

# POMIARY ODPORNOŚCI NA KOROZJĘ WZĘROWĄ STALI AUSTENITYCZNEJ AISI 304 UŻYWANEJ DO BUDOWY CYSTERN MLECZARSKICH

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań odporności korozyjnej stali austenicznej AISI 304 stosowanej do budowy cystern mleczarskich. Zbadano warunki wystąpienia korozji wżerowej w wybranych produktach przemysłu mleczarskiego.

**Słowa kluczowe:** stal; cysterny mleczarskie; produkty mleczne; korozja; odporność; pomiary

## 1. Wprowadzenie

W XIX wieku we Francji odkryto, że korozję metalu można ograniczyć dodając do żelaza inne pierwiastki chemiczne. Metodą prób i błędów dobrano do żelaza odpowiednią ilość chromu i zauważono, że taki właśnie stop wykazuje podwyższoną odporność korozyjną na niektóre substancje kwaśne. Stal ta została nazwana odporną na korozję i po raz pierwszy została opatentowana w roku 1912 przez inżynierów koncernu Kruppa. Obecnie stal odporną na korozję używa się do budowy cystern mleczarskich.

Materiały stosowane do budowy cystern i zbiorników w przemyśle mleczarskim to głównie stale austeniczne typu AISI 304 [1]. Część aparatury, urządzeń i elementów może być wykonana ze stali AISI 316 [1, 2]. Prowadzone są badania korozyjnego zachowania się stali nierdzewnych i kwaso-odpornych w różnych środowiskach, a ich wyniki publikowane są w literaturze [3-7]. W tych publikacjach na szczególną uwagę zasługuje korozja wżerowa.

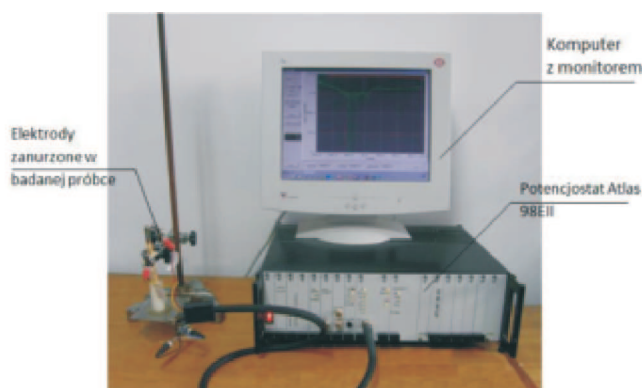
Celem niniejszej pracy jest zbadanie warunków wystąpienia korozji wżerowej wybranej stali nierdzewnej, w warunkach przetwórstwa, przechowywania i transportu produktów mleczarskich. Badania korozyjne wykonano na próbkach stali austenicznej AISI 304 z uwzględnieniem oddziaływania mleka i kilku innych przykładowych produktów przemysłu mleczarskiego.

## 2. Metodyka

Próbki o wymiarach 1000×1000×2 mm ze stali AISI 304 SS przeszlifowano papierem ściernym o gradacji 200 oraz odłuszczone acetonem. Na powierzchnię próbek naklejono całą elektrochemiczną wykonaną z rurki PCV oraz podłączono do potencjostatu w celu wykonania elektrochemicznych badań potencjodynamicznych [8-10]. Badania korozyjne zostały przeprowadzone przy użyciu potencjostatu ATLAS 98 EII (rys. 1) z oprogramowaniem POL 98. Doświadczenia wykonano w przedziale od -300 mV do 1100 mV, ze skokiem 2 mV, oraz szybkością wynoszącą 1 mV/s. Potencjostat ATLAS 98 wyposażony został w półogniwa (anodę i katodę), które są najważniejszą częścią aparatury. Półogniwa wykazują stałą wartość potencjału w danej temperaturze. Wynik obserwowany mógł być na bieżąco na monitorze komputera.

W badaniu korozyjnym użyto nowych elektrod: kalomelowej typu EK-101P (SCE - nasyconej elektrody, która jest półogniwem wykazującym stałą wartość potencjału w danej temperaturze) oraz platynowej EPt-101 producenta

Eurosensor, Gliwice. Rolę trzeciej elektrody (elektroda robocza - WE) pełniła blaszka wykonana w całości ze stali nierdzewnej AISI 304 SS.



Rys. 1. Widok potencjostatu ATLAS 98 EII podczas wykonywania badania

Fig. 1. View of potentiostat ATLAS 98 EII during performing studies



Rys. 2. Mleko UHT „Łaciate” o zawartości tłuszczu równej 0,5% (a), 3,2% (b), oraz mleko krowie (c) 5,6% stosowane do badań korozyjnych

Fig. 2. Milk UHT „Łaciate” of fat content equal 0.5% (a), 3.2% (b), and a cow milk (c) 5.6% used for corrosion studies

Jako roztwory korozyjne do badań potencjodynamicznych zastosowano produkty mleczarskie następujących firm:

- w przypadku mleka pasteryzowanego - ze Spółdzielni Mleczarskiej MLEKPOL Grajewo (rys. 2) - producenta mleka „Łaciate”: zawartości tłuszczu, odpowiednio 0,5% (pH = 7), oraz 3,2% (pH = 7),
- w przypadku przetworów mleczarskich (rys. 3) - ZOTT Polska z siedzibą w Opolu: jogurt naturalny 1% (pH = 4), śmietana 18% (pH = 5),

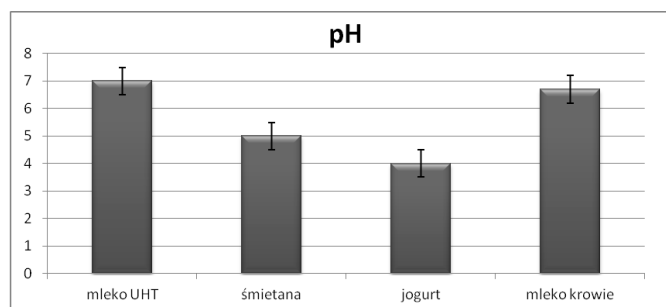
- do badania użyto także naturalnego świeżego mleka krowiego (rys. 2c) z Gospodarstwa Rolnego w Skibnie koło Koszalina, zawartość tłuszczu 5,6% (pH = 6,7).



Rys. 3. Jogurt naturalny firmy ZOTT o zawartości tłuszczu wynoszącej 1% (a) oraz śmietana o zawartości tłuszczu wynoszącej 18% (b)

Fig. 3. Natural yogurt „Laciate” of ZOTT company of fat content equal 1% (a), and a cream of the fat content equal 18% (b)

Do pomiarów pH wszystkich produktów użytych w badaniach korozyjnych posłużono się papierkami lakmusowymi (rys. 4). Wskaźniki alkacymetryczne miały zakres badanego pH od 0 do 12. Dokładność wskaźników wynosiła 0,5 jednostki pH.



Rys. 4. Zestawienie wyników pomiarów pH poszczególnych roztworów mleczarskich

Fig. 4. Comparison of pH measurements results of the studied milk products

### 3. Wyniki badań korozyjnych

#### 3.1. Badania potencjodynamiczne

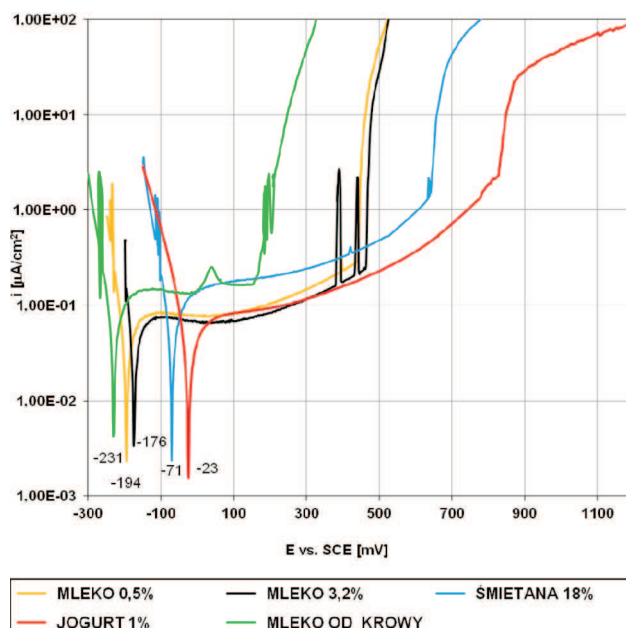
Badania korozyjnego zachowania się stali AISI 304 w poszczególnych produktach mlecznych oraz w mleku krowim, wykonano w temperaturze pokojowej (ok. 20°C). Na wykresach (rys. 4 i 5) zamieszczono krzywe polaryzacyjne stali AISI 304 SS w mleku i jego przetworach. Najbardziej ujemny potencjał korozji odnotowano w przypadku mleka krowiego (-231 mV vs. SCE), natomiast najbardziej przesunięty w kierunku dodatnim w przypadku jogurtu 1% tłuszczu (-23 mV vs. SCE). Potencjały korozyjne pozostałych produktów przemysłu mleczarskiego znajdowały się pomiędzy tymi skrajnymi wartościami. Świadczy to o znacznej rozbieżności w korozyjnym oddziaływaniu poszczególnych produktów mleczarskich na termodynamiczne zachowanie się stali AISI 304. Powodem największego przesunięcia potencjału korozji w stronę katodową w przypadku mleka krowiego mogło być pH, które w przypadku mleka krowiego wynosiło około 6,7.

Dwa rodzaje mleka pasteryzowanego o zawartościach tłuszczu 0,5% i 3,2% oraz o pH = 7 miały potencjały bardzo zbliżone, wynoszące odpowiednio: -194 mV vs. SCE oraz -176 mV vs. SCE. Ta prawidłowość świadczyła o braku wpływu tak małej różnicy w ilości tłuszczu na potencjał korozji.

W przypadku śmietany, której zawartość tłuszczu wynosiła 18% a odczyn był kwaśny (pH = 5) potencjał korozji był bardziej dodatni niż w przypadku wszystkich rodzajów mleka. Mogło to być spowodowane znacznym wzrostem zawartości tłuszczu, który tworzył warstwę blokującą przy powierzchni badanej próbki.

W przypadku jogurtu naturalnego o zawartości tłuszczu 1% i pH wynoszącym 4 zaobserwowano najbardziej dodatni potencjał korozji ze wszystkich stosowanych roztworów (-23 mV vs. SCE). Można zatem stwierdzić, że badana stal posiada największą termodynamiczną trwałość właśnie w tym roztworze.

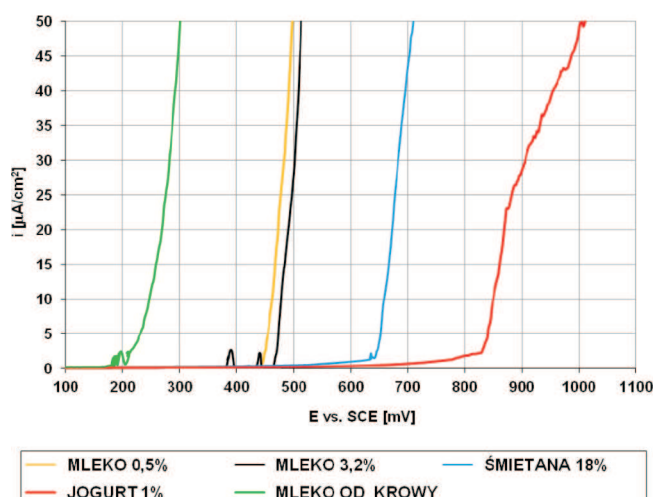
Wykres logarytmiczny zależności gęstości prądu od potencjału w różnych roztworach



Rys. 5a. Wykres zależności gęstości prądu od potencjału w różnych środowiskach mleczarskich - skala logarytmiczna

Fig. 5a. Plot of dependence of current density on potential in different milky products - logarithmic scale

Wykres liniowy zależności gęstości prądu od potencjału w różnych roztworach



Rys. 5b. Wykres zależności gęstości prądu od potencjału w różnych środowiskach mleczarskich - skala liniowa

Fig. 5b. Plot of dependence of current density on potential in different milky products - linear scale

W przypadku badań korozji wżerowej celowo użyto szybkości skanowania wynoszącej 1 mV/s. Było to spowodowane zmianą pH roztworów mleka pod wpływem

przyłożonego potencjału. Zastosowana szybkość zmiany potencjału względem nasyconej elektrody kalomelowej SCE (*Saturated Calomel Electrode*) mogła powodować zakłamania w wynikach potencjału korozji wżerowej. Z tego powodu do oceny odporności na korozję wżerową zdecydowano się na użycie prądu pasywacji oraz oceny wizualnej otrzymanych wżerów.

W mleku krowim, w którym pH było równe 6,7 zaobserwowano 105 wżerów na określonej powierzchni próbki. Prąd pasywacji w tym przypadku wynosił  $0,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , natomiast potencjał korozji wżerowej  $U_{pit} = 190 \text{ mV vs. SCE}$ . Powodem tak dużej korozji wżerowej, mimo odczynu zbliżonego do  $\text{pH} = 7$ , najprawdopodobniej były mikroelementy znajdujące się w świeżym mleku krowim oraz jony halogenkowe.

W jogurcie o zawartości tłuszczu wynoszącym 1%, oraz o pH równym 4 można było zauważyć 72 wżery na analogicznej powierzchni próbki. Prąd pasywacji był równy  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . W tym przypadku jednak potencjał korozji wżerowej był rozmytą wartością w przedziale  $U_{pit}$  (600, 800) mV vs. SCE. Można zatem stwierdzić, że korozja wżerowa była wywołana dużą kwasowością roztworu jogurtu naturalnego.

W śmietanie 18% o pH równym 5 liczba zaobserwowanych wżerów na analogicznej powierzchni próbki wynosiła 83. Prąd pasywacji był równy  $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , natomiast potencjał korozji wżerowej  $U_{pit} = 645 \text{ mV vs. SCE}$ . W tym przypadku zawartość tłuszczu nie wpłynęła znacząco na odporność na korozję wżerową i była ona „sterowana kwasowością śmietany.”

Dla 2 rodzajów mleka UHT o zawartościach tłuszczu odpowiednio 0,5% i 3,2%, oraz o  $\text{pH} = 7$  odnotowano zbliżoną liczbę wżerów wynoszącą 30. Prąd pasywacji wynosił  $0,07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , natomiast potencjał korozji wżerowej  $U_{pit} = 294 \text{ mV vs. SCE}$ . Zarówno liczba wżerów powstałych na określonej powierzchni stali jak i wielkość prądu pasywacji świadczyła o tym, że mleko UHT było najmniej agresywnym środowiskiem dla stali AISI 304 SS.

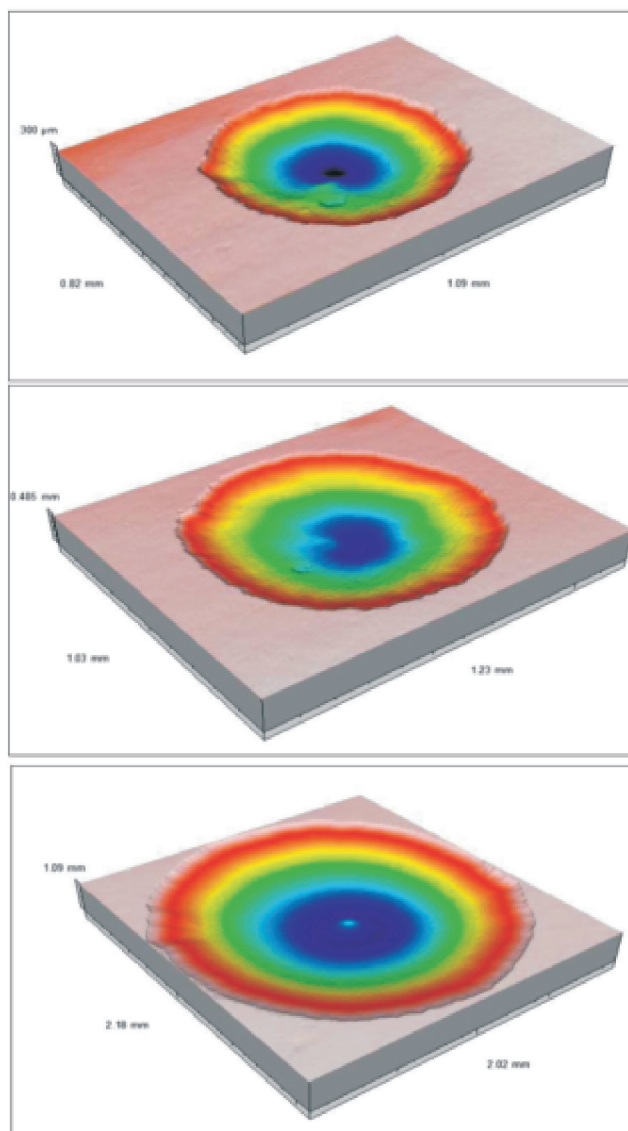
### 3.2. Wyniki badań wżerów

Celem głównym tych badań było przedstawienie rozwoju wżerów, które powstawały na powierzchni stali AISI 304 SS po zanurzeniu próbki. W zależności od siły oddziaływania środowiska korozyjnego na stal nierdzewną na jej powierzchni tworzyły się wżery mniejszych lub większych rozmiarów. Zależne to było od tego, jak w danym miejscu działania roztworu zachowywała się pasywna warstwa ochronna stali. Różnego rodzaju wtrącenia metaliczne, jak również zanieczyszczenia, powodowały osłabienie warstwy pasywnej. Właśnie w tych miejscach stal była narażona na największe zniszczenia jej powierzchni spowodowane rozwojem wżeru. Przykłady rozwoju wżerów, powstałych podczas badań potencjodynamicznych (rys. 5) zaprezentowano na rys. 6.

Na wykresach stereometrycznych (rys. 6) rozwoju wżeru w widoku z góry pole powierzchni badanego obszaru wynosiło: przy pierwszym pomiarze  $0,8938 \text{ mm}^2$ , przy drugim pomiarze  $1,2669 \text{ mm}^2$ , natomiast przy ostatnim pomiarze zwiększyło się aż do  $4,4036 \text{ mm}^2$ . Wyniki pomiarów zmian wielkości wżerów można rozważać w funkcji czasu, lub miejsca badanej próbki podczas pomiarów potencjodynamicznych. Można zatem stwierdzić że wżer powiększył swoje rozmiary prawie pięciokrotnie, pod wpływem działania zjawiska autokatalitycznego, znanego z literatury [10-12].

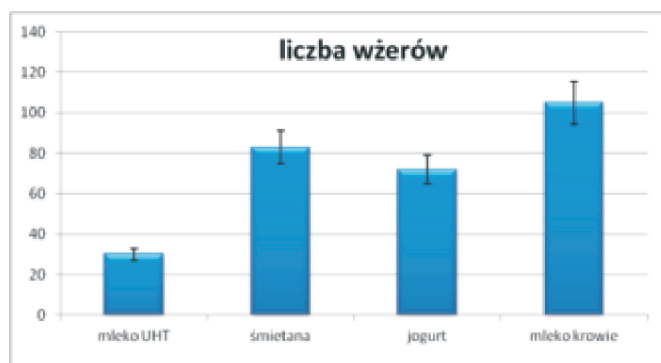
Czas badań potencjodynamicznych wynosił około 30 minut. Podczas wymuszenia potencjału od wartości ujemnych ( $-300 \text{ mV vs. SCE}$ ) do wartości dodatnich ( $+1200 \text{ mV vs. SCE}$ ) na powierzchni próbki powstawała różna liczba wżerów.

Liczbę tych wżerów policzono dla każdego zbadanego środowiska i podano na rys. 7.



Rys. 6. Przykład rozwoju wżeru powstałego w środowisku jogurtu naturalnego

Fig. 6. Development of corrosion pit in the natural yogurt



Rys. 7. Zestawienie liczby wżerów powstałych w poszczególnych roztworach mleczarskich

Fig. 7. Number of corrosion pits arisen in particular milk products

Najmniejsza liczba wżerów po czasie badań potencjodynamicznych pojawiła się na próbce zanurzonej w mleku UHT, większa w jogurcie, natomiast największa - w świeżym mleku krowim.



#### 4. Wnioski

Badania korozyjnego zachowania się stali austenitycznej AISI 304, stosowanej do budowy cystern mleczarskich, wykazały że najłagodniejszym środowiskiem korozyjnym było mleko pasteryzowane UHT. Z kolei największa liczba wżerów - przy najwyższej wartości prądu pasywacji i najbardziej ujemnym potencjale korozji (-231 mV vs. SCE) - okazała się w przypadku mleka pobranego bezpośrednio od krowy. W tym przypadku również zaobserwowano największą liczbę wżerów na badanej próbce (105).

Spośród zbadanych środowisk-produktów mleczarskich, największa termodynamiczna trwałość stali AISI 304 wystąpiła w przypadku jogurtu naturalnego, którego pH = 4, a potencjał korozji był najbardziej przesunięty w kierunku dodatnim (-23 mV vs. SCE).

#### Literatura

- [1] Metals Handbook, Tenth Edition, Vol. 1 Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, ASM International, Materials Park, OH 44073, USA.
- [2] Refaey S.A.M., Taha F., and Abd El-Malak A.M.: Corrosion and inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by 2-Mercaptobenzimidazole. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2006, 1: 80-91.
- [3] Tsutsumi Y., Nishikata A., Tsuru T.: Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under droplet of chloride solution. *Corrosion Science*, Vol. 49, Issue 3, March 2007: 1394-1407.  
[www.sciencedirect.com/science/journal/0010938X/49/3](http://www.sciencedirect.com/science/journal/0010938X/49/3)
- [4] Tsutsumi Y., Nishikata A., Tsuru T.: Initial Stage of Pitting Corrosion of Type 304 Stainless Steel under Thin Electrolytes Layers Containing Chloride Ions. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, Vol. 152, Issue 9, B358-B363.
- [5] Werner S.E., Johnson C.A., Laycock N.J., Wilson P.T., and Webster B.J.: Pitting of type 304 stainless steel in the presence of a biofilm containing sulphate reducing bacteria. *Corrosion Science*, 1998, 40: 465-480.  
DOI: 10.1016/S0010-938X(97)00160-1.
- [6] Klapper H.S., Burkert A., Lehmann J., and Villalba A.L.: Influence of Surface Treatments on the Pitting Corrosion of Type 304 Stainless Steel by Electrochemical Noise Measurements. *Corrosion - The Journal of Science and Engineering*, 2011, 67(7), 075004 (2011);  
DOI: 10.5006/1.3613641, pp. 13.
- [7] Gopi D., Manimozhi S., Govindaraju K.M., Manisankar P., Rajeswari S.: Surface and electrochemical characterization of pitting corrosion behaviour of 304 stainless steel in ground water media. *Jinan Quicer Technology and Trade Co., Ltd.*, Published online: 13 January 2007, Springer Science+Business Media B.V. 2007, pp. 11  
<http://www.qingzewater.com>
- [8] Hryniewicz T., Rokosz K., Filippi M.: Biomaterial Studies on AISI 316L Stainless Steel after Magneto-electropolishing, *Materials*, 2009, 2(1): 129-145, DOI: 10.3390/ma2010 129 (Basil, Switzerland).
- [9] Hryniewicz T., Montemor F., Fernandes J. S., Kuszczak J.: Corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in varying alkaline environments. *Inżynieria Materiałowa*, 2009, 30(1): 58-63.
- [10] Hryniewicz T., Rokosz K.: Podstawy teoretyczne i aspekty praktyczne zjawiska korozji. *Wyd. Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin*, 2010, ss. 112.
- [11] Hryniewicz T.: *Technologia powierzchni i powłok*. *Wyd. Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin*, 2004, ss. 392.
- [12] Tomków I.: *Badanie odporności na korozję wżerową wybranych stali używanych do budowy cystern mleczarskich*. Praca magisterska 61731. Promotor: dr K. Rokosz, konsultacje: prof. T. Hryniewicz. *Politechnika Koszalińska, Koszalin*, 2011.

## MEASUREMENTS OF THE PITTING CORROSION RESISTANCE OF AISI 304 AUSTENIT STEEL USED FOR THE STRUCTURE OF DAIRY TANKER LORRIES

### Summary

*Findings of the corrosion resistance of AISI 304 austenit steel applied to the structure of dairy tanker lorries were presented in this work. Conditions of the appearance of the pitting corrosion were examined in chosen products of the dairy industry.*

**Key words:** steel; dairy tanks; milk products; corrosion; resistance; measurements



Podręcznik pt. **MASZINY ROLNICZE** adresowany jest do szerokiego grona pracowników dydaktycznych i słuchaczy uczelni przyrodniczych oraz użytkowników maszyn rolniczych. Zawarto w nim podstawowe informacje z przedmiotu "Technika rolnicza i eksploatacja maszyn rolniczych" wykładanego na ww. Uczelniach. Problematyka wykładów tego przedmiotu obejmuje charakterystykę szerokiego i niezwykle różnorodnego asortymentu maszyn i urządzeń technicznych. Wyczerpujące omówienie czy opisanie całości materiału jest niemożliwe. Z tych też względów w podręczniku przedstawiono ściśle wyselekcjonowane partie materiału - informacje podstawowe oraz te, które są dziełem autorów lub powstały przy znaczącym ich udziale. Stąd też, pomimo że podręcznik ma charakter pozycji dydaktycznej, nosi znamiona pracy monograficznej. Materiał uzupełniający stanowi literatura zamieszczona na końcu każdego z rozdziałów.

#### Wydawca:

Branżowy Ośrodek Informacji Naukowej, Ekonomicznej i Normalizacyjnej  
Przemysłowy Instytut Maszyn Rolniczych  
60-963 Poznań, ul. Starołęcka 31  
tel. 061 87-12-200; fax 061 879-32-62;  
e-mail: [office@pimr.poznan.pl](mailto:office@pimr.poznan.pl); Internet: <http://www.pimr.poznan.pl>