz rastvora. Provođenje azota je nastavljeno tokom ispitivanja. Za održavanje konstantne radne temperature korišćen je termostat.

Pre početka potenciodinamičkih merenja radna elektroda je držana približno 60 minuta u rastvoru na potencijalu otvorenog kola, u cilju uspostavljanja stabilnog korozionog potencijala, E_{kor} . Po isteku predviđenog vremena registrovane su vrednosti E_{kor} , a zatim su, polazeći od E_{kor} , snimane 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 [3,9].

Obrazovanje pitova i njihova raspodela po površini elektrode praćena je primenom stereomikroskopa (uvećanje od x16 do x100), dok je za merenje dubine pitova korišćen optički mikroskop.

Za određivanje kritične temperature pitinga korišćeni su radne elektrode od nerđajućeg čelika Č4580, istog oblika, površine i načina pripreme kao i elektrode za određivanje piting potencijala. Ispitivanja su izvedena u elektrohemijškoj ćeliji zapremine 350 cm³, sa odvojenim odeljkom za referentnu (ZKE) i pomoćnu elektrodu (Pt folija).

Ispitivanja su vršena u rastvoru NaCl (0,2 mol dm⁻³), bez i sa dodatkom nitrata. U elektrohemijsku ćeliju nasut je rastvor za ispitivanje koji je prethodno rashlađen do 3 ± 2°C. U odeljak za referentnu elektrodu sipan je isti rastvor sobne temperature. Za održavanje radne temperature u toku ispitivanja korišćen je termostat, napunjen smešom antifrizna i destilovane vode (-10°C).

U elektrohemijsku ćeliju je postavljena radna, referentna i pomoćna elektroda, uz provođenje azota kroz rastvor, u cilju mešanja rastvora. Posle dovođenja temperature elektrohemijskog sistema na 0 ± 1°C i održavanja ove temperature 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 vs ZKE. Posle 60 s počelo je postepeno zagrevanje elektrohemijskog sistema, odnosno radne elektrode brzinom od $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Tokom ispitivanja održavan je konstantan potencijal od 700 mV.

Istovremeno sa zagrevanjem sistema vršeno je merenje promene struje na radnoj elektrodi. Temperatura pri kojoj gustina struje postane veća od $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ u vremenu dužem od 60 s, smatra se kritičnom temperaturom pitinga. Vrednosti kritične T_{pit} dobijene 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 [8].

Prisustvo pitova na površini elektrode utvrđivano je pomoću stereomikroskopa (uvećanje od x16 do x100), dok je za merenje dubine pitova korišćen optički mikroskop.

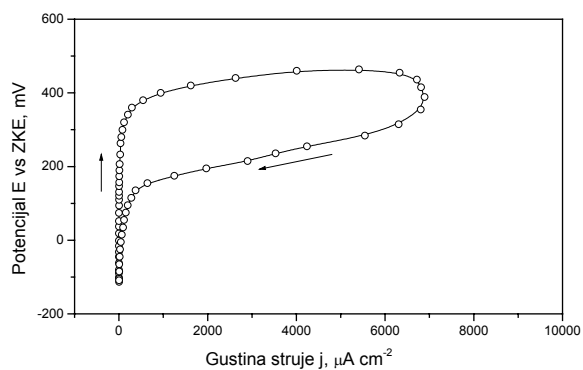
ANALIZA I DISKUSIJA REZULTATA

Na slici 1 je prikazan postupak određivanja E_{pit} i E_{prot} za nerđajući čelik u rastvoru NaCl (tabela 2, eksperiment 4). Vrednost potencijala koja odgovara gustini struje od $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ predstavlja E_{pit} na anodnoj krivoj polarizacije, odnosno E_{prot} na krivoj snimljenoj u povratnom smeru. Na potencijalima pozitivnijim od E_{pit} obrazuju se pitovi, koji dalje stabilno rastu. U oblasti između E_{pit} i E_{prot} ne dolazi do obrazovanja novih pitova, već do rasta postojećih. Pri potencijalima negativnijim od E_{prot} zaustavlja se rast obrazovanih pitova.

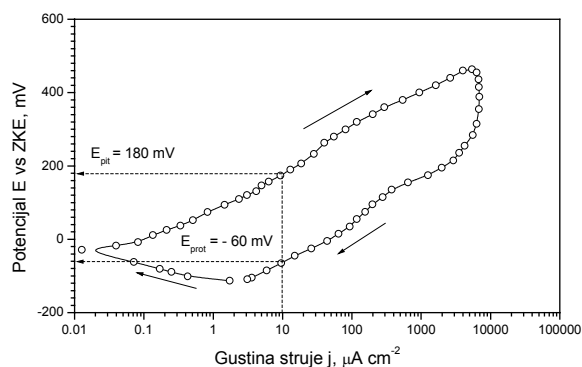
Na slici 2 prikazano je nekoliko anodnih krivih polarizacije za Č4580, koje su dobijene pod istim uslovima u rastvoru NaCl. Vrednosti E_{pit} određene sa svake pojedinačne krive, kao i sa krive na slici 1, prikazane su u tabeli 2. Vrednosti E_{pit} se međusobno razlikuju u značajnoj meri. Uočeno rasipanje vrednosti E_{pit} je posledica obrazovanja metastabilnih pitova, odnosno stohastičke prirode piting korozije. Zato su za interpretaciju rezultata ispitivanja lokalnih vidova korozije, kao što su piting i korozija u zazorima, pogodne statističke metode.

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

Eksperiment, No.	E_{kor} , mV	E_{pit} , mV	$\Delta E = E_{\text{pit}} - E_{\text{kor}}$, mV
1	-150	30	180
2	-100	90	190
3	-120	70	190
4	-30	180	210

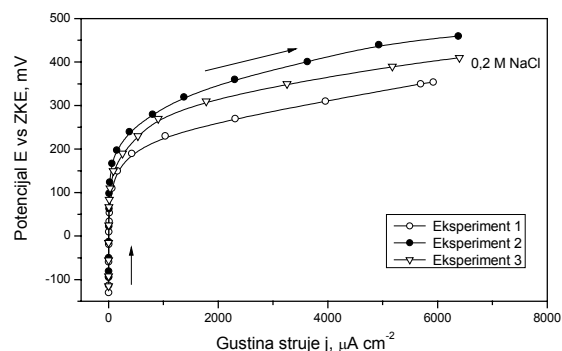


a)

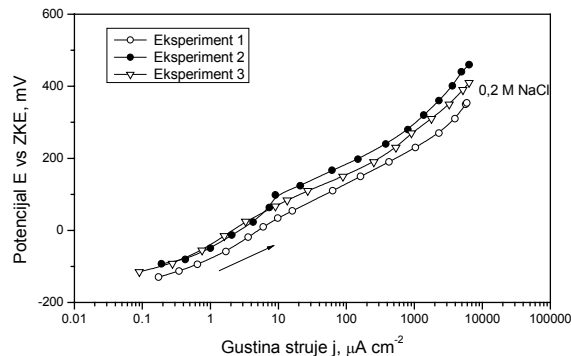


b)

Slika 1 - Postupak određivanja E_{pit} i E_{prot} za nerđajući čelik Č4580 u rastvoru NaCl



a)

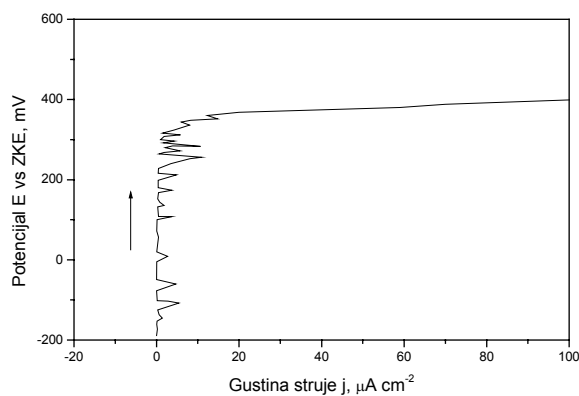


b)

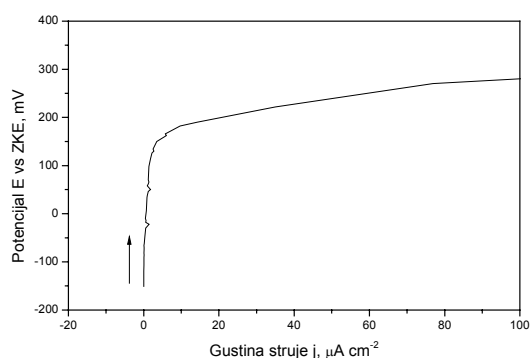
Slika 2 - Anodne krive polarizacije za nerđajući čelik Č4580 u rastvoru NaCl

U cilju ispitivanja obrazovanja metastabilnih pitova snimljene su anodne krive polarizacije u rastvoru NaCl (slika 3a) i u rastvoru NaCl + NaNO₃ (slika 3b). Veliko oscilovanje struje na potencijalima nižim od E_{pit} u rastvoru NaCl (slika 3a) ukazuje na prisustvo metastabilnih pitova. U rastvoru hlorida koji sadrži nitrata ta pojava je znatno manje izražena (slika 3b).

U oblasti metastabilnog pitinga mogu se uočiti strujni pikovi različite veličine. Na nižim potencijalima strujni pikovi su manji, što odgovara obrazovanju metastabilnih pitova prečnika ispod 1 μm [2]. Pri porastu potencijala strujni pikovi se povećavaju, što ukazuje na produženje perioda rasta metastabilnih pitova (od 5 do 15 s) i nastajanje pitova većeg prečnika (do $\sim 30 \mu\text{m}$) [2]. Iznad određene vrednosti potencijala odvija se prelaz ka stabilnom rastu pitova.



a)

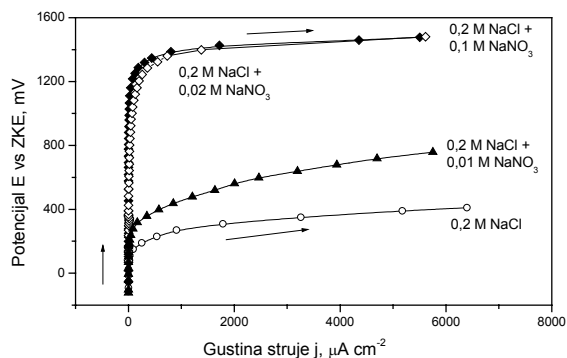


b)

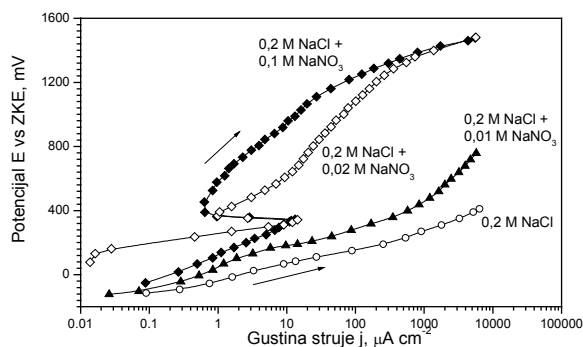
Slika 3 - Anodna kriva polarizacije za nerđajući čelik Č4580 u rastvoru: a) NaCl, b) NaCl + NaNO₃

Na slici 4 prikazane su anodne krive polarizacije snimljene u rastvoru NaCl sa različitim sadržajem nitrata (od 0,01 do 0,1 mol dm⁻³

NaNO₃), u linearnom (slika 4a) i u logaritamskom obliku (slika 4b). Zapaža se da je otpornost ispitivanog čelika prema pitingu najmanja u rastvoru NaCl koji ne sadrži nitrata, na šta ukazuju najniže vrednosti E_{pit} . Sa povećanjem sadržaja nitrata u rastvoru hlorida povećava se vrednost E_{pit} , odnosno otpornost prema piting koroziji.



a)

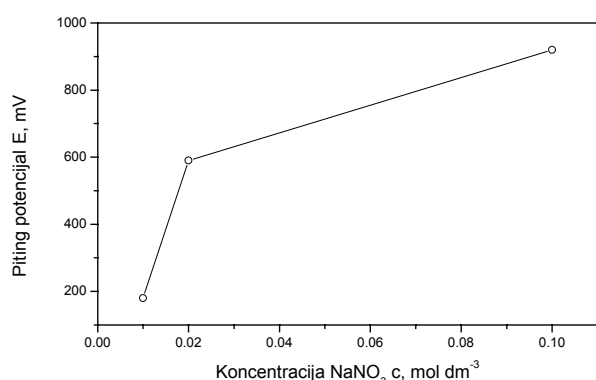


b)

Slika 4 - Anodne krive polarizacije za nerđajući čelik Č4580 u 0,2 M NaCl sa različitim sadržajem nitrata. a) linearan oblik, b) logaritamski oblik

Na slici 5 je prikazana zavisnost piting potencijala čelika Č4580 od koncentracije nitrata u rastvoru NaCl. Može se uočiti da pri malom povećanju koncentracije nitrata u rastvoru (od 0,01 do 0,02 mol dm⁻³ NaNO₃) dolazi do naglog prelaza ka potpunoj otpornosti čelika prema obrazovanju pitova. Ovo se manifestuje postojanjem strujnog pika koji prethodi pojavi pasivnosti (slika 4b), za koncentracije nitrata veće od 0,02 mol dm⁻³, u oblasti potencijala od 300 do 350 mV vs ZKE.

U tabeli 3 su prikazane vrednosti E_{kor} i E_{pit} , određene sa svake pojedinačne krive na slici 4.



Slika 5 - Zavisnost piting potencijala nerđajućeg čelika Č4580 od koncentracije nitrata u rastvoru NaCl

Tabela 3 - Vrednosti E_{kor} , E_{pit} i ΔE za nerđajući čelik Č4580 u 0,2 M NaCl sa različitom koncentracijom NaNO₃

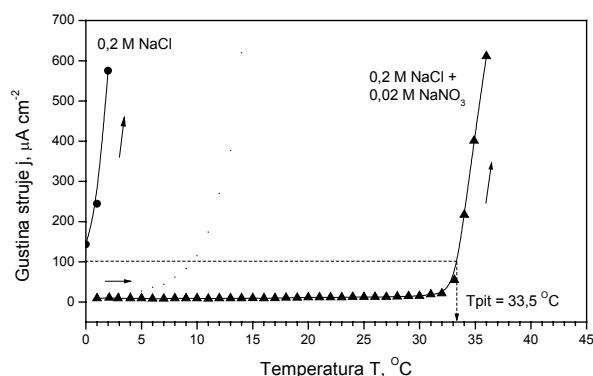
Eksperiment No	NaNO ₃ , mol dm ⁻³	E_{kor} , mV	E_{pit} , mV	$\Delta E = E_{pit} - E_{kor}$, mV
1	0,01	-150	180	330
2	0,02	20	560	540
3	0,10	-60	920	980

Upoređivanjem rezultata, koji su prikazani na slikama 2 i 4 i u tabelama 2 i 3, jasno se uočava da je otpornost ispitivanog čelika prema piting koroziji najmanja u rastvoru NaCl. Otpornost prema ovom vidu korozije se povećava ukoliko su u rastvoru hlorida prisutni anjoni koji otežavaju adsorpciju Cl⁻ jona, ili ih istiskuju sa površine metala. NO₃⁻ joni konkurišu jonima Cl⁻ za adsorpciju na mestima na pasivnoj površini, ne izazivajući razaranje pasivnog filma niti obrazovanje pitova [10]. Pri dodavanju NO₃⁻ jona u rastvor NaCl pomera se vrednost E_{pit} prema pozitivnijim potencijalima (tabele 2 i 3). To znači da je nerđajući čelik otporniji prema piting koroziji.

Pri dovoljno visokoj koncentraciji NO₃⁻ jona u rastvoru hlorida, nerđajući čelik Č4580 postaje potpuno otporan prema piting koroziji (slika 4). Da bi se to ostvarilo neophodno je da odnos koncentracija navedenih anjona i koncentracije Cl⁻ jona bude veći od određene vrednosti. Utvrđeno je da u slučaju NO₃⁻ jona, prisutnih u rastvoru NaCl (0,2 mol dm⁻³), taj odnos iznosi 0,1. Prema tome, za potpunu otpornost ispitivanog nerđajućeg čelika prema piting koroziji potrebno je da rastvor NaCl

sadrži relativno malu koncentraciju NO₃⁻ jona (0,02 mol dm⁻³ NaNO₃). To pokazuje da NO₃⁻ joni efikasno sprečavaju piting koroziju nerđajućeg čelika u rastvorima hlorida, što je u skladu sa literaturnim podacima [1,10].

Na slici 6 dat je postupak određivanja kritične temperature pitinga, za nerđajući čelik Č4580 u rastvoru NaCl i u rastvoru NaCl + NaNO₃. Vrednost kritične T_{pit} , određena za gustinu struje od 100 $\mu\text{A cm}^{-2}$, iznosi $\sim 33^\circ\text{C}$ u rastvoru NaCl + NaNO₃.



Slika 6 - Određivanje kritične T_{pit} za nerđajući čelik Č4580 u rastvoru hlorida, bez i u prisustvu nitrata

Vrednosti za kritičnu T_{pit} (slika 6) u rastvoru hlorida, bez i u prisustvu nitrata, ukazuju na veću otpornost čelika prema obrazovanju pitova u rastvoru hlorida koji sadrži nitrata. To pokazuje da su NO₃⁻ joni efikasni inhibitori piting korozije nerđajućih čelika.

Rezultati ispitivanja kritične T_{pit} takođe ukazuju na nepovoljan uticaj povećanja temperature na obrazovanje pitova. Nerđajući čelik Č4580 je praktično potpuno otporan prema piting koroziji u rastvoru NaCl + NaNO₃, na 25°C. Međutim, tokom ispitivanja kritične T_{pit} , u istom rastvoru, na istom čeliku, obrazuju se pitovi na temperaturi $\sim 33^\circ\text{C}$.

ZAKLJUČCI

Na osnovu izvršenih ispitivanja piting korozije nerđajućeg čelika Č4580 u rastvoru hlorida bez i u prisustvu nitrata, može se zaključiti:

- 1) Otpornost prema piting koroziji nerđajućeg čelika Č4580 je najmanja u rastvoru NaCl (0,2 mol dm⁻³), na šta ukazuju najniže vrednosti E_{pit} i T_{pit} u ovom rastvoru.
- 2) Otpornost prema piting koroziji se povećava sa dodatkom NO₃⁻ jona u rastvor hlorida.

- 3) Nitratni joni su efikasni inhibitori piting korozije nerđajućeg čelika, s obzirom da je za postizanje potpune otpornosti prema obrazovanju pitova potrebna relativno mala koncentracija tih jona ($0,02 \text{ mol dm}^{-3}$).
- 4) Primjenjene metode ispitivanja (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] H. H. Uhlig and R.W.Revie, Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering, New York, 1985.
- [2] H. Bohni, **Localized Corrosion of Passive Metals**, in **Uhlig's Corrosion Handbook**, Second Edition, Ed. by R. W. Revie, 2000., p. 173 – 190.
- [3] E. A. Uljanin, **Struktura i korrozija metallov i splavov**, ATLAS, Moskva, 1989.
- [4] E. A. Uljanin, **Korrozionnostojkije stali i splavy**, Moskva, Metallurgija, 1991.
- [5] E. A. Abd El Meguid, N. A. Mahmoud and S. S. Abd El Rehim, *Materials Chemistry and Physics*, **63** (2000) 67 – 74.
- [6] 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.
- [7] **ASTM G 61 – 1998**: Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt- Based Alloys.
- [8] **ASTM G 150 – 1999**: Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels.
- [9] J. P. Popić, I. D. Doroslovački, Z. M. Cvijović i M. G. Pavlović, *Zaštita materijala*, **36** (1995) 135 – 141.
- [10] I. L. Rozenfeld, **Inhibitory korrozii**, Moskva, 1977.
- [11] **ASTM G 3 – 1999**: Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

SUMMARY

PITTING CORROSION OF STAINLESS STEELS
PART II: INFLUENCE OF NITRATE IONS ON PITTING CORROSION
OF STAINLESS STEELS IN CHLORIDE SOLUTIONS

Pitting corrosion of the stainless steel Č4580 in chloride solutions with and without nitrate ions was examined. Pitting potential and critical pitting temperature values were determined. Pitting corrosion resistance of examined stainless steel increases with increasing concentration of nitrate anions. The minimal concentration of nitrate anions for complete pitting corrosion resistance was obtained.

Key words: *pitting corrosion, stainless steel, chloride solutions*