

## Piting korozija nerđajućih čelika deo I: Teorijske osnove i metode ispitivanja

*Dat je prikaz teoretskih osnova piting korozije nerđajućih čelika, uz razmatranje osobina pasivnih filmova. Takođe, prikazani su uslovi za obrazovanje i rast metastabilnih i stabilnih pitova. Razmotren je uticaj različitih oksidnih anjona ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  itd.), kao i uticaj temperature na piting koroziju nerđajućih čelika u rastvorima hlorida. Opisane su neelektrohemijske i elektrohemijske metode za određivanje kvantitativnih pokazatelja piting korozije.*

*Ključne reči: nerđajući čelici, korozija, piting korozija, metode ispitivanja.*

### UVOD

Nerđajući čelici su legure na bazi Fe koje sadrže najmanje 12% Cr, što je neophodno za formiranje pasivnog filma na njihovoj površini. Nerđajući čelici se dele na nekoliko klasa, u zavisnosti od hemijskog sastava i strukture. Sa povećanjem sadržaja Cr i u prisustvu drugih elemenata (Ni, Mo, N itd.) može se obezbediti visoka otpornost prema koroziji u raznim sredinama [1,2].

Izbor nerđajućeg čelika za konkretnu primenu uključuje razmatranje većeg broja faktora, pri čemu poseban značaj ima otpornost prema koroziji. Pogodnost određenog čelika za primenu u datim uslovima ocenjuje se na osnovu laboratorijskih ispitivanja i/ili iskustvenih podataka. Elektrohemijska ispitivanja su ubrzana laboratorijska ispitivanja, gde pored odabrane korozione sredine i uslova ispitivanja (pH, temperatura itd.) na brzinu korozionih procesa utiču i električni parametri (elektrodni potencijal, gustina struje itd.). 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.

Otpornost nerđajućih čelika prema koroziji je posledica formiranja tankog, adherentnog pasivnog filma na površini čelika, koji razdvaja čelik od korozione sredine. Step en 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  $\text{Cl}^-$  jona), može doći do njegovog ponovnog formiranja (repasivacija) ili do odvijanja korozionih procesa. Kada su uslovi pogodni za održavanje pasivnosti brzina korozije nerđajućih čelika je veoma niska [1,3,4].

Nerđajući čelici su skloni nekim vidovima lokalne korozije kao što su piting, korozija u zazorima, interkristalna i naponska korozija. Piting korozija se može sprečiti ukoliko su u rastvoru prisutni anjoni (na primer  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  itd.), koji otežavaju adsorpciju  $\text{Cl}^-$  jona, ili ih istiskuju sa površine metala [5,6]. Pomenuti anjoni konkurišu jonima  $\text{Cl}^-$  za adsorpciju na pasivnoj površini metala.

### TEORIJSKE OSNOVE PITING KOROZIJE

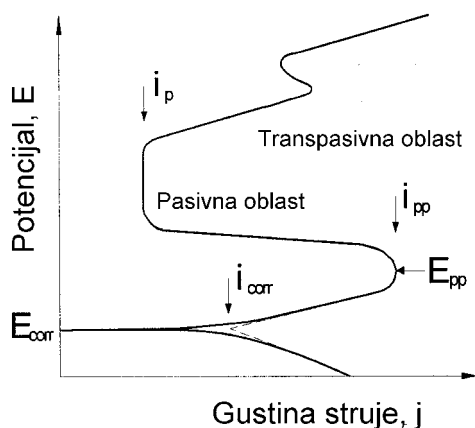
#### *Pasivnost*

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 prema koroziji nerđajućih čelika se zasniva na njihovoj osobini da se spontano prekrivaju pasivnim filmom u prisustvu kiseonika. Pasivnost čelika se održava u određenim sredinama, što zavisi od vrste čelika, njegovog sastava i strukture. Ako koroziona sredina izazove

Adresa autora: Biljana Bobić i Bore Jegdić, Vojnotehnički institut SCG, Beograd, Katanićeva 15

narušavanje pasivnog filma, tada nerđajući čelici korodiraju slično ugljeničnim niskolegiranim čelicima [1,4].

Postoji više teorija koje objašnjavaju pojavu pasivnosti (adsorpciona teorija, teorija oksidne prevlake, teorija elektronske konfiguracije itd.) [7].



Slika 1 - Krive polarizacije za metale koji lako pasiviraju [8]

Karakteristika većine krivih anodne polarizacije za metale koji se lako pasiviraju (Fe, Cr, Ni) je pojava pika pasivacije (slika 1) pri određenoj vrednosti struje i potencijala. Pri daljoj anodnoj polarizaciji anodna struja naglo opada do veoma niske vrednosti od nekoliko  $\mu\text{A}$ . U ovoj oblasti korozija metala je praktično zanemarljiva. Nerđajući čelici imaju osobinu da u širokom opsegu anodnih potencijala podležu pasivaciji [8]. Sa povećanjem sadržaja Cr stabilnost pasivnog filma se povećava.

Spontano prevođenje nerđajućih čelika u pasivno stanje u atmosferskim uslovima se odvija ukoliko je sadržaj Cr veći od 12%, pri čemu je prisustvo kiseonika neophodno za formiranje pasivnog filma. Ako je pristup  $\text{O}_2$  otežan iz bilo kog razloga (talog, boja, zazoriti itd.) doći će do narušavanja kompaktnosti pasivnog filma. Te oblasti metala se ponašaju anodno (rastvaraju se) u odnosu na ostalu površinu gde pristup kiseonika nije ograničen [7].

Hrom je najvažniji legirajući element za formiranje pasivnog filma na nerđajućem čeliku. Drugi legirajući elementi mogu da utiču na efikasnost Cr da formira ili održava ovaj film, ali ni jedan od njih ne može, sam, da formira pasivni film. Pasivni film nastaje već pri 10,5% Cr, ali takav film pruža zaštitu od korozije samo u blagim atmosferskim uslovima. Povećanje sadržaja Cr od 17 do 20% Cr, što je tipično za austenitne nerđajuće čelike, ili 26

do 29% Cr, što je tipično za feritne nerđajuće čelike, veoma povećava stabilnost pasivnog filma [1,9,10]. Međutim, visok sadržaj Cr može nepovoljno da utiče na mehaničke osobine, zavarljivost itd. Zbog toga je često efikasnije povećavati otpornost nerđajućih čelika prema koroziji dodavanjem drugih legirajućih elemenata, sa ili bez povećanja sadržaja Cr.

Nikal u dovoljnim količinama stabilizuje austenitnu strukturu, što poboljšava neke mehaničke i proizvodne karakteristike nerđajućeg čelika. Nikal je efikasan za održavanje repasivacije, naročito u redukcionim sredinama. Molibden u kombinaciji sa Cr je vrlo efikasan za stabilizaciju pasivnog filma u prisustvu hlorida, pa povećava otpornost nerđajućih čelika prema obrazovanju pitova i koroziji u zazorima [1,11,12].

Ugljenik je koristan kod martenzitnih nerđajućih čelika jer omogućava njihovu kaljivost i primenljivost odgovarajućih nerđajućih čelika na povišenim temperaturama. U svim drugim slučajevima C je štetan, tj. nepovoljno utiče na otpornost čelika prema koroziji, zbog mogućeg formiranja karbida hroma na granicama zrna i stvaranja zona osiromašenih hromom, gde je stabilnost pasivnog filma jako narušena. Azot u nekim slučajevima povećava otpornost nerđajućih austenitnih čelika prema pitingu [1,2].

#### Obrazovanje pitova

U prisustvu halogenih jona, posebno  $\text{Cl}^-$  jona, može doći do narušavanja kompaktnosti pasivnog filma i obrazovanja pitova. Prema adsorpcionoj teoriji [7,13] joni  $\text{Cl}^-$  se adsorbuju na površini metala, konkurišući rastvorenom  $\text{O}_2$  ili  $\text{OH}^-$  jonima, gde olakšavaju prelazak jona metala u rastvor. Drugim rečima, adsorbovani joni  $\text{Cl}^-$  smanjuju prenapetost rastvaranja metala, tj. povećavaju struju anodnog rastvaranja nerđajućeg čelika [7]. Zato je nerđajuće čelike često nemoguće pasivirati u rastvorima koji sadrže značajne količine  $\text{Cl}^-$  jona.

Razaranje pasivnog filma u prisustvu  $\text{Cl}^-$  jona se odvija lokalno, na mestima gde je narušena struktura ili debljina pasivnog filma. Na tim mestima dolazi do obrazovanja pitova. U slučaju nerđajućih čelika obrazovanje pitova se odvija skoro isključivo u zonama neposredno oko MnS uključaka. Postoji određena korelacija između otpornosti prema piting koroziji i veličine MnS uključaka. Sa smanjenjem veličine MnS uključaka (ispod  $\sim 1 \mu\text{m}$ ), znatno se povećava otpornost nerđajućeg čelika prema pitingu [9,10,13].

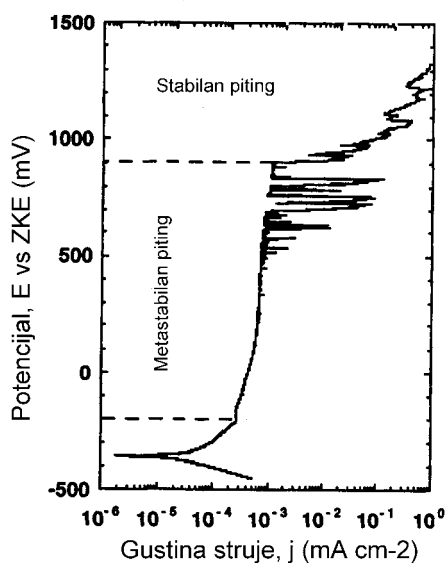
Sa povećanjem koncentracije  $\text{Cl}^-$  jona kritični potencijal obrazovanja pitinga se pomera u katodnu oblast, a sa povećanjem pH vrednosti i sniženjem temperature taj potencijal se pomera u anodnu oblast. Piting potencijal,  $E_{\text{pit}}$  je potencijal pri kome pitovi počinju stabilno da rastu, a potencijal kada se zaustavlja rast pitova se naziva zaštitni potencijal,  $E_{\text{prot}}$ . Navedene veličine se mogu određivati u zavisnosti od sastava i strukture nerđajućeg čelika ili sastava, pH vrednosti i temperature korozione sredine. Prema Uhligu [7], zavisnost između  $E_{\text{pit}}$  i koncentracije  $\text{Cl}^-$  jona data je jednačinom:

$$E_{\text{pit}} = A - B \log [\text{Cl}^-] \quad (1)$$

gde su  $A = 0,168 \text{ V}$  i  $B = 0,088 \text{ V}$ , za nerđajući čelik AISI 304. Za druge nerđajuće čelike vrednosti konstanti  $A$  i  $B$  su različite.

Prema tome, najvažniji uslovi za obrazovanje pitova su: sastav i strukturne osobine nerđajućeg čelika, piting potencijal i prisustvo  $\text{Cl}^-$  jona u elektrolitu.

Različiti stupnjevi piting korozije mogu se objasniti na osnovu krivih polarizacije (slika 2). Pri vrednostima potencijala nižim od  $E_{\text{pit}}$  obrazovanje pitova praćeno je njihovom brзом repasivacijom (pojava strujnih pikova na krivoj polarizacije). Taj stupanj se obično naziva metastabilnim pitingom. Sa povećanjem potencijala strujni pikovi postaju sve veći, što ukazuje na produžene periode rasta pitova. Iznad određene vrednosti potencijala ( $E_{\text{pit}}$ ) dolazi do stabilnog rasta pitova [13].



Slika 2 - Različiti stupnjevi piting korozije nerđajućeg čelika [13]

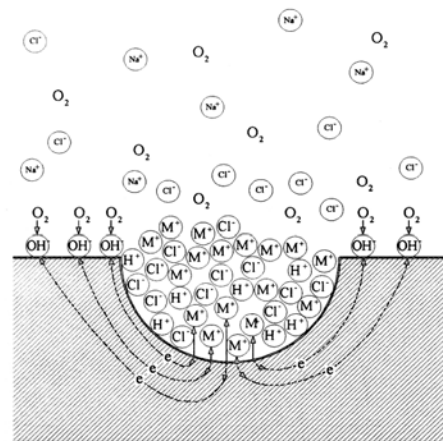
Ispitivanje metastabilnog pitinga, koji prethodi obrazovanju stabilnih pitova, omogućava značajne uvide u mehanizme odvijanja lokalnih vidova korozije. Obrazovanje pitova i transformacija metastabilnih u stabilne pitove su ključni faktori u procesima lokalne korozije. Pokazano je da se stabilni pitovi, dok su malog prečnika, ponašaju identično kao metastabilni pitovi. Metastabilni pitovi se repasiviraju kada dođe do razaranja pasivnog filma koji ih prekriva, usled čega se razblažuje lokalna koroziona sredina u metastabilnom pitu. Ako su uslovi unutar metastabilnog pita takvi da se formira film soli, postoji veća mogućnost da takav metastabilni pit postane stabilan i nastavi da raste [14].

#### Rast pitova

Pri potencijalima pozitivnijim od  $E_{\text{pit}}$  dolazi do brzog rastvaranja metala unutar pita. Kinetika rasta pita je od velikog teoretskog i praktičnog značaja. Poznavanje brzine rasta pitova je neophodno za predviđanje korozionog ponašanja pasivnih metala, kao i za razvoj novih legura otpornih prema koroziji. Ispitivanja brzine rasta pitova na nerđajućim čelicima su pokazala da se dubina pitova  $d_p$  povećava sa vremenom, saglasno sledećoj jednačini [13]:

$$d_p = a t^b \quad (2)$$

gde je  $t$  vreme,  $a$  i  $b$  su konstante.



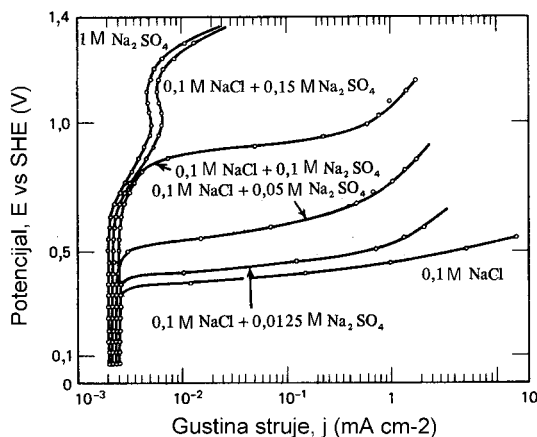
Slika 3 - Obrazovanje i rast pitova [8]

Pri obrazovanju pita dolazi do nastajanja korozionog sprega između pasivne površine metala i aktivne površine na dnu pita. Na površini prekrivenoj pasivnim filmom odvija se redukcija  $\text{O}_2$ , do vode u kiselim ili do  $\text{OH}^-$  jona u neutralnim ili alkalnim rastvorima. Prisustvo  $\text{Cl}^-$  jona omogućava repasivaciju površine metala na dnu pita,

koja se ubrzano anodno rastvara. Prilikom hidrolize metalnih jona na dnu pita formiraju se  $H^+$  joni, zbog čega se pH vrednost unutar pita smanjuje i održava na nivou od 2 do 3 [8]. Razlika potencijala između pasivne površine, koja se ponaša katodno, i dna pita, koje se aktivno anodno rastvara, kompenzuje se omskim padom potencijala unutar pita. Ta razlika nije veća od 200 mV [8].

#### Uticaj sulfata i nitrata na piting koroziju

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  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  itd.) [7,15] pomera vrednost  $E_{pit}$  u anodnu oblast. Ti anjoni konkurišu jonima  $Cl^-$  za adsorpciju na mestima na pasivnoj površini, ne izazivajući razaranje pasivnog filma niti obrazovanje pitova. Tek pri pomeranju potencijala do većih vrednosti u anodnoj oblasti, formira se dovoljno jako elektrostatičko polje koje omogućava adsorpciju  $Cl^-$  jona i obrazovanje pitova [7].



Slika 4 - Potenciostatske krive polarizacije za nerđajući čelik 18Cr-8Ni u rastvoru NaCl. Uočava se povećanje vrednosti  $E_{pit}$  sa povećanjem koncentracije  $Na_2SO_4$ , na  $25^{\circ}C$  [7]

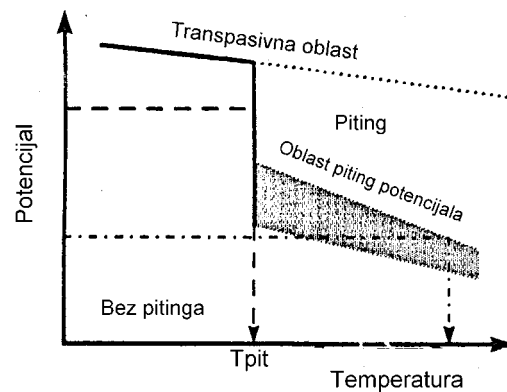
Pri dovoljno visokoj koncentraciji anjona  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  itd. nerđajući čelik postaje potpuno otporan prema piting koroziji, tj. navedeni anjoni se ponašaju kao inhibitori piting korozije (slika 4) [7]. Da bi se to ostvarilo neophodno je da odnos koncentracija pasivirajućeg anjona i  $Cl^-$  jona bude veći od određene vrednosti. Na primer, za nerđajući čelik 18Cr-10Ni u rastvoru NaCl ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) taj odnos treba da bude 10 u slučaju  $SO_4^{2-}$  jona, 7 u slučaju  $CrO_4^{2-}$  jona, 2 u slučaju  $ClO_4^-$  jona, ili 0,4 u slučaju  $NO_3^-$  jona. Ovo je istovremeno i redosled

efikasnosti navedenih oksaniona kao inhibitora piting korozije [5]. Za objašnjenje inhibitorskog delovanja predloženo je više mehanizama (oksidaciona sposobnost navedenih anjona, »zalečivanje« - obnavljanje defektnih mesta u pasivnom filmu, konkurentna adsorpcija itd.), od kojih se konkurentna adsorpcija anjona i  $Cl^-$  jona smatra najverovatnijom [5].

#### Uticaj temperature na piting koroziju

Sa povećanjem temperature raste sklonost metala i legura prema obrazovanju pitova. U opštem slučaju, vrednost  $E_{pit}$  opada sa porastom temperature. Vrednosti  $E_{pit}$ , izmerene pri određenoj temperaturi, variraju zbog stohastičke prirode procesa obrazovanja pitova. Zato je bolje  $E_{pit}$  predstaviti kao oblast potencijala [13].

Na slici 5 shematski je prikazano odvijanje piting korozije na nerđajućim čelicima u zavisnosti od temperature i potencijala [16].



Slika 5 - Uticaj temperature i potencijala na piting koroziju nerđajućih čelika [16]

Do obrazovanja stabilnih pitova na nerđajućem čeliku neće doći ukoliko je temperatura niža od neke kritične vrednosti koja se naziva kritična temperatura pitinga,  $T_{pit}$ . U toj oblasti temperatura nerđajući čelik se nalazi u pasivnom stanju, a do korozije može doći samo pri pomeranju potencijala do transpasivne oblasti. Po dostizanju kritične  $T_{pit}$  obrazuju se pitovi, a vrednost  $E_{pit}$  naglo opada za nekoliko stotina milivolti (slika 5), što znači da kritična  $T_{pit}$  ne zavisi od potencijala\*. Iznad kritične  $T_{pit}$  moguće je obrazovanje pitova, u zavisnosti od potencijala. U oblasti niskih potencijala ne

\* U slučaju nerđajućih čelika zapaža se nagli pad vrednosti  $E_{pit}$  (za približno 500 mV) u temperaturnom opsegu između 0 i  $75^{\circ}C$  [13].

obrazuju se pitovi, dok se u oblasti visokih potencijala (ispod transpasivnog potencijala) pitovi obrazuju trenutno. U oblasti potencijala između ove dve oblasti (oblast piting potencijala, slika 5) dolazi do obrazovanja pitova u zavisnosti od temperature i potencijala [16,17].

Veliki uticaj temperature na piting koroziju doveo je do razvoja neelektrohemijskih i elektrohemijskih metoda za određivanje kritične temperature pri kojoj dolazi do obrazovanja pitova. Na osnovu vrednosti kritične  $T_{pit}$  moguće je rangirati nerđajuće čelike u pogledu njihove otpornosti prema piting koroziji [18].

Kritična  $T_{pit}$  se obično određuje u koncentrovanim rastvorima hlorida. Na vrednost kritične  $T_{pit}$  može da utiče prisustvo drugih anjona u tim rastvorima. Za razliku od piting potencijala, koji se određuje kao oblast potencijala, kritična  $T_{pit}$  se može znatno preciznije odrediti (sa tačnošću od 1 do 2°C) [17].

#### METODE ISPITIVANJA PITING KOROZIJE

Piting korozija je jedan od lokalnih vidova korozije metala, koji se ne može ispitivati primenom metoda koje se koriste za ispitivanje opšte korozije. Razvijene su posebne ubrzane metode za ocenu otpornosti prema pitingu metala i legura sa pasivnim filmom. Ove metode mogu biti neelektrohemijske i elektrohemijske, a neke od njih su i standardizovane.

##### *Neelektrohemijske metode*

Tokom ispitivanja piting korozije oksidaciono-redukcioni potencijal rastvora za ispitivanje mora da bude pozitivniji od vrednosti  $E_{pit}$ . Gvožđe(III)-hlorid se široko koristi za ispitivanje piting korozije nerđajućih čelika, jer je njegov oksidaciono-redukcioni potencijal pozitivniji od  $E_{pit}$  [6].

Standard ASTM G 48 - 2000 [19] obuhvata postupke za određivanje otpornosti prema pitingu i koroziji u zazorima u rastvoru gvožđe(III)-hlorida. Razrađena su četiri postupka ispitivanja (A, B, C i D). Postupak A se sastoji u potapanju uzoraka u 6% FeCl<sub>3</sub> u toku određenog vremena, na sobnoj ili povišenoj temperaturi. Koristi se za određivanje otpornosti prema piting koroziji nerđajućih čelika, kao i drugih legura (na bazi Ni, Cr itd.). U istom rastvoru vrši se i ispitivanje korozije u zazorima, na odgovarajućim uzorcima (postupak B) [19].

Postupci C i D su namenjeni za određivanje kritične temperature pitinga (postupak C) i kritične

temperature korozije u zazorima (postupak D). Izvode se u kiselom rastvoru FeCl<sub>3</sub> (6% FeCl<sub>3</sub> + 1% HCl). Temperatura se povećava po 5°C, u temperaturnom intervalu od 0°C do 85°C. Temperatura na kojoj dolazi do obrazovanja pitova smatra se kritičnom temperaturom piting korozije [19]. Navedeni postupci se mogu koristiti za određivanje uticaja legirajućih elemenata, termičke obrade, kao i površinske obrade, na otpornost prema pitingu i koroziji u zazorima nerđajućih čelika.

#### ELEKTROHEMIJSKE METODE

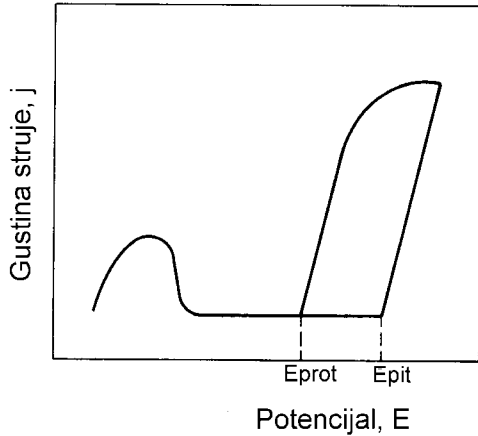
##### *Određivanje piting potencijala i zaštitnog potencijala*

Sklonost prema piting koroziji nerđajućih čelika se često ispituje elektrohemijskim metodama. Određuje se potencijal pri kome pitovi počinju stabilno da rastu (piting potencijal,  $E_{pit}$ ), potencijal kada se zaustavlja rast pitova (zaštitni potencijal,  $E_{prot}$ ) i najniža temperatura pri kojoj dolazi do obrazovanja pitova (kritična temperatura pitinga,  $T_{pit}$ ). Vrednosti ovih pokazatelja piting korozije se određuju u zavisnosti od sastava i strukture nerđajućeg čelika ili sastava, pH vrednosti i temperature korozione sredine [13,20].

Standard ASTM G 61 -1998 [21] opisuje postupak za izvođenje cikličnih potenciodinamičkih polarizacionih merenja, u cilju određivanja otpornosti prema lokalnim vidovima korozije (piting i korozija u zazorima). Pored vrednosti  $E_{pit}$ , moguće je odrediti i vrednost  $E_{prot}$  primenom navedenog standarda. Pri potencijalima 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. Navedeno ponašanje metala omogućava da se primenom cikličnih potenciodinamičkih polarizacionih merenja odredi potencijal pitinga  $E_{pit}$  i zaštitni potencijal  $E_{prot}$  (slika 6) [21,22].

Osnovni nedostatak potenciodinamičke metode je uticaj brzine promene potencijala na dobijene vrednosti  $E_{pit}$  i  $E_{prot}$ . Taj nedostatak se može prevazići primenom potenciostatske metode. Primenuju se dva postupka [23]. Prvi postupak se koristi za određivanje  $E_{pit}$  i sastoji se u brznoj polarizaciji uzorka do vrednosti potencijala pozitivnijih

odnosno negativnijih od  $E_{pit}$  (prethodno određenog potenciodinamičkom metodom). Ako je zadati potencijal negativniji od  $E_{pit}$ , ne dolazi do povećanja struje, a pri vrednostima potencijala pozitivnijim od  $E_{pit}$  dolazi do naglog povećanja struje.

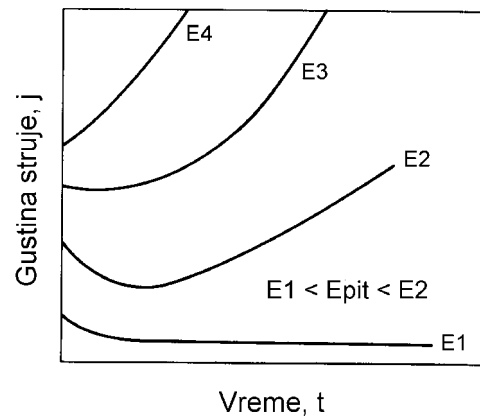


Slika 6 - Shematski prikaz određivanja otpornosti prema pitingu elektrohemijским metodama (ciklična potenciodinamička polarizaciona metoda) [21].

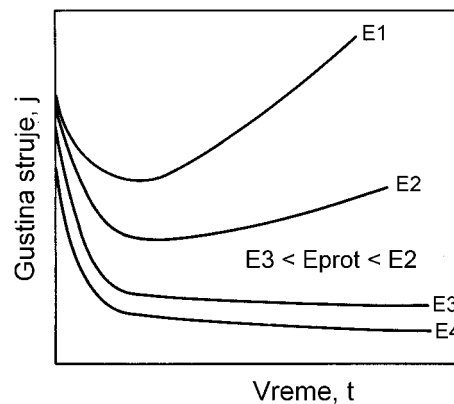
Kod drugog postupka polazi se od potencijala pozitivnijih od  $E_{pit}$ , a potencijal se brzo pomera ispod te vrednosti. Ako je vrednost zadatog potencijala pozitivnija od  $E_{prot}$  nastaviće se rast postojećih pitova. Međutim, ako je ta vrednost negativnija od  $E_{prot}$  doći će do repasivacije pitova i struja će se smanjivati sa vremenom [23].

Određivanje vrednosti  $E_{pit}$  može se izvesti i galvanostatskom metodom. Radnoj elektrodi (ispitivani uzorak) zadaje se konstantna vrednost gustine struje ( $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). Registruje se odziv sistema u obliku potencijala, tokom vremena. Vrednost potencijala posle uspostavljanja stacionarnog stanja odgovara vrednosti  $E_{pit}$  [9,24].

Standard ASTM F 746 – 1981 [25] opisuje postupak za određivanje otpornosti prema pitingu ili koroziji u zazorima pasivnih metala i legura koji se primenjuju za izradu hirurških implantata. Postupak omogućava rangiranje metala u pogledu njihove otpornosti prema lokalnim vidovima korozije u razblaženim rastvorima NaCl, na osnovu vrednosti  $E_{pit}$  na  $37^\circ\text{C}$ . Što je vrednost  $E_{pit}$  pozitivnija, pasivni film na leguri je otporniji prema razaranju usled lokalnih vidova korozije. Metoda je rigoroznija od stvarnih uslova u kojima se koriste implantati [22,25].



a)



b)

Slika 7 - a) potenciostatske krive dobijene pri određivanju  $E_{pit}$ , b) potenciostatske krive dobijene pri određivanju  $E_{prot}$  [23]

#### Određivanje kritične temperature pitinga

Veliki uticaj temperature na odvijanje procesa piting korozije doveo je do razvoja metoda za određivanje kritične temperature na kojoj dolazi do obrazovanja pitova. Pored hemijske metode, za određivanje kritične  $T_{pit}$  primenjuju se i elektrohemijske metode [13].

Standard ASTM G 150 – 1999 [16] 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. Uzorku se nameće određena vrednost anodnog potencijala, iz oblasti potencijala u kojoj kritična  $T_{pit}$  ne zavisi od potencijala ( $700 \text{ mV vs ZKE}$  za nerđajuće čelike). Povećanje temperature vrši se od  $0^\circ\text{C}$ , postepeno, brzinom od  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ , uz istovremeno merenje gustine struje na uzorku. Nagli porast struje pri određenoj temperaturi ukazuje da je došlo do stabilnog rasta pitova.

Temperatura pri kojoj gustina struje dostigne vrednost veću od  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  smatra se kritičnom temperaturom pitinga,  $T_{\text{pit}}$ . Ispitivanja se vrše u rastvorima NaCl [16].

Drugi postupak određivanja kritične  $T_{\text{pit}}$  zasniiva se na snimanju potenciodinamičkih krivih polarizacije na različitim temperaturama, sa kojih se određuju vrednosti  $E_{\text{pit}}$ . Sa dijagrama zavisnosti  $E_{\text{pit}}$  od temperature dobija se vrednost kritične  $T_{\text{pit}}$ . Temperatura na kojoj dolazi do naglog pada vrednosti  $E_{\text{pit}}$  se smatra kritičnom temperaturom pitinga [17].

Opisane elektrohemijske i neelektrohemijske metode su ubrzane metode koje omogućavaju određivanje kvantitativnih pokazatelja piting korozije nerđajućih čelika.

#### LITERATURA

- [1] R. M. Davison, T. De Bold and M. J. Johnson, "Corrosion of Stainless Steel" in Corrosion, Metal Handbook, Vol. 13, 9<sup>th</sup> Ed. ASM, Ohio, 1997., p. 546 – 565.
- [2] M. A. Streicher, "Austenitic and Ferritic Stainless Steels" in Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Ed. by R. W. Revie, 2000., p. 601 – 650.
- [3] G. B. Burstein, "Passivity and Localised Corrosion", in Corrosion, Ed. by L. L. Shreir, Oxford, 2000., p. 1:118 – 1:150.
- [4] J. Kruger, "Passivity" in Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Ed. by R. W. Revie, 2000., p. 165 – 171.
- [5] I. L. Rozenfeld, "Ingibitory korrozii", Moskva, 1977.
- [6] L. L. Shrier, "Localized Corrosion" in Corrosion, Ed. by L. L. Shreir, Oxford, 2000., p. 1:151 - 1:212.
- [7] H. H. Uhlig and R.W.Revie, "Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering", New York, 1985.
- [8] D. Dražić and B. Jegdić, "Corrosion and Stress Corrosion Cracking", IFMASS8, Belgrade, 2003.
- [9] E. A. Uljanin, "Struktura i korrozija metallov i splavov, ATLAS", Moskva, 1989.
- [10] E. A. Uljanin, "Korrozionnostojkije stali i splavy", Moskva, Metallurgiya, 1991.
- [11] P. R. Roberge, "Handbook of Corrosion Engineering", New York, 1999.
- [12] R. P. M. Procter, "Effect of Metallurgical Structure on Corrosion" in Corrosion, Ed. by L. L. Shreir, Oxford, 2000., p. 1:36 – 1:54.
- [13] H. Bohni, "Localized Corrosion of Passive Metals", in Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Ed. by R. W. Revie, 2000., p. 173 – 190.
- [14] G. S. Frenkel, "Pitting Corrosion of Metals; a Summary of the Critical Factors", Fontana Corrosion Center, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, 2004.
- [15] 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.
- [16] ASTM G 150 – 1999: "Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels".
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] ASTM G 48 – 2000 "Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution".
- [20] D. C. Silverman, "Practical Corrosion Prediction Using Electrochemical Techniques" in Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Ed. by R. W. Revie, 2000., p. 1179 – 1226.

- [21] ASTM G 61 – 1998: "Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt- Based Alloys".
- [22] D. O. Sprowls, "Evaluation of Pitting Corrosion" in Corrosion, Metal Handbook, Vol.13, 9<sup>th</sup> Ed. ASM, Ohio, 1997., p. 31 – 33.
- [23] J. R. Scully, "Laboratory Testing", in Corrosion, Metal Handbook, Vol. 13, 9<sup>th</sup> Ed. ASM, Ohio, 1997, p. 212 – 228.
- [24] J. P. Popić, I. D. Doroslovački, Z. M. Cvijović i M. G. Pavlović, *Zaštita materijala*, **36** (4) (1995) 135 – 141.
- [25] ASTM F 746 – 1981 "Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials. Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens"

## SUMMARY

### PITTING CORROSION OF STAINLESS STEELS PART I: THEORETICAL BASES AND TESTING METHODS

*Theoretical aspects of the stainless steels pitting corrosion were presented taking into account passive film formation as well as conditions for metastable and stable pits formation and growth. The effect of temperature and different oxyanions ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  etc.) on stainless steels pitting corrosion in chloride solutions was considered. Nonelectrochemical and electrochemical methods for quantitative examination of pitting corrosion were described.*

**Key words:** *stainless steels, corrosion, pitting corrosion, testing methods.*