

Rupičasta korozija čelika 304L u otopinama klorid-iona i prirodnim slanim vodama

KUI 01/2004
Prispjelo 3. lipnja 2002.
Prihvaćeno 25. listopada 2002.

B. Kulušić, Lj. Krstulović i J. Ivić

Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zavod za istraživanje korozije i desalinaciju
20000 Dubrovnik, Vlaha Bukovca 14.

Elektrokemijska ispitivanja u okviru ovog rada bila su usmjerena na pojavu širenja i stabilnost lokalnog rupičastog oštećenja austenitnog nehrđajućeg čelika 304L. Ispitivanja su izvedena u otopinama rastuće koncentracije klorid-iona u prirodnoj morskoj vodi i bočatoj vodi u mirujućim i protočnim uvjetima. Nađeno je da povećanje koncentracije klorid-iona u mirujućim i protočnim uvjetima rezultira pomicanjem potencijala trajnog prekida oksidnog filma prema negativnijim vrijednostima. Kritične vrijednosti potencijala trajnog prekida oksidnog filma za prirodnu morsku vodu i bočatu vodu pomaknute su prema višim vrijednostima u odnosu na otopine s udjelom isključivo klorid-iona.

Protočni uvjeti utječu na pomak potencijala mirovanja i potencijala trajnog prekida oksidnog filma prema pozitivnijim vrijednostima za sve ispitivane elektrolite. U prirodnim i slanim vodama koncentracija klorid-iona dominantna je korozijska komponenta koja bitno djeluje na početak, povećanje i širenje lokalne rupičaste korozije na ispitivanoj površini nehrđajućeg čelika 304L.

Ključne riječi: Nehrđajući čelik, rupičasta korozija, klorid-ion, prirodna morska voda, bočata voda

Uvod

Austenitni nehrđajući čelici kao što je 304L imaju široku primjenu kao konstrukcijski materijal zbog svojih mehaničkih svojstava, prihvatljive cijene i otpornosti na opću koroziju. Unatoč navedenim karakteristikama, u određenim nepovoljnim uvjetima i takvi čelici podložni su pojavi različitih oblika lokalne korozije, kao što su: rupičasta (pitting) korozija i pukotinska (crevice) korozija, koje su ujedno jedno od najvećih ograničenja u upotrebi nehrđajućeg čelika u prisutnosti klorid-iona. Stoga ne začeđuju brojna istraživanja koja se odnose na nastajanje i prekid pasivnog filma na nehrđajućim čelicima kao još uvijek nedovoljno razjašnjen znanstveni problem.^{1–12}

Predmet ispitivanja u ovom radu bit će osvrtno na pojavu, širenje i postojanost metastabilnog stupnja rupičaste korozije na austenitnom nehrđajućem čeliku 304L, koji se razvija u destruktivni oblik u otopinama rastuće koncentracije klorid-iona (od 0,02 do 0,6 mol dm⁻³ Cl⁻), zatim u prirodnoj morskoj vodi i bočatoj vodi u mirujućim i protočnim uvjetima. Za razliku od dosada dostupnih podataka^{13,14} cilj ovog rada bio je obuhvatiti ispitivanja u vrlo širokom rasponu koncentracije klorid-iona u čistom elektrolitu kao i u odgovarajućim prirodnim slanim vodama.

Ekperimentalni dio

Ispitivanja su provedena na uzorcima nehrđajućeg austenitnog čelika 304L sljedećeg sastava u masenim udjelima (w/%) C:0,022; P:0,024; Mo:0,14; Si:0,37; S:0,007; Ni:9,07; Mn:1,37; Cr:18,2; Cu:0,16; N:0,041; Fe: 70,596.

Pokusi su izvedeni metodom potenciodinamičke polarizacije kod radne temperature 20 ± 2 °C u mirujućim i protočnim uvjetima a obujam elektrolita u protočnim uvjetima bio je 30 dm³, dok je obujamni protok bio $Q_v = 1$ dm³ min⁻¹. Kao referentna elektroda rabljena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) te se svi mjereni potencijali u ovom radu odnose na ZKE.

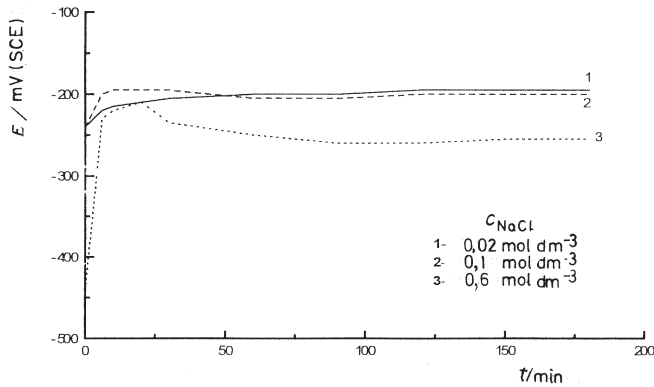
Elektrodna je površina obrađena sa SiC-papirom granulacije (10–1000), isprana destiliranom vodom, odmašćena acetonom i ponovno isprana destiliranom vodom. Koncentracije vodene otopine NaCl bile su kako slijedi: 1 – c = 0,02 mol dm⁻³ NaCl; 2 – c = 0,1 mol dm⁻³ NaCl; 3 – c = 0,6 mol dm⁻³ NaCl.

Koncentracija klorid-iona pod točkom 2. odgovara koncentraciji klorid-iona bočate vode, a pod točkom 3. koncentraciji klorid-iona prirodne morske vode (južni Jadran – Dubrovnik). Kao prirodne slane vode za ispitivanje upotrebljene su morska voda i bočata voda.

Mjerenja su izvedena pomoću potencioštata PS 4, varijatora PV₃ (Forschungsinstitut Meinsberg, Njemačka) i Goertzovog pisača u području potencijala od –500mV do +500 mV (ZKE). Brzina polarizacije iznosila je 30 mV min⁻¹. Nakon elektrokemijskih ispitivanja promjene na površini radne elektrode snimljene su pomoću metalografskog mikroskopa.

Rezultati i rasprava

Slika 1 prikazuje *E-t* krivulje, *i* = 0, za uzorke nehrđajućeg čelika 304L u otopinama rastuće koncentracije klorid-iona: 1. 0,02; 2. 0,1; i 3. 0,6 mol dm⁻³.



Slika 1 – Promjene stacionarnih potencijala s vremenom za čelik 304L u vodenim otopinama NaCl različite koncentracije u mirujućim uvjetima

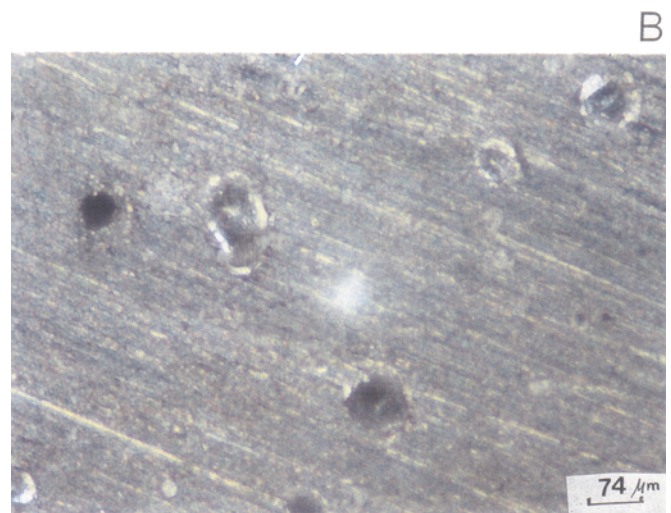
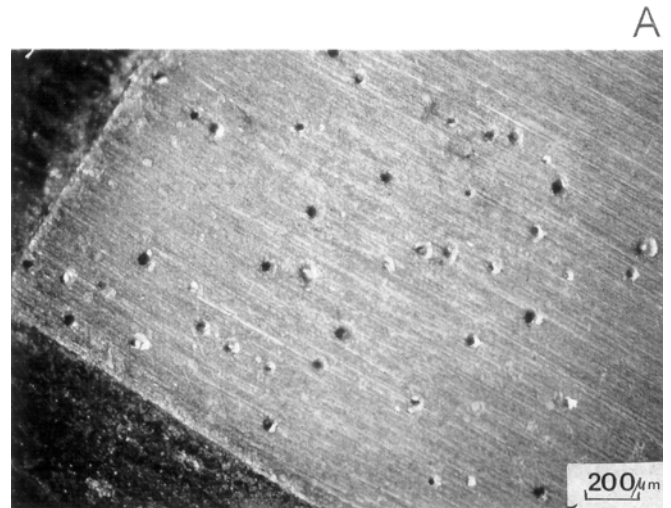
Fig. 1 – Changes of the open circuit potential with time for stainless steel 304L in various NaCl containing solutions at stagnant conditions

Neposredno nakon uranjanja dolazi do pomicanja potencijala prema pozitivnijim vrijednostima za sve ispitivane koncentracije klorid-iona u vremenu od oko 10 minuta. Nakon približno 40 minuta stanje površine elektrode stabilizira se i postignuti stacionarni potencijali zadržavaju konstantne vrijednosti u vremenu do 180 minuta, što je ujedno u skladu s rezultatima koje su dobili *P. P. Vera Cruz* i drugi.¹⁵ Povećani sadržaj klorid-iona u elektrolitu u bitnoj mjeri utječe na pomicanje stacionarnih potencijala prema negativnijim vrijednostima.

Poznato je da se agresivni klorid-ioni vrlo lako adsorbiraju na nehomogeni zaštitni oksidni film metala ili slitine i dovode do odgovarajućeg lokalnog prekida filma i početka pojave rupičaste (pitting) korozije. Djelovanje klorid-iona na pojavu rupičaste korozije različitih metala i slitine, a posebno nehrđajućeg čelika istraživalo je mnogo znanstvenika.^{1–37} Specifično djelovanje klorid-iona u procesu nastanka i razvoja rupičaste korozije može se razmatrati kao rezultat adsorpcije klorid-iona na površini radne elektrode. Tijekom tog procesa dolazi do formiranja kompleksa klorid-iona s kationima i hidroksidima stvarajući uvjete za odvijanje lokalne depasivacije. Lokalnim razaranjem oksidne prevlake povećava se i aktivnost vodikovih iona nastavljaajući tako i lokalno otapanje osnovnog metala.^{25–29}

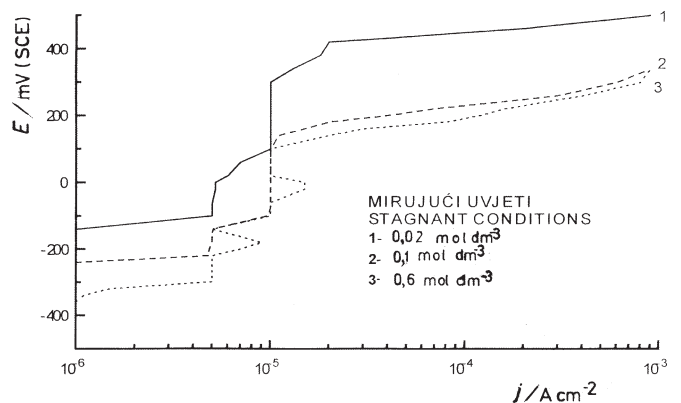
Na površini pasivnog sloja tijekom anodne polarizacije nehrđajućeg čelika u otopinama klorid-iona ne dolazi u pravilu do potpune kemisorpcije klorida. Prema mišljenju *M. Y. Czachora* i drugih^{25–26} na površini pasivnog filma nehrđajućeg čelika dolazi do stvaranja nukleusa kompleksnih soli, više ili manje stabilnih u obliku taloga, tzv. "otočića". Uočene promjene koje nastaju tijekom ispitivanja na radnoj površini od nehrđajućeg čelika 304L u prirodnoj morskoj vodi u laboratorijskim uvjetima promatrane su pomoću metalografskog mikroskopa (slika 2A i 2B). Snimke jasno ilustriraju promjene na oksidnom pasivnom filmu koje stvaraju uvjete za progresivnu nukleaciju i daljnje širenje rupičaste korozije.

Slika 3 odnosi se na rezultate potenciodinamičkih polarizacijskih promjena na površini elektrode od nehrđajućeg čelika 304L u ovisnosti o gustoći struje u otopinama NaCl koncentracije kako slijedi: 1. 0,02; 2. 0,1; 3. 0,6 mol dm⁻³ u mirujućim uvjetima.



Slika 2 – Metalografske snimke površine nehrđajućeg čelika 304L nakon anodne polarizacije u prirodnoj morskoj vodi u protočnim laboratorijskim uvjetima uz različito povećanje (A i B)

Fig. 2 – Optical micrographs of stainless steel 304L after anodic polarization in natural seawater at flowing conditions at different magnifications (A and B)



Slika 3 – Polarizacijske krivulje za čelik 304L u vodenim otopinama NaCl različite koncentracije: 1. 0,02; 2. 0,1; 3. 0,6 mol dm⁻³ (Cl⁻) u mirujućim uvjetima

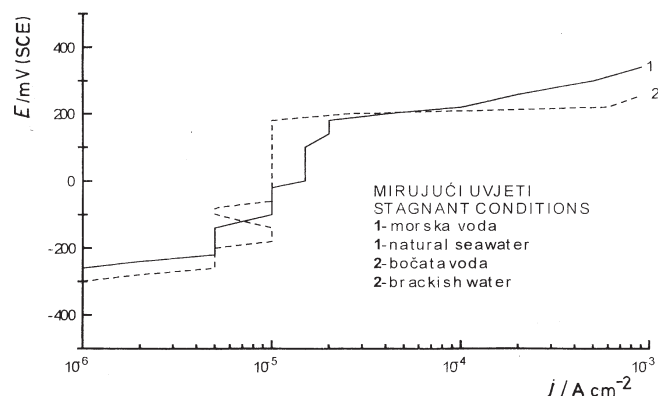
Fig. 3 – Polarization curves for stainless steel 304L in aqueous solutions of various NaCl concentration: 1. 0.02; 2. 0.1; 3. 0.6 mol dm⁻³ (Cl⁻) at stagnant conditions

Početno širenje rupice razvija se već kod negativnih vrijednosti potencijala, povećanjem gustoće struje pri oko 10^{-6} A cm^{-2} . Vrijednosti potencijala za početno širenje rupice ovise o koncentraciji klorid-iona u elektrolitu, a povećanjem koncentracije klorid-iona taj potencijal pokazuje negativnije vrijednosti. Kod gustoće struje od oko $5 \cdot 10^{-6}$ A cm^{-2} za sve ispitivane koncentracije klorid-iona nastupa primarni proces repasivacije nastalih rupica, vjerojatno izazvane djelomičnim pokrivanjem stijenki rupica, što rezultira zastojem jakosti gustoće struje, kao što je vidljivo na slici 3. Prije postizanja stabilnog oblika rupičaste korozije na prikazanim *E-i* krivuljama mogu se uočiti fluktuacije gustoće struje u nekoliko stupnjeva, koje ukazuju na nestabilnost stvorenih rupica. Povećana koncentracija klorid-iona utječe također i na veći broj zastoja gustoće struje, odnosno na broj metastabilnih oblika rupica, koje se repasiviraju do postizanja stabilnog, destruktivnog oblika rupičaste korozije koja se ne repasivira i to pri gustoći struje od oko 10^{-5} A cm^{-2} .

O stohastičkoj prirodi odvijanja procesa početnog širenja rupice u određenim vremenskim ciklusima do prijelaza u stabilni oblik lokalne korozije nailazimo na podatke u literaturi.^{16–24}

Povećanjem koncentracije klorid-iona potencijal kod kojeg dolazi do trajnog prekida oksidnog filma pomiče se prema negativnijim vrijednostima potencijala (slika 3), što je također potvrđeno i u radovima R. P. Vera Cruza i autora te G. T. Bursteina i K. Sasakia.^{15–23}

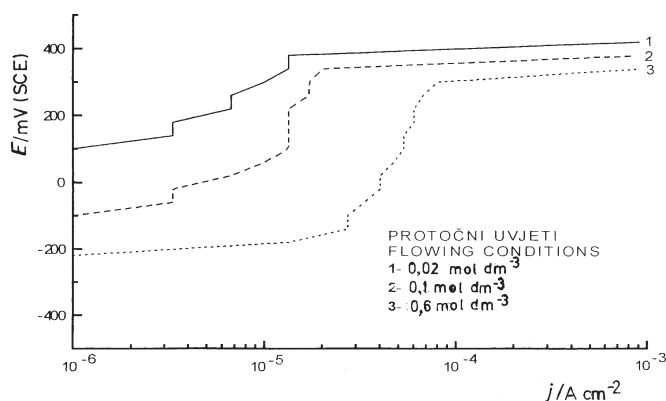
Uz iste eksperimentalne uvjete na slici 4 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske *E-i* krivulje za nehrđajući čelik u prirodnim slanim vodama (prirodnoj morskoj vodi i bočatoj vodi). Usporedimo li rezultate s onima iz prethodnih pokusa, ustanovit ćemo da se nestabilno područje oblikovanja rupica također ponavlja u više stupnjeva do naglog konačnog prekida oksidnog filma. Oblik i tok krivulja na slici 4 ne mijenja se u bitnoj mjeri, osim što dolazi do pomicanja potencijala mirovanja i potencijala trajnog prekida oksidnog filma prema pozitivnijim vrijednostima. Navedeni pomak potencijala u pozitivnom smjeru mogao bi se pored ostalog prema nekim autorima dovesti u vezu s promjenama u kinetici katodne redukcije kisika i nehrđajućeg čelika u prirodnoj morskoj vodi.^{30–37}



Slika 4 – Polarizacijske krivulje za čelik 304L u prirodnoj morskoj vodi (krivulja 1) i bočatoj vodi (krivulja 2) u mirujućim uvjetima

Fig. 4 – Polarization curves for stainless steel 304L in natural seawater (curve 1) and brackish water (curve 2) at stagnant conditions

Da bi se dobile dodatne informacije o nukleaciji i postojanosti metastabilnog stupnja rupičaste korozije na čeliku 304L u zadanim uvjetima povećane koncentracije klorid-iona, snimane su anodne polarizacijske krivulje u protočnim laboratorijskim uvjetima, $Q_v = 1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ i prikazane na slici 5.



Slika 5 – Polarizacijske krivulje za čelik 304L u vodenim otopinama NaCl različite koncentracije 1. 0,02; 2. 0,1; 3. 0,6 mol dm^{-3} (Cl^-) u protočnim uvjetima; $Q_v = 1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

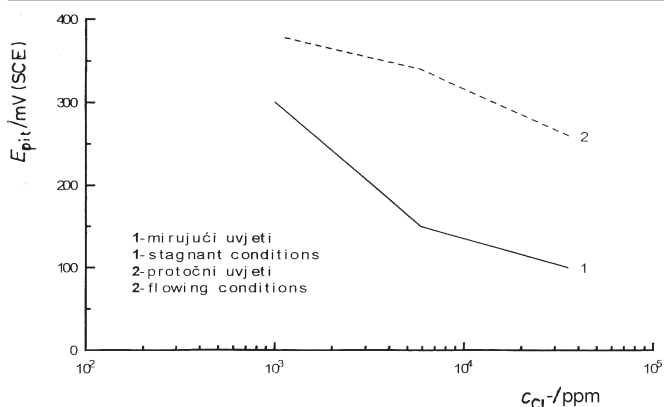
Fig. 5 – Polarization curves for stainless steel 304L in 1. 0.02; 2. 0.1; 3. 0.6 mol dm^{-3} (Cl^-) solutions at flowing conditions; $Q_v = 1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

Na slici 5 primijećene su nestabilnosti gustoće struje kao i u mirujućim uvjetima, ali s nešto izraženijim procesima repasivacije. Broj strujnih zastoja povećan je u protočnim uvjetima i može se pripisati lakšem odvijanju i ponavljanju procesa nukleacije i repasivacije na površini radne elektrode. P. C. Pistorius i G. T. Burstein u svojim radovima razlog takvom ponašanju pripisuju procesu razrjeđenja elektrolita unutar rupica, povezanom s difuzijom metalnih kationa.^{16–18,28–29}

Potrebno je naglasiti da povećanjem koncentracije klorid-iona i u protočnim uvjetima dolazi do pomicanja potencijala trajnog prekida oksidnog filma prema negativnijim vrijednostima.

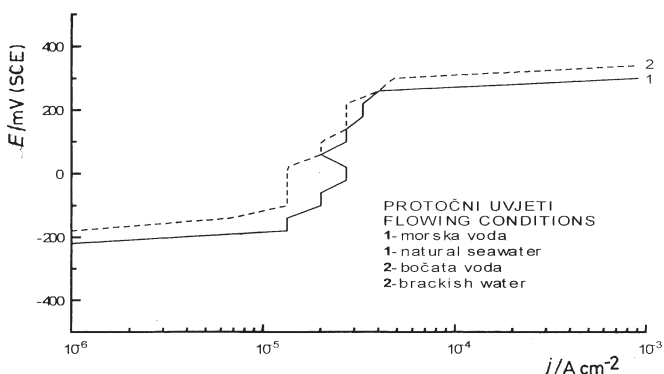
Pri komparativnoj analizi odnosa povećanja koncentracije klorid-iona i vrijednosti potencijala trajnog prekida oksidnog filma za mirujuće i protočne uvjete ispitivanja (slika 6) nađeno je da povećanje koncentracije klorid-iona u oba slučaja uzrokuje pad potencijala prema negativnijim vrijednostima, što je prikazano na slici 6. Na slici je također vidljivo da su potencijali za uvjete protoka kod istih koncentracija klorid-iona znatno viših vrijednosti u odnosu na uvjete mirovanja (oko 200 mV).

Dobiveni rezultati ispitivanja u prirodnim slanim vodama (prirodna morska voda i bočata voda) uz uvjete protoka prikazani su na slici 7. Usporedimo li ove rezultate s onima iz prethodnih pokusa (slika 4 – mirujućim uvjetima), ustanovit ćemo da su tok i oblik krivulja slični, osim što su u uvjetima protoka vrijednosti postignutih stacionarnih potencijala i potencijala trajnog prekida oksidnog filma pomaknute u pozitivnom smjeru. Zastoji gustoće struje u metastabilnom stupnju razvoja u ovom slučaju pojavljuju se kod viših vrijednosti potencijala. Promjene potencijala na površini uzo-



Slika 6 – Ovisnost potencijala trajnog prekida oksidnog filma o rastućoj koncentraciji klorid iona (Cl^- ppm) u mirujućim uvjetima (krivulja 1) i u protočnim uvjetima (krivulja 2)

Fig. 6 – Pitting potential vs increasing Cl^- concentration in ppm at stagnant conditions (curve 1) and flowing (curve 2) conditions.



Slika 7 – Polarizacijske krivulje za čelik 304L u prirodnoj morskoj vodi (krivulja 1) i bočatoj vodi (krivulja 2) u protočnim uvjetima; $Q_V = 1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

Fig. 7 – Polarization curves for stainless steel 304L in natural seawater (curve 1) and brackish water (curve 2) at flowing conditions; $Q_V = 1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

raka nehrđajućeg čelika 304L u prirodnim slanim vodama u uvjetima protoka jasno ukazuju na odvijanje različitih složenih procesa, pri čemu osim klorida kao dominantne agresivne komponente djeluje i čitav niz drugih aniona kao i bioloških komponenata koje imaju utjecaja na odvijanje navedenih procesa.

Zaključci

Na osnovi prikazanih rezultata može se reći sljedeće:

Povećana koncentracija klorid-ionu u čistim otopinama u mirujućim uvjetima rezultira pomakom vrijednosti potencijala trajnog prekida oksidnog filma na nehrđajućem čeliku 304L prema negativnijim vrijednostima. Pojave fluktuacije gustoće struje u više stupnjeva ukazuju na metastabilnu fazu rupičaste korozije do postizanja trajnog prekida oksidnog filma.

Povećanje koncentracije klorid-ionu u čistim otopinama u protočnim uvjetima dovodi do vidljivog pomaka vrijednosti trajnog prekida oksidnog filma u područje pozitivnijih

vrijednosti potencijala što je praćeno povećanim brojem nestabilnosti gustoće struje.

Usporedimo li odnos povećanja koncentracije klorid-ionu i dobivenih vrijednosti potencijala trajnog prekida oksidnog filma za mirujuće i protočne uvjete ispitivanja, ustanovljeno je da povećanjem koncentracije klorid-ionu u oba slučaja uzrokuje smanjenje potencijala prema negativnijim vrijednostima. Međutim, kod istih koncentracija klorid-ionu u uvjetima protoka dobivene su znatno više vrijednosti potencijala u odnosu na uvjete mirovanja za oko 200 mV.

U prirodnim slanim vodama, za razliku od čistih otopina klorid-ionu, potencijali trajnog prekida oksidnog filma postignuti su u području pozitivnijih vrijednosti u slučaju mirujućih i protočnih uvjeta ispitivanja. U uvjetima protoka nestabilnosti gustoće struje u prirodnim slanim vodama nastupaju u području višeg reda veličine u odnosu na uvjete mirovanja.

Popis simbola

List of symbols

- c – koncentracija, mol dm^{-3}
- concentration, mol dm^{-3}
- E – potencijal, mV
- potential, mV
- j – gustoća struje, A cm^{-2}
- current density, A cm^{-2}
- Q_V – obujamni protok, $\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$
- volumen flow rate, $\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$
- t – vrijeme, min
- time, min
- w – maseni udjel, %
- mass fraction, %

Literatura

References

1. R. Scheidegger, R. O. Mueller, *Werk. und Korr.* **31** (1980) 387.
2. G. Salvago, G. Fumagalli, A. Mollica, G. Ventura, *Corr. Sci.* **27** (1987) 927.
3. N. J. Laycock, J. Stewart, R. C. Newman, *Corr. Sci.* **39** (1977) 1791.
4. L. Stocket, H. Boehni, *Mater. Sci.* **44/45** (1989) 313.
5. P. Ernst, N. J. Laycock, M. H. Moayed, R. C. Newman, *Corr. Sci.* **39** (1997) 1133.
6. H. S. Isaacs, *Corr. Sci.* **29** (1989) 313.
7. S. E. Lott, R. C. Alkire, *Corr. Sci.* **28** (1988) 479.
8. M. I. Suleiman, R. C. Newman, *Corr. Sci.* **36** (1994) 1657.
9. S. M. Sharland, C. P. Jackson, A. J. Diver, *Corr. Sci.* **29** (1989) 1149.
10. S. M. Sharland, *Corr. Sci.* **27** (1987) 289.
11. J. C. Walton, *Corr. Sci.* **30** (1990) 915.
12. S. M. Sharland, P. W. Tasker, *Corr. Sci.* **28** (1988) 603.
13. A. U. Malik, P. C. Mayan Kutty, N. A. Siddiqi, I. N. Andijani, S. Ahmed, *Corr. Sci.* **33** (1992) 1809.
14. A. U. Malik, S. Ahmad, I. Andijani, S. Al-Fouzan, *Desalination* **123** (1999) 205.
15. R. P. Vera Cruz, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corr. Sci.* **40** (1998) 125.

16. G. T. Burstein, P. C. Pistorius, S. P. Mattin, *Corr. Sci.* **35** (1993) 57.
17. P. C. Pistorius, G. T. Burstein, *Corr. Sci.* **36** (1994) 525.
18. P. C. Pistorius, G. T. Burstein, *Corr. Sci.* **33** (1992) 1885.
19. M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata, *Corr. Sci.* **33** (1992) 885.
20. M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata, *Corr. Sci.* **33** (1992) 905.
21. G. Salvago, G. Fumagalli, *Corr. Sci.* **36** (1994) 733.
22. D. Williams, J. Stewart, P. H. Balkwill, *Corr. Sci.* **36** (1994) 1213.
23. G. T. Burstein, K. Sasaki, *Corr. Sci.* **42** (2000) 841.
24. T. Shibata, Y. Hosokawa, 49th Annual Meeting ISE, Kitakyushu Japan, K-8-17-01 (1998) 545.
25. M. Janik-Czachor, *Werk. Korr.* **30** (1979) 255.
26. M. Janik-Czachor, Z. Smialowska, A. Szummer, *Corr. Sci.* **15** (1975) 775.
27. N. Laycock, R. C. Newman, *Corr. Sci.* **39** (1977) 1771.
28. N. Sato, *Corr. Sci.* **27** (1987) 421.
29. N. Sato, *Corr. Sci.* **37** (1995) 1947.
30. A. U. Malik, N. A. Siddiqi, S. Ahmad, I. N. Andijani, *Corr. Sci.* **37** (1995) 1521.
31. F. Mansfeld, G. Lin, H. Xiao, C. H. Isai, B. J. Little, *Corr. Sci.* **36** (1994) 2063.
32. M. I. Suleiman, I. Ragault, R. C. Newman, *Corr. Sci.* **36** (1994) 479.
33. E. Bardal, J. M. Drugli, P. O. Gartland, *Corr. Sci.* **35** (1993) 257.
34. E. D. Mor, V. Scotto, A. Mollica, *Werk. und Korr.* **31** (1980) 281.
35. F. Mansfeld, B. Little, *Corr. Sci.* **32** (1991) 247.
36. V. Scotto, M. E. Lai, *Corr. Sci.* **40** (1998) 1007.
37. V. Scotto, R. Di Cintio, G. Marcenaro, *Corr. Sci.* **25** (1985) 185.

SUMMARY

Pitting Corrosion of Stainless Steel 304L in Chloride Solutions and Natural Salt Waters

B. Kulušić, Lj. Krstulović, and J. Ivić

The investigations of the influence of the chloride concentration and experimental conditions on pit formation and pit growth during the metastable and stable period on type 304L stainless steel, were the subject of the present work.

Measurements were made in pure chloride containing solutions in concentrations from 0,02 to 0,6 mol dm⁻³ as well as in natural salt waters (natural seawater and brackish water) at stagnant and flowing laboratory conditions.

Anodic potentiodynamic polarization started from open-circuit potential and was continued until the pitting potential was obtained. Scan rate of 30 mV min⁻¹ was employed in all measurements at the ambient temperature. The experiments by flow conditions have been carried out in the volume of 30 dm³ test solution using a flow rate of 1 dm³ min⁻¹.

The transition from metastable growing pit to an oxide film breakdown were followed by current fluctuations. As the chloride ion concentration increases, the open circuit potentials and the oxide film breakdown potentials undergo an increased shift in a less noble direction by stagnant and flowing experimental conditions. However, the mentioned potentials for natural salt waters (natural seawater and brackish water) are shifted to the noble direction compared to the pure chloride containing solutions.

*Institute for Corrosion and Protection of Materials and for Desalination,
Croatian Academy of Sciences and Arts, 20000 Dubrovnik, Croatia*

*Received June 3, 2002
Accepted October 25, 2002*