

Bore V. Jegdić^{1*}, Biljana M. Bobić¹,
Bojana M. Radojković², Behar Alic³

¹Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju tehnologiju i metalurgiju, Beograd, Srbija, ²Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Mašinskog fakulteta, Beograd, Srbija, ³Metalurški Institut, "Kemal Kapetanović", Zenica, Bosna i Hercegovina

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.192.6:669.15-196.56

doi: 10.5937/ZasMat1801094J



Zastita Materijala 59 (1)
92 - 99 (2018)

Formiranje i rast pitova na austenitnom nerđajućem čeliku X5CrNi18-10 u prisustvu hlorida i sulfata

IZVOD

Primenom potenciodinamičke metode ispitana je otpornost nerđajućeg čelika X5CrNi18-10 na piting koroziju, u rastvoru koji sadrži hloride i sulfata. Dobijeni rezultati pokazuju da je nerđajući čelik u značajnoj meri otporan prema formiranju pitova, ali postoji sklonost prema rastu pitova i koroziji u zazorima. Pitovi formirani na korozionom potencijalu nastavljaju stabilno da rastu. Izvršena je statistička analiza rezultata dobijenih pri ispitivanju piting korozije. Pokazano je da će se sa verovatnoćom od 95 % vrednosti pokazatelja otpornosti nerđajućeg čelika prema formiranju pitova (potencijal pitinga E_{pit} , potencijal metastabilnog pitinga E_{mpit} i razlika $E_{pit}-E_{kor}$) nalaziti u granicama od nekoliko procenata. Vrednosti pokazatelja otpornosti nerđajućeg čelika prema rastu pitova (količina naelektrisanja potrebna za rast pitova q , zaštitni potencijal E_{prot} i razlika $E_{pit}-E_{prot}$) će se nalaziti u širim granicama. Pored navedenog, analiziran je izgled pitova na površini nerđajućeg čelika, kao i izgled dna pitova. Pokazano je da struktura ispitivanog nerđajućeg čelika nije senzibilizovana prema piting i interkristalnoj koroziji, odnosno da nerđajući čelik nije bio prethodno termički tretiran.

Cljučne reči: nerđajući čelici, piting korozija, potenciodinamička metoda, statistička analiza.

1. UVOD

Austenitni nerđajući čelik X5CrNi18-10 (AISI 304) pripada klasi nerđajućih čelika klase Cr18-Ni10, koji imaju veoma široku primenu u različitim granama industrije. Značajan nedostatak navedenih čelika je pojava piting korozije u uslovima eksploatacije.

Kod nerđajućih čelika formiranje pitova se odvija skoro isključivo na mestima MnS uključaka. Stvarna formula ovih uključaka je (Mn,Cr)S [1]. Postoji određena korelacija između otpornosti prema piting koroziji i veličine MnS uključaka. Sa smanjenjem veličine MnS uključaka povećava se otpornost nerđajućeg čelika prema piting koroziji [2]. Mehanizam formiranja pitova na granici MnS uključak/austenitna matrica je detaljno razmatran u radu [3].

Pri formiranju pita nastaje elektrohemijski korozioni spreg između pasivne površine metala i aktivne površine na dnu pita. Na rast stabilnih pitova više utiče hemijski sastav elektrolita i sastav metala

unutar pita, nego stanje pasivnog filma na površini nerđajućeg čelika [4]. Galvele [5] je definisao procesa rasta pitova primenjujuću model lokalizovanog zakišeljavanja rastvora unutar pita. Do povećanja kiselosti rastvora dolazi usled hidrolize metalnih jona koji se akumuliraju unutar pita. Prema navedenom modelu piting potencijal E_{pit} je potencijal pri kome pitovi počinju stabilno da rastu, a ne vrednost potencijala pri kome dolazi do formiranja pitova.

Prisustvo hloridnih jona onemogućava repasivaciju površine metala na dnu pita, pa se ona ubrzano rastvara. Kao što je napred rečeno, na dnu pita dolazi do smanjenja pH vrednosti rastvora usled hidrolize metalnih jona [6-8]. Za nerđajuće čelike koji su izloženi dejstvu neutralnog rastvora 0,5 mol dm⁻³ NaCl, unutar pita je izmerena pH vrednost rastvora < 1 [9].

Pre formiranja stabilnih pitova, na površini nerđajućeg čelika dolazi do razaranja pasivnog filma uz obrazovanje metastabilnih pitova. Metastabilni pitovi se posle relativno kratkog vremena repasiviraju. Prema Frankel-u [10] repasivacija metastabilnih pitova se odvija usled razaranja pokrivnog sloja iznad pita uz razblaženje lokalne korozione sredine u pitu.

*Autor za korespondenciju: Bore V. Jegdić

e-mail: borejegdic@yahoo.com

Rad primljen: 06.11. 2017.

Rad prihvaćen: 11. 12. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Otpornost nerđajućih čelika prema piting koroziji se često određuje elektrohemijском potenciodinamičkom metodom, u skladu sa standardom ASTM G 61 [11]. Pored vrednosti piting potencijala E_{pit} , određuje se vrednost zaštitnog potencijala E_{prot} , odnosno vrednost potencijala kada pitovi prestaju da rastu. Takođe, određuje se količina naelektrisanja q koja je protekla tokom rasta pitova. Na potencijalima pozitivnijim od E_{pit} formiraju se pitovi, koji dalje stabilno rastu. U oblasti potencijala između E_{pit} i E_{prot} ne dolazi do formiranja novih pitova, već do rasta postojećih. Pri potencijalima negativnijim od E_{prot} zaustavlja se rast formiranih pitova. Takođe, može se odrediti potencijal pri kome dolazi do formiranja metastabilnih pitova E_{mpit} [12].

Kao pokazatelj otpornosti nerđajućeg čelika prema formiranju pitova uzima se vrednost piting potencijala E_{pit} , razlika $E_{pit}-E_{corr}$ [13,14], vrednost potencijala metastabilnog pitinga E_{mpit} ili razlika $E_{mpit}-E_{corr}$ [12]. Vrednost $E_{pit}-E_{prot}$ i vrednost q se uzimaju kao pokazatelji otpornosti nerđajućeg čelika prema rastu pitova [15,16].

Na osnovu vrednosti E_{kor} i E_{prot} može se predvideti da li će formirani pitovi nastaviti dalje da rastu ili će se repasivirati. Ako je zaštitni potencijal E_{prot} pozitivniji od korozionog potencijala E_{kor} , pitovi formirani na korozionom potencijalu će se repasivirati. Ukoliko je E_{prot} negativniji od E_{kor} , formirani pitovi će nastaviti da rastu. U tom slučaju nerđajući čelik je u velikoj meri sklon i koroziji u zazorima [13,14,17].

Veliki broj autora smatra da proces formiranja metastabilnih i stabilnih pitova podleže zakonitosti statistike i verovatnoće. U tom pogledu razrađeno je više statističkih modela koji koriste principe verovatnoće da opišu proces formiranja i rasta pitova. U radovima [18-21] predloženo je više statističkih modela koji opisuju piting koroziju i postupci obrade rezultata koji se zasnivaju na ovim modelima. U radu [22] i u standardu ASTM G16 [23] analizirani su postupci obrade rezultata korozionih ispitivanja uopšte. Standardi ASTM G46 [24] i GOST 9.912 [25] razmatraju postupke analize rezultata dobijenih tokom ispitivanja piting korozije.

Tabela 1. Hemijski sastav nerđajućeg čelika, mas. %

Table 1. Chemical composition of stainless steel, mass. %

Materijal	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
X5CrNi18-10	0,04	0,34	1,20	0,007	0,006	18,8	9,5	0,22	0,05

2.1. Ispitivanje piting korozije

Ispitivanje otpornosti na piting koroziju izvršeno je potenciodinamičkom metodom, primenom potencioštata/galvanostata BIOLOGIC SP 200. Pre ispitivanja, uzorci su brušeni brusnom hartijom finoće 400, a zatim sve finijom hartijom do finoće 1000.

U ovom radu je primenjen postupak obrade rezultata ispitivanja koji, prema mišljenju autora, najviše odgovara rezultatima koji su dobijeni tokom elektrohemijских ispitivanja piting korozije nerđajućih čelika. Postupak obrade rezultata je ukratko opisan u narednom tekstu i primenjen je na eksperimentalno dobijene rezultate elektrohemijских ispitivanja otpornosti nerđajućeg čelika X5CrNi18-10 prema formiranju i rastu pitova.

U skladu sa odabranim postupkom analize rezultata, interval nalaženja ispitivane veličine x (npr. potencijal pitinga E_{pit} ili zaštitni potencijal E_{prot}) se može izraziti sledećom jednačinom [22]:

$$x = x_{sr} \pm t \cdot \frac{STD}{\sqrt{n-1}} \quad (1)$$

Parametar t je funkcija verovatnoće (P) i broja stepeni slobode ($n-1$) i određuje se iz tabele Studentove raspodele. STD je standardna devijacija, x_{sr} je srednja vrednost ispitivane veličine, a n je broj ponovljenih eksperimenata. Srednja vrednost x_{sr} i standardna devijacija STD se izračunavaju primenom sledećih jednačina:

$$x_{sr} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad (2)$$

$$STD = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - x_{sr})^2} \quad (3)$$

Osnovni cilj ovog rada je da se ispita otpornost nerđajućeg čelika X5CrNi18-10 na piting koroziju u rastvoru koji sadrži hloride i sulfate, kao i da se izvrši statistička obrada dobijenih rezultata uz primenu principa verovatnoće. Na osnovu toga izvršena je analiza otpornost nerđajućeg čelika X5CrNi18-10 prema formiranju i rastu pitova i prema koroziji u zazorima, što je od velikog značaja za primenu ovog nerđajućeg čelika u praksi.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Hemijski sastav nerđajućeg čelika X5CrNi18-10 je određen spektrofotometrijskom metodom i prikazan je u tabeli 1.

Uzorci su zatim odmašćeni etanolom, isprani destilovanom vodom i osušeni na vazduhu.

Ispitivanja su vršena u tro-elektrodnoj elektrohemijскоj ćeliji sa referentnom elektrodom (zasićena kalomelova elektroda, ZKE) i pomoćnom elektrodom (Pt mreža). Površina uzorka za ispitivanje

(radna elektroda) izložena dejstvu rastvora bila je $0,785 \text{ cm}^2$. Ispitivanja su vršena u rastvoru $0,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, na sobnoj temperaturi ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Posle uspostavljanja stabilnog E_{kor} snimljene su anodne krive polarizacije (pri brzini promene potencijala od 0.5 mV s^{-1}). Vrednosti E_{pit} , E_{mpit} , E_{prot} i q su određene iz dobijenih krivih polarizacije.

Prema standardu ISO 15158 [26], piting potencijal E_{pit} je definisan kao potencijal koji odgovara anodnoj gustini struje od $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ u oblasti stabilnog rasta pitova. U ovom radu, potencijal metastabilnog pitinga E_{mpit} je definisan kao potencijal pri kome gustina struje dostigne vrednost veću od $0.02 \mu\text{A cm}^{-2}$ (u odnosu na struju pasivacije), u skladu sa [12]. q je količina naelektrisanja koja protokne tokom rasta pitova, u oblasti potencijala između E_{pit} i E_{prot} . Zaštitni potencijal E_{prot} je potencijal pri kome formirani pitovi praktično prestaju da rastu.

2.2. Ispitivanje interkristalne korozije

Ispitivanje interkristalne korozije izvršeno je da bi se utvrdilo da li je nerđajući čelik prethodno bio podvrgnut žarenju ili nekom drugom vidu termičke obrade. Termička obrada je mogla da dovede do izdvajanja hrom-karbida po granicama zrna i do pojave senzibilizovanih oblasti uz granice zrna, koje su sklone prema interkristalnoj i piting koroziji. Ispitivanje je izvršeno elektrohemijomskom metodom potenciokinetičke reaktivacije sa dvostrukom petljom (DL EPR metoda). Za ispitivanje je korišćena ista elektrohemijomaska ćelija kao pri ispitivanju piting korozije. Ispitivanje je izvršeno u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KSCN}$ [27]. Počev od E_{kor} , potencijal uzorka je pomeren u pozitivnom smeru do pasivacije ($+300 \text{ mV}$), pri brzini promene potencijala od $1,67 \text{ mV s}^{-1}$. Neposredno po dostizanju potencijala od $+300 \text{ mV}$ promenjen je smer polarizacije i potencijal uzorka je vraćen do E_{kor} .

Ako je nerđajući čelik sklon interkristalnoj koroziji doći će do aktiviranja oblasti uz granice zrna u povratnom delu petlje (reaktivacija). Odnos količine naelektrisanja koje je utrošeno prilikom reaktivacije (tj. pri rastvaranju oblasti neposredno uz granicu zrna, Q_r) i količine naelektrisanja utrošene pri aktivaciji (tj. pri rastvaranju zrna i granice zrna, Q_p), predstavlja merilo sklonosti prema interkristalnoj koroziji.

Prema standardu ISO 12732 [27], ako je $Q_r/Q_p > 5 \%$, ili $I_r/I_p > 5 \%$, može se očekivati pojava interkristalne korozije nerđajućeg čelika u uslovima eksploatacije. Ako je $Q_r/Q_p < 1 \%$, ili $I_r/I_p < 1 \%$ nerđajući čelik nije senzibilizovan i potpuno je otporan prema interkristalnoj koroziji. I_r je maksimalna struja reaktivacije, a I_p maksimalna struja pasivacije.

2.3. Ispitivanja primenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM)

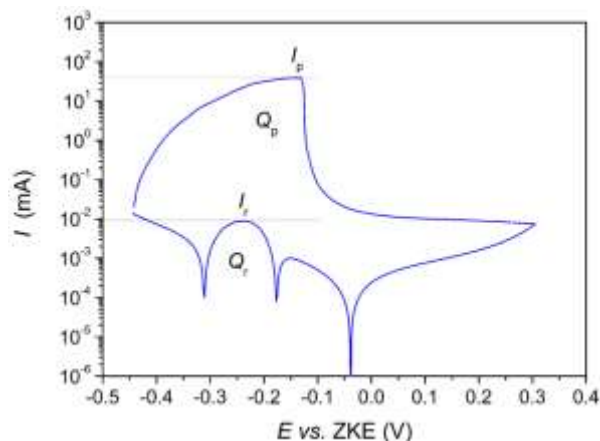
Izgled površine nerđajućeg čelika posle ispitivanja piting korozije ispitan je primenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) JEOL JSM-6610LV, koji je opremljen sa uređajem za energo-disperzivnu spektroskopsku analizu (EDS).

Posle ispitivanja piting korozije, sa površine određenog broja uzoraka mašinskim postupkom je uklonjen tanak sloj metala. Uzorci su posle toga brušeni i polirani, tako da je dno pitova postalo vidljivo. Izgled površine dna pita je takođe ispitan pomoću SEM-a. U dostupnoj literaturi ne postoje podaci o analizi morfologije unutrašnjosti pitova.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Rezultati ispitivanja interkristalne korozije

Kao što je napred rečeno, ispitivanje interkristalne korozije izvršeno je sa ciljem da se ustanovi da li je došlo do senzibilizacije nerđajućeg čelika usled eventualne prethodne termičke obrade. Dijagram registrovan tokom ispitivanja interkristalne korozije DL EPR metodom je prikazan na slici 1. Vrednosti I_r , I_p , Q_r i Q_p , određene sa dijagrama, prikazane su u tabeli 2. Vidi se da je odnos $I_r/I_p = 0,022 \%$, dok je odnos $Q_r/Q_p = 0,025 \%$, što znači da je nerđajući čelik u potpunosti otporan prema interkristalnoj koroziji, u skladu sa standardom ISO 12732 [27]. Na osnovu ovih rezultata može se sa velikom sigurnošću pretpostaviti da nerđajući čelik nije bio prethodno podvrgnut nekom vidu termičke obrade. Termička obrada može da izazove promenu strukture, odnosno senzibilizaciju oblasti uz granice zrna. Takve senzibilizovane oblasti, ukoliko postoje, manje su otporne prema interkristalnoj koroziji i prema piting koroziji.



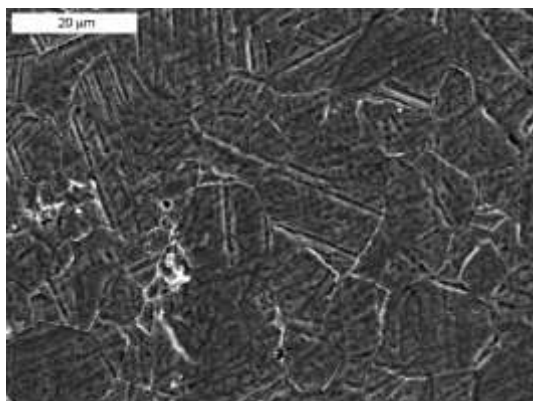
Slika 1. Dijagram dobijen tokom ispitivanja interkristalne korozije DL EPR metodom

Figure 1. DL EPR diagram obtained during intergranular corrosion testing

Tabela 2. Rezultati ispitivanja interkristalne korozije

Table 2. Results of intergranular corrosion testing

Materijal	E_{kor} (mV)	I_p (μ A)	I_r (μ A)	Q_p (mC)	Q_r (mC)	I_r/I_p (%)	Q_r/Q_p (%)
X5CrNi18-10	-442	38961	8,7	2954	0,728	0,022	0,025



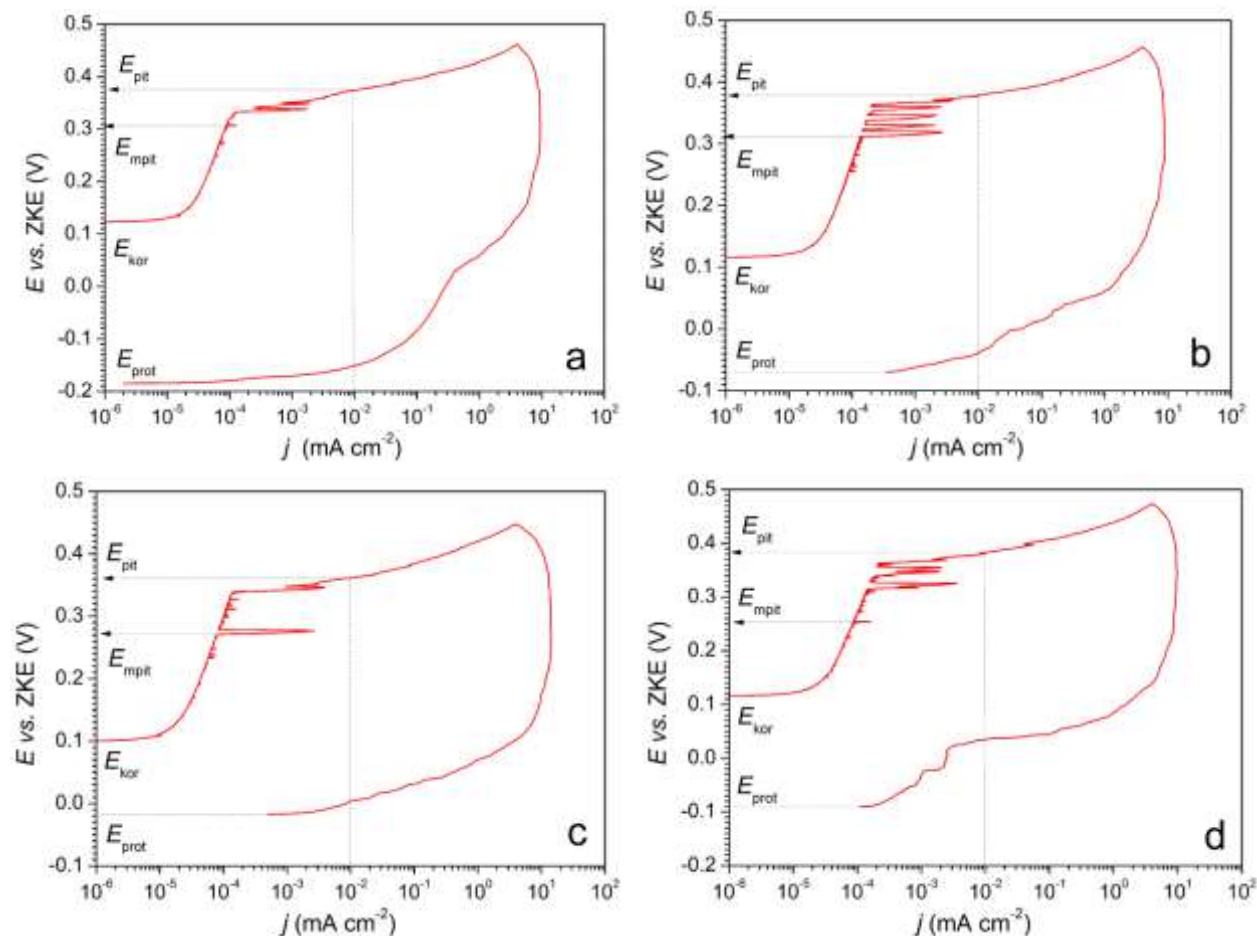
Slika 2. Izgled površine nerđajućeg čelika posle ispitivanja interkristalne korozije

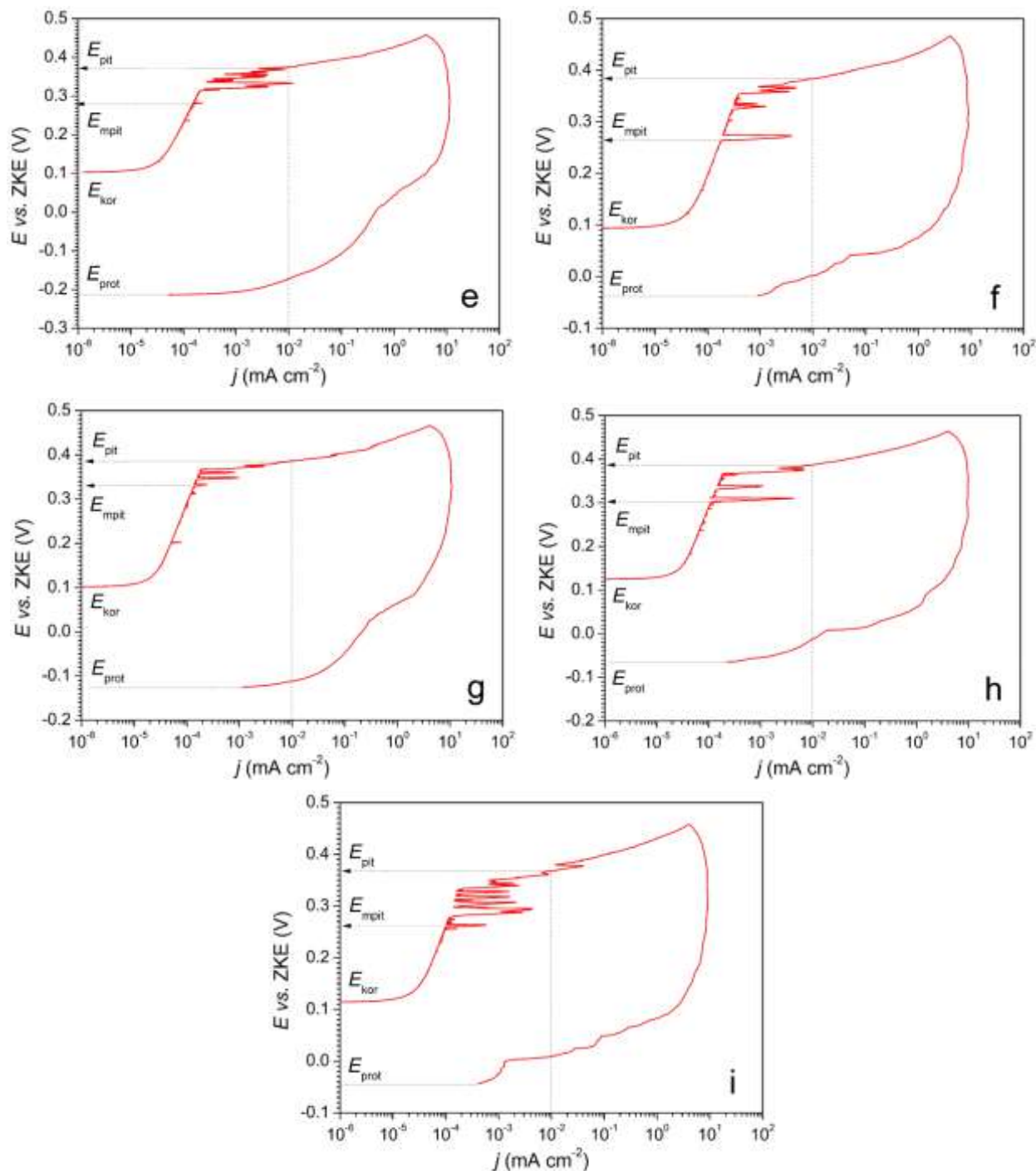
Figure 2. Surface appearance of stainless steel after intergranular corrosion testing

Izgled površine nerđajućeg čelika posle ispitivanja DL EPR metodom prikazan je na slici 2. Sa slike 2 se vidi da je struktura ispitivanog nerđajućeg čelika homogena i da nije došlo do rastvaranja oblasti granica zrna tokom ispitivanja interkristalne korozije.

3.2. Rezultati ispitivanja piting korozije

Na slici 3a-i su prikazani polarizacioni dijagrami registrovani tokom ispitivanja piting korozije. Dijagrami su dobijeni na devet različitih uzoraka od istog nerđajućeg čelika. Na dijagramima su naznačene vrednosti pokazatelja piting korozije E_{kor} , E_{pit} , E_{mpit} i E_{prot} . Vrednosti očitane sa slike 3a-i kao i izračunate vrednosti ostalih pokazatelja piting korozije ($E_{pit} - E_{kor}$, $E_{pit} - E_{prot}$ i q) su navedene u tabeli 3. Podaci iz tabele 3 su zatim podvrgnuti statističkoj analizi.





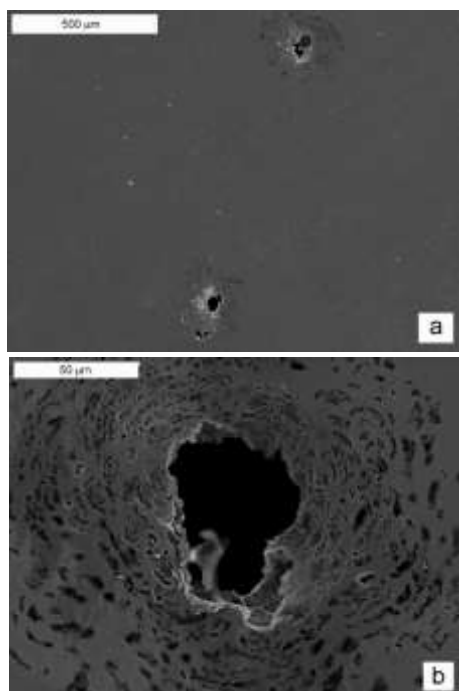
Slika 3. Polarizacioni dijagrami dobijeni tokom ispitivanja piting korozije

Figure 3. Polarization diagrams obtained during pitting corrosion testing

Tokom ispitivanja piting korozije došlo je do formiranja pitova na površini uzoraka. Na slici 4 a i b je prikazan izgled pitova na površini nerđajućeg čelika (pri različitim uvećanjima) posle izvršenih potenciodinamičkih ispitivanja. Izgled prikazanih pitova je karakterističan za pitove koji se formiraju na austenitnim nerđajućim čelicima [28]. Na

osnovu slike 4a i b nije bilo moguće analizirati morfologiju površine u unutrašnjosti pita.

Na slici 5a i b je prikazan izgled unutrašnjosti formiranih pitova, pri različitim uvećanjima. Da bi se mogao analizirati izgled površine na dnu pita, uklonjen je površinski sloj metala (nerđajućeg čelika). Tokom rasta pita, pH vrednost rastvora unutar pita je ~ 1 , što je ranije diskutovano.



Slika 4. Izgled pitova koji su formirani na nerđajućem čeliku tokom ispitivanja piting korozije (SEM)

Figure 4. Appearance of pits formed on stainless steel during pitting corrosion testing (SEM)

Može se uočiti da se rast pitova odvijao prilično ravnomerno, bez značajnijeg rastvaranja oblasti granica zrna (slika 5a i b).

U tabeli 3 su navedene vrednosti parametara otpornosti nerđajućeg čelika prema piting koroziji. Razlika vrednosti $E_{pit} - E_{kor}$, koja iznosi od 253 mV do 288 mV, ukazuje da je nerđajući čelik u značajnoj meri otporan prema formiranju pitova.

Tabela 3. Rezultati ispitivanja piting korozije

Table 3. Results of pitting corrosion testing

Slika	E_{kor} (mV)	E_{mpit} (mV)	E_{pit} (mV)	E_{prot} (mV)	Q (C cm ⁻²)	$E_{pit} - E_{kor}$ (mV)	$E_{pit} - E_{prot}$ (mV)
3a	122	306	375	-182	7,292	253	557
3b	116	311	378	-70	6,650	262	448
3c	100	272	360	-18	10,27	260	378
3d	118	253	382	-90	7,338	264	472
3e	105	280	370	-212	8,989	265	582
3f	92	265	380	-40	6,604	288	420
3g	102	330	385	-128	7,842	283	513
3h	124	302	386	-65	7,429	262	451
3i	112	260	368	-45	6,696	256	413

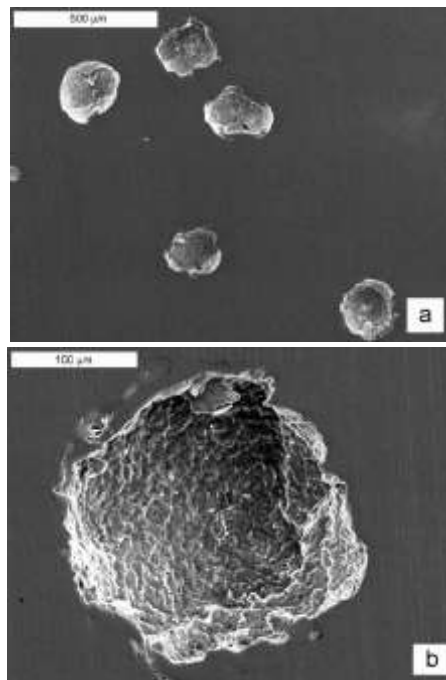
Tabela 4. Rezultati statističke analize

Table 4. Results of statistical analysis

	E_{kor} (mV)	E_{mpit} (mV)	E_{pit} (mV)	E_{prot} (mV)	q (C cm ⁻²)	$E_{pit} - E_{kor}$ (mV)	$E_{pit} - E_{prot}$ (mV)
X_{sr}	110	287	376	-94	7,679	266	470
STD	10,3	25	8,1	62,7	1,153	11,2	64,1
Interval	110 ± 6,8	287 ± 16,4	376 ± 5,3	-94 ± 41,2	7,679 ± 0,758	266 ± 7,4	470 ± 42,2

Za potrebe analize, odabrana je verovatnoća formiranja i rasta pitova od 95 % ($P = 0,95$). Za tu

vrednost verovatnoće, iz tabele Studentove raspodele, određena je vrednost parametra t ($t = f(P; n$



Slika 5. Izgled dna pitova (SEM)

Figure 5. Appearance of pits bottom (SEM)

Međutim, vrednosti potencijala repasivacije pitova E_{prot} su znatno negativnije od vrednosti korozionog potencijala, E_{kor} . To znači da pitovi formirani na korozionom potencijalu nastavljaju stabilno da rastu. Takođe, to ukazuje na činjenicu da je nerđajući čelik veoma sklon koroziji u zazorima na korozionom potencijalu.

U tabeli 4 su dati rezultati izvršene statističke analize ekperimentalnih rezultata, dobijenih pri ispitivanju piting korozije, uz primenu verovatnoće.

1) = $f(0,95; 8) = 1,860$ (jednačina 1). U našem slučaju $n = 9$ (devet ponovljenih nezavisnih eksperimenata). Sve faze statističke analize i dobijeni rezultati, navedeni su u tabeli 4. Na osnovu tih rezultata može se zaključiti da se vrednosti pokazatelja otpornosti nerđajućeg čelika prema formiranju pitova, tj. piting potencijal E_{pit} , potencijal metastabilnog pitinga E_{mpit} i razlika $E_{pit} - E_{kor}$, nalaze u relativno uskim granicama, odnosno pokazuju malo rasipanje rezultata (nekoliko procenata). To se može objasniti prirodom procesa formiranja pitova na nerđajućem čeliku, uz veoma pažljivu pripremu površine ispitivanih uzoraka. Vrednost pokazatelja otpornosti nerđajućeg čelika prema rastu pitova, tj. zaštitni potencijal E_{prot} , količina naelektrisanja protekla tokom rasta pitova q i razlika $E_{pit} - E_{prot}$ pokazuju znatno veće rasipanje rezultata.

Na osnovu predloženog postupka statističke obrade rezultata ispitivanja piting korozije u tabeli 4 su navedeni i intervali u kojima će se (sa verovatnoćom od 95%) nalaziti vrednosti pokazatelja formiranja i rasta pitova na nerđajućem čeliku u rastvoru koji sadrži hloride i sulfate. Na primer, tokom ispitivanja piting korozije čelika X5CrNi18-10 u rastvoru NaCl + Na₂SO₄, metastabilni pitovi će se formirati sa verovatnoćom od 95 % na potencijalima između 270,6 mV i 303,4 mV ($E_{mpit} = 287 \pm 16,4$ mV). Sa istom verovatnoćom može se očekivati da će se stabilni pitovi obrazovati na potencijalima između 370,7 mV i 381,3 mV ($E_{pit} = 376 \pm 5,3$ mV).

4. ZAKLJUČAK

Ispitana je otpornost nerđajućeg čelika X5CrNi18-10 na piting koroziju, odnosno otpornost prema formiranju i rastu pitova. Ispitivanja su izvršena potenciodinamičkom metodom u rastvoru koji sadrži hloride i sulfate. Eksperimenti su ponovljeni devet puta na različitim uzorcima izrađenim od istog nerđajućeg čelika. Površina uzoraka je bila pažljivo pripremljena i ujednačena, a eksperimenti su izvedeni pod istim uslovima.

Rezultati ispitivanja interkristalne korozije pokazali su da u strukturi nerđajućeg čelika ne postoje oblasti koje su senzibilizovane prema interkristalnoj koroziji. To znači da se sa velikom sigurnošću može pretpostaviti da nerđajući čelik nije bio prethodno podvrgnut nekom vidu termičke obrade. To su potvrdili i rezultati SEM analize (ravnomerno rastvaranje dna pitova i ravnomerno rastvaranje površine tokom DL EPR ispitivanja).

Rezultati ispitivanja piting korozije ukazuju da je nerđajući čelik X5CrNi18-10 u značajnoj meri otporan prema formiranju pitova, u ispitivanom rastvoru. Međutim, vrednosti potencijala repasivacije pitova E_{prot} su znatno negativnije od korozionog potencijala E_{kor} , što znači da će pitovi koji se formiraju na korozionom potencijalu, nastaviti da stabilno rastu. Takođe, ovi rezultati ukazuju da je nerđajući čelik veoma sklon koroziji u zazorima, na korozionom potencijalu.

Dobijeni rezultati ispitivanja piting korozije su podvrgnuti statističkoj analizi uz primenu principa verovatnoće. Određeni su intervali u kojima će se nalaziti pokazatelj piting korozije sa verovatnoćom od 95 %. Može se očekivati (sa verovatnoćom od 95 %) da će se tokom ispitivanja piting korozije u rastvoru koji sadrži hloride i sulfate, vrednosti pokazatelja otpornosti nerđajućeg čelika prema formiranju pitova, tj. potencijal pitinga E_{pit} , potencijal metastabilnog pitinga E_{mpit} i $E_{pit} - E_{kor}$ nalaziti u relativno uskim granicama (nekoliko procenata). Može se očekivati, sa istom verovatnoćom, da će se vrednost pokazatelja otpornosti nerđajućeg čelika prema rastu pitova, tj. zaštitni potencijal E_{prot} , količina naelektrisanja koja je protekla pri rastu pitova q i $E_{pit} - E_{prot}$, nalazi u znatno širim granicama. To je posledica prirode procesa formiranja i rasta pitova na nerđajućem čeliku.

Rezultati ispitivanja prikazani u ovom radu značajni su za praktičnu primenu ispitivanog nerđajućeg čelika X5CrNi18-10.

Primenjeni postupak određivanja intervala u kojima će se (sa prethodno određenom verovatnoćom) nalaziti vrednosti pokazatelja piting korozije ima širi značaj, jer se opisani postupak može primeniti i na rezultate ispitivanja drugih vidova korozije.

Zahvalnica

Rad je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, projekti TR 34028 i TR 34016.

5. LITERATURA

- [1] N. Ida, I. Muto, Yu Sugawara, N. Hara (2017) Local Electrochemistry and In Situ Microscopy of Pitting at Sensitized Grain Boundary of Type 304 Stainless Steel in NaCl Solution, *J Electrochem Soc* 164, C779-C787.
- [2] R. Ke, R. Alkire (1995) Initiation of Corrosion Pits at Inclusions on 304 Stainless Steel, *J Electrochem Soc* 142, 4056-4062.
- [3] A. Chiba, I. Muto, Yu Sugawara, N. Hara (2013) Pit Initiation Mechanism at MnS Inclusions in Stainless Steel: Synergistic Effect of Elemental Sulfur and Chloride Ions, *J Electrochem Soc* 160, C511-C520
- [4] J. Soltis (2015) Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review, *Corros Sci* 90, 5-22.
- [5] J.R. Galvele (1976) Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals, *J Electrochem Soc* 123, 464-474.
- [6] A.A. Seys, M.J. Brabers, A.A. Van Haute (1974) Analysis of the Influence of Hydrogen on Pitting Corrosion and Stress Corrosion of Austenitic Stainless Steel in Chloride Environment, *Corrosion* 30, 47-52.
- [7] B. Jegdić, B. Bobić, D. Nedeljković, B. Alić (2017) Uticaj jačine struje zavarivanja na otpornost prema piting koroziji zavarenog spoja nerđajućeg čelika X5CrNi18-10, *Zaštita Materijala* 58, 297 – 303.
- [8] B. Jegdić, B. Bobić, M. Bošnjakov, B. Alić (2017) Testing of Intergranular and Pitting Corrosion in

- Sensitized Welded Joints of Austenitic Stainless Steel Metall Mater Eng 23, 109-117.
- [9] T. Suzuki, M. Yamabe, Y. Kitamura (1973) Composition of Anolyte Pit Anode of Austenitic Stainless Steels in Chloride Solution, *Corrosion* 29, 18-22.
- [10] G.S. Frankel (1998) Pitting Corrosion of Metals. A Review of the Critical Factors, *J Electrochem Soc* 145, 2186-2198.
- [11] Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys - ASTM G61
- [12] Y. Tang, Y. Zuo, J. Wang, X. Zhao, B. Niu, B. Lin (2014) The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions, *Corros Sci* 80, 111-119.
- [13] Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices - ASTM F2129.
- [14] N. Corlett, L. E. Eiselstein, N. Budiansky (2010) Crevice Corrosion, in Shreir's Corrosion, Fourth Edition, Academic Press, Oxford, 753-771.
- [15] B. E. Wilde, E. Williams (1971) The use of Current/Voltage Curves for the Study of Localized Corrosion and Passivity Breakdown on Stainless Steels in Chloride Media, *Eletrochim Acta* 16, 1971-1985.
- [16] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodriguez-Chacon (1998) Lantanoide Compounds as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors of Aluminium Alloys: A REVIEW, *Corros Sci* 39, 1803-1819
- [17] B.E. Wilde, E. Williams (1971) The Relevance of Accelerated Electrochemical Pitting Tests to the Long-Term Pitting and Crevice Corrosion Behavior of Stainless Steels in Marine Environments, *J Electrochem Soc* 118, 1057-1062.
- [18] P.J. Laycock, P.A. Scarf (1993) Exceedances, Extremes, Extrapolation and Order Statistic for Pits, Pitting and Other Localized Corrosion Phenomena, *Corros Sci* 35, 135-145.
- [19] D.E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann (1985) Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels II. Measurement and Interpretation of Data at Constant Potential, *J Electrochem Soc* 132, 1804-1811.
- [20] P.J. Laycock, R.A. Cottis, P.A. Scarf (1990) Extrapolation of Extreme Pit Depths in Space and Time, *J Electrochem Soc* 137, 64-69.
- [21] A.S. Mikhailov, B. Wu, J.R. Scully, J.L. Hudson (1997) Cooperative Stochastic behavior in Localized Corrosion II. Experiment, *J Electrochem Soc* 144, 1620-1629.
- [22] B.P. Jones (2003) Statistics for the Corrosionist, in *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, *ASM Handbook*, ASM International, 972-979.
- [23] Standard Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data - ASTM G16.
- [24] Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion - ASTM G46.
- [25] Methods of accelerated tests for resistance to pitting corrosion - GOST 9.912.
- [26] Method of measuring the pitting potential for stainless steels by potentiodynamic control in sodium chloride solution - ISO 15158.
- [27] Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Čihal's method) - ISO 12732.
- [28] E.E. Stansbury, R.A. Buchanan (2000) *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM International, Materials Park, Ohio.

ABSTRACT

FORMATION AND GROWTH OF PITS ON X5CRNI18-10 AUSTENITIC STAINLESS STEEL IN PRESENCE OF CHLORIDES AND SULPHATES

The resistance of X5CrNi18-10 stainless steel to pitting corrosion in a solution containing chlorides and sulphates was tested using the potentiodynamic polarization method. The obtained results show that the stainless steel is significantly resistant to pit formation, but it is susceptible to pit growth and crevice corrosion. Pits formed at the corrosion potential grow continuously. Statistical analysis of the results obtained during pitting corrosion testing was performed. It can be assumed with a probability of 95% that values of indicators of resistance to pit formation (the pitting potential E_{pit} , the metastable pitting potential E_{mpit} and the difference $E_{pit}-E_{kor}$) will be within the range of several percents. Values of indicators of resistance to pit growth (the amount of charge required for the pit growth q , the protective potential E_{prot} and the difference $E_{pit}-E_{prot}$) will be within the broader range. In addition, the appearance of pits on the surface of the stainless steel, as well as the appearance of the pits bottom, were analyzed. It was shown that the structure of the stainless steel tested was not sensitized to pitting and intergranular corrosion, which means that the stainless steel was not previously thermally treated.

Keywords: stainless steels, pitting corrosion, potentiodynamic polarization method, statistical analysis.

Scientific paper

Paper received: 06. 11. 2017.

Paper accepted: 11. 12. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal