

CHARAKTERYSTYKA WZĘRÓW W STALI AISI 316L PO BADANIACH W RÓŻNYCH ROZTWORACH KOROZYJNYCH

M.RUTKOWSKA-GORCZYCA*, M.PODREZ-RADZISZEWSKA, W.DUDZIŃSKI, D.GRYGIER

POLITECHNIKA WROCLAWSKA,
INSTYTUT MATERIAŁOZNAWSTWA I MECHANIKI TECHNICZNEJ,
UL. SMOLUCHOWSKIEGO 25, 50-370 WROCLAW, POLSKA
* E-MAIL: MALGORZATA.RUTKOWSKA-GORCZYCA@PWR.WROC.PL

Streszczenie

Badania miały na celu rejestrację zmian zachodzących w strukturze austenitycznej stali AISI 316L po badaniach potencjodynamicznych, w różnych roztworach korozyjnych. Roztwory korozyjne różniły się pod względem zawartości jonów Cl⁻. Zastosowano roztwór korozyjny 3% NaCl i roztwór symulujący płyny fizjologiczne w organizmie ludzkim. Badania przeprowadzono z zastosowaniem metod skaningowej mikroskopii elektronowej SEM i mikroanalizatora promieniowania rentgenowskiego EDX.
[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 66-71]

Wprowadzenie

Jednym z podstawowych parametrów określających właściwości materiałów konstrukcyjnych oraz materiałów do zastosowań medycznych jest wysoka odporność na korozyjne działanie wodnych elektrolitów w różnym zakresie temperatur. Dopiero w XX wieku został opracowany niskowęglowy stop chromu z żelazem, który pod względem składu chemicznego odpowiadał stopom pasywnym. Stop ten charakteryzował się brakiem reakcji na odczynnik trawiący na bazie kwasu azotowego oraz nie ulegał korozji podczas długotrwałej ekspozycji w warunkach atmosferycznych. Poprzez dodanie chromu, utrzymanie niskiej zawartości procentowej węgla a także niewielkich ilości dodatków stopowych uzyskano pierwsze stale nierdzewne [1]. Do tej grupy zaliczają się stale austenityczne, będące materiałem stosowanym w wielu dziedzinach przemysłu w tym również w medycynie, jako biomateriał wykazujący zdolność do pasywacji. Materiał uważany jest za pasywny, jeśli wykazuje odporność na korozję w takim środowisku w którym, z termodynamicznego punktu widzenia, obserwuje się znaczne obniżenie energii swobodnej związanej z przejściem metalu ze stanu metalicznego w odpowiednie produkty korozji. Zjawisko pasywacji wiąże się z utworzeniem na powierzchni metalu warstwy pasywnej charakteryzującej się właściwościami utrudniającymi przebieg procesów degradacji. Warstwy te na stalach nierdzewnych odznaczają się grubością w granicach od 1 do 10 μm, dobrą szczelnością, elektronowym mechanizmem przewodzenia prądu, odpornością chemiczną oraz hydrofobowością [2].

W środowiskach bogatych w jony chlorkowe Cl⁻ warstwy pasywne ulegają jednak niszczeniu prowadząc do korozji o charakterze wżerowym. Przebicie warstwy następuje wskutek przenikania jonów Cl⁻ w miejscach osłabienia warstwy pasywnej. Miejscami uprzywilejowanymi do inicjacji procesów korozyjnych mogą być mikropory, lokalna niejednorodność strukturalna materiału (wtrącenia niemetaliczne, wydzielenia faz wtórnych, dyslokacje). Przebicie warstwy pasywnej metalu powoduje jego aktywację i w połączeniu

CHARACTERISTICS OF PIT IN AISI 316L STEEL AFTER TESTING IN VARIOUS CORROSIVE SOLUTIONS

M.RUTKOWSKA-GORCZYCA*, M.PODREZ-RADZISZEWSKA, W.DUDZIŃSKI, D.GRYGIER

WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND APPLIED MECHANICS,
25 SMOLUCHOWSKIEGO STREET, 50-370 WROCLAW, POLAND
* E-MAIL: MALGORZATA.RUTKOWSKA-GORCZYCA@PWR.WROC.PL

Abstract

Microscopic examination on austenitic steel AISI 316L after potentiodynamic tests in various corrosive solutions, were performed using an electron scanning microscope JEOL JSM-5800LV, to record the occurred corrosion changes (surface and pit microstructure). For corrosion testing, two reagents were used: 3% water solution of sodium chloride and Ringer's solution enriched in sodium chloride and hexahydrated calcium chloride. Selection of the corrosive medium was related to application of the examined steel for medical implants and was aimed at simulating the environment of physiological fluids.
[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 66-71]

Introduction

One of basic parameters determining properties of constructional materials, as well as those for medical applications, is high resistance to corrosive action of aqueous electrolytes in various temperature ranges. It was only in 20th century that a low-carbon alloy of iron with chromium was developed, whose chemical composition was equivalent to passive alloys. That alloy was characterised by no reaction to etching reagents based on nitric acid and was not subject to corrosion during long-lasting exposure in atmospheric conditions. By adding chromium, maintaining low carbon concentration and adding small quantities of some alloying elements, first corrosion-resistant steels were obtained [1]. This group includes austenitic steels applied in many fields of industry and also in medicine as a biomaterial showing a tendency to passivation. A material is considered passive when it shows corrosion-resistivity in such an environment where, from thermodynamic point of view, observed is significant reduction of free energy related to transition of a metal from metallic state to corresponding corrosion products. The passivation phenomenon is connected with creating on the metal surface a passive layer hampering the degradation processes. On stainless steels, these layers are 1 to 10 μm thick, demonstrate good tightness, electron mechanism of electric conduction, chemical resistivity and hydrophobicity [2].

However, in environments rich in chloride ions (Cl⁻) the passive layers can be destroyed that leads to corrosion of pitting nature. The passive layer is penetrated by Cl⁻ ions in weakened places, which results in local punctures. The places preferential for initiation of corrosive processes can be micropores, local non-homogeneities (non-metallic inclusions, precipitates of secondary phases or dislocations). Puncture of the passive layer results in activation of the metal and, in combination with an adjacent passive area, a local corrosion cell is created with large cathode surface

z sąsiadującym obszarem pasywnym tworzy się lokalne ogniwo korozyjne, o dużej powierzchni katody i małej powierzchni anody, a przez to dużej anodowej gęstości prądu (różnica potencjałów w zakresie od 0,5 do 0,6 V). Prowadzi to do gwałtownego wzrostu szybkości procesów korozyjnych.

W procesie korozji wżerowej wyróżnia się dwa stadia: inicjacja wżeru trwająca, w zależności od panującego środowiska, od kilku minut do kilkunastu miesięcy oraz rozwój wżeru z wzrastającą szybkością aż do perforacji stali lub momentu przerwania procesu wskutek zmiany warunków środowiskowych panujących podczas badań.

Materiał i metodyka badań

Materiał do badań

Badaniom poddano austenityczną stal stopową AISI 316L w postaci blachy o grubości 1 mm. Do badań korozyjnych wycięto krążki o średnicy 14,7 mm. Skład chemiczny badanej stali przedstawiono w TABELI 1.

W wyniku przeprowadzonych badań mikrostruktury materiału wyjściowego stwierdzono, że analizowana stal w stanie dostarczenia wykazuje strukturę austenityczną w stanie po przeróbce plastycznej z licznymi bliźniakami rekrytalizacji i wtrąceniami o charakterze niemetalicznym Na RYS. 1A przedstawiono mikrostrukturę badanego materiału.

Analiza spektralna z miejsc zarejestrowanych wtrąceń wykazuje wzrost intensywności widma energetycznego pochodzącego od tlenu, wapnia oraz aluminium (RYS. 1B). Powierzchnia próbek przed badaniami potencjodynamicznymi została poddana obróbce szlifowania i polerowania mechanicznego. Pomiar topografii powierzchni wykonane przy użyciu mikroskopu konfokalnego (μ surf firmy Nanofocus), umożliwiły określenie chropowatości powierzchni przed wykonaniem badań korozyjnych. Wartość średnia parametru Ra określającego stan powierzchni wynosi 1,20 nm. Na RYS. 2 przedstawiono przykładowy profilogram określający stan powierzchni po obróbce powierzchniowej.

Do badań użyto dwóch odmiennych pod względem składu chemicznego roztworów korozyjnych 3% roztworu chlorku sodu (30g NaCl na 1000ml roztworu) oraz roztworu Ringera o składzie chemicznym wzbogaconym w chlorek potasu oraz szczyściowodny chlorek wapnia (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,48 CaCl₂ na 1000 ml roztworu).

and small anode surface, and thus with high anodic current density (potential difference within 0.5 to 0.6 V). This leads to rapid acceleration of corrosion processes.

Two stages can be distinguished in the pitting corrosion process: initiation of a pit that lasts, depending on the environment, from a few minutes to a dozen months, and propagation of the pit at increasing speed till perforation of steel or interruption of the process by changed environmental conditions.

Material and methodology

The examination subject was alloyed steel AISI 316L in form of 1 mm thick sheet. For corrosion tests, disks dia. 14.7 mm were cut-out. Chemical composition of the examined steel is given in TABLE 1.

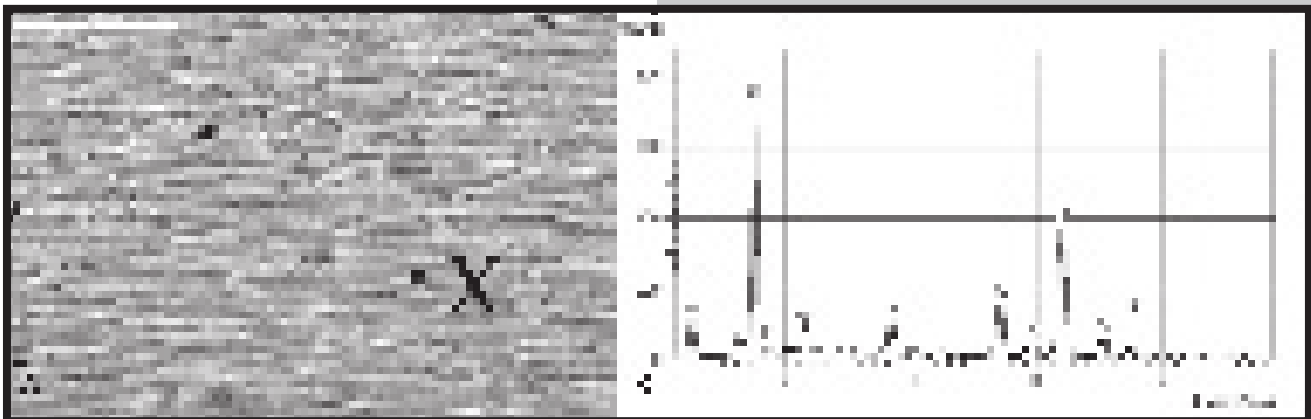
TABELA 1. Skład chemiczny stali AISI316L
TABLE 1. Chemical composition of steel AISI 316L.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
0,02	1,00	0,38	0.010	0.006	16,25	10,75	2,35	0,20

Microscopic examination of the starting material revealed its austenitic structure after plastic working with numerous recrystallisation twins and non-metallic inclusions. Microstructure of the material is shown in FIG. 1A.

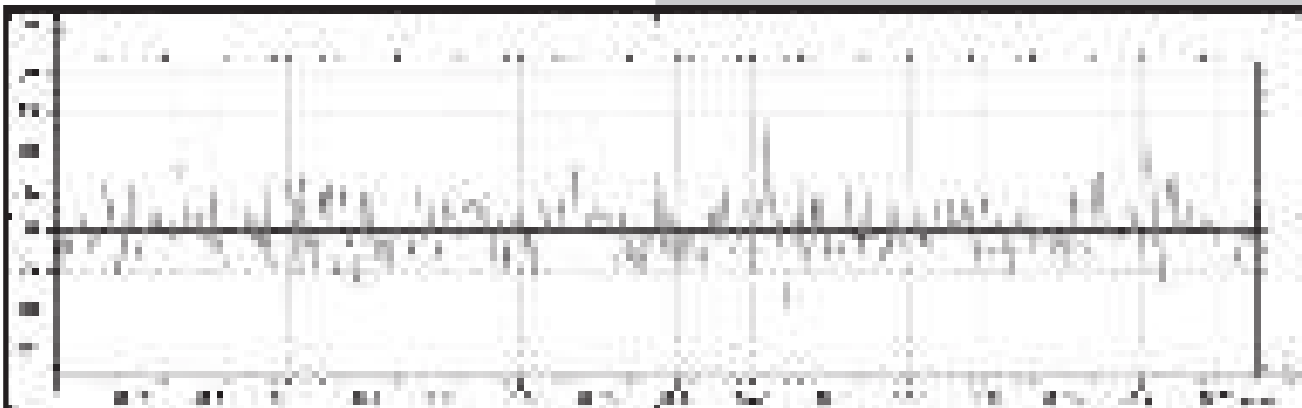
Spectral analysis of the places with observed inclusions revealed increased intensity of energy spectra from oxygen, calcium and aluminium, see FIG. 1B. Surface of the specimens before potentiodynamic examinations was subject to grinding and mechanical polishing. Surface topography measurements using a confocal microscope (μ surf made by Nanofocus) permitted determining surface roughness before corrosion testing. Average value of the parameter Ra determining surface condition was 1.20 nm. An exemplary profilogram showing the surface condition after surface treatment is shown in FIG. 2.

For corrosion testing, two reagents were used: 3% water solution of sodium chloride (30 g NaCl per 1000 ml of solution) and Ringer's solution enriched in sodium chloride and hexahydrated calcium chloride (8.6 g NaCl, 0.3 g KCl and 0.48 g CaCl₂ per 1000 ml of solution). Selection of the corrosive medium was related to application of the examined steel for medical implants and was aimed at simulating the environment of physiological fluids.



RYS. 1. Mikrostruktura stali AISI 316L – materiału wyjściowego, przekrój poprzeczny. Widoczna struktura austenityczna z bliźniakami rekrytalizacji, zachowana orientacja po obróbce plastycznej oraz wtrącenia niemetaliczne (A). SEM. Widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego z wydzielenia oznaczonego symbolem X, widoczny wzrost intensywności pierwiastków O, Al i Ca (B).

FIG. 1. Microstructure of steel AISI 316L; cross section. Austenitic structure with recrystallisation twins, orientation after plastic working and non-metallic inclusions. SEM (A). X-ray energy spectrum of the precipitate marked X; visible increased intensity of O, Al and Ca (B).



RYS. 2. Profilogram powierzchni przed badaniami korozyjnymi austenitycznej stali AISI 316L po obróbce powierzchniowej.

FIG. 2. Surface profilogram before corrosion testing of austenitic steel AISI 316L after surface treatment.

Badania potencjodynamiczne

Próbki do badań potencjodynamicznych poddano obróbce przez szlifowanie, polerowanie i czyszczenie bezpośrednio przed wykonaniem badań korozyjnych. Następnie każda próbka przebywała przez 20 minut w roztworze korozyjnym w celu stabilizacji. Badania przeprowadzono w temperaturze 20°C.

Przeprowadzono elektrochemiczne pomiary stałoprądowe w celu określenia odporności korozyjnej materiału. Badania polegały na pomiarze potencjału obwodu otwartego i zarejestrowaniu zależności $i=f(E)$ podczas badań polaryzacyjnych w trójelektrodowym układzie pomiarowym. Układ pomiarowy składał się z naczynka, potencjostatu ATLAS 0531 Elektrochemical Unit&Impedance Analyser oraz sterownika komputerowego. Zastosowano dwie elektrody, pomocniczą austenityczną oraz elektrodę odniesienia w postaci nasyconej elektrody Ag/AgCl. Próbki ze stali AISI 316L po 20 minutach przebywania w roztworze korozyjnym, zostały poddane polaryzacji w kierunku anodowym z szybkością $dE/dt=1$ mV/s.

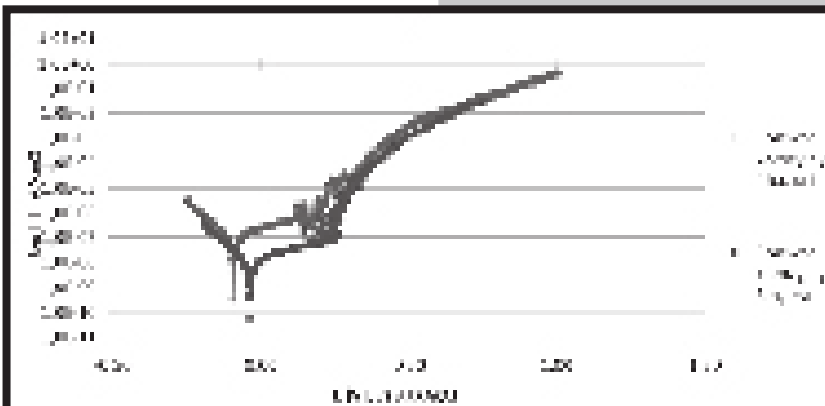
Badania mikroskopowe

Badania mikroskopowe stali AISI 316L po badaniach korozyjnych w celu określenia charakteru mikrostruktury wżerów, wykonano z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM-5800LV. Badania przeprowadzono na powierzchni próbek oraz na przekroju poprzecznym, w celu określenia rozmiaru zmian korozyjnych.

Wyniki badań i ich dyskusja

Wyniki badań potencjodynamicznych

W wyniku badań potencjodynamicznych wyznaczono krzywe polaryzacyjne, na których przedstawiona została zależność napięcia od gęstości prądu (RYS. 3). Dla obu roztworów korozyjnych uzyskano podobny kształt charakterystyk, nieznaczne różnice w wyznaczonych wartościach prądowych



RYS. 3. Krzywe polaryzacyjne otrzymane dla próbek ze stali AISI 316L w różnych roztworach korozyjnych 3% NaCl oraz Ringera.
FIG. 3. Polarisation curves for steel AISI 316L in various corrosive solutions: 3% NaCl and Ringer's solution.

Directly before testing, the specimens were ground and polished. For stabilizing, each specimen before measurement was immersed for 20 minutes in the corrosion solution. Measurements were taken at 20°C.

Electrochemical direct-current measurements in order to determine corrosion resistance consisted in measuring the open circuit potential and recording the relationship $i=f(E)$ during polarisation tests in a three-electrode measurement system. The system consisted of a measuring vessel, potentiostat Atlas 0531 (Elektrochemical Unit and Impedance Analyser) and a computer controller. Two electrodes were used: an austenitic auxiliary one and a reference one in form of a saturated electrode Ag/AgCl.

After 20 minutes of staying in the solution, the specimens in the same solution were subject to polarisation in anode direction at the velocity $dE/dt=1$ mV/s. Values of current and corrosion potential were determined using the Stern method by extrapolation of the Tafel lines for anodic and cathodic sections of the curve $i=f(E)$ within ± 40 mV from the measured potential of the cathodic-anodic transition.

Microscopic examination on austenitic steel AISI 316L after potentiodynamic tests in various corrosive solutions, were performed using an electron scanning microscope JEOL JSM-5800LV to record the occurred corrosion changes (surface, pit microstructure).

Analysis of results

In potentiodynamic tests, polarisation curves were determined showing the relationship between voltage and

current density (FIG. 3). Shapes of the characteristics for both solutions are similar, and slight differences in current values are related to chemical composition of the electrolyte and non-homogeneity of initial material structure.

Analysis of the polarisation curves in cathodic range revealed similar current densities for both corrosive solutions. In anodic range, higher current densities were observed for the specimens tested in the 3% NaCl solution.

uwarunkowane są składem chemicznym elektrolitu oraz niejednorodnością struktury materiału wyjściowego.

Analizując charakter krzywych polaryzacyjnych w zakresie katodowym, stwierdzono zbliżone wartości gęstości prądu dla obu roztworów korozyjnych. W zakresie anodowym obserwowano większe gęstości prądów dla próbek badanych w 3% roztworze NaCl.

Wyniki badań mikroskopowych

W wyniku przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych próbek po badaniach korozyjnych, stwierdzono występowanie na ich powierzchni zmian w postaci wżerów. Zaobserwowano znaczne różnice w charakterze makrostruktury oraz mikrostruktury wżerów w zależności od zastosowanego roztworu korozyjnego.

Na dnie wżerów widoczne są drobne ziarna osnowy austenitycznej (B) SEM.

W celu określenia charakteru oraz wielkości zmian powstałych w obu roztworach korozyjnych, zmierzono szerokość oraz głębokość wżerów. Zarejestrowane parametry miały na celu określenie wpływu aktywnych jonów chlorkowych Cl⁻ na geometrię powstałych wżerów (TABELA 2).

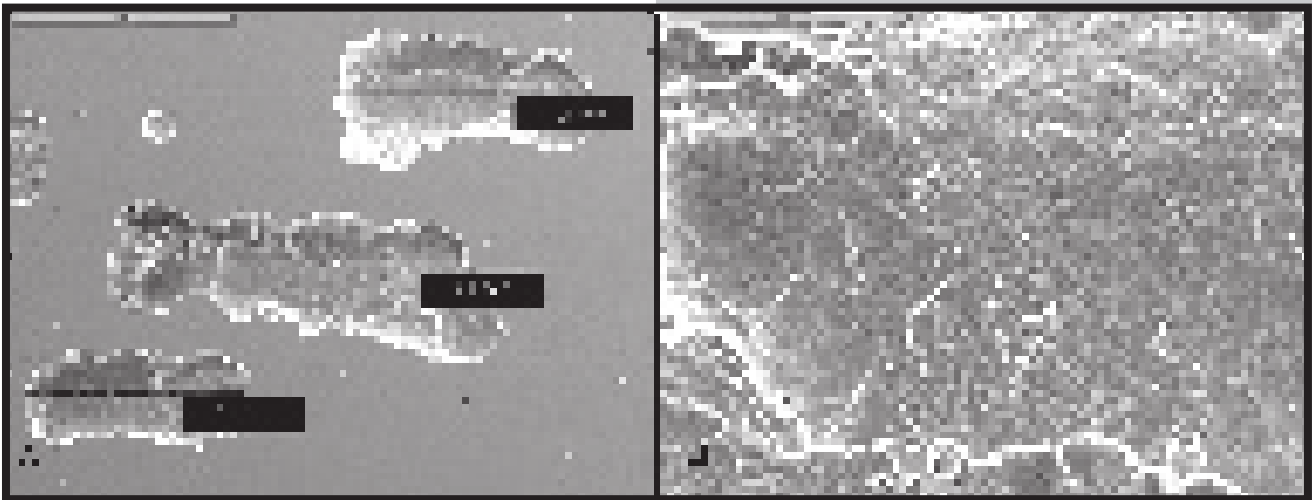
TABELA 2. Parametry geometryczne zarejestrowanych wżerów.

TABLE 2. Geometry of the created pits.

Roztwór korozyjny Corrosive solution	Szerokość Width [mm]	Głębokość Depth [mm]
3%NaCl	0,90	0,11
Ringer's	0,11	0,04

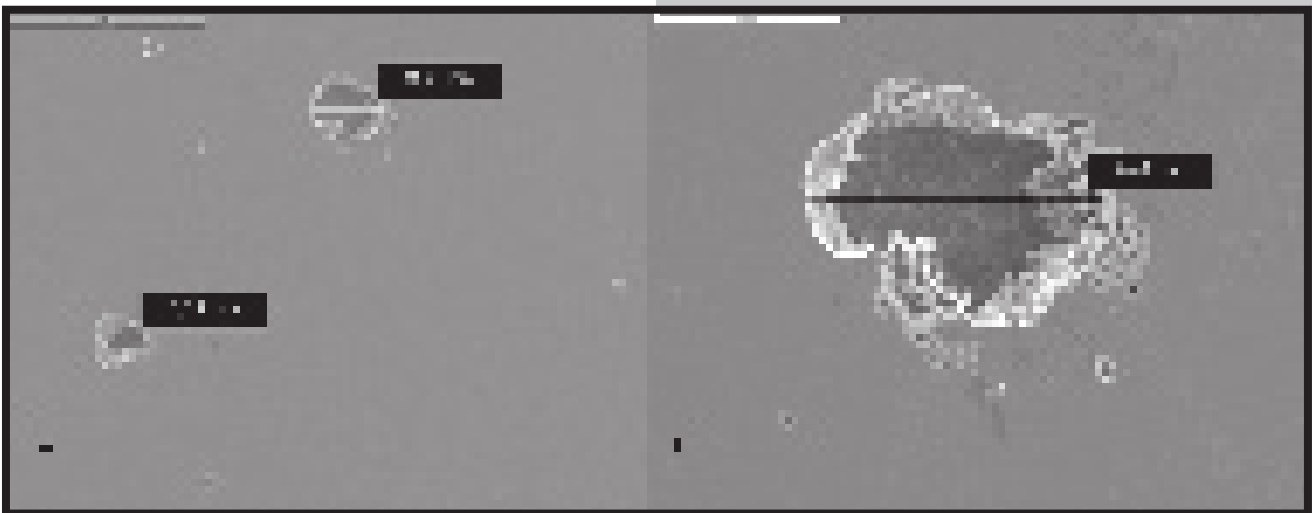
By microscopic examination of the specimens after corrosion testing, changes were found on their surfaces in form of pits. Significant differences of microstructure and microstructure of pits were observed depending on the used corrosive solution.

In order to determine nature and dimensions of the changes originated in both corrosive solutions, width and depth of the pits were measured. The recorded parameters should determine influence of active Cl⁻ ions on geometry of the created pits (TABLE 2).



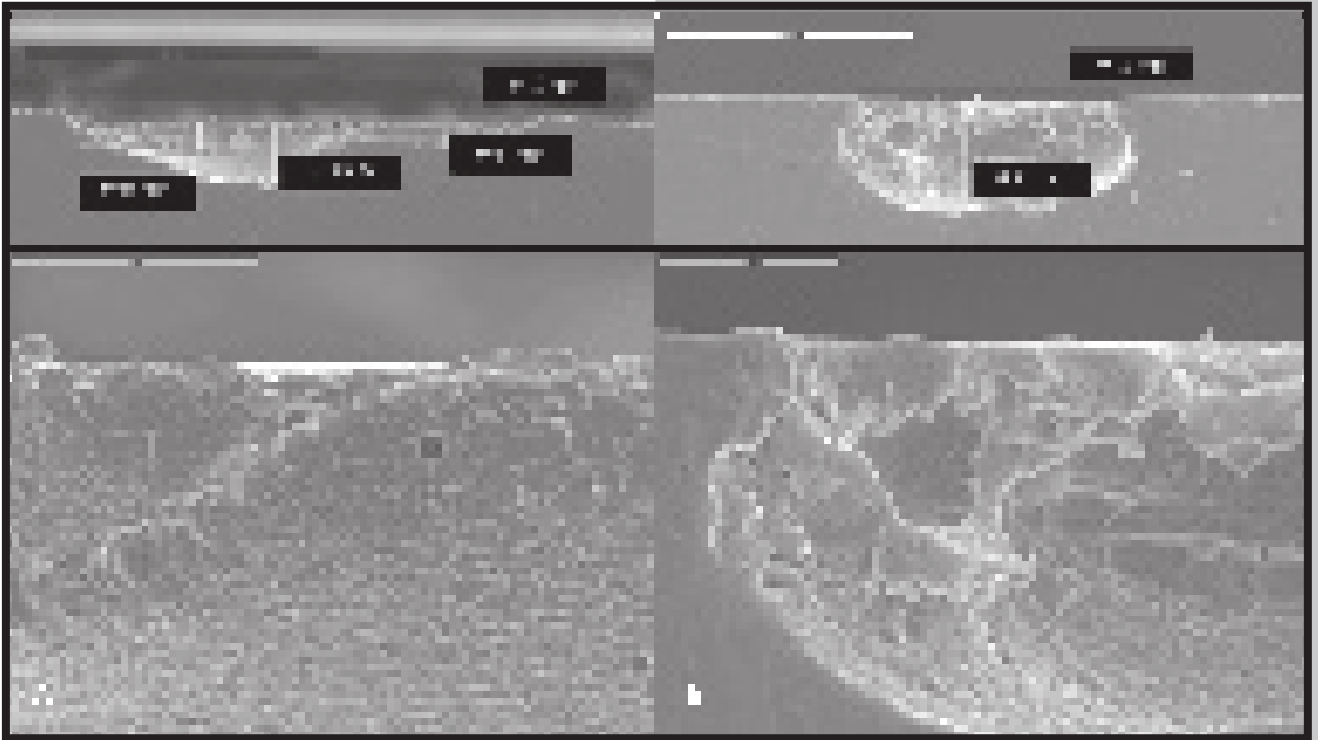
RYS. 4. Mikrostruktura powierzchni próbki stali AISI 316L po badaniach korozyjnych w 3% roztworze NaCl, widoczne wyraźne kierunkowe ułożenie wydłużonych wżerów korozyjnych (A).

FIG. 4. Surface microstructure of steel AISI 316L after corrosion testing in 3% NaCl solution. Distinct directional arrangement of elongated corrosion pits (A). Fine grains of austenitic matrix visible in the bottoms of pits (B). SEM.



RYS. 5. Mikrostruktura powierzchni próbki stali AISI 316L po badaniach korozyjnych w roztworze Ringera, widoczne niewielkie zmiany w postaci nielicznych wżerów o charakterze owalnym (A). Na dnie wżera widoczna struktura austenityczna (B). SEM.

FIG. 5. Surface microstructure of steel AISI 316L after corrosion testing in Ringer's solution. Visible slight changes in form of few oval pits (A). Austenitic structure visible in the bottom of pit (B). SEM.



RYS. 6. Mikrostruktura przekroju próbek po badaniach korozyjnych, zaznaczona szerokość oraz głębokość zaobserwowanych wżerów (A). Pojedyncze wżery zarejestrowane w próbkach po badaniach w roztworze Ringera ujawniają mniejszą penetrację w głąb materiału oraz zajmują mniejszy obszar na powierzchni próbki (B). SEM.
FIG. 6. Microstructure of cross-section of specimens after corrosion testing. Marked are width and depth of observed pits (A). Individual pits observed after testing in Ringer's solution reveal less intensive penetration in the material and occupy smaller area of the specimen surface (B). SEM.

Próbki po badaniach korozyjnych wykonanych w 3% roztworze NaCl wykazują większe ubytki na powierzchni próbek, wżery charakteryzują się głębszą penetracją wewnątrz materiału oraz są bardziej rozległe. Analiza wykonanych pomiarów wykazuje prawie dziesięciokrotny wzrost szerokości (RYS. 4) i dwukrotny wzrost głębokości wżerów powstałych po badaniach korozyjnych w 3% roztworze NaCl, w którym zawartość jonów chlorkowych jest dużo wyższa. Wżery te tworzą rozległe zmiany, łącząc się w duże skupiska. Przekrój poprzeczny ujawnia podłużne ubytki i granice łączące kilka mniejszych wżerów (RYS. 6A). W próbkach po badaniach w roztworze Ringera wzbogaconym w chlorki potasu i wapnia, charakter wżerów jest mniej agresywny, zajmują one niewielką powierzchnię, występują w postaci pojedynczych owalnych wżerów (RYS. 5). Na przekroju poprzecznym wżery te ujawniają eliptyczny kształt rozszerzony pod powierzchnią próbki (RYS. 6B).

Podsumowanie

Przeprowadzone badania miały na celu określenie charakteru zmian zachodzących na powierzchni austenitycznej stali AISI 316L po badaniach potencjodynamicznych w różnych roztworach korozyjnych.

Stale odporne na korozję zawdzięczają swą odporność warstwie tlenków wytworzonych na jej powierzchni w procesie tzw. pasywacji. Gdy warstwa ta zostaje zniszczona, na powierzchni stali mogą zachodzić procesy korozyjne. Jednym z przykładów może być korozja wżerowa jest to forma lokalnego ataku środowiska, w wyniku którego w materiale powstają lokalne ubytki. Cechą charakterystyczną korozji wżerowej jest autokatalityczny przebieg rozwoju zainicjowanego wżeru. Rosnący wżer stwarza warunki sprzyjające dalszemu wzrostowi szybkości roztrawiania metalu. Dodatkowo sprzyja temu środowisko korozyjne bogate w jony chlorkowe.

The specimens after corrosion testing in 3% NaCl solution reveal larger surface losses, but the pits are characterised by deeper penetration inside the material and are more widespread. Analysis of the taken measurements shows nearly tenfold increase of width, see FIG. 4, and twofold increase of depth of the pits after corrosion testing in 3% NaCl solution where concentration of chloride ions is much higher. These pits create extended areas, combined in large clusters. A cross section reveals elongated cavities and boundaries linking several smaller pits, see FIG. 6A. In the specimens after testing in the Ringer's solution enriched with potassium and calcium chlorides, the pits are of less aggressive nature; they occupy a small area and occur in form of single oval pits, see FIG. 5. On a cross section, these pits have elliptical shape, widened under the specimen surface, see FIG. 6B.

Conclusions

The performed examinations were aimed at determining nature of changes occurred on the surface of austenitic steel AISI 316L after potentiodynamic testing in various corrosive solutions.

Corrosion resistance of stainless steels is caused by the layer of oxides created on the metal surface in the passivation process. When that layer becomes destroyed, the corrosion processes can proceed on the metal surface. An example can be pitting corrosion being a form of local attack of the environment, resulting in local cavities in the material. A characteristic feature of the pitting corrosion is autocatalytic development of an already initiated pit. A developing pit creates conditions favourable for further acceleration of dissolving the metal. In addition, an environment rich in chloride ions favours this process.

Inicjacja procesów korozji wżerowej następuje najczęściej w:

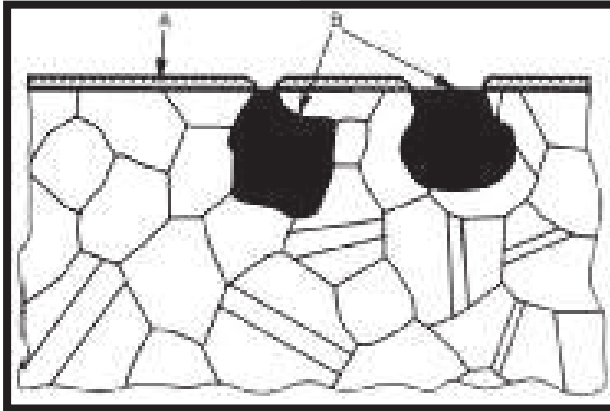
- miejscach o składzie chemicznym innym niż przeciętny,
- na granicach ziaren
- w miejscach mechanicznie uszkodzonej powierzchni pasywnej (RYS. 7).

Przebite następuje wskutek przenikania jonów Cl^- w miejscach osłabienia warstwy pasywnej. Takimi słabymi miejscami mogą być mikropory lub uszkodzenia warstwy pasywnej spowodowane niejednorodnością strukturalną metalu, np. wtrąceniami niemetalicznymi, wydzieleniami wtórnych faz itp. Zniszczenie warstwy pasywnej pod wpływem jonów Cl^- ma charakter lokalny i nie obejmuje całej powierzchni metalu, co prawdopodobnie wynika z drobnych różnic w grubości i budowie warstwy pasywnej.

Na powierzchni metalu powstają obszary mikroanodowe otoczone dużymi obszarami katodowymi spasywowanego metalu. Duża gęstość prądu w obszarach anodowych powoduje szybkie, lokalne rozpuszczanie metalu, tworzenie się głębokich wżerów oraz łączenie się pojedynczych wżerów w skupiska. Warunkiem koniecznym powstawania tego typu zniszczeń jest to, aby powierzchnie katodowe były nieporównywalnie większe od powierzchni anodowych, co przy warunku $iK=iA$ prowadzi do bardzo szybkiego rozpuszczania metalu.

Przeprowadzone badania wykazały że środowisko bogatsze w jony chlorkowe (3% roztwór NaCl) działa agresywniej na spasywowaną powierzchnię austenitycznej stali AISI 316L, niż środowisko uboższe w jony. Mikrostruktura po badaniach w roztworze 3% roztworu NaCl charakteryzuje się większą liczbą, rozległych ubytków w postaci wżerów. Dane literaturowe [1,2] wskazują 3% stężenie roztworu NaCl jako najsilniej wpływające na szybkość korozji w stalach nierdzewnych, ma to związek ze wzrostem przewodnictwa elektrycznego elektrolitu. Stężenie powyżej 3% NaCl powoduje spadek szybkości korozji co związane jest ze zmniejszeniem się rozpuszczalności i dyfuzji tlenu. Modyfikacja roztworu korozyjnego przez jony chlorkowe w postaci chlorków potasu i wapnia, nie wpływa na przyspieszenie zmian korozyjnych, przy różnicy stężeń przedstawionych w badaniach.

Stężenie procentowe roztworu korozyjnego znacząco wpływa na charakter ubytków korozyjnych, ma wpływ na głębokość oraz wielkość wżerów. Kształt wżeru wynika z kierunku ciążenia produktów uzyskanych w procesie korozji oraz jego stosunkowo małej powierzchni w porównaniu z obszarem katody [3]. Inicjacja procesów korozji wżerowej następuje w lokalnych obszarach o odmiennym składzie chemicznym (wtrącenia niemetaliczne, wydzielanie faz wtórnych), miejscach o odmiennych potencjałach elektrochemicznych względem osnowy austenitycznej [4,5].



RYS. 7. Schemat powstawania korozji wżerowej w austenitycznej stali, A - warstwa pasywna, B - wżery.
FIG. 7. Schematic presentation of pitting corrosion in austenitic steel: A - passive layer, B - pits.

Most frequently, the pitting corrosion processes are initiated: in the places with chemical composition different than the average composition, on grain boundaries, in the places with mechanically damaged passive surface layer, see FIG. 7.

A puncture happens as a result of Cl^- ions infiltration in the places where the passive layer is weakened. Such places can be micropores or areas with damaged passive layer due to structural non-homogeneity of the metal, e.g. non-metallic inclusions, precipitates of secondary phases etc. Destroying the passive layer by the Cl^- ions is of local nature and does not

cover the entire metal surface, which probably results from slight differences in thickness and structure of the passive layer.

On the metal surface, created are anodic microareas surrounded by large cathodic areas of passivated metal. High current density in the anodic areas results in fast, local dissolving the metal, creating deep cavities and combining single pits in clusters. A necessary condition of creating this type damages is that the cathodic surfaces are incomparably larger than the anodic ones, which at the condition $iK = iA$ lead to very quick dissolution of the metal.

The performed research evidenced that the environment more rich in chloride ions (3% NaCl solution) acts in more aggressive way on passivated surface of austenitic steel AISI 316L than the environment less rich in chloride ions (Ringer's solution). Microstructure after testing in NaCl solution is characterised by larger number of extensive pits. Literature data [1,2] indicate the 3% concentration of NaCl solution as most intensively affecting corrosion speed in stainless steels, which is related to increased electrical conductivity of the electrolyte. Concentration over 3% NaCl results in lower corrosion speed due to decreased solubility and diffusion of oxygen. Modification of the corrosive solution by chloride ions in form of potassium and calcium chlorides does not accelerate corrosion changes within the concentrations applied in the presented examinations.

Concentration of the corrosive solution significantly influences the nature of corrosion losses, depth and size of pits. Characteristic shape of a pit results from accumulating corrosion products at its bottom and, in consequence, creating a zone with different electrochemical potential on a relatively small area in comparison with the cathodic area [3]. The pitting corrosion processes are initiated in local areas with different chemical composition (non-metallic inclusions, precipitates of secondary phases), in the places of different electrochemical potentials with respect to the austenitic matrix [4,5].

Piśmiennictwo

- [1] H. Uhlig, Korozja i jej zapobieganie, WNT, Warszawa, 1976.
[2] G. Wranglen, Podstawy korozji i ochrony metali, WNT, Warszawa, 1975.
[3] P. Ernest, R.C. Newman „Pit growth studiem in stainless steel foils”, Corrosion Science 44 (2002).

References

- [4] M. Podrez-Radziszewska, M. Lachowicz “Badania polaryzacyjne dwuelektrodowego układu korozyjnego miedz-stal austenityczna” XXXVII Szkoła Inżynierii Materiałowej, 2009 Krynica.
[5] M. Rutkowska-Gorczyca, M. Podrez-Radziszewska „Wpływ stopnia zgniotu na odporność korozyjną austenitycznej stali AISI 316L” XXXVII Szkoła Inżynierii Materiałowej, 2009 Krynica.