

Katodna zaštita austenitnog nehrđajućeg čelika u kloridnim otopinama

Bilić, Lovro

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:425651>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Lovro Bilić

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Student:

Lovro Bilić

Zagreb, 2019.

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

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću na pomoći i savjetima koje su mi pomogli napisati ovaj rad. Također, zahvaljujem se i dipl. ing. Krešimiru Kekezu iz tvrtke PA-EL d.o.o. i svima iz Laboratorija za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje na pomoći pri provedbi eksperimentalnih ispitivanja.

Najviše se zahvaljujem svojoj obitelji, a posebno svome ocu na strpljenju i savjetima tijekom cijelog studija, koji su mi pomogli doći do cilja.

Lovro Bilić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **LOVRO BILIĆ** Mat. br.: 0035194521

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Katodna zaštita austenitnog nehrđajućeg čelika u kloridnim otopinama**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Cathodic protection of austenitic stainless steel in chloride solutions**

Opis zadatka:

Austenitni nehrđajući čelici najraširenija su skupina korozijski postojanih čelika. Iako posjeduju visoka svojstva korozijske postojanosti ta skupina materijala nerijetko je sklona intenzivnim lokalnim korozijskim procesima u medijima koji sadrže kloride koji se najčešće manifestiraju kao rupičasta korozija ili korozija u procjepu. To se posebno odnosi na najčešće korištene austenitne Cr-Ni čelike s oko 18 % Cr, 10 % Ni i do 2 % Mo. Stoga se za zahtjevnije eksploatacijske uvjete koriste postojaniji, ali i mnogo skuplji, superaustenitni ili superdupleks čelici. Kao jedna od mogućnosti sprečavanja lokalnog korozijskog oštećivanja austenitnih nehrđajućih čelika razvijaju se sistemi katodne zaštite koji bi omogućili da se takav čelik koji nije postojan na kloridni medij odgovarajućom polarizacijom održava u pasivnom stanju eliminirajući time opasnost od korozije.

U teorijskom dijelu rada potrebno je prikazati najvažnije vrste i svojstva nehrđajućih čelika te detaljnije obraditi korozijsku postojanost austenitnih nehrđajućih čelika u kloridnom mediju te prikazati najvažnije lokalne korozijske fenomene karakteristične za ove čelike. Izučiti mogućnosti primjene sustava katodne zaštite za onemogućivanje korozijskog oštećivanja nehrđajućih čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je osmisliti i provesti laboratorijsko korozijsko ispitivanje s ciljem provjere učinkovitosti katodne zaštite na mogućnost sprečavanja korozijskog razaranja austenitnog nehrđajućeg čelika u kloridnom mediju. Analizirati dobivene rezultate i izvesti zaključke.

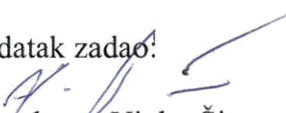
U radu navesti korištenu literaturu te eventualnu dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
26. rujna 2019.

Rok predaje rada:
28. studenog 2019.

Predvideni datum obrane:
04. prosinca 2019.
05. prosinca 2019.
06. prosinca 2019.

Zadatak zadao:


doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednica Povjerenstva:


prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD.....	1
1.1. Nehrđajući čelik	1
2. PODJELA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	2
2.1. Austenitni nehrđajući čelici.....	2
2.1.1. Toplinska obrada austenitnih nehrđajućih čelika	5
2.1.2. Karakteristična područja primjene austenitnih čelika.....	7
2.2. Martenzitni nehrđajući čelici.....	7
2.3. Feritni nehrđajući čelici.....	10
2.4. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici.....	12
2.5. Precipitacijski očvrsnuti nehrđajući čelici (PH).....	13
3. KOROZIJSKA POSTOJANOST AUSTENITNIH NEHRĐAJUĆIH ČELIKA U KLORIDNOM MEDIJU	15
3.1. Korozija nehrđajućih čelika	15
3.2. Korozijska postojanost	16
3.2.1. Pasivacija	17
3.3. Korozijska postojanost austenitnih nehrđajućih čelika u kloridnom mediju	18
3.3.1. Utjecaj klorida na korozivnost vode.....	19
3.3.2. Morska voda	19
3.3.2.1. Nehrđajući čelici otporni na morsku vodu	20
3.3.2.2. Prirodna morska voda.....	21
3.3.2.3. Klorirana morska voda	27
3.3.3. Voda za piće	27
3.3.4. Voda visoke čistoće	29
4. LOKALNA KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA.....	30
4.1. Rupičasta korozija (pitting).....	30
4.2. Korozija u procijepu.....	33
4.3. Napetosna korozija.....	35
4.3.1. Napetosna korozija nehrđajućih čelika	37
4.4. Interkristalna korozija.....	38
4.5. Mikrobiološki poticana korozija – MIC.....	39
5. ELEKTROKEMIJSKA ZAŠTITA.....	40
5.1. Katodna zaštita	40
5.1.1. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje.....	42
5.1.1.1. Anode koje se koriste u sustavu katodne zaštite s vanjskim izvorom struje	46
5.1.2. Katodna zaštita žrtvovanom anodom	46

5.1.2.1. <i>Žrtvovane anode</i>	48
5.2. Kontrola i kriteriji katodne zaštite	50
5.3. Katodna zaštita nehrđajućih čelika – osvrt na zaštitu u kloriranoj morskoj vodi	51
5.3.1. <i>Razvoj katodne zaštite kontrolirane otpornikom</i>	52
5.3.2. <i>Projektiranje katodne zaštite kontrolirane otpornikom</i>	52
5.4. Anodna zaštita	54
5.5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja	55
5.5.1. <i>Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC-tehnike)</i>	55
6. EKSPERIMENTALNI DIO	57
6.1. Određivanje kemijskog sastava uzoraka	58
6.2. Korozijsko ispitivanje	59
6.3. Stereomikroskopska ispitivanja	68
6.4. Određivanje gubitka mase uzoraka	74
6.5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja	75
6.5.1. <i>Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga</i>	77
6.5.2. <i>Određivanje polarizacijskog otpora R_p metodom linearne polarizacije</i>	80
6.5.3. <i>Određivanje brzine korozije v_{kor} metodom Tafelove ekstrapolacije</i>	81
6.5.4. <i>Ciklička polarizacija</i>	82
7. ZAKLJUČAK	86
LITERATURA	88

POPIS SLIKA

Slika 1. Karakteristična mikrostruktura austenitnog čelika [3].....	3
Slika 2. Shematski prikaz toplinske obradbe austenitnog nehrđajućeg čelika [3]	6
Slika 3. Karakteristična mikrostrukutra martenzitnih nehrđajućih čelika [6]	8
Slika 4. Žarenje martenzitnih čelika [3]	9
Slika 5. Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika : a) čelik AISI 409 (EN 1.4512) , b) čelik AISI 439 (EN 1.4510) [7]	10
Slika 6. Mikrostrukura dupleks nehrđajućeg čelika [8]	12
Slika 7. Samoobnavljanje pasivnog filma kromovih oksida na nehrđajućem čeliku [10]	17
Slika 8. Potencijal otvorenog kruga u ovisnosti o vremenu u prirodnoj i umjetnoj morskoj vodi pri 8 °C [5]	22
Slika 9. Katodna gustoća struje u vremenu za čelik Ultra 254 SMO (EN 1.4547) u prirodnoj morskoj vodi pri 9 °C [5]	23
Slika 10. Katodna gustoća struje u vremenu za čelik Ultra 254 SMO (EN 1.4547) u 3% otopini natrijevog klorida pri 20 °C, pri polarizaciji od -300 mV [5]	23
Slika 11. Potencijali otvorenog strujnog kruga nehrđajućeg čelika u prirodnoj morskoj vodi pri različitim temperaturama [5]	25
Slika 12. Potencijali otvorenog strujnog kruga za čelik Ultra 254 SMO u prirodnoj morskoj vodi pri različitim temperaturama [5]	25
Slika 13. Katodne gustoće struje tijekom vremena u morskoj vodi pri različitim temperaturama i polarizaciji od +100 mV _{ZKE} [5]	26
Slika 14. Rumenjenje površine nehrđajućeg čelika u čistoj vodenoj pari [5]	29
Slika 15. Mehanizam nastanka rupičaste korozije [12].....	31
Slika 16. Oblici rupičaste korozije [13]	31
Slika 17. Mehanizam nastanka korozije u procijepu [15].....	34
Slika 18. Čimbenici koji utječu na napetosnu koroziju [17]	35
Slika 19. Širenja pukotina kod napetosne korozije [17].....	35
Slika 20. Shematski prikaz mehanizma interkristalne korozije nehrđajućih čelika [9]	38
Slika 21. Proces stvaranja biofilma [9]	39
Slika 22. Polarizacijski dijagram koji opisuje koroziju i katodnu zaštitu [25]	41
Slika 23. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje [28].....	43
Slika 24. Katodna zaštita s žrtvovanom anodom [26].....	47
Slika 25. Tipični zahtjevi za gustoću struje prema potencijalima za nehrđajuće čelike u kloriranoj morskoj vodi [38]	52
Slika 26. Shematski prikaz otpornikom upravljanih anoda primijenjenih za zaštitu od korozije u unutrašnjosti cjevovodnog sustava. R = anodni ugrađeni otpornik, A = anoda, L = udaljenost dvije anode [38]	53
Slika 27. Raspored elektroda pri elektrokemijskom ispitivanju [26].....	56
Slika 28. Ispitni uzorci – čelici AISI 304L i AISI 316L dimenzija 90 mm × 115 mm × 1mm.....	57
Slika 29. Uređaj XRF – Olympus i prikaz provedbe ispitivanja na čeliku AISI 316 L.....	58
Slika 30. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje uzoraka čelika AISI 304L i AISI 316L u 3,5% otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂	60
Slika 31. Detaljniji prikaz provedbe ispitivanja s katodnom zaštitom uzoraka	60
Slika 32. Detaljan prikaz upravljačke jedinice s vidljivim parametrima katodne zaštite	61
Slika 33. Uzorci čelika AISI 304L i AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂	61
Slika 34. Uzorci čelika AISI 304L i AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl.....	62

Slika 35. Zasićena kalomel referentna elektroda (lijevo) i prikaz mjerenja (desno) [42]	62
Slika 36. Napredovanje korozije čelika AISI 304L u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂ .	64
Slika 37. Napredovanje korozije čelika AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂ .	64
Slika 38. Detaljniji prikaz korozijskih produkata na čeliku AISI 304L	65
Slika 39. Uzorci čelika u 3,5 % otopini NaCl	65
Slika 40. Katodno šticeći uzorci u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂	66
Slika 41. Čelik AISI 304L	67
Slika 42. Čelik AISI 316L	67
Slika 43. Uzorci nakon 192 h ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl	68
Slika 44. Stereomikroskop Leica MZ6	69
Slika 45. Stereomikroskopske snimke rupičaste korozije ispod korozijskih produkata na čeliku AISI 304L, nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂	69
Slika 46. Rupičasta korozija ispod korozijskih produkata na čeliku AISI 316L, nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂	70
Slika 47. Stereomikroskopske snimke oštećenja površine čelika AISI 304L nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂	70
Slika 48. Stereomikroskopske snimke oštećenja čelika AISI 316L, nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂	71
Slika 49. Jamice na uzorku čelika AISI 304L, nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl	71
Slika 50. Neoštećena površina uzorka čelika AISI 316L nakon 192 h ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl	72
Slika 51. Stereomikroskopske snimke katodno šticećih uzoraka čelika AISI 304L i AISI 316L nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂	72
Slika 52. Stereomikroskopske snimke površina svih uzoraka nakon 192 h ispitivanja	73
Slika 53. Grafički prikaz rezultata ispitivanja gubitka mase	74
Slika 54. Potenciostat EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH Model 273A korišten za elektrokemijska ispitivanja	75
Slika 55. Ispitna površina veličine 1 cm ²	76
Slika 56. Prikaz korištene elektrokemijske ćelije	76
Slika 57. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} čelika AISI 304L i AISI 316L	78
Slika 58. Potencijali otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) čelika AISI 304L i AISI 316L	79
Slika 59. Dijagrami linearne polarizacije čelika AISI 304L i AISI 316L	80
Slika 60. Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za čelike AISI 304L i AISI 316L	81
Slika 61. Dijagrami cikličke polarizacije čelika AISI 304L i AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl	82
Slika 62. Dijagrami cikličke polarizacije čelika AISI 304L i AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl s H ₂ O ₂	83
Slika 63. Stereomikroskopske snimke površine uzorka čelika AISI 304L tijekom elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl	84
Slika 64. Stereomikroskopske snimke površine uzorka čelika AISI 304L tijekom elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂	84
Slika 65. Stereomikroskopske snimke površine uzorka čelika AISI 316L tijekom elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl	85
Slika 66. Stereomikroskopske snimke površine uzorka čelika AISI 316L tijekom elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H ₂ O ₂	85

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav nekih austenitnih nehrđajućih čelika [5].....	21
Tablica 2. Korozija u procjepu u prirodnoj morskoj vodi pri različitim temperaturama [5] ...	26
Tablica 3. Orijentacijske vrijednosti zaštitne gustoće struje [26]	44
Tablica 4. Prednosti i nedostaci sustava katodne zaštite s vanjskim izvorom struje [29,30]...	45
Tablica 5. Prednosti i nedostaci katodne zaštite žrtvovanom anodom [23,29,30]	48
Tablica 6. Elektrokemijski niz (morska voda) [36].....	49
Tablica 7. Kemijski sastavi uzoraka čelika	59
Tablica 8. Rezultati mjerenja potencijala cinkove elektrode tijekom ispitivanja	63
Tablica 9. Izmjereni potencijali uzoraka u 3,5 % otopini NaCl-s i bez dodatka H ₂ O ₂	63
Tablica 10. Prikaz gubitaka mase.....	74
Tablica 11. Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok}	78
Tablica 12. Polarizacijski otpor uzoraka čelika AISI 304L i AISI 316L	81
Tablica 13. Brzina korozije (v_{kor}) uzoraka čelika AISI 304L i AISI 316L	82
Tablica 14. Rezultati cikličke polarizacije	83

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$R_{p0,1}$	N/mm^2	Konvencionalna granica tečenja (granica razvlačenja)
ZKE		Zasićena kalomel elektroda
PREN		Ekvivalentni otpor prema rupičastoj koroziji
SVE		Standardna vodikova elektroda
E	V	Elektrodni potencijal
I	A	Jakost struje
E_c	V	Katodni potencijal
E_a	V	Anodni potencijal
E_{kor}	V	Korozijski potencijal
I_{kor}	A	Brzina korozije
I_z	A	Zaštitna struja
$J_{zašt}$	mAm^{-2}	Zaštitna gustoća struje
E_z	V	Zaštitni potencijal
E_n	V	Potencijal cjevovoda uz anodu
IR	V	Omski pad potencijala
E_f	V	Potencijal cjevovoda na određenoj udaljenosti od anode
$DE_{morska\ voda}$	V	Pad potencijala između bliskog i udaljenog položaja uzrokovanog prijenosom struje
DC	A	Istosmjerna struja
E_{ok}	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
R_p	$k\Omega/cm^2$	Polarizacijski otpor
E_{pit}	V	Potencijal nastanka rupičaste korozije
E_{ZN}	V	Potencijal cinkove elektrode
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije

SAŽETAK

Diplomski rad sastoji se od dva dijela: teorijskog i eksperimentalnog.

U teorijskom dijelu rada obrađene su najvažnije vrste i svojstva nehrđajućih čelika, te je detaljnije obrađena korozivna postojanost u kloridnom mediju. Opisani su najvažniji lokalni korozivni fenomeni karakteristični za austenitne nehrđajuće čelike te vrste i mehanizmi djelovanja katodne zaštite.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su korozivna ispitivanja s ciljem provjere učinkovitosti katodne zaštite narinutom strujom na sprečavanje korozivnog razaranja uzoraka austenitnih nehrđajućih čelika AISI 304L i AISI 316L u kloridnom mediju s dodatkom vodikovog peroksida te su provedena elektrokemijska korozivna ispitivanja.

Ključne riječi: nehrđajući čelik, korozija, katodna zaštita.

SUMMARY

The Master thesis consists of two parts: theoretical and experimental part.

The theoretical part discusses the most important types and properties of stainless steels and details on the corrosion resistance in chloride medium. More specifically, it covers most important local corrosion phenomena typical for austenitic stainless steels as well as types and mechanisms of cathodic protection action.

The experimental part is based on corrosion tests carried out in order to check the effectiveness of cathodic protection by an impressed current on preventing corrosion destruction of austenitic stainless steels samples AISI 304L and AISI 316L in chloride medium supplemented with hydrogen peroxide as well as electrochemical corrosion tests were performed.

Keywords: stainless steel, corrosion, cathodic protection.

1. UVOD

1.1. Nehrdajući čelik

Nehrdajući ili korozijski postojani čelici su vrlo bitna skupina metalnih materijala koji imaju široku primjenu, te se koriste u raznim industrijskim granama. Nehrdajući čelici predstavljaju veliku skupinu pasivnih legura, koje sadrže glavni zajednički element, željezo, a svi nehrđajući čelici sadrže minimalno 10.5% kroma (Cr) i najviše 1.2% ugljika (C). Uz ugljik i krom, također sadrže i nikal, a mogu sadržavati i molibden, titan, mangan silicij, wolfram, itd. Uloga kroma u njima je pasivizirati. Iako je krom općenito manje plemeniti metal od željeza, ta pasivacija pretvara čelik iz aktivne legure, sklone koroziji, u pasivnu leguru sa znatno poboljšanom otpornošću na koroziju. Upravo ta pasivnost čini nehrđajući čelik tako izvrsnim materijalom. Kombinacija visoke otpornosti na koroziju, povoljnih cijena, atraktivnog izgleda i visokog stupnja obradivosti razlog je da je nehrđajući čelik daleko najčešće korištena legura u cijelom nizu kritičnih primjena. Nehrdajući čelici doista su globalno popularne legure i nije slučajnost što je njihova primjena raširena u mnogim područjima poput farmaceutske i kemijske industrije, kućanstvima, rafinerijama i građevinarstvu. Ukratko, nehrđajući čelici koriste se svugdje gdje se traži atraktivan, polirani izgled, kombiniran s materijalima koji posjeduju visoku otpornost na koroziju i koji se jednostavno čiste. Ovakva legura je možda najbliža univerzalnoj leguri otpornoj na koroziju koja se može koristiti za sve, od poštanskih sandučića, do nebodera. Nažalost, ni nehrđajući čelici nisu 100% sigurni od korozije. Nehrdajući čelici, unatoč svom nazivu, i dalje mogu hrđati u određenim uvjetima, što znači da je materijal uvjetno korozijski otporan ako se s njim pravilno postupa [1].

U usporedbi s ostalim metalnim materijalima, nehrđajući čelici su relativno nova skupina materijala. Mnogi znanstvenici su pokušavali dobiti leguru sličnu nehrđajućem čeliku, ali samo su poneki uspjeli. Znanstvenik koji se smatra zaslužnim za pokretanje industrijske ere nehrđajućeg čelika je Harry Brearley, engleski metalurg s početka 20. stoljeća. Stvarno otkriće nehrđajućega čelika pripisuje se razdoblju 1905.–1912. godine, dok se 1913. godina smatra kao godina početka njegove komercijalne proizvodnje [2].

2. PODJELA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Prema mikrostrukturi nehrđajuće čelike možemo podijeliti u pet osnovnih grupa [1]:

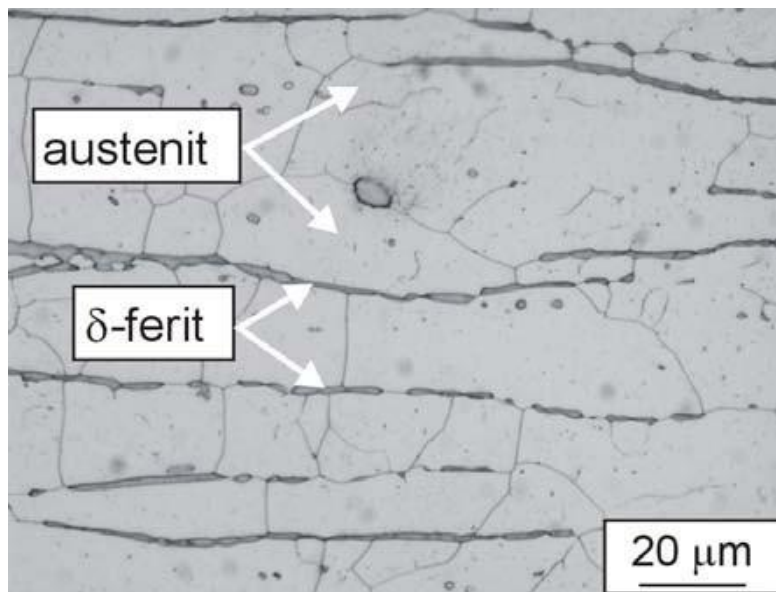
1. austenitni nehrđajući čelici
2. martenzitni nehrđajući čelici
3. feritni nehrđajući čelici
4. austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici
5. precipitacijski očvrnuti nehrđajući čelici.

2.1. Austenitni nehrđajući čelici

Ovu vrstu nehrđajućih čelika karakterizira plošno centrirana kubična rešetka (FCC). U pravilu, FCC rešetka nije magnetična, stoga su austenitni nehrđajući čelici jedina skupina nehrđajućih čelika koja je nemagnetična. Sve ostale skupine nehrđajućih čelika su više ili manje magnetične, ovisno o njihovoj strukturi. Unatoč tome što su nemagnetični, mogu postati blago magnetični kao posljedica hladne obrade [1].

Osnovni zahtjevi prema kemijskom sastavu potrebnom da se postigne austenitna mikrostruktura (slika 1) nehrđajućih čelika su [3]:

- maseni udjel ugljika treba biti što niži ($< 0,15\%$) jer je tada manja opasnost od stvaranja karbida tipa Cr_{23}C_6 koji je odgovoran za nastanak interkristalne korozije
- maseni udjel kroma što viši ($> 18\%$) radi povećanja antikorozivnosti
- maseni udjel nikla što viši ($> 8\%$) kako bi nikal, kao gamageni element, prevladao alfabeno djelovanje kroma i doveo do nastanka austenitne mikrostrukture
- dodatno legiranje s molibdenom, titanom, niobijem i/ili tantalom koji pospješuju nastanak 5 do 10% delta ferita te djeluju stabilizirajuće na otpornost prema interkristalnoj koroziji
- povišeni udjel dušika (0,2 do 0,4%) radi povišenja čvrstoće i otpornosti na napetosnu i jamičastu koroziju.



Slika 1. Karakteristična mikrostruktura austenitnog čelika [3]

Glavna svojstva austenitnih nehrđajućih čelika su [3,4]:

- nema mogućnosti usitnjavanja zrna
- nemagnetični su
- veće su napetosti i deformacije tijekom zavarivanja nego kod feritnih čelika
- odlična plastičnost
- legiranjem s molibdenom, volframom i vanadijem postiže se dobra otpornost prema puzanju pri temperaturama iznad 600 °C
- visoka žilavost, oksidacijska i korozivna otpornost
- visok odnos čvrstoća/masa
- dobra svojstva pri niskim temperaturama
- postojana austenitna struktura od “solidus“ temperature do ispod sobne temperature
- kubično plošno centrirana (FCC) rešetka koja osigurava visoku deformabilnost
- nisu skloni povećanju zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja
- otporni na organske i anorganske kiseline, lužine i soli
- u određenim uvjetima podložni interkristalnoj koroziji.

Pored klasičnih austenitnih čelika postoje još **austenitni čelici sniženog masenog udjela ugljika** (ELC- Extra Low Carbon). Snižanjem udjela ugljika ti čelici postižu povećanu otpornost na pojavu interkristalne korozije zbog manje mogućnosti stvaranja Cr- karbida, ali im je istovremeno snižena čvrstoća i otpornost na puzanje. Također, ovu vrstu čelika karakterizira bitno bolja zavarljivost i oblikovljivost nego kod klasičnih austenitnih čelika. Neki od najčešće korištenih čelika prema AISI klasifikaciji su: 304L, 316L, 316LC, itd [3].

Također bitno je spomenuti i **austenitne čelike legirane dušikom**, budući dušik kao gamageni element može zamjeniti skuplji nikel, a istovremeno ublažuje neflegeno djelovanje molibdena. Ovu vrstu čelika karakterizira viša granica razvlačenja i čvrstoća jer dušik stvara intersticijske mješance sa željezom i nitride. Povišenjem ovih mehaničkih svojstava ujedno se poboljšava i otpornost na napetosnu koroziju. Također, dušik djeluje posebno povoljno na povećanje postojanosti na rupičastu i napetosnu koroziju [4].

Austenitni nehrđajući čelici su najveća grupa nehrđajućih čelika i mogu se podijeliti u 5 podgrupa [5]:

- krom- nikel (Cr-Ni) čelici
- krom- mangan (Cr-Mn) čelici
- krom- nikel- molibden (Cr-Ni-Mo) čelici
- čelici visokih performansi
- visokotemperaturni austenitni čelici.

Cr-Ni čelici

Ovi čelici opće namjene uglavnom su legirani kromom i niklom, bez molibdena, a ponekad se nazivaju i nehrđajućim čelicima tipa 18/8 u odnosu na njihov približni sadržaj kroma i nikla. U prošlosti se stabilizacija dodatkom titana i niobija koristila za poboljšanje otpornosti na interkristalnu koroziju, međutim to više nije potrebno za suvremene Cr-Ni čelike s niskim udjelom ugljika. Ovi čelici imaju umjerenu otpornost na opću, rupičastu i koroziju u procjepu, ali prilično slabu otpornost na napetosnu koroziju [5].

Cr-Mn čelici

U ovoj podgrupi nehrđajućih čelika, koja se još naziva i čelicima serije 200 prema AISI/ASTM nomenklaturi, sadržaj nikla se smanjuje, a austenitna mikrostruktura se održava zamjenom dijela nikla manganom i dušikom. Imaju umjerenu otpornost na opću, rupičastu i koroziju u procjepu, ali kao i prethodni Cr- Ni čelici, imaju poprilično slabu otpornost na napetosnu koroziju [5].

Cr-Ni-Mo čelici

Smatraju se čelicima opće namjene. Legirani su s kromom i niklom, ali povećanu otpornost na koroziju postižu zbog legiranja s molibdenom. Ponekad se smatraju i nehrđajućim čelicima otpornima na kiseline. Imaju umjerenu otpornost na opću, rupičastu i koroziju u procjepu, ali prilično slabu otpornost na napetosnu koroziju [5].

Čelici visokih performansi

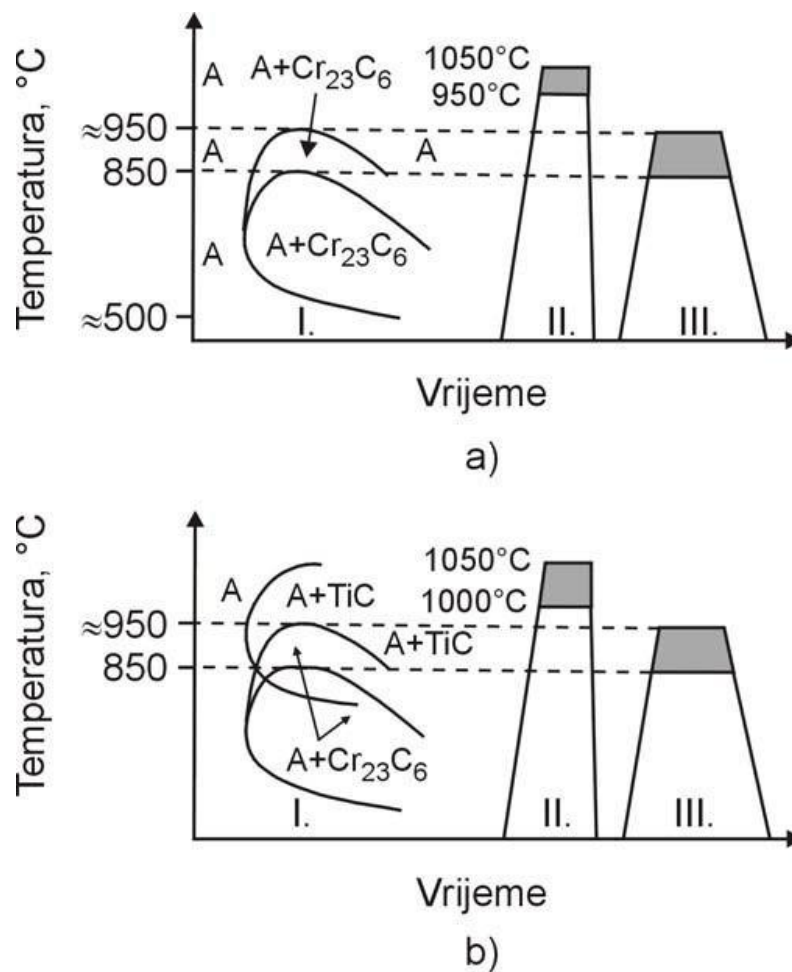
Ovi čelici razvijeni su za uporabu u vrlo zahtjevnim okruženjima i imaju visok sadržaj kroma, nikla i molibdena. Mnogi od ovih čelika su također legirani s dušikom koji poboljšava otpornost na koroziju, kao i mehaničku čvrstoću. Poneki od ove vrste čelika legiraju se bakrom kako bi se povećala otpornost na pojedine kiseline. Imaju odličnu otpornost na jednoliku, rupičastu, napetosnu i koroziju u procjepu [5].

Visokotemperaturni austenitni čelici

Ovi čelici su razvijeni za primjenu pri temperaturama višim od 550 °C, te sadrže visoki udio kroma i nikla, ali ne sadrže molibden. Bitno svojstvo im je dobra otpornost na oksidaciju i na puzanje [5].

2.1.1. Toplinska obrada austenitnih nehrđajućih čelika

Glavni nedostatak austenitnih čelika, vezano na korozijske postojanosti predstavlja karbid Cr_{23}C_6 . Nastanak takvog tipa karbida može se spriječiti ukoliko čelik sadrži jake karbidotvorce koji stvaranjem karbida tipa MC (npr. TiC , TaC , NbC) onemogućavaju spajanje ugljika s kromom te na taj način sprječavaju osiromašenje perifernih zona austenitnih zrna [3]. Na slici 2 je prikazan shematski prikaz toplinske obradbe nestabiliziranog (a) i titanom stabiliziranog (b) austenitnog nehrđajućeg čelika.



Slika 2. Shematski prikaz toplinske obradbe austenitnog nehrđajućeg čelika [3]

- I. shematski prikaz TTT dijagrama (samo za hlađenje)
- II. gašenje (kaljenje bez polimorfne pretvorbe),
- III. žarenje (stabilizacija destabiliziranog austenita).

Na slici 2a shematski su prikazane moguće promjene u mikrostrukturi tijekom hlađenja nestabiliziranih austenitnih nehrđajućih čelika, te se može zaključiti [3]:

- pri hlađenju (npr. sa ≈ 1200 °C) nastaje monofazno austenitna mikrostruktura do temperature ≈ 950 °C
- između 950 °C i 850 °C dolazi do izlučivanja karbida Cr_{23}C_6 , ali nakon određenog vremena oni se ponovno raspadaju i difundiraju u austenit
- pri sporom hlađenju između 850 °C i 550 °C iz austenita izlučuju karbidi Cr_{23}C_6 . Navedeni karbidi nastaju od atoma ugljika i kroma iz perifernih područja zrna te uzrokuju senzibilizaciju čelika, a u nekim uvjetima i interkristalnu koroziju.

U slučaju stabiliziranih austenitnih čelika (slika 2 b) uočava se:

- hlađenjem austenita do ≈ 950 °C dolazi do izlučivanja karbida (TiC) iz austenita pri čemu dolazi do vezivanja najvećeg dijela ugljika. Na taj način je smanjeno ili potpuno spriječeno stvaranje kromovog karbida Cr_{23}C_6
- ukoliko bi se i pojavilo izlučivanje Cr_{23}C_6 (npr. u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja) već bi žarenje između 850 i 950 °C izazvalo prijelaz Cr_{23}C_6 u TiC i difuziju atoma kroma u austenit.

2.1.2. Karakteristična područja primjene austenitnih čelika

S mehaničkog stajališta, austenitni čelici odlikuju se velikom elongacijom odnosno izduženjem, što im omogućava visoki stupanj žilavosti. Austenitni čelik je stoga relativno mekan i posebno prikladan za plastično oblikovanje, poput npr. dubokog vučenja kuhinjskih sudopera. U usporedbi s drugim vrstama čelika, austenitni čelici su poput materijala žvakaće gume, a njihov visoki stupanj obradivosti, zavarljivosti i otpornosti na koroziju objašnjavaju zašto su ovi čelici najčešće korištena vrsta nehrđajućih čelika. Ovi čelici uglavnom imaju visoku otpornost na koroziju u većini medija iako su selektivno osjetljivi na napetosnu koroziju uzrokovanu kloridima, posebno pri visokim temperaturama. Zbog toga, najmanje legirani austenitni čelici nisu uvijek prikladni za vruće oblikovane komponente u vodenim medijima. Zbog kombinacije visoke otpornosti na koroziju, visoke zavarljivosti i izvrsnih karakteristika obrade, austenitni čelici čine oko 70% svjetske potrošnje nehrđajućih čelika, iako cijena nikla jako varira. Austenitni čelici u gotovo svim područjima od primjene u kućanstvu pa sve do primjene u nuklearnoj industriji i npr. zrakoplovstvu [5].

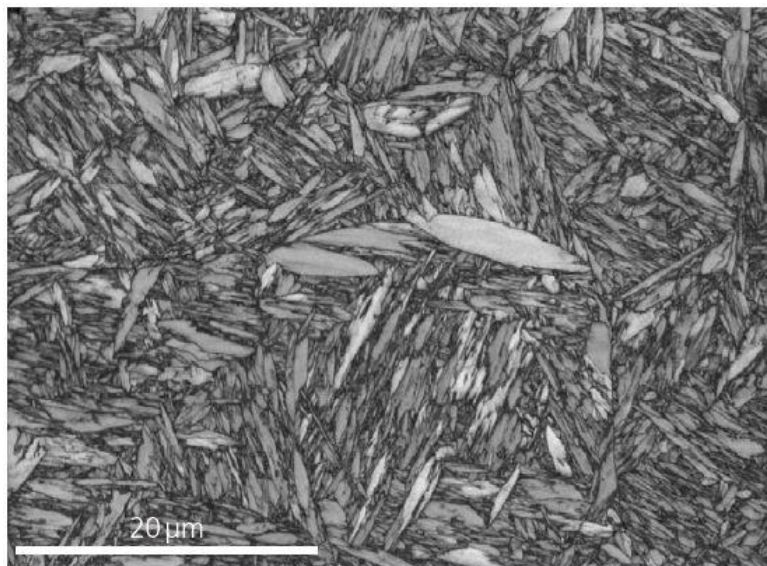
2.2. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici su jedna od najstarijih vrsta nehrđajućih čelika i uglavnom sadrže mali udio kroma (12% do 16%), mali udio nikla ($< 2,5\%$), mali udio molibdena ($< 1,3\%$) i relativno visoki udio ugljika (0,12 do 1,2%) [1]. Kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem ovih čelika, postižu se optimalna mehanička svojstva i korozijska postojanost. Martenzitni nehrđajući čelici se dijele u dvije podskupine [3]:

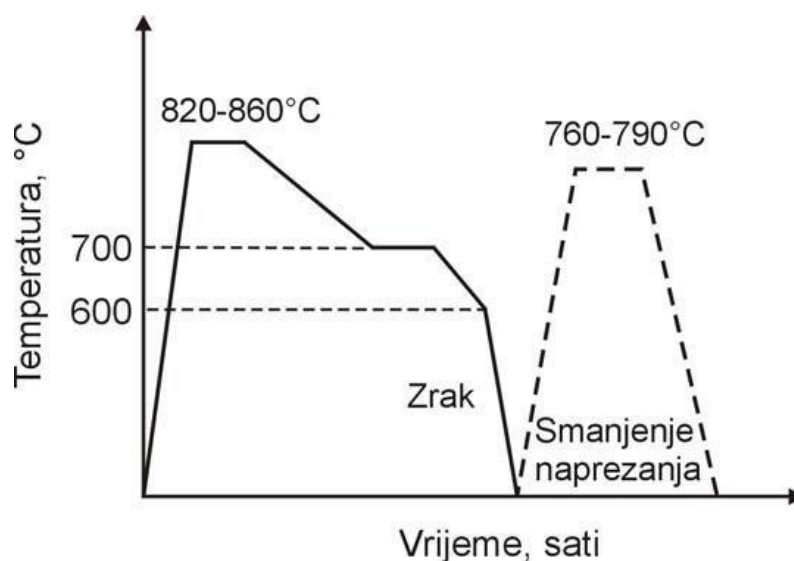
1. Konstrukcijski čelici (sadrže do $\approx 0,25\%$ C, poboljšavaju se)
2. Alatni čelici ($> 0,3\%$ C, nakon kaljenja se nisko popuštaju).

Kod konstrukcijskih čelika u prvom je planu korozivna postojanost, a kod alatnih postoji dodatni zahtjev prema otpornosti na abrazivno trošenje. Radi toga alatni čelici imaju često dvofaznu martenzitno- karbidnu mikrostrukturu čija je korozivna postojanost manja od čiste martenzitne mikrostrukture [4].

Čelici koji imaju 13 % kroma i iznad 0,3 % ugljika pri 1000 °C u austenitu imaju otopljeno oko 12, 5% kroma i 0,3 % ugljika što je dovoljno, budući martenzit ima zadovoljavajuću korozivnu postojanost, ali nedovoljno za maksimalnu zakaljenost čelika (trebalo bi biti otopljeno 0,6% C ili više). Zbog navedenog austenitizaciju je potrebno provesti na višim temperaturama. Ukoliko bi sadržaj kroma bio na donjoj granici ($\approx 12\%$) pojavila bi se opasnost izostanka korozivne postojanosti popuštenog martenzita. Na slici 3 prikazan je karakteristični izgled mikrostrukture martenzitnih čelika, dok je dijagram postupka žarenja martenzitnih čelika prikazan na slici 4. Nakon žarenja na 820 °C do 860 °C preporuča se provođenje dodatnog žarenja na 760 °C do 790 °C radi smanjenja naprezanja. Dodatno žarenje može se provesti nakon grube obrade odvajanjem čestica tj. prije završne obradbe [3].



Slika 3. Karakteristična mikrostruktra martenzitnih nehrđajućih čelika [6]



Slika 4. Žarenje martenzitnih čelika [3]

Konstruktivski martenzitni nehrđajući čelici sadrže manje ugljika ($< 0,30\%$) od alatnih pa se popuštaju pri višim temperaturama. Gašenjem se postiže monofazna martenzitna ili martenzitno-karbidna struktura. Kako bi martenzitni čelik imao povišenu postojanost prema koroziji i zadovoljavajuća mehanička svojstva potrebno je povišiti sadržaj kroma na 17 % do 18 %. Takav porast sadržaja kroma dovodi do proširenja područja delta ferita. To se može izbjeći [3]:

- povišenjem sadržaja ugljika (nepovoljno se utječe na korozivsku postojanost)
- dodatkom određene količine nikla (1,5% do 2%) koji sužava područje delta ferita.

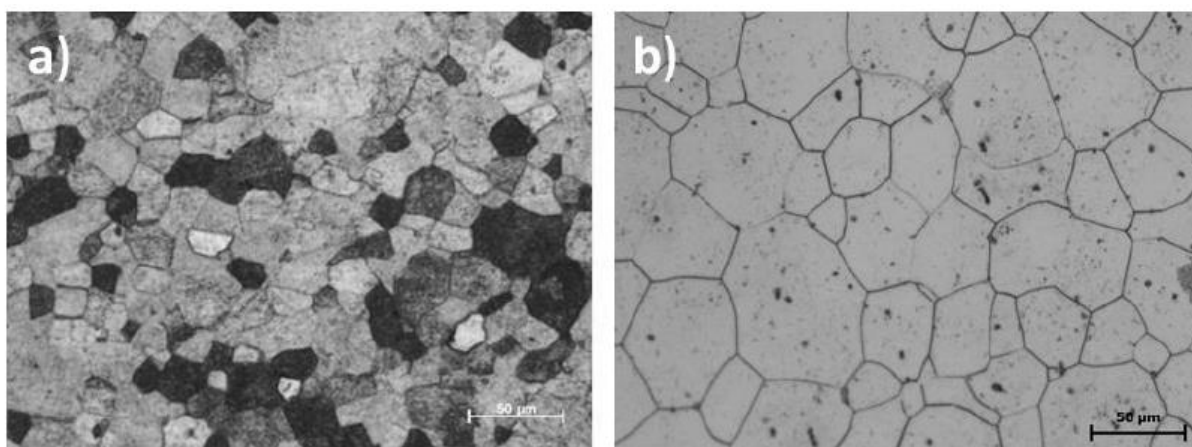
Martenzitni nehrđajući čelici odlikuju se različitim svojstvima. Nakon otvrdnjavanja ne mogu se zavarivati niti kovati. Budući metal nakon kaljenja postaje lomljiv slično kao i staklo, mogućnost hladnog rada ovih čelika također je isključena. Nadalje, zavarivanje ili bilo koje drugo izlaganje ekstremnim temperaturama prouzročit će da čelik izgubi tvrdoću i vrati se feritnoj mikrostrukturi s visokim udjelom ugljika. To su samo neki od razloga zašto martenzitni nehrđajući čelici ne predstavljaju dobre konstrukcijske čelike koji se koriste u zgradama. Zbog svoje tvrdoće i čvrstoće najčešće se koriste u alatima za rezanje, noževima, osovinama, kojima je potreban čvrst i izdržljiv nehrđajući čelik. U kućanstvu ovi čelici su najčešće korišteni u kuhinjskim noževima i škarama. Najveća mana ovih čelika je nizak sadržaj kroma ($< 15\% \text{ Cr}$), što se u kućanstvu najviše očituje jer su noževi vrlo ograničene

tolerancije na pranje u perilici posuđa. Najveći problem predstavlja rupičasta korozija koja je posljedica upravo vrlo niskog sadržaja kroma u martenzitnim nehrđajućim čelicima [1].

Osim klasičnih martenzitnih čelika, postoje još i tzv. **mekomartenzitni čelici**, koji sadrže nizak udio ugljika ($< 0,1 \text{ \% C}$). Očekuje se da u praksi sadrže 0,03% do 0,05 %C. Kod ovih čelika, smanjenje mehaničkih svojstava, zbog sniženja masenog udjela ugljika nadomješta se legiranjem s Cr (13- 18 %), Ni (1-6 %) i Mo ($< 3\%$). Popuštaju se pri temperaturama 450 do 700 °C. Odabir temperature popuštanja ovisi želi li se postići maksimalna tvrdoća (500 °C), ili maksimalna žilavost (700 °C). Ovi čelici spadaju među visokočvrste čelike jer im $R_{p0,1}$ iznosi do 1000 N/mm². Imaju dobru postojanost na opću koroziju, ali slabu na rupičastu koroziju. Najčešća upotreba ovih čelika je kod dijelova koji su tijekom eksploatacije izloženi agresiji nečistog zraka i vode (lopaticice vodenih turbina, dijelovi pumpa, valjci za papir, itd) [4].

2.3. Feritni nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici u pogledu legirajućih elemenata su vrlo slični martenzitnim nehrđajućim čelicima. Sadrže između 11-18 % kroma, te su također karakterizirani sa vrlo niskim sadržajem nikla (najčešće 0%), i sa samo 0-2 % molibdena. Najveća razlika u odnosu na martenzitne čelike je u sadržaju ugljika. Ovi čelici sadrže puno manji udio ugljika u odnosu na martenzitne ($< 0,05 \text{ \% C}$) i zbog toga zadržavaju feritnu mikrostrukturu (slika 5) pri gotovo svim temperaturama odnosno nemaju sposobnost fazne transformacije i usitnjenja kristalnog zrna, što znači da ne mogu očvrnuti postupcima toplinske obrade ili se zakaliti [1,3].



Slika 5. Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika : a) čelik AISI 409 (EN 1.4512) , b) čelik AISI 439 (EN 1.4510) [7]

Feritni čelici su visoko korozijski otporni na djelovanje dušične kiseline i njenih vodenih otopina, amonijevog nitrata te smjese dušične, fosforne i kloridne kiseline. Nasuprot tome, nisu otporni na djelovanje rastaljenih metala (Al, Sb, Pb), amonijevog bifluorida, barijevog klorida, broma, octene kiseline itd [3]. Ostala svojstva feritnih nehrđajućih čelika su [3]:

- relativno mekani
- magnetični
- relativno slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna grijanjem iznad 900°C (ubrzano iznad 1150 °C)
- skloni pojavi "krhkosti 475" pri duljoj izloženosti temperaturi 350 °C do 520 °C
- skloni stvaranju krhke sigma faze (520 °C do 850 °C)
- slabo su oblikovljivi deformiranjem
- bolje obradljivi odvajanjem čestica od austenitnih čelika
- postojani su prema oksidirajućim kiselinama (HNO₃)
- neosjetljivi na plinove koji sadrže sumpor, za razliku od Cr-Ni austenitnih čelika
- manje su postojani prema kloridnim otopinama (morska voda)
- nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije čak i u kloridnim otopinama
- umjereno su postojani na pojavu jamičastog oštećenja ako sadrže Mo
- nisu otporni na rastaljene metale – Al, Sb, Pb, soli i reducirajuće medije
- niže su cijene od ostalih nehrđajućih čelika
- skloni lomu pri niskim temperaturama.

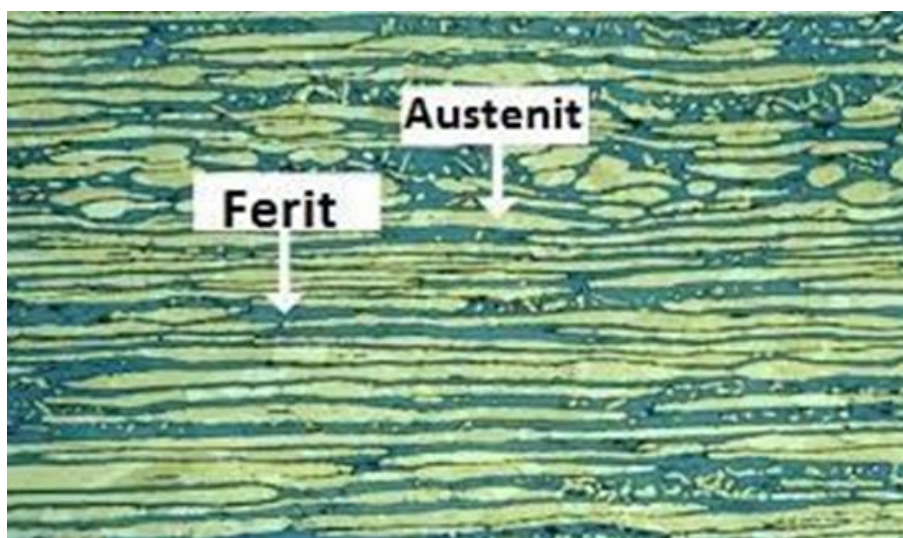
Također, postoje i **superferitni čelici (ELA- Extra Low Additions)**, nastali povišenjem čistoće sastava čelika pročišćavanjem u vakuumskim pećima i u elektronskom mlazu, kao i sniženjem %C, povišenjem %Cr te legiranjem s Mo i Ni kao i Ti ili Nb, te se tako mogu poboljšati neka od loših svojstava feritnih čelika. Na taj se način povisuje otpornost na kloridnu napetosnu koroziju (eng. *Chloride Stress Corrosion* - CSC) i interkristalnu koroziju, žilavost pri niskim temperaturama, te granica razvlačenja [4].

Zbog tih svojstava i niže cijene superferitni čelici mogu biti nadomjestak za skuplje austenitne čelike.

Feritni nehrđajući čelici najčešće se primjenjuju kao pribor za jelo, kućanski aparati, dijelovi uređaja u proizvodnji dušične kiseline, u petrokemijskoj industriji, za auto-dijelove, okvire prozora, okvire retrovizora, dijelovi uređaja u mljekarama i pivovarama itd [4].

2.4. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici

Austenitno-feritni odnosno dupleks nehrđajući čelici, nemaju monofaznu mikrostrukturu, već se sastoje od mješane strukture austenita i ferita. Ova skupina čelika sadrži veliki udio kroma (20 % do 25%) i umjereni udio nikla (1 % do 7 %). Ravnoteža između dvije faze može varirati, ali uglavnom sadrže oko 55% ferita i 45% austenita. Na taj se način odstupilo od nužnog uvjeta postojanosti na opću koroziju, dok je u kloridnom okolišu povećana postojanost na napetosnu koroziju, rupičastu koroziju i djelovanje sulfida [1, 3]. Na slici 6 je prikazana mikrostruktura karakteristična za ovu skupinu nehrđajućih čelika.



Slika 6. Mikrostrukura dupleks nehrđajućeg čelika [8]

Bitno svojstvo dupleks čelika je, da osim kroma i nikla, često sadrže 1 % do 4,5 % molibdena, koji u kombinaciji sa udjelom kroma pridonosi povećanju odlične korozijske postojanosti na rupičastu koroziju, koroziju u procjepu, te također služi kao zaštita protiv razorne napetosne korozije. Udio dušika do 0.5% pridonosi povećanju otpornosti na koroziju, dok je udio ugljika većinom niži od 0,03 % radi zavarivanja [1].

Svojstva austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika [1,3] :

- povećana otpornost prema napetostnoj koroziji (poseban nedostatak austenitnih čelika) i utjecaju klorida
- postojanost prema interkristalnoj koroziji je viša što je viši sadržaj ferita
- bolja otpornost na opću i rupičastu koroziju u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike
- čvrstoća je također veća u odnosu na čvrstoću austenitnih čelika
- teže se stvaraju karbidi Cr_{23}C_6 (krom se otapa u feritu, a ugljik u austenitu)
- intermetalna sigma-faza može nastati u austenitu i feritu
- primjene na povišenim temperaturama je moguća do maksimalno 250 - 350°C zbog pojave "krhkosti 475" koja se javlja u dupleks čelicima u feritnoj fazi
- magnetični
- temperatura primjene je između -50 i +350 °C.

Dupleks čelici najčešće se primjenjuju [3]:

- u industriji nafte i plina (crpke, desulfurizatori, destilatori, desalinizatori, ventili, cjevovodi, pumpe)
- petrokemijskoj industriji (alati za ekstruziju PVC filma, apsorberi, separatori, izmjenjivači topline)
- kemijsko-procesnoj industriji (u proizvodnji kiselina, rad s otopinama HF u HNO_3 , uređaji za H_2SO_4)
- brodogradnji (osovine brodskog vijka, kormila, crpke, grijači, ležajevi)
- industriji papira (ventili, cijevi regeneracijskih peći, osovine mješača, pročišćavanje vode)
- prijevozu (cisterne).

2.5. Precipitacijski očvrsnuti nehrđajući čelici (PH)

Ovu skupinu nehrđajućih čelika karakterizira što ne spada u ovu podjelu zbog mikrostrukture, već više zbog svojstava očvršnuća. U pogledu legirajućih elemenata, ovi čelici uboičajeno sadrže 15 % do 17 % kroma, 4% do 8 % nikla, jako malo molibdena, 3 % do 5% bakra ili

(rjeđe) aluminijski [1]. Razvojem ovih čelika željela se postići visoka granica razvlačenja uz istovremeno zadržavanje visoke korozijske postojanosti. Potreban je što niži maseni udio ugljika, dok se veliko očvršnuće u osnovi postiže preko precipitacije intermetalnih spojeva [4].

S obzirom na mikrostrukturu prije precipitacije razlikuju se martenzitni PH-čelici, poluaustenitni PH-čelici i austenitni PH-čelici [4].

Martenzitni PH-čelici sadrže mali udio ugljika (oko 0,05 %), visoki sadržaj kroma (14% do 17 %) i nikla (4% do 6 %), dodatak bakra (oko 3%), molibdena i eventualno niobija (< 0,4 %). Za njih se može reći kako su po sastavu slični mekomartenzitnim čelicima. Kod ovih čelika se visoka granica razvlačenja i čvrstoća postižu rastvornim žarenjem pri oko 1050 °C, gašenjem u ulju ili na zraku, te umjetnim dozrijevanjem pri 400 °C do 600 °C. Postizive vrijednosti $R_{p0.2}$ sežu do 1350 N/mm² [4].

Poluaustenitni PH-čelici imaju sličan osnovni sastav kao martenzitni PH-čelici, uz dodatke Mo, Ti, Al, V i N, te u gašenom stanju imaju austenitno-feritnu mikrostrukturu koja je dobro obradljiva odvajanjem čestica [4].

Austenitni PH nehrđajući čelici podložni su pojavi napetosne korozije i imaju relativno malu granicu razvlačenja u odnosu na druge vrste precipitacijski očvršnutih nehrđajućih čelika [4].

Precipitacijski očvršnute legure nisu zavarljive bez naknadne toplinske obrade i ne smiju se koristiti na temperaturama višim od 300 °C. Baš poput martenzitnih, feritnih i dupleks čelika, tako i PH čelik može postati krhak na vrlo niskim temperaturama [5].

3. KOROZIJSKA POSTOJANOST AUSTENITNIH NEHRĐAJUĆIH ČELIKA U KLORIDNOM MEDIJU

3.1. Korozija nehrđajućih čelika

Korozija metala predstavlja elektrokemijski proces kojim metal reagira s okolinom. Rezultirajuća razgradnja metala dovodi do gubitka svojstava materijala poput mehaničke čvrstoće. Uzrok korozije je razlika u energiji metala i njihovih prirodnih ruda. Korozija je prirodni proces pretvaranja prerađenog metala u stabilniji kemijski oblik, poput oksida, hidroksida ili sulfida, odnosno to je pretvaranje prerađenog metala u njegov izvorni oblik kakav nalazimo u prirodi. Energija koja je potrebna za njihovu ekstrakciju identična je količini energije koja se oslobađa kemijskim reakcijama korozije. Zaključak je da korozijski procesi vraćaju materijal u njihovo osnovno, odnosno energetski stabilnije stanje iz kojeg su i nastali [5, 9].

Ako na konstrukcijama postoji opasnost od korozije, treba paziti na sljedeće pojave [4]:

- zagađivanje produktima korozije- dijelovi opreme u prehrambenoj ili farmaceutkoj industriji
- propuštanje ili prokapavanje cjevovoda ili spremnika- kemijska ili procesna industrija
- narušavanje integriteta konstrukcije, njenih mehaničkih i fizikalnih svojstava zbog djelovanja korozije- kod mostova, brodova, platformi za bušenje i drugih mehanički opterećenih konstrukcija.

Postoje i kriteriji za utvrđivanje potrebne otpornosti na koroziju, a oni su [4]:

- onečišćenja medija korozijskim produktima
- predviđena ili tražena trajnost konstrukcije
- korozijske karakteristike okolnog medija
- posljedice i rizici od djelovanja korozije.

Na brzinu i vrstu mehanizama korozijskih procesa utječu [4]:

a) unutrašnji faktori:

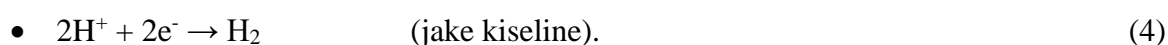
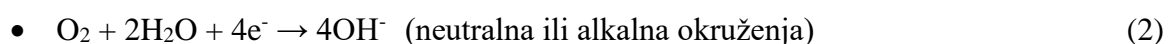
- sastav čelika i ujednačenost sastava po presjeku, kao i raspodjela naprezanja
- čistoća i udio uključaka u čeliku
- mikrostruktura- stanje i strukturna anizotropija

b) vanjski faktori:

- vrsta medija i njegov sastav
- promjena sastava u radnim uvjetima
- tlak okolnog medija
- brzina strujanja medija
- mehanička i tribološka naprezanja
- djelovanja elektromagnetskog polja i radioaktivnog zračenja.

Elektrokemijski, korozija je oslobađanje elektrona: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$ (1)

Ova reakcija koja daje elektrone naziva se oksidacijom, ili anodnom reakcijom. Međutim, ti se elektroni negdje moraju potrošiti i zbog toga nastaje redukcija ili katodna reakcija. Kod korozije uzrokovane djelovanjem vode najčešća katodna reakcija su redukcija otopljenog kisika ili evolucija vodika [5]:



Postoje i mnoge druge vrste katodnih reakcija i oksidansa kao što su klor (Cl_2), hipoklorit (ClO^-) i vodikov peroksid (H_2O_2), koji mogu imati važnu ulogu u koroziji metala. Metali koji lako oksidiraju su neplemeniti (reaktivni), dok su najotporniji poznati kao plemeniti (dragocjeni) metali. Najpoznatiji plemeniti metali su zlato i platina, dok su najreaktiviji magnezij i cink. Najčešći inženjerski metali poput bakra i željeza imaju srednju reaktivnost [5].

3.2. Korozijska postojanost

Korozijska postojanost definirana se kao svojstvo otpornosti materijala na negativno djelovanje okolnog (korozijskog) medija. Materijal kod kojeg, u jednakim eksploatacijskim uvjetima primjene, dolazi do manjeg intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena u mikrostrukturi je korozijski postojaniji. Korozijska postojanost se može procjenjivati i mjeriti na različite načine: pomoću gubitka mase (debljine) i volumena, promjene mehaničkih i

ostalih svojstava tijekom korozijskog djelovanja, opažanja pojava površinskih oštećenja ili strukturnih promjena u unutrašnjosti materijala [4].

U praksi se kombiniraju različiti načini zaštite od korozije [4]:

- primjena korozijski postojanog materijala
- površinska zaštita manje postojanog materijala različitim metalnim i nemetalnim prevlaka
- katodna zaštita
- konstrukcijske mjere
- dodavanje inhibitora korozije u okolni medij.

3.2.1. Pasivacija

Nehrđajući čelici u osnovi nisu plemeniti metali poput zlata ili platine, koji su u većini okoliša manje ili više inertni. Umjesto toga, nehrđajući čelici temelje svoju korozijsku otpornost na tankom, nevidljivom i netopljivom sloju kromovih oksida, koji se naziva pasivni film ili pasivni sloj. Iako je pasivni sloj debljine svega nekoliko nanometara, on učinkovito prijanja na čelik što onemogućava doticaj samog čelika s okolnom atmosferom, te to dovodi do usporavanja elektrokemijskih reakcija koje uzrokuju koroziju. Pasivni sloj na nehrđajućim čelicima nastaje spontano u okolini koja sadrži dovoljno kisika i ima važnu karakteristiku samoobnavljanja, koja omogućava nehrđajućem čeliku, da i prilikom mehaničkih oštećenja poput ogrebotina ponovno spontano formira zaštitni pasivni sloj i štiti čelik (slika 7). Slikom 7 prikazano je samoobnavljanje pasivnog filma kromovih oksida istog trena kada on bude oštećen. Bitno je napomenuti da je sadržaj kisika u zraku, pa i u većini vodenih otopina dovoljan kako za stvaranje tako i za održavanje pasivnog filma [4, 5].



Slika 7. Samoobnavljanje pasivnog filma kromovih oksida na nehrđajućem čeliku [10]

Međutim, postoje okruženja koja uzrokuju trajno propadanje pasivnog sloja, i u takvim uvjetima u kojima se pasivni sloj ne može obnoviti, na nezaštićenoj površini dolazi do pojave korozije. Pasivni sloj češće se napada lokalno, dok ostatak površine ostane netaknut, što uzrokuje razne vrste lokalizirane korozije koje su opasnije od opće korozije jer ih je teže uočiti i sanirati. Najčešći tipovi korozije koji napadaju nehrđajuće čelike su napetosna korozija, rupičasta korozija, korozija u procjepu, mikrobiološki poticana korozija, interkristalna korozija [5].

Na intenzivnost pasivacije osim kroma također utječu i maseni udjeli drugih legiranih elemenata poput nikla, molibdena, wolframa, titana i aluminijsa. Maseni udio ugljika također djeluje na korozivnu postojanost, te ga je potrebno dovesti na dovoljno niski postotak. Što je viši % C, to je veća opasnost od stvaranja kromovih karbida. U suvremenim postupcima pročišćavanja maseni udio ugljika može se smanjiti i do 0,02 %. Također, osim masenih udjela legiranih elemenata na stupanj pasivacije utječe i vrsta medija i njegove karakteristike [4].

Da bi čelik bio **korozivski postojan (pasivan)** moraju biti ispunjena dva glavna uvjeta [4]:

1. legiran s barem 12% Cr i to u čvrstoj otopini (današnji korozivski postojani čelici sadrže i do 30% Cr)
2. postojanje homogene monofazne (feritne, austenitne ili martenzitne) mikrostrukture radi izbjegavanja opasnosti od nastanka područja s različitim elektro-potencijalom od potencijala osnovne mase čelika, tj. opasnosti pojave galvanskih članaka u strukturi.

3.3. Korozivna postojanost austenitnih nehrđajućih čelika u kloridnom mediju

Voda je najrasprostranjeniji kemijski spoj na Zemlji i neophodna je za život, stoga većina ljudi vjeruje da je i prilično bezopasna po svoju okolinu. Nažalost, to je pogrešno, jer je voda jedan od najagresivnijih medija prema većini metalnih materijala, uključujući i nehrđajuće čelike. Također, ne smije se zaboraviti da voda nikad nije samo voda tj. "čisti H₂O". Postoji mnogo različitih kvaliteta vode, poput vode za piće, morske vode, vode iz bazena, kišnice, rashladne vode, riječne vode, itd. U većini slučajeva, ove različite vrste vode sadrže mikroorganizme, dodane kemikalije ili onečišćenja (ili odsutstvo istih) koji u mnogim slučajevima imaju ogroman utjecaj na korozivnost vode [5].

3.3.1. Utjecaj klorida na korozivnost vode

Kloridni ioni uobičajeno se nalaze u svim vrstama voda i u različitim vrstama soli. Rizik od pojave rupičaste korozije i korozije u procjepu značajno se povećava s povećanjem sadržaja klorida u vodi jer kloridni ioni imaju sposobnost razgradnje sloja depasivacije. Također je onemogućeno stvaranje pasivnog sloja na površini nehrđajućeg čelika, jer je potrebna veća kritična gustoća struje da bi se pasivacija pojavila u prisutnosti klorida. Drugi učinak je taj da se topljivost kisika smanjuje s povišenjem udjela klorida. Kako je za nastanak korozije potreban kisik (ili drugi oksidans), smanjuje se pokretačka snaga korozije. U praksi to znači da otopine s vrlo visokim koncentracijama klorida (slane otopine) nisu uvijek tako korozivne kako se unaprijed očekuje [5].

Koncentracija klorida znatno varira između različitih kvaliteta vode [5]:

- slatka voda 10 - 300 ppm
- voda slanog okusa > 250 ppm
- boćata voda > 300 ppm
- morska voda 18 000 do 30 000 ppm
- rasol > 30 000 ppm
- voda iz Mrtvog mora \approx 200 000 ppm.

Osim koncentracije klorida, na korozivnost vode također utječu i kisik i ostali oksidansi, temperatura, razina protoka i mikrobiološka aktivnost.

3.3.2. Morska voda

S gledišta korozije, morska voda se može smatrati kao neutralna otopina klorida, odnosno, smatra se kao okruženje koje potiče lokalnu koroziju na nehrđajućim čelicima. Kako su u morskim vodama uglavnom umjerene temperature, u njima postoji najveća opasnost od nastanka korozije u procjepu i povremeno rupičaste korozije. Iako se čini da vrste voda imaju isti sastav, njihova korozivnost i dalje može biti vrlo različita, što se može pripisivati mikroorganizmima koji različito djeluju na elektrokemijska svojstva površine nehrđajućeg čelika. Također morska voda nije samo jednostavna otopina anorganskih soli u vodi. Ona je složena smjesa mnogih različitih soli, otopljenih plinova, elemenata u tragovima,

suspendiranih tvari, razgrađenih organskih tvari i živih organizama. Sastav joj može značajno varirati: udio otopljene soli u Baltičkom moru je oko 7 g/kg, dok je u Perzijskom zaljevu čak oko 43 g/kg. Temperatura mora je u rasponu od 0 °C na Antarktiku do 28 °C u tropima. Ne samo da morska voda varira od lokacije do lokacije, nego i na istoj lokaciji može doći do promjene temperature i biološke aktivnosti s promjenom godišnjih doba. Kao takva, morska voda može biti agresivan i nepredvidljiv medij, dok korozija može biti opća ili lokalizirana, te se može pojavljivati u različitim oblicima. Organizmi se mogu pojaviti na metalu u obliku mikroobraštaja (sluzi) ili makroobraštaja kao npr. morska trava i školjkaši, te i jedni i drugi oblici utječu na korozijska svojstva metala. Morska voda je dobar elektrolit i može dovesti do galvanske korozije legura, ako su dvije ili više njih u međusobnom električnom kontaktu i izravno izloženi morskoj vodi. Većina legura podložna je nekoj vrsti korozije u morskoj vodi. Njihova uspješna primjena ovisi o znanju mehanizama korozije koji se pojavljuju na određenoj leguri te o selekciji pogodnih legura, kako bi se izbjegli potencijalni problemi te isto tako o dobrom projektiranju i radnoj praksi [5,11].

3.3.2.1. Nehrđajući čelici otporni na morsku vodu

Nekoliko nehrđajućih čelika se koristi u primjenama s morskom vodom. Praktično iskustvo i brojni testovi korozije su pokazali da su klasični čelici, poput AISI 316L skloni lokalnoj koroziji u morskoj vodi. Čelik AISI 316L može se koristiti u morskim atmosferama ako su galvanski zaštićeni drugim metalnim materijalima u sustavu ili kada se primjenjuje katodna zaštita. Za opremu, koja je uronjena ili se vlaži dulji vremenski period i kada se ne primjenjuje katodna zaštita, potrebni su puno otporniji nehrđajući čelici. Takvi nehrđajući čelici temelje svoju otpornost na rupičastu i napetosnu koroziju na visokom udjelu kroma, molibdena i dušika. U tablici 1 predstavljen je kemijski sastav niza austenitnih nehrđajućih čelika otpornih na morsku vodu i čelika koji se mogu koristiti u morskoj atmosferi [5].

U tablici su prikazani i austenitni čelici visokolegirani molibdenom, te se takvi čelici nazivaju još i superaustenitnim čelicima. Navedeni čelici imaju dobru strukturnu stabilnost i odličnu korozijsku postojanost, te im je znatno poboljšana i čvrstoća [1].

Tablica 1. Kemijski sastav nekih austenitnih nehrđajućih čelika [5]

Komercijalni naziv čelika*	EN	UNS	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%N	Ostalo	PREN
Ultra 254 SMO	1.4547	S31254	0,01	20,0	18,0	6,1	0,20	Cu	43
Ultra 6XN	1.4529	N089261	0,01	20,5	24,8	6,5	0,20	Cu	45
Ultra 4565	1.4565	S34565	0,02	24,0	17,0	4,5	0,45	5,5 Mn	46
Ultra 654 SMO	1.4652	S32654	0,01	24,0	22,0	7,3	0,50	3,5Mn Cu	56
Supra 316L/4404	1.4404 (AISI 316L)	S31603	0,02	17,2	10,1	2,1	/	/	24
Supra 316L/4432	1.4432 (AISI 316L)	S31603	0,02	16,9	10,7	2,6	/	/	25
Ultra 904 L	1.4539 (AISI 904L)	N08904	0,01	20,0	25,0	4,3	/	1,5 Cu	34

* navedeni komercijalni nazivi čelika registrirani su zaštitni znaci tvrtke Outokumpu.

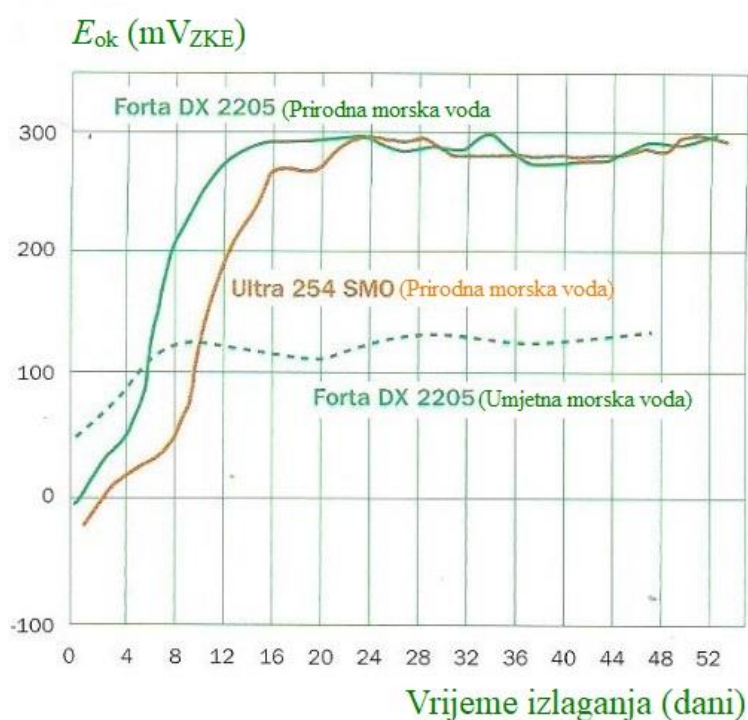
U tablici 1, prva četiri austenitna nehrđajuća čelika imaju odličnu korozijsku postojanost na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu, u primjenama u morskoj vodi. U teškim situacijama u procjepu, pri visokim temperaturama, kada se vrši kloriranje do visokih razina preostalog klora, i kada je geometrija pukotina odnosno procjepa vrlo komplicirana kao što je kod pločastih izmjenjivača topline, čelik S32654 (EN 1.4652) nadmašuje ostale čelike. Posljednja tri austenitna nehrđajuća čelika iz tablice 1 mogu se upotrijebiti s katodnom zaštitom koja se primjenjuje u kontaktu s morskom atmosferom. Odabir nehrđajućeg čelika s dovoljnom otpornošću na koroziju samo je prvi korak ka izbjegavanju nastanka korozije. Također, pažnja se mora obratiti na metode i postupke koji se koriste za rukovanje čelikom tijekom transporta, izrade i ugradnje. Operacije izrade, poput zavarivanja, strojne obrade i brušenja mogu rezultirati promjenama površinske topografije i kemijskog sastava ili mikrostrukture čelika koje utječu na otpornost na rupičastu i koroziju u procjepu [5].

3.3.2.2. Prirodna morska voda

Kada je nehrđajući čelik izložen djelovanju morske vode, potencijal otvorenog kruga (eng. Open Circuit Potential - OCP), odnosno korozijski potencijal brzo raste u plemenitom smjeru.

Na slici 8 je prikazan primjer kako je potencijal nizak na početku izloženosti, ali dostiže naizgled konstantnu vrijednost oko 300 mV_{ZKE} nakon nekoliko tjedana.

Nakon dugog vremena izlaganja izmjereni su potencijali oko 450 mV_{ZKE}. Ti potencijali nisu daleko od standardnog potencijala koji je potreban za evoluciju kisika, te pri pH=8 iznosi oko 500 mV_{ZKE}. Slika 8 također pokazuje da je korozijski potencijal neovisan o sastavu nehrđajućeg čelika, i osim toga taj je potencijal puno manji u sterilnoj kloridnoj otopini poput umjetne morske vode. Također, potencijal se promatra i kada se primjenjuju neki drugi pasivni materijali, poput legura na bazi titana i nikla [5].



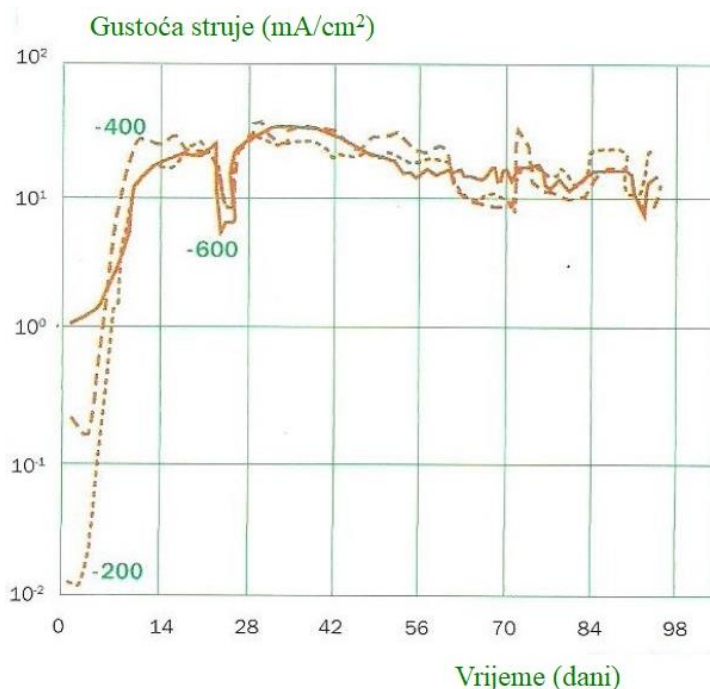
* Forta DX 2250-EN 1.4462, Ultra 254 SMO-EN 1.4652

Slika 8. Potencijal otvorenog kruga u ovisnosti o vremenu u prirodnoj i umjetnoj morskoj vodi pri 8 °C [5]

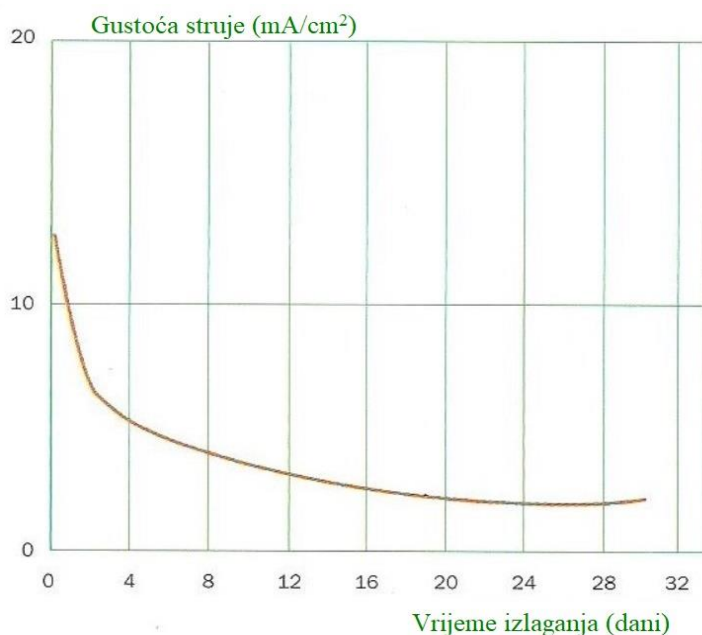
Uočena je jasna veza između povećanja potencijala i tankog mikrobiloškog sloja, biofilma, koji se brzo formira na inertnoj površini. Biofilm ima snažan katalitički učinak na katodnu reakciju korozijskog procesa, poput smanjenja kisika. Međutim, na anodnu reakciju ne utječe prisustvo biofilma. Ako je nehrđajući čelik napadnut korozijom u procijepu, korozijski potencijal brzo se spušta na razinu u rasponu od -100 do -200 mV_{ZKE}, a brzina širenja napada je određena brzinom katodne reakcije koja se događa na netaknutoj površini čelika. Slika 9 prikazuje kako se katodna struja mijenja s vremenom kada je nehrđajući čelik polariziran u rasponu potencijala od -600 do -200 mV_{ZKE} [5].

Analogno porastu korozijskog potencijala, struja s konstantnim potencijalom raste par dana i dostiže konstantnu razinu od oko 10 do 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ nakon nekoliko tjedana.

Uspoređujući slike 9 i 10 vidljivo je da je katodna gustoća struje otprilike dva reda veličine veća nego u sterilnoj otopini klorida.



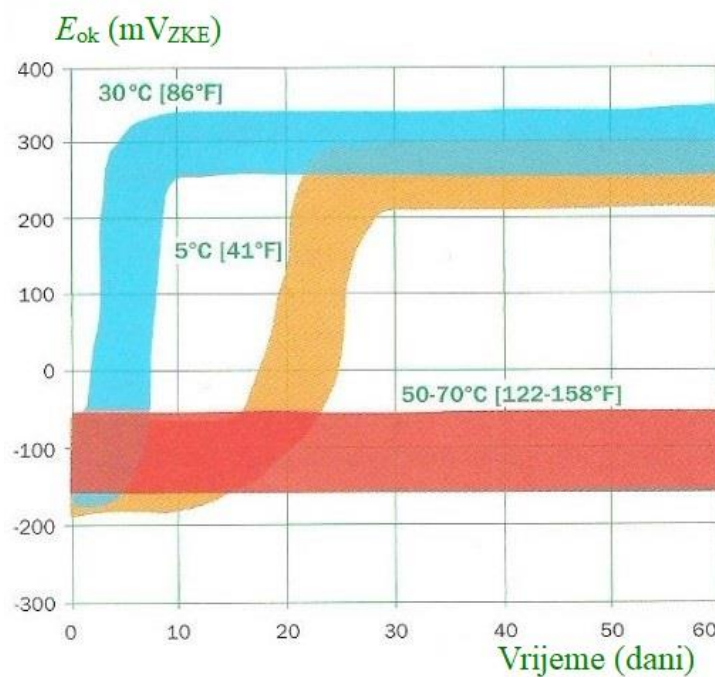
Slika 9. Katodna gustoća struje u vremenu za čelik Ultra 254 SMO (EN 1.4547) u prirodnoj morskoj vodi pri 9 °C [5]



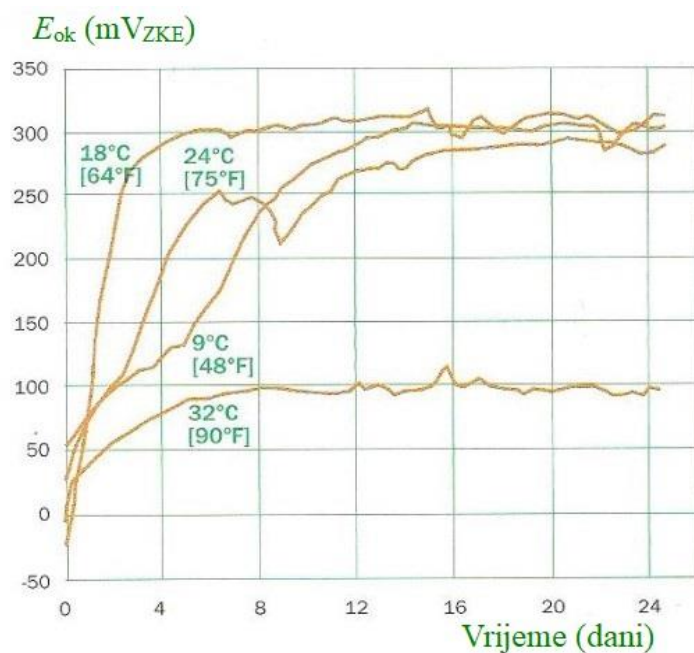
Slika 10. Katodna gustoća struje u vremenu za čelik Ultra 254 SMO (EN 1.4547) u 3% otopini natrijevog klorida pri 20 °C, pri polarizaciji od -300 mV [5]

Krivulje na slici 9 određene su za uzorke koji su polarizirani od početka izloženosti. U praksi to odgovara situaciji kada je čelik galvanski spojen s manje plemenitim metalom ili gdje je vrlo brzo došlo do pojave korozije u procjepu. Međutim, korozija u procjepu se obično pojavljuje na manje plemenitom metalu ili tamo gdje još nije došlo do pojave korozije u procjepu sve dok se potencijal korozije značajno ne poveća, tj. kada se već formirao biofilm. Novoformirani biofilm nema punu katalitičku aktivnost, jer je ipak potrebno određeno vrijeme prije nego što katodna struja dostigne svoju konstantu vrijednost nakon polarizacije čelične površine. Velika razlika u katodnoj učinkovitosti čeličnih površina izloženih prirodnoj i umjetnoj morskoj vodi nesumnjivo proizlazi iz katalitičkog djelovanja biofilma. Na katalitičku aktivnost biofilma najviše utječe temperatura. Slika 11 prikazuje evoluciju korozijskog potencijala u vremenu u temperaturnom rasponu od 5 do 70 °C. Također, otkriveno je i kako je korozijski potencijal neovisan o vrsti nehrđajućeg čelika. Sa slike 11 vidljivo je kako je vrijednost korozijskog potencijala nakon dugog vremena izlaganja je veća kod 30 °C u odnosu na korozijski potencijal pri 5 °C. Također, uočljivo je da se pri temperaturama od 60 °C do 70 °C ne primjećuje oplemenjivanje. Slike 12 i 13 pokazuju, ako se hladna morska voda zagrije, biofilm gubi svoju aktivnost pri rasponu temperatura između 24 i 32°C. U vodi s Norveške južne obale, visoki korozijski potencijali koji ukazuju na postojanost biofilma, zabilježeni su na 30 °C, dok u toplijoj vodi aktivnost nije potpuno nestala dok temperatura ne dostigne 40 °C. Iz ovih primjera jasno je da postoji kritična temperatura ili raspon temperatura u kojima biofilm gubi katalitički učinak, ali da kritična razina temperature ovisi o mikrobiologiji morske vode. Pokazano je da u prirodnoj morskoj vodi nehrđajući čelici imaju plemenitije korozijske potencijale i veće gustoće struje pri katodnoj polarizaciji nego u odgovarajućoj sterilnoj vodi. Visoki korozijski potencijal povećava opasnost od nastanka rupičaste i korozije u procjepu, dok brža katodna reakcija znači veću brzinu širenja napada. Posljedično, prirodna morska voda znatno je korozivnija od umjetne otopine morske vode i natrijevog klorida [5, 11].

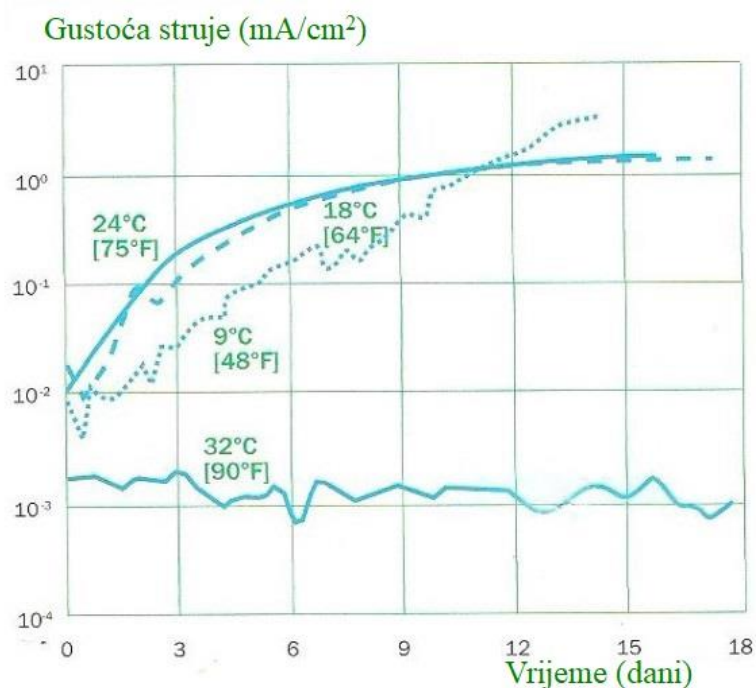
Na slici 11 prikazan je potencijal otvorenog strujnog kruga u vremenu za nehrđajući čelik u prirodnoj morskoj vodi pri različitim temperaturama. Na slici 12 isto je prikazano posebno za čelik EN 1.4547 (254 SMO) te na slici 13, katodna gustoće struje u vremenu za morsku vodu pri različitim temperaturama i polarizaciji od +100 mV_{ZKE}.



Slika 11. Potencijali otvorenog strujnog kruga nehrđajućeg čelika u prirodnoj morskoj vodi pri različitim temperaturama [5]



Slika 12. Potencijali otvorenog strujnog kruga za čelik Ultra 254 SMO (EN 1.4547) u prirodnoj morskoj vodi pri različitim temperaturama [5]



Slika 13. Katodne gustoće struje tijekom vremena u morskoj vodi pri različitim temperaturama i polarizaciji od +100 mV_{ZKE} [5]

Činjenica da aktivnost biofilma prestaje na određenoj temperaturi znači da opasnost od pojave korozije u hladnoj vodi treba biti veća nego u istoj vodi koja je zagrijana iznad kritične temperature. Ispitivanje korozije u procjepu koje ilustrira ovu situaciju prikazano je u tablici 2. Konvencionalni čelici 316 L (EN 1.4404) i 904 L (EN 1.4539) izloženi su korozijskom napadu pri 25°C i 70 °C, ali napad je znatno intenzivniji i dublji na nižoj temperaturi, unatoč dvostruko manjem vremenu izlaganja [5].

Tablica 2. Korozija u procjepu u prirodnoj morskoj vodi pri različitim temperaturama [5]

Oznaka čelika	25 °C, 3 mjeseca		70 °C, 6 mjeseci	
	Napadnuti uzorci	Maksimalna dubina, mm	Napadnuti uzorci	Maksimalna dubina, mm
AISI 316 L	3 od 3	1,1	3 od 3	0,08
AISI 904L	3 od 3	1,5	3 od 3	0,08

3.3.2.3. Klorirana morska voda

Biološka aktivnost u morskoj vodi može stvoriti praktične probleme koji dovode do skupih poremećaja u proizvodnji. Na primjer, visoki stupanj obraštanja povećava gubitke uzrokovane trenjem u cjevovodima i može izazvati erozijsku koroziju na određenim metalima. Nadalje, čak i blago obraštanje smanjuje toplinsku učinkovitost površina izmjenjivača topline. Stoga se često poduzimaju mjere za zaustavljanje tih štetnih učinaka. Uobičajeni način sprečavanja biološkog oštećenja ili smanjenja njegovih učinaka je kloriranje vode. To se obično postiže dodavanjem jake hipokloritne otopine ili elektroliziranjem vode, kontinuirano ili povremeno, u trajanju od 30 minuta dnevno. Međutim, visoke koncentracije klora mogu povećati korozivnost morske vode. Iz tog razloga, i budući da je kloriranje skup postupak, dodavanje klora treba ograničiti na minimum. Korozijski potencijal nehrđajućeg čelika veći je u kloriranoj morskoj vodi nego u vodi koja ne sadži klor. Istodobno, katodna gustoća struje znatno je niža u kloriranoj vodi. To znači da se kloriranjem povećava rizik od nastanka korozije u procjepu, ali istovremeno se smanjuje brzina širenja napada. Odsustvo biofilma znači da se nagrizanje klorirane vode uvijek povećava s porastom temperature. Praktično iskustvo iz industrije ukazuje da se nehrđajući čelik s najmanje 6% molibdena, kao što je npr. EN 1.4547 (S31254, 254 SMO) može koristiti u sustavima za rukovanje morskom vodom do 30 °C koja ima 1 ppm zaostalog klora. Nehrđajući čelici imaju svojstvo da postaju otporniji na koroziju u procjepu, ako su prije kontakta s korozivnim, izloženi manje korozivnom okolišu. Dakle, bolje je postupno povećavati udio klora od nule pa do nominalne vrijednosti tijekom nekoliko dana, ili početi s umjerenom koncentracijom klora [5,11].

3.3.3. Voda za piće

Voda za piće može se činiti relativno bezopasnim okruženjem s obzirom na koroziju, ali tijekom puta od izvora vode do slavine potrošača, postupci i okruženja kojima je izložena mogu dovesti do korozije većine metalnih materijala. Uobičajeni austenitni nehrđajući čelici poput AISI 304L (EN 1.4307) i AISI 316L (EN 1.4404) prikladni su za većinu opreme koja se koristi u proizvodnji i distribuciji vode za piće, ali u rijetkim okolnostima mogu biti podvrgnuti koroziji. Direktiva o pitkoj vodi 98/83/EC navodi da voda namijenjena za ljudsku potrošnju smije imati maksimalnu razinu klora od 250 ppm. U većini zemalja postoje pravila ograničenja za određene tvari i propisuju svojstva vode koja dopire do potrošača.

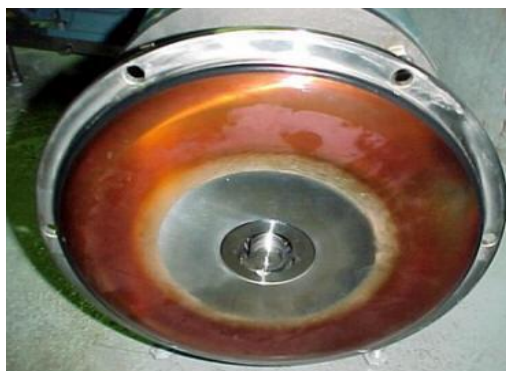
Mnogi parametri koji naglašavaju korozivnost vode za piće u odnosu na nehrđajući čelik ograničeni su na vrijednost s kojima se najčešći nehrđajući čelici poput AISI 304L (EN 1.4407) i AISI 316L (EN 1.4404) lako mogu nositi. Međutim, voda u postrojenju za pročišćavanje i u distribucijskom sustavu može privremeno biti korozivnija od vode koja dolazi do potrošača. Na pojavu korozije kod nehrđajućih čelika koji se koriste u sustavima za vodu za piće najviše utječe koncentracija klorida, oksidacijska snaga, temperatura i pH razina vode. Za razliku željeza i bakra, migracija metala u vodu u slučaju nehrđajućeg čelika je izuzetno mala. Dokle god je nehrđajući čelik pasivan, otapanje nehrđajućeg čelika u pitkoj vodi je otprilike 0,00001 milimetara godišnje. Za tako malo otapanje zaslužan je pasivni sloj koji učinkovito sprječava bilo kakvu jednoliku koroziju [5].

Za dobivanje higijenski zadovoljavajuće vode za piće potrebna je dezinfekcija koja smanjuje sadržaj bakterija i virusa. U praksi se najčešće dezinfekcijska sredstva baziraju na kloru. Klor i hipoklorit se upotrebljavaju samo za vode koje sadrže vrlo male količine organskih tvari, zbog rizika od stvaranja opasnih dezinfekcijskih nusprodukata. Razine dezinfekcije od 1 ppm trebale bi biti podnošljive za čelike AISI 316L (EN 1.4404) u svim uobičajenim vodama za piće. Za čelik AISI 304L (EN 1.4407) takva koncentracija dezinfekcijskog sredstva može prouzročiti koroziju u procijepu u vodama s visokim udjelima klorida (stotine ppm). Na mjestima ubrizgavanja i u zonama za miješanje, opravdana je upotreba visokolegiranih čelika poput čelika EN 1.4410, posebno u vodama koje dosežu maksimalno dozvoljeni sadržaj klorida, i kada se ubrizgavaju dezinfekcijske tvari koje stvaraju kloride poput klora i hipoklorita. Kada voda za piće dođe do potrošača, ona obično sadrži manje dezinficijensa, i prema tome je manje korozivna od vode koja je napustila vodno postrojenje. Neki od potrošačkih uređaja koje dolaze u kontakt s pitkom vodom su bojleri i izmjenjivači topline [5]. Bojler sadrži spremnik u kojem se skladišti i zagrijava voda za kućne potrebe. Dugotrajna ispitivanja korozije provedena su do jedne godine u vodi s kloridima od 50-250 ppm, pri temperaturi od 75 °C. Tijekom ovih ispitivanja, poseban naglasak stavljen je na učinak oksidnog sloja i različitih stupnjeva čišćenja nakon zavarivanja, kao i na različite zavarene spojeve.

Navedena ispitivanja pokazala su kako se korozija vjerojatno neće pojaviti na svim ispitivanim nehrđajućim čelicima, osim na čeliku AISI 441 (EN 1.4509) koji je teško nastradao istodobnim djelovanjem i korozije u procjepu i rupičaste korozije. U područjima s otežanim uvjetima (visoki udio klorida u kombinaciji s kloriranjem) potrebni su otporniji čelici poput EN 1.4362 (S32304). U manje agresivnim uvjetima koriste se manje otporni čelici poput AISI 316L (EN 1.4404) koji bojlerima pružaju odgovarajuću otpornost na koroziju [5].

3.3.4. Voda visoke čistoće

Voda visoke čistoće najčešće se koristi u industriji ili primjenama kada i najmanja nečistoća može imati ozbiljan štetan utjecaj, poput farmaceutske industrije ili proizvodnje poluvodiča. U farmaceutskoj industriji ova vrsta vode naziva se voda za ubrizgavanje (WFI). Farmaceutsku industriju već duže vrijeme muče crveno-smeđe do tamno ljubičaste naslage u destilacijskim stupovima, spremnicima i distribucijskim sustavima za WFI, vruću pročišćenu vodu i čistu paru prikazanu na slici 14. Ovaj fenomen poznat je i pod nazivom rumenjenje (eng. rouging). Postavlja se pitanje zašto pasivni metal poput nehrđajućeg čelika korodira u bezopasnoj vodi visoke čistoće. Materijali farmaceutske opreme su dobro pasivizirani nehrđajući čelici poput AISI 316L (EN 1.4404) i AISI 904L (EN 1.4539), te se ne bi trebala očekivati korozija. Unatoč brojnim pretpostavkama i eksperimentalnim ispitivanjima, podrijetlo rumenjenja (rouginga) nehrđajućih čelika još uvijek nije potpuno objašnjeno. Predložena su različita ispitivanja koja bi trebala objasniti nastanak tih pojava, a neka od njih su: lokalizirana korozija u osjetljivim područjima pasivnog filma, loše zavarivanje, površinska oštećenja i kontaminacija, pseudopasivnost te kolaps i mutacija pasivnog filma [5].



Slika 14. Rumljenje površine nehrđajućeg čelika u čistoj vodenoj pari [5]

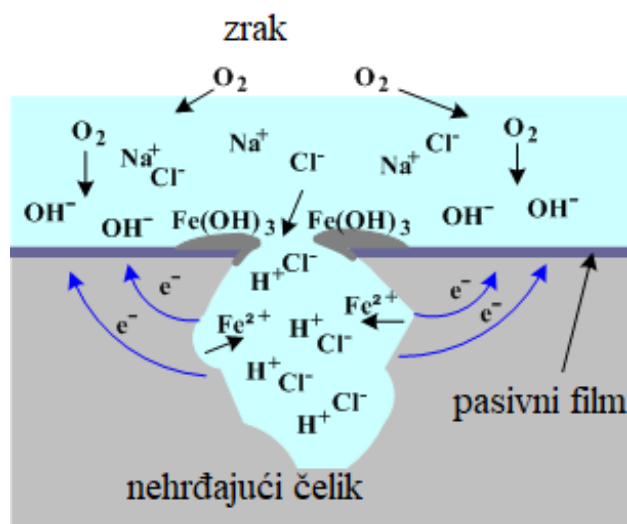
4. LOKALNA KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Kod nehrđajućih čelika mogu se izdvojiti četiri karakteristična i najčešća pojavna oblika korozije: rupičasta korozija, korozija u procijepu, napetosna korozija i interkristalna korozija, a ovi čelici također mogu biti sklони i mikrobiološki poticanoj koroziji.

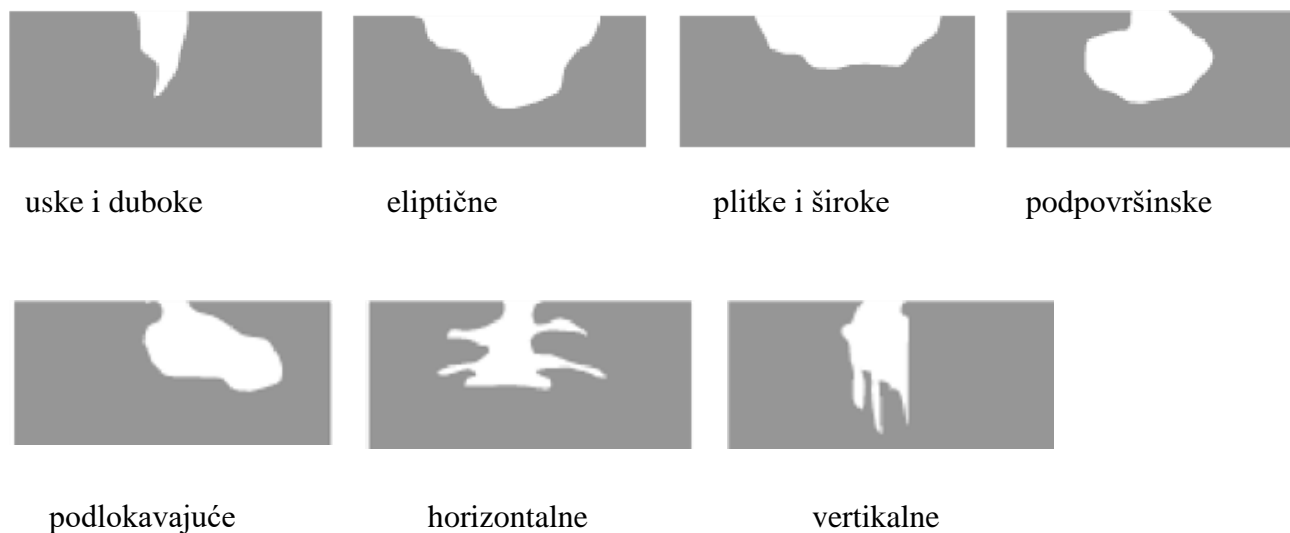
4.1. Rupičasta korozija (pitting)

Vrsta korozije kod koje nastaju oštećenja odnosno šupljine koje se protežu od površine u metal. Za nju se može reći da je najčešći oblik elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala koji su uobičajeno u pasivnom stanju, poput nehrđajućih čelika. Ovakav tip korozije nastaje kada postoji velika katodna i mala anodna površina, zbog čega je jačina napada anode velika. Kloridni ioni u vodenim otopinama specifičan su agresivni čimbenik koji često uzrokuje rupičastu koroziju na takvim materijalima, a slično negativno djelovanje imaju i ostali halogenidni ioni (Br^- , F^-) koji dovode do razaranja pasivnog filma. Kloridi koji dovode do lokalnih procesa razaranja su zapravo anioni jake kiseline, a mnogi metalni kationi posjeduju znatnu topivost u kloridnim otopinama. Potrebno je navesti i kako su kloridi relativno mali anioni s velikom moći difuzije što ometa pasivaciju. Ovakva korozija se smata autokatalitičkim procesom, što znači da jednom kada rupica (pit) nastane i pokrene se korozijski proces usko lokaliziran u području rupice dolazi do znatnih promjena u mediju unutar rupice koji postaje osiromašen katodnim reaktantima (npr. otopljenim kisikom), a u isto vrijeme i obogaćen metalnim kationima i kloridima. Unutar rupice znatno se snizuje pH vrijednost. Tako nastali kloridni medij vrlo je agresivan, sprečava repasivaciju i potiče daljnju propagaciju rupice. Na slici 15 prikazan je mehanizam nastanka rupičaste korozije. Jednom kada nastane korozijska jamica, ona daljnjim autokatalitičkim procesima samo napreduje u dubinu materijala poprimajući jedan od oblika prikazanih na slici 16. Rupičasta korozija jedan je od najopasnijih oblika korozije, iz razloga što ju je jako teško predvidjeti i spriječiti, te relativno teško otkriti. Također, ne nastaje po cijeloj površini, nego na nepredvidivim lokalitetima. Vrlo često, pojava ovog oblika korozije nehrđajućih čelika izazvana je s nastankom područja obojenosti, oksida različitog kemijskog sastava i debljine poznata pod nazivom zona toplinskih nijansi. S obzirom na prirodu (mehanizam) korozijske postojanosti ovih materijala, koji se zasniva na spontano formiranom pasivnom

filmu kromovih oksida, ovakva područja obojenosti, značajno, negativno utječu na korozijsku otpornost zavarenog spoja [9].



Slika 15. Mehanizam nastanka rupičaste korozije [12]



Slika 16. Oblici rupičaste korozije [13]

Rupičasta korozija nehrđajućih čelika odvija se u tri faze [14]:

1. inkubacija, tj. razdoblje u kojem se još ne pojavljuju rupičasta oštećenja
2. inicijacija (nukleacija), tj. razdoblje pojave klica na mjestima defekata pasivnog filma iz kojih se razvijaju rupičasta oštećenja
3. propagacija (rast) rupica koja može biti privremena (metastabilne rupice) ili trajna (stabilne rupice).

Otpornost na rupičastu koroziju može se procijeniti na osnovi vrijednosti ekvivalenta otpornosti prema pittingu (pitting resistance equivalent number) ili PREN odnosno tzv. djelotvorne sume elemenata (DS) [4,5,14]:

- za feritne nehrđajuće čelike $PREN = \%Cr + 3,3 \%Mo$ (5)

- za austenitne nehrđajuće čelike $PREN = \%Cr + 3,3 \%Mo + 30 \%N$ (6)

- za austenitno-feritne (dupleks) nehrđajuće čelike $PREN = \%Cr + 3,3 \%Mo + 16 \%N$ (7)

Prema iskustvu, umjerenu otpornost na rupičastu koroziju čelik ima uz $PREN > 25$, a veliku uz $PREN > 35$ [4].

Smanjenje sklonosti prema rupičastoj koroziji postiže se sa [5,14]:

- povećanjem otpornosti materijala (legiranjem s Cr, Mo, Ni)
- smanjenjem agresivnosti korozijskog okoliša
- inhibicijom
- deaeracijom
- katodnom zaštitom
- smanjenjem hrapavosti površine (poliranjem)
- čišćenjem površine (mehaničko, kemijsko ili elektrokemijsko)
- naknadnom obradom zavarenih spojeva (mehanička, kemijska ili elektrokemijska).

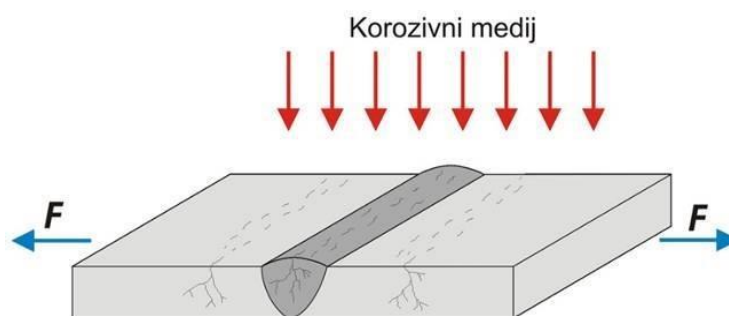
Kod oštećenja u obliku rupičaste korozije, važno je spomenuti vodikov peroksid (H_2O_2), koji je iznimno moćan oksidans. U praksi, vodikov peroksid može povećati korozijski potencijal čelika iznad $+500 \text{ mV}_{ZKE}$ ($+746 \text{ mV}_{SVE}$), te on ubrzava korozijsko prodiranje. Mnoga sredstva za čišćenje sadrže jake oksidanse poput persulfata, klora, hipoklorita ili najviše vodikova peroksida, koji svi uzrokuju značajan porast potencijala korozije [1].

4.2. Korozija u procijepu

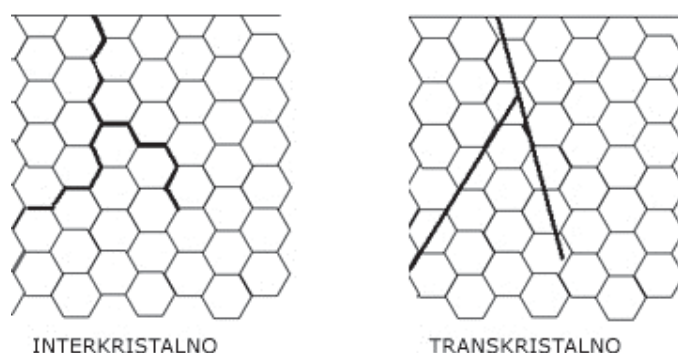
Ovakav tip korozije je jedna od najčešćih pojava na nehrđajućim čelicima. Korozija u procijepu nastaje u blizini pukotina, procijepa, ili razmaka između površina, a može biti izazvana i zadržavanjem korozijskog medija u toj pukotini, bez obzira na to što je okolna površina uglavnom suha. Ako se strojni dio čitavom površinom nalazi u otopini, onda se kao rezultat elektrokemijske reakcije u unutarnjem dijelu pukotine mijenjaju uvjeti, povećava se kiselost otopine, smanjuje se pH vrijednost, povećava se koncentracija agresivnih čimbenika. Unutarnji dio procijepa postaje anodno područje dok se katodna reakcija odvija na vanjskom dijelu procjepa. Mehanizam nastanka korozije u procjepu prikazan je na slici 17. Pojava ovog tipa korozije najčešće se povezuje s oblikovanjem konstrukcije i tehnologijom izrade. Najčešći uzrok nastanka korozije u procjepu su loša konstrukcijsko- tehnološka rješenja. Ona se javlja i ispod naslaga nečistoća, na mjestima na kojima se agresivni medij zadržava duže vrijeme, odnosno na mjestima na kojima je to omogućeno zbog primjene loših konstrukcijsko tehnoloških rješenja. Zbog svega navedenog, treba izbjegavati konstrukcije s procijepima, kako bi onemogućili nastanak ovog tipa korozije. U prvom stadiju odvijanja korozije pretpostavlja se da je sastav elektrolita homogen, odnosno da je elektrolit ujednačenog sastava. Korozija se u tom trenutku odvija polagano, na cijeloj površini, unutar i van procjepa. Odvija se uobičajeni anodno- katodni proces. Pod ovim uvjetima stvaranje pozitivnih metalnih iona uravnoteženo je elektrostatski sa stvaranjem negativnih hidroksid iona. To dovodi do potrošnje otopljenog kisika (tijekom odvijanja korozijskih reakcija) unutar procijepa, a s obzirom na to da je njegova difuzija u procijep otežana, nastupa pomanjkanje kisika unutar procijepa i dolazi do sprečavanja odvijanja katodnog procesa unutar samog procijepa u kojem se stoga smanjuje intenzitet stvaranja hidroksida. Nadalje, izvan procijepa ne dolazi do pomanjkanja kisika, te se stoga katodni proces neometano može odvijati na dijelu metalne površine, odnosno izvan procjepa. Ova pojava dovodi do prostornog razdvajanja lokaliteta odvijanja anodnog i katodnog procesa. Točnije, anode se smještaju unutar procjepa, dok se katode nalaze van njega. To što se anode nalaze unutar procjepa dovodi do korozijskog razaranja unutar procjepa. Posljedica je nastanak viška pozitivnih iona u procjepu (H^+ , M^+) što uzrokuje difundiranje negativnih iona iz elektrolita u procjep da bi se potencijalna energija zadržala na minimumu. Dominantan takav negativni ion u vodi je kloridni anion (Cl^-). Zbog svega navedenog, unutar procijepa povećava se koncentracija

4.3. Napetosna korozija

Napetosna korozija (eng. Stress Corrosion Cracking – SCC) je selektivni oblik korozije koji nastaje u tehničkim materijalima zbog istodobnog djelovanja okoline, eksploatacije, mehaničkih naprezanja te korozijskih reakcija. Čimbenici koji utječu na pojavu napetosne korozije su prikazani na slici 18. Napetosnu koroziju izazivaju vlačna naprezanja koja su češće unutarnja (zaostala) nego vanjska (nametnuta), a uglavnom su posljedica zaostalih naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja u okolini povišene temperature, tlaka i opasnih otopina koje sadrže halogenide, kloride alkalnih i zemnoalkalnih metala, sumporovodika i slično. Na slici 19 se vidi kako pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog naprezanja, a šire se interkristalno i transkristalno [17].



Slika 18. Čimbenici koji utječu na napetosnu koroziju [17]



Slika 19. Širenja pukotina kod napetosne korozije [17]

Ovaj tip korozije najčešće se povezuje s nehrđajućim čelicima, iako se također pojavljuje i u drugim materijalima i u njihovim legurama, ali i u tehničkim materijalima kao što su polimeri, staklo i keramika. Vezano uz materijale kod kojih se pojavljuje te uz mehanizme u

kojima nastaje, napetosna korozija dobila je i posebna imena kao što je npr. SSC – Sulphide Stress Cracking za napetosnu koroziju koja nastaje istodobnim djelovanjem sumporovodika (H_2S) i vlačnih naprezanja; sezonsko pucanje - "Season cracking" za napetosnu koroziju mjedi u agresivnoj okolini amonijaka ili kaustična krhkost - "Caustic cracking" za kombinaciju čelika i jakih lužina [17].

Korozijski procesi koji izazivaju napetosnu koroziju teško su uočljivi, a najčešće se javljaju tijekom eksploatacije. Rezultiraju velikim gubitkom mehaničke čvrstoće, kasnije i lomom, a sve to uz mali gubitak mase materijala. Srećom, za pojavu i nastanak napetosne korozije istodobno moraju biti ispunjena sva tri uvjeta [18]:

1. materijal sklon napetosnoj koroziji
2. agresivni medij koji u kombinaciji s materijalom pogoduje nastanku napetosne korozije
3. vlačna naprezanja.

Štete koje nastaju djelovanjem napetosne korozije su jako velikih razmjera, iako je sama pojava napetosne korozije relativno rijetka pojava (zbog uvjeta istovremenog djelovanja spomenutih faktora) [18].

Proces napetosne korozije možemo podijeliti u četiri glavne faze: inkubacija, inicijacija pukotine, prodiranje (propagacija) pukotine, lom [17].

Mnogo je mehanizama koji utječu na nastanak i razvoj napetosne korozije, ali ih možemo podijeliti u dvije glavne skupine: anodni mehanizmi i katodni mehanizmi [18].

Mehanizmi koji u interakciji s materijalom uzrokuju napetosnu koroziju, a time i konačan lom kao posljednju fazu ovog tipa korozije, mogu biti apsorpcija medija u materijal, reakcija površine materijala, reakcije u pukotini materijala, površinski slojevi i filmovi materijala [17].

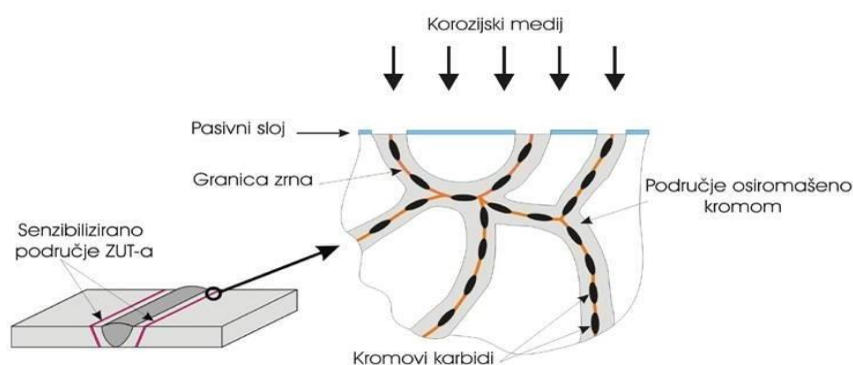
Okolina u kojoj se materijal nalazi ima veliki utjecaj na nastanak i širenje napetosne korozije preko sljedećih parametara: temperatura, tlak, vrsta otopine, pH vrijednost, koncentracija otopine i njena aktivnost, elektrodni potencijal, viskoznost otopine, miješanje. Bilo koji od spomenutih parametara, proces nastanka i širenja napetosne korozije može ubrzavati, usporavati ili zaustaviti. Od mehanizama važno je istaknuti tri najčešća uzroka napetosne korozije: aktivno područje razaranja, vodikova krhkost i raspucavanje površinskog sloja (filma) [17, 18].

4.3.1. Napetosna korozija nehrđajućih čelika

Kod nehrđajućih Cr-Ni čelika ovaj oblik korozije je lokalni proces koji čak ni do danas nije u potpunosti razjašnjen. Radi se o korozijskom fenomenu koji transkristalno ili interkristalno razara strukturu materijala i nerijetko iznenada dovodi postrojenja izvan upotrebe. Na nastanak i razvoj napetosne korozije djeluje više čimbenika te ju je najčešće teško predvidjeti i otkriti prije njene završne faze – loma. Ovaj oblik selektivne korozije ujedno je i najčešći korozijski proces koji zahvaća ovu skupinu materijala. Napetosna korozija nehrđajućih čelika najčešće se javlja u opasnim elektrolitima koji sadrže Cl^- i OH^- (visoka pH vrijednost) ili H_2S . Naprezanja koja su uvjet za nastajanje ovog oblika korozije najčešće su zaostala naprezanja (unutarnja) koja su posljedica plastične deformacije materijala, zavarivanja ili nekih drugih tehnoloških procesa. S povišenjem koncentracije elektrolita, za pojavu napetosne korozije dovoljne su manje vrijednosti naprezanja. Osim već spomenutih utjecajnih faktora, za pojavu napetosne korozije nehrđajućih čelika važnu ulogu ima i temperatura. Ispod $55\text{ }^\circ\text{C}$ ovaj oblik korozije se ne pojavljuje. Transkristalni lom nastupa najčešće na temperaturama većim od $80\text{ }^\circ\text{C}$, dok je na nižim temperatura češći slučaj interkristalnog loma. Mehanizam nastajanja napetosne korozije ponajviše ovisi o vrsti legure (kemijski sastav, mikrostruktura, toplinske promjene itd.) i o agresivnom mediju u kojem se nalazi. Iz ovih razloga ponekad je vrlo teško definirati mehanizam nastajanja i propagacije napetosne korozije pa se zbog toga i često koriste dodatni termini kao što su kloridna napetosna korozija, kaustična napetosna korozija, politionska napetosna korozija itd. Oni direktno povezuju napetosnu koroziju s agresivnim medijem u kojem je nastala. Kod austenitnih čelika u kloridnom okruženja naprezanja su mala te je ova metoda rijetko uspješna. Osim toga, ovakva metoda je nemoguća za velike konstrukcije. Osim toplinske obrade moguće je primijeniti i mehaničke obrade koje smanjuju zaostala naprezanja (sačmarenje). Najizravniji način kontrole napetosne korozije je kontrola agresivnog okruženja. To je i metoda koja je vrlo rijetko moguća jer često same konstrukcije služe za transport agresivnih medija ili se nalaze u agresivnom okruženju koje ne možemo izbjeći. U tom slučaju moguća je primjena prevlaka na materijalima, izmjena elektrodnog potencijala, a vrlo učinkovita može biti primjena inhibitora korozije [19,20].

4.4. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija, također je poznata i pod imenom integranularna korozija. Ona i poput rupičaste korozije predstavlja jedan od najopasnijih oblika korozije koji razara materijal po granicama zrna. Ovakav tip korozije širi se najčešće neprimjetno, te korozijsko razaranje napreduje u dubinu i dovodi do iznenadnog smanjenja čvrstoće i žilavosti materijala, što za posljedicu ima lom materijala. Ovakav tip korozije se najčešće pojavljuje kod legura i povezan je s pojavom senzibilizacije uslijed unosa topline (tijekom toplinske obrade ili zavarivanja), koja dovodi do nastanka različitih precipitata i segregata poput raznih intermetalnih spojeva ili spojeva metala s nemetalima poput ugljika. Interkristalna korozija najčešće se pojavljivala kod austenitnih Cr-Ni čelika jer uslijed difuzijskih procesa i velike sklonosti ugljika prema kromu, pri temperaturama od 400°C do 800 °C, na granicama zrna kod ovih materijala nastaju kromovi karbidi Cr_{23}C_6 . Novonastali spojevi sadrže visoki sadržaj kroma koji je iznad 70%, a njih okružuju područja s niskim udjelom kroma, s oko 12%. To za posljedicu ima nastanak lokaliteta uz granice zrna koji su osiromašeni kromom, koji je nužan za osiguranje korozijske postojanosti. Stoga nastaju mala anodna mjesta u područjima koji su osiromašeni kromom (uz granice zrna) i velika katodna mjesta oko njih što dovodi do korozijskog razaranja područja koji su osiromašena kromom uz granice zrna, odnosno korozijski proces napreduje interkristalno [9]. Shematski prikaz interkristalne korozije nehrđajućih čelika prikazan je na slici 20.



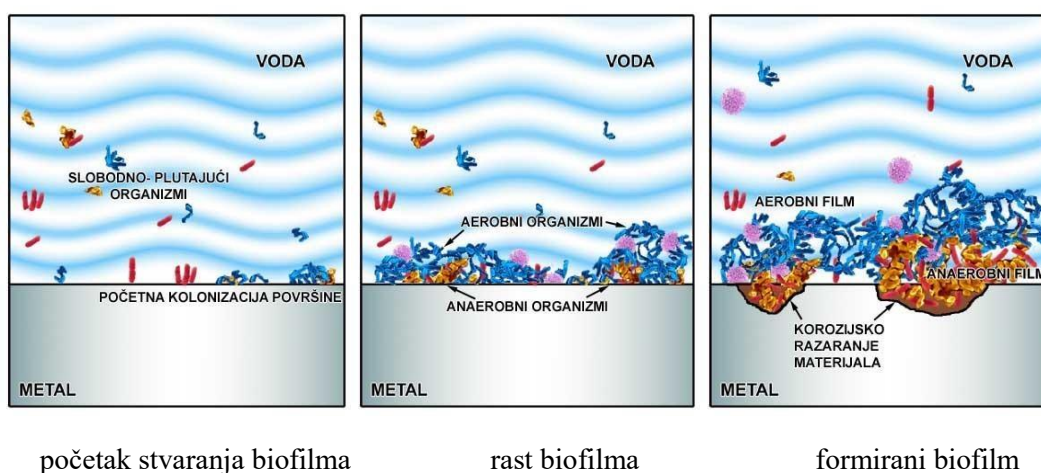
Slika 20. Shematski prikaz mehanizma interkristalne korozije nehrđajućih čelika [9]

Interkristalna korozija kao fenomen danas uglavnom više nije opasna i postoji više načina da se izbjegne senzibilizacija. Senzibilizacija se izbjegava snižavanjem udjela ugljika (tako nastaju "low carbon" čelici s manje od 0,03 %C, koji su relativno niske čvrstoće) i stabilizacijom (legiranjem s Ti ili Nb). Ugljik ima velik afinitet prema Ti i Nb, dolazi do

stvaranja Ti i Nb karbida pri čemu Cr ostaje netaknut na razini 18%. Manja kiselost i slabiji oksidativni uvjeti smanjuju pojavu interkristalne korozije. Metalurške zaštitne mjere su: toplinski tretman zagrijavanjem na 815 °C i zatim naglo hlađenje, ranije spomenuta upotreba legura s manje od 0.03 %C (npr. nehrđajući čelik tipa 304L), stabilizacija nehrđajućeg čelika niobijem i titanom koji reagiraju s ugljikom iznad 815 °C čime nastaju karbidi koji su jednoliko raspoređeni po matrici legure (u tom slučaju više nije važna brzina hlađenja nakon zagrijavanja, jer više nema slobodnog ugljika da reagira s kromom), žarenjem (1050 do 1100°C, 10 do 40 min), pri čemu se Cr_{23}C_6 otapa, i naknadnim gašenjem u vodi [4, 9].

4.5. Mikrobiološki poticana korozija – MIC

Mikrobiološki poticana korozija (engl. Microbially Influenced Corrosion, MIC) podrazumijeva proces korozijskog razaranja uz aktivno sudjelovanje mikroorganizama u samom poticanju korozije. Ovaj oblik korozije nije neka nova forma korozije već je proces kojim se biološkim putem stvaraju pogodni uvjeti za odvijanje „klasičnih” korozijskih procesa. Ovakvi korozijski procesi najčešće imaju karakter nekog od lokalnih korozijskih fenomena poput rupičaste korozije ili korozije u procjepu, a mogu nastati kao rezultat metaboličkih procesa raznovrsnih mikroorganizama i to najčešće različitih vrsta bakterija. Stoga, kod ove vrste korozije se „klasični“ dvokomponentni korozijski sustav metal – medij pretvara u neočekivani, izuzetno agresivni trokomponentni sustav metal – medij – biofilm (produkti života mikroorganizama), prikazanog na slici 21 [9].



Slika 21. Proces stvaranja biofilma [9]

5. ELEKTROKEMIJSKA ZAŠTITA

Elektrokemijska zaštita upotrebljava se kao zaštita metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje prevlakama poput cjevovoda (vodovodi i naftovodi), lučkih postrojenja, brodova, izmjenjivača topline i različitih uređaja u kemijskoj industriji i rudarstvu. Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna [21].

5.1. Katodna zaštita

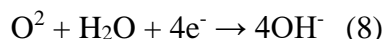
Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala, tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru, na potencijale pri kojima se na cijeloj konstrukciji odvija katodna reakcija, a anodna reakcija se ne odvija ili se odvija zanemarivo malom brzinom [21,22]. Za ispravno izvedenu tehniku katodne zaštite potrebna su sva četiri elementa koji stvaraju galvansku interakciju tj. katodu, anodu, električnu vezu između njih i elektrolit u koji su uronjeni, jer sve tehnike katodne zaštite baziraju se na procesu galvanske korozije. Električni kontakt konstrukcije i anode ostvaruje se metalnim vodičima, a elektrolitski kontakt elektrolitom. Bitno je, katodna zaštita neće djelovati ako jedan od navedenih elemenata nedostaje. Korozijski procesi su u većini slučajeva elektrokemijski procesi, što znači da odvijanje reakcije na granici faza metal/korozijski medij uključuje izmjenu elektrona na površini metala s ionima u elektrolitu. Tok elektrona traje sve dokle god između dva metala postoji razlika u potencijalima. U sustavu katodne zaštite osigurava se kontinuirani izvor elektrona prema metalu koji želimo zaštititi [23,24].

U praksi se upotrebljavaju dva načina katodne zaštite [21]:

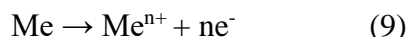
1. katodna zaštita u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje
2. katodna zaštita u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom- žrtvovanom anodom (protektorom).

Ova dva postupka se temelje na istim elektrokemijskim temeljima, te između njih nema bitne teorijske razlike. Izbor sustava katodne zaštite ovisi o svakom konkretnom slučaju [21].

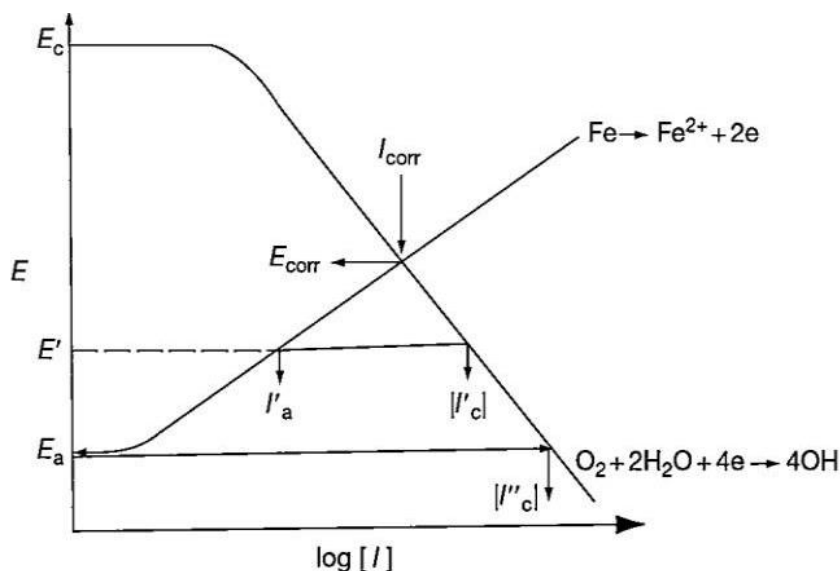
Katodna zaštita se provodi u neutralnim elektrolitima u prisutnosti kisika (npr. morska voda), u kojima je osnovni katodni proces koji se odvija na površini nezaštićene konstrukcije u ravnotežnim uvjetima, reakcija redukcije kisika [23]:



Na nezaštićenoj konstrukciji, na anodnim površinama dolazi do otapanja metala [23]:



Prethodne reakcije pokazuju da na površini metala koji se katodno (negativno) polarizira nastaje višak elektrona koji ubrzava katodnu reakciju, a taj isti višak usporava anodnu reakciju otapanja metala. Proces je prikazan polarizacijskim krivuljama na slici 22.



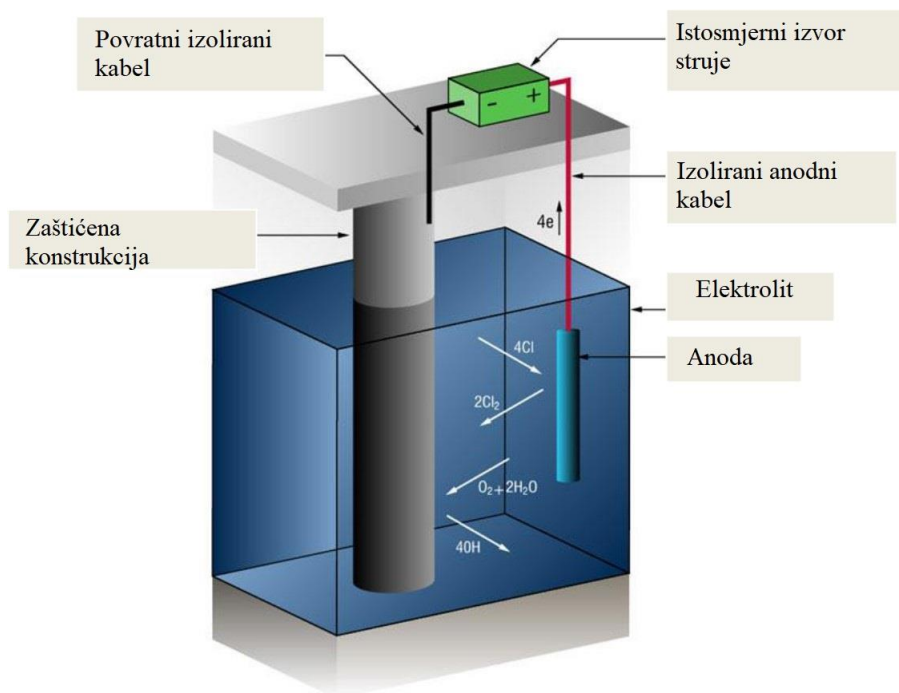
Slika 22. Polarizacijski dijagram koji opisuje koroziju i katodnu zaštitu [25]

Na dijagramu je prikazano kako brzina anodne i katodne reakcije ovisi o elektrodnom potencijalu E . Brzina anodne i katodne reakcije je prikazana kao I jer otpuštaju i primaju elektrone. Iz slike je vidljivo da je pri E_c brzina katodne reakcije jednaka nuli, i da se povećava kako potencijal postaje sve negativniji. Pri E_a , brzina anodne reakcije je nula i povećava se kako potencijal postaje pozitivniji. Kada se korozija pojavi, brzina anodne reakcije je jednaka katodnoj brzini reakcije. U okolišu s visokom vodljivošću (kao što je morska voda) korodirani metal ima potencijal koji se nalazi između E_c i E_a , te je to mjesto na

slici 22 prikazano kao sjecište anodne i katodne krivulje. Potencijal u toj točki naziva se korozijski potencijal E_{kor} , dok je brzina anodnog otapanja metala kod korozijskog potencijala jednaka brzini korozije metala I_{kor} . Držanje metala na bilo kojem drugom potencijalu od E_{kor} zahtjeva dovod e^- na ili odvođenje e^- od metalne površine. Na primjer na E' , brzine katodne reakcije I'_c premašuje brzinu anodne reakcije I'_a koja ne daje dovoljno e^- da zadovolji katodnu reakciju. Da bi metal bio održan na potencijalu E' , manjak e^- dan razlikom $(|I'_c| - I'_a)$ mora biti osiguran iz vanjskog izvora. Taj vanjski izvor struje reducira brzinu otapanja metala od I_{kor} do I'_a . Pri E_a , ukupna brzina anodne reakcije je jednaka nuli (metal se ne otapa) i katodna struja jednaka I'_c mora biti dostupna iz vanjskog izvora da bi se metal održao na tom potencijalu. Daljnja polarizacija metala povećava stupanj zaštite, pa je velika struja iz vanjskog izvora nepotrebna. Tada se za metal kaže da je prezaštićen [25].

5.1.1. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje

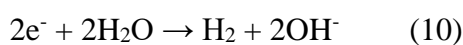
Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje koristi se najčešće na velikim stacionarnim konstrukcijama (plovni dokovi, platforme) te na konstrukcijama koje rade u okolišu slabije vodljivosti kao što je tlo i slatka voda. Uspostavljanjem sustava katodne zaštite s vanjskim izvorom, metal se spaja na negativni pol izvora istosmjerne struje, tako da se na granici faza konstrukcije i elektrolita, uspostavlja razlika potencijala (elektrodni potencijal), pri kojoj se na cijeloj površini konstrukcije odvija katodna reakcija, dok se anodna reakcija odvija na protuelektrodi – anodi (slika 23). Struja se ne dobiva korozijom anode, pa je poželjno da anode budu otporne na koroziju i da su inertne na prolaz struje, uz dugi vijek trajanja [21,26]. Potrebnu struju osigurava ispravljač, koji izmjeničnu struju pretvara u istosmjernu. Zaštitna se struja I_Z dobiva iz tog izvora i potencijal se pomiče prema vrijednosti E_Z . Elektroni teku vanjskim strujnim krugom, a u elektrolitu teče ionska struja. Anoda je od inertnog materijala što znači da se ne otapa nego se na njoj odvija neka druga elektrokemijska reakcija. Tijekom tog procesa, pomoću referentne elektrode prati se razina zaštite i kontrolna jedinica proizvodi struju u skladu s tim. Stupanj zaštite od korozije jako ovisi o raspodjeli potencijala. Bitno je odrediti točan iznos izlazne struje iz anode za smanjenje potencijala na kritičnu razinu. Raspodjela struje ovisi o nekoliko čimbenika, od kojih su najvažniji potencijal, geometrija anode i katode, razmak između njih i vodljivost vodenog medija [23,27].



Slika 23. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje [28]

Anode u tlu mogu biti ukopane i više od 500 m od konstrukcije koja se štiti. U gradovima s mnogo podzemnih instalacija postoji opasnost od korozije izazvane lutajućim strujama. To se dogodi kada dio zaštitne struje iz vanjskog strujnog izvora kao lutajuća struja izazove koroziju bliske nezaštićene metalne konstrukcije. Stoga se često izvodi zajednička katodna zaštita dviju ili više bliskih instalacija poput plinovoda i vodovoda. Spomenuto je već da bi anode trebale imati što duži vijek trajanja, od najmanje 10 do 20 godina. Stacionarni potencijal čelika u prirodnoj sredini je u prosjeku oko $-0,55$ V, a 1928 g. utvrđena je vrijednost potencijala od $-0,85$ V kao kriterij za potpunu katodnu zaštitu. U morskoj sredini prema referentnoj elektrodi Ag/AgCl zaštitni potencijal je u granicama od $-1,10 < E < -0,8$ V. Pri potencijalima negativnijim od $-1,10$ V dolazi do prezasićenosti konstrukcije [21,26].

Pod takvim se okolnostima anode prebrzo troše dok se na objektu u jako kiselj sredini razvija vodik, a u slabo kiselj, neutralnoj i slabo lužnatoj sredini, osim vodika, procesom nastaju i OH^- ioni koji povišuju pH-vrijednost [26]:



što može prouzročiti vodikovu bolest metala, ljuštenje organskih prevlaka, koroziju amfoternih metala i razaranje nekih premaza. Suvremeni uređaji za katodnu zaštitu s vanjskim izvorom struje djeluju obično kao potenciostati koji automatski održavaju zaštitni potencijal, a istodobno sprječavaju prezasićenost. Potrebne zaštitne gustoće struje variraju u vrlo širokom rasponu što se vidi iz tablice 3 [26].

Tablica 3. Orijentacijske vrijednosti zaštitne gustoće struje [26]

Vrsta materijala i korozijski okoliš	$J_{\text{zašt}}, \text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$
Nezaštićeni čelik u moru	oko 140
Čelik u moru zaštićen prevlakom	10-15
Nezaštićeni čelik u vreloj slatkoj vodi	200-400
Nezaštićeni čelik u slatkoj vodi, 25 °C	20-40
Nezaštićeni čelik u slanu vlažnom tlu	oko 400
Nezaštićeni čelik u neslanu vlažnom tlu	oko 20
Čelik omotan polietilenskom trakom u vlažnu tlu	< 0,3
Čelik u betonu	oko 2

Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje se može izvesti na dva načina [23]:

- konstantnim potencijalom (potenciostatskom metodom)
- konstantnom strujom (galvanostatskom metodom).

Katodna zaštita uz konstantan potencijal temelji se na održavanju stalnog zaštitnog potencijala E_z konstrukcije u odnosu na referentnu elektrodu. Konstantan potencijal dobiva se iz uređaja ručnim namještanjem ili iz ispravljača s automatskom kontrolom potencijala. Uređaj za automatsku kontrolu posjeduje kontrolnu jedinicu koja dozvoljava kontinuiranu promjenu struje prilagođenu potrebama katodne zaštite. Automatska regulacija potencijala ima prednost pred ručnom u nizu slučajeva, npr. kod oštećenja izolacijskog premaza, kada se povećava gola površina metala koji korodira. Kod ručnog namještanja zaštitnog potencijala ukupna struja ostaje nepromijenjena, a kako se povećava gola površina, smanjuje se gustoća struje i konstrukcija nije više dovoljno zaštićena. Nadalje, u slučaju smanjenja otpora korozivnog medija u različitim lokacijama, narinuta struja će rasti, jer će se smanjivati pad napona kroz korozivni medij. Automatskom regulacijom potencijala svaka promjena

otpora korozivnog medija bit će praćena i time će se istovremeno smanjivati struja. Katodna zaštita uz konstantnu struju temelji se na održavanju konstantne zaštitne struje I_z . Nedostatak je taj ako se povećava brzina gibanja korozivnog medija povećat će se i brzina korozije te će konstrukcija ostati na početnoj I_z i neće biti adekvatno zaštićena [23].

Referentne elektrode koje se koriste u ovakvom sustavu su cinkova referentna elektroda (Zn/NaCl) i Ag/AgCl referentna elektroda. Za mjerenje zaštitnog potencijala koristi se voltmetar visoke ulazne impedancije, najčešće ne manje od 1 MΩ. Referentna elektroda ne može se staviti na samu površinu konstrukcije zbog svojih konačnih dimenzija, tako da se uvijek nalazi na određenoj udaljenosti od nje. Posljedica toga je da vrijednost potencijala sadrži i vrijednost omskog pada potencijala u elektrolitu I_{Rel} , koji se mora eliminirati ili svesti na najmanju moguću mjeru. Najjednostavniji način uklanjanja IR pogreške postiže se postavljanjem referentne elektrode u neposrednu blizinu metalne konstrukcije [23].

U tablici 4 navedene su prednosti i nedostaci sustava katodne zaštite s vanjskim izvorom struje.

Tablica 4. Prednosti i nedostaci sustava katodne zaštite s vanjskim izvorom struje [29,30]

Prednosti	Nedostaci
<ul style="list-style-type: none"> • minimalni zahtjevi za održavanjem • visoka pouzdanost, • mogućnost kontinuirane regulacije parametara zaštite, • manji broj anoda, • ekološki prihvatljiv jer nema štetnih korozijski produkata; anode se ne otapaju, inertne su, • mogućnost rada i u elektrolitu visoke otpornosti; koriste se u slatkoj, bočatoj i slanoj vodi, • duži vijek trajanja (10-100 godina), ali električni/elektronski sustav zahtjeva zamjenu nakon 25 godina. 	<ul style="list-style-type: none"> • visoka nabavna cijena, • pogrešno namještanje napona može prouzročiti značajno oštećenje premaza i oplata podvodnog broskog trupa, • moguće interakcije/lutajuće struje, • mogućnost prezaštite, • kompleksna instalacija i dizajn.

5.1.1.1. Anode koje se koriste u sustavu katodne zaštite s vanjskim izvorom struje

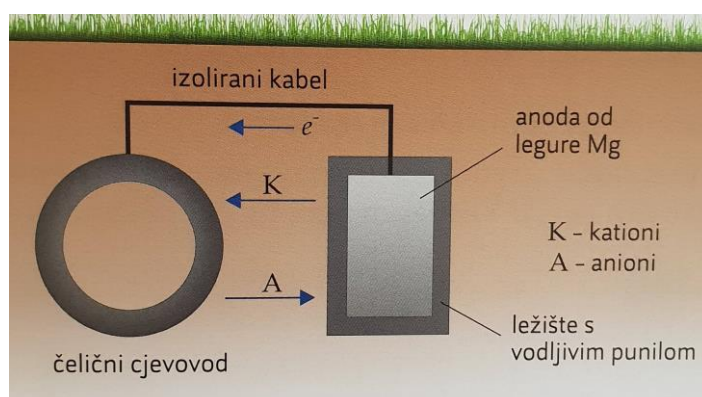
Spomenuto je, kako je za sustav katodne zaštite s vanjskim izvorom struje poželjno da anode budu otporne na koroziju i inertne na prolaz struje, te da imaju dugi vijek trajanja. Inertne anode imaju veći pogonski napon od galvanskih pa je zbog toga potreban znatno manji broj anoda, a njihova prednost je i težina, odnosno ekonomičnost. Usporedbe radi, za brod s čeličnom oplatom dužine 60 metara, težina zaštite s cink protektorima iznosila bi 960 kg, dok težina anoda u ovome sustavu iznosi tek oko 85 kg [31].

Inertna anoda treba imati dobru vodljivost, malu brzinu korozije, dobra mehanička svojstva (otpornost na udar, habanje, vibracije), nisku cijenu, mogućnost proizvodnje u različitim oblicima i mora imati dobru izdržljivost velikim strujnim opterećenjima na svojoj površini bez stvaranja oksidnog sloja [32]. Napravljene su obično od titana, niobija ili tantala s tankim slojem platine ili metal-metal oksida. Olovo/srebro legura kao poluinertna anoda se također može koristiti, a tada anodna struja mora biti dovoljna da generira i održava vodljivi PbO_2 film. Niobij i tantal se mogu koristiti kao materijal podloge tamo gdje okolišni uvjeti zahtijevaju visoki pogonski napon, poput bočate vode. Termin metal/metal oksid elektrode (MMO elektrode) odnosi se na elektrode koje na površini sadrže nekoliko vrsta metalnog oksida, kao što su RuO_2 i IrO_2 . Tipičan oksid je i titan oksid, a podloga elektrode je obično ploča ili proširena mreža titana (MMO-Ti). Anode mogu biti različitog oblika: cjevaste, u obliku štapa i okrugle. MMO anode ugrađuju se u sustavima katodne zaštite podvodnih konstrukcija, čelične armature betonskih konstrukcija u vodi i za unutarnju katodnu zaštitu velikih metalnih spremnika za tekućine [30,33].

5.1.2. Katodna zaštita žrtvovanom anodom

Katodna zaštita sa žrtvovanom (galvanskom) anodom temelji se na direktnom električnom kontaktu dva različita metala uronjena u istu korozivnu (elektrolitnu) otopinu. Ovaj sustav je s elektrokemijskog stajališta analogan korozivskom članku u kojem se anodna i katodna reakcija odvijaju na prostorno odijeljenim površinama. Zbog različitih korozivskih potencijala, u vanjskom strujnom krugu teče elektronska struja, a u elektrolitu ionska struja. U elektrolitu ne postoje slobodni elektroni nego samo pozitivni i negativni ioni, tako da ti ioni vode električnu struju, a struja kroz elektrolit je jednaka struji u vanjskom strujnom krugu. Dakle, sam sustav predstavlja izvor struje (slika 24). Kako je smjer struje suprotan toku

elektrona, u elektrolitu struja teče od anode prema katodi tj. pozitivni ioni vode struju. Za bolje razumijevanje ove vrste zaštite potrebno je opisati galvansku koroziju. Galvanska korozija nastaje kada se dva različita metala dovedu u električni kontakt u elektrolitskom korozivnom okolišu. Svaki metal u kontaktu s vodom ima tendenciju otpuštanja pozitivnih iona. Što je metal manje plemenit, to imati veću tendenciju otpuštanja pozitivnih iona. Takav metal postaje još više negativan, i sve više se troši. Manje plemeniti metal galvanskog para postat će pretežno (ili u cijelosti) anoda i bit će anodno polariziran u odnosu na vlastiti korozijski potencijal u istom korozivskom okolišu. Suprotno, što je metal plemenitiji, to ima manju tendenciju otpuštanja pozitivnih iona. Plemenitiji metal galvanskog para postat će pretežno (ili u cijelosti) katoda i bit će katodno polariziran u odnosu na vlastiti korozijski potencijal u istom korozivskom okolišu. Čelik u morskoj vodi anodno se polarizira kada je u spoju s broncom, a katodno kada je u spoju s legurom cinka. Što je veća razlika potencijala između anode i čelika, bolje će se izbjegavati korozija na samom čeliku, te će samo anoda prolaziti kroz koroziju zbog čega i nosi naziv "žrtvovana" anoda [23,34].



Slika 24. Katodna zaštita s žrtvovanom anodom [26]

Sve dok teče struja, tj. dok ima žrtvujuće anode i pristižu elektroni na konstrukciju (katoda) brže nego kisik, neće doći do korozije konstrukcije. Kod odabira odgovarajućeg materijala anode potrebno je da bude manje plemenit, te da nije nosivi dio konstrukcije. Anode moraju imati dug radni vijek, visoki kapacitet (Ah/kg) i ne smiju biti sklone pasivaciji. Struja koja nastaje žrtvovanim anodama mora biti konstantna i ne smije se smanjivati taloženjem produkata korozije na površini anode. Trošenje anoda mora biti jednoliko [35].

Za zaštitu čeličnih konstrukcija koriste se protektori od Zn, Mg, Al i njihovih legura, a za zaštitu konstrukcija od bakra i Cu-legura koriste se protektori od Fe. Struja koju daje sustav katodne zaštite mora pomaknuti potencijal čitavog objekta katodno za 0,3 do 0,5 V tj. ispod zaštitne vrijednosti koja ovisi o metalu i elektrolitu te o temperaturi [36]. U tablici 4 prikazani su prednosti nedostaci ove metode zaštite.

Tablica 5. Prednosti i nedostaci katodne zaštite žrtvovanom anodom [23,29,30]

Prednosti	Nedostaci
<ul style="list-style-type: none"> • nije potreban vanjski izvor struje, • jednostavna instalacija, • neznatan utjecaj na susjedne konstrukcije (interakcije minimizirane) zbog malog pogonskog napona, • niski početni troškovi, • između dva dokovanja ne zahtijeva posebno održavanje • osim rutinske provjere potencijala, • jednolika raspodjela struje se može jednostavno postići • koristeći male anodne struje iz mnogih anoda. 	<ul style="list-style-type: none"> • ograničeno vrijeme trajanja (5-50 godina), • nepovratan gubitak materijala anode i potrebe za povremenim mijenjanjem, • veliki broj anoda može biti potrebno za zaštitu velikih konstrukcija što rezultira i većom težinom te visokim troškovima zamjene, • dugoročno gledano takav sustav je skuplji od zaštite sa strujom, • zagađenje okoliša od strane produkata korozije, • niski pogonski napon, tako da se može primijeniti samo dobro vodljivom mediju.

5.1.2.1. Žrtvovane anode

Galvanske anode karakteriziraju četiri elektrokemijska svojstva: korozijski potencijal, stupanj polarizabilnosti anode, elektrokemijski ekvivalent i efikasnost anode. Korozijski potencijal mora biti dovoljno negativan da bi osigurao zaštitnu struju kroz elektrolit, tj. što je veći otpor elektrolita, i veća udaljenost između anode i štíčene konstrukcije, to potencijal mora biti negativniji. Veći stupanj polarizabilnosti anode smanjuje galvansku struju zaštite tako da je važno da se anode ne pasiviraju. Efikasna anoda je ona kod koje se na granici faza anoda/korozivni medij istovremeno ne odigrava ni jedna druga reakcija koja bi trošila elektricitet, a time i anodni materijal [23]. Kako bi shvatili djelovanje žrtvovanih anoda katodnom zaštitom, potrebno je poznavati galvanski niz metala. Galvanski niz je raspored metala ili legura prema njihovom elektrodnom potencijalu izmjenjenom u specifičnome mediju u odnosu prema određenoj referentnoj elektrodi. Najčešće se galvanski niz prikazuje za uvjete

u morskoj vodi i služi kao smjernica za izbor materijala žrtvovane anode. Za zaštitu čeličnih konstrukcija najviše se upotrebljavaju protektori od Zn, Mg, Al i njihovih legura [26]. U tablici 6 prikazane su vrijednosti ravnotežnih potencijala i elektrokemijski parametri različitih anodnih materijala prema standardnoj vodikovoj elektrodi.

Tablica 6. Elektrokemijski niz (morska voda) [36]

Materijal	Elektrokemijski potencijal, E°/V
Cink	-0,83 do -0,76
Aluminij	-0,66 do -0,53
Magnezij	-1,45 do -1,36
Željezo	-0,48 do -0,21

Navedeno je već kako su najčešće galvanske anode koje se koriste za ovakvu metodu zaštite legure od magnezija, aluminija i cinka. Magnezij spada u korozijski najaktivnije metale, mnogo aktivnije od Zn i Al. Na prvi pogled čini se da je Mg najpogodniji za izradu galvanskih anodi, međutim ipak je preaktivan, odnosno podložan vlastitoj koroziji naročito u mediju s visokim sadržajem soli, pa može generirati preveliki strujni tok koji može uništiti okolni premaz. Aluminij je sklon pasivaciji što se sprečava dodatkom male količine antimona ili kositra. Iako traje duže od Zn-anoda nedostatak je taj što pri visokim temperaturama izaziva rupičastu koroziju. Iako su aluminijske anode 30% lakše i do 50 % jeftinije, nad njima prednjače cinkove anode. Cink uspješno štiti kako u slanoj tako i slatkoj vodi. Za cinkove anode iznimno je važna njegova čistoća. U pravilu cink koji se koristi u nautičkoj industriji ne bi trebao biti manje čistoće od 99,5 %. Usprkos malom pogonskom naponu ($\approx 0,2$ V) oko 90 % galvanskih anoda za zaštitu trupa broda je od cinka. U slatkoj vodi koja sadrži kisik pri temperaturama većim od oko 60 °C, opaženo je da Zn anoda ima pozitivniji potencijal u odnosu na potencijal željeza. Ova promjena potencijala je veća kad je u leguri cinka prisutno željezo [23, 29].

5.2. Kontrola i kriteriji katodne zaštite

Ispravno funkcioniranje sustava katodne zaštite može se provjeravati vizualnim pregledom, ili se može provjeriti mjerenjem potencijala čelik/elektrolit. Kako bi se utvrdilo je li konstrukcija adekvatno zaštićena obično se mjeri njezin potencijal u radnoj sredini. Za mjerenje potencijala potreban je kontakt s konstrukcijom i elektrolitom. Spoj s konstrukcijom jednostavan je metalni spoj, a za ostvarenje spoja s elektrolitom potreban je metalni vodič uronjen u njega. Taj vodič u mjerenje unosi svoj elektrodni potencijal, koji se ne može isključiti iz mjerene vrijednosti. Ovaj problem se može riješiti upotrebom metalnog vodiča reproducibilnog definiranog elektrodnog potencijala tj. referentnom elektrodom [23, 37].

U poglavlju 5.1.1 navedeno je kako se za mjerenje potencijala u morskoj vodi najčešće koriste referentne elektrode Ag/AgCl ili Zn elektrode. Ag/AgCl elektrode su točnije i uglavnom se koriste kao prijenosne elektrode, dok su Zn elektrode robusnije i pogodne za stalni nadzor i ugradnju. Referentna elektroda Cu/CuSO₄ koristi se u tlu jer je osjetljiva na morsku vodi zbog prisustva kloridnih iona [23].

Do pogreške u mjerenju može doći ako unutarnji otpor mjernog instrumenta nije za nekoliko redova veličine veći od ostalih otpora u strujnom krugu. Otpor konstrukcije može imati značajan utjecaj na mjerenja ako kroz konstrukciju teče relativno jaka struja koja stvara pad napona, te ako se referentna elektroda ne nalazi blizu spoja na konstrukciju. Budući da se potencijal mjeri kada je sustav katodne zaštite uključen, to može utjecati na pad napona koji se javlja između referentne elektrode i površine metala. Ukoliko se mjerenje provodi blizu anoda, utjecaj na pad napona u elektrolitu može biti velik [23].

Kriterij katodne zaštite čelika i ostalih metala u morskoj vodi definiran je normom *EN 12473:2000 Opća načela katodne zaštite u morskoj vodi*. Niskougljični čelik je potpuno katodno zaštićen ako mu se potencijal nalazi u intervalu od +250 mV do -50 mV, mjereno prema referentnoj elektrodi Zn/NaCl. Kod nehrđajućih čelika, bronce, bakra i aluminija zahtijeva se katodni pomak potencijala od 100 mV u odnosu na korozijski potencijal [37].

Najjednostavniji način mjerenja potencijala je s visećom referentnom elektrodom (Ag/AgCl, Zn/NaCl, zasićenom kalomel elektrodom ili drugima). Elektroda se s konstrukcije spušta na željeni broj lokacija, a potencijal se očitava na prijenosnom voltmetru. Međutim ovako dobiveni rezultati mjerenja nisu 100% pouzdani. Metoda daje dobar pregled općeg stanja

zaštite, ali neke lokacije mogu ostati neotkrivene, a možda nemaju dovoljan zaštitni potencijal [23, 37].

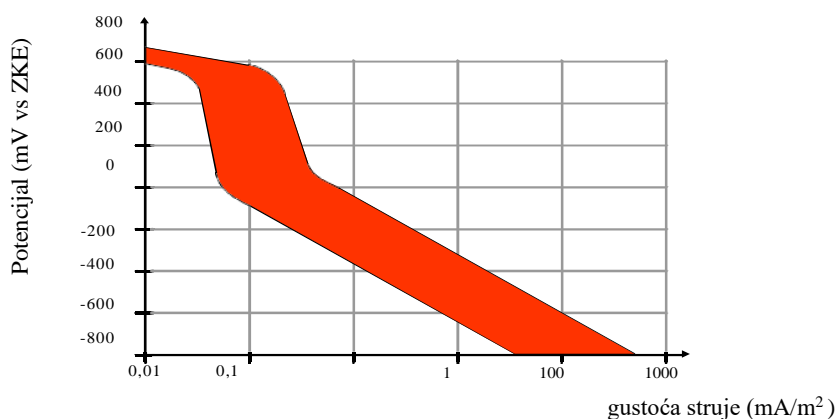
Važno je pratiti rad katodne zaštite na plinovodima, naftovodima, spremnicima i instalacijama, također jednako je važno pratiti rad katodne zaštite i na brodovima. U Hrvatskoj se mali i srednji brodovi najčešće štite žrtvovanim anodama od cinka (cink protektori), a rjeđe aluminijskim protektorima. Utvrđivanje stanja anoda i nivoa katodne zaštite postiže se jedino mjerenjem potencijala brodske konstrukcije prema referentnoj elektrodi, čime se dobiva stvaran uvid u djelotvornost i stanje katodne zaštite. Podvodna brodska konstrukcija redovito se sastoji od elektrokemijski nekompatibilnih metala i legura. Brodski vijci uglavnom se izrađuju od bronce, osovine od visokolegiranih Cr-Ni čelika, dok se brodski trup izrađuje od čelika i aluminija koji su elektrokemijski negativniji. U takvim slučajevima kriterij katodne zaštite postavlja se za najneplemenitiji metal jer on zahtijeva najveći katodni pomak [37].

5.3. Katodna zaštita nehrđajućih čelika – osvrt na zaštitu u kloriranoj morskoj vodi

Visokolegirani materijali poput nehrđajućih čelika, kao što je već navedeno pod određenim uvjetima, mogu biti podložni lokalnoj koroziji. Kako bi se izbjegla korozija u sustavima gdje je prisutna klorirana morska voda, razvijen je modificirani katodni zaštitni sustav nazvan **katodna zaštita kontrolirana otpornikom** (eng. *Resistor controlled Cathodic Protection-RCP*). Metoda se temelji na uspostavljanju otpornika (ili diode) u nizu sa žrtvovanom anodom kako bi se omogućila polarizacija nehrđajućih čelika do potencijalne razine tamo gdje ne dolazi do korozije i gdje je potreba za gustoćom struje mala. RCP metoda komercijalno je dostupna od 1995. godine i danas RCP anode štite nehrđajući čelik izložen kloriranoj morskoj vodi na više od 50 obalnih i priobalnih objekata. Svaka RCP anoda jedinstveno je dizajnirana za određeno mjesto pomoću računalnog programa koji izračunava moguće varijacije, raspodjelu gustoće struje, vrijednosti anodnog otpornika i stupnjeve potrošnje anode. Kroz stečeno iskustvo općenito se preporučuje kontinuirano kloriranje s ostatkom klora od 0,5 ppm i laboratorijska ispitivanja kako bi se ispitalo kako naslage mogu utjecati na anode, te je to dovelo do poboljšanog dizajna RCP anode [38].

5.3.1. Razvoj katodne zaštite kontrolirane otpornikom

Tipični zahtjevi za gustoćom struje izmjereni za visoko legirane nehrđajuće čelike u kloriranoj morskoj vodi nasuprot potencijalu nehrđajućeg čelika prikazani su na slici 25. Kao što se može vidjeti, zahtjevi za gustoću struje relativno su niski kod visokih potencijala u usporedbi s potrebama gustoće struje pri niskim potencijalima. Stoga će upotreba konvencionalnih žrtvenih anoda od cinka ili aluminijske legure koja rezultira polarizacijom na relativno negativne potencijale značajno povećati potrebe za gustoćom struje i time dovesti do brze potrošnje anode. Potrebno je pronaći način za kontrolu polarizacije kako bi se postigla potencijalna razina kojom bi se izbjegla lokalna korozija i istovremeno ograničila anodna struja. Kao rezultat, razvijena je katodna zaštita koja je upravljana otpornikom, tj. upotreba žrtvene anode koja ima ugrađeni otpornik za ograničenje polarizacije [38].



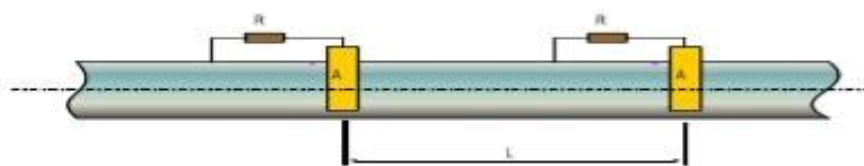
Slika 25. Tipični zahtjevi za gustoću struje prema potencijalima za nehrđajuće čelike u kloriranoj morskoj vodi [38]

5.3.2. Projektiranje katodne zaštite kontrolirane otpornikom

Načelo žrtvenih anoda kontroliranih otpornikom shematski je prikazano na slici 26. Anode koje strše kroz cjevovod su u električnom kontaktu s cjevovodom samo kroz ugrađeni otpornik, odnosno izlaz anodne gustoće struje je ograničen. Potencijal cjevovoda u blizini anode je [38]:

$$E_n = E_a + IR \quad (11)$$

pri čemu je E_n potencijal cjevovoda uz anodu, E_a potencijal anode, a IR pad potencijala preko ugrađenog otpornika.



Slika 26. Shematski prikaz otpornikom upravljanih anoda primijenjenih za zaštitu od korozije u unutrašnjosti cjevovodnog sustava. R = anodni ugrađeni otpornik, A = anoda, L = udaljenost dvije anode [38]

Potencijal cjevovoda na određenoj udaljenosti od anode izračunava se formulom [38]:

$$E_f = E_n + DE_{\text{morska voda}} \quad (12)$$

pri čemu je $DE_{\text{morska voda}}$ pad potencijala između bliskog i udaljenog položaja na cjevovodu uzrokovanog prijenosom struje u morskoj vodi.

Mala potreba za anodnom strujom rezultira s relativno niskim padom potencijala morske vode u usporedbi s konvencionalnim katodnim zaštitnim (CP) dizajnom. To omogućava anodama kojima upravljaju otpornici da zaštite dosta velike duljine cijevi. Maksimalni razmak između anoda određuje se izračunavanjem potencijalnog profila duž cjevovoda koristeći realne granične uvjete. Cilj je osigurati da se najpozitivniji potencijal koji se očekuje duž cijevi nalazi ispod (više negativnog) definiranog potencijala cijevne zaštite. Ako je taj cilj ispunjen, očekuje se potpuna zaštita od korozije. Zaštitni potencijal određuje se na osnovu [38]:

- sastava osnovnog materijala
- ako je potrebno, mora se razmotriti smanjenje zaštitnog potencijala za zaštitu galvanskih spojeva
- temperaturi morske vode
- prisutnosti nastanka korozijskih oštećenja (ako takva mjesta postoje potencijal zaštite mora biti ispod potencijala repasivacije).

Na temelju navedenog, svaka RCP anoda jedinstveno je dizajnirana za određeno mjesto. Za obradu svih segmenata razvijen je računalni program koji izračunava moguće varijacije, raspodjelu gustoće struje, vrijednosti otpornika anode i stupanj potrošnje anode. Računalni program povezan je s bazom podataka koja sadrži informacije o polarizacijskom ponašanju nehrđajućih čelika pri različitim uvjetima okoline. Izračuni se temelje na metodi konačnih razlika, a složeni granični uvjeti obrađuju se linearizacijom i iteracijom. Složene cjevovodne mreže s razvodnim cijevima različitog promjera, prisutnost izmjenjivača topline, ventila, pumpi itd. mogu biti upravljane iz jednog jedinog modela. Parametri okoliša mogu se mijenjati unutar geometrijskih modela, a rezultati izračuna mogu biti prikazani numerički i grafički. Grafički prikazi u boji koji prikazuju potencijalne varijacije u cjevovodima između anoda omogućuju jednostavan pregled očekivanog stupnja zaštite. Optimalno postavljanje anode dobiva se ponavljanjem izračuna s anodama na različitim mjestima. Ako se parametri okoliša promijene, model se može ponovno uspostaviti s novim ulaznim parametrima kako bi se odredio utjecaj na razinu zaštite. Po potrebi se mogu preporučiti modifikacija anodnog otpornika ili dodatne anode [38].

5.4. Anodna zaštita

Anodna polarizacija metala u elektrolitu tj. pomak njegova potencijala u pozitivnom smjeru, ubrzava koroziju ionizacijom jer oduzima metalu elektrone. Međutim, iznad određene vrijednosti potencijala u nekim sustavima metal/elektrolit gustoća korozijske struje opada za nekoliko redova veličine, odnosno metal se pasivira, što znači da se može anodno zaštititi. Tada se anodna reakcija ne zbiva jednostavnom ionizacijom nego tvorbom pasivnoga filma i njegovim vrlo sporim otapanjem. Anodno se zaštićuju nehrđajući čelici, titan i njegove legure, Cr-prevlake, Ni, Al i ugljični čelici u otopinama nitrata i sulfata [39].

U mnogim se primjerima metali uz djelovanje elektrolita i kisika iz zraka samopasiviraju tako da anodna zaštita služi samo za održavanje pasivnoga stanja. Jedan od najčešćih primjera primjene anodne zaštite je zaštita čeličnog spremnika za čuvanje koncentracije 93-99%-tne sumporne kiseline. Slično katodnoj, i anodna zaštita metala provodi se pomoću vanjskog izvora istosmjernje struje te katodnim protektorom. Nedostatak te metode zaštite je visoka cijena opreme zbog čega se često kombinira s emajliranjem kao sekundarna zaštita [26].

5.5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike [26]:

- s istosmjernom strujom
- s izmjeničnom strujom.

5.5.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC-tehnike)

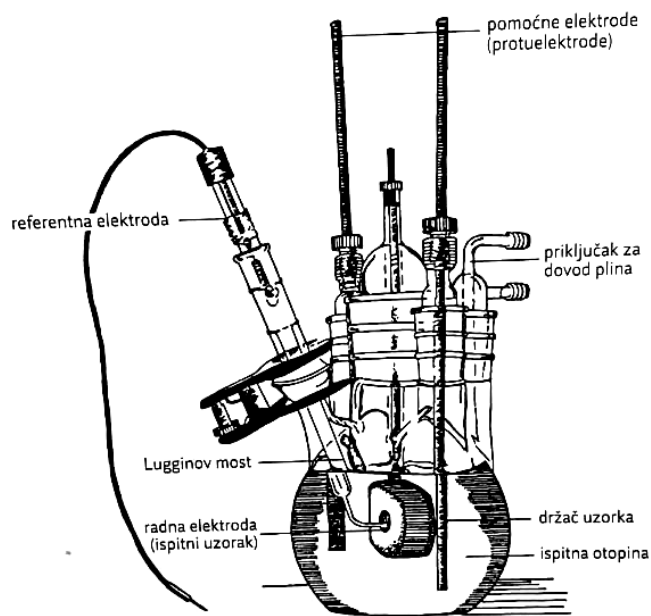
Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija) [26].

Potenciostatska se polarizacija provodi uporabom posebnog uređaja-potenciostata, pomoću kojeg se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva. Pri galvanostatskoj se polarizaciji na mjernoj elektrodi uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se rabi 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 je polarizacijskih mjerenja 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 određenu mediju [26].

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne (Hg/HgCl_2 , Ag/AgCl , Cu/CuSO_4 , ili druge) i pomoćne elektrode (grafit ili platina) [26].

Radna elektroda je elektroda kojoj se mjeri potencijal. Potrebno ju je uvijek pripremiti za mjerenje. Mjerna površina je najčešće 1cm^2 , dok se ostatak mora zaštititi (izolirati), te ne smije doći u kontakt s medijem. Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala, te ona ne sudjeluje u strujnom krugu, već se pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode. Najčešći je primjer zasićena kalomel elektroda (ZKE). Ona ima elektrodni potencijal $+0.242\text{ V}$ s obzirom na vodikovu elektrodu [26].

Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Najbolji materijal za izradu protuelektrode je grafit zbog svojih korozivnih svojstava i dobre vodljivosti [26]. Slika 27 prikazuje raspored elektroda pri elektrokemijskom ispitivanju.



Slika 27. Raspored elektroda pri elektrokemijskom ispitivanju [26]

Ova ispitivanja detaljnije su navedena u eksperimentalnom dijelu rada u kojem je opisano određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} , određivanje polarizacijskog otpora R_p , određivanje brzine korozije-Tafelova ekstrapolacija, te određivanje tendencije prema nastanku rupičaste korozije u određenom ispitnom mediju metodom cikličke polarizacije.

6. EKSPERIMENTALNI DIO

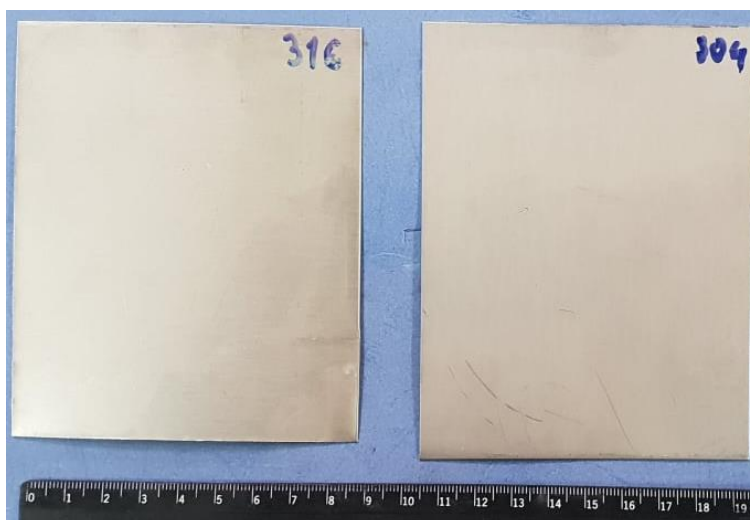
U eksperimentalnom dijelu rada, provedena su laboratorijska korozivna ispitivanja čelika AISI 304L (EN 1.4307) i AISI 316L (EN 1.4404) s ciljem provjere učinkovitosti katodne zaštite na mogućnost sprečavanja korozivnog razaranja austenitnog nehrđajućeg čelika u kloridnom mediju. Ispitivanja su se provodila 192 sata. Kao medij korištene su:

- 3,5 % otopina NaCl s dodatkom 30% otopine vodikovog peroksida (u 1L NaCl dodano je 50 mL H₂O₂), te su oba čelika katodno zaštićena s vanjskim izvorom struje
- ista otopina bez katodne zaštite
- 3,5 % otopina NaCl.

Usporedno, obavljala su se i elektrokemijska korozivna ispitivanja na oba čelika, te su:

- metodom Tafelove ekstrapolacije određene brzine korozije v_{kor}
- snimanjem E-t dijagrama određeni korozivni potencijali E_{kor}
- snimanjem polarizacijskih krivulja određeni polarizacijski otpori materijala R_p
- metodom cikličke polarizacije određena područja pasivacije te piting potencijal (E_{pit}) ispitivanih čelika.

Ispitivanja su obavljana na uzorcima dimenzija 90 mm × 115 mm × 1 mm, a njihov oblik prikazan je na slici 28. Budući da su se istovremeno provodila četiri ispitivanja, sveukupno su korištena po četiri ispitna uzorka od oba čelika.



Slika 28. Ispitni uzorci – čelici AISI 304L i AISI 316L dimenzija 90 mm × 115 mm × 1mm

6.1. Određivanje kemijskog sastava uzoraka

Prije početka ispitivanja određen je kemijski sastav korištenih čelika. Kvantitativna kemijska analiza uzoraka provedena je nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF) na uređaju XRF-Olympus, proizvođač: Innov-X Systems, Inc., USA, model: DS 2000-C u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Na slici 29 prikazan je korišteni uređaj XRF-Olympus i detalj snimljen tijekom provedbe ispitivanja kemijskog sastava.



Slika 29. Uređaj XRF – Olympus i prikaz provedbe ispitivanja na čeliku AISI 316 L

Čelik AISI 316L je austenitni krom-nikl nehrđajući čelik koji sadrži molibden između dva i tri posto. Sadržaj molibdena povećava korozijsku otpornost, poboljšava otpornost na rupičastu koroziju u otopinama kloridnih iona i povećava čvrstoću pri visokim temperaturama. Ovaj čelik posebno je učinkovit u kiselom okruženju, te također u zaštiti od korozije uzrokovane sumpornom, klorovodičnom, octenom, vinskom kiselinom, kao i kiselim sulfatima i alkalnim kloridima. Uobičajene uporabe nehrđajućeg čelika AISI 316L uključuju izradu ispušnih razdjelnika, dijelova peći, izmjenjivača topline, dijelova mlaznih motora, farmaceutske i fotografske opreme, dijelova ventila i pumpi, opreme za kemijsku obradu, spremnika i isparivača. Također se koristi u opremi za preradu celuloze, papira i tekstila te bilo kojim dijelovima koji su izloženi morskim sredinama [40].

Nehrđajući čelik AISI 304L je najsvestraniji i široko korišteni nehrđajući čelik. Još se ponekad naziva i njegovim starim nazivom 18/8, što predstavlja 18% kroma i 8% nikla. AISI 304L je austenitni oblik koji ima svojstvo dubokog vučenja. Ovo svojstvo rezultiralo je da se ova vrsta čelika koristi u izradi sudopera i posuđa. Također koristi se i u opremi za proizvodnju piva, hrane, mliječnih proizvoda i farmaceutskih proizvoda, kao matice, vijci i cijevi. Ovaj tip čelika ima izvrsnu otpornost na koroziju u kontaktu s različitim korozivnim medijima. U okruženjima koja sadrže kloride može doći do korozije u obliku rupica i procjepa. Napetosa korozija može se pojaviti iznad 60 °C [41].

U tablici 7 dani su kemijski sastavi dobiveni pomoću uređaja XRF–Olympus za čelike AISI 304L i AISI 316L.

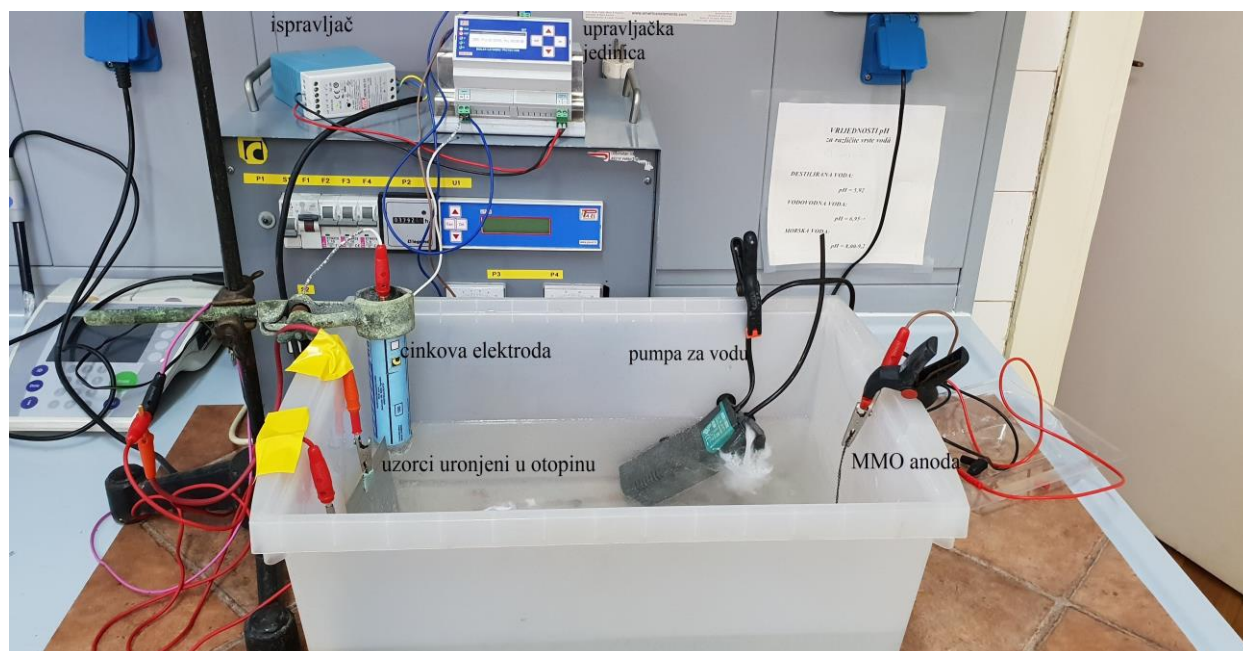
Tablica 7. Kemijski sastavi uzoraka čelika

Čelik	% Si	% Ti	% V	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni	% Mo	% Cu
AISI 304L	0,25	/	0,16	18,21	1,33	71,72	7,90	0,167	0,27
AISI 316L	0,27	0,40	0,20	16,36	1,25	68,48	11,00	2,04	/

Iz tablice je vidljivo kako uređaj XRF-Olympus nema mogućnost mjerenja udjela ugljika, te je potrebno navesti kako oba čelika imaju maksimalno 0,03% ugljika.

6.2. Korozijsko ispitivanje

Korozijsko ispitivanje provedeno je s ciljem provjere učinkovitosti katodne zaštite u sprječavanju korozijskog razaranja čelika AISI 304L i AISI 316L. Ispitivanje je provedeno tako da su ispitni uzorci oba čelika bili izloženi korozivnoj otopini s i bez katodne zaštite. Otopina u kojoj se provodilo ispitivanje je bila mješavina 3,5 % otopine NaCl s dodatkom 30% otopine vodikovog peroksida (H_2O_2), a ispitna otopina je pripravljena tako da je na 1L 3,5 % otopine NaCl dodano 50 mL 30% otopine H_2O_2 (pH = 5,425). Na slikama 30 i 31 prikazana je provedba ispitivanja i oprema korištena za katodnu zaštitu ispitnih uzoraka. S ciljem utvrđivanja utjecaja vodikovog peroksida na iniciranje korozijskih oštećenja ispitivanje je provedeno i izlaganjem uzoraka 3,5 % otopini NaCl bez dodatka H_2O_2 . Ova ispitivanja provedena su u trajanju od 192 sata.



Slika 30. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje uzoraka čelika AISI 304L i AISI 316L u 3,5% otopini NaCl s dodatkom H₂O₂



Slika 31. Detaljniji prikaz provedbe ispitivanja s katodnom zaštitom uzoraka

Sa slika 30 i 31 vidljivo je kako se kao referentna elektroda koristila cinkova elektroda (Zn/NaCl), čiji je potencijal poznat i iznosi oko -760 mV vs ZKE, te se pomoću nje pratio i održavao zaštitni potencijal. Kao anoda koristila se MMO (metal metal oksid) anoda. Prije nego je narinuta struja za katodnu zaštitu izmjereni su korozijski potencijali (E_{kor}) oba ispitna

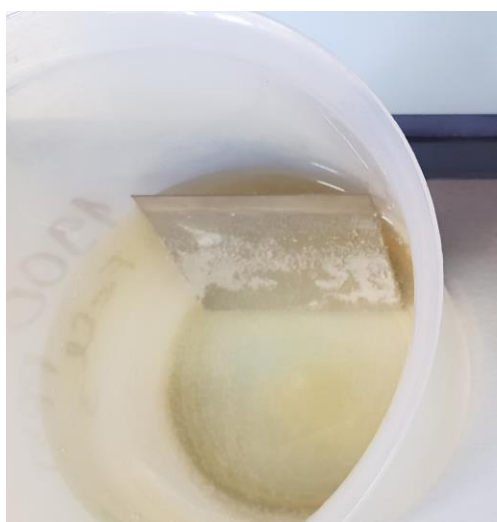
uzorka, koji su iznosili 1,060 V vs Zn/NaCl za čelik AISI 304L, te 1,054 V vs Zn/NaCl za čelik AISI 316L.

Nakon što su određeni korozijski potencijali, pomoću vanjskog izvora struje pomaknuti su u negativnom smjeru za 0,3 V te se tijekom ispitivanja potencijal katodne zaštite održavao na konstantnoj razini od 0,75 V u odnosu na referentnu cinkovu elektrodu (slika 32).



Slika 32. Detaljan prikaz upravljačke jedinice s vidljivim parametrima katodne zaštite

Slikama 33 i 34 prikazana je provedba korozijskog ispitivanja uranjanjem u 3,5 % otopinu NaCl s i bez dodatka H_2O_2 , te bez dodatne katodne zaštite.



AISI 304L



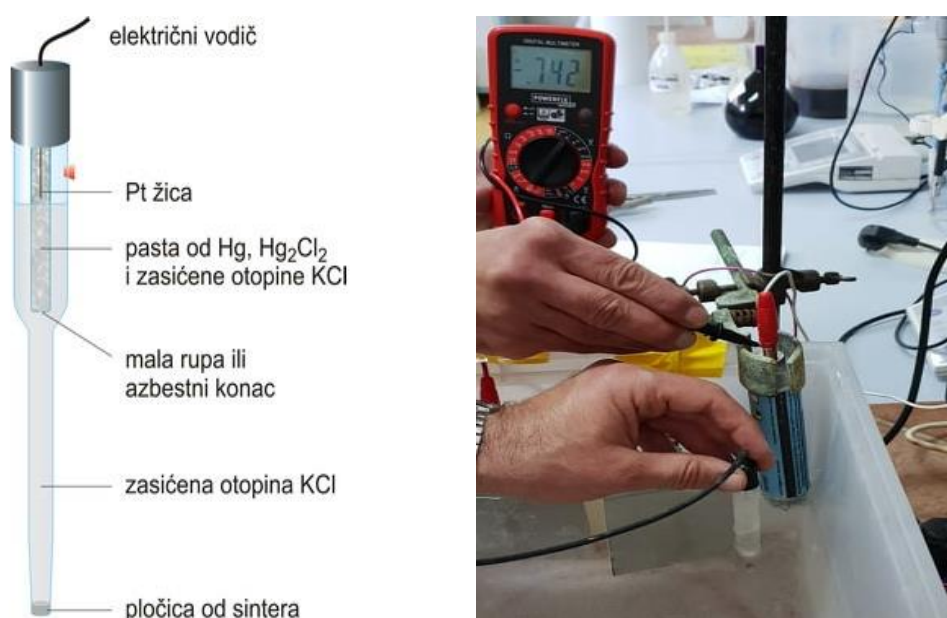
AISI 316L

Slika 33. Uzorci čelika AISI 304L i AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H_2O_2



Slika 34. Uzorci čelika AISI 304L i AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl

Tijekom ispitivanja periodički je kontroliran potencijal korištene referentne cinkove elektrode pomoću zasićene kalomel elektrode (ZKE), slika 35, a rezultati su prikazani u tablici 8. Na isti način mjereni su i potencijali ispitnih uzoraka tijekom provedbe ispitivanja uranjanjem u otopinu NaCl s i bez dodatka H_2O_2 , tablica 9.



Slika 35. Zasićena kalomel referentna elektroda (lijevo) i prikaz mjerenja (desno) [42]

Tablica 8. Rezultati mjerenja potencijala cinkove elektrode tijekom ispitivanja

Vrijeme	E_{Zn} vs ZKE, V	$E_{postavljeno}$ vs Zn, V	$E_{mjereno}$ vs Zn, V
0	-0,740	0,75	0,77
24 h	-0,762	0,75	0,77
48 h	-0,760	0,75	0,77
120 h	-0,761	0,75	0,77
168 h	-0,770	0,75	0,77
192 h	-0,760	0,75	0,77

Tablica 9. Izmjereni potencijali uzoraka u 3,5 % otopini NaCl s i bez dodatka H₂O₂

Vrijeme	E_{kor} vs ZKE, V			
	3,5 % NaCl + H ₂ O ₂		3,5 % NaCl	
	AISI 304L	AISI 316L	AISI 304L	AISI 316L
0 h	0,320	0,302	0,130	0,117
24 h	0,192	0,340	0,162	0,120
48 h	0,185	0,204	0,132	0,224
120 h	0,190	0,220	0,209	0,200
168 h	0,200	0,340	0,185	0,120
192 h	0,195	0,204	0,188	0,105

Iz tablice 9 vidljivo je da su korozijski potencijali oba ispitna uzorka veći u ispitnoj otopini kojoj je dodan vodikov peroksid u odnosu na onu bez njega. Ta razlika najizraženija je na početku ispitivanja i iznosi približno 0,2 V za oba ispitivana materijala. Također, vidljivo je i da s trajanjem ispitivanja opadaju vrijednosti E_{kor} .

Na slikama 36 i 37 prikazani su uzorci čelika AISI 304L i AISI 316L na kojima se vidi napredovanje korozije čelika izloženih 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂, praćeno tijekom 192 sata ispitivanja. Vidljivo je kako su oštećenja na uzorku čelika AISI 304L mnogostruko veća u odnosu na čelik AISI 316L. Uočljivo je i da na mjestima korozijskih žarišta nastaju voluminozni korozijski produkti što je dodatno ilustrirano slikom 38.



2 h



24 h



48 h

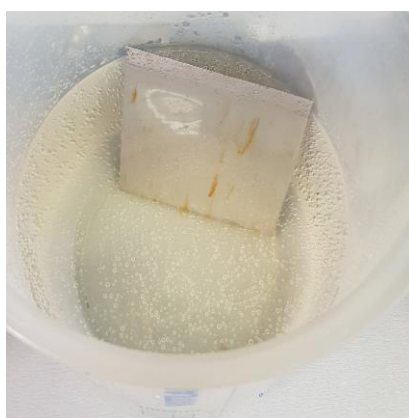


192 h

Slika 36. Napredovanje korozije čelika AISI 304L u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂



2 h



72 h



192 h

Slika 37. Napredovanje korozije čelika AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂



Slika 38. Detaljniji prikaz korozivskih produkata na čeliku AISI 304L

Na slici 39 prikazani su uzorci oba čelika izloženih djelovanju 3,5 % otopine NaCl nakon 24 sata i na kraju ispitivanja, tj nakon 192 sata. Vidljivo je da na ovim uzorcima nema vidljive pojave korozivskih oštećenja.



Nakon 24 h



Nakon 192 h

Slika 39. Uzorci čelika u 3,5 % otopini NaCl

Slikom 40 prikazani su rezultati vizualnog pregleda katodno zaštićenih uzoraka oba ispitivana čelika izložena 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂ nakon 48 sati ispitivanja te na kraju ispitivanja, tj. nakon 192 sata. Vidljivo je da na katodno šticeim uzorcima nema vidljive pojave korozijskih oštećenja te da su na površini vidljivi samo tragovi taloga nastalih tijekom ispitivanja.

AISI 304L

48 h

AISI 316L

48 h



192 h



192 h

Slika 40. Katodno šticeim uzorci u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂

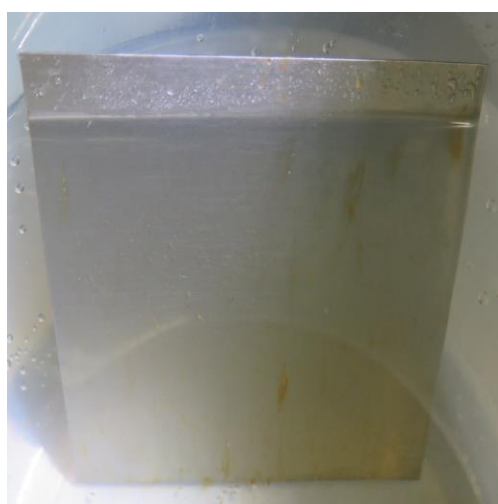
Nakon ispitivanja, uzorci su izvađeni iz ispitnih otopina. Na slikama 41 i 42 prikazani su uzorci čelika AISI 304L i AISI 316L ispitivani u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂, prije i nakon uklanjanja korozivnih produkata.



Prije uklanjanja korozivnih produkata



Nakon uklanjanja korozivnih produkata

Slika 41. Čelik AISI 304L

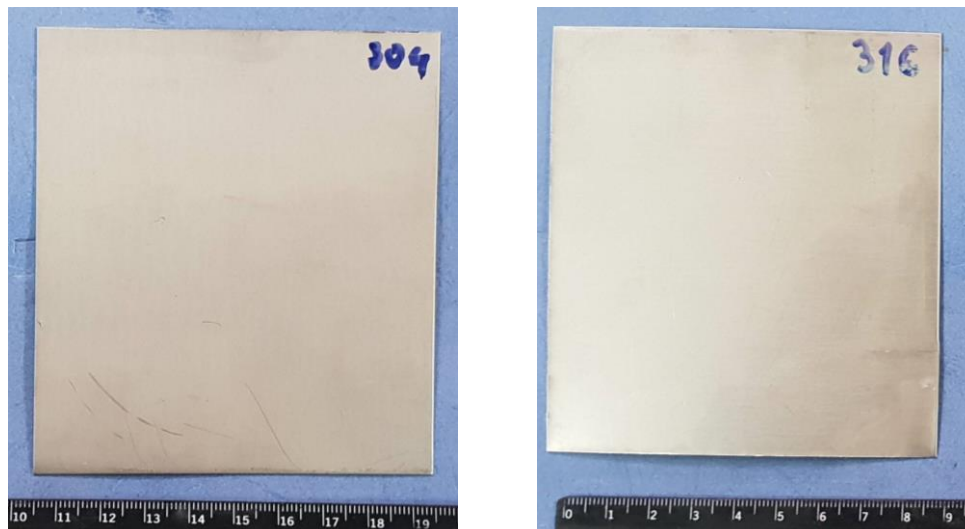
Prije uklanjanja korozivnih produkata



Nakon uklanjanja korozivnih produkata

Slika 42. Čelik AISI 316L

Slikom 43 prikazani su rezultati vizualnog pregleda oba ispitivana čelika izložena 3,5 % otopini NaCl nakon 192 sata. Uočljivo je da na uzorcima nema vidljive pojave korozijskih oštećenja.



Slika 43. Uzorci nakon 192 h ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl

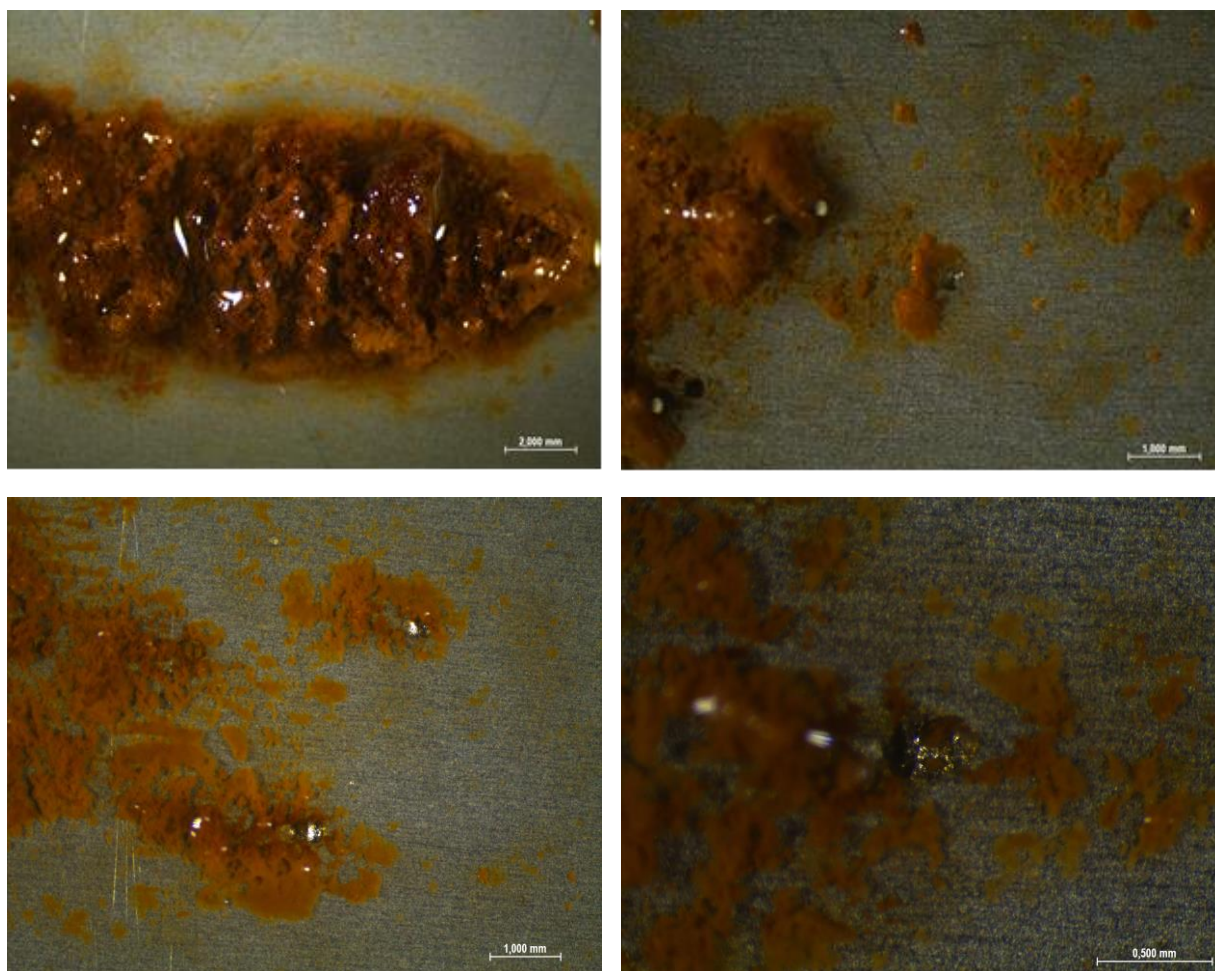
6.3. Stereomikroskopska ispitivanja

Stereomikroskopsko ispitivanje provedeno je korištenjem stereomikroskopa Leica MZ6 (slika 44). Ispitivanja su provedena na karakterističnim dijelovima površine ispitnih uzoraka prije i nakon uklanjanja korozijskih produkata. Rezultati provedenog stereomikroskopskog ispitivanja prikazani su slikama 45 do 52 na kojima je vidljivo:

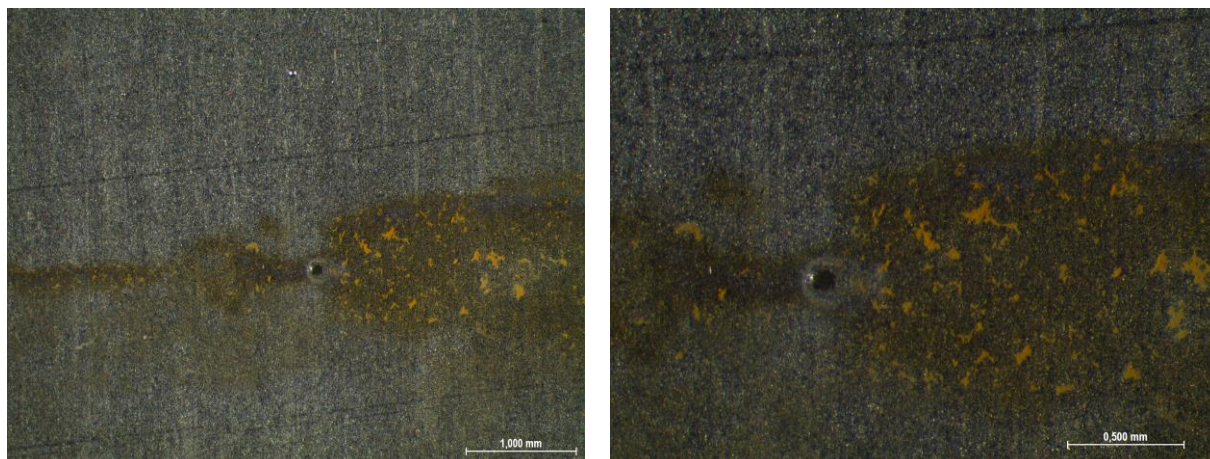
- na uzorcima čelika AISI 304L i AISI 316L nakon ispitivanja od 192 h u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H_2O_2 nalaze se korozijski produkti, ispod kojih su smještena rupičasta korozijska žarišta (slika 45 i 46)
- korozijska oštećenja na uzorcima čelika AISI 304L izraženija su nego na uzorcima čelika AISI 316L (slika 47 i 48)
- nakon ispitivanja od 192 h u 3,5 % otopini NaCl na čeliku AISI 304L nastala su rupičasta korozijska oštećenja, dok je površina čelika AISI 316L neoštećena (slika 49, 50)
- na katodno šticeenom uzorku čelika AISI 304L utvrđena su dva lokalna oštećenje u obliku rupičaste korozije manjeg intenziteta, dok je površina katodno šticeenog uzorka čelika 316L neoštećena (slika 51).



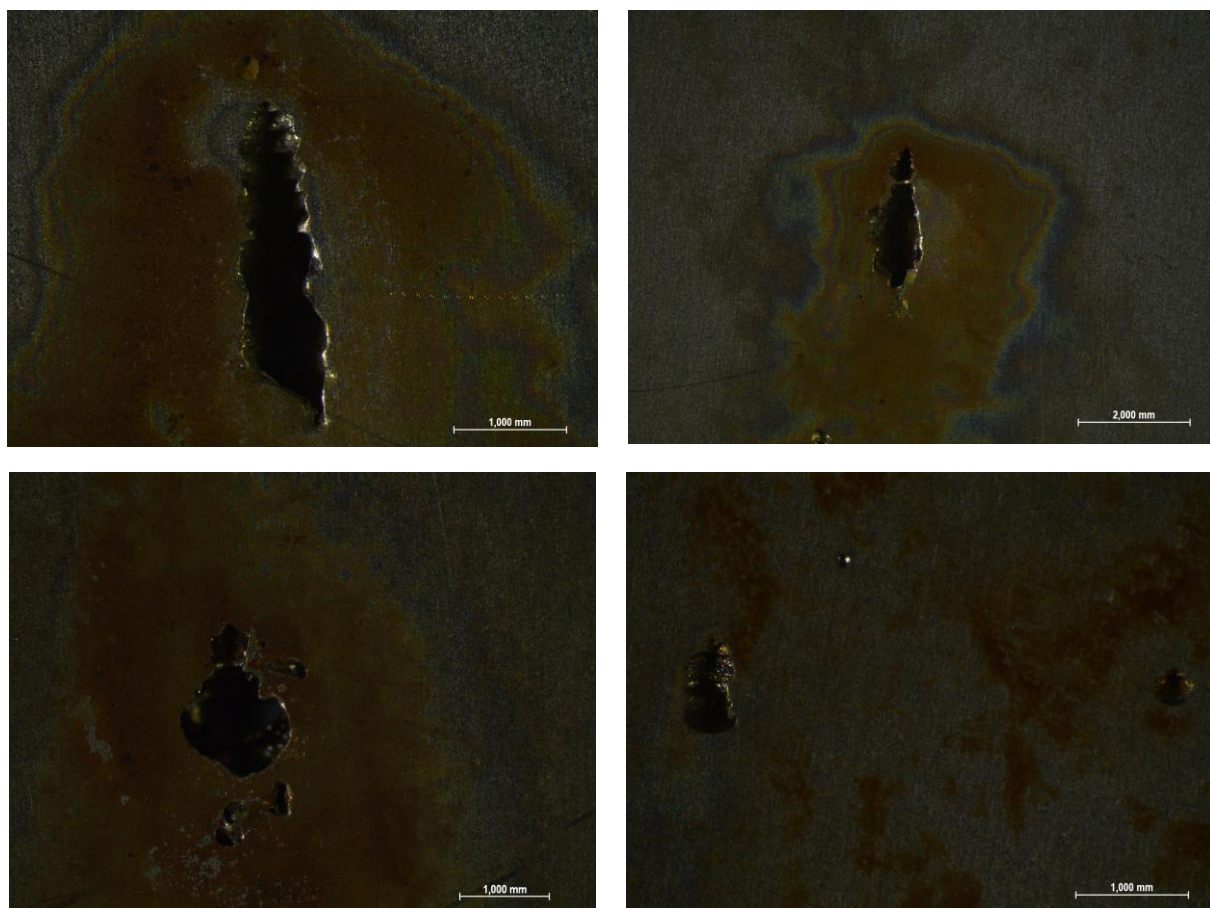
Slika 44. Stereomikroskop Leica MZ6



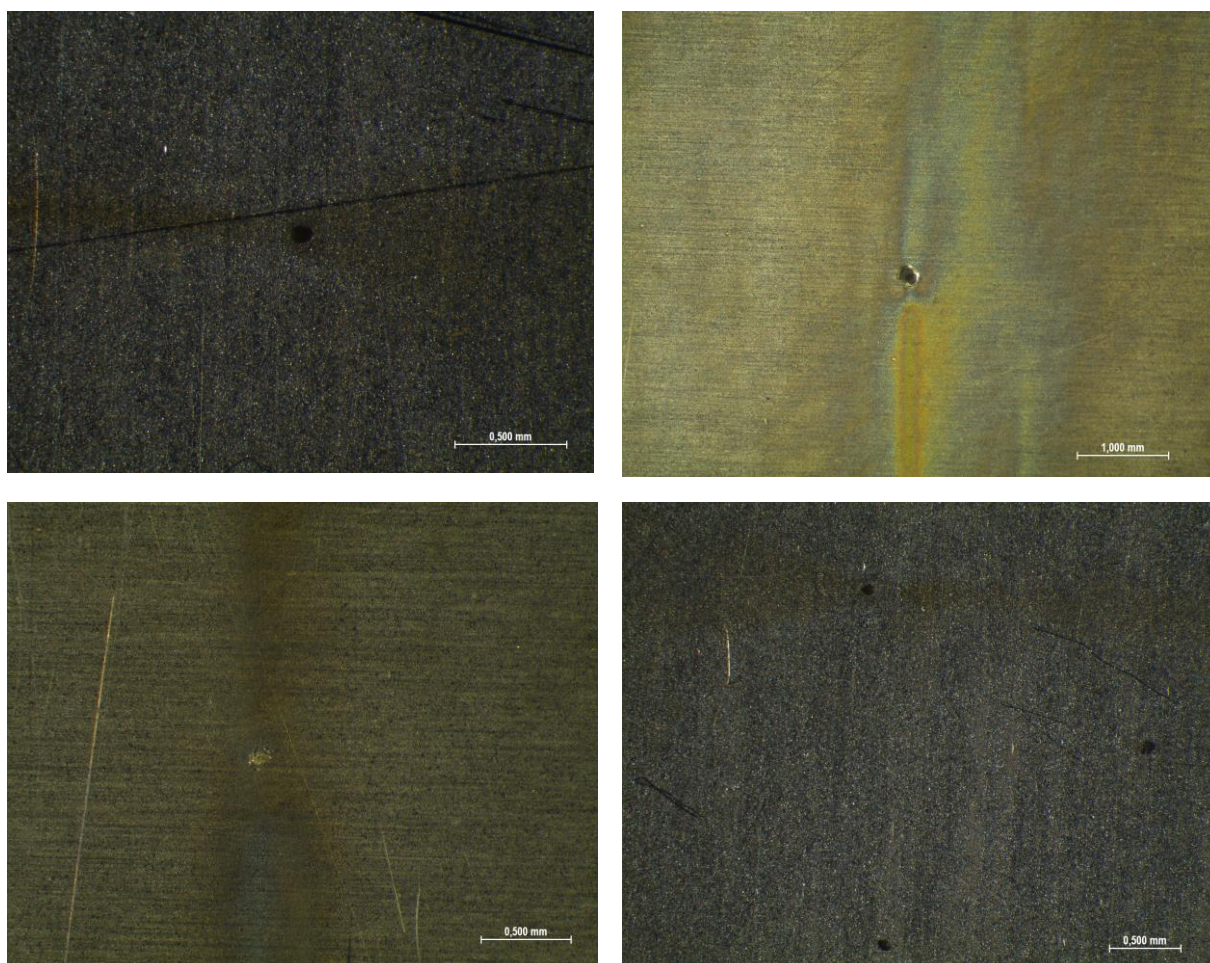
Slika 45. Stereomikroskopske snimke rupičaste korozije ispod korozijskih produkata na čeliku AISI 304L, nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H_2O_2



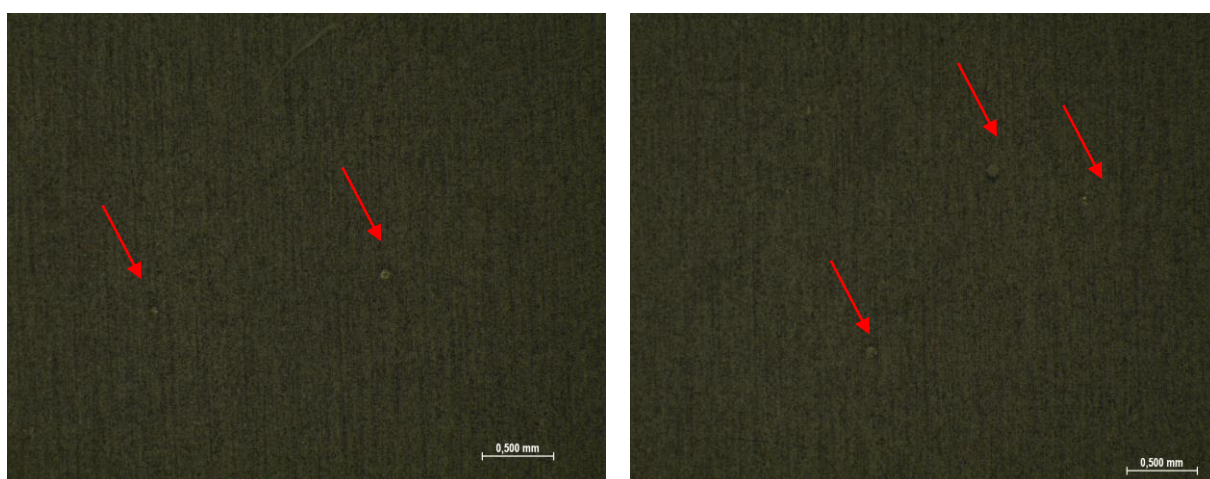
Slika 46. Rupičasta korozija ispod korozivskih produkata na čeliku AISI 316L, nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H_2O_2



Slika 47. Stereomikroskopske snimke oštećenja površine čelika AISI 304L nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H_2O_2



Slika 48. Stereomikroskopske snimke oštećenja čelika AISI 316L, nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂

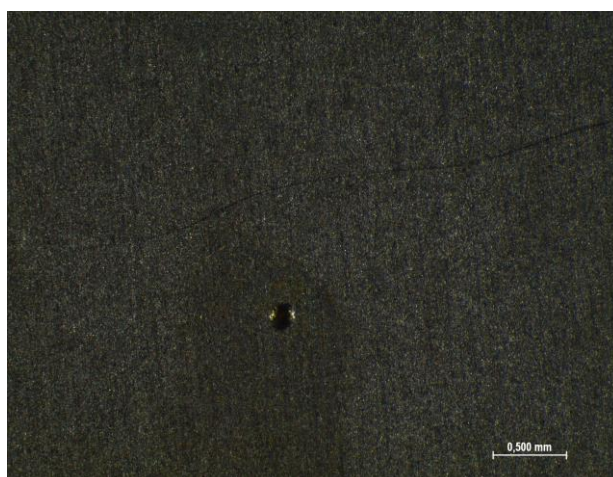
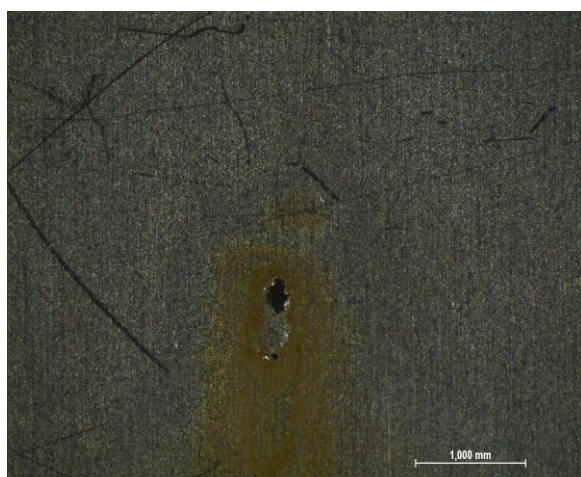


Slika 49. Jamice na uzorku čelika AISI 304L, nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl

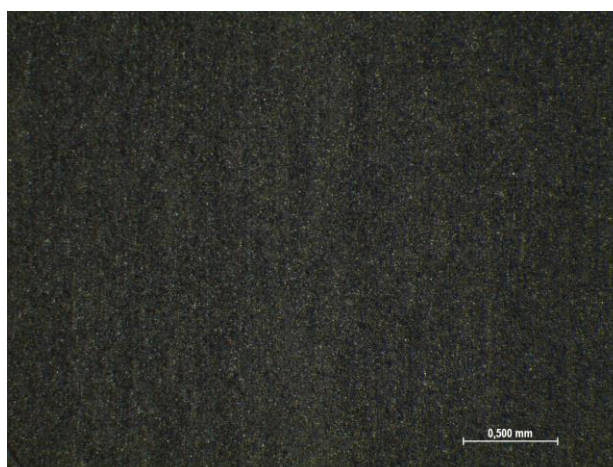
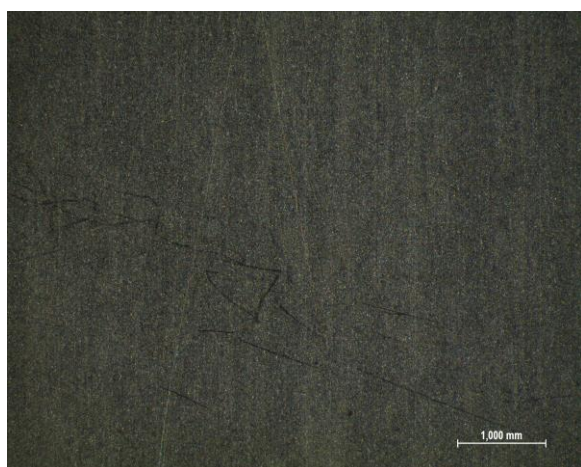


Slika 50. Neoštećena površina uzorka čelika AISI 316L nakon 192 h ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl

AISI 304L



AISI 316L



Slika 51. Stereomikroskopske snimke katodno šticećenih uzoraka čelika AISI 304L i AISI 316L nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂

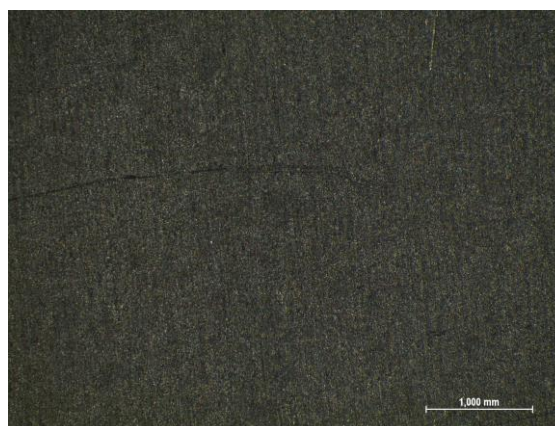
Na slici 52 prikazane su površine svih uzoraka nakon 192 sata. Vidljivo je da je čelik AISI 304L pretrpio značajno veća oštećenja u odnosu na čelik AISI 316L te da na uzorcima koji su bili katodno šticeći nema oštećenja (osim dva inicijalna oštećenja na uzorku AISI 304L).

AISI 304L

3,5% otopina NaCl

3,5% otopini NaCl s dodatkom H₂O₂katodno šticeći uzorak u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂**AISI 316L**

3,5% otopina NaCl

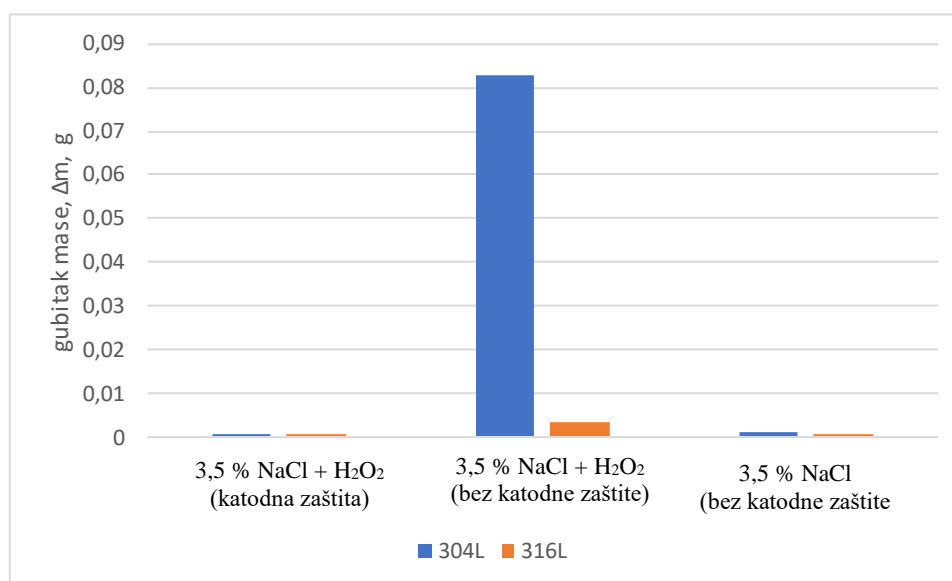
3,5% otopini NaCl s dodatkom H₂O₂katodno šticeći uzorak u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂**Slika 52. Stereomikroskopske snimke površina svih uzoraka nakon 192 h ispitivanja**

6.4. Određivanje gubitka mase uzoraka

Mase uzoraka mjerene su analitičkom vagom KERN ABS. U tablici 10 prikazane su mase uzoraka prije i nakon provedenog ispitivanja u ispitnim otopinama. Iz tablice 10 i slike 53 vidljivo je kako je najveći gubitak mase kod uzorka čelika AISI 304L koji je bio izložen djelovanju 3,5 % otopine NaCl s dodatkom H₂O₂. Također, vidljivo je kako su gubitci mase kod uzoraka čelika AISI 316L manji u odnosu na AISI 304L. Uzorci koji su bili katodno zaštićeni u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂ također su ponešto izgubili na masi, ali taj gubitak je neusporediv s gubitkom kod uzoraka koji su se nalazili u istoj otopini, a nisu bili katodno zaštićeni.

Tablica 10. Prikaz gubitaka mase

AISI	Otopina	Masa prije, g	Masa nakon, g	Δm , g
304L	3,5 % NaCl + H ₂ O ₂ (katodna zaštita)	48,7502	48,7495	-0,0007
	3,5 % NaCl + H ₂ O ₂	47,3363	47,2533	-0,0830
	3,5 % NaCl	49,4356	49,4344	-0,0012
316L	3,5 % NaCl + H ₂ O ₂ (katodna zaštita)	33,8920	33,8915	-0,0005
	3,5 % NaCl + H ₂ O ₂	31,6914	31,6881	-0,0033
	3,5 % NaCl	31,8548	31,8544	-0,0004



Slika 53. Grafički prikaz rezultata ispitivanja gubitka mase

6.5. Elektrokemijska korozivna ispitivanja

Elektrokemijska korozivna ispitivanja provedena su DC tehnikom, te je korištena polarizacijska metoda mjerenja provedena uporabom potencioštata (slika 54), uz primjenu programa SoftCorr III, u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Potencioštat na mjernoj elektrodi uspostavlja potencijal, a mjeri se struja odziva sustava.



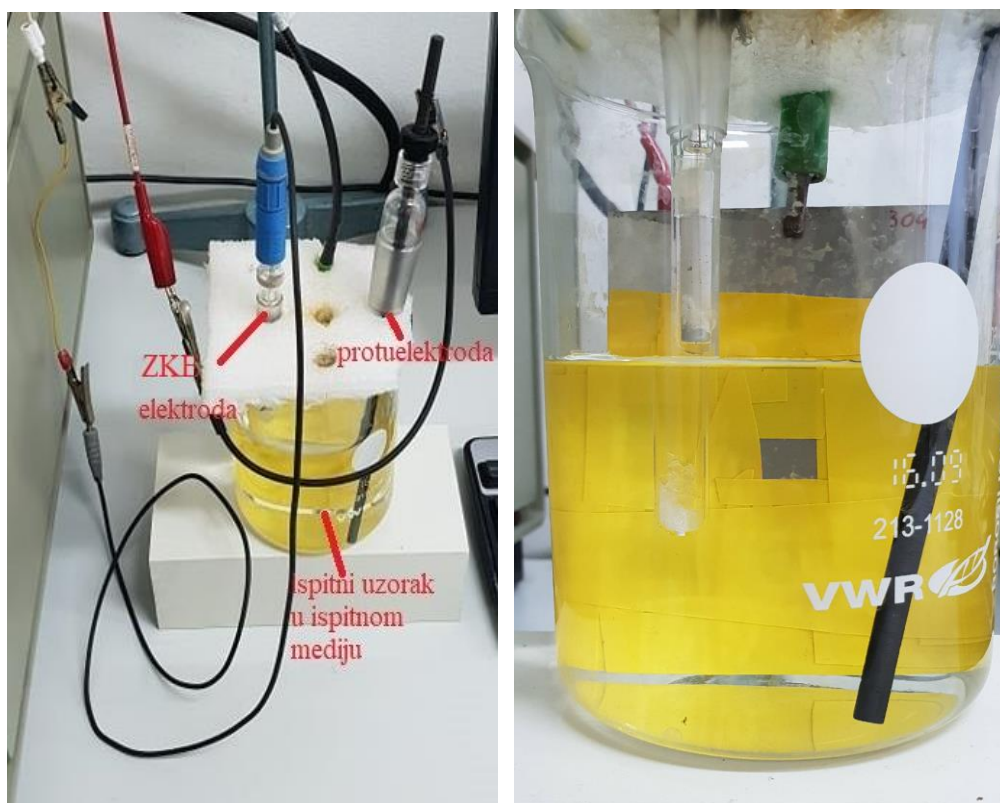
Slika 54. Potencioštat EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH Model 273A korišten za elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja uzoraka nehrđajućih čelika AISI 304L i AISI 316L provedena su u 3,5% otopini NaCl s i bez dodatka H₂O₂. Mjerenja su provedena na elektrokemijskoj ćeliji koja se u ovom ispitivanju sastojala od tri elektrode (slika 56):

- zasićene kalomel Hg/Hg₂Cl₂ elektrode, potencijala 0,2414 V vs SVE
- protuelektrode (grafit)
- radne elektrode (ispitni uzorak) - ispitna površina veličine 1 cm² (slika 55).



Slika 55. Ispitna površina veličine 1 cm^2



Slika 56. Prikaz korištene elektrokemijske ćelije

Tijekom provedbe elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s i bez H₂O₂ na uzorcima AISI 304L i AISI 316L čelika odredio se:

- potencijal otvorenog strujnog kruga $E_{ok} - t$
- polarizacijski otpor R_p
- brzina korozije, odnosno Tafelova ekstrapolacija (potenciostatički potencijal)
- tendencija prema nastanku rupičaste korozije - ciklička polarizacija.

Ispitivanja su se prvo provodila na nehrđajućem čeliku AISI 304L u:

1. 600 mL 3,5 % otopini NaCl
2. 600 mL 3,5 % otopini NaCl s dodatkom 30 mL 30% H₂O₂

Nakon provedenog ispitivanja na uzorku čelika AISI 304L, istim redoslijedom su se provodila ispitivanja i na uzorku čelika AISI 316L, nakon kojih su se analizirani rezultati i izvedeni zaključci o ponašanju oba čelika u navedenim korozivnim otopinama. Nakon elektrokemijskih ispitivanja, oba uzorka čelika snimljena su stereomikroskopom Leica MZ6, te su analizirane ispitivane površine.

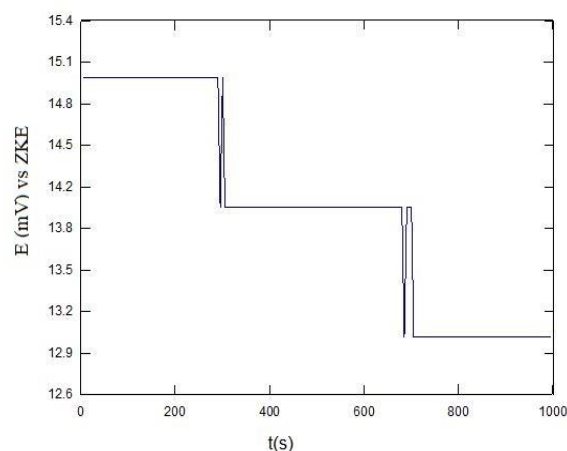
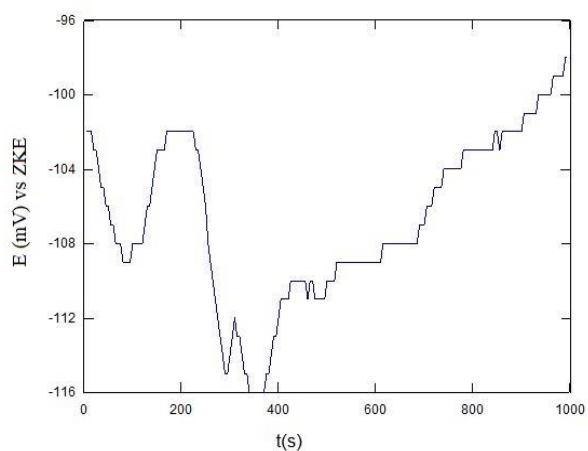
6.5.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Prije početka polarizacijskog mjerenja sustav je potrebno stabilizirati. To je postignuto uranjanjem elektroda u elektrolit, te mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga između radne i protuelektrode. Razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati se kao funkcija vremena u trajanju od 1000 sekundi (slika 57).

U tablici 11 prikazane su vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga oba čelika u obje ispitne otopine. Sa slike 57 i tablice 11 vidljivo je kako je potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok} u otopini NaCl s H₂O₂ značajno viši za oba čelika u odnosu na čistu otopinu NaCl. Također, vidljivo je kako je vrijednost E_{ok} za čelik AISI 304L u 3,5 % otopini NaCl negativna što ukazuje na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziju), dok pozitivna vrijednost u istoj otopini za čelik AISI 316L ukazuje na imunost tog čelika u ispitnoj otopini.

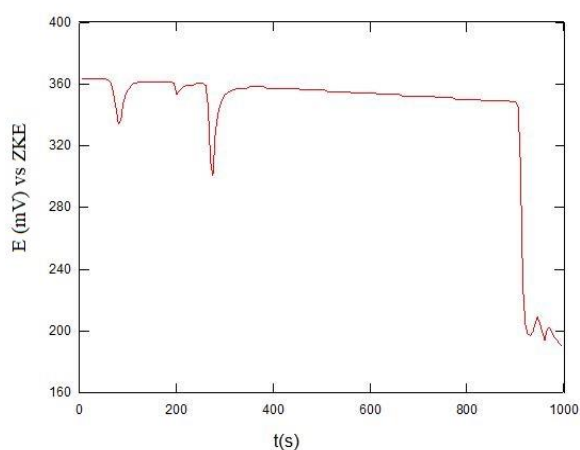
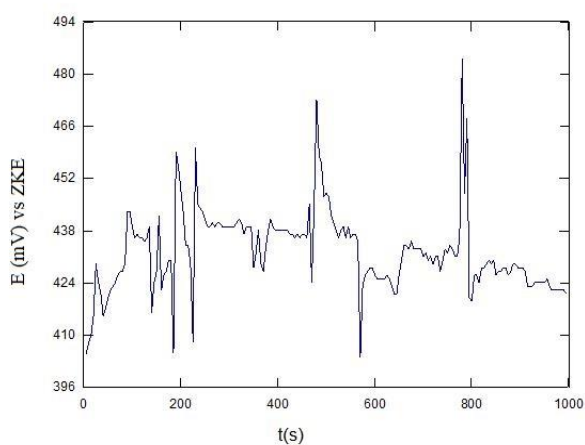
AISI 304L

AISI 316L



3,5 % NaCl

3,5 % NaCl



3,5 % NaCl + H₂O₂

3,5 % NaCl + H₂O₂

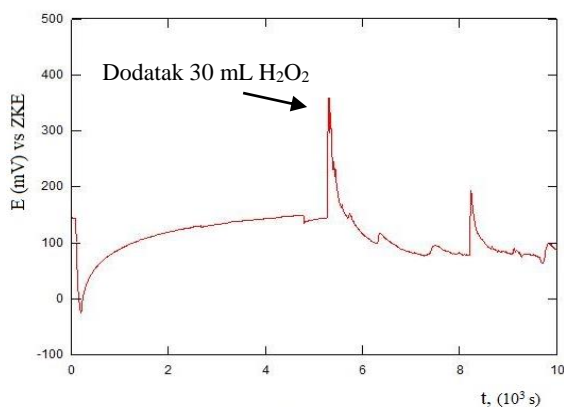
Slika 57. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} čelika AISI 304L i AISI 316L

Tablica 11. Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok}

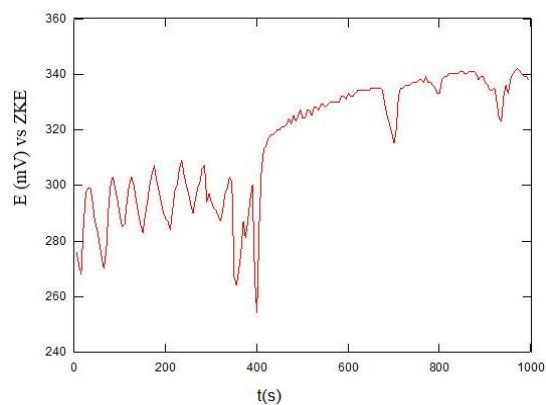
otopina	AISI 304L		AISI 316L	
	3,5 % NaCl	3,5 % NaCl + H ₂ O ₂	3,5 % NaCl	3,5 % NaCl + H ₂ O ₂
E_{ok} , mV vs ZKE	-98	421	13	190

Na slici 58 prikazani su rezultati mjerenja vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} oba čelika u trajanju od 24 sata. Ispitivanje je provedeno tako da su uzorci prvo bili izloženi 3,5 % otopini NaCl u trajanju od 5000 sekundi, a potom je dodano 30 mL H_2O_2 te je snimanje potencijala nastavljeno do 10 000 sekundi. Vidljivo je da dodatkom vodikovog peroksida vrijednost E_{ok} značajno skokovito raste. Nakon 10 000 sekundi ispitivanja, ispitni uzorci ostavljeni su 24 h u ispitnim otopinama, te su potencijali ponovno mjereni, ovaj put u trajanju od 1000 sekundi. Vidljivo je kako su potencijali oba čelika značajno viši u otopini s dodatkom H_2O_2 u odnosu na otopinu bez njegova dodatka. Nakon 24 h ispitivanja vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) iznosile su približno 340 mV za AISI 304L, te 360 mV za AISI 316L, dok su za vrijeme trajanja ispitivanja bez dodatka vodikovog peroksida potencijali iznosili 150 mV za AISI 304L, te 180 mV za AISI 316L.

AISI 304L

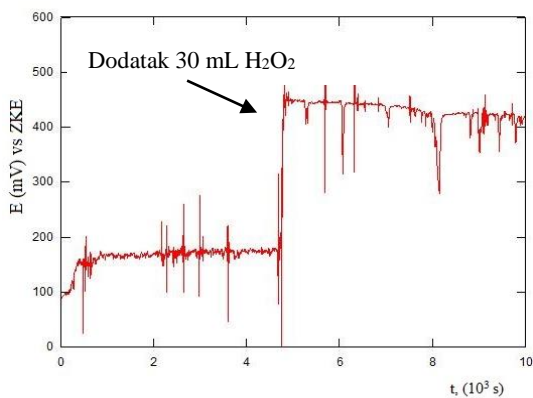


nakon 10 000 sekundi

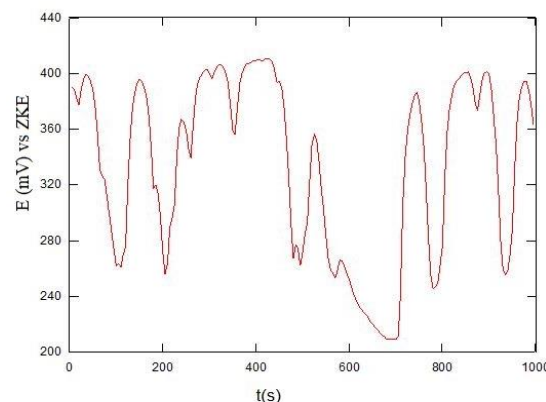


nakon 24 h

AISI 316L



nakon 10 000 sekundi

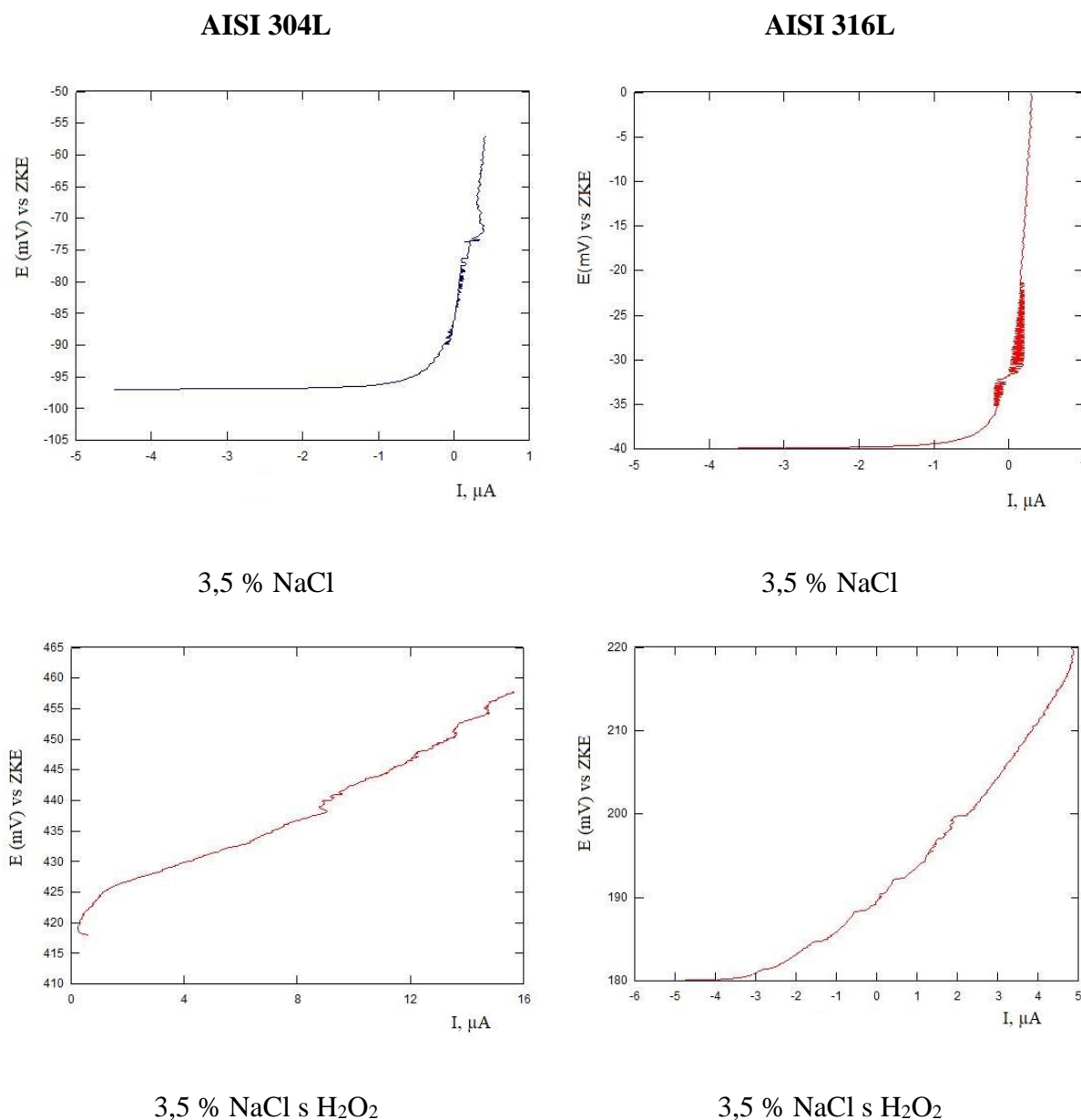


nakon 24 h

Slika 58. Potencijali otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) čelika AISI 304L i AISI 316L

6.5.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p metodom linearne polarizacije

Polarizacijski otpor R_p definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto. Određuje se prema potencijalu E_{ok} u području polarizacije ± 20 mV. Na slici 59 prikazani su dijagrami linearne polarizacije za oba čelika u ispitnim otopinama, dok je u tablici 12 dan uvid u izmjerene vrijednosti polarizacijskog otpora R_p .



Slika 59. Dijagrami linearne polarizacije čelika AISI 304L i AISI 316L

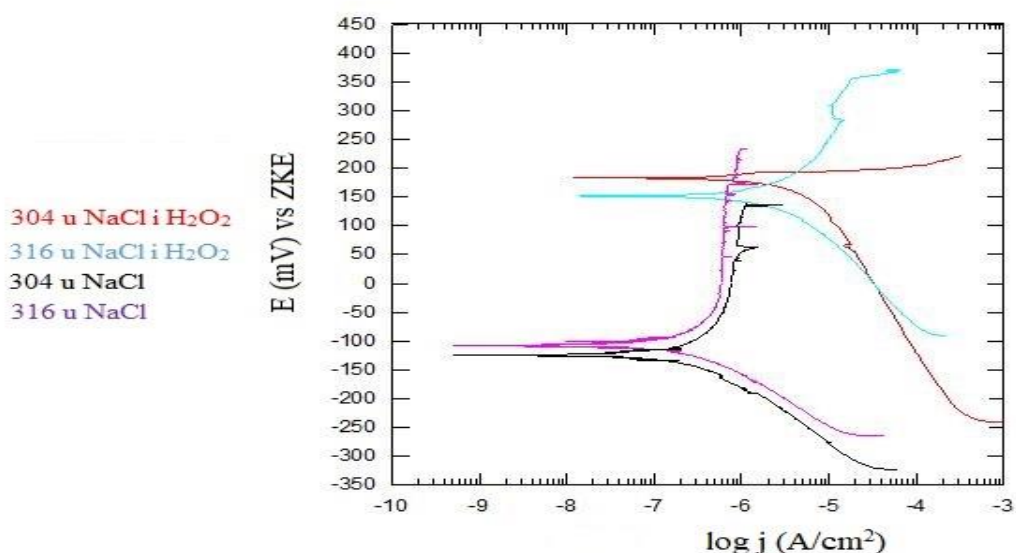
Tablica 12. Polarizacijski otpor uzoraka čelika AISI 304L i AISI 316L

otopina	AISI 304L		AISI 316L	
	3,5 % NaCl	3,5 % NaCl + H ₂ O ₂	3,5 % NaCl	3,5 % NaCl + H ₂ O ₂
R_p , k Ω /cm ²	45	2,25	106,3	5,257

Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost materijala na medij u kojemu se nalazi. Rezultati prikazani u tablici 12 pokazuju kako čelik AISI 316L ima veću otpornost na pojavu korozije od čelika AISI 304L u 3,5 % otopini NaCl s i bez H₂O₂. Također, vidljivo je kako oba uzorka imaju značajno manji polarizacijski otpor u otopini u kojoj se nalazi H₂O₂, čime se zaključuje kako će uzorci u takvoj otopini značajno prije i korodirati, što se posebno odnosi na čelik AISI 304L.

6.5.3. Određivanje brzine korozije v_{kor} metodom Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije je provedena kako bi se ustanovila brzina korozije ispitnih uzoraka čelika AISI 304L i AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl s i bez dodatka H₂O₂. Na slici 60 prikazani su preklapljeni dijagrami Tafelove ekstrapolacije za oba uzorka čelika u obje ispitne otopine.



Slika 60. Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za čelike AISI 304L i AISI 316L

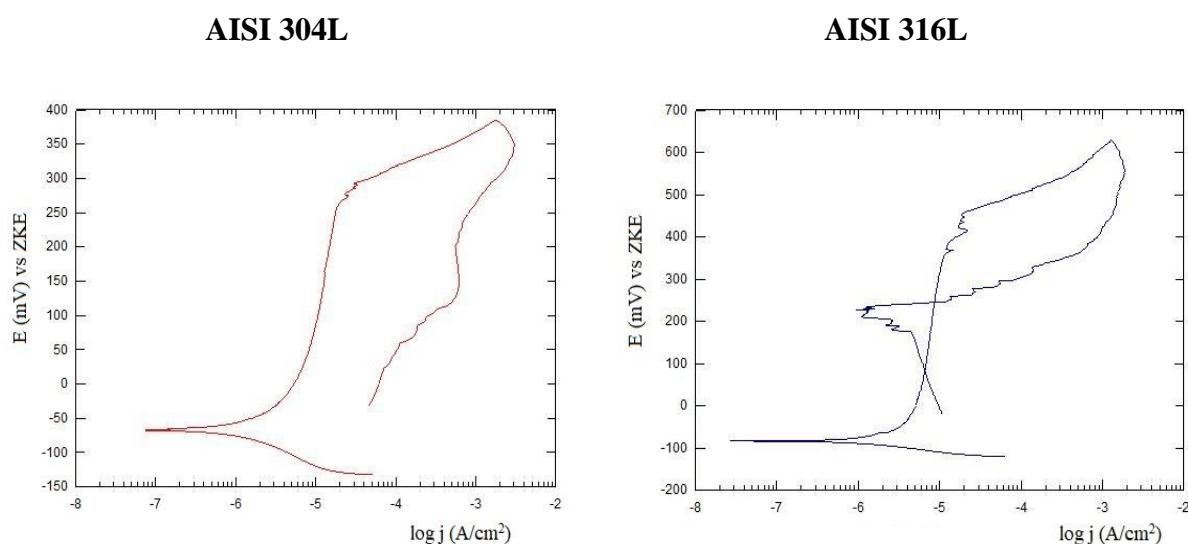
U tablici 13 su prikazane brzine korozije oba čelika u ispitnim otopinama. Vidljivo je kako je brzina korozije oba ispitna uzorka veća za jedan red veličine u otopini u kojoj se nalazi H_2O_2 u odnosu na otopinu bez njegova dodatka. Također, vidljivo je kako je brzina korozije čelika AISI 304L veća u obje ispitne otopine u odnosu na čelik AISI 316L.

Tablica 13. Brzina korozije (v_{kor}) uzoraka čelika AISI 304L i AISI 316L

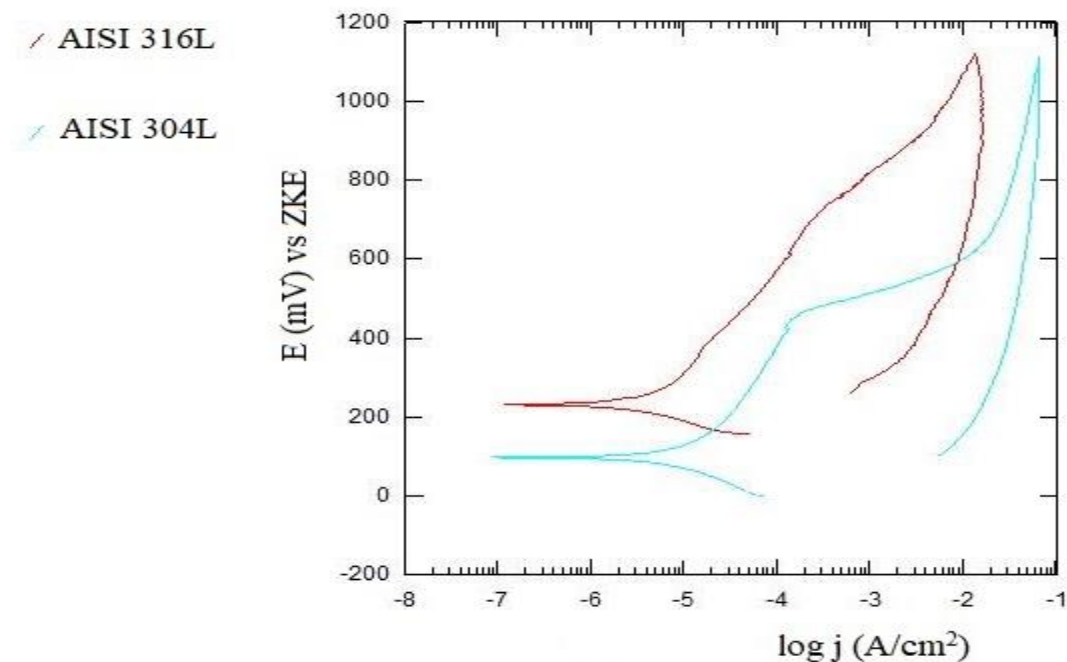
Otopina	AISI 304L		AISI 316L	
	3,5 % NaCl	3,5 % NaCl + H_2O_2	3,5 % NaCl	3,5 % NaCl + H_2O_2
v_{kor} , mm/god	0,005	0,058	0,004	0,0446

6.5.4. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja kojom se određuje tendencija prema nastanku rupičaste korozije u određenom ispitnom mediju, u ovom slučaju za čelike AISI 304L i AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl s i bez H_2O_2 . Slikama 61 i 62 prikazani su dijagrami cikličke polarizacije, dok su u tablici 14 prikazani rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije.



Slika 61. Dijagrami cikličke polarizacije čelika AISI 304L i AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl



Slika 62. Dijagrami cikličke polarizacije čelika AISI 304L i AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl s H_2O_2

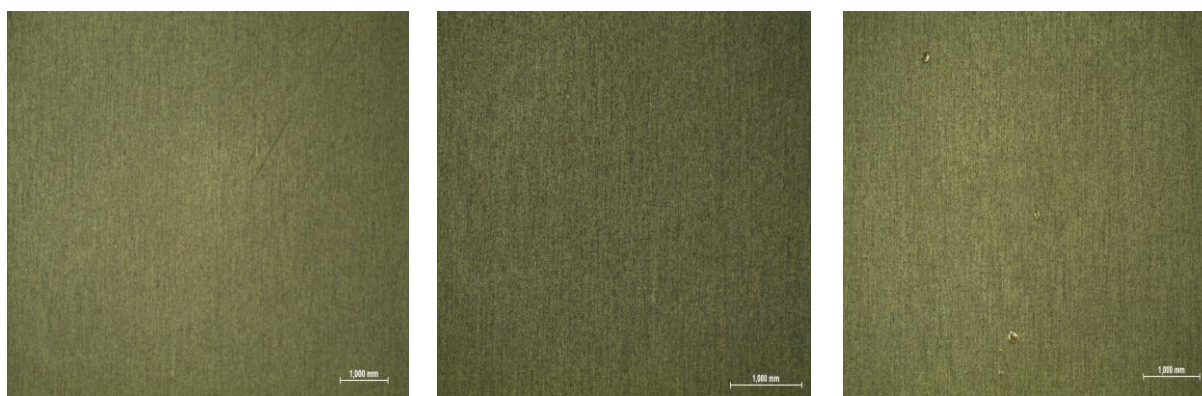
Tablica 14. Rezultati cikličke polarizacije

	AISI 304L		AISI 316L	
	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]
3,5 % NaCl	300	/	500	250
3,5 % NaCl + H_2O_2	466	/	800	/

Na slikama 61 i 62 vrijednosti potencijala pitinga (E_{pit}) raspoznaju se po naglom skoku vrijednosti struje. Iz tablice 14 vidljivo je da uzorak čelika AISI 316L pokazuje veće vrijednosti potencijala pitinga (E_{pit}) i potencijala ponovne repasivacije (E_{zpit}), te je otporniji na pojavu rupičaste korozije. Također, vidljivo je kako u otopini s H_2O_2 oba ispitna uzorka nemaju zaštitni potencijal E_{zpit} , što znači kako u toj otopini imaju veliku tendenciju prema nastanku rupičaste korozije, posebno AISI 304L, čiji je potencijal nastanka rupičaste korozije u toj ispitnoj otopini gotovo pa duplo manji u odnosu na AISI 316L. Čelik AISI 316L u 3,5 % otopini NaCl ima E_{zpit} , koji je negativniji od E_{pit} , te će također doći do pojave rupičaste korozije, ali u manjem intenzitetu u odnosu na čelik AISI 304L.

Potvrda rezultata ispitivanja prikazana je i stereomikroskopskim snimanjem površina ispitnih uzoraka čelika AISI 304L i AISI 316L, prije i nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s i bez H₂O₂.

Na slikama 63 do 66 vidljivo je kako je čelik AISI 316L postojaniji na pojavu korozijskih oštećenja od čelika AISI 304L u ispitnoj 3,5 % otopini NaCl s i bez H₂O₂. Također, vidljivo je kako su oštećenja uzrokovana rupičastom korozijom oba ispitna uzorka mnogostruko izraženija u otopini s H₂O₂ u odnosu na otopinu bez njegova dodatka, što je posebno izraženo kod čelika AISI 304L.



Prije ispitivanja

Nakon Tafelove ekstrapolacije

Nakon cikličke polarizacije

Slika 63. Stereomikroskopske snimke površine uzorka čelika AISI 304L tijekom elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl



Prije ispitivanja

Nakon Tafelove ekstrapolacije

Nakon cikličke polarizacije

Slika 64. Stereomikroskopske snimke površine uzorka čelika AISI 304L tijekom elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂



Slika 65. Stereomikroskopske snimke površine uzorka čelika AISI 316L tijekom elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl



Slika 66. Stereomikroskopske snimke površine uzorka čelika AISI 316L tijekom elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H₂O₂

7. ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelici predstavljaju jednu od najvažnijih skupina korozijski postojanih materijala, stoga se primjenjuju u različitim područjima poput građevinarstva, strojarstva pa sve do prehrambene i farmaceutske industrije u kojima je njihova primjena gotovo nezamjenjiva. Mogu se koristiti i u vrlo agresivnim sredinama. Korozijsku postojanost zahvaljuju nevidljivom, tankom i samoobnovljivom sloju oksida, koji je posljedica legiranja ovih čelika kromom i predstavlja barijeru odvijanju procesa oštećivanja. Međutim, u određenim uvjetima ovi čelici podložni su lokalnoj koroziji i to najčešće rupičastoj koroziji, koroziji u procijepu, napetosnoj i interkristalnoj koroziji te mikrobiološki poticanoj koroziji. Bez obzira na više početne troškove, nehrđajući čelici, dugoročno, predstavljaju najbolju opciju s inženjerskog gledišta izbora materijala, ali je pri tom nužno voditi računa o pravilnom odabiru vrste nehrđajućeg čelika za određene eksploatacijske uvjete, a to se posebno odnosi na utjecaj udjela klorida u mediju jer su kloridni ioni dominantan čimbenik koji može dovesti do razaranja pasivnog filma i pokretanja korozijskih procesa. Osim klorida na mogućnost pojave korozije djeluju i brojni drugi čimbenici, poput npr. sredstava koje djeluju oksidirajuće, kakva su mnoga sredstva koja se koriste za čišćenje konstrukcija od nehrđajućih čelika poput npr. vodikovog peroksida. Iako se sistemi katodne zaštite u pravilu koriste kod ukopanih i uronjenih konstrukcija izrađenih od nelegiranih čelika zaštićenih prevlakama ponekad se u zahtjevnijim korozijskim uvjetima i konstrukcije od nehrđajućih visokolegiranih čelika mogu tako štititi.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je korozijsko ispitivanje uzoraka austenitnih nehrđajućih čelika AISI 304L (EN 1.4407) i AISI 316L (EN 1.4404) u trajanju od 192 sata uranjanjem u:

- 3,5 % otopinu NaCl
- 3,5 % otopinu NaCl s dodatkom vodikovog peroksida (H_2O_2)
- 3,5 % otopini NaCl s dodatkom H_2O_2 uz katodnu zaštitu narinutom strujom.

Osim ispitivanja uranjanjem provedena su i elektrokemijska korozijska ispitivanja DC tehnikama u 3,5 % otopini NaCl s i bez dodatka H_2O_2 i to: određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} , određivanje polarizacijskog otpora R_p , određivanje brzine korozije metodom Tafelove ekstrapolacije, te određivanje tendencije prema nastanku rupičaste korozije metodom cikličke polarizacije.

Na osnovu provedenih ispitivanja, analizom svih dobivenih rezultata može se zaključiti:

- katodnom zaštitom narinutom strujom moguće je učinkovito zaštititi nehrđajuće čelike od razornog djelovanja kloridnog medija s dodatkom vodikovog peroksida
- čelik AISI 304L (EN 1.4407) podložniji je korozijskom oštećenju u 3,5 % otopini NaCl s i bez dodatka H₂O₂
- utvrđeno je da su korozijska oštećenja na oba ispitivana čelika višestruko izraženija u kloridnom mediju kojem je dodan H₂O₂
- elektrokemijskim ispitivanjima potvrđena je veća sklonost čelika AISI 304L (EN 1.4407) rupičastoj koroziji u kloridnom mediju u odnosu na čelik AISI 316L (EN 1.4404), posebno u mediju kojem je dodan H₂O₂
- elektrokemijskim ispitivanjima potvrđeno je i kako vodikov peroksid značajno povisuje vrijednosti korozijskog potencijala, što dovodi do brže i razornije korozije.

Rezultati dobiveni ispitivanjima potvrđuju sklonost nehrđajućih čelika lokalnim korozijskim fenomenima u obliku rupičaste korozije u kloridnom mediju, pogotovo ako je prisutan jak oksidans, poput korištenog vodikovog peroksida te ukazuju da je uz primjenu katodne zaštite moguće učinkovito očuvati korozijsku postojanost nehrđajućih čelika čak i u tako agresivnom okolišu.

LITERATURA

- [1] Claus Qvist Jessen: Stainless steel and corrosion, Damstahl, 2011.
- [2] Harold M. Cobb. The History of Stainless Steel, ASM International, Ohio, 2010.
- [3] S. Kožuh. Specijalni čelici - skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [4] Filetin, T, Kovačiček, F, Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2007.
- [5] Corrosion Handbook 11th Edition, Espoo, Finland: Outokumpu Oyj, 2015.
- [6] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=13961>, (pristupio 7.10.2019.)
- [7] https://www.researchgate.net/figure/Microstructure-of-ferritic-stainless-steel-a-409-and-b-439_fig1_292592312, (pristupio 9.10.2019.)
- [8] Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steel, third edition, International Molybdenum Association (IMOA), London, 2014.
- [9] V. Alar: Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [10] I. Juraga, V. Alar, V. Šimunović, I. Stojanović: Korozija i metode zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, (pristupio 10.10. 2019.)
- [11] Carol Powell, Roger Francis: European Federation of Corrosion i NACE International Zajedička publikacija Broj 63, Korozijska svojstva metala u morskom okolišu: osnovni priručnik, Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2016.
- [12] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion, (pristupio 15.10.2019.)
- [13] Jelić Mrčelić G.: Korozija i zaštita materijala, skripta, PFST, Split, 2010.
- [14] Esih, I., Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V.: Zavarivanje i sklonost nehrđajućih čelika lokalnoj koroziji, Zbornik radova savjetovanja Kormat 2006., Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2006.
- [15] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=crevice_corrosion, (pristupio 17.10 2019.)
- [16] ASM Specialty Handbook: Stainless Steels, ASM International, Materials park, 1994.
- [17] Horvat M., Samardžić I., Kondić V.: Napetosna korozija, Veleučilište u Varaždinu, Strojarški fakultet u Slavanskom Brodu, 2011.

- [18] Jones, R.H: Stress corrosion cracking, ASM International, Materials Park, Ohio, 1992.
- [19] Marcus, P.: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 3rd ed, Boca Raton CRC Press, 2011.
- [20] Brkić, S. ,Priručnik – nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007.
- [21] Ema Stupnišek- Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [22] Martinez, S., Predavanje: Korozijsko inženjerstvo; Katodna zaštita, FKIT, Zagreb, 2012/2013.
- [23] Jarić, B., Rešetić, A., Korozija: elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2003.
- [24] Cvitanić, M: Metoda zaštite plovila od korozije, Nova burza nautike, tiskano izdanje 53, 2006.
- [25] Ashworth, V., Principles of Cathodic Protection, Third Edition, Elsevier B.V, 2010.
- [26] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [27] Sun, W.: Optimal control of impressed cathodic protection system in shipbuilding, App'. Math. Modelling, vol.20 (1996.), pp. 823-828
- [28] Bašnec. M: Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2017.
- [29] Walter von Baeckmann, Wilhelm Schwenk, Werner Prinz: Handbook of Cathodic Corrosion Protection 3rd edition, Elsevier Science, 1997.
- [30] Wyatt, B.S., Practical Application of Cathodic Protection, Elsevier B.V. (2010.), pp. 2802- 2832
- [31] Cvitanić, M. , Korozija II dio, Nova burza nautike, no.50 , 2005.
- [32] <http://www.npl.co.uk/upload/pdf/>, (Pristupio 29.10.2019.)
- [33] <http://www.katodnazastita.hr/1/MMO%20TITAN%20DISK%20ANODE.html> (pristupio 31.10.2019.)
- [34] Payne, J.C., Understanding boat corrosion, lightning protection and interference, Dobbs Ferry, NY: Sheridan House, NY, 2005.
- [35] <http://www.cathodicprotection101.com>, (pristupio 31.10.2019)
- [36] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.

- [37] I. Stojanović, K. Kekez, D. Pažameta: Sustav za praćenje rada katodne zaštite žrtvovanim anodama, zbornik radova Sorta 2012, str. 57-68, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Brodarski institut Zagreb, 2012.
- [38] G. E. Nustad, T. Solem, R. Johnsen, H. Osvoll, P. O. Gartland, M. Brameld and Georg, Resistor Controlled Cathodic Protection For Stainless Steels In chlorinated Seawater: A Review After 8 Years in service, Paper number 03082, zbornik radova Corrosion 2003, NACE International, Houston, 2003.
- [39] I. Esih: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [40] <https://www.thebalance.com/type-316-and-316l-stainless-steel-2340262>,(pristupio 9.11.2019.)
- [41] <https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/stainless-steel-304-14301.html>,(pristupio 9.11.2019.)
- [42] <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektroda>, (pristupio 10.11.2019.)