Korozja wżerowa stali nierdzewnych – przyczyny, mechanizm, PREN, CPT i zapobieganie

Korozja wżerowa jest jedną z najgroźniejszych form korozji lokalnej stali nierdzewnych, stali duplex, superduplex oraz stopów niklu. W przeciwieństwie do korozji równomiernej nie powoduje jednakowego ubytku materiału na całej powierzchni, lecz rozwija się miejscowo, tworząc zagłębienia określane jako **wżery**



korozyjne.
Wżer może mieć niewielki otwór widoczny na powierzchni, podczas gdy pod nim rozwija się znacznie większe uszkodzenie. Z tego powodu element może pozornie wyglądać dobrze, mimo że lokalnie jego grubość została już znacznie zmniejszona. W skrajnych przypadkach prowadzi to do perforacji rur, zbiorników, wymienników ciepła i innych elementów instalacji.
Najważniejszą cechą korozji wżerowej jest możliwość wystąpienia bardzo głębokiego, lokalnego uszkodzenia przy stosunkowo niewielkim ubytku masy całego elementu.

Czym jest korozja wżerowa?

Korozja wżerowa, określana również jako *pitting corrosion*, jest lokalną formą korozji występującą przede wszystkim w metalach i stopach chronionych warstwą pasywną.
W przypadku stali nierdzewnych odporność korozyjna wynika z obecności na powierzchni bardzo cienkiej warstwy tlenków bogatych w chrom. Warstwa ta oddziela metal od środowiska i może samoczynnie odbudowywać się w odpowiednich warunkach.
Jeżeli jednak warstwa pasywna zostanie miejscowo osłabiona lub przebita, może rozpocząć się lokalne rozpuszczanie metalu. Szczególnie niebezpieczne są pod tym względem **jony chlorkowe Cl^-**.

Gdzie występuje ryzyko korozji wżerowej?

Korozja wżerowa może występować między innymi w środowiskach zawierających:

- wodę morską,
- wodę słonawą,
- solanki technologiczne,
- chlorki sodu i wapnia,
- wody procesowe zawierające chlorki,
- wodę basenową,
- środki dezynfekujące i czyszczące zawierające chlorki,
- wilgotne osady soli,
- inne halogenki.

Jak powstaje wżer korozyjny?

Powstawanie wżeru jest procesem elektrochemicznym. Można go w uproszczeniu podzielić na kilka etapów.

1. Osłabienie warstwy pasywnej

Warstwa pasywna może zostać miejscowo osłabiona przez:

- jony chlorkowe,
- wtrącenia niemetaliczne,

- uszkodzenia mechaniczne,
- rysy,
- zanieczyszczenia powierzchni,
- zgorzelinę,
- przebarwienia spawalnicze,
- nieprawidłowe przygotowanie powierzchni,
- lokalne niejednorodności mikrostruktury.

2. Lokalne przebicie pasywacji

Po miejscowym uszkodzeniu warstwy pasywnej odsłonięty metal zaczyna się rozpuszczać. Obszar ten staje się anodą, natomiast duża część pozostałej powierzchni pozostaje pasywna i zachowuje się katodowo.
Powstaje niekorzystny układ: bardzo mała powierzchnia anodowa współpracuje z dużą powierzchnią katodową. W rezultacie szybkość lokalnego rozpuszczania metalu może być bardzo wysoka.

3. Zakwaszenie wnętrza wżeru

W trakcie rozpuszczania metalu wewnątrz wżeru powstają jony metali. Zachodzące reakcje hydrolizy powodują obniżenie pH.
Środowisko wewnątrz wżeru staje się więc bardziej kwaśne niż środowisko otaczające powierzchnię stali.

4. Wzrost stężenia chlorków

Do rozwijającego się wżeru migrują jony chlorkowe. Powoduje to dalsze zwiększenie agresywności środowiska wewnątrz wżeru.
Powstaje lokalny roztwór o:

- wysokim stężeniu chlorków,
- niskim pH,
- ograniczonym dostępie tlenu,
- warunkach utrudniających odbudowę warstwy pasywnej.

5. Samopodtrzymujący się rozwój wżeru

Po osiągnięciu odpowiednich warunków proces może stać się autokatalityczny. Oznacza to, że reakcje zachodzące wewnątrz wżeru powodują dalsze pogarszanie

środowiska i przyspieszenie korozji.

Schemat procesu:

chlorki i osłabienie warstwy pasywnej
↓
lokalne rozpuszczanie metalu
↓
wzrost stężenia jonów metali
↓
spadek pH
↓
napływ jonów Cl^-
↓
utrudnienie repasywacji
↓
dalszy rozwój wżeru

Dlaczego chlorki są tak niebezpieczne?

Jony chlorkowe należą do najważniejszych czynników powodujących miejscowe niszczenie warstwy pasywnej stali nierdzewnych.
Sama obecność chlorków nie oznacza jednak automatycznie wystąpienia korozji.
Ryzyko zależy równocześnie od:

- stężenia chlorków,
- temperatury,
- pH,
- potencjału elektrochemicznego,
- obecności czynników utleniających,
- gatunku materiału,
- stanu powierzchni,
- konstrukcji elementu,
- czasu ekspozycji.

Dlatego stwierdzenie, że dana stal jest „odporna na chlorki”, bez określenia temperatury i stężenia medium, jest zbyt dużym uproszczeniem.

Wpływ temperatury na korozję wżerową

Temperatura jest jednym z najważniejszych parametrów wpływających na ryzyko inicjacji wżerów.
Wraz ze wzrostem temperatury odporność warstwy pasywnej na przebicie w środowisku chlorkowym zazwyczaj maleje. Materiał, który może pracować bez wżerów w danym roztworze w temperaturze 20°C, nie musi zachować tej odporności przy 60°C lub 80°C.
Zależność tę wykorzystuje się podczas wyznaczania **CPT – Critical Pitting Temperature**.

CPT – krytyczna temperatura korozji wżerowej

CPT to krytyczna temperatura korozji wżerowej wyznaczana w określonych warunkach badania.
Im wyższa wartość CPT, tym większa jest zazwyczaj odporność danego materiału na inicjację wżerów w zastosowanym środowisku testowym.
CPT nie jest jednak bezwzględną stałą materiałową. Wynik zależy między innymi od metody badania, składu roztworu, stanu powierzchni, geometrii próbki i sposobu jej przygotowania.

Więcej o CPT

Wpływ pH

Obniżenie pH może zwiększać ryzyko wystąpienia korozji wżerowej, szczególnie w środowiskach zawierających chlorki.
Szczególnie niekorzystne jest połączenie:
wysokiego stężenia chlorków + wysokiej temperatury + niskiego pH.
W takich warunkach standardowe stale austenityczne mogą być niewystarczające i konieczne może być zastosowanie stali duplex, superduplex, stali superaustenitycznych 6Mo lub stopów niklu.

PREN a odporność na korozję wżerową

Do wstępnego porównywania odporności stali nierdzewnych na korozję wżerową stosuje się wskaźnik PREN – Pitting Resistance Equivalent Number.

Najczęściej stosowane równanie ma postać:
PREN = %Cr + 3,3 × %Mo + 16 × %N
Im wyższa wartość PREN, tym większa jest zazwyczaj odporność stali na inicjację korozji wżerowej w środowiskach chlorkowych.

Pierwiastek	Znaczenie dla odporności na wżery
Chrom Cr	odpowiada za tworzenie i stabilność warstwy pasywnej
Molibden Mo	bardzo silnie poprawia odporność na lokalny atak w środowiskach chlorkowych
Azot N	zwiększa odporność na wżery i stabilność pasywacji
Wolfram W	uwzględniany w niektórych zmodyfikowanych wzorach dla stopów wysoko stopowych

PREN należy traktować jako parametr porównawczy. Nie uwzględnia on bezpośrednio jakości powierzchni, spoin, mikrostruktury, geometrii elementu ani rzeczywistych warunków pracy.
Więcej o PREN

Porównanie odporności wybranych gatunków

Materiał	Oznaczenie	PREN orientacyjny	Odporność na wżery
AISI 304 / 304L	1.4301 / 1.4307	ok. 18–20	podstawowa
AISI 316L	1.4404 / S31603	ok. 24–25	wyższa niż 304 dzięki dodatkowi Mo
904L	1.4539 / N08904	ok. 34	wysoka
Duplex 2205	1.4462 / S32205	ok. 35	wysoka
Superduplex 2507	1.4410 / S32750	ok. 41–43	bardzo wysoka
254 SMO	1.4547 / S31254	≥42,5	bardzo wysoka
Alloy 926	1.4529 / N08926	ok. 42–47	bardzo wysoka
Alloy 625	2.4856 / N06625	ok. 50–53	bardzo wysoka

Podane wartości PREN mają charakter orientacyjny. Rzeczywista wartość zależy od składu chemicznego konkretnego wytopu oraz przyjętego sposobu obliczeń.

Dlaczego stal 316L może ulegać korozji wżerowej?

Stal AISI 316L jest często określana jako stal o zwiększonej odporności na środowiska chlorkowe. Wynika to przede wszystkim z dodatku molibdenu. Nie oznacza to jednak całkowitej odporności na wodę morską lub na każde środowisko zawierające chlorki.
Ryzyko wżerów w stali 316L zwiększają między innymi:

- wysoka temperatura,
- wysokie stężenie chlorków,
- odparowanie wody i koncentracja soli,
- stagnacja medium,
- osady,
- szczeliny,
- nieoczyszczone spoiny,
- zanieczyszczenie powierzchni cząstkami żelaza.

Korozja wżerowa a korozja szczelinowa

Korozja wżerowa i korozja szczelinowa należą do form korozji lokalnej, ale nie są tym samym zjawiskiem.

Cecha	Korozja wżerowa	Korozja szczelinowa
Miejsce inicjacji	lokalne przebicie warstwy pasywnej	obszar szczeliny lub ograniczonego przepływu medium
Typowe miejsca	powierzchnia narażona na chlorki	pod uszczelkami, podkładkami, osadami i kołnierzami
Parametr porównawczy	CPT	CCT

CCT – krytyczna temperatura korozji szczelinowej

CCT – Critical Crevice Temperature jest krytyczną temperaturą wystąpienia korozji szczelinowej w określonych warunkach badania.
Podobnie jak CPT, CCT należy interpretować wyłącznie w odniesieniu do zastosowanej metody testowej.

Wpływ stanu powierzchni

Stan powierzchni stali ma istotny wpływ na odporność na inicjację wżerów. Ryzyko zwiększają między innymi:

- głębokie rysy,
- pozostałości zgorzeliny,
- przebarwienia cieplne,
- zanieczyszczenie cząstkami stali węglowej,
- pozostałości materiałów ściernych,
- duża chropowatość powierzchni,
- nieprawidłowo oczyszczone spoiny.

Gładka, czysta i prawidłowo przygotowana powierzchnia wykazuje zazwyczaj większą odporność na inicjację lokalnej korozji.

Korozja wżerowa po spawaniu

Spawanie może lokalnie zmniejszyć odporność korozyjną stali nierdzewnej, jeżeli proces zostanie przeprowadzony lub zakończony nieprawidłowo. Szczególne znaczenie mają:

- strefa wpływu ciepła,
- przebarwienia spawalnicze,
- zgorzelina tlenkowa,
- zmiany mikrostruktury,
- niewłaściwy materiał dodatkowy,
- nieprawidłowa osłona gazowa,
- brak odpowiedniego oczyszczenia powierzchni po spawaniu.

Sam dobór wysokoodpornego gatunku stali nie gwarantuje odporności gotowej konstrukcji, jeżeli spoiny i powierzchnia zostały wykonane nieprawidłowo.

ASTM G48 – badanie korozji wżerowej i

szczelinowej

Jedną z najczęściej stosowanych norm do laboratoryjnego badania odporności stali nierdzewnych i stopów pokrewnych na korozję wżerową i szczelinową jest **ASTM G48**.
Norma obejmuje sześć metod badawczych wykorzystujących agresywne roztwory chlorku żelaza.

Metoda	Zakres badania
A	badanie odporności na korozję wżerową
B	badanie odporności na korozję szczelinową
C	wyznaczanie krytycznej temperatury korozji wżerowej dla wybranych stopów
D	wyznaczanie krytycznej temperatury korozji szczelinowej dla wybranych stopów
E	wyznaczanie CPT stali nierdzewnych

F	wyznaczanie CCT stali nierdzewnych

Badania ASTM G48 służą przede wszystkim do porównywania odporności materiałów w określonych warunkach laboratoryjnych. Wyniku nie należy traktować jako bezpośredniej prognozy trwałości materiału w każdej rzeczywistej instalacji.

ASTM G150

Do wyznaczania krytycznej temperatury korozji wżerowej stosuje się również **ASTM G150**.
Jest to metoda elektrochemiczna wykorzystująca roztwór chlorku sodu i kontrolowany potencjał. Wyniki CPT uzyskane według ASTM G150 mogą różnić się od wartości uzyskanych według ASTM G48.
Z tego względu nie należy bezpośrednio porównywać wartości CPT określonych różnymi metodami badawczymi.

PREN, CPT i CCT – różnice

Parametr	Co określa?	Podstawa oceny
PREN	porównawczą odporność na korozję wżerową	skład chemiczny
CPT	krytyczną temperaturę inicjacji korozji wżerowej	badanie laboratoryjne
CCT	krytyczną temperaturę inicjacji korozji szczelinowej	badanie laboratoryjne

Gdzie najczęściej występuje korozja wżerowa?

Branża	Typowe zagrożenie
przemysł morski	woda morska i aerozol solny
przemysł chemiczny	chlorki i agresywne media procesowe
energetyka	wody chłodzące i wymienniki ciepła
przemysł spożywczy	solanki i środki czyszczące
przemysł farmaceutyczny	media procesowe i środki dezynfekujące
baseny	chlorki, wysoka wilgotność i podwyższona temperatura
odsalanie wody	wysokie stężenia soli
ropa i gaz	chlorki, temperatura i agresywne media procesowe

Jak ograniczyć ryzyko korozji wżerowej?

Dobór odpowiedniego gatunku

Gatunek stali powinien być dobrany do rzeczywistego stężenia chlorków, temperatury, pH i pozostałych składników medium. Określenie „stal nierdzewna” nie oznacza jednakowego poziomu odporności wszystkich gatunków.

Kontrola temperatury

Przy doborze materiału należy uwzględnić nie tylko normalną temperaturę pracy, ale także maksymalne temperatury występujące podczas rozruchu, czyszczenia i awarii.

Kontrola stężenia chlorków

Należy uwzględnić możliwość lokalnego zwiększenia stężenia soli wskutek:

- odparowania wody,
- wysuszenia powierzchni,
- stagnacji medium,
- lokalnego ogrzewania,
- powstawania osadów.

Eliminowanie zastoin

Konstrukcja instalacji powinna ograniczać martwe przestrzenie i miejsca, w których może pozostawać agresywne medium.

Ograniczanie szczelin

Należy ograniczać połączenia i geometrie powodujące powstawanie ciasnych szczelin pod uszczelkami, podkładkami i osadami.

Prawidłowe spawanie

Należy stosować właściwy materiał dodatkowy, parametry spawania oraz odpowiednią osłonę gazową.

Czyszczenie powierzchni po spawaniu

Przebarwienia cieplne i zgorzelina powinny zostać usunięte odpowiednimi metodami. W zależności od zastosowania wykorzystuje się między innymi trawienie i pasywację.

Unikanie zanieczyszczenia stalą węglową

Narzędzia i materiały ścierne używane do stali węglowej nie powinny być bez kontroli stosowane do obróbki stali nierdzewnej.

Regularne czyszczenie

Usuwanie osadów ogranicza możliwość powstawania lokalnych obszarów o zwiększonej koncentracji chlorków i obniżonym dostępie tlenu.

Najważniejsze czynniki wpływające na korozję wżerową

Czynnik	Wpływ
wzrost zawartości chlorków	zwiększa ryzyko korozji wżerowej
wzrost temperatury	zwiększa ryzyko
obniżenie pH	zazwyczaj zwiększa ryzyko
osady i zastój medium	zwiększają ryzyko lokalnego ataku
wyższa zawartość Cr	poprawia stabilność pasywacji
wyższa zawartość Mo	silnie zwiększa odporność na wżery

wyższa zawartość N	zwiększa odporność na wżery
gładka i czysta powierzchnia	zmniejsza prawdopodobieństwo inicjacji lokalnej korozji

Jak dobierać materiał pod kątem korozji wżerowej?

W środowiskach o niewielkiej agresywności wystarczające mogą być standardowe stale austenityczne, takie jak 304L lub 316L.
Przy większym stężeniu chlorków i wyższej temperaturze stosuje się materiały o wyższej zawartości chromu, molibdenu i azotu, na przykład:

- 904L / 1.4539,
- duplex 2205 / 1.4462,
- superduplex 2507 / 1.4410,
- 254 SMO / 1.4547,
- Alloy 926 / 1.4529,
- AL-6XN / UNS N08367.

W szczególnie agresywnych środowiskach zastosowanie znajdują także stopy niklu, między innymi Alloy 625, Alloy 825, Alloy C-276, Alloy 22 i Alloy 59.
Nie oznacza to jednak, że materiał o wyższym PREN jest automatycznie lepszy w każdym środowisku. PREN opisuje przede wszystkim podatność na lokalny atak związany z pasywacją i chlorkami, natomiast nie uwzględnia wszystkich mechanizmów korozji ani działania wszystkich składników chemicznych.

Podsumowanie

Korozja wżerowa jest lokalną formą korozji, która może doprowadzić do szybkiej perforacji elementu mimo niewielkiego całkowitego ubytku materiału.
Do najważniejszych czynników sprzyjających powstawaniu wżerów należą:

- chlorki,

- wysoka temperatura,
- niskie pH,
- osady i zastój medium,
- szczeliny konstrukcyjne,
- uszkodzona lub zanieczyszczona powierzchnia,
- nieprawidłowo wykonane i oczyszczone spoiny.

Odporność różnych gatunków można wstępnie porównywać za pomocą wskaźnika PREN, natomiast laboratoryjną odporność na inicjację korozji lokalnej określa się między innymi poprzez CPT i CCT oraz badania zgodne z ASTM G48 i ASTM G150. **Prawidłowy dobór materiału powinien uwzględniać jednocześnie PREN, temperaturę, zawartość chlorków, pH, skład chemiczny medium, stan powierzchni, spawanie oraz konstrukcję instalacji.**

Korozja może przebiegać według różnych mechanizmów zależnych od materiału, środowiska i warunków eksploatacji. Poznaj pozostałe rodzaje korozji:

Rodzaje korozji stali i metali

Korozja równomierna stali i metali
Korozja wżerowa stali nierdzewnych
Korozja szczelinowa stali nierdzewnych
Korozja międzykrystaliczna stali nierdzewnej
Korozja naprężeniowa SCC
Korozja galwaniczna
Korozja erozyjna
Korozja kawitacyjna
Korozja zmęczeniowa
Korozja cierna
Korozja mikrobiologiczna MIC
Korozja wysokotemperaturowa

Podział korozji ze względu na środowisko

Korozja morska – korozja stali i metali w wodzie morskiej
Korozja atmosferyczna
Korozja gruntowa
Korozja w wodzie słodkiej i przemysłowej

Korozja w środowiskach chlorkowych
Korozja w środowiskach kwaśnych
Korozja w środowiskach alkalicznych
Korozja w gazach i spalinach
Korozja w ściekach i instalacjach kanalizacyjnych
Korozja w środowiskach chemicznych i petrochemicznych

Tematy powiązane

CPT – krytyczna temperatura korozji wżerowej stali nierdzewnych i stopów niklu
PREN – wskaźnik odporności na korozję wżerową stali nierdzewnej
CCT – krytyczna temperatura korozji szczelinowej stali nierdzewnych i stopów niklu