

Elektrokemijska svojstva nehrđajućih čelika

Pappo, Antonio

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:691418>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering
and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Antonio Pappo

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Student:

Antonio Pappo

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar na savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Katedre za zaštitu materijala.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studija.

Antonio Pappo



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Antonio Pappo**

Mat. Br.:0035182971

Naslov rada na
hrvatskom jeziku: **Elektrokemijska svojstva nehrdajućih čelika**

Naslov rada na
engleskom jeziku: **Electrochemical properties of stainless steels**

Opis zadatka:

Visokolegirani korozijski postojani čelici imaju sve veću primjenu u raznim područjima, tako je npr. sve češća njihova primjena za izradu različitih konstrukcija u graditeljstvu i uređenju urbanog okoliša, a sve se više koriste i u brodogradnji, offshore proizvodnji nafte i plina te mnogim drugim industrijskim djelatnostima. Nerijetko pak, uslijed uzajamnog djelovanja mnogih čimbenika, pogotovo izraženih u morskoj atmosferi, na konstrukcijama od Cr-Ni čelika u području zavarenog spoja nastupe u vrlo kratkom vremenu značajna korozijska oštećenja koja u velikoj mjeri narušavaju estetski izgled, a ponekad i samu mogućnost upotrebe konstrukcije.

U eksperimentalnom dijelu rada elektrokemijskim metodama odrediti elektrokemijski potencijal, otpor metala i gustoću korozijske struje u umjetnoj morskoj vodi. EIS metodom odrediti otpore elektrolita, metala i pasivnih filmova. Analizirati rezultate te dati zaključak.

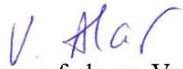
Zadatak zadan:
29. rujna 2016.

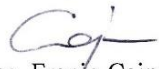
Rok predaje rada:
1. prosinca 2016.

Predviđeni datum obrane:
7., 8. i 9. prosinca 2016.

Zadatak zadao:

Predsjednik Povjerenstva:


Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar


Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VI
1. UVOD.....	1
1.1. Ekonomski značaj korozije	2
2. KLASIFIKACIJA PROCESA KOROZIJE.....	3
2.1. Brzina korozije	3
2.2. Vrste korozija prema mehanizmu procesa	5
2.2.1. Kemijska korozija	5
2.2.2. Elektrokemijska korozija.....	6
2.3. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja	9
2.3.1. Opća korozija	9
2.3.2. Galvanska korozija.....	11
2.3.3. Rupičasta korozija.....	13
2.3.4. Interkristalna korozija	14
2.3.5. Selektivna korozija.....	14
2.4.6. Erozijska korozija.....	15
2.4.7. Korozija u procijepu.....	16
2.4.8. Napetosna korozija.....	16
3. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA.....	17
3.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom	17
3.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{ok}	18
3.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p	20
3.1.3. Tafelova ekstrapolacija	20
3.2. Ispitivanja s izmjeničnom strujom (AC – tehnike)	22
3.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	22

3.2.2. Elementi ekvivalentnog kruga.....	22
3.2.3. Randlesov ekvivalentni električni krug.....	23
4. NEHRĐAJUĆI ČELICI	26
4.1. Uvjeti korozijske postojanosti čelika	26
4.2. Podjela nehrđajućih čelika	27
4.2.1. Austenitni nehrđajući čelici.....	28
4.2.2. Feritni nehrđajući čelici.....	30
4.2.3. Martenzitni nehrđajući čelici.....	32
4.2.4. Austenitno – feritni (dupleks) nehrđajući čelici.....	33
5. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINE MATERIJALA	36
5.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	36
5.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	37
6. EKSPERIMENTALNI DIO.....	42
6.1. Ispitivani uzorci.....	42
6.2. Priprema uzoraka za ispitivanje	43
6.3. Analiza mikrostrukture.....	44
6.4. SEM analiza prije elektrokemijskih ispitivanja.....	46
6.5. Rendgenska difrakcijska analiza prije elektrokemijskih ispitivanja	48
6.6. Elektrokemijska ispitivanja	49
6.7. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	54
6.8. SEM i EDS analiza nakon elektrokemijskih ispitivanja	59
6.9. Rendgenska difrakcijska analiza nakon elektrokemijskih ispitivanja.....	61
6.10. Rasprava	62
ZAKLJUČAK	63
LITERATURA.....	64

POPIS SLIKA

Slika 1. Direktni troškovi korozije u SAD-u prema podacima iz 2003. godine [3].....	2
Slika 2. Upotrebljivost materijala s obzirom na prosječnu brzinu opće korozije [5].....	4
Slika 3. Brzina korozije ovisno o pH-vrijednosti i koncentraciji kisika [5].....	7
Slika 4. Pourbaixov dijagram za nikal [3].....	8
Slika 5. Primjer opće korozije [3]	10
Slika 6. Prikaz galvanske korozije [11].....	11
Slika 7. Elektrokemijski niz s vrijednostima ravnotežnih potencijala [5].....	12
Slika 8. Rupičasta korozija na kućištu sata [14].....	13
Slika 9. Erozijska korozija na lopaticama [13]	15
Slika 10. Prikaz ćelije za elektrokemijska ispitivanja [5]	18
Slika 11. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [5]	19
Slika 12. Određivanje polarizacijskog otpora [5].....	20
Slika 13. Princip Tafelove ekstrapolacije [15]	21
Slika 14. Randlesov krug [18].....	23
Slika 15. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski krug [5]	24
Slika 16. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [17]	25
Slika 17. Schaefflerov strukturni dijagram [10].....	27
Slika 18. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [10]	29
Slika 19. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [10]	30
Slika 20. Utjecaj kroma, dušika i ugljika na otpornost prema interkristalnoj koroziji [20]....	31
Slika 21. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [10]	32
Slika 22. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čelika [10]	34
Slika 23. Princip rada SEM-a [22]	36
Slika 24. Kontinuirani i karakteristični spektar rendgenskog zračenja [23]	37
Slika 25. Nastajanje karakterističnog rendgenskog zračenja [23].....	38
Slika 26. Raspršenje rendgenskih zraka na atomima [23]	38
Slika 27. Geometrija goniometra [23].....	39
Slika 28. Utjecaj dosega uređenosti strukture na širinu difrakcijskih maksimuma [23].....	40
Slika 29. Dekonvolucija difrakcijskog maksimuma [23].....	41
Slika 30. Uzorci za ispitivanje.....	43
Slika 31. Olympus XRF analizator, Innovx Systems.....	43

Slika 32. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51	44
Slika 33. Prikaz mikrostrukture AISI 316 pri povećanju 100x	44
Slika 34. Prikaz mikrostrukture AISI 316 pri povećanju 500x	45
Slika 35. Prikaz mikrostrukture UNS S32205 pri povećanju 100x.....	45
Slika 36. Slika 37. Prikaz mikrostrukture UNS S32205 pri povećanju 500x	46
Slika 38. Tescan Vega TS5136 - Skenirajući elektronski mikroskop (SEM).....	47
Slika 39. Uređaj za rendgensku difrakcijsku analizu Shimadzu XRD-6000	48
Slika 40. Usporedba prisutnih faza na površini uzoraka	49
Slika 41. Oprema za elektrokemijska ispitivanja	50
Slika 42. Uređaj za mjerenje pH i elektrovodljivosti otopine	50
Slika 43. Dijagram polarizacijskog otpora za uzorak AISI 316.....	51
Slika 44. Dijagram cikličke polarizacije za uzorak AISI 316	51
Slika 45. Dijagram polarizacijskog otpora za uzorak UNS S32205	52
Slika 46. Dijagram cikličke polarizacije za uzorak UNS S32205.....	52
Slika 47. Dijagram otvorenog strujnog kruga za uzorak AISI 316	53
Slika 48. Dijagram otvorenog strujnog kruga za uzorak UNS S32205	53
Slika 49. Bodeov dijagram za uzorak AISI 316.....	54
Slika 50. Nyquistov dijagram za uzorak AISI 316.....	55
Slika 51. Ekvivalentni električni krug za uzorak AISI 316.....	55
Slika 52. Preklopljeni Nyquistovi dijagrami za uzorak AISI 316.....	56
Slika 53. Bodeov dijagram za uzorak UNS S32205	56
Slika 54. Nyquistov dijagram za uzorak UNS S32205	57
Slika 55. Ekvivalentni električni krug za uzorak UNS S32205	57
Slika 56. Preklopljeni Nyquistovi dijagrami za uzorak UNS S32205	58
Slika 57. Površina uzoraka nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja.....	59
Slika 58. Prikaz morfologije površine uzorka AISI 316 nakon elektrokemijskih ispitivanja. 60	
Slika 59. Prikaz morfologije površine uzorka UNS S32205 nakon elektrokemijskih ispitivanja	60
Slika 60. Usporedba prisutnih faza na uzorku AISI 316 nakon elektrokemijskih ispitivanja 61	
Slika 61. Usporedba prisutnih faza na uzorku UNS S32205 nakon elektrokemijskih ispitivanja	61

POPIS TABLICA

Tablica 1. Impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog električnog kruga.....	23
Tablica 2. Prikaz kemijskog sastava ispitivanih uzoraka prije elektrokemijskih ispitivanja ..	47
Tablica 3. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja	54
Tablica 4. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije	58
Tablica 5. Prikaz kemijskog sastava uzoraka nakon elektrokemijskih ispitivanja	59

SAŽETAK

Ovaj rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teoretskom dijelu rada opisani su korozijski procesi i vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja. Navedene su tehnike elektrokemijskih ispitivanja te osnovna podjela nehrđajućih čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana su elektrokemijska svojstva nehrđajućih čelika i otpor pasivnog filma u umjetnoj morskoj vodi pri sobnoj temperaturi. Rendgenskom difrakcijskom analizom određene su prisutne faze na površini analiziranih uzoraka. Izneseni su i analizirani rezultati eksperimenta te je dan zaključak.

Ključne riječi: nehrđajući čelici, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, rendgenska difrakcijska analiza, otpor pasivnog filma

SUMMARY

This thesis consists of a theoretical and experimental part.

The theoretical part includes an overview of corrosion types and ways to mitigate them. Electrochemical corrosion testing is described in more detail and classification of stainless steel is given.

The experimental part of this thesis deals with electrochemical properties of stainless steel in artificial seawater at room temperature. X-ray diffraction was used to identify grain types in stainless steel samples. The results of the experiment are analyzed and the conclusion is given.

Key words: stainless steel, electrochemical impedance spectroscopy, X-ray diffraction, passive film resistance

1. UVOD

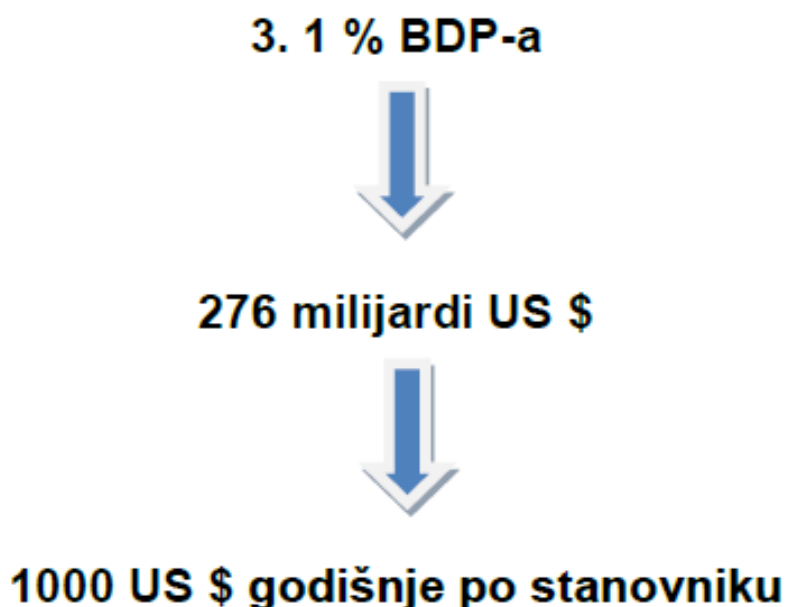
Korozija je nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem okoline. Prema definiciji korozije, osim metala, korodirati mogu i drugi materijali kao što su keramika, staklo, polimerni materijali i beton. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i oslobađanjem energije prelaze u stanja niže energije. To smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije.

Prema podacima Svjetske udruge za čelik (World Steel Association) u 2011. godini ukupno je proizvedeno oko 1 490,06 milijuna tona čelika. Udio nehrđajućih čelika u ukupnoj proizvodnji čelika iznosio je oko 2,5 % (32,1 milijun tona). Tehnički i gospodarski značaj nehrđajućih čelika znatno premašuje njihov udio u ukupnoj proizvodnji. Korozijski postojani čelici proizvode se i komercijalno su dostupni u gotovo neograničenom broju oblika, stanja i veličina. Neka ograničenja postoje kod feritnih i dupleks čelika zbog ograničene oblikovljivosti, ali općenito vrijedi da se bilo koji oblik može proizvesti različitim proizvodnim postupcima lijevanja, toplog ili hladnog oblikovanja.

Prekretnicu u proizvodnji korozijski postojanih čelika predstavlja uvođenje novih tehnika dekarburizacije rastaljenog metala 70-ih godina prošlog stoljeća. Njihovom primjenom proizvodnja čelika s masenim udjelom ugljika manjim od 0,04 % postalo je rutina. Osim što smanjuju ugljik, ovi postupci smanjuju i maseni udio sumpora na manje od 0,001 %. Nakon lijevanja, bilo u ingote bilo u obliku kontinuiranog lijeva, slijede postupci toplog oblikovanja (valjanje, prešanje ili ekstruzija), a po potrebi i postupci hladnog oblikovanja u željeni oblik. U proizvodnji korozijski postojanih čelika važnu ulogu imaju i postupci toplinske obrade kao i postupci čišćenja površine (dekapiranje) [1, 2].

1.1. Ekonomski značaj korozije

Korozija se smatra jednim od najvećih uništavača ljudskih tvorevina. Studije vodećih svjetskih sila pokazuju razornost djelovanja korozije na ljudska dobra, gdje godišnje troškovi dosežu i do 4,5 % bruto društvenog proizvoda razvijenih zemalja, što odgovara stotinama milijardi dolara. Slika 1 prikazuje direktne troškove uzrokovane korozijom u SAD-u prema podacima iz 2003. godine [3].



Slika 1. Direktni troškovi korozije u SAD-u prema podacima iz 2003. godine [3]

Direktni troškovi izazvani korozijom su:

- zamjena korodirane opreme (gubitak materijala i energije)
- održavanje i provođenje zaštite (trošak zaštitnog materijala i ljudskog rada).

Indirektni troškovi izazvani korozijom:

- zaustavljanje proizvodnje/pogona (izgubljena dobit)
- gubitak proizvoda (curenje iz tankova i cjevovoda)
- smanjenje stupnja iskoristivosti - efikasnosti
- onečišćenje/kontaminacija proizvoda i okoliša.

2. KLASIFIKACIJA PROCESA KOROZIJE

Da bi došlo do pojave oštećivanja konstrukcijskog materijala, mora u promatranom sustavu postojati određena kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila. Neke se može prethodno izbjeći pravilnim pristupom projektiranju i održavanju, a djelovanje drugih može se umanjiti i svesti na podnošljivu razinu [3].

Čimbenici koji uvjetuju koroziji mogu se podijeliti na:

- kemijski čimbenici
- fizikalni čimbenici
- biološki čimbenici
- električni čimbenici
- kompleksni čimbenici uzrokovani promjenom klime, tla, vode, radnih uvjeta i ostalih ne toliko relevantnih faktora.

Procese korozije možemo podijeliti prema mehanizmu procesa, geometriji korozijskog razaranja, materijalu koji korodira, mediju u kojem se nalazi konstrukcijski materijal, odnosu između korozije i drugih štetnih procesa [4].

2.1. Brzina korozije

Brzina korozije ovisi o metalu koji korodira, agresivnom okolišu koji ga okružuje, korozijskim produktima i fizikalnim uvjetima uz koje se proces zbiva. Najraširenija kvantitativna metoda ispitivanja korozije je određivanje gubitka mase vaganjem uzoraka ili predmeta prije nego se izloži agresivnoj okolini te nakon izlaganja i uklanjanja čvrstih produkata korozije. Gubitak mase sveden na jedinicu početne geometrijske ploštine izloženog materijala prava je mjera za napredovanje korozije.

Prosječna brzina korozije definirana je kao [4]:

$$\bar{v} = \frac{|\Delta m|}{S * t} \left[\frac{g}{m^2 * d} \right] \quad (1)$$

gdje je:

$|\Delta m|$ - gubitak mase konstrukcijskog materijala

S - veličina površine koja se troši

t – vrijeme izlaganja agresivnoj okolini u danima

Orijentacijska klasifikacija upotrebljivosti konstrukcijskih materijala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije u mm/god prikazana je na slici 2.

Postojanost materijala	Upotrebljivost materijala	Prosječna brzina prodiranja $\bar{v}_p$ korozije [mm/god]
potpuno postojan	uvijek upotrebljiv	< 0,001
vrlo postojan	uglavnom upotrebljiv	0,001 do 0,01
postojan	obično upotrebljiv	0,01 do 0,1
smanjeno postojan	katkad upotrebljiv	0,1 do 1
slabo postojan	iznimno upotrebljiv	1 do 10
nepostojan	neupotrebljiv	> 10

Slika 2. Upotrebljivost materijala s obzirom na prosječnu brzinu opće korozije [5]

Upotrebljivost materijala za neku svrhu u praksi ne mora proizlaziti izravno iz njegova položaja u prikazanoj klasifikaciji. Primjerice, u kemijskoj industriji materijal manjih dijelova opreme koji se lako zamjenjuje smije korodirati brzinom od 6 mm/god, dok materijal cijevi za mrežu komprimiranog zraka u istoj tvornici ne smije korodirati brže od 0,05 mm/god. Određivanje brzine korozije metodom gubitka mase prikladno je za ispitivanje opće korozije koja zahvaća čitavu izloženu površinu materijala.

U slučaju lokalne korozije koja napada samo neke dijelove izložene površine materijala i prodire u dubinu materijala, gubitak mase nije mjerodavan jer može biti jako malen, a da konstrukcija više nije upotrebljiva. Primjer tomu je propuštanje cjevovoda ili spremnika. Za stupanj opasnosti od rupičaste korozije određuje se tzv. pitting-faktor, tj. omjer dubine prodiranja u materijal na najsnažnijem korozijskom žarištu promatrane plohe i prosječne dubine prodiranja korozije s obzirom na cijelu površinu [5].

2.2. Vrste korozija prema mehanizmu procesa

Temeljna podjela je prema mehanizmu procesa i mediju u kojem se nalazi, i to na kemijsku i elektrokemijsku [5].

2.2.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija metala zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi). Kemijska korozija sastoji se u reakciji atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline pri čemu izravno nastaju molekule spoja koji čini korozijski produkt. Najvažniji neelektroliti koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju su vrući plinovi i organske tekućine [5].

Kemijski afinitet ili kemijska pokretačka sila je sklonost dvaju ili više elemenata ili spojeva da međusobno kemijski reagiraju. Kemijski afinitet mijenja se ovisno o [4,6]:

- vrsti tvari
- temperaturi
- koncentraciji tvari koje međusobno reagiraju
- agresivnosti tvari iz okoline.

Zbog toga je i pokretna sila kemijske korozije promjenjiva veličina.

Tok i intenzitet kemijske korozije ovise o [5,6]:

- metalu koji korodira (sastav, struktura)
- fizikalnim uvjetima (temperatura, hrapavost površine, naprezanja)
- agresivnoj okolini koja okružuje metal (sastav i koncentracija okoline)
- korozijskim produktima (fizikalna i kemijska svojstva produkata korozije).

Glatke metalne površine manje korodiraju od hrapavih u kojima je stvarna veličina mnogo veća od geometrijske, pa je tako korozija kao površinska reakcija ubrzana.

Legirajuće komponente, koje lako oksidiraju, znatno smanjuju brzinu korozije u oksidacijskoj sredini.

Naprezanja u metalu ubrzavaju kemijsku koroziju u početnoj fazi zbog više energijske razine površine i zbog nepovoljnog utjecaja na kvalitetu primarnog sloja korozijskih produkata.

Zaštitni sloj smanjuje koroziju uz uvijete [5,7]:

- da su korozijski produkti kompaktni i fizikalno-kemijski stabilni (ne otapaju niti kemijski reagiraju) u određenim uvjetima
- da je volumen korozijskih produkata jednak ili veći od volumena metala koji korodira, tj. zaštitni sloj mora u potpunosti prekriti metalnu površinu.

2.2.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija nastaje na metalima u električki vodljivim sredinama (elektrolitima) kao što su prirodna i tehnička voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli i drugih tvari, vlažno tlo te vlažna atmosfera (ugljični čelik korodira pri relativnoj vlazi $RV > 60\%$). Njezin je uzrok također afinitet, ali on se manifestira kao električni napon, kao tzv. razlika potencijala između dva metala, između dva mjesta na površini metala ili između metala i elektrolita.

Elektrokemijska korozija metala je kemijski reduksijsko-oksidacijski proces, tj. redoks-proces u sustavu metal/elektrolit, u kojem dolazi do oksidacije (ionizacije, otpuštanja elektrona) metala u slobodni metalni ion te redukcije (depolarizacije, primanja elektrona) nekog oksidansa, tzv. depolarizatora [1,5].

Vodikova redukcija je osnovni katodni proces pri korozije metala u kiselim otopinama bez jakog oksidacijskog djelovanja. Pri toj se katodnoj reakciji reducira lokalna katoda koju su elektroni s anode katodno polarizirali. Elektroni koji dolaze na lokalnu katodu privlače suprotno nabijene vodikove ione, tvoreći vodikove atome koji se dalje vežu u molekulu vodika i izlaze iz otopine u obliku mjehurića [5,8].

Do kisikove redukcije najčešće dolazi zato što elektroliti sadržavaju u većoj ili manjoj mjeri otopljen kisik, jer se nalaze u kontaktu s atmosferom.

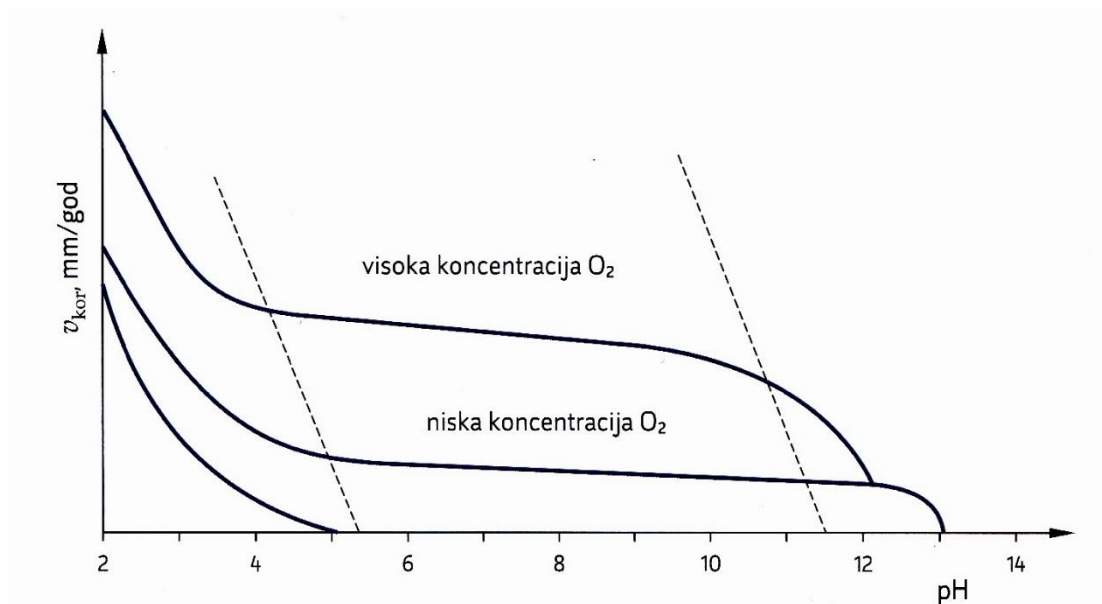
Brzinom korozije upravljaju katodne i anodne reakcije. Prijenos elektrona u takvim reakcijama je struja korozije. Kako struja protječe, anodni i katodni potencijali se pomiču iz svojih ravnotežnih ili povratnih vrijednosti i približavaju se jedan drugome. Taj se proces naziva polarizacija [4].

Elektrokemijska korozija nastaje stvaranjem galvanskog članka između dva metala i elektrolita. Ako se u elektrolit urone dva komada metala različita potencijala i izvana povežu nekim vodičem, dobiva se sustav koji je izvor električne energije. Taj se sustav naziva galvanski članak, a uronjeni komadi metala elektrode. Razlika njihovih potencijala stvorit će napon koji će proizvesti struju elektrona.

Intenzitet i tok procesa elektrokemijske korozije ovise o sljedećim parametrima [5]:

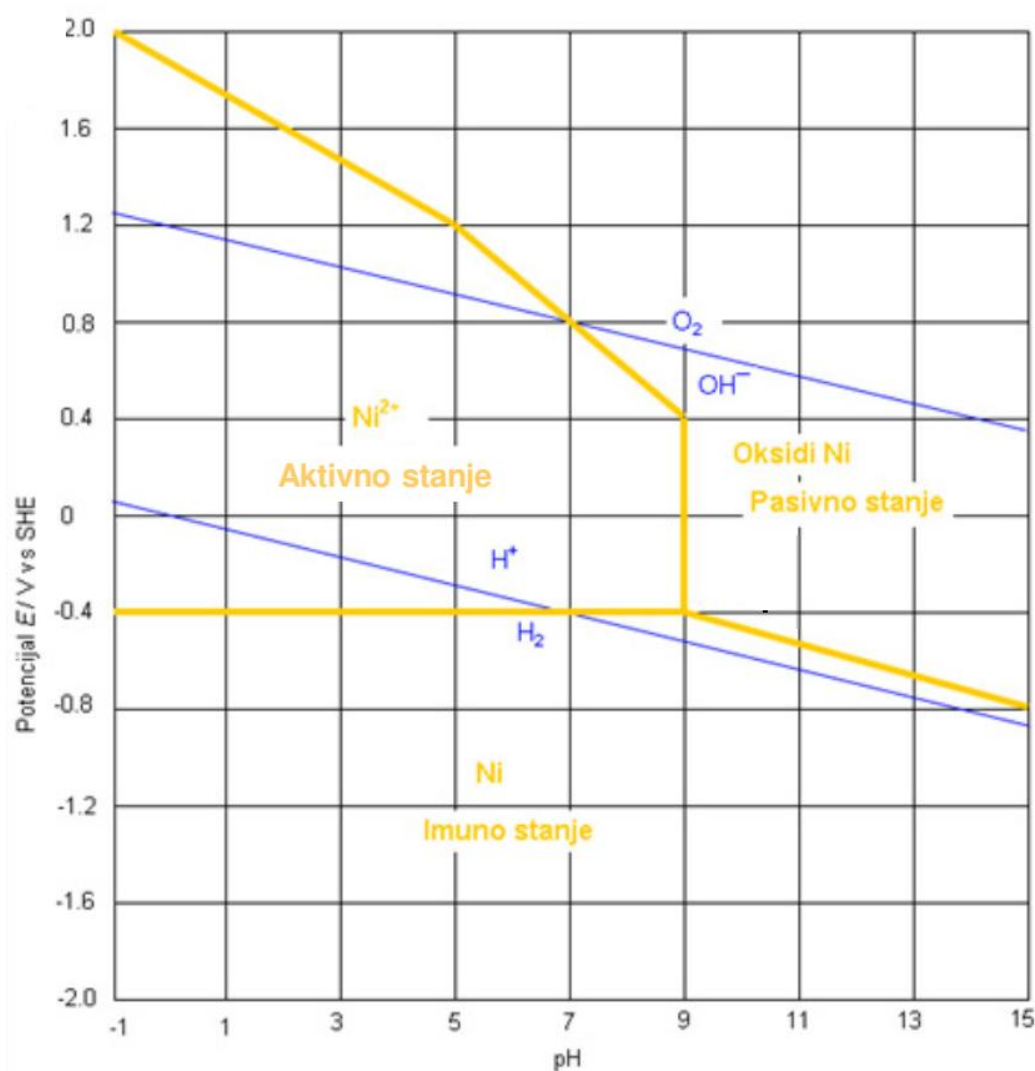
- sastavu, stanju i strukturi površine nekog materijala
- koncentraciji vodikovih iona i kisika u elektrolitu i
- temperaturi.

Koncentracija vodikovih iona i kisika u elektrolitu snažno utječe na intenzitet razvoja procesa elektrokemijske korozije. Slika 3 prikazuje brzinu korozije u ovisnosti o pH-vrijednosti i koncentraciji kisika.



Slika 3. Brzina korozije ovisno o pH-vrijednosti i koncentraciji kisika [5]

Pourbaixovi dijagrami su grafički prikaz ravnotežnih (reverzibilnih, redoks) potencijala kao funkcija pH i primjenjuju se u koroziji jer omogućuju jednostavnu identifikaciju ionske vrste. Ovi dijagrami također prikazuju efikasnost upotrebe anodne i katodne zaštite. U Pourbaixovim dijagramima može se vidjeti područje korozije, pasivacije i imunosti. Narinuti potencijal (pozitivan ili negativan) dovoljne jačine (iznad ili ispod korozivne zone) može osigurati zaštitu. Povećanje potencijala iznad korozivne zone je anodna zaštita, dok je snižavanje potencijala ispod korozivne zone katodna zaštita [3]. Slika 4 prikazuje Pourbaixov dijagram za nikal.



Slika 4. Pourbaixov dijagram za nikal [3]

2.3. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja

Korozijske pojave klasificiraju se često po svojem obliku i raspodjeli na površini materijala, tj. po geometriji korozijskog razaranja. Uobičajena podjela je na osam pojavnih oblika korozije, i to:

- opća korozija
- galvanska korozija
- rupičasta korozija
- interkristalna korozija
- selektivna korozija
- erozijska korozija
- korozija u procijepu
- napetosna korozija.

2.3.1. Opća korozija

Opća (jednolika, engl. *uniform*) korozija najčešći je i najrašireniji, ali najmanje opasan, oblik korozije jer zahvaća približno jednako čitavu površinu materijala izloženu nekoj agresivnoj sredini [9].

Iako je ovo najrašireniji oblik korozije, ujedno je i najbezopasniji, jer je vidljiv golim okom i može se na vrijeme spriječiti.

Ovaj oblik korozije može se podijeliti na:

- ravnomjernu opću koroziju
- neravnomjernu opću koroziju.

Razlika između ova dva tipa opće korozije je u tome da ravnomjerna korozija napreduje jednakom brzinom po cijeloj korodiranoj površini, dok kod neravnomjerne brzina korozije nije ujednačena. Slika 5 pokazuje primjer opće korozije na automobilima [5].



Slika 5. Primjer opće korozije [3]

Ravnomjerna opća korozija najmanje je opasna jer se proces može jednostavno kontrolirati i predvidjeti kada treba određeni dio popraviti ili ga zamijeniti novim.

Mnogo opasnija je neravnomjerna korozija pri kojoj prosječna dubina prodiranja u materijal ne daje uvid u stvarnu sliku postojanosti konstrukcije.

Racionalan izbor konstrukcijskog materijala (legure) nije moguć bez poznavanja korozijskog ponašanja materijala. Materijal je upotrebljiv ako korodira brzinom manjom od 0,1 mm/god.

Načini zaštite od opće korozije jesu [10]:

- legiranje, tj. dodavanje više od 0,2 %Cu niskougljičnim čelicima
- prevlačenje organskim prevlakama
- izbor korozijski postojanog čelika
- galvansko prevlačenje
- elektrokemijske metode zaštite
- dodavanje inhibitora u okolni medij.

2.3.2. Galvanska korozija

Galvanska (bimetalna) korozija nastaje pri spajanju dvaju ili više materijala različitog potencijala u elektrolitu, pri čemu dolazi do korozije onog metala koji ima niži električni potencijal [4]. Primjer galvanske korozije prikazan je na slici 6.

Spajanjem dvaju metala različitog potencijala u elektrolitu dolazi do formiranja galvanskog članka, u kojem je elektronegativniji metal anoda, a elektropozitivniji metal katoda. Zbog razlike potencijala dolazi do toka električne struje od anode prema katodi i oksidacije anode. Svi se metali mogu ponašati kao anoda ili kao katoda, ovisno o njihovu elektrodnom potencijalu u odnosu jednog prema drugome u galvanskom nizu [5,12].



Slika 6. Prikaz galvanske korozije [11]

Galvanski niz je raspored metala ili legura prema njihovu elektrodnom potencijalu izmjerenom u specifičnom mediju u odnosu prema određenoj referentnoj elektrodi. Metal nižeg elektrodnog potencijala ponaša se kao anoda i on korodira.

Najčešće se galvanski niz prikazuje za uvjete morske vode i služi kao smjernica za izbor materijala, no praksa pokazuje da to treba činiti s oprezom. Promjene sastava elektrolita i temperature mogu uzrokovati značajne promjene u redosljedu galvanskog niza. Ako je nužno koristiti se različitim metalima u konstrukciji, treba birati metale koji se nalaze što bliže u galvanskom nizu, ili ih je potrebno međusobno izolirati, npr. prevlakama. Slika 7 prikazuje elektrokemijski niz s vrijednostima ravnotežnih potencijala nekih konstrukcijskih materijala u morskoj vodi prema standardnoj vodikovoj elektrodi [5,13].

Materijal	Elektrokemijski potencijal, E° / V
magnezij	-1,45 do -1,36
magnezijeve legure	~ -1,35
cink	-0,83 do -0,76
aluminij s 99 %Al	-0,66 do -0,53
duraluminij	~ -0,55
kadmij	-0,53 do -0,51
ugljični čelik	-0,48 do -0,21
sivi lijev	-0,42 do -0,18
SnPb-legura sa 60 %Sn	~ -0,30
olovo	-0,31 do -0,26
kositar	-0,25 do -0,21
austenitni Cr-Ni čelik u aktivnu stanju	~ -0,10
nikl	~ 0,02
mjed sa 60 %Cu	0,05 do 0,27
bakar	0,10 do 0,28
CuNi-legura sa 70 %Cu	0,08 do 0,32
krom	~ 0,23
bronca s 88 %Cu, 10 %Sn i 2 %Zn	0,13 do 0,36
srebro	~ 0,30
monel	0,14 do 0,48
titan	~ 0,37
austenitni Cr-Ni čelik u pasivnu stanju	~ 0,60
grafit	~ 0,70
zlato	~ 0,70
platina	~ 0,80

Slika 7. Elektrokemijski niz s vrijednostima ravnotežnih potencijala [5]

2.3.3. Rupičasta korozija

Rupičasta korozija (engl. *pitting*) je usko lokalizirana korozija približno kružnog oblika, pri čemu je dubina prodiranja nakon dovoljno dugog vremena nekoliko puta veća od njezine širine na površini materijala. To je lokalni oblik korozije koji napada samo neke dijelove izložene površine materijala [5]. Slika 8 prikazuje rupičastu koroziju na satu od nehrđajućeg čelika.

Ovoj vrsti korozije su podložni željezo, cink, nikal, Cr-Ni čelici, aluminij, bakar te njihove legure i to najčešće prilikom izloženosti kloridnim elektrolitima. Rupičastoj koroziji pogoduju i lokalna onečišćenja površine (npr. kapljice metala ostale nakon zavarivanja), pa je, ukoliko je to moguće, potrebno redovito čistiti površinu metala kako bi se smanjili izgledi za nastanak ove opasne korozijske pojave [4].

Rupičasta korozija najčešće nastaje na nehrđajućim čelicima kao posljedica zavarivanja. Novonastali film, kod unosa topline, je zapravo oksidni sloj čiji se kemijski sastav i struktura razlikuju od pasivnog filma koji djeluje zaštitno, dok se ispod nalazi područje metala u kojem je udio kroma snižen.

Otpornost na rupičastu koroziju procjenjuje se na osnovi PREN broja (PREN – Pitting resistance equivalent number) koji označuje ekvivalent otpornosti na rupičastu koroziju [13].

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + (3,0 - 3,3) \times \% \text{Mo} + (16-30) \times \% \text{N}. \quad (2)$$



Slika 8. Rupičasta korozija na kućištu sata [14]

Načini zaštite od rupičaste korozije [5]:

- upotreba visokolegiranog čelika s dodatkom Mo ($\sim 2\%$)
- nakon zavarivanja površinu mehanički, kemijski ili elektrokemijski obraditi
- smanjiti agresivnost medija (povišenje pH-vrijednosti i snižavanje temperature)
- anodna zaštita konstrukcije.

2.3.4. Interkristalna korozija

Posebno je opasan oblik korozije jer napreduje vrlo nevidljivo duž granica kristalita (zrna) čime se izaziva razaranje metalne veze među kristalitima u mikrostrukтури čelika i konačno raspad čitavog dijela. Interkristalna korozija može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Najčešće zahvaća nehrđajuće čelike, legure na bazi nikla i aluminija. Top tipu korozije posebno su podložni austenitni i feritni nehrđajući čelici [4].

Smanjenje sklonosti interkristalnoj koroziji postiže se [10]:

- žarenjem ($1050 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 – 40 min) i gašenjem u vodi
- snižavanjem udjela ugljika $C < 0,03\%$, što onemogućuje izlučivanje karbida
- stabilizacijom karbidotvornim metalima Ti, Nb, Ta koji su jači karbidotvorci od Cr, pa grijanjem nastaju karbidi TiC, NbC, TaC, a ne potencijalno opasni Cr_{23}C_6 .

2.3.5. Selektivna korozija

Selektivna korozija napada samo jednu (neplemenitiju) od faza ili komponenata višefaznoga ili višekomponentnog materijala. Komponenta selektivne korozija obično se pojavljuje na jednofaznim legurama, kao što je pojava decinkacije mjedi s $>15\% \text{Zn}$, u vodi i tlu. Pritom dolazi do otapanja cinka, a ostaje porozna Cu matrica [2,5].

2.4.6. Erozijska korozija

Erozijska korozija nastaje zajedničkim djelovanjem erozije i korozije. Velikom brzinom mehanički odstranjuje zaštitne slojeve na metalu pa je metal svaki put iznova izložen djelovanju korozije. Posebno je opasna u cijevima jer dovodi do oštećenja stjenki cijevi i curenja fluida [3]. Slika 9 prikazuje primjer erozijske korozije.



Slika 9. Erozijska korozija na lopaticama [13]

Neke od metoda sprječavanja su [5]:

- zaštita nanošenjem prevlaka
- primjena materijala veće korozijske i erozijske postojanosti
- zaštita konstrukcijsko tehnološkim rješenjima
- zaštita promjenom okoline (smanjenje agresivnosti medija, primjena inhibitora korozije, katodna zaštita).

2.4.7. Korozijska u procijepu

Korozijska u procijepu (engl. *crevice corrosion*) naziv je za korozijsku pojavu u uskim površinskim pukotinama ili u procijepima konstrukcijske izvedbe materijala istih korozijskih potencijala. U takvim pukotinama i procijepima dolazi do nakupljanja vode i nečistoća, povećava se kiselost otopine, smanjuje se pH-vrijednost te povećava koncentracija agresivnih čimbenika. Unutarnji dio procijepa postaje anodno područje dok se katodna reakcija zbiva na vanjskom dijelu procijepa.

Smanjenje sklonosti korozijskoj u procijepu postiže se izbjegavanjem uskih procijepa pri konstruiranju,. Izbjegavanjem naslaga, katodnom zaštitom, izbjegavanjem stagnacije medija te osiguravanjem drenaže.

2.4.8. Napetosna korozijska

Napetosna korozijska je oblik korozijske koji nastaje poradi istodobnog djelovanja agresivnog okruženja i vlačnih naprezanja na materijal konstrukcije. Zaostala naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja su uzrok vlačnih naprezanja koja uzrokuju pukotine. Pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog opterećenja.

Za napetosnu korozijsku istodobno moraju biti ispunjena 3 uvjeta:

1. naprezanje
2. agresivni medij koji u kombinaciji s materijalom pogoduje nastanku napetosne korozijske
3. materijal sklon napetosnoj korozijskoj (legure su sklonije).

Napetosna korozijska je problematična za predviđanje jer su korozijski procesi teško uočljivi, a rezultiraju velikim gubitkom čvrstoće te duktilnih svojstava materijala, poslije i lomom konstrukcije, a sve to uz mali gubitak mase materijala. Smanjenje sklonosti napetosnoj korozijskoj postiže se sniženjem vlačnog naprezanja toplinskom obradom, konstrukcijskim izmjenama zamjenom materijala ili deaktivacijom medija [4,5].

3. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike [5]:

- s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. *direct current*)
- s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. *alternating current*).

3.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom

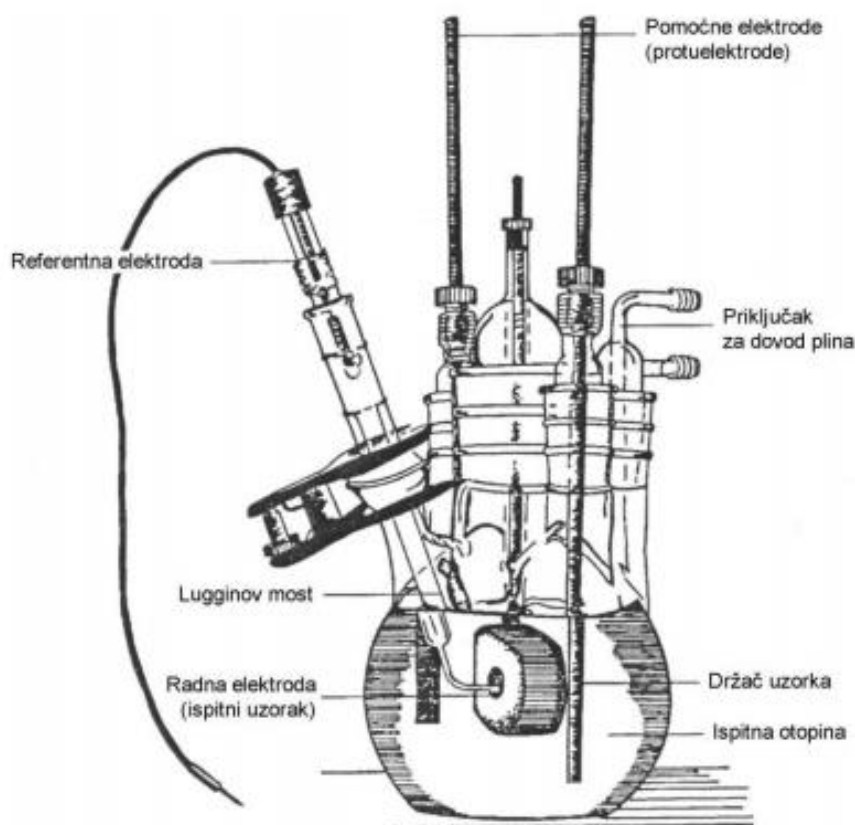
Kod elektrokemijskih ispitivanja procesa korozije DC – tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija).

Potenciostatska polarizacija se provodi posebnim uređajem – potenciostatom, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatske polarizacije, na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se koristi uređaj galvanostat. Narinuti potencijal odnosno struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa se u tom slučaju radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima.

Karakteristika polarizacijskih mjerenja jest da se na sustav djeluje signalom izvana te se prati odziv sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, Ag/AgCl , Cu/CuSO_4 ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat. Slika 10 prikazuje uobičajenu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.

Radna elektroda je ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka promjera $\varnothing 16$ mm, što odgovara veličini držača radne elektrode. Elektrolitu je izložena površina od 1 cm^2 .

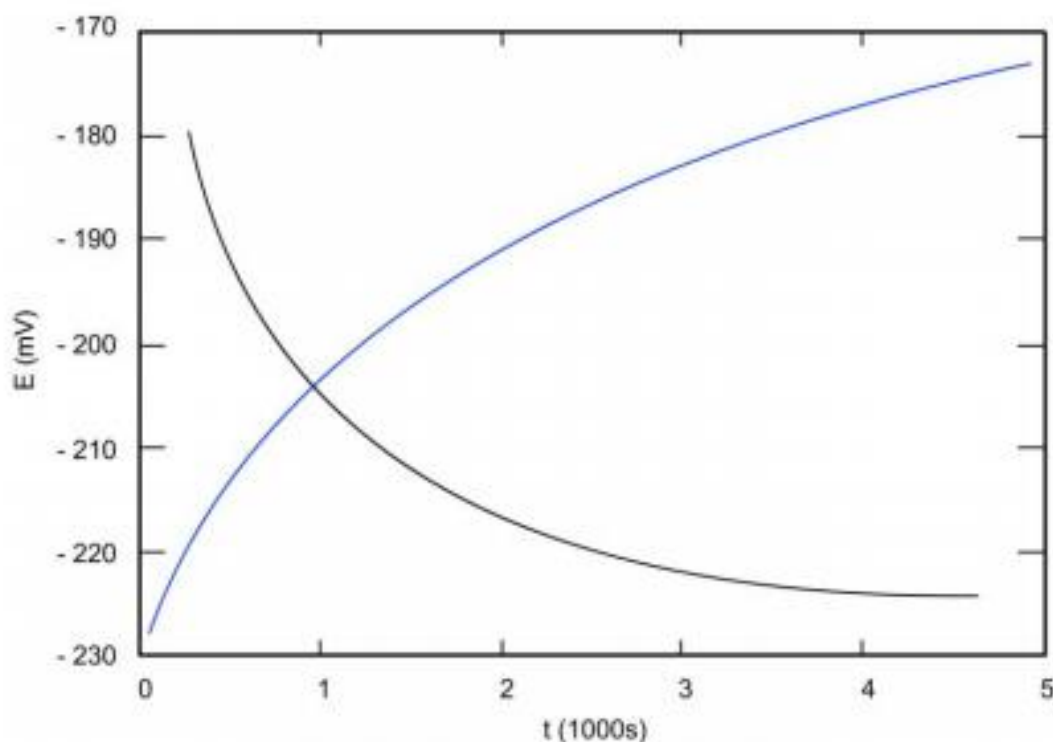
Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda [5].



Slika 10. Prikaz ćelije za elektrokemijska ispitivanja [5]

3.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{ok}

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena. Krivulje u dijagramu $E-t$ mogu izgledati kao na slici 11, a ovise o vrsti materijala koji se ispituje [5]. Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor} . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$).



Slika 11. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [5]

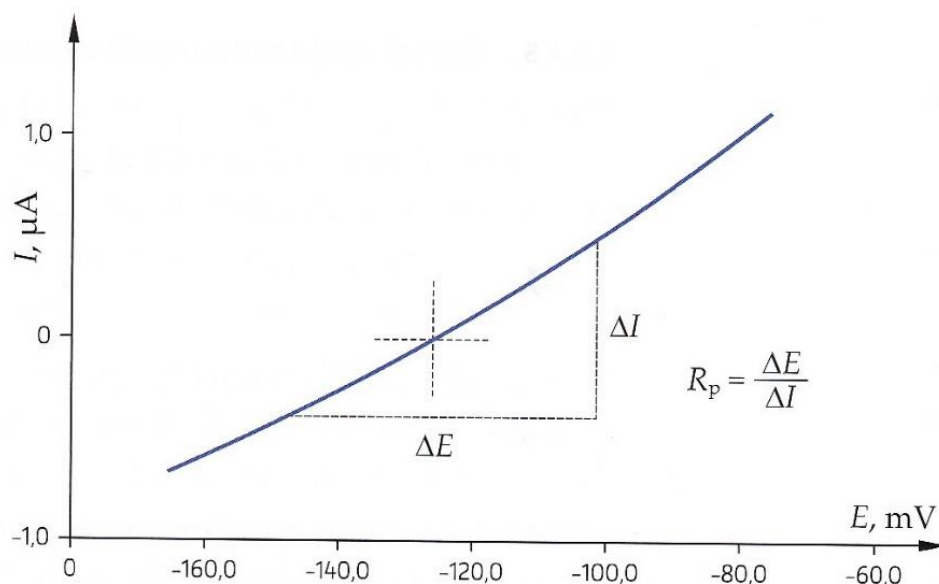
Praćenjem promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} , moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju:

- pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini)
- negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziju)
- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije.

Kada na granici faza metala i otopine stacionarno stanje nije uspostavljeno, razlika potencijala razlikuje se od korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s η i naziva prenaponom.

3.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p

Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji R_p , definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto. Slika 12 prikazuje postupak određivanja polarizacijskog otpora.



Slika 12. Određivanje polarizacijskog otpora [5]

Određuje se u odnosu prema potencijalu otvorenog strujnog kruga u području polarizacije ± 20 mV. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost materijala na medij u kojemu se nalazi.

3.1.3. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednačbi, temeljnoj jednačbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom [5]:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] \right\} \quad (3)$$

gdje je:

j – gustoća struje [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

j_0 – gustoća strujne izmjene

η – prenapon, $\eta = E - E^0$ [mV]

z – broj elektrona

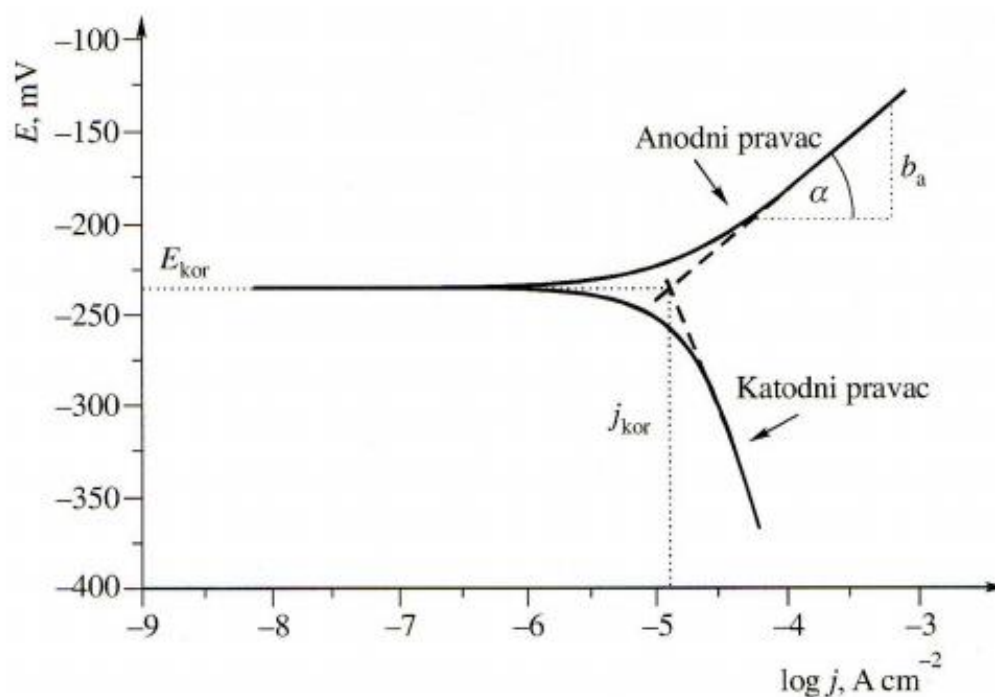
F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1} \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

R – opća plinska konstanta, $R = 8,314$

T – Termodinamička temperatura [K]

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1).

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{\text{kor}} \pm 250 \text{ mV}$) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} , kao što je prikazano na slici 13 [2].



Slika 13. Princip Tafelove ekstrapolacije [15]

3.2. Ispitivanja s izmjeničnom strujom (AC – tehnike)

U elektrokemijskim tehnikama s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, što je slučaj pri uporabi elektrokemijskih polarizacijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC – tehnika), pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza.

3.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je elektrokemijska tehnika ispitivanja koja se temelji na korištenju izmjenične struje. Kod elektrokemijskih tehnika koje koriste izmjeničnu struju ne dolazi do narušavanja sustava, pa se elektrokemijska impedancijska spektroskopija koristi za istraživanja reakcija na granici faza. Opisivanja granice elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, moguće je opisati kao električni krug koji se sastoji od kombinacija otpornika i kondenzatora. Zato za svaki ispitivani uzorak postoji njegov ekvivalentni električni krug [5, 16].

Jednom kada se odabere određeni model, mogu se povezati fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima električnoga kruga i izvući numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerenih podataka s modelom kruga. Interpretacijom rezultata dolazi se do informacija o elektrokemijskim parametrima površine elektrode te do podataka o korozijskom procesu i njegovu mehanizmu.

3.2.2. Elementi ekvivalentnog kruga

U tablici 1 prikazane su impedancijske jednadžbe za pojedine elemente eklektičnog kruga. Da bi se odredila ukupna impedancija u strujnome krugu potrebno je kombinirati impedancijske vrijednosti pojedinih elemenata [15].

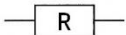
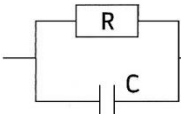
Za paralelno spojene elemente kruga vrijednosti inverzne impedancije se zbrajaju.

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (4)$$

Za dva serijski spojena elementa kruga zbrajaju se vrijednosti inverzne impedancije:

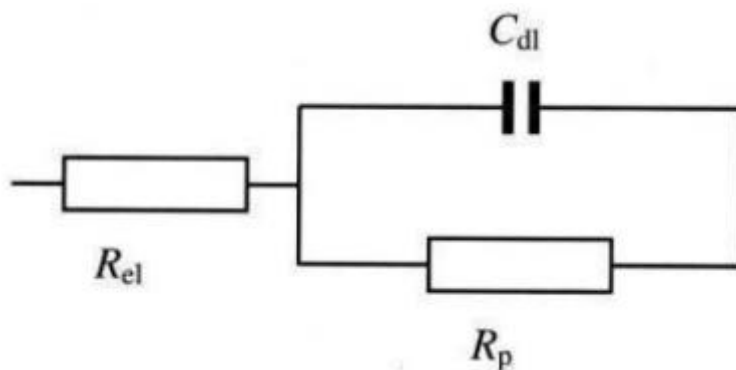
$$Z_s = Z_1 + Z_2 \quad (5)$$

Tablica 1. Impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog električnog kruga

Element kruga	Simbol	Impedancijska jednadžba	Značajke
otpornik		$Z = R + j \cdot 0$	impedancija otpornika nema imaginarne komponente, struja je u fazi s potencijalom, tj. nema faznog pomaka, te su struja i impedancija neovisne o frekvenciji
kondenzator		$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$	impedancija kondenzatora nema realne komponente, a imaginarna komponenta je funkcija kapaciteta i frekvencije; pri visokim frekvencijama impedancija teži k nuli dok pri niskim frekvencijama teži beskonačnoj vrijednosti
paralelno spojeni otpornik i kondenzator		$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$	zbroj inverznih vrijednosti impedancije paralelno spojenih otpornika i kondenzatora

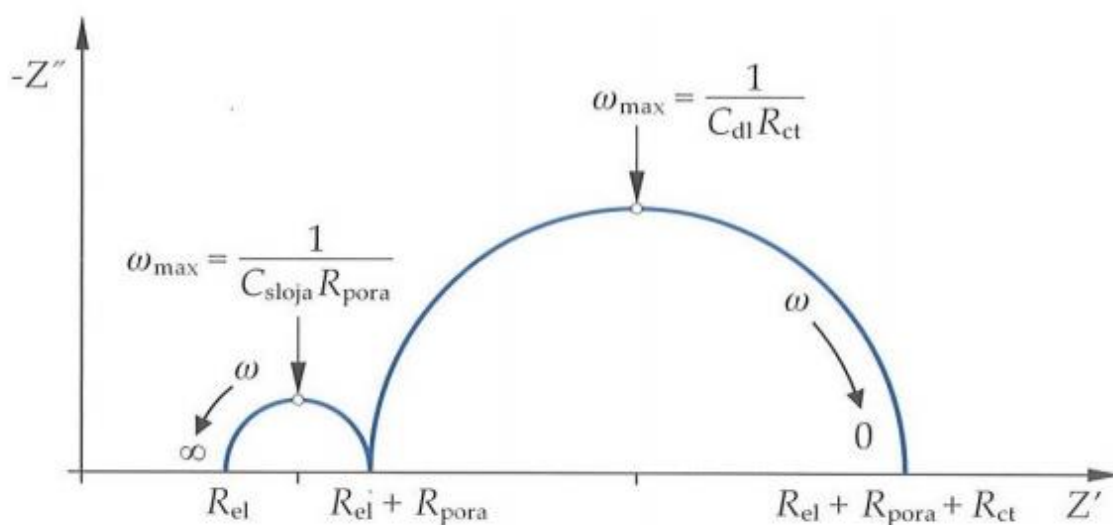
3.2.3. Randlesov ekvivalentni električni krug

Randlesov ekvivalentni električni krug primjenjuje se za opisivanje jednostavne elektrokemijske ćelije, a sastoji se od polarizacijskog otpora R_p , kapaciteta dvosloja C_{dl} i otpora elektrolita R_{el} , slika 14 [17].

**Slika 14. Randlesov krug [18]**

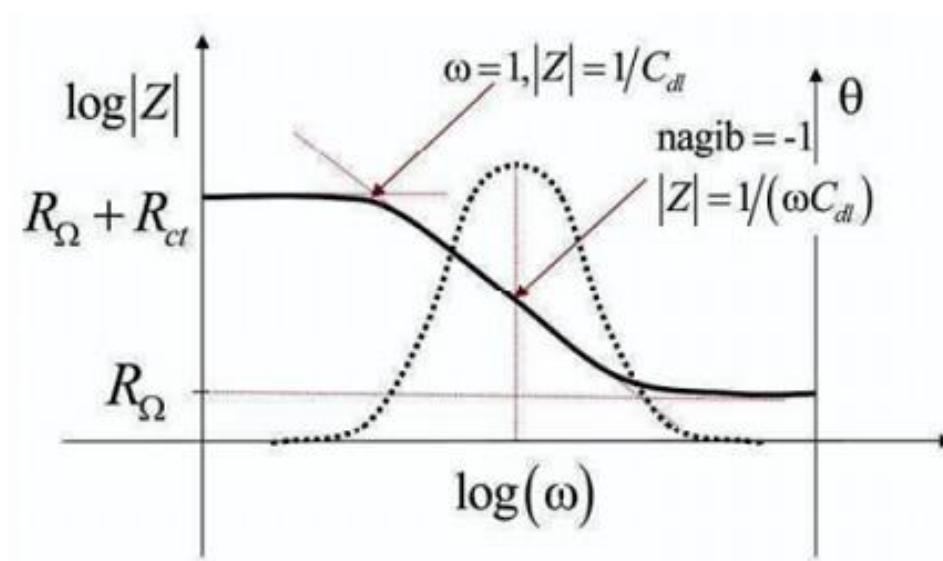
Dobiveni podaci elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazuju se grafički Nyquistovim i Bodeovim dijagramima.

Nyquistov dijagram prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije u ovisnosti prema realnoj komponenti za svaku, sustavom zadanu frekvenciju. Nyquistov dijagram za Randlesov krug prikazan je na slici 15. Prema ekvivalentnom strujnom krugu na slici 14, Randlesov strujni krug sastoji se od samo jednog kondenzatora. Zato je sustav u Nyquistovom dijagramu prikazan s jednom kapacitivnom petljom u obliku polukruga. Na najvišim frekvencijama gdje polukrug siječe realnu os nalazi se otpor elektrolita, dok se na najnižoj frekvenciji nalaze otpor elektrolita i polarizacijski otpor. Vrijednost polarizacijskog otpora jednaka je promjeru polukruga [5,17].



Slika 15. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski krug [5]

Bodeov dijagram grafički prikazuje podatke koji su jednaki kao i na Nyquistovom dijagramu. Bodeov dijagram je ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije i faznog kuta, o logaritmu frekvencije $\log(\omega)$. Na visokim frekvencijama očitava se otpor elektrolita, dok se u spektru visokih frekvencija očitava otpor elektrolita i polarizacijski otpor, kao što je prikazano na slici 16. Između perioda visokih i niskih frekvencija krivulja ima oblik pravca s nagibom -1 [5, 19].



Slika 16. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [17]

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija pokazala se kao učinkovita nerazorna tehnika za istraživanje premaza kojom je moguće opisati ponašanje organskih premaza u smislu unosa vode u premaz, gubitka prionjivosti, mjehuranja, ljuštenja i korozije podloge ispod premaza. Primjena EIS-a omogućuje proizvođačima premaza i istraživačima da brzo dođu do detaljnih informacija o zaštitnim svojstvima premaza u različitim elektrolitima koji simuliraju okolišne uvjete u eksploataciji, zbog čega je EIS danas standardan alat za kontrolu formulacija premaza u razvoju i istraživanjima [5].

4. NEHRĐAJUĆI ČELICI

Korozijska postojanost je svojstvo otpornosti materijala na djelovanje okolnog medija. Korozijski je postojaniji onaj materijal kod kojeg, u jednakim vanjskim uvjetima dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture.

4.1. Uvjeti korozijske postojanosti čelika

Proces korodiranja (otapanja) materijala povezan je sa sposobnošću pasiviranja površine, tj. stvaranja tanke guste zaštitne prevlake. Na intenzivnost pasivacije čelika najviše utječe maseni udio kroma i drugih legirnih elemenata – Ni, Mo, W, Ti i Al, koji moraju biti otopljeni u kristalu mješancu željeza. Što je viši %C, to je veća opasnost od stvaranja karbida, posebno kromovih, čime se osiromašuje čvrsta otopina na legirnim elementima. Suvremenim postupcima pročišćavanja maseni udio ugljika može se smanjiti i do 0,02 %.

Da bi čelik bio potpuno postojan, moraju istovremeno biti ispunjena dva uvjeta.

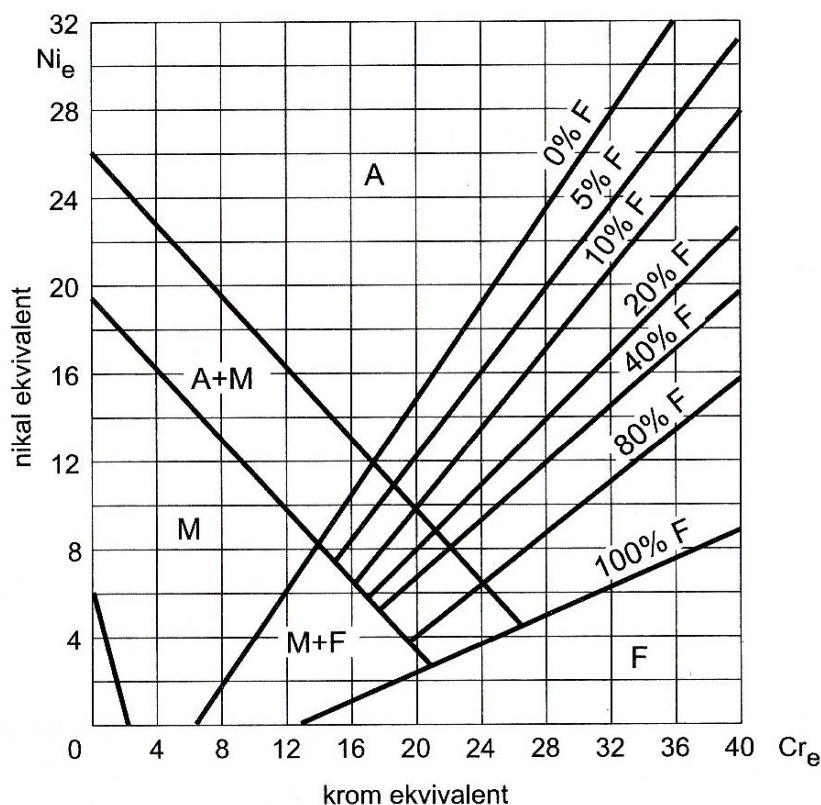
Prvi nužan uvjet pasivnosti čelika, odnosno potpune korozijske postojanosti, je da čelik sadrži bar 12 %Cr i to u čvrstoj otopini. Današnji korozijski postojani čelici sadrže i do 30 %Cr.

Drugi uvjet korozijske postojanosti je homogena monofazna mikrostruktura. Da bi se izbjegla opasnost nastanka lokaliteta čiji je elektropotencijal različit od potencijala osnovne mase čelika, tj. opasnost pojave galvanskih članaka u strukturi, korozijski postojani čelici teorijski bi morali imati potpuno feritnu (F), austenitnu (A) ili martenzitnu (M) mikrostrukturu bez karbida, oksida ili drugih intermetalnih faza [10].

Dobar uvid u postizivu mikrostrukturu na osnovi poznatog kemijskog sastava daju tzv. strukturni dijagrami. Schaefflerov dijagram za gašeno stanje (slika 17) pomaže u definiranju strukturnog stanja čelika na osnovi poznavanja Cr-ekvivalenta (Cr_e) i Ni-ekvivalenta (Ni_e).

$$Cr_e = \%Cr + 2 (\%Si) + 1,5 (\%Mo) + 0,5 (\%V + \%Nb + \%Ti) + 1 (\%Al) \quad (6)$$

$$Ni_e = \%Ni + 30 (\%C) + 0,5 (\%Mn) + 0,6 (\%Cu) + 20 (\%N) + 0,5 (\%Co) \quad (7)$$



Slika 17. Schaefflerov strukturni dijagram [10]

4.2. Podjela nehrđajućih čelika

Postoji mnogo različitih podjela nehrđajućih čelika, a osnovna podjela je na [10]:

- austenitne
- feritne
- martenzitne
- austenitno – feritne (dupleks)
- precipitacijski očvršćene čelike.

Osnovne skupine nehrđajućih čelika razlikuju se prema magnetnim svojstvima što se može iskoristiti za grubu identifikaciju nekih skupina. Austenitni čelici nisu magnetični. Ako sadrže manju količinu delta ferita ili ako su deformirani u hladnom stanju mogu pokazivati slaba feromagnetična svojstva. Martenzitni i feritni nehrđajući čelici su feromagnetični. Dupleks čelici su relativno jako magnetični zbog visokog udjela ferita u mikrostrukturi [20].

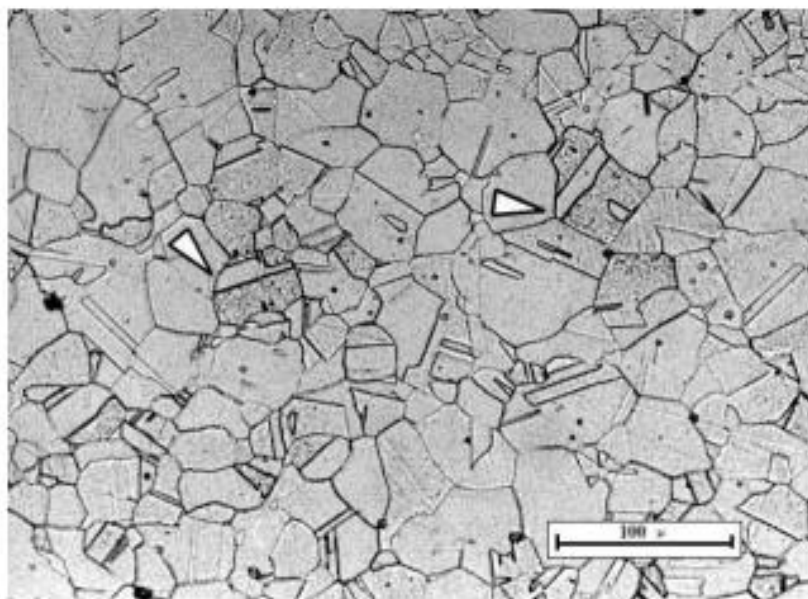
4.2.1. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući čelici su na prvom mjestu po ukupnoj proizvodnji i po broju različitih vrsta. Korozijski su postojani u puno različitih medija. Minimalna granica razvlačenja na sobnoj temperaturi iznosi oko 210 N/mm^2 . Ne mogu se toplinski očvrsnuti. Zadržavaju dobra svojstva na vrlo niskim temperaturama. Maksimalna temperatura primjene je oko $760 \text{ }^\circ\text{C}$, do koje ne dolazi do smanjenja čvrstoće i otpornosti na oksidaciju. Mogu se (značajno) očvrsnuti hladnom deformacijom. Primjenjuju se u uvjetima kad se traži dobra postojanost na atmosfersku koroziju i koroziju na povišenoj temperaturi.

Legiraju se elementima koji osiguravaju formiranje austenitne mikrostrukture: niklom, dušikom i bakrom. Ukupni maseni udio gamagenih legiranih elemenata uglavnom prelazi 8 %. Ugljik, iako nije legirni element također promiče austenitnu mikrostrukturu, a dodaje se i zato što povisuje otpornost na puzanje. Dušik, osim što promiče austenitnu strukturu, povisuje čvrstoću na sobnoj i niskim temperaturama. Austenitni čelici primjenjuju se u vrlo različitim područjima, od nosivih konstrukcija i primjene u arhitekturi, preko kuhinjskih uređaja do medicinske opreme. Široko područje primjene imaju ne samo zbog dobre korozijske postojanosti već i zbog dobre oblikovljivosti, zavarljivosti, izdržljivost i dr.

Neki austenitni čelici s visokim udjelom legiranih elemenata mogu izdržati vrlo visoke temperature i primjenjuju se do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (nosači i košare u pećima za toplinsku obradu. Ovi čelici, osim visokog udjela kroma, imaju visoki udio silicija, a često i aluminijske i ugljika, čime se značajno povisuje otpornost na oksidaciju i pougljičavanje te čvrstoća na visokoj temperaturi [10, 20].

Austenitni nehrđajući čelici su osjetljivi na napetosnu koroziju pa se ne preporuča njihova primjena u okruženju s morskom vodom ili mediju koji sadrži kloride te u jako korozivnim medijima. Opasnost od ovog tipa korozije povećana je ako je konstrukcija izvedena zavarivanjem. Slika 18 prikazuje mikrostrukturu austenitnog nehrđajućeg čelika.



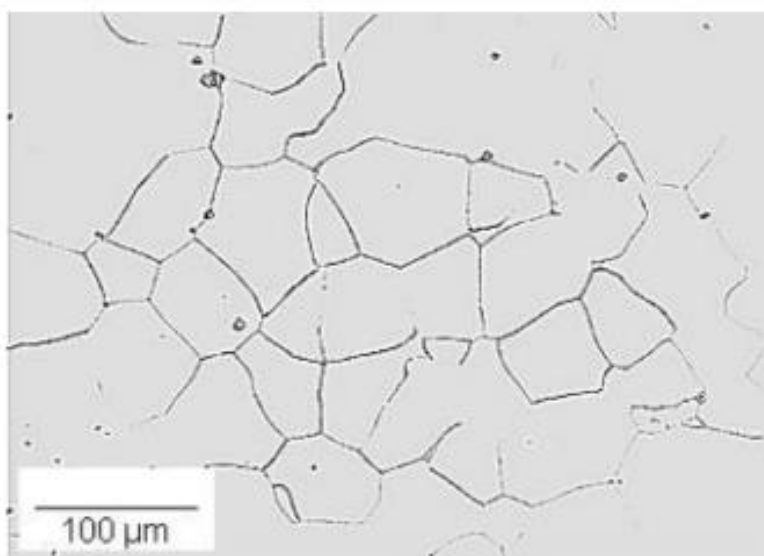
Slika 18. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [10]

Austenitni nehrđajući čelici potpuno su otporni na opću atmosfersku koroziju pri sobnoj temperaturi. Na povišenoj temperaturi otpornost nije potpuna i s vremenom dolazi do razaranja materijala. Otpornost na opću koroziju u morskoj vodi je prilično visoka. Brzina korozije iznosi oko $2,5 \times 10^{-5}$ mm/god ili manje. Unatoč tome što imaju jako dobru korozijsku postojanost, austenitni čelici u određenim uvjetima prerade i primjene mogu postati osjetljivi na interkristalnu, rupičastu, napetosnu, galvansku i koroziju u procijepu te mikrobiološki izazvanu koroziju i erozijsku koroziju [20].

Zavarljivost im je vrlo dobra. Veliki utjecaj na zavarljivost ima kemijski sastav, a osobito sadržaj sumpora i fosfora. Zbog velikog unosa topline tijekom zavarivanja, u zoni utjecaja topline mijenja se mikrostruktura osnovnog materijala. Po granicama austenitnih zrna mogu se izlučiti karbidi i druge štetne faze što je preduvjet za nastanak interkristalne korozije. U zavaru i oko zavara mogu zaostati napetosti što može dovesti do napetosne korozije.

4.2.2. Feritni nehrđajući čelici

Svojim sastavom feritni nehrđajući čelici osiguravaju stabilnost α -rešetke sve do tališta, pa se kao takvi, ne mogu zakaliti. Oni sadrže visoki udio kroma (13 do 17 %) uz nizak sadržaj ugljika (0,01 do 0,2 %), dakle veliki Cr/C omjer. Naime, krom, kao stabilizator ferita, pri povišenim temperaturama otežava ili u potpunosti sprječava pretvorbu α -rešetke u γ -rešetku, pa se dodatkom tog metala, uz prekoračenje granice pasivnosti, mora prevladati i djelovanje ugljika kao stabilizatora austenita. S obzirom na vrlo malu topljivost ugljika u feritu, ovi čelici sadrže i karbide s $\sim 6\% \text{C}$ i čak $> 70\% \text{Cr}$. Zbog vezanja dijela kroma u karbide, povišenjem sadržaja ugljika u čeliku raste granica pasivnosti. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika prikazana je na slici 19 [10].

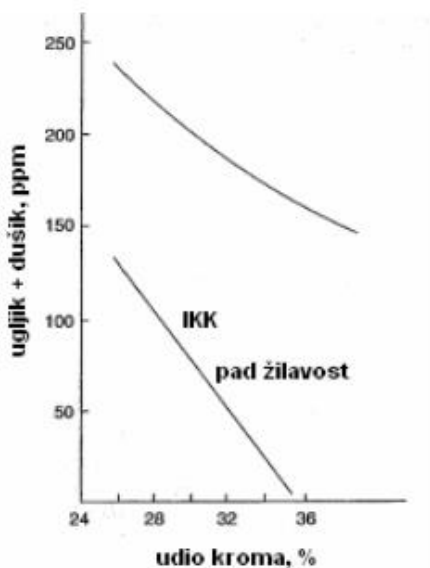


Slika 19. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [10]

Većina feritnih nehrđajućih čelika na dovoljno visokoj temperaturi osim ferita sadrži i određenu količinu austenita. Uz dovoljno brzo ohlađivanje do sobne temperature austenit će prijeći u martenzit. Samo pri vrlo sporom ohlađivanju ili izotermičkim žarenjem može se izbjeći pretvorba austenita u martenzit.

Postoje tri uzroka smanjenja žilavosti i povećanja krhkosti feritnih čelika: krhkost 475 °C, formiranje sigma faze i visoko-temperaturna krhkost. Prve dvije pojave intenziviraju se s povećanjem sadržaja kroma u čeliku i produljenjem vremena zadržavanja na kritičnoj temperaturi. Kako se feritni čelici najčešće ne primjenjuju iznad 400 °C nema velike opasnosti od nastanka krhkosti 475 °C i izlučivanja sigma faze. Visoko-temperaturna krhkost povezana je s promjenama mikrostrukture koje mogu nastupiti npr. pri zavarivanju, a posljedice su pad mehaničkih svojstava i senzibilizacija mikrostrukture prema interkristalnoj koroziji [20].

Feritni čelici mogu biti podložni interkristalnoj, rupičastoj i koroziji u procijepu. Kako u sastavu nemaju nikla, otporni su na napetosnu koroziju i bolji su izbor od austenitnih nehrđajućih čelika za medije koji sadrže kloride. Mikrostrukturne promjene koje nastaju tijekom zavarivanja mogu jako smanjiti korozijsku postojanost. Rupičasta korozija i korozija u procijepu mogu se spriječiti izborom čelika s optimalnim kemijskim sastavom i strukturom. Na pojavu interkristalne korozije teško je utjecati osobito ako se primjenjuje zavarivanje. Mehanizam nastanka je sličan kao kod austenitnih čelika. Ako se po granicama kristalnih zrna izluče karbidi i/ili nitridi i smanji se udio kroma uz granicu zrna ispod granične vrijednosti, stvoreni su uvjeti za nastanak interkristalne korozije. Otpornost na interkristalnu koroziju je direktno ovisna o sadržaju kroma i intersticijskih elemenata (ugljika i dušika), slika 20 [10,20].

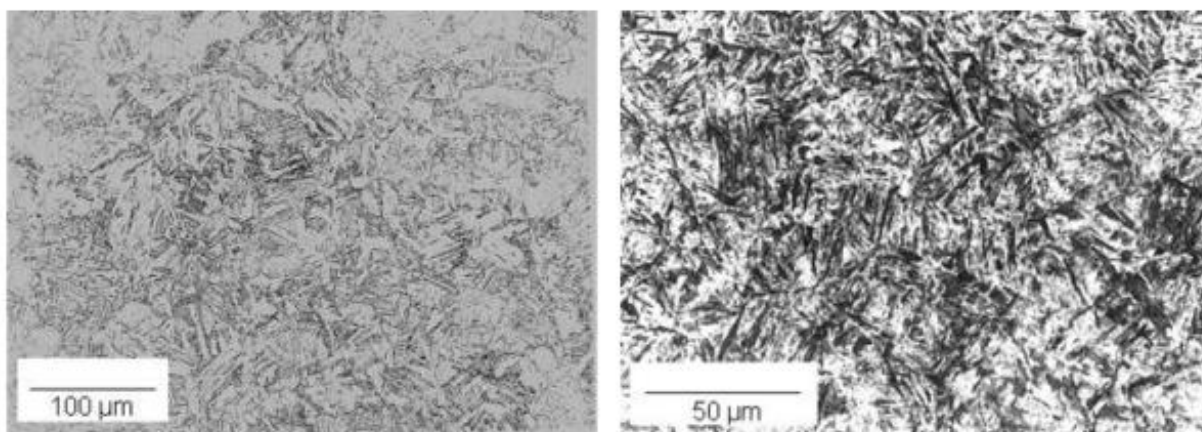


Slika 20. Utjecaj kroma, dušika i ugljika na otpornost prema interkristalnoj koroziji [20]

4.2.3. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici, zbog potrebe zakaljivanja, imaju povišeni udio C (0,20-1,0%), te u pravilu iznad 13 %Cr (do 18 %). Mogu sadržavati i do 1,3 %Mo i 2,5 %Ni. Feromagnetični su i optimalna mehanička svojstva i korozijska postojanost postiže se kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem. Martenzitni čelici kristaliziraju iz taline u delta ferit, a zatim pri hlađenju prelaze u austenit, koji daljnim hlađenjem prelazi u martenzit (slika 21). Mala toplinska vodljivost ovih čelika zahtjeva postepeno ugrijavanje na temperaturu austenitizacije i gašenje u ulju ili vakuumu (i zbog opasnosti od oksidacije).

Što je viši % C i % Cr to će biti potrebna viša temperatura austenitizacije da se otopi što više ugljika u austenitu (zbog zakaljivosti) i što više kroma (zbog korozijske postojanosti).



Slika 21. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [10]

Martenzitni nehrđajući čelici su feromagnetični. Primjenjuju se za lopatice parnih, plinskih i mlaznih turbina na relativno niskim radnim temperaturama, za parne cjevovode, vodne turbine, brane u kanalima sa slatkom vodom, cijevi i ventile u rafinerijama nafte, obloge valjaka za kontinuirano lijevanje i dr. Niskougljični supermartenzitni čelici koriste se za naftovode i plinovode. Čelici s višim udjelom kroma i ugljika koriste se za kirurške instrumente, pribor za jelo, zupčanike i osovine. Ne koriste se na temperaturama višim od 650 °C zbog pada mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti [20].

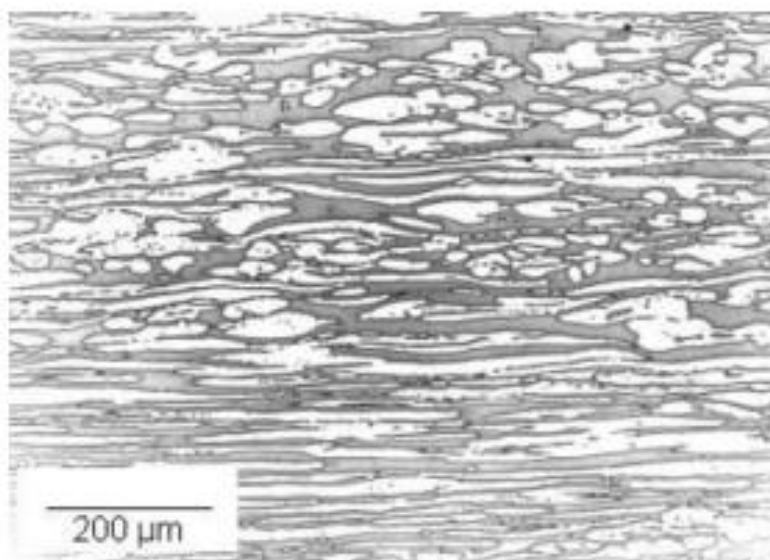
4.2.4. Austenitno – feritni (dupleks) nehrđajući čelici

Dupleks feritno-austenitni nehrđajući čelici dobili su ime po svojoj mikrostrukturi koja se sastoji od ferita i austenita u podjednakim volumnim udjelima (50:50). Poznati su još od 1930. godine ali zbog problema sa zavarivanjem, korozijskom postojanošću i krhkošću, nisu bili u široj primjeni do 80-ih godina prošlog stoljeća. Kad su navedeni problemi riješeni, uglavnom dodavanjem dušika, počinje nagli razvoj i primjena dupleks čelika. Danas se dupleks čelici primjenjuju na mnogim mjestima zbog svojih superiornih korozijskih i vrlo dobrih mehaničkih svojstva. Zbog visokog udjela ferita oni su feromagnetični, imaju višu toplinsku vodljivost i nižu toplinsku rastezljivost od austenitnih čelika. Na mjestima gdje se traži visoka otpornost na napetosnu i rupičastu koroziju, bolji su izbor od austenitnih čelika [20].

Zbog relativno visoke čvrstoće dupleks čelici su optimalan izbor za konstrukcije izložene koroziji, gdje dolazi do izražaja njihova izvanredna kombinacija korozijske postojanosti i mehaničkih svojstava. Navedena svojstva omogućuju smanjenje nosivih presjeka i smanjenje ukupne mase proizvoda. Plinovodi i naftovodi se često rade baš od ovih čelika. U blažem korozivnom okruženju mogu biti dovoljno dobra zamjena za puno skuplje niklove legure. Dupleks čelici imaju puno višu granicu razvlačenja (oko 425 N/mm^2) u odnosu na austenitne (oko 210 N/mm^2). Tvrdća im je također viša, a shodno tome i otpornost na abrazijsko trošenje. Većina novijih dupleks čelika ima dobru žilavost i duktilnost. Zbog velikog udjela feritne faze, pri sniženju temperature naglo prelaze iz žilavog u krhko područje, slično kao feritni nehrđajući čelici. Donja temperatura primjene je ograničena na -40 °C [10].

Gornja temperatura primjene dupleks čelika je oko 315 °C , zbog brojnih mikrostrukturnih precipitata koji se mogu izlučiti na relativno niskoj temperaturi, a koji loše utječu na korozijsku postojanost i mehanička svojstva. Toplinska rastezljivost dupleks čelika slična je toplinskoj rastezljivosti ugljičnih i niskolegiranih čelika. Ova podudarnost omogućava njihovo međusobno spajanje u nekim proizvodima (npr. tlačne posude) bez opasnosti od pojave prevelikih napetosti pri kasnijem zagrijavanju tijekom eksploatacije [20].

Mikrostruktura dupleks čelika prikazana je na slici 22.



Slika 22. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čelika [10]

Osnovni legirni elementi u dupleks čelicima su krom i nikal, a vrlo važnu ulogu u formiranju mikrostrukture imaju još i dušik, molibden, bakar, mangan, silicij i volfram. Međusobni utjecaj legirnih elemenata je vrlo složen pa se, zbog postizanja izbalansiranog odnosa ferita i austenita mora paziti na količinu svakog elementa.

Sadržaj kroma u dupleks čelicima iznosi između 21 i 33 %. Minimalna količina kroma dovoljna da spriječi atmosfersku koroziju čelika stvaranjem stabilnog pasivnog filma na površini iznosi oko 11 %. Krom je alfa-gen legirni element, što znači da se dodavanjem kroma stabilizira feritna, prostorno centrirana kubična struktura. Porastom sadržaja kroma raste otpornost na koroziju. Krom također povišuje otpornost prema oksidaciji na povišenim temperaturama. Ako je sadržaj kroma viši, potrebno je više nikla radi formiranja željene dupleks strukture. Povećanjem sadržaja kroma povećava se i sklonost nastajanju štetnih intermetalnih faza [10, 20].

Dupleks čelici sadrže između 4 i 9 % nikla. Nikal stabilizira austenitnu, plošno centriranu kubičnu kristalnu strukturu koja je zaslužna za vrlo dobru žilavost dupleks čelika. Dodavanjem nikla smanjuje se izlučivanje nepoželjnih intermetalnih faza [20].

Dušik je jaki gamageni element i zajedno s niklom osigurava dovoljnu količinu austenita u strukturi dupleks čelika, što je posebno važno kod zavarivanja. Kod dupleks čelika s visokim sadržajem kroma i molibdena dušik sprječava nastanak nepoželjne sigma-faze. Također značajno povišuje čvrstoću, otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procijepu. Dodavanjem dušika smanjuje se formiranje intermetalnih faza na povišenim temperaturama.

Dupleks čelici sadrže do 4 %Mo. Molibden je alfa-geni legirni element i skupa s kromom djeluje u smislu poboljšanja otpornosti dupleks čelika na koroziju u medijima koji sadrže kloride. Povećanjem sadržaja molibdena raste opasnost od izlučivanja nepoželjnih intermetalnih faza.

Bakar, volfram i silicij dodaju se dupleks čelicima zbog poboljšanja otpornosti na rupičastu koroziju te koroziju u procijepu [10,20].

Dupleks nehrđajući čelici imaju puno bolju korozijsku postojanost prema napetosnoj koroziji od austenitnih nehrđajućih čelika. Zbog visokog masenog udjela kroma i nižeg udjela nikla osobito su otporni prema napetosnoj koroziji u kloridnom okruženju.

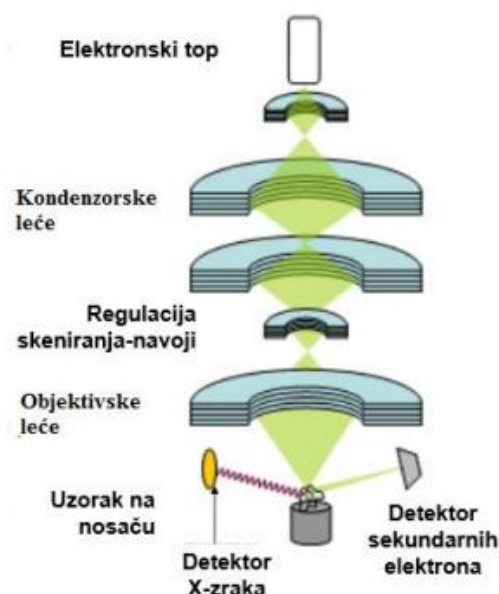
Postojanost dupleks čelika prema rupičastoj koroziji (pittingu) je jako dobra zahvaljujući prvenstveno visokom udjelu kroma, volframa i molibdena i dušika. Otpornost na ovaj tip korozije može se odrediti prema kemijskom sastavu, preko vrijednosti djelotvorne sume – DS. Najveći utjecaj na vrijednost djelotvorne sume ima dušik, a nešto manji utjecaj imaju molibden, volfram i krom. Mikrostrutura također ima određeni utjecaj na otpornost na rupičastu koroziju.

Povećan volumni udio feritne faze i precipitati nitrida u krupnim feritnim zrnima, koji u određenim uvjetima mogu nastati pri zavarivanju dupleks čelika, nepovoljno utječu na otpornost prema rupičastoj koroziji [20].

5. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINE MATERIJALA

5.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) jedna je od najčešće korištenih metoda u karakterizaciji površine materijala. SEM uređaji rade na povećanjima od 10 do preko 500 000, pa osim morfologije mogu poslužiti i za dobivanje informacija o kemijskom sastavu materijala blizu njegove površine. U standardnom SEM ispitivanju generira se snop primarnih elektrona fokusiran u točku promjera oko 5 nm, sa energijama elektrona koje variraju od 100 eV do 50 keV. U slučaju neelastičnog rasipanja primarni elektroni predaju dio svoje energije elektronima u materijalu, čime se stvaraju uvjeti za njihovu emisiju u vidu sekundarnih elektrona koji obično imaju energiju manju od 50 eV. Dio neelastično predane energije primarnih elektrona dovodi i do pobuđivanja elektrona iz elektronskih ljuski atoma, a tako pobuđeni atomi vraćaju se u osnovno stanje (snopom fotona X zračenja). Dio elastično rasutih primarnih elektrona vraća se iz materijala kroz površinu (s vjerojatnošću proporcionalnoj atomskom broju). Slika 23 prikazuje princip rada SEM [21].



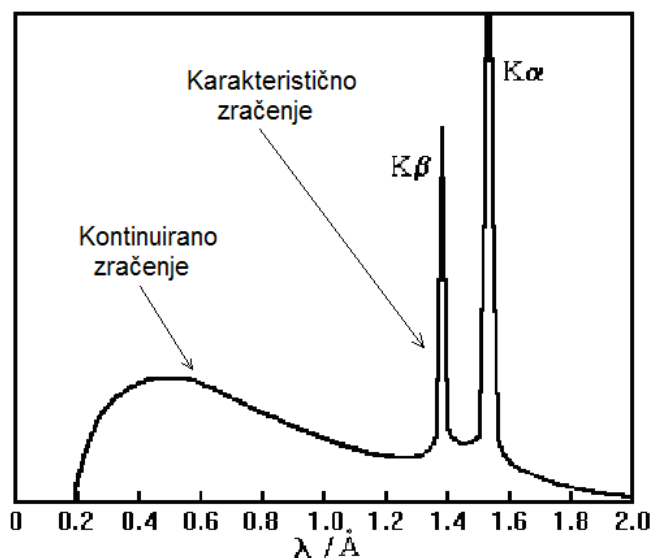
Slika 23. Princip rada SEM-a [22]

Određivanje kvantitativnog i kvalitativnog kemijskog sastava SEM-om se postiže uz pomoć energetske disperzivne spektrometrije (EDS) [21]. Energijska disperzivna spektrometrija (EDS - engl. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) je analitička metoda koja se koristi za analizu kemijskih elemenata prisutnih u nekom uzorku ili kemijsku karakterizaciju uzorka.

5.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

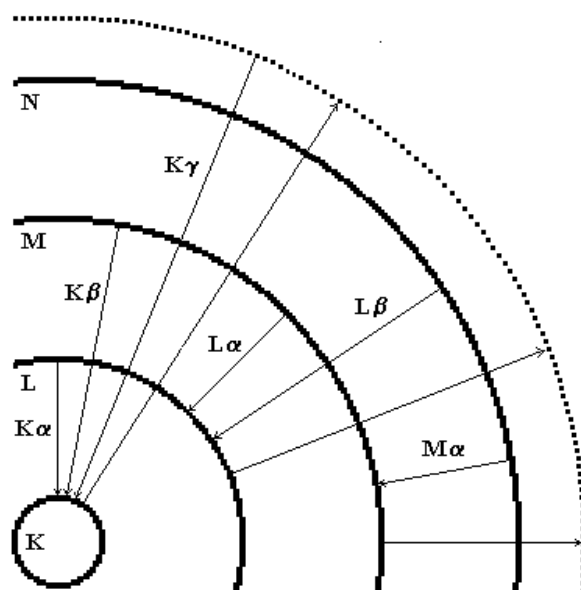
Rendgenska difrakcijska analiza ima brojne primjene u istraživanju materijala pa tako i nano-materijala. U prvom redu koristi se za određivanje kristalne strukture materijala te kvalitativnu i kvantitativnu analizu, potom za određivanja parametara elementarne (jedinične) ćelije, mjerenja veličine kristalita, otkrivanja defekata u strukturi te njihove prirode broja i raspodjele, utvrđivanja prisutnosti onečišćenja, određivanja faznih dijagrama, faznih prijelaza, čvrstih otopina, istraživanja polimorfizma, itd [23].

Rendgensko zračenje je elektromagnetska radijacija u području od 10^{-8} do 10^{-15} m (dio elektromagnetskog spektra između γ zraka i ultraljubičastih zraka). Spektar rendgenskog zračenja sastoji se od kontinuiranog i karakterističnog spektra (slika 24).



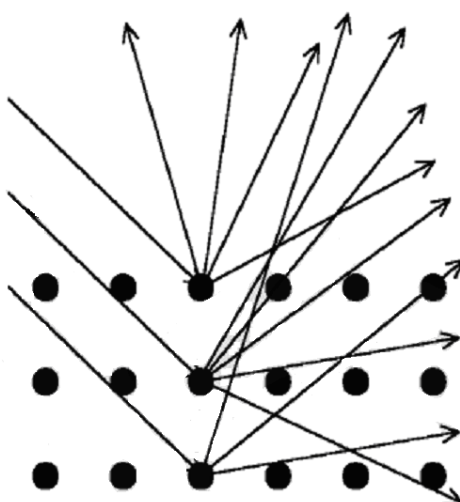
Slika 24. Kontinuirani i karakteristični spektar rendgenskog zračenja [23]

Karakteristični spektar nastaje preskakanjem elektrona atoma anode s jednog elektronskog nivoa na drugi (slika 25). Zrake karakterističnog spektra imaju točno određenu valnu dužinu, a njihov intenzitet mnogo je veći od intenziteta kontinuiranog spektra. Zbog toga se karakteristični spektar koristi u rendgenskoj difrakciji. Pri ozračivanju materijala rendgenskim zračenjem dolazi do više pojava. Pojava od najveće važnosti je difrakcija rendgenskih zraka. Do difrakcije dolazi budući da rendgenske zrake koje padnu na atom pobuđuju elektrone na osciliranje i oni postaju izvor elektromagnetskih zraka koje emitiraju u svim pravcima.



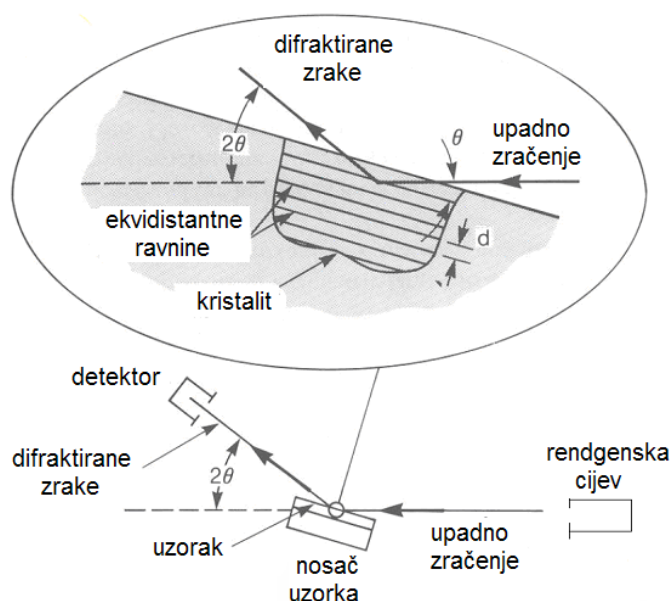
Slika 25. Nastajanje karakterističnog rendgenskog zračenja [23]

Ove emitirane zrake imaju istu frekvenciju, odnosno valnu dužinu, kao i upadne rendgenske zrake, pa se može reći da dolazi do raspršenja rendgenskih zraka na električnim omotačima pojedinih atoma materijala (slika 26). Na pravilnoj trodimenzionalnoj (kristalnoj) strukturi, koja se periodički ponavlja u prostoru, svaki atom za sebe raspršuje rendgensko zračenje u svim smjerovima. Hoće li se u određenom smjeru registrirati zračenje ovisi o interferenciji rendgenskih zraka raspršenih sa svakog pojedinog atoma.



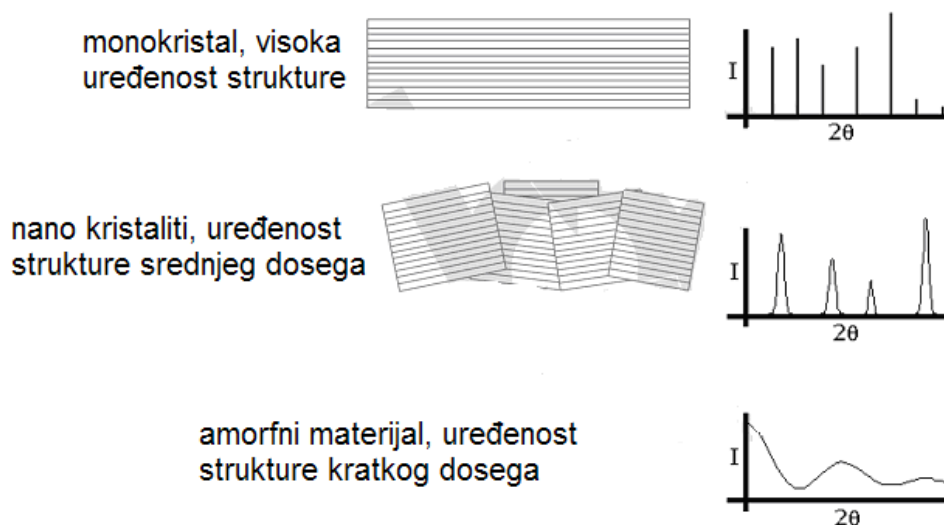
Slika 26. Raspršenje rendgenskih zraka na atomima [23]

Najčešće se za rendgensko difrakcijski eksperiment koristi polikristalični praškasti uzorak te metoda difraktometra (slika 27). U praškastom uzorku postoji veliki broj malih, različito (statistički) orijentiranih kristalita. Iz Braggove interpretacije rendgenske difrakcije odnosno uvjeta difrakcije slijedi da je za svaku refleksiju sa niza ekvidistantnih ravnina potrebno taj niz ekvidistantnih ravnina zaokrenuti prema upadnom snopu rendgenskih zraka, tako da one sa zrakama zatvore Braggov kut, θ . Prilikom rotacije pojedine ravnine dolaze u pogodan položaj u odnosu na primarni snop rendgenskih zraka, odnosno takav položaj za koji je zadovoljen Braggov uvjet. Brojni čimbenici utječu na intenzitet i širinu difrakcijskog maksimuma. Jedan od tih čimbenika je i veličina kristalita. Rendgenska difrakcija praškastog uzorka materijala koji sadrži kristalite bez naprezanja u strukturi, te ukoliko su kristaliti veći od ~ 200 nm, dati će na rendgenskom difraktogramu vrlo uske difrakcijske maksimume [23].



Slika 27. Geometrija goniometra [23]

Uz savršen instrument (koji ne postoji) difrakcijski maksimumi savršenog kristala (također ne postoji) bili bi tek okomite linije. Što je kristalit manji to je njegovo odstupanje od savršenstva veće, budući da je broj koherentno difraktirajućih domena manji (slika 28).



Slika 28. Utjecaj dosega uređenosti strukture na širinu difrakcijskih maksimuma [23]

Ovisnost širine difrakcijskog maksimuma o veličini kristalita definirana je

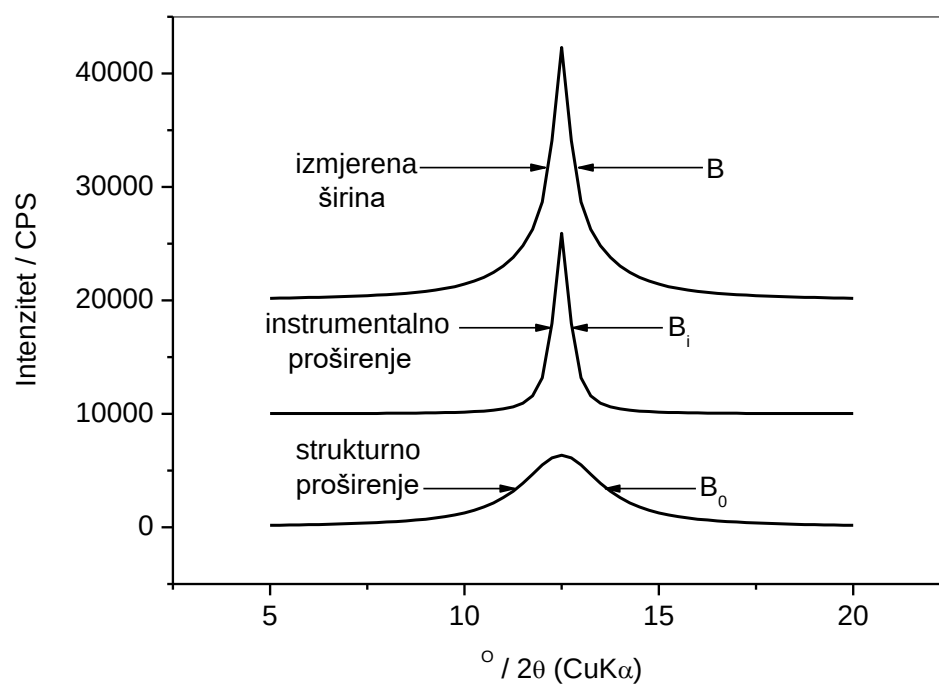
Scherrerovom jednadžbom:

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (8)$$

gdje je L veličina kristalita u nm, θ je Braggov kut pri kojem se pojavio difrakcijski maksimum u $^{\circ}\theta$, λ je valna dužina rendgenskog zračenja u nm, K je konstanta koja ovisi o kristalnom sustavu a poprima vrijednost između 0,85 and 0,99 a B je širina na pola visine difrakcijskog maksimuma nakon korekcije zbog instrumentalnog proširenja u radijanima. Ukoliko je širina difrakcijskog maksimuma utvrđena utočnjavanjem na Lorentzovu funkciju, B je definiran jednadžbom:

$$B = B_o - B_i \quad (9)$$

Gdje je B_o opažena širina na pola visine, a B_i proširenje zbog karakteristika instrumenta (slika 28).



Slika 29. Dekonvolucija difrakcijskog maksimuma [23]

6. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitana su elektrokemijska svojstva Cr-Ni čelika u umjetnoj morskoj vodi (3,5 % NaCl) pri sobnoj temperaturi te EIS metodom otpori metala, elektrolita i pasivnog filma.

Metodom kvazi potenciostatske polarizacije, odnosno metodom Tafelove ekstrapolacije određena je brzina korozije v_{kor} , snimanjem $E-t$ dijagrama određen je korozijski potencijal E_{kor} . Snimanjem polarizacijskih krivulja određena je otpornost materijala R_p .

SEM i EDS analizom određen je maseni udio kemijskih elemenata u uzorcima te morfologija nastalih korozijskih oštećenja dok su rendgenskom difrakcijom određene prisutne faze na površini analiziranih uzorka.

6.1. Ispitivani uzorci

AISI 316 (X2 CrNiMo 17-2-2) austentni je Cr-Ni čelik, legiran s molibdenom, visoko otporan na koroziju. Dobra otpornost na interkristalnu koroziju zbog niskog sadržaja ugljika. Primjenjuje se u kemijskoj industriji, industriji papira, celuloze, filmskoj i foto industriji, kao i za kirurške i medicinske instrumente. Nadalje za proizvodnju voćnih sokova i likera, za proizvodnju alkohola i pića, kod kojih se ne smije utjecati na okus.

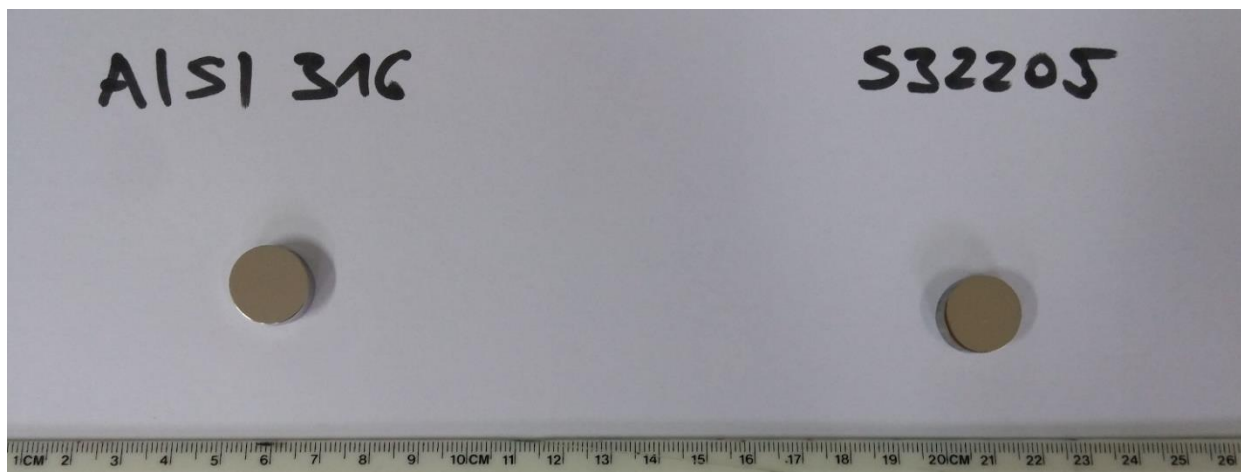
Kemijski sastav AISI 316 čelika je: < 0,07 %C, < 2 %Mn, < 0,045 %P, 16,5 – 18 %Cr, 10 – 13 %Ni, 2-2,5 %Mo.

UNS S32205 (X2 CrNiMo 22-5-3) je austenitno - feritni (dupleks) čelik, s povišenim udjelom kroma kako bi bio otporniji prema svim vrstama korozije, a posebno prema rupičastoj koroziji. Postojan je u kloridnom i sulfitnom okruženju.

Kemijski sastav UNS S32205 čelika je: < 0,03 %C, < 2 %Mn, <0,03 %P, 21-23 %Cr, 4,5-6,5 %Ni, 2,5- 3,5 %Mo.

6.2. Priprema uzoraka za ispitivanje

Slika 30 prikazuje uzorke oznaka AISI 316 i UNS S32205 promjera Ø16 mm prije ispitivanja.



Slika 30. Uzorci za ispitivanje

Prije svih ispitivanja uzorci su ispolirani na polirki Struers DAP-V, brusnim papirom gradacije P1000. Uzorci su odmašćeni u etanolu i isprani destiliranom vodom. Uz pomoć XRF analizatora (slika 31) utvrđeno je da kemijski sastav uzoraka odgovara standardnim vrijednostima kemijskih elemenata za čelike pod oznakama AISI 316 i UNS S32205.



Slika 31. Olympus XRF analizator, Innovx Systems

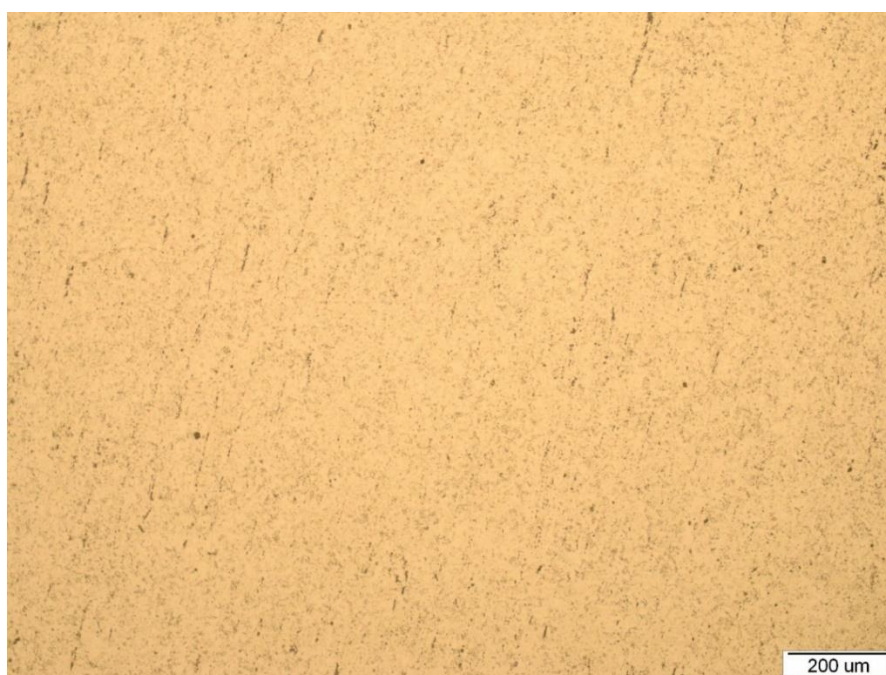
6.3. Analiza mikrostrukture

Analiza mikrostrukture provedena je na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51 (slika 32). Prije same analize uzorci su elektrokemijski nagriženi u otopini oksalne kiseline kako bi se istaknula njihova mikrostruktura.

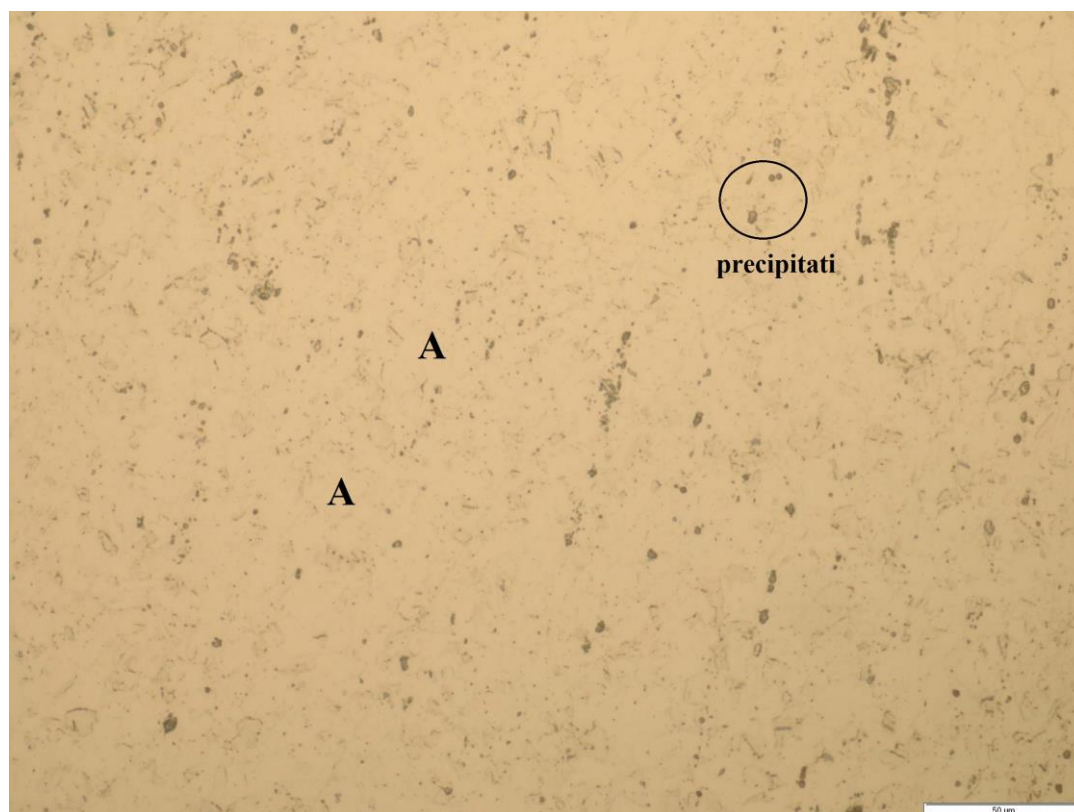


Slika 32. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

Slike 33 i 34 prikazuju mikrostrukturu uzorka AISI 316 pri povećanjima od 100 i 500 puta.

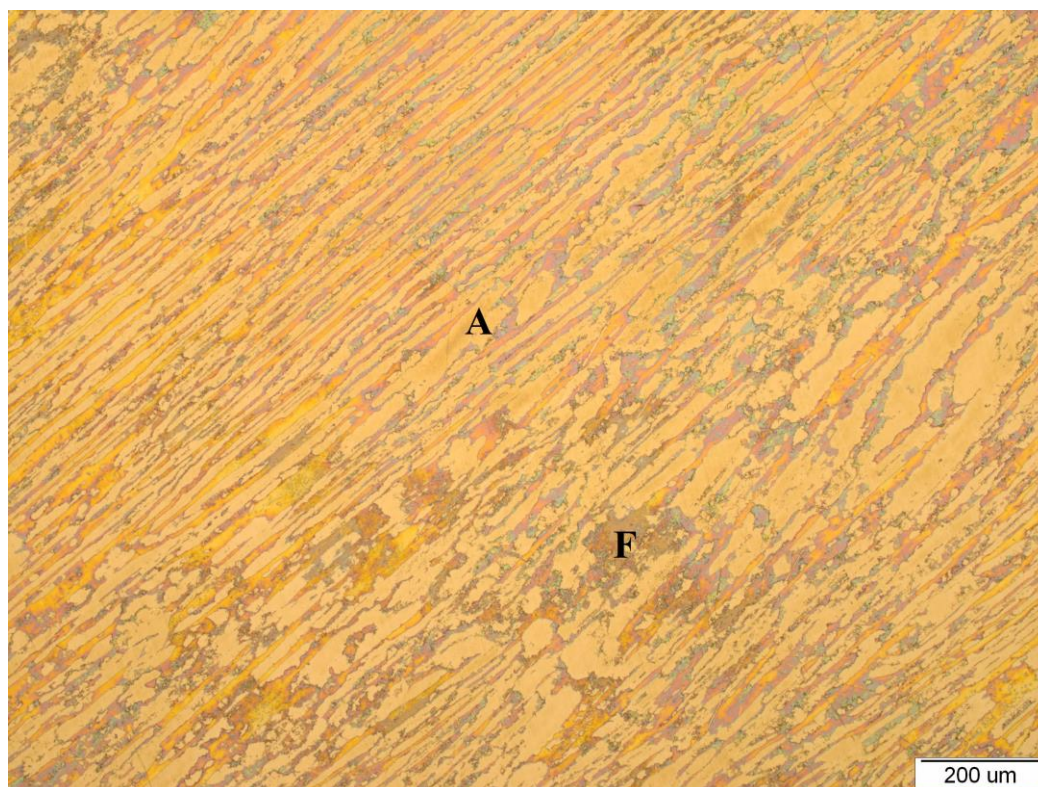


Slika 33. Prikaz mikrostrukture AISI 316 pri povećanju 100x

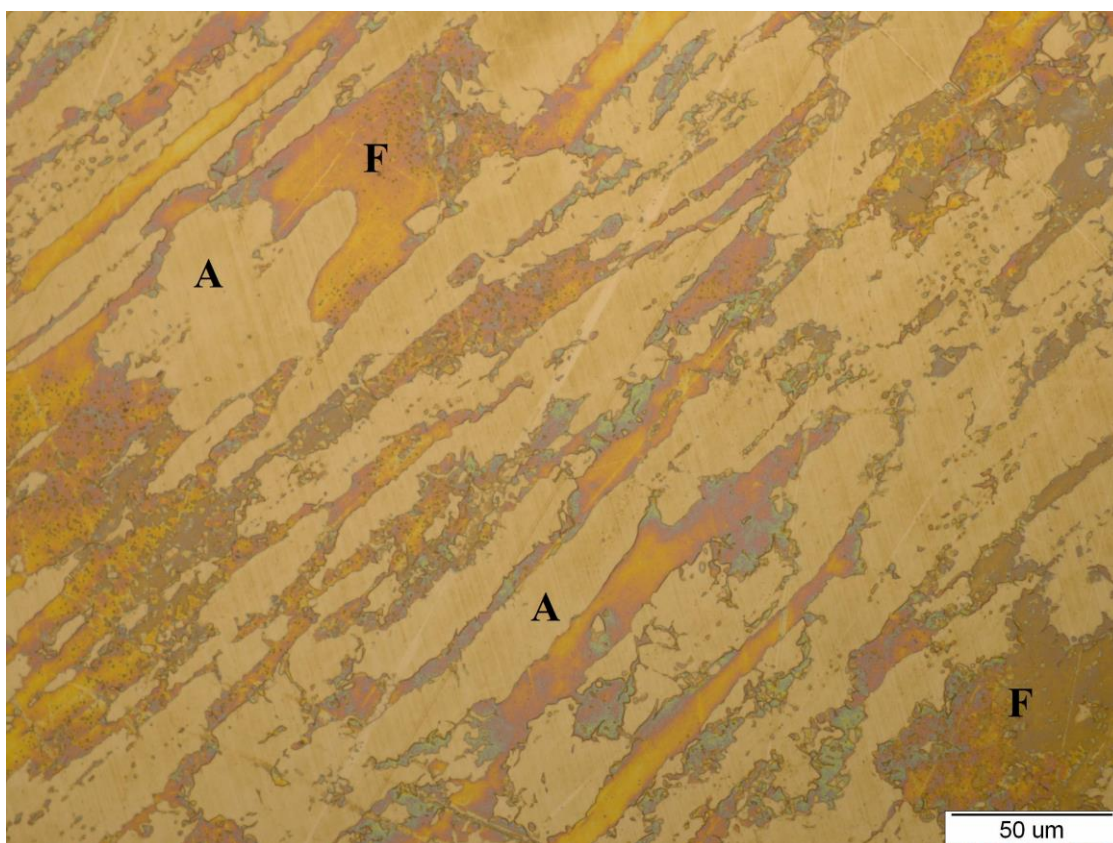


Slika 34. Prikaz mikrostrukture AISI 316 pri povećanju 500x

Slike 35 i 36 prikazuju mikrostrukturu uzorka UNS S32205 pri povećanjima od 100 i 500 puta.



Slika 35. Prikaz mikrostrukture UNS S32205 pri povećanju 100x



Slika 36. Slika 37. Prikaz mikrostrukture UNS S32205 pri povećanju 500x

6.4. SEM analiza prije elektrokemijskih ispitivanja

Određivanje kemijskog sastava uzoraka SEM-om postiglo se pomoću energetske disperzivne spektrometrije (EDS) na uređaju Tescan Vega TS5136 (slika 37) koji se nalazi u Laboratoriju za materijalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Kemijski sastavi uzoraka prije elektrokemijskih ispitivanja prikazani su u tablici 2.



Slika 38. Tescan Vega TS5136 - Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Tablica 2. Prikaz kemijskog sastava ispitivanih uzoraka prije elektrokemijskih ispitivanja

Uzorak	Si, %	P, %	Cr, %	Mo, %	Ni, %	Mn, %	Cu, %
AISI 316	0,47	0,012	16,43	2,05	10,47	1,13	0,33
UNS S32205	0,35	0,011	22,23	3,21	5,67	1,58	0,23

6.5. Rendgenska difrakcijska analiza prije elektrokemijskih ispitivanja

Rendgenskom difrakcijskom analizom određene su prisutne faze na površini uzoraka. Analiza je provedena na uređaju Shimadzu XRD-6000 (slika 39) na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

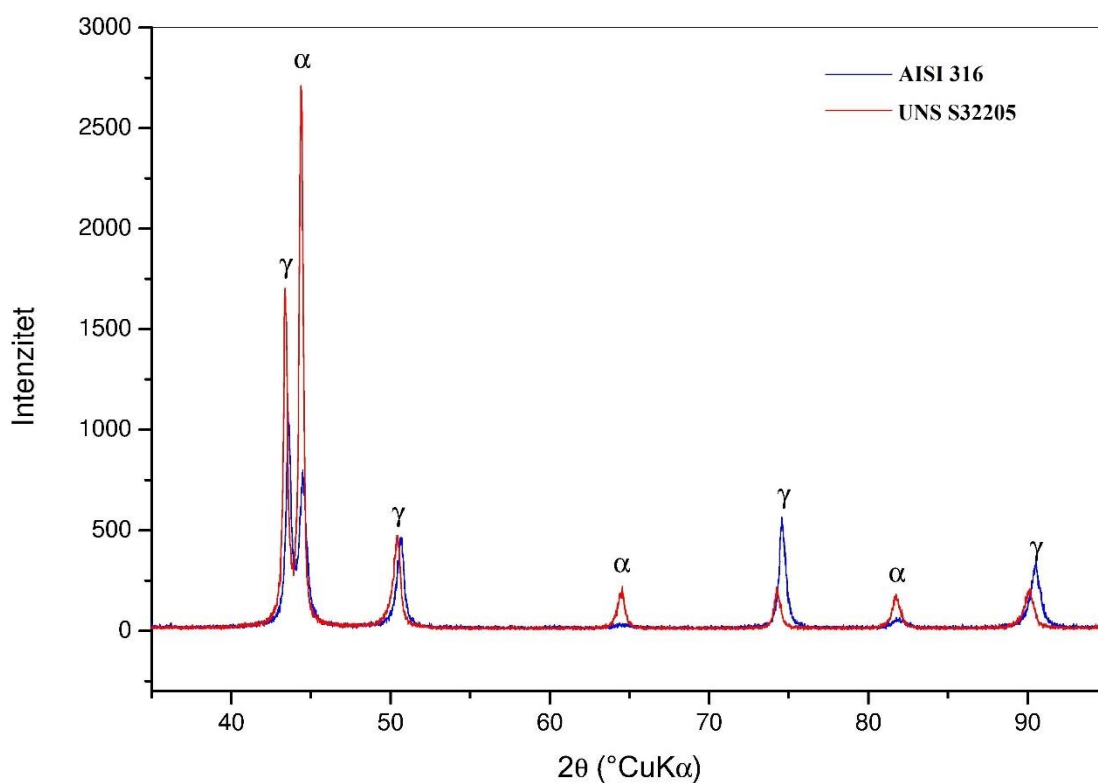


Slika 39. Uređaj za rendgensku difrakcijsku analizu Shimadzu XRD-6000

Ispitivanje se provelo pri sljedećim parametrima:

- $\text{CuK}\alpha$ zračenje (valna duljina $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)
- Brzina goniometra (korak) – $0,02^\circ$
- Zadržavanje po koraku – $0,6 \text{ s}$
- Struja katode, $I = 30 \text{ mA}$
- Napon između katode i anode, $U = 40 \text{ kV}$
- Raspon, $2\theta = 35^\circ - 95^\circ$

Dobiveni rezultati (difraktogram) prije elektrokemijskih ispitivanja prikazan je na slici 40.

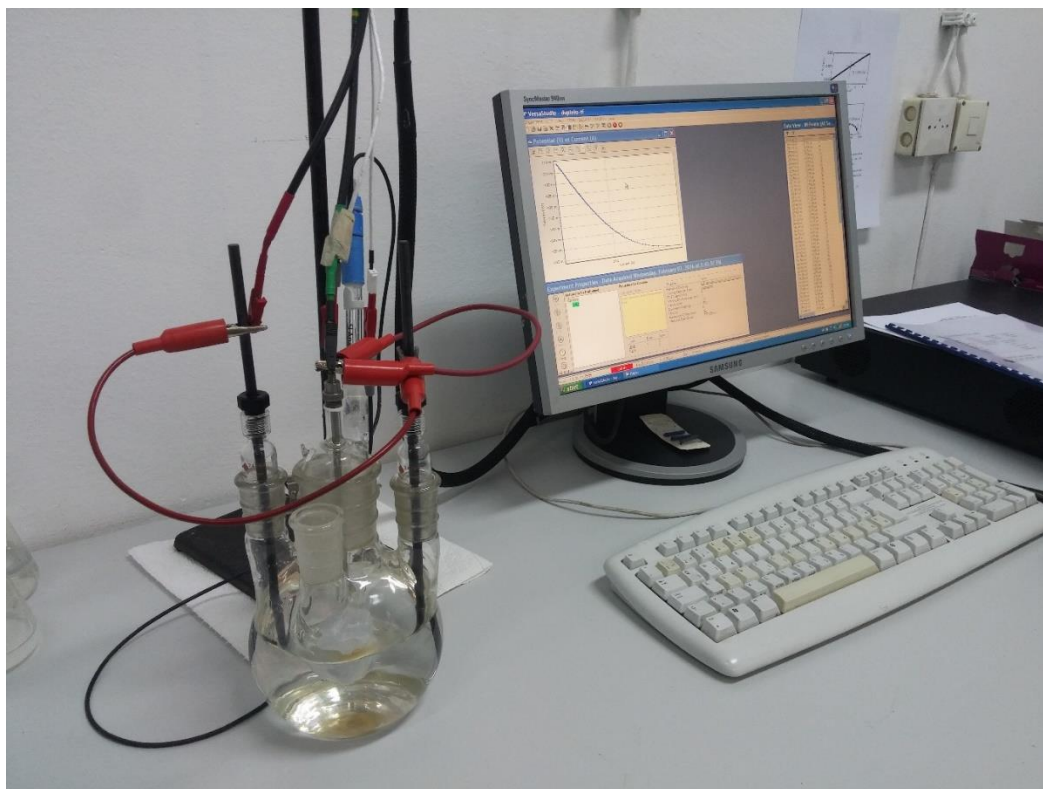


Slika 40. Usporedba prisutnih faza na površini uzoraka

6.6. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska korozijska ispitivanja provedena su na uređaju VersaSTAT 3 Potentiostat Galvanostat uz primjenu programskog paketa VersaStudio v2.44 u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Ispitivanja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) potencijala +0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi.

Slika 41 prikazuje ispitnu ćeliju, radnu i referentnu elektrodu te uzorak spreman za ispitivanje. Sve elektrokemijska ispitivanja provedena su u otopini 3,5 %NaCl pri sobnoj temperaturi.



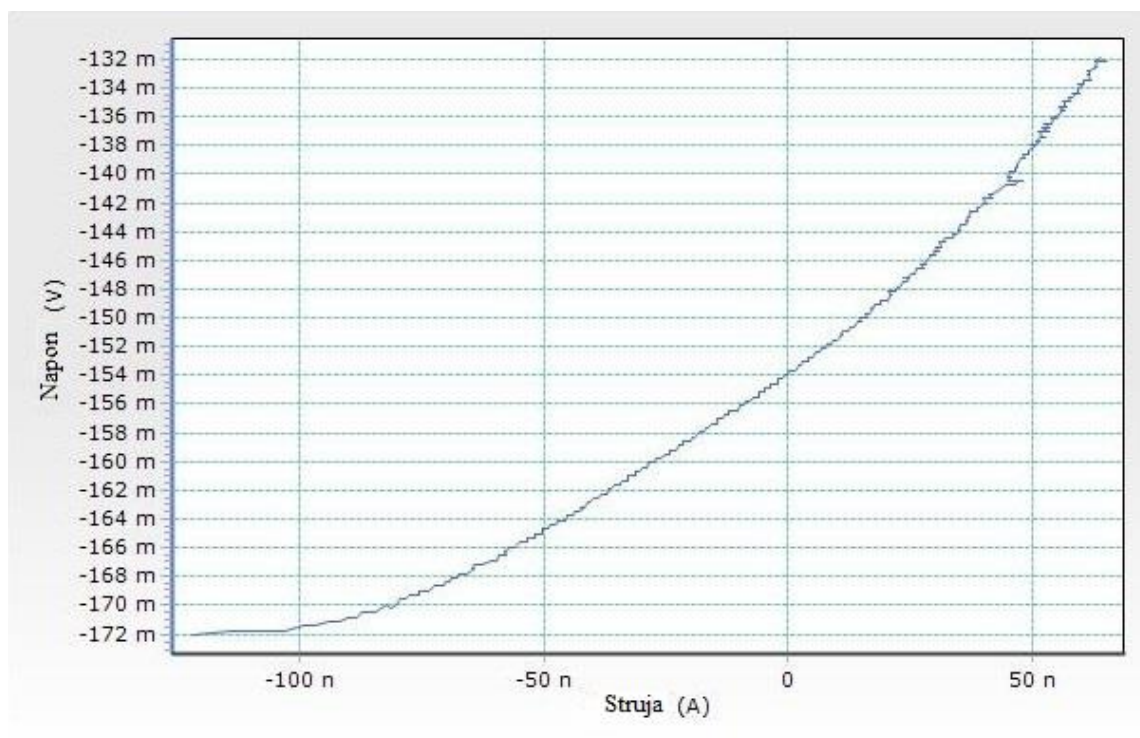
Slika 41. Oprema za elektrokemijska ispitivanja

pH vrijednost otopine 3,5 %NaCl izmjerena je pomoću uređaja Mettler Toledo i iznosi $\text{pH} = 7,074$. Slikom 42 dan je prikaz mjerenja pH vrijednosti otopine.

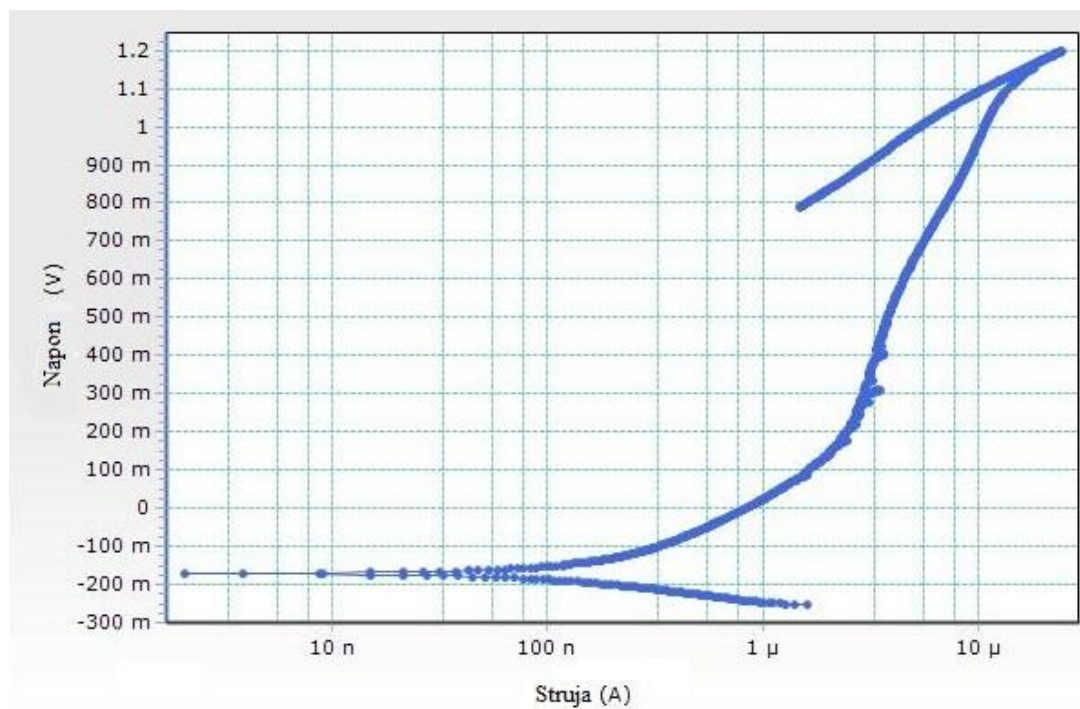


Slika 42. Uređaj za mjerenje pH i elektrovođljivosti otopine

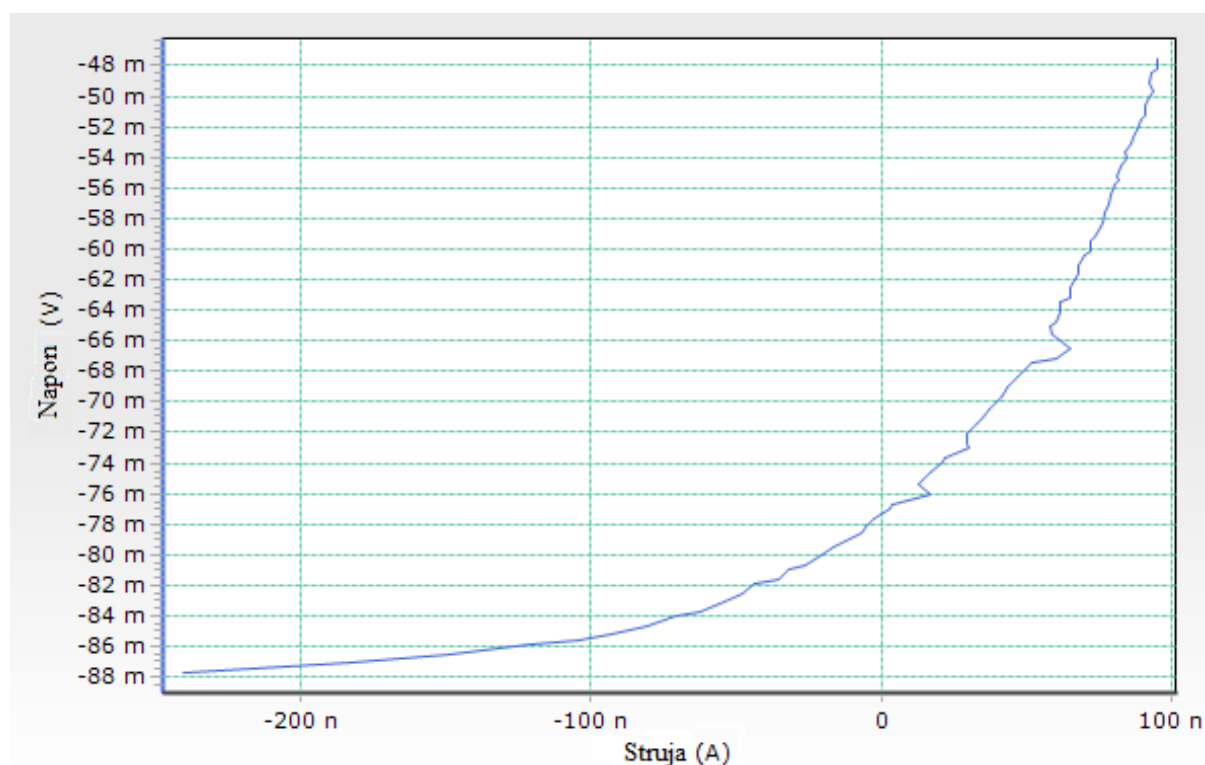
Dobiveni rezultati elektrokemijskih ispitivanja za uzorak oznake AISI 316 prikazani su slikama 43 i 44, a za uzorak UNS S32205 slikama 45 i 46.



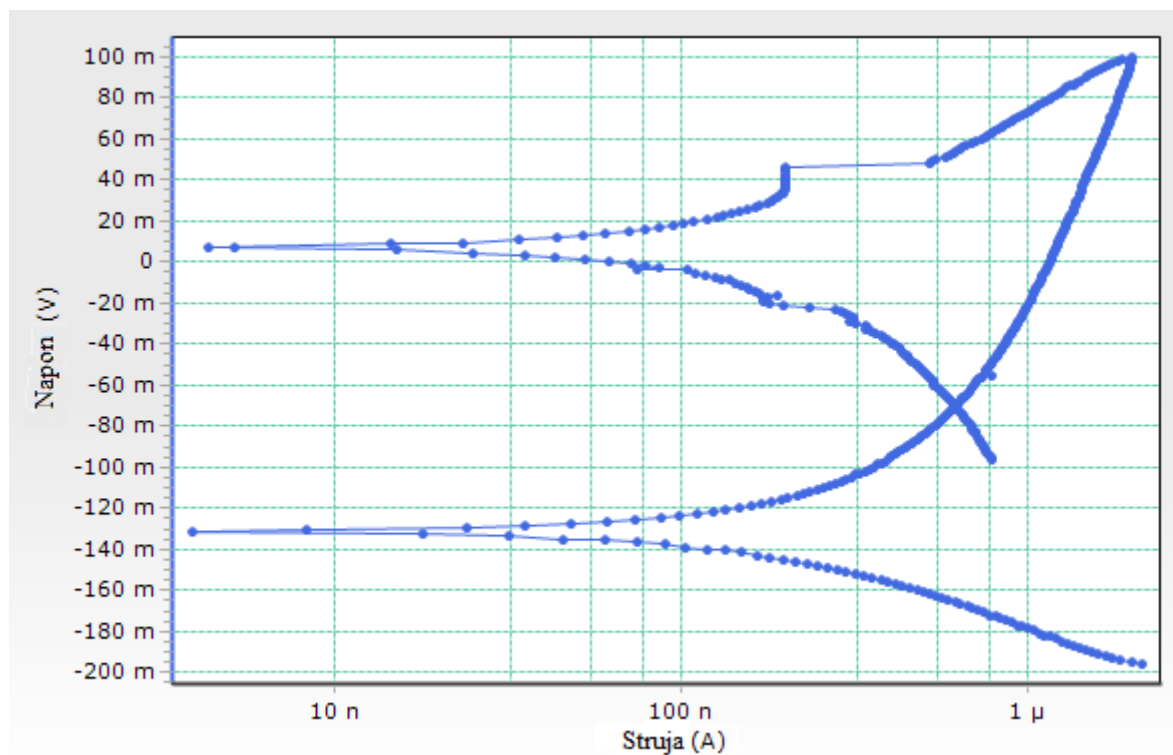
Slika 43. Dijagram polarizacijskog otpora za uzorak AISI 316



Slika 44. Dijagram cikličke polarizacije za uzorak AISI 316

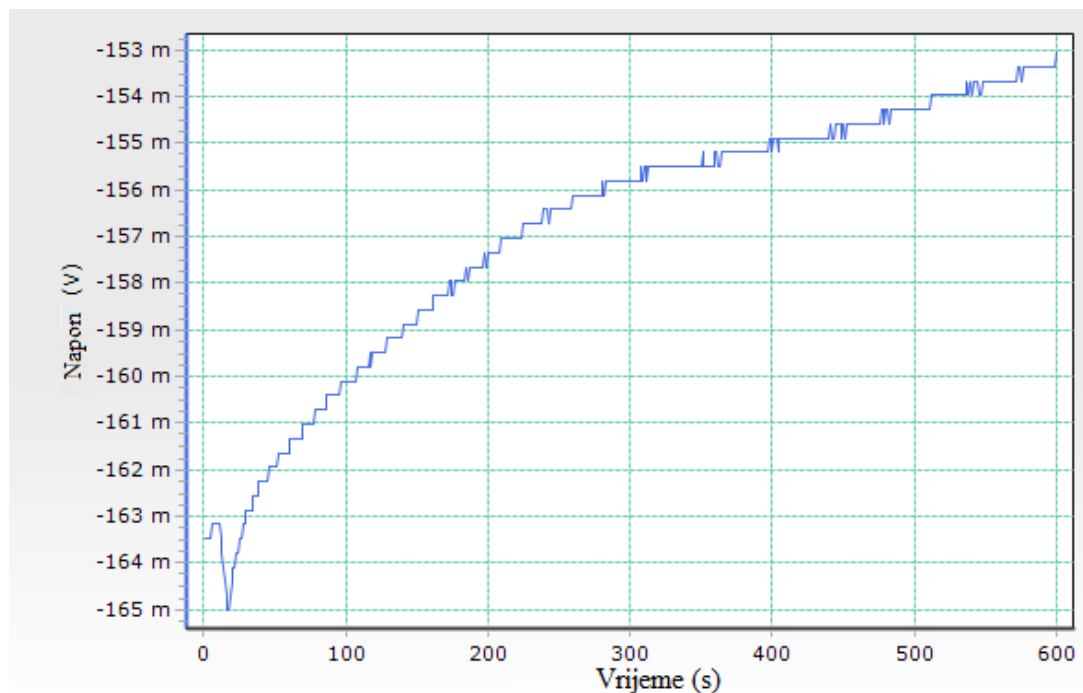


Slika 45. Dijagram polarizacijskog otpora za uzorak UNS S32205

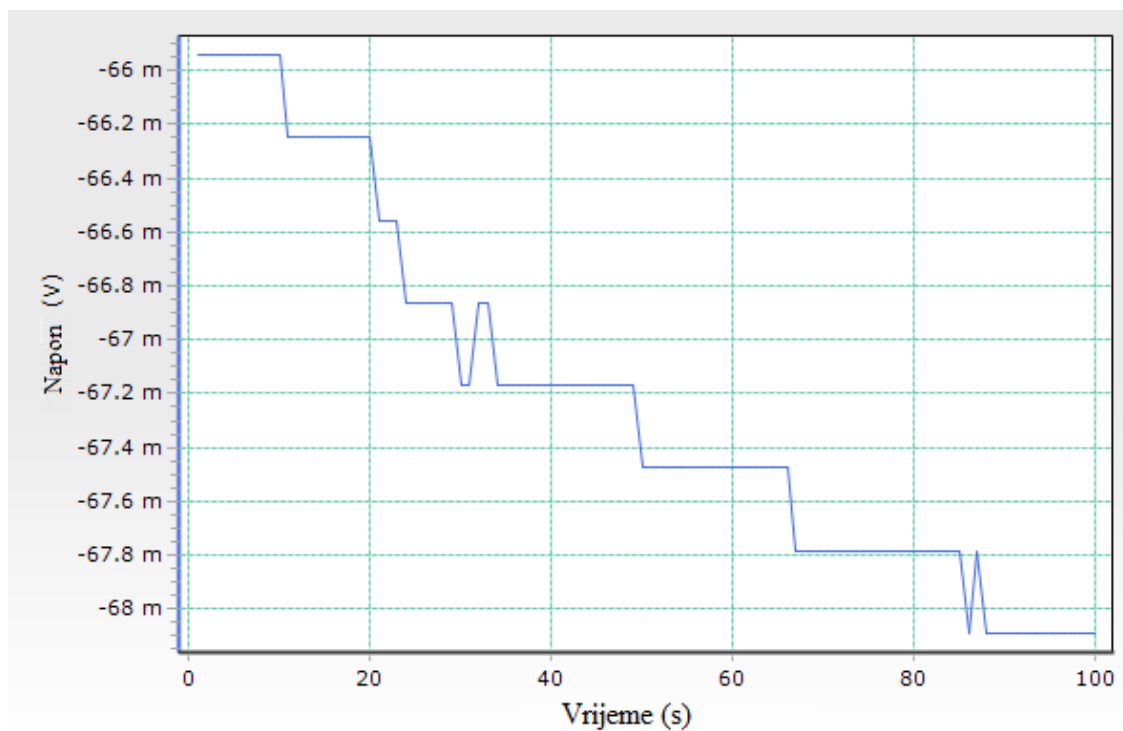


Slika 46. Dijagram cikličke polarizacije za uzorak UNS S32205

Dijagrami korozivskih potencijala prikazani su slikama 47 i 48.



Slika 47. Dijagram otvorenog strujnog kruga za uzorak AISI 316



Slika 48. Dijagram otvorenog strujnog kruga za uzorak UNS S32205

Rezultati elektrokemijskih ispitivanja prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja

Uzorak	R_p [k Ω]	I_{kor} [nA]	E_{kor} [mV]	v_{kor} [mm/god]
AISI 316	39,23	317,71	-153	0,0032
UNS S32205	55,67	265,08	-68	0,0019

R_p – polarizacijski otpor

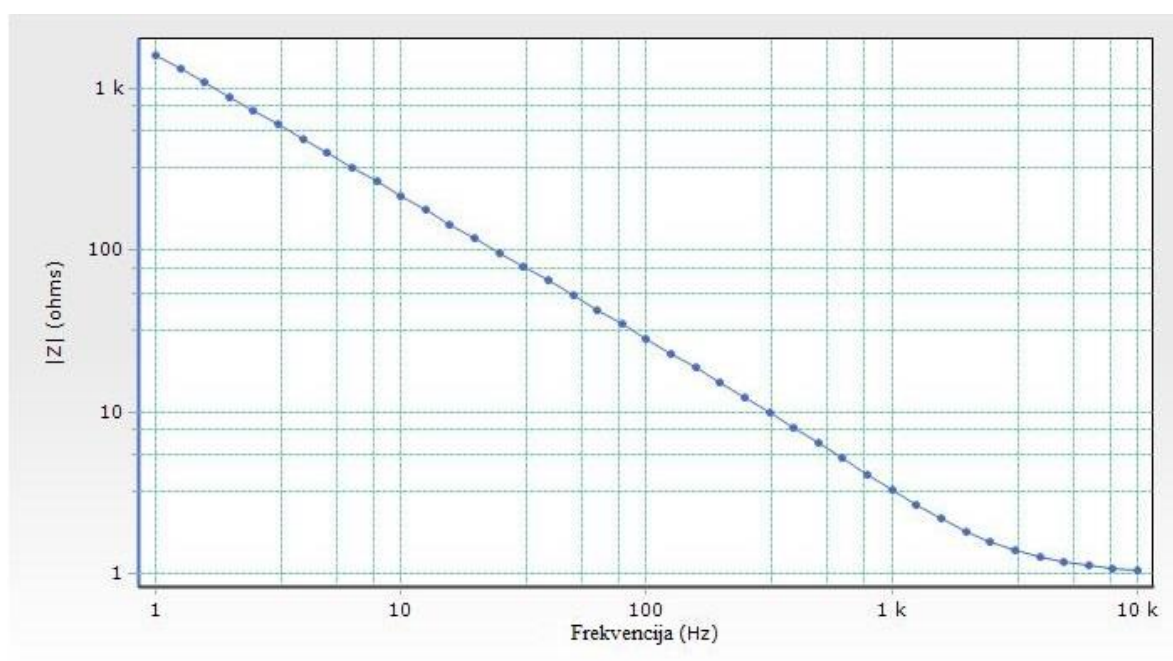
I_{kor} – gustoća korozijske struje

E_{kor} – korozijski potencijal prema referentnoj elektrodi

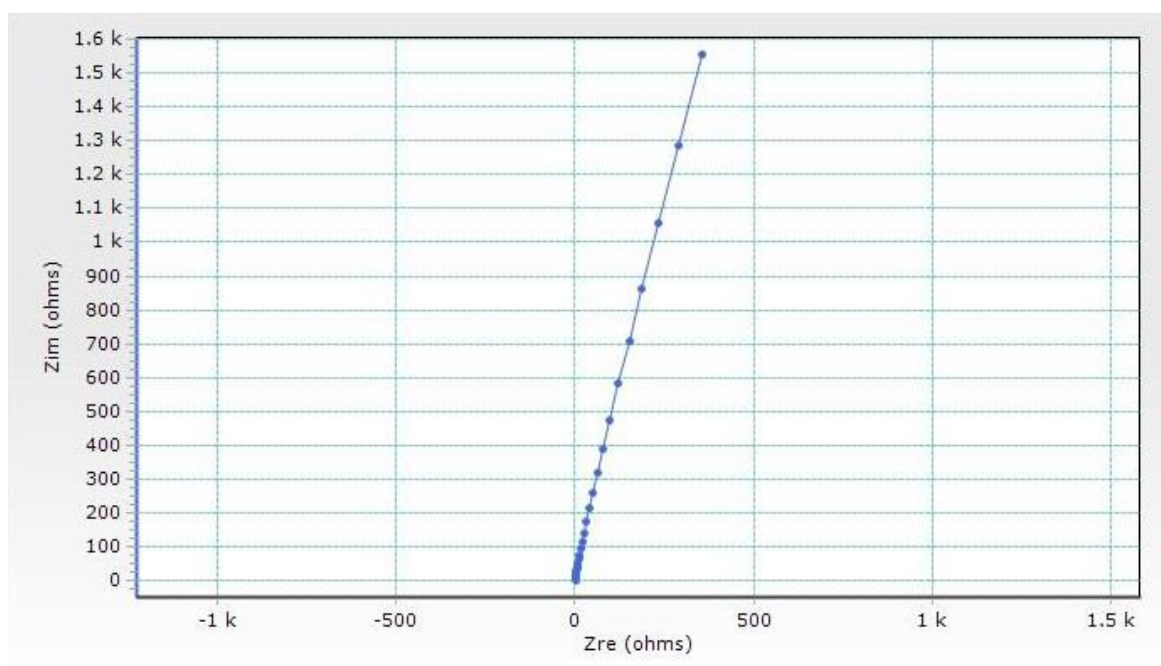
v_{kor} – brzina korozije

6.7. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom odredio se otpor pasivnog filma za oba uzorka, te otpori elektrolita i samog materijala. Početna frekvencija iznosila je 10 000 Hz, a konačna 1 Hz. Dobiveni Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak AISI 316 prikazani su na slici 49 i 50.

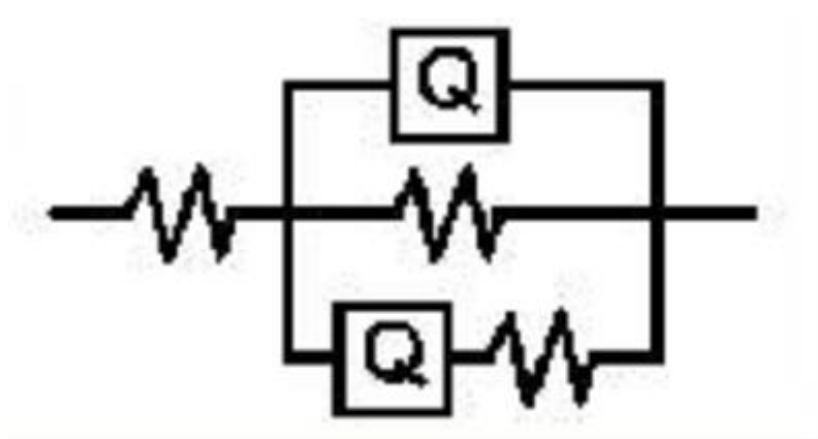


Slika 49. Bodeov dijagram za uzorak AISI 316



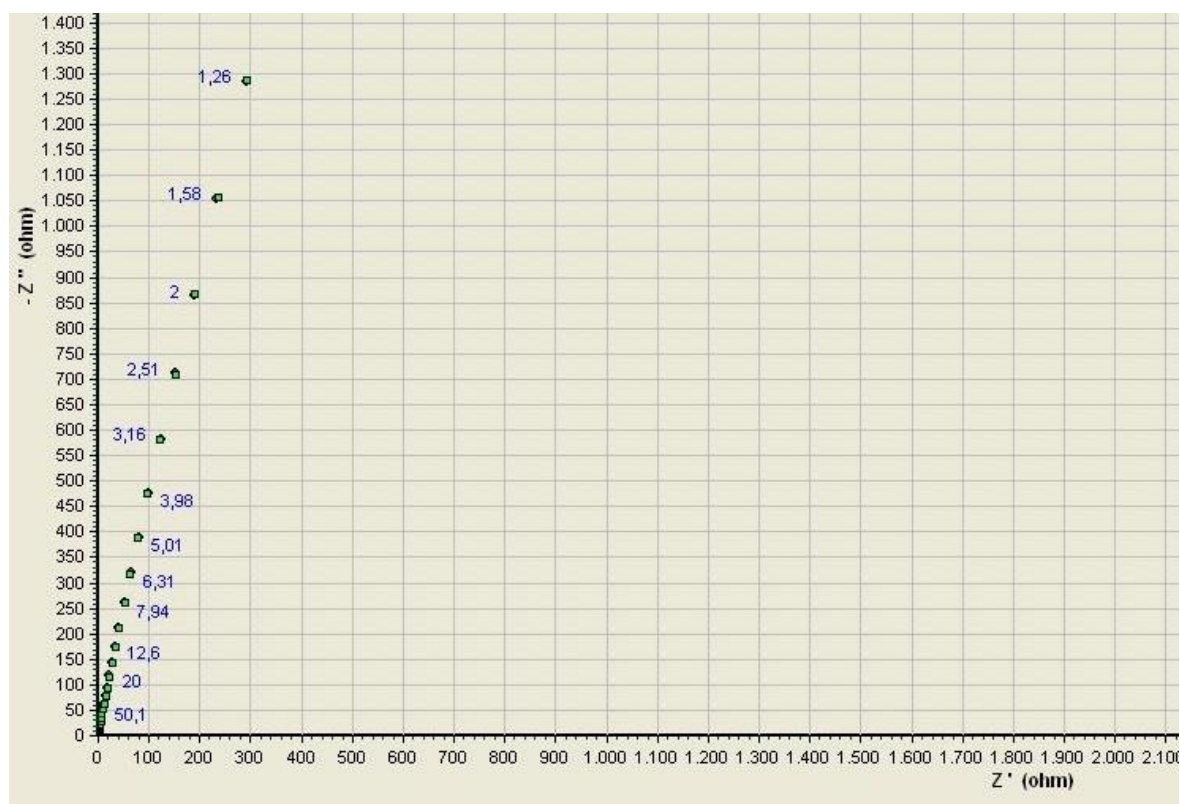
Slika 50. Nyquistov dijagram za uzorak AISI 316

Za dobiveni Nyquistov dijagram pronađen je ekvivalentni električni krug u programu ZSimpWin kako bi se dobiveni podaci mogli interpretirati. Korišteni ekvivalentni električni krug prikazan je na slici 51.



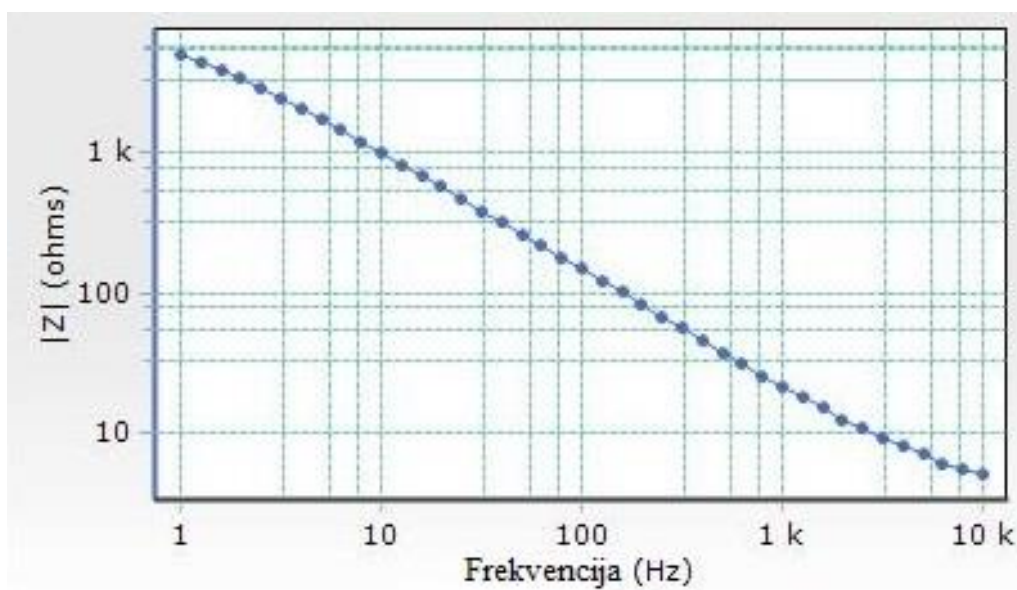
Slika 51. Ekvivalentni električni krug za uzorak AISI 316

Na slici 52 prikazane su preklopljena krivulja za ekvivalentni električni krug i krivulja dobivena za uzorak AISI 316 u programu VersaStudio.

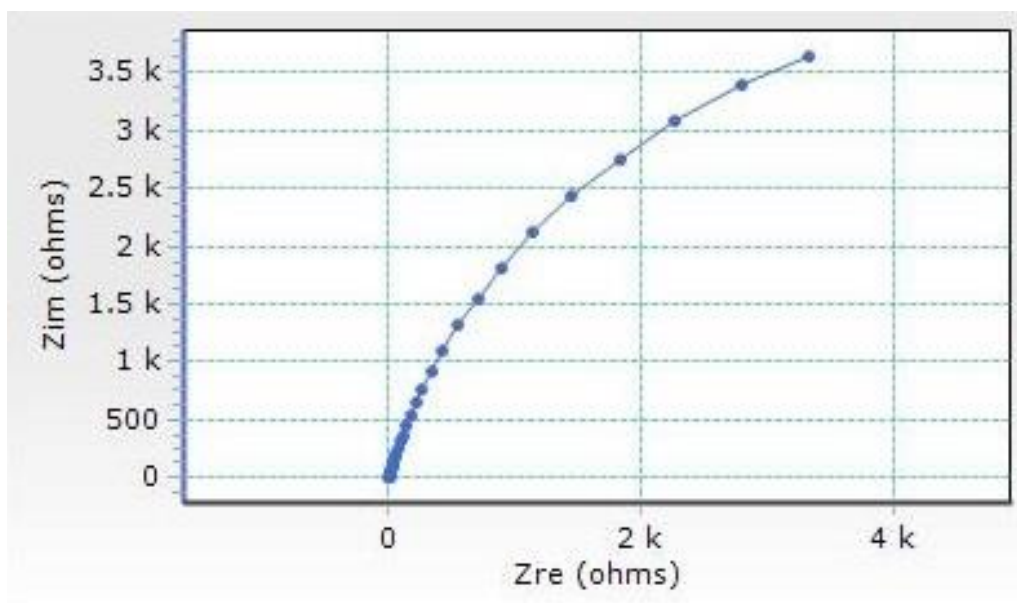


Slika 52. Preklopljeni Nyquistovi dijagrami za uzorak AISI 316

Na slikama 53 i 54 prikazani su Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak UNS S32205.

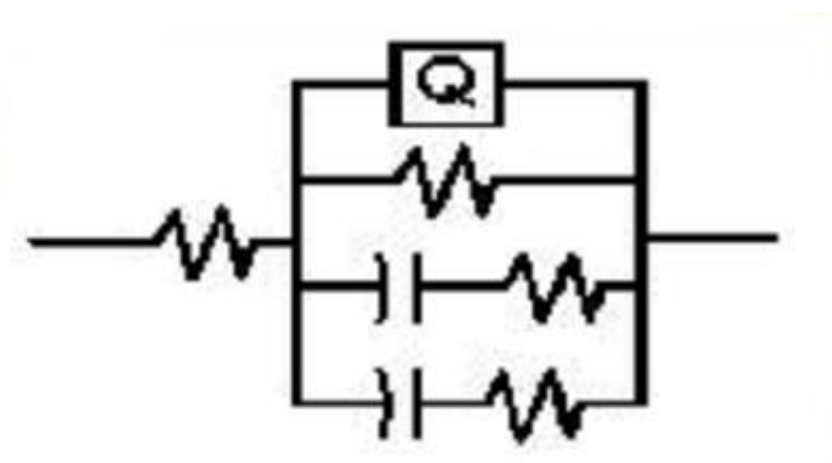


Slika 53. Bodeov dijagram za uzorak UNS S32205



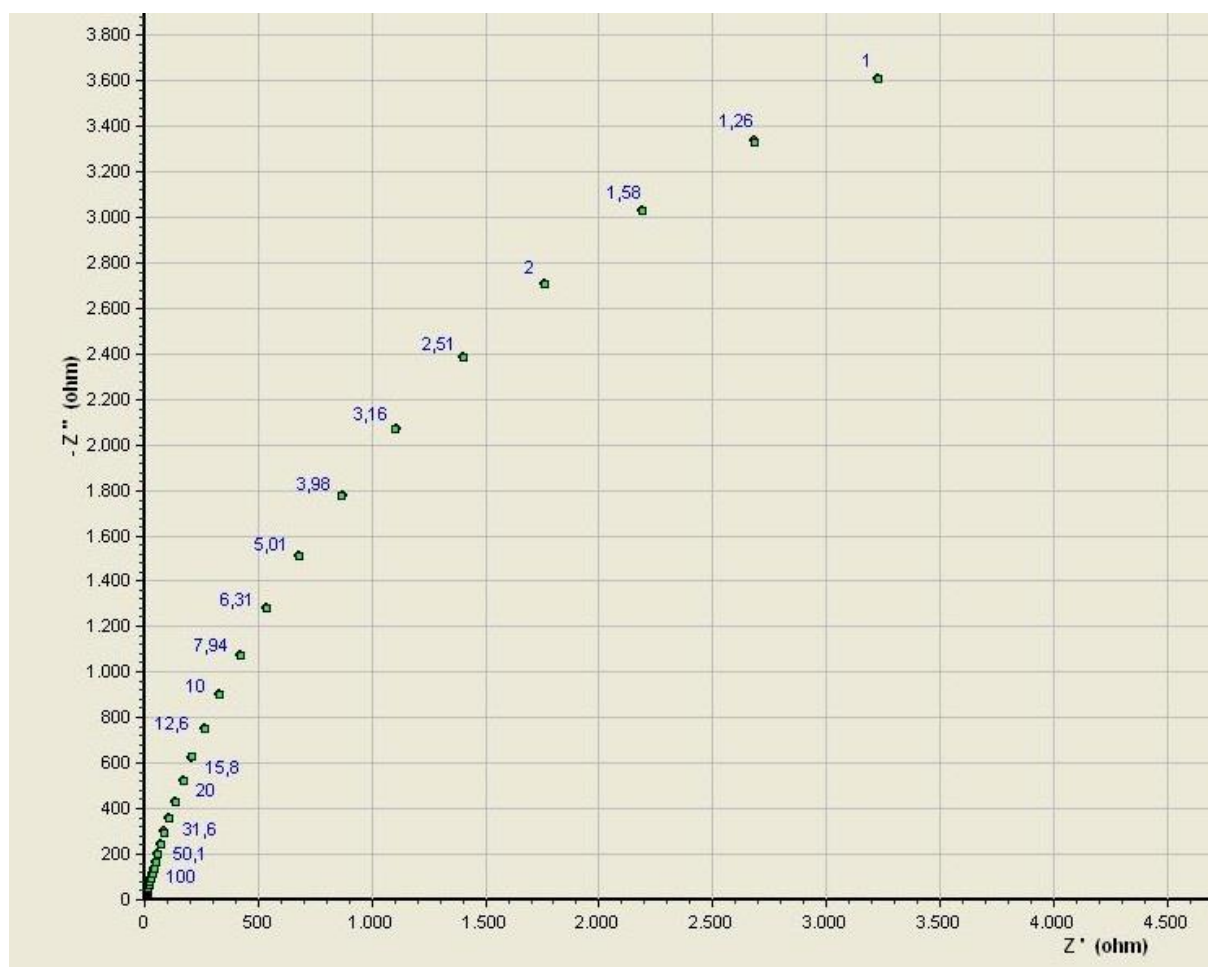
Slika 54. Nyquistov dijagram za uzorak UNS S32205

Za dobiveni Nyquistov dijagram uzorka UNS S32205 također je pronađen ekvivalentni električni krug (slika 55).



Slika 55. Ekvivalentni električni krug za uzorak UNS S32205

Preklopljene Nyquistove krivulje za uzorak UNS S32205 prikazane su na slici 56.



Slika 56. Preklapljeni Nyquistovi dijagrami za uzorak UNS S32205

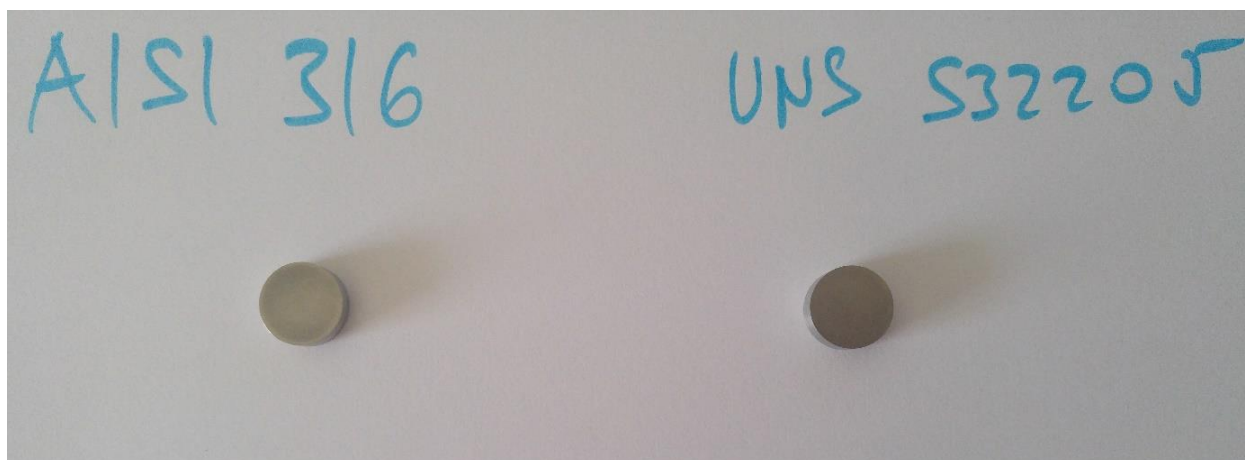
Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Uzorak	R_1 [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [k Ω]	R_4 [Ω]
AISI 316	$4,269 \times 10^{-1}$	$9,915 \times 10^2$	$2,158 \times 10^6$	-
UNS S32205	3,786	$1,787 \times 10^4$	$2,314 \times 10^7$	$1,323 \times 10^5$

R_1 – otpor elektrolita, R_2 – otpor osnovnog materijala, R_3 – otpor pasivnog filma austenitne faze, R_4 – otpor pasivnog filma feritne faze

Izgled površine uzoraka nakon provedenih svih elektrokemijskih ispitivanja prikazan je na slici 57. Na površini uzorka AISI 316 je vidljivo blago potamnjenje površine.



Slika 57. Površina uzoraka nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja

6.8. SEM i EDS analiza nakon elektrokemijskih ispitivanja

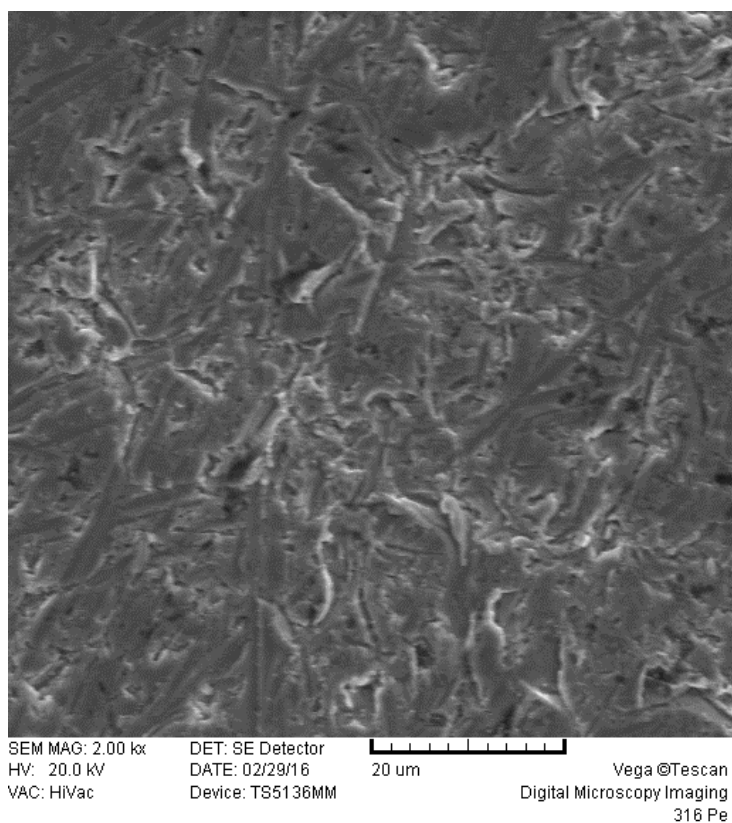
Uz pomoć skenirajućeg elektronskog mikroskopa analizirana je površina uzoraka kako bi se mogao usporediti maseni udio kemijskih elemenata u uzorku prije i nakon korozijskih oštećenja.

Maseni udjeli kemijskih elemenata na površini uzoraka nakon izlaganja koroziji, odnosno nakon elektrokemijskih ispitivanja, prikazani su u tablici 5.

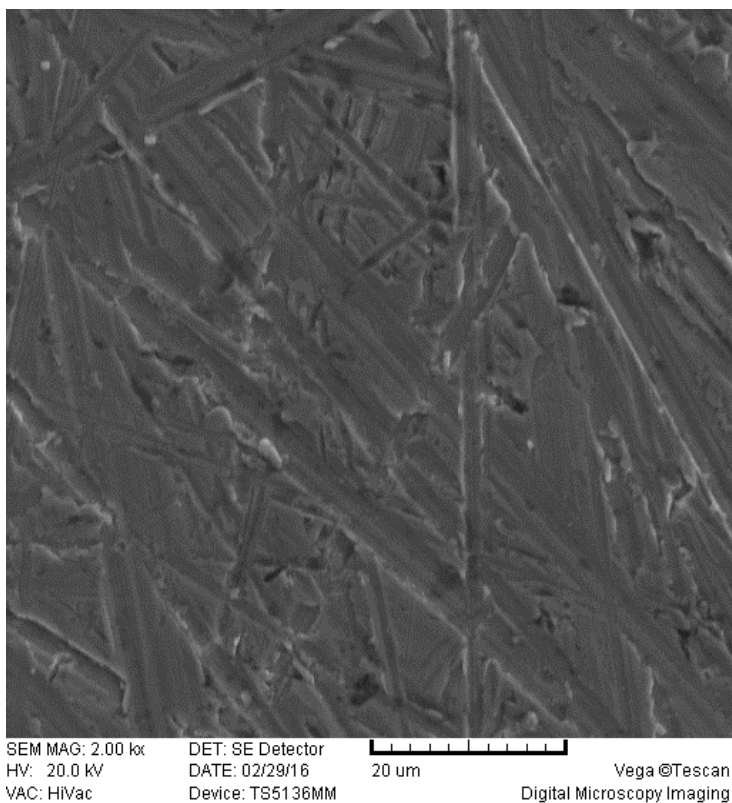
Tablica 5. Prikaz kemijskog sastava uzoraka nakon elektrokemijskih ispitivanja

Uzorak	Si, %	P, %	Cr, %	Mo, %	Ni, %	Mn, %	Cu, %
AISI 316	0,47	0,011	16,37	1,92	10,21	1,31	0,30
UNS S32205	0,33	0,011	21,34	3,17	5,63	1,67	0,24

Na slikama 58 i 59 dane su SEM snimke površine nakon elektrokemijskih ispitivanja, na kojima se vide tragovi elektrokemijskih reakcija te nastale naslage korozijskih produkata.



Slika 58. Prikaz morfologije površine uzorka AISI 316 nakon elektrokemijskih ispitivanja

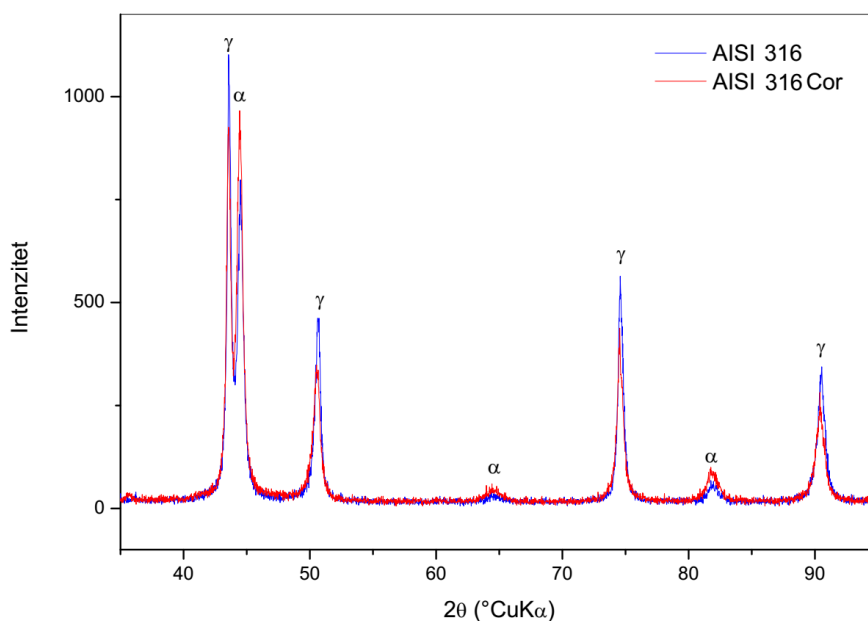


Slika 59. Prikaz morfologije površine uzorka UNS S32205 nakon elektrokemijskih ispitivanja

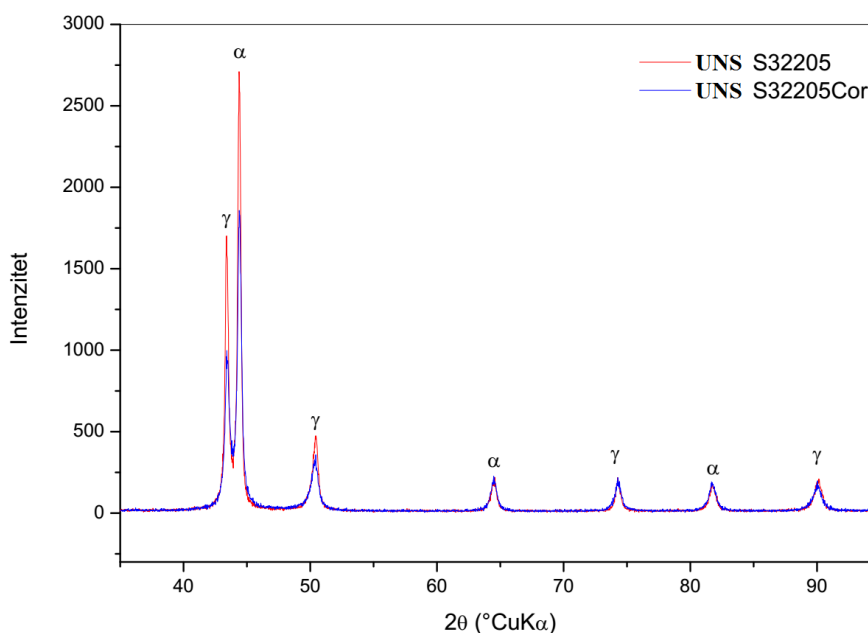
6.9. Rendgenska difrakcijska analiza nakon elektrokemijskih ispitivanja

Kako bi se odredile prisutne faze na površini uzoraka nakon elektrokemijskih ispitivanja napravljena je rendgenska difrakcijska analiza i nakon nastalih korozijskih oštećenja uz iste parametre kao i prije elektrokemijskih ispitivanja.

Na slikama 60 i 61 vidljiva je usporedba prisutnih faza prije i nakon samih ispitivanja.



Slika 60. Usporedba prisutnih faza na uzorku AISI 316 nakon elektrokemijskih ispitivanja



Slika 61. Usporedba prisutnih faza na uzorku UNS S32205 nakon elektrokemijskih ispitivanja

6.10. Rasprava

U ovom radu ispitana su elektrokemijska svojstva čelika oznaka AISI 316 i UNS S32205. Provedenim istraživanjem utvrđeno je da kemijski sastav i mikrostruktura čelika utječe na korozijsku postojanost te na otpor koji pruža pasivni film. Materijal s većim udjelom kroma i austenitno – feritnom mikrostrukturom pokazao je bolju otpornost koroziji u otopini 3,5 %NaCl te možemo zaključiti da je bolji izbor u uvjetima gdje vlada agresivna morska atmosfera.

Preko elektrokemijske impedancijske spektroskopije moguće je istraživati reakcije na granici faza bez narušavanja sustava, zbog korištenja izmjenične struje, što omogućuje jednostavno ispitivanje na uzorcima i predviđanje ponašanja materijala u stvarnim uvjetima. Pritom je važno uzeti u obzir sve faktore koji bi mogli utjecati na materijal u stvarnim uvjetima, a nisu prisutni u laboratorijskim.

Rendgenskom difrakcijskom analizom moguće je odrediti prisutne faze na površini uzorka te tako provesti dodatnu kvantitativnu i kvalitativnu analizu samih uzoraka.

Visokolegirani korozijski postojani čelici sve su prisutniji u raznim područjima, graditeljstvu, brodogradnji te drugim industrijskim djelatnostima. Zbog toga je pravilan odabir materijala izuzetno važan kako bi se zadovoljilo visokim zahtjevima na kvalitetu u takvim industrijama, a pritom vodilo računa o cijeni materijala.

Važno je napomenuti da iako se nehrđajući čelici katkad nazivaju i korozijski postojani, to ne znači da su takvi materijali imuni na koroziju u svim uvjetima. Upravo suprotno, u određenim uvjetima oni postaju vrlo podložni stvaranju korozije (kao npr. rupičaste korozije), pogotovo ako se ošteti i onemogućiti obnova pasivnog filma koji štiti sam materijal.

ZAKLJUČAK

Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja u umjetnoj morskoj vodi pri sobnoj temperaturi vidimo da se korozijski potencijal u oba uzorka mijenja od negativnijih vrijednosti prema pozitivnijim vrijednostima, što znači da uzorci imaju tendenciju stvaranja zaštitnog pasivnog filma. Uzorak UNS S32205 ima veći polarizacijski otpor i manju brzinu korozije u umjetnoj morskoj vodi od uzorka AISI 316. Također, uzorak UNS S32205 ima manji korozijski potencijal od uzorka AISI 316.

Iz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije vidljivo je da oba uzorka imaju velik otpor pasivnog filma, no uzorak UNS S32205 ima otpor pasivnog filma austenitne i feritne faze. To znači da uzorak dupleks čelika ima mnogo veći ukupni otpor pasivnog filma u odnosu na austenitni čelik (AISI 316).

Analizom mikrostrukture na skenirajućem elektronskom mikroskopu vidljivo je da se uzorak UNS S32205 sastoji od austenitne i feritne faze.

Iz dijagrama rendgenske difrakcije može se očitati da je na površini uzoraka prisutna feritna i austenitna faza, u različitim omjerima. Vidljivo je i da su faze različitog sastava jer se položaj pikova međusobno razlikuje. Položaj samih pikova različit je od položaja pikova u kartici za čisto željezo. Razlog tomu je prisutnost drugih metala u kristalnoj rešetci, odnosno stvaranje čvrste otopine.

Primjetan je pad udjela feritne faze kod oba uzorka nakon izlaganja elektrokemijskim ispitivanjima. Bazna linija ostala je nepromijenjena.

Kod oba uzorka došlo je do blagog smanjenja kroma u kemijskom sastavu nakon elektrokemijskih ispitivanja. Općenito možemo zaključiti da uzorak dupleks čelika (UNS S32205) ima superiornija svojstva u odnosu na uzorak austenitnog čelika (AISI 316) zbog povećanog udjela kroma i svoje mikrostrukture. Morfologija korozijskih oštećenja vidljiva pod mikroskopom potvrđuje da je dupleks čelik bolji izbor u uvjetima morskog okruženja od austenitnog čelika.

LITERATURA

- [1] I. Esih: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003
- [2] P.R. Roberge: Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 2012.
- [3] V. Alar: Predavanja iz kolegija Toplinska obrada i površinska zaštita, FSB, Zagreb, 2014.
- [4] I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [5] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [6] I. Esih: Korozija metala, Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1980.
- [7] G. Jelić Mrčelić: Korozija i zaštita materijala, PFST, Split
- [8] ASM Handbook Volume 13: Corrosion, ASM International, SAD, 2003.
- [9] M. G. Fontana, N. D. Greene: Corrosion Engineering, McGraw-Hill, SAD, 1978.
- [10] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2011.
- [11] <http://www.val-navtika.net/article/galvanska-korozija-okovja/>, dostupno 06.10.2016.
- [12] I. Juraga, V. Alar, T. Tomić, V. Šimunović, I. Stojanović: Galvanska korozija u slanoj atmosferi, Zbornik radova, II. Savjetovanje o morskoj tehnologiji, Rijeka, 2009.
- [13] ASM Handbook Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International, SAD, 2003.
- [14] <http://www.nitty-gritty.it/pitting-corrosion>, dostupno 07.10.2016.
- [15] E. Stupnišek – Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [16] A. Jukić: Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, nastavni materijal, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu, 2008/09
- [17] S. Martinez: Elektrokemijska korozija materijala, Metode određivanja brzine korozije II dio, skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- [18] I. Stojanović, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [19] Z. Mandić: Elektrokemijske eksperimentalne tehnike 2, Predavanja iz kolegija elektrokemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.

- [20] Predavanja iz kolegija Struktura i svojstva nehrđajućih čelika, FSB, Zagreb, 2016.
- [21] Elektronski mikroskopi – SEM,
http://www.pmf.unsa.ba/fizika/images/nastavni_materijali/EMUMF/predavanja/SEM.pdf,
dostupno 08.09.2016.
- [22] N. Babić: Utjecaj sastava aktivacijskog premaza na svojstva navara pri robotiziranom A–TIG navarivanju čelika AISI 304, Zagreb, 2015.
- [23] J. Macan: Vježbe iz kolegija Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
- [24] J. Kim, Yu Mi Yoing: Study on the passive film of type 316 stainless steel, International Journal of Electrochemical Science, Korea Research Institute of Standards and Science, 2013.