

## PRIMJENA ELEKTROHEMIJSKIH ASTM METODA U ISPITIVANJU PITTING I OPŠTE KOROZIJE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

### APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL ASTM METHODS IN TESTING PITTING AND GENERAL CORROSION OF STAINLESS STEELS

Farzet Bikić, vanredni profesor,  
Univerzitet u Zenici,  
Metalurško-tehnološki fakultet u Zenici

#### REZIME

*Ispitivanje korozione aktivnosti nehrđajućih čelika, prije stavljanja u promet, jedan je od ključnih elemenata testiranja kontrole kvaliteta istih. U različitim uslovima eksploatacije nehrđajući čelici su izloženi mogućnosti pojave različitih oblika korozije. Iz tog razloga se ispitivanjem kontrole kvaliteta, mjerenjem korozione aktivnosti, daje ocjena da li će nehrđajući čelik u određenim uslovima eksploatacije korodirati većim intenzitetom nego li je to određenim standardima i iskustvenim podacima dozvoljeno. U ovom radu će biti predstavljene elektrohemijske ASTM metode koje se najčešće primjenjuju u ocjeni kvaliteta nehrđajućih čelika sa stanovišta ispitivanja korozionih aktivnosti. U radu je ispitivana i poređena pitting i opšta korozija dva tipa nehrđajućih čelika, ASTM 304L i ASTM 321. Koroziona ispitivanja su vršena u korozionoj ćeliji formiranoj prema ASTM G5-94(2004), na instrumentu potenciostat/galvanostat Princeton Applied Research 263A-2, koristeći softver PowerCORR.*

**Ključne riječi:** kontrola kvaliteta, nehrđajući čelici, pitting korozija, opšta korozija, ASTM elektrohemijske metode, potenciostat/galvanostat.

#### ABSTRACT

*Testing of corrosion activity of stainless steel before placing into circulation is one of the key elements of its quality control testing. In different conditions of exploitation, the stainless steels are exposed to the possibility of occurrence of various forms of corrosion. Testing the quality control, measuring the corrosion activity, is given a rating whether stainless steel is under certain conditions of exploitation to corrode with greater intensity than it is allowed by certain standards and experiential data. In this paper will be presented electrochemical ASTM methods which are most frequently applied in the assessment of the quality of stainless steel from the point of view of corrosion activity testing. In this paper are investigated and compared pitting and general corrosion of two types of stainless steel, ASTM 304L and ASTM 321. Corrosion tests were conducted in the corrosion cell formed according to ASTM G5-94 (2004), on the instrument potentiostat/galvanostat Princeton Applied Research, model 263A-2, with the PowerCORR® software.*

**Key words:** quality control, stainless steels, pitting corrosion, general corrosion, ASTM electrochemical methods, potentiostat/galvanostat.

## 1. UVOD

Pod korozijom metala podrazumijeva se njegovo razaranje usljed hemijskog ili elektrohemijskog dejstva spoljašnje sredine, pri čemu metal prelazi u oksidno, ionsko stanje. Riječ korozija potiče od latinske riječi „corrodere” što znači nagrizati. Nijedan materijal nije potpuno inertan. Negativne posljedice degradacijskih procesa na materijalima mogu dovesti do katastrofalnih događaja: ljudske žrtve, materijalna šteta i zagađenje okoline. Možda je najupečatljivija osobina korozije ogroman broj različitih uslova pod kojima se javlja kao i veliki broj oblika u kojima se pojavljuje. Da bi se izbjegla korozija ili predvidio njen ishod u datim uslovima, inženjer mora biti u stanju da primijeni znanja o osnovama korozije. Ove osnove podrazumijevaju poznavanje mehanizama različitih oblika korozije, važeće termodinamičke i kinetičke zakonitosti. Statistika na svjetskom nivou pokazuje da je šteta koja nastaje usljed djelovanja različitih oblika korozije ogromna i da dostiže 10% od ukupne proizvodnje metala, a u industrijski razvijenim zemljama dostiže 4-5% nacionalnog dohotka [1]. Da bi se izbjegle ogromne štete nastale usljed djelovanja različitih oblika korozije potrebno je testirati korozionu aktivnost metala, simulirajući uslove eksploatacije, prije stavljanja istih u upotrebu. Otpornost na koroziju nekog metala zavisi od mnogo faktora i predstavlja jedan od obaveznih ulaznih podataka pri izboru odgovarajućeg konstrukcionog materijala za određene uslove eksploatacije. Naravno, testiranjem korozione aktivnosti metala što ima za cilj odabrati onaj, iz svoje vrste, koji se pokaže kao najbolji za određene uslove eksploatacije ne prestaju problemi s korozijom. Nakon ugradnje, potrebno je primijeniti odgovarajuće tehnike zaštite metala od korozije, kako ne bi došlo do neželjenih efekata od korozije ili kako bi se korozija metala svela na minimum. Korozija metala, tačnije brzina korozije metala, izražava se promjenom mase, debljine, mehaničkih i fizičkih veličina. Kada su u pitanju fizičke veličine, kao pokazatelji brzine korozije metala, tu se prije svega misli na jačinu struje. Upravo se signal jačine struje, uz otpor i potencijal, najviše koristi za ocjenu korozione aktivnosti legura čelika primjenjujući elektrohemijske ASTM metode koje će biti primijenjene u ovom radu. Elektrohemijska korozija metala podrazumijeva oksidaciju metala po slijedećoj reakciji:



Kao što se može vidjeti iz jednačine 1 metal ( $M$ ) korodirajući otpušta elektrone ( $e^{-}$ ) i prelazi u jonsko stanje ( $M^{z+}$ ). Broj elektrona koji se otpuste u određenom vremenu predstavlja strujni signal i on direktno govori o intenzitetu korozije. Ako nema otpuštanja elektrona nema ni strujnog signala odnosno nema niti korozije metala.

U ovom radu je ispitivana i poređena pitting i opšta korozija dva tipa nehrđajućih čelika, ASTM 304L i ASTM 321. Pitting ili tačkasta korozija (eng. pitting corrosion) je lokalizirani oblik korozije kojim se u metalu, na nekim njegovim mjestima čija je površina mala u odnosu na cijelu površinu metala, formiraju "rupe" koje podsjećaju na tačkice [2].

Opšta korozija (eng. general or uniform corrosion) se odlikuje korozionim napadom ravnomjerno preko cijele površine metala ili velikim dijelom ukupne površine [2].

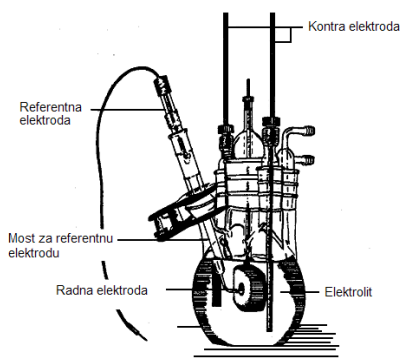
## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za ispitivanje pitting i opšte korozije korozije nehrđajućih čelika upotrijebljeni su ASTM 304L i ASTM 321 austenitni nehrđajući čelici, hemijskog sastava navedenog u tabeli 1. Ispitivanja su vršena u korozionoj ćeliji formiranoj prema G5-94(2004), na instrumentu potenciostat/galvanostat Princeton Applied Researc 263A-2, koristeći softver PowerCORR®. Koroziona ćelija, slika 1, sadrži tri elektrode. Kao pomoćna, kontra elektroda, koristi se karbon elektroda, a kao referentna zasićena kalomel elektroda, SCE. Radna elektroda (uzorak) je tijelo cilindričnog oblika, disk. Smještena je unutar prostora koji je napravljen od plastike i metala, brtvljena gumom. Dimenzije radne elektrode su  $d = 15 \text{ mm}$ ,  $\delta = 2 \text{ mm}$ . Ispitivanja pitting

korozije su vršena u 3 % otopini NaCl na 21 °C, dok su ispitivanja opšte korozije vršena u 1 % otopini HCl na 30 °C .

Tabela 1. Hemijski sastav ispitivanih nehrđajućih čelika

| ASTM oznaka | C %    | Si %   | Mn %   | P <sub>max</sub> % | S %     | N %    | Cr %   | Mo % | Ni %  | Drugi elementi % |
|-------------|--------|--------|--------|--------------------|---------|--------|--------|------|-------|------------------|
| 304L        | ≤ 0,03 | ≤ 1,00 | ≤ 2,00 | 0,045              | ≤ 0,015 | ≤ 0,11 | 18 -20 | -    | 10-12 | -                |
| 321         | ≤ 0,08 | ≤ 1,00 | ≤ 2,00 | 0,045              | ≤ 0,015 | -      | 17-19  | -    | 9-12  | Ti: 5xC          |



Slika 1. Koroziona ćelija prema ASTM G5-94(2004) [3]

#### Ispitivanje pitting korozije nehrđajućih čelika

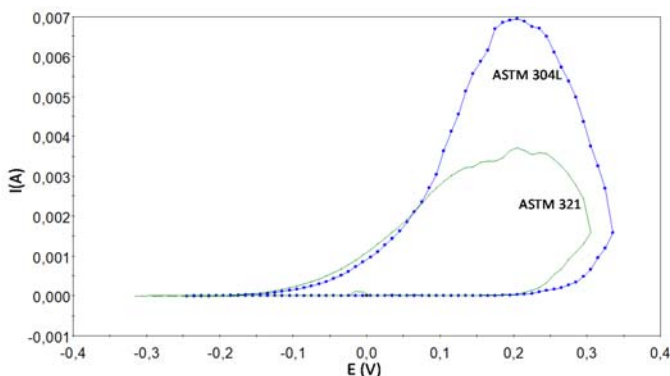
Jedna od najboljih ako ne i najbolja metoda za ispitivanje pitting korozije legura željeza, gdje spadaju i nehrđajući čelici, jest metoda koju propisuje standard ASTM G61-86(2003). [4] Navedena metoda ciklične polarizacije uključuje skeniranje potencijala radne elektrode do verteks potencijala i nazad nakon prelaska verteks potencijala. Brzina skeniranja u provedenim ispitivanjima je iznosila  $0,166 \text{ mVs}^{-1}$  i istu propisuje standard ASTM G61-86(2003) [4]. Rezultati testiranja pitting korozije primjenom standarda ASTM G61-86(2003) se dobiju u formi cikličnih polarizacijskih krivih.. Navedeni standard također, što je i najbitnije, opisuje način ocjene intenziteta pitting korozije.

#### Ispitivanje opšte korozije nehrđajućih čelika

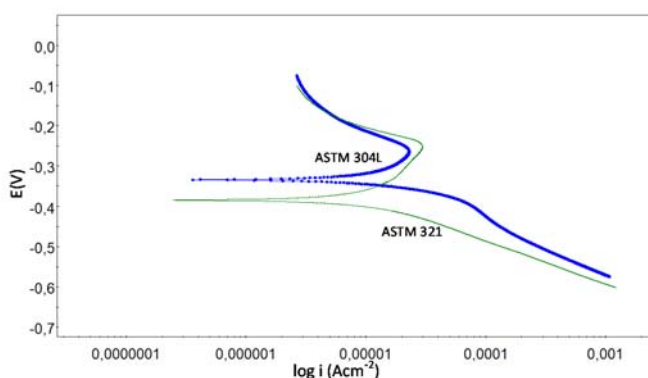
Za ispitivanje opšte korozije uzoraka nehrđajućih čelika primijenjena je Metoda ekstrapolacije Tafelovih dijagrama. Navedena metoda podrazumeva skeniranje potencijala radne elektrode  $\pm 250 \text{ mV}$  u odnosu na potencijal otvorenog kruga, brzinom najviše do  $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ . U ovom radu je primijenjena brzina skeniranja od  $0,2 \text{ mVs}^{-1}$  što je uobičajena brzina skeniranja u Europi. U SAD brzina skeniranja iznosi  $0,166 \text{ mVs}^{-1}$ . Kao izlazni rezultat navedene metode, iz presjeka tangenti katodne i anodne polarizacije krive, dobiju se gustina struje korozije i potencijal korozije. Vezano za metodu ekstrapolacije Tafelovih dijagrama, brzinu skeniranja i karakteristike korozione ćelije propisuje standard ASTM G5-94(2004), [3] Ocjenu intenziteta opšte korozije opisuje standard ASTM G3-89 (2010). [5]

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja pitting i opšte korozije odabranih nehrđajućih čelika su dati na Slikama 2 i 3 i Tabeli 2.



Slika 2. Ciklične polarizacijske krive



Slika 3. Tafelove polarizacijske krive

Tabela 2. Gustine struje korozije, brzina korozije i potencijali otvorenog kruga uzoraka

| Uzorak čelika | $i$ ( $\mu\text{Acm}^{-2}$ ) | Brzina korozije ( $\text{mmgod}^{-1}$ ) | $E(I=0)$ , mV |
|---------------|------------------------------|---|---------------|
| ASTM 304L     | $6,58 \cdot 10^1$            | $7,642 \cdot 10^{-1}$                   | -334,421      |
| ASTM 321      | $2,032 \cdot 10^1$           | $2,359 \cdot 10^{-1}$                   | -384,976      |

Površina histeresis petlje, slika 2, mjera je sklonosti prema pojavi pitting korozije. Veća površina histeresis petlje znači i veći intenzitet pitting korozije. Površina histeresis petlje uzorka od ASTM 304L je znatno veća od površine histeresis petlje uzorka od ASTM 321 nehrđajućeg čelika. To znači da je i pitting korozija uzorka ASTM 304L u 3% vodenoj otopini NaCl intenzivnija od pitting korozije u istoj otopini uzorka od ASTM 321 nehrđajućeg čelika. Uzorak nehrđajućeg čelika ASTM 304L pokazuje veći intenzitet i opšte korozije u odnosu na uzorak ASTM 321 (Slika 3 i Tabela 2). Uzorak ASTM 304L ima veću gustinu struje korozije a time i brzinu korozije od uzorka ASTM 321 (Tabela 2).

Dodatak titanijuma u austenitni nehrđajući čelik ASTM 321 je nevjerojatniji razlog zbog čega je ASTM 321 otporniji na pitting i opštu koroziju od nehrđajućeg čelika ASTM 304L.

Tip ASTM 304L uz ASTM 304 je najkorišteniji standardni austenitni „18/8“ krom-nikl nehrđajući čelik. Tip ASTM 304L je verzija austenitnog ASTM 304 nehrđajućeg čelika sa smanjenim sadržajem ugljika. Upravo se „L“ u 304L tumači kao „ekstra mali sadržaj ugljika“. Niži sadržaj ugljika u leguri ASTM 304L smanjuje ili eliminiše taloženje karbida tokom procesa zavarivanja. To omogućuje da se nehrđajući čelik ASTM 304L upotrebljava u "zavarenom" stanju, čak i u agresivnim korozivnim okruženjima. Prema literaturnim podacima

ali i vlastitim istraživanjima pokazao se kao čelik sklon pojavi pitting korozije. Tip ASTM 321 je standardni austenitni „18/8“ krom-nikl nehrđajući čelik s dodatkom titanijuma što ga čini izvrsnim izborom u okruženjima povišene temperature. Titanijum stabilizira materijal uklanjajući njegovu osjetljivost na interkristalnu koroziju. ASTM 321 je stoga materijal od nehrđajućeg čelika za primjene u radnim okruženjima do 900 °C.

#### **4. ZAKLJUČCI**

Cilj ovog rada je bio demonstrirati primjenu elektrohemijskih ASTM metoda u ispitivanju opšte i pitting korozije nehrđajućih čelika. U ispitivanjima su upotrijebljene dvije metode i to:

- Metoda ciklične polarizacije (ASTM G61-86(2003)) za ocjenu intenziteta pitting korozije ispitivanih uzoraka;
- Metoda ekstrapolacije Tafelovih dijagrama za ocjenu intenziteta opšte korozije ispitivanih uzoraka.

Za ispitivanje pitting i opšte korozije korozije nehrđajućih čelika upotrijebljeni su ASTM 304L i ASTM 321 austenitni nehrđajući čelici. Rezultati provedenih ispitivanja su pokazali da uzorak nehrđajućeg čelika ASTM 304L pokazuje veći intenzitet opšte i pitting korozije u odnosu na uzorak ASTM 321. Dodatak titanijuma u austenitni nehrđajući čelik ASTM 321 je najvjerojatniji razlog zbog čega je ASTM 321 otporniji na pitting i opštu koroziju od nehrđajućeg čelika ASTM 304L.

Ispitivanje korozione aktivnosti nehrđajućih čelika, prije stavljanja u upotrebu, jedan je od ključnih elemenata testiranja kontrole kvaliteta istih.

#### **5. LITERATURA**

- [1] Bikić F.: Korozija i zaštita, Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica 2017.
- [2] Roberge Pierre R.: Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, USA, 2000.
- [3] ASTM G5-94(2004): Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements
- [4] ASTM G61-86(2003): Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility Of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys
- [5] ASTM G3-89 (2010): Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

