

Korozija visokohromnog belog gvožđa u kiseloj sredini

U ovom radu proučavano je elektrohemijsko ponašanje visokohromnog belog gvožđa u dearisanim rastvorima sumporne kiseline u oblasti pH 1-3. Provedena su merenja koncentracije rastvorenog gvožđa i hroma u rastvoru, kao i zapremine izdvojenog vodonika. Poređenjem rezultata konstatovano je da pored elektrohemijske korozije jednovremeno teče i drugi hemijski proces koji se odigrava na površini metala u kontaktu sa molekulima vode ili vodoničnim jonima uz izdvajanje vodonika. Ovi rezultati ukazuju da se uobičajene metode elektrohemijskog određivanja brzine korozije metala moraju primenjivati vrlo kritički, uz prethodno dokazivanje da su ovakvi hemijski procesi u odnosu na elektrohemijske na ispitivanom metalu relativno zanemarljivi.

UVOD

Visokohromno belo gvožđe spada u grupu materijala otpornih na habanje (Fe-Cr-C legure sa sadržajem hroma od 10-35% i ugljenika od 1,5 do 3,5%)^(1,2). Veći udeo ugljenika i hroma znači veći udeo karbidne faze u strukturi, a samim time i bolju otpornost na habanje. U strukturi su prisutni karbidi: M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ (preovladava karbid M_7C_3). U praksi se najčešće koriste podeutektičke i eutektičke Fe-Cr-C legure sa sadržajem hroma od 18-22% i ugljenika 2,4-3,0%. Rezultati dobijeni praćenjem habajućih karakteristika ovih legura potvrdili su njihovu superiornost u tom pogledu u odnosu na ostale legure iz ove familije [2,]. Njihovu mikrostrukturu u livenom stanju čine primarni dendriti austenita, koji može biti delimično ili potpuno transformisan i eutektikum sastava austenit+ M_7C_3 karbid [3,4]. Visokohromna bela gvožđa sa nižim sadržajem hroma (10-15%), imaju nešto lošija habajuća svojstva [2, 4].

Obzirom da visokohromno belo gvožđe poseduje visoku tvrdoću (visokohromno belo gvožđe: 400-650 HV, karbid M_7C_3 : 1200-1800 HV), i dobre habajuće karakteristike, ovaj materijal je našao značajnu primenu u proizvodnji radnih i habajućih delova raznih mašina i uređaja namenjenih potrebama rudarstva, cementne industrije, industrije celuloze i papira [4, 5]. Međutim, u praksi je uočena relativno visoka brzina habanja i potreba da se često menjaju delovi izrađeni od visokohromnog belog gvožđa, posebno u rudarstvu (kopanje uglja)

[4]. Ovako pojačano trošenje pripisuje se, pored mehaničkog efekta, i delom sinergetičkom efektu korozionih i erozionih procesa. Postojanje sinergetičkog efekta dokazano je u radu Watsona i saradnika [6] u ispitivanjima brzine korozije visokohromnog belog gvožđa (13,5%Cr, 2,6%C) u rastvoru 1N Na_2SO_4 , pH6,8. Merenjem je dobijena brzina elektrohemijske korozije $i_{kor, el, hem.} = 2,47 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-2} \text{ god}^{-1}$ u odsustvu habanja, a u prisustvu habanja iznosi $i_{kor, el, hem.} = 3,51 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-2} \text{ god}^{-1}$. Na osnovu izmerenog gubitka mase dobijena je brzina korozija (brzina trošenja) od $i_{kor, \Delta m} = 45,01 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-2} \text{ god}^{-1}$, na potencijalu otvorenog kola, dok je brzina korozije iznosila $i_{kor, \Delta m} = 24,5 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-2} \text{ god}^{-1}$ pri katodnoj polarizaciji ($i_{kat} = 122 \text{ mAcm}^{-2}$). Ovo je direktan dokaz sinergetičkog efekta, odnosno da je brzina korozije dvostruko manja kada je visokohromno belo gvožđe katodno polarizovano. U uslovima katodne polarizacije i habanja dobijen je efekat manje izraženog otkidanja karbida, površina visokohromnog belog gvožđa se ravnomernije rastvara⁽⁶⁾. Razloge takvog ponašanja treba tražiti u razlikama potencijala otvorenog kola karbida i matrice i usled toga lokalnog rastvaranja matrice. Kolotyrkin i Knjaževa [7] merenjem su dokazali da razlika potencijala otvorenog kola karbida i matrice može iznositi i do 400 mV. Konkretnim merenjem Zhang i saradnici⁽⁸⁾ su utvrdili da je kod visokohromnog belog gvožđa (14,11%Cr, 2,5% C, rastvor 5% H_2SO_4), potencijal matrice $E_{mat} = -355 \text{ mV}$, a potencijal karbida $E_{kar} = -299 \text{ mV}$. Ova razlika u potencijalima omogućuje stvaranje lokalnog galvanskog sprega, što dovodi do lokalnog rastvaranja matrice (međufazna korozija), u blizini karbida. Usled tog procesa veza

Adresa autora: ¹IHTM-Centar za elektrohemiju, Beograd, ²Institu GOŠA, Beograd

matrice i karbida slabi, što dovodi do otkidanja zrna karbida, odnosno ubrzanog trošenja visokohromnog belog gvožđa u procesu habanja. Katodnom polarizacijom, polarizuje se matrica i karbid, tako da se eliminiše lokalni galvanski spreg, odnosno lokalno rastvaranje matrice uz granicu karbid-matrica. Ukupan efekat je smanjenje gubljenja mase visokohromnog belog gvožđa u uslovima katodne polarizacije. Dodatan efekat povećanja korozije u prisustvu habanja je i taj da se strujanjem čvrstih čestica uz površinu visokohromnog belog gvožđa kontinualno uklanja oksidni film prisutan na površini, što dovodi do povećanja brzine rastvaranja gvožđa i hroma.

U cilju smanjenja brzine habanja često se pribegava legiranju visokohromnog belog gvožđa [4,9,10]. Međutim legiranjem dolazi do malog smanjenja brzine habanja, nekoliko procenata.

U prethodno navedenim radovima [6,8] se pošlo od pretpostavke da se korozija visokohromnog belog gvožđa odvija samo po elektrohemijomskom mehanizmu, ne uzimajući u obzir činjenicu da se legirajući elementi (Fe, Cr), mogu značajnom brzinom rastvarati usled proticanja procesa hemijskog rastvaranja Fe i Cr [11,12,13].

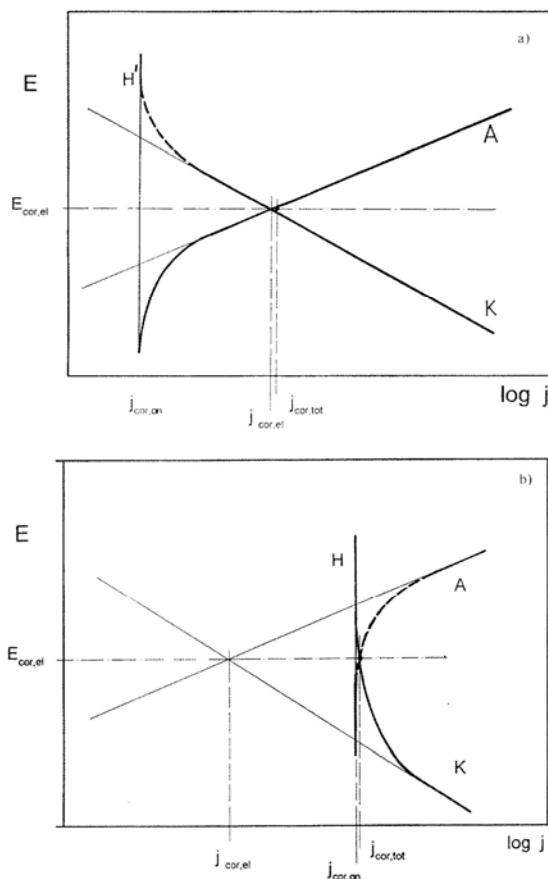
Kod nekih metala (Fe,Cr,Mn,Ni) [11,13] konstatovano je da pored elektrohemijske korozije jednovremeno teče i drugi hemijski proces (bez učešća elektrona i, prema tome proces nezavisan od potencijala), koji se odigrava na goloj površini metala u kontaktu sa molekulima vode ili vodoničnim jonima uz izdvajanje vodonika. Ovaj hemijski proces može se prikazati opštom jednačinom tipa:



Na slici 1a i 1b shematski je prikazana zavisnost brzine korozionih procesa od potencijala.

Brzina hemijskog procesa na slici 1a prikazana je linijom H', odnosno linijom H na slici 1b. Linije prikazuju brzine hemijske reakcije iskazane kao ekvivalentne gustine struje sračunatih uz pomoć Faradajevog zakona. Položaj ovih linija zavisi od parametara koji utiču na brzinu hemijske reakcije, tj. vrste metala, sastava elektrolita i temperature. Slika 1a prikazuje situaciju kada je brzina hemijske reakcije H' mala, dok slika 1b prikazuje situaciju kada je brzina hemijske reakcije H velika. U prisustvu hemijskog rastvaranja ukupno rastvaranje je zbir svih procesa rastvaranja, pa su ukupne struje rastvaranja na slici 1a i 1b prikazane punijim lini-

jama. U slučaju malih brzina hemijskog rastvaranja, $i_{kor,an}$, (slika 1a) ukupna brzina korozije, i_{tot} , je, s obzirom na logaritamsku apscisu, samo malo veća od brzine elektrohemijske korozije, $i_{kor,el}$, pa se udeo hemijske korozije može i zanemariti. Međutim, kada je hemijska reakcija značajno brža, prava H, odnosno $i_{kor,an}$, na slici 1b, ukupna brzina korozije, i_{tot} , je mnogo veća od brzine elektrohemijske korozije, $i_{kor,el}$, dominantna postaje hemijska korozija, pa se merenjem brzine korozije samo elektrohemijomskim metodama može načiniti velika greška.



Slika 1 - Shematski prikaz zavisnosti brzina korozionih procesa od potencijala: K- Tafelova prava za katodno izdvajanje vodonika; A- Tafelova prava za anodno rastvaranje metala. a) H'- hemijsko rastvaranje metala sa malom specifičnom brzinom; b) H – hemijsko rastvaranje metala sa velikom specifičnom brzinom. Ukupna brzina je uvek zbir svih parcijalnih procesa (pune linije)

U našim istraživanjima korozije visokohromnog belog gvožđa postavljena je teza da znatan uticaj na brzinu korozije mogu imati i prisutni procesi hemijskog rastvaranja gvožđa i hroma.

U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja elektrohemijske i hemijske korozije visokohromnog belog gvožđa u kiseljoj sredini.

EKSPERIMENTALNI USLOVI

Eksperimenti su provedeni sa visokohromnim belim gvožđem sastava: 2,2%C; 0,73Si; 2,66%Mn; 0,012%P; 0,029%S; 12,89%Cr; 0,14%Ni; 0,73%Mo; 0,21%V; 0,26%B. Legura je izlivena u pešćanom kalupu izrađenim po CO₂ postupku [4]. Struktura legure je tipična za familiju Fe-Cr-C legura i sastoji se iz austenitne osnove (primarni dendriti austenita) i eutektikuma koga čine austenit i karbidi [4]. Iz postojeće legure je isečen uzorak zatopljen u akrilnu masu, a zatim otvorena čeona površina od $\approx 1 \text{ cm}^2$. Pre svakog eksperimenta elektrodna površina je mehanički polirana brusnim papirom finoće 400 i ispirana destilovanom vodom. Za ispitivanje je korišćena staklena ćelija sa tri odeljka uobičajene konstrukcije u elektrohemijским ispitivanjima, sa Pt elektrodom kao suprotnom i zasićenom kalomelovom (SCE) kao referentnom elektrodom. Svi navedeni elektrodni potencijali iskazani su u odnosu na SCE. Kao elektrolit korišćen je vodeni rastvor 0,1 M Na₂SO₄ + H₂SO₄ kome je dodatkom kiseline pH podešavan u granicama 1-3. Za pripremu rastvora korišćene su Merck p.a. hemikalije i dva puta destilovana voda. Tokom eksperimenta kroz ćeliju je provoden posebno pažljivo prečišćen azot [14]. Zapremina ćelije je bila 60 ml. U nekim eksperimentima ćelija je bila opremljena mernom biretom postavljenom iznad radne elektrode, tako da je mogla da hvata gasoviti vodonik koji se na elektrodi izdvaja. U rastvorima u kojima je brzina izdvajanja vodonika bila manja od oko 0,5 mAcm⁻² količina izdvojenog vodonika registrovana je na rotirajućoj Fe-Cr-C disk – Pt-prsten elektrodi, gde je prečnik diska bio 0,5 cm². Oksidacija izdvojenog vodonika na disku registrovana je merenjem anodne struje na Pt prstenu pri potencijalu od 0,2V [15]. Svi eksperimenti vršeni su na sobnoj temperaturi 22±2°C.

Zbog spontane oksidacije visokohromnog belog gvožđa kiseonikom iz vazduha korozioni potencijal koji se spontano uspostavlja po unošenju elektrode u elektrolit je potencijal pasivne elektrode. Za aktiviranje elektrode bilo je potrebno da se elektroda pre eksperimenta katodno polarizuje na potencijalu od -0,9 V tokom 90 s. Posle toga

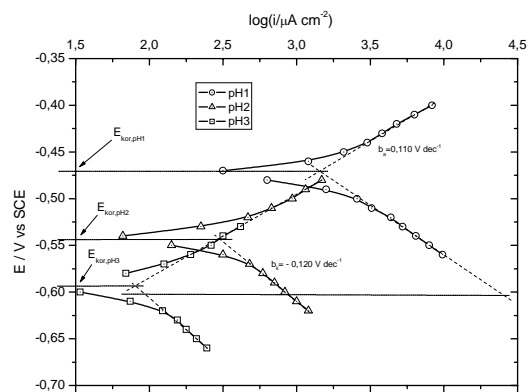
elektroda je ostavljena 10 minuta da se korozioni potencijal stabilizuje i od tog potencijala elektroda je u daljim ispitivanjima polarizovana katodno ili anodno.

Za određivanje koncentracije Fe i Cr u rastvoru uzimani su uzorci rastvora u količini od 5 ml nakon što je elektroda držana na potencijalu: otvorenog kola, pri katodnoj ili anodnoj polarizaciji za $\Delta E=100 \text{ mV}$, u trajanju od 30 do 2000 minuta.

Merenje mase uzorka ivedeno je na vagi preciznosti $\pm 0,1 \text{ mg}$. Merenje koncentracije rastvorenog gvožđa i hroma u rastvoru mereno je AAS (atomsom apsorbcionom spektroskopijom) Perkin Elmer 1100.

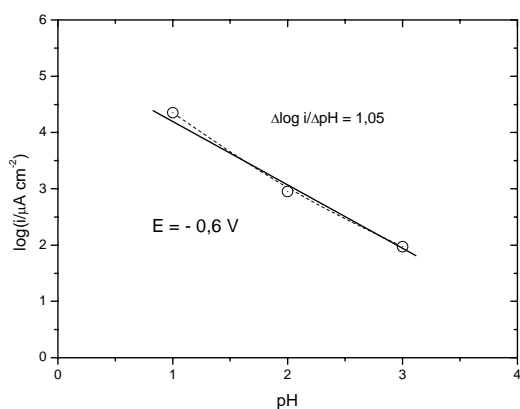
REZULTATI

Anodne i katodne polarizacione krive visokohromnog belog gvožđa u deaerisanim rastvorima s različitim pH (pH1-3), prikazane su na slici 2. Na osnovu relativnih položaja anodnih polarizacionih krivih može se zaključiti da se sve one mogu aproksimirati jednom anodnom Tafelovom pravom sa nagibom od oko 120 mV dek⁻¹. Katodne polarizacione krive su linearne u ispitivanom opsegu potencijala i imaju nagib Tafelove prave od oko -120 mV dek⁻¹. Na slici 3. prikazane su vrednosti katodnih gustina struje pri konstantnom potencijalu od -0,6V, dobijenih u rastvorima sa pH 1-3. Dobijena je prava linija sa nagibom od $\Delta \log i / \Delta \text{pH} \approx 1$.

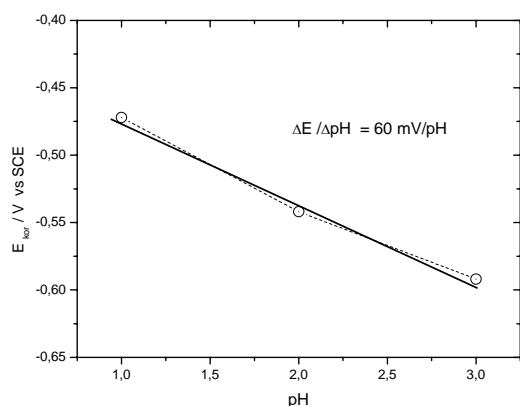


Slika 2 - Katodne i anodne polarizacione krive za visokohromno belo gvožđe u rastvorima sa pH 1, 2 i 3

Zavisnost korozionog potencijala od pH rastvora prikazana je na slici 4. Dobijena je zavisnost $\Delta E_{kor} / \Delta \text{pH} \approx 60 \text{ mV}$.



Slika 3 - Zavisnost brzine katodnog procesa od pH rastvora na katodnom potencijalu od -0,6 V.



Slika 4 - Zavisnost korozionog potencijala visokohromnog belog gvožđa od pH rastvora

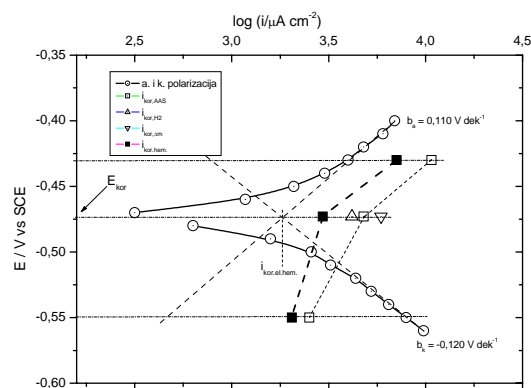
Na slici 5. prikazan je polarizacioni dijagram za visokohromno belo gvožđe u dearisanom rastvoru sa pH1. Na slici 5 prikazane su i vrednosti brzina korozije dobijene primenom različitih metoda. Ekstrapolacijom anodne i katodne Tafelove prave na korozioni potencijal ($E_{kor} = -0,473$ V), do-

Tabela 1.

Metode merenja	Elektrohemijska $i_{kor.el.hem}$	Volumetrijska $i_{kor.H2}$	Atomska absorpciona spektroskopija $i_{kor.AAS}$	Gravimetrijska $i_{kor.Δm}$
Brzina korozije ($μA cm^{-2}$)	1820	4170	4799	5870

Na slici 5 prikazani su i rezultati merenja brzine rastvaranja visokohromnog belog gvožđa, primenom metode atomske absorpcione spektroskopije, u uslovima anodne i katodne polarizacije. Na anodnom potencijalu od $E_a = -0,43$ V dobijena

bijena je vrednost gustine struje za elektrohemijisku koroziju od $i_{kor.el.hem} = 1820 μA cm^{-2}$. Na istom dijagramu prikazani su rezultati merenja brzine korozije, na korozionom potencijalu, dobijeni korišćenjem neelektrohemijskih metoda (gravimetrijska, volumetrijska i analitička). Vrednost brzine korozije dobijene na osnovu merenja količine izdvojenog vodonika iznosi $i_{kor,H2} = 4170 μA cm^{-2}$. Merenjem gubitka mase uzorka visokohromnog belog gvožđa slobodno uronjenog u dearisani rastvor u toku 24 časa i primenom Faradajevog zakona dobijena je vrednost brzine korozije od $i_{kor,Δm} = 5870 μA cm^{-2}$. Merenjem koncentracije hroma i gvožđa u rastvoru primenom atomske absorpcione spektroskopije i proračunom ukupne brzine korozije primenom Fardejevog zakona dobijena je vrednost od $i_{kor,AAS} = 4799 μA cm^{-2}$. U tabeli 1 pregledno su date vrednosti brzine korozije na korozionom potencijalu korišćenjem različitih metoda merenja.



Slika 5 - Anodna i katodna polarizaciona kriva za visokohromno belo gvožđe za pH1. Izračunate brzine korozije: (□) AAS merenje; (Δ) volumetrijsko merenje vodonika; (○) gravimetrijsko merenje; (■) izračunata brzina hemijske korozije

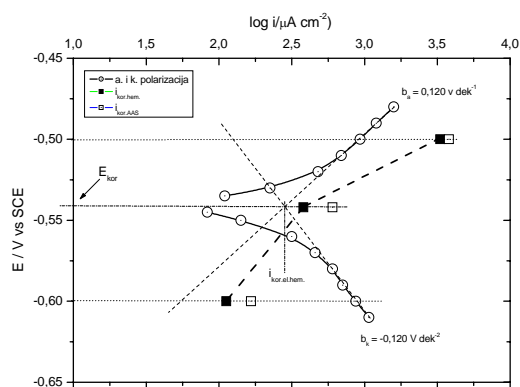
je brzina rastvaranja od $i_a = 10715 μA cm^{-2}$. Na katodnom potencijalu od $E_k = -0,55$ V dobijena je brzina rastvaranja od $i_k = 2512 μA cm^{-2}$.

Ukupna korozija visokohromnog belog gvožđa sastoji se od elektrohemijske korozije ($i_{kor.el.hem}$), i

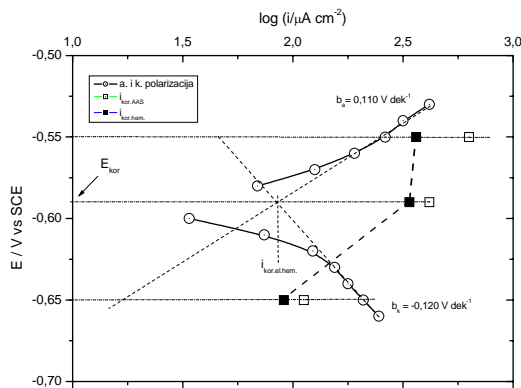
drugog paralelnog korozionog procesa, hemijske korozije ($i_{kor.hem.}$). Brzina hemijske korozije, na korozionom potencijalu, dobije se oduzimanjem elektrohemijske korozije od ukupno izmerene brzine korozije dobijene korišćenjem atomske absorpcione spektroskopije. Brzina hemijske korozije pri anodnoj polarizaciji, $E_a = -0,43$ V, dobijena je oduzimanjem izmerene brzine anodnog rastvaranja na tom potencijalu od ukupne brzine rastvaranja na tom potencijalu dobijene korišćenjem atomske absorpcione spektroskopije. Brzina hemijske korozije pri katodnoj polarizaciji, $E_k = -0,55$ V dobijena je oduzimanjem brzine anodnog rastvaranja na tom potencijalu (ekstrapolacija anodne Tafelove prave na potencijal $E_k = -0,55$ V), od ukupne brzine rastvaranja na tom potencijalu dobijene korišćenjem atomske absorpcione spektroskopije.

Dobijene vrednosti brzine hemijske korozije prikazane su na dijagramu, slika 5, punim crnim kvadratima koji su povezani debelom isprekidanom linijom. Brzina hemijske korozije pri katodnoj polarizaciji iznosi $i_{kor.hem.} = 2086 \mu A cm^{-2}$, na korozionom potencijalu je $i_{kor.hem.} = 2979 \mu A cm^{-2}$, a pri anodnoj polarizaciji iznosi $i_{kor.hem.} = 7079 \mu A cm^{-2}$.

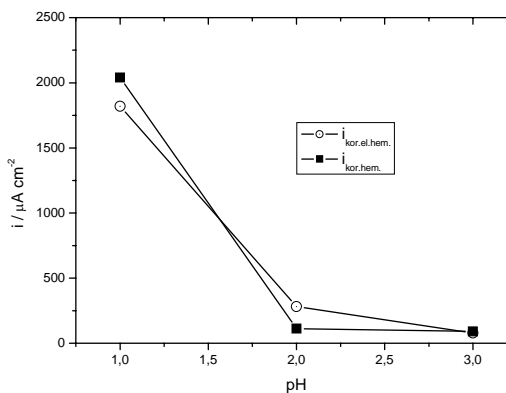
Korišćenjem istog postupka za određivanje brzine hemijske korozije visokohromnog belog gvožđa u rastvoru sa pH2, dobijene su vrednosti brzine hemijske korozije, slika 6. Brzine hemijske korozije su: $i_{kor.hem.} = 380 \mu A cm^{-2}$ na korozionom potencijalu, $E_{kor} = -0,542$ V; $i_{kor.hem.} = 112 \mu A cm^{-2}$ na katodnom potencijalu, $E_k = 0,6$ V; $i_{kor.hem.} = 3311 \mu A cm^{-2}$ na anodnom potencijalu, $E_a = 0,5$ V. Dobijene vrednosti brzine hemijske korozije prikazane su na dijagramu, slika 6, punim crnim kvadratima koji su povezani debelom isprekidanom linijom.



Slika 6 - Anodna i katodna polarizaciona kriva za visokohromno belo gvožđe za pH2. Izračunate brzine korozije: (□) AAS merenje; (■) izračunata brzina hemijske korozije.



Slika 7 - Anodna i katodna polarizaciona kriva za visokohromno belo gvožđe za pH3. Izračunate brzine korozije: (□) AAS merenje; (■) izračunata brzina hemijske korozije.



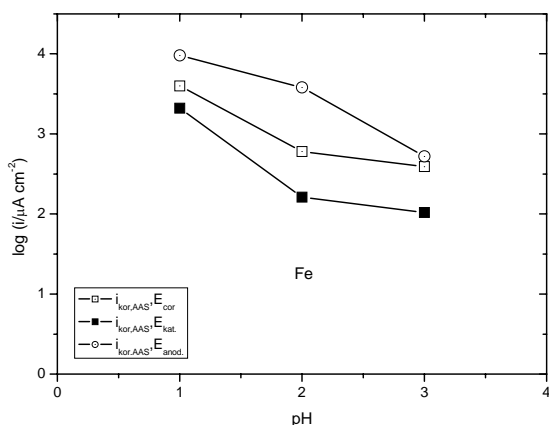
Slika 8 - Zavisnost brzine elektrohemijske i hemijske korozije od pH rastvora

U rastvoru sa pH3, također, istim postupkom dobijene su vrednosti brzine hemijske korozije. Brzine hemijske korozije su: $i_{kor.hem.} = 338 \mu A cm^{-2}$ na korozionom potencijalu, $E_{kor} = -0,592$ V; $i_{kor.hem.} = 91 \mu A cm^{-2}$ na katodnom potencijalu, $E_k = -0,65$ V; $i_{kor.hem.} = 363 \mu A cm^{-2}$ na anodnom potencijalu, $E_a = -0,55$ V. Dobijene vrednosti brzine hemijske korozije prikazane su na dijagramu, slika 7, punim crnim kvadratima koji su povezani debelom isprekidanom linijom.

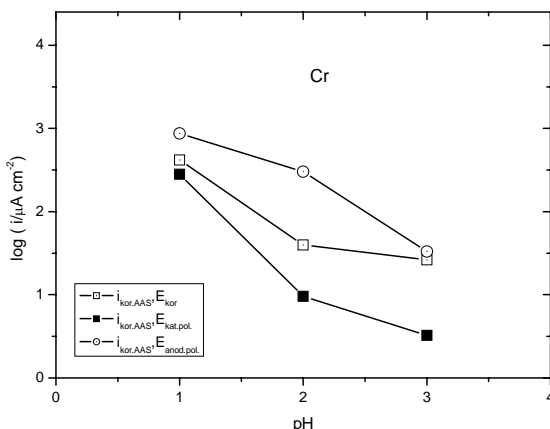
Na slici 8 prikazane su vrednosti brzine elektrohemijske i hemijske korozije za različite vrednosti pH rastvora. Za komparaciju su uzete vrednosti elektrohemijske korozije na korozionom potencijalu i hemijske korozije dobijene pri katodnoj polarizaciji. Brzine hemijske korozije pri katodnoj polarizaciji su najrealnije vrednosti iz razloga što se katodnom polarizacijom eliminišu galvaniski spregovi i ratvaranje matrice u blizini karbida. Iz rezultata je vidljivo da se povećanjem pH vrednosti rastvora smanjuje brzina elektrohemijske i hemijske korozije. Dobijene vrednosti elektrohemijske i

hemijske korozije u svim ispitivanim rastvorima su dosta slične.

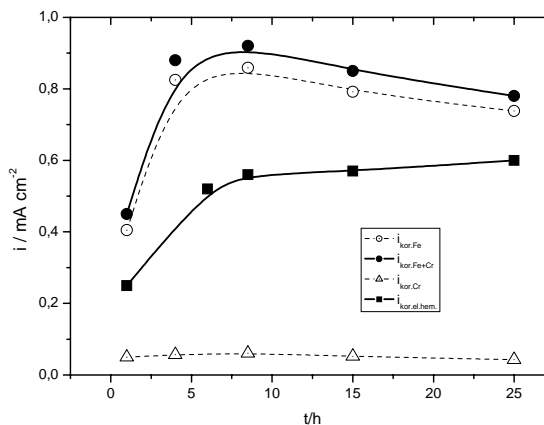
Obzirom na sastav i strukturu visokohromnog belog gvožđa, te literaturne podatke o brzinama hemijskog rastvaranja hroma i gvožđa u kiseloj sredini, postavilo se pitanje pojedinačnog rastvaranja hroma i gvožđa u leguri visokohromnog belog gvožđa. Na slici 9 prikazani su rezultati merenja brzine rastvaranja gvožđa, mereno atomskom absorpcionom spektroskopijom, u rastvorima sa pH 1-3. Na slici 10 prikazani su rezultati merenja brzine rastvaranja hroma, mereno atomskom absorpcionom spektroskopijom u rastvorima sa pH1-3.



Slika 9 - Brzine rastvaranja gvožđa, mereno atomskom absorpcionom spektroskopijom, u rastvorima sa pH 1-3: (□) brzina rastvaranja na korozionom potencijalu; (■) brzina rastvaranja pri katodnoj polarizaciji; (○) brzina rastvaranja pri anodnoj polarizaciji.



Slika 10 - Brzine rastvaranja hroma, mereno atomskom absorpcionom spektroskopijom, u rastvorima sa pH 1-3: (□) brzina rastvaranja na korozionom potencijalu; (■) brzina rastvaranja pri katodnoj polarizaciji; (○) brzina rastvaranja pri anodnoj polarizaciji.



Slika 11 - Promena brzine rastvaranja: (Δ) hroma i (○) gvožđa, te elektrohemijske korozije (■), tokom vremena, u rastvoru sa pH2.

Iz rezultata je vidljivo da je značajno veća brzina rastvaranja gvožđa u odnosu na brzinu rastvaranja hroma. Odnos koncentracija gvožđa i hroma u leguri je $C_{Fe}/C_{Cr} = 6,25$. Dobijen je odnos brzina rastvaranja, odnos izmerenih koncentracija u rastvoru, na korozionom potencijalu: $C_{Fe}/C_{Cr} = 9,57$ u rastvoru sa pH1; $C_{Fe}/C_{Cr} = 15,1$ u rastvoru sa pH 2; $C_{Fe}/C_{Cr} = 14,8$ u rastvoru sa pH3. Dobijen je odnos brzina rastvaranja, odnos izmerenih koncentracija u rastvoru, pri katodnoj polarizaciji je: $C_{Fe}/C_{Cr} = 7,43$ u rastvoru sa pH1; $C_{Fe}/C_{Cr} = 17,1$ u rastvoru sa pH 2; $C_{Fe}/C_{Cr} = 31,8$ u rastvoru sa pH3.

Rezultati merenja elektrohemijske korozije i brzine rastvaranja gvožđa i hroma u toku 25 časa u dearisanom rastvoru sa pH2, prikazani su na slici 11. Iz dobijenih rezultata se vidi da se brzina rastvaranja povećava u prvih 8 časova, a da se potom brzina elektrohemijske korozije održava na konstantnoj vrednosti, dok se brzina ukupnog rastvaranja gvožđa i hroma blago usporava. Odvojenim merenjima koncentracijama gvožđa i hroma uočava se relativno konstantna brzina rastvaranja hroma, dok je brzina rastvaranja gvožđa u početku raste, a potom dolazi do laganog smanjenja.

DISKUSIJA

Snimanjem anodnih polarizacionih krivih u dearisanim rastvorima sa promenom pH1-3 dokazano je da se sve anodne polarizacione krive mogu aproksimovati jednom anodnom Tafelovom pravom sa nagibom od $b_a \approx 0,12 \text{ V dek}^{-1}$, slika 2. To znači da je anodni proces karakterisan sa jedinstvenim anodnim Tafelovim nagibom, na koji promena pH rastvora nema nikakvog uticaja, tj. pH rastvora ne utiče na kinetiku anodne reakcije u

oblasti aktivnog anodnog rastvaranja visokohromnog belog gvožđa. U našim ranijim istraživanjima [12,13], pokazali smo da slično ponašanje ispoljava i čisti hrom pri anodnom rastvaranju u de-arisnim kiselim rastvorima.

Dobijena katodna Tafelova prava sa nagibom od $b_k \approx -0,12 \text{ V dek}^{-1}$, je uobičajena za katodnu reakciju elektrohemijuskog izdvajanja vodonika. Dobijeni nagib $\Delta \log i / \Delta \text{pH} \approx 1$, slika 3, pri konstantnom katodnom potencijalu od $E_k = -0,6 \text{ V}$ indicira da je red katodne reakcije po vodoničnim jonima 1, a što odgovara, zajedno sa katodnim nagibom od $-0,120 \text{ V dek}^{-1}$, elektrohemijuskoj reakciji izdvajanja vodonika razelektrisanjem vodoničnih jona. Dodatno dobijena zavisnost promene korozionog potencijala od pH rastvora $\Delta E_{kor} / \Delta \text{pH} \approx 60 \text{ mV}$ i prethodno navedeni parametri za katodni proces, dokazuju da su korozioni potencijal i brzina elektrohemijske korozije kontrolisani brzinom katodnog izdvajanja vodonika. Odnosno, da je brzina korozije visokohromnog belog gvožđa u kiselim de-arisanim rastvorima kontrolisana koncentracijom H^+ jona u rastvoru.

Rezultati merenja brzine korozije na korozionom potencijalu, tabela 1, pokazuju da je brzina korozije dobijena korišćenjem neelektrohemijuskih metoda (volumetrijska, atomska absorpciona i gravimetrijska) dvostruko i trostruko veća od brzine korozije dobijene elektrohemijuskom metodom.

Wagner i Traud [16] su elektrohemijusku koroziju na površini korodirajućeg metala definisali kao jednovremeno odigravanje katodnog procesa redukcije neke u elektrolitu prisutne komponente, npr. vodoničnih jona, elektronima koje otpuštaju atomi metala u anodnom procesu oksidacije, kojim ovi iz atomske rešetke prelaze u rastvor u vidu rastvorenog jona odgovarajućeg nalektrisanja. Veće vrednosti brzine korozije dobijene korišćenjem neelektrohemijuskih metoda upućuju na zaključak da se pored klasičnog elektrohemijuskog korozionog procesa na površini visokohromnog belog gvožđa odvijaju i drugi korozioni procesi.

Legura visokohromnog belog gvožđa ima karakterističnu mikrostrukturu koja je rezultat hemijskog sastava i termičkog postupka u procesu dobijanja legure. Analizom mikrostrukture upotrebljene legure visokohromnog belog gvožđa dokazano je da se legura sastoji od austenitno-martenzitne osnove i eutektikuma koga čine austenit i karbidi [4]. Rengenostрукturnom analizom eutektičkih karbida utvrđeno je da su prisutni karbidi $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ i karbidi Fe_3C [4]. Zapreminski udeo karbidne faze

u leguri iznosi 19,9% i to: 17,4% $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ i 2,5% Fe_3C . Analizom raspodele legirajućih elemenata utvrđeno je da se hrom, ugljenik i molibden uglavnom nalaze u karbidnoj fazi, a samo delom u austenitno-martenzitnoj osnovi. Gvožđe, silicijum i nikal su većim delom smešteni u osnovi. Veličina zrna karbida varira u granicama od 1 do 3 μm i imaju štapičast i pločast oblik⁽⁴⁾. Analize ovog tipa legura su pokazale da je osnova u okolini karbida dodatno osiromašena hromom [7].

Ovakva mikrostruktura legure visokohromnog belog gvožđa omogućuje da se u kiselim rastvorima formiraju galvanski spregovi između karbida i osnove. Ova legura je po sastavu i strukturi slična leguri (14,1%Cr, 2,5%C), koju su ispitivali Zhang i saradnici⁽⁸⁾, a koji su izmerili da je razlika potencijala između zrna karbida i osnove oko 60 mV.

Na osnovu gore navedenih činjenica može se pretpostaviti da se na ispitivanoj leguri pored klasične elektrohemijske korozije odvija lokalno i proces međufazne korozije koji ima za posledicu lokalno rastvaranje osnove uz granicu zrna sa karbidom. Pod delovanjem ovog procesa dolazi do rastvaranja prevashodno gvožđa, jer je značajno smanjena koncentracija hroma u austenitno-martenzitnoj osnovi u okolini zrna karbida. Iz tog razloga je i povećanje brzine korozije tokom vremena, slika 11, rezultat povećanja aktivnosti galvanskog sprega a time i brzine rastvaranja gvožđa. Nadalje, tokom vremena, lokalno rastvaranje osnove u okolini karbida dovodi do toga da se od osnove legure odvoji zrno karbida. To je verovatno i jedan od razloga da je veća brzina rastvaranja legure dobijena gravimetrijskom metodom, tabela 1. Dokazano je [7] da karbidi hroma imaju značajno manju brzinu korozije u kiselim rastvorima u poređenju sa brzinom korozije legura gvožđa i hroma [7], tako da u slučaju njihovog ispadanja u rastvor karbidi ostaju nerastvoreni u dužem vremenskom periodu.

Veće brzine korozije visokohromnog belog gvožđa dobijene neelektrohemijuskim metodama, slike 5,6 i 7, ne mogu se obrazložiti (tumačiti) samo postojanjem dodatnog procesa veđufazne korozije. Povećanja brzine korozije uzrokovano je i postojanjem odvojenog hemijskog procesa-hemijske korozije. U dosadašnjim brojnim istraživanjima [13, 17, 18] dokazano je da na površini gvožđa i hroma protiče hemijska reakcija koja je nezavisna od potencijala, a koja ima za posledicu hemijsko rastvaranje-hemijusku koroziju. Iz literature je poznato da je brzina hemijske korozije gvožđa u kiselim ra-

stvorima: $i_{kor.hem.Fe} = 70,1 \mu A cm^{-2}$, u rastvoru sa pH1,9 [17]; $i_{kor.hem.Fe} = 331 \mu A cm^{-2}$, u rastvoru sa pH1,16 [18]; $i_{kor.hem.Fe} = 158 \mu A cm^{-2}$, u rastvoru sa pH1⁽¹³⁾. Brzina hemijske korozije hroma u kiselim rastvorima: $i_{kor.hem.Cr} = 199 \mu A cm^{-2}$, u rastvoru sa pH1 [17]; $i_{kor.hem.Cr} = 8,9 mA cm^{-2}$, u rastvoru sa pH1 [12].

Obzirom na realnost postojanja galvanskih spregova na površini visokohromnog belog gvožđa izmerena brzina korozije na korozionom potencijalu dobijena neelektrohemijskim metodama rezultat je proticanja tri odvojena koroziona procesa na površini legure: procesa rastvaranja usled proticanja elektrohemijske korozije, procesa rastvaranja usled proticanja međufazne korozije i procesa rastvaranja usled proticanja hemijske korozije.

Katodnom polarizacijom legure za oko 70 mV u odnosu na korozioni potencijal, značajno je smanjena brzina elektrohemijskog anodnog rastvaranja legure i neutralisani su uslovi za formiranje galvanskih spregova a time i međufazne korozije. Iz tih razloga vrednost brzine rastvaranja legure pri katodnoj polarizaciji, koje su izračunate na osnovu izmerenih koncentracija rastvorenog gvožđa i hroma mogu se uzeti kao osnova za izračunavanje brzine hemijske korozije. Kada se od izračunate vrednosti brzine rastvaranja pri katodnoj polarizaciji oduzme vrednost brzine anodnog elektrohemijskog rastvaranja na tom potencijalu (ekstrapolacija anodne Tafelove prave na katodni potencijal), dobije se vrednost brzine hemijske korozije. U tabeli 2 su prikazane izračunate vrednosti brzine hemijske korozije.

Tabela 2.

Brzine hemijske korozije	pH		
	1	2	3
$I_{kor.hem}$ ($\mu A cm^{-2}$)	2086	112	91
$I_{kor.hem.Fe}$ ($\mu A cm^{-2}$)	1785	102,5	88,2
$I_{kor.hem.Cr}$ ($\mu A cm^{-2}$)	301	9,5	2,8

Dobijene vrednosti brzine hemijske korozije gvožđa nešto su veće od literaturnih podataka za brzine rastvaranja čistog gvožđa. Iz literature⁽¹⁷⁾ je poznato da se brzina hemijskog rastvaranja gvožđa značajno povećava sa porastom koncentracije ugljenika u gvožđu. U leguri visokohromnog belog gvožđa koncentracija ugljenika je 2,2%, što je značajno više od uobičajene koncentracije ugljenika u standardnom tehničkom gvožđu (<0,05%C). Iz tog razloga je i povećana brzina hemijskog rastvaranja ispitivane legure.

Brzina hemijskog rastvaranja je značajno manja od vrednosti dobijenih za čisti hrom. Razlog značajno sporijeg hemijskog rastvaranja hroma je verovatno u tome što se hrom u najvećem procentu nalazi u eutektičkoj karbidnoj formi, usled čega ispoljava značajnu pasivnost u kiseloj sredini.

ZAKLJUČAK

Analizom rezultata brzine korozije visokohromnog belog gvožđa, dobijenih korišćenjem različitih metoda merenja, može se izvesti zaključak da se uobičajena metoda elektrohemijskog određivanja brzine korozije visokohromnog belog gvožđa mora vrlo kritički primenjivati kod određivanja ukupne brzine rastvaranja, posebno u kiseloj sredini. Tek dokazom da su brzine hemijskih procesa u odnosu na elektrohemijske, relativno zanemarljivi, kao merodavna može se koristiti elektrohemijska metoda za određivanje brzine korozije visokohromnog belog gvožđa.

Pri ispitivanju otpornosti na habanje visokohromnog belog gvožđa mora se uzeti u obzir udeo hemijskog rastvaranja i njegov singeretički efekat povezan sa habanjem. U rastvorima sa pH1 značajan je udeo hemijske i međufazne korozije u odnosu na elektrohemijsku (do tri puta veća). Iz tog razloga nužno je u traženju načina da se poveća mehanička otpornost na habanje dodatnim legiranjem, da se istovremeno prati uticaj legiranja visokohromnog belog gvožđa na promene ukupne brzine korozije.

LITERATURA

- [1] F.Martray, R.Useglio-Nanot, Climax Molybdenum Company, Paris, 1970.
- [2] J.Dodd, J.L.Parks, Metals Forum, Vol.3, No.1(1980) 3-27.
- [3] W.R.Thorpe, B.Chicco, Metallurgical Transactions A,16A (1985)1541-1549.
- [4] S.Tomović-Petrović, Doktorska disertacija "Uticaj bora na mikrostrukturu i svojstva visokohromnog belog gvožđa", Tehnološko metalurški fakultet, Beograd, 2002.
- [5] P.Gousseland, Symp.-Mater. for the Mining Industry, Vail, Colorado (1975) 7-11.
- [6] SW.Watson, B.W.Madsen, S.D.Cramer, Wear, 181-183(1995)469-475.
- [7] Ya.M.Kolotykin, V.M.Knjaževa, Itogi nauki i tehniki, Korrozija i zaštita ot korrozii, Tom 3, Moskva, 1974.

- [8] A.F.Zhang, J.D.Xing,L.Fang, J.Y.Su, Wear, 257(2004)198-204.
- [9] A.K.Patwardhan, N.C.Jain, AFS Trans., 96 (1988) 329-338.
- [10] I.R.Sare, Mat.Tech.,6(1979)412-419.
- [11] G.M.Florianovich, Ya.M.Kolotyrkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 157(1964)442.
- [12] D.M.Dražić, J.P.Popić, Corrosion, 60(2004)297.
- [13] D.M.Dražić, J.P.Popić, Rew
- [14] 14. J.O`M.Bockris, A.R.Damjanović, in Moderna Aspect of Electrochemistry, Vol.3, Butterworths, London, 1964,p.332.
- [15] J.P.Popić, M. Avramov-Ivić, D.M.Dražić, J. Serb. Chem.Soc., 61(1996)1223.
- [16] C.Wagner, W.Traud, Z.Elektrochem., 44 (1938) 391.
- [17] Ya.M.Kolotyrkin, G.M.Florianovich, Glasnik hemijskog društva Beograd, V48(1983)125.
- [18] L.Z.Vorkapić,D.M.Dražić, Corrosion Sci., 19 (1979) 643.

ABSTRACT

COOROSION OF CHROMIUM WHITE CAST IRON IN ACIDIC MEDIUM

In this work we studied the electrochemical behaviour of chromium white cast irons in deaerated aqueous sulphuric acid solutions of the pH 1-3. The measurements of concentrations of dissolved iron and chromium in the solution, as well as the volume of hydrogen evolved were carried out. By comparing the results, it was found that besides the electrochemical corrosion, another, chemical, process occurs at the same time. This process takes place at the surface of the metal, in the contact with the water molecules or hydrogen ions, and produces hydrogen evolution. These results show, that the usual electrochemical determination of the metal corrosion rate must be very critically applied.