

Korozivna svojstva nehrđajućih čelika u morskom okolišu

Grgić, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:235:575049>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Marko Grgić

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović, dipl. ing.

Student:

Marko Grgić

Zagreb, 2022.

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

Veliku zahvalu želim izraziti svom mentoru doc.dr.sc. Vinku Šimunoviću na stručnoj pomoći, velikoj motivaciji te uloženom trudu, vremenu i strpljenju.

Također želim zahvaliti svojoj obitelji i prijateljima na strpljenju i potpori koju su mi neprestano pružali tokom studija.

Marko Grgić



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:	602-04/22-6/1
Ur. broj:	15-1703-22-

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MARKO GRGIĆ** Mat. br.: 0035203925

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Korozivna svojstva nehrđajućih čelika u morskom okolišu**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion properties of stainless steels in the marine environment**

Opis zadatka:

Nehrđajući čelici koriste se za brojne primjene u morskom okolišu pri čemu je njihova otpornost na koroziju jedan od važnijih čimbenika odabira odgovarajućeg materijala za takve izuzetno korozivne uvjete. Za izradu konstrukcija od nehrđajućih čelika izloženih moru i morskoj atmosferi u pravilu se koriste različite vrste austenitnih i austenitno – feritnih (dupleks) čelika. Pri tom njihova korozivna otpornost u najvećoj mjeri ovisi o udjelima pojedinih legiranih elemenata koji doprinose povećanju otpornosti na koroziju poput kroma, molibdena i dušika. Ukoliko se za uvjete izloženosti morskom okruženju odabere odgovarajuća vrsta nehrđajućeg čelika i pri izradi konstrukcije se koriste dobre proizvodne prakse, problema vezanih uz pojavu korozije u pravilu nema. U suprotnom, ovi čelici mogu biti podložni različitim formama lokalnog korozivnog oštećivanja koje mogu u kratkom vremenu dovesti do ozbiljnih havarija.

U radu je potrebno izučiti svojstva korozivne postojanosti nehrđajućih čelika s posebnim osvrtom na ponašanje u morskom okolišu. Opisati utjecajne čimbenike koji djeluju na intenzitet i pojavu korozije te opisati vrste korozivnih procesa koji se najčešće javljaju kada su konstrukcije od nehrđajućih čelika izložene morskom okolišu.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je osmisliti i provesti laboratorijska korozivna ispitivanja otpornosti na pojavu korozije različitih vrsta nehrđajućih čelika u morskom okolišu te analizirati dobivene rezultate i izvesti zaključke.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
20. siječnja 2022.

Rok predaje rada:
24. ožujka 2022.

Predviđeni datum obrane:
28. ožujka do 1. travnja 2022.

Zadatak zadao:
doc. dr./sc. Vinko Šimunović

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

1. Nehrđajući čelici.....	1
1.1. Povijest i današnja proizvodnja čelika u svijetu	1
1.2. Općenito o nehrđajućim čelicima	2
1.3. Pasivni film na površini nehrđajućeg čelika	3
1.4. Vrste nehrđajućih čelika.....	4
1.4.1. Austenitni nehrđajući čelik	4
1.4.2. Feritni nehrđajući čelik	5
1.4.3. Martenzitni nehrđajući čelik	6
1.4.4. Duplex nehrđajući čelici	7
1.4.5. Precipitacijski očvrnuti nehrđajući čelici	7
2. Zavarivanje nehrđajućih čelika.....	8
2.1. Općenito o zavarivanju	8
2.2. Postupci zavarivanja	9
2.2.1. REL postupak zavarivanja	9
2.2.2. TiG postupak zavarivanja	10
2.2.3. MIG/MAG postupak zavarivanja.....	11
2.3. Zavarljivost nehrđajućih čelika	13
2.3.1. Feritni nehrđajući čelici	13
2.3.2. Austenitni nehrđajući čelici	13
2.3.3. Martenzitni nehrđajući čelici	13
2.3.4. Dupleks nehrđajući čelici.....	14
2.4. Naknadna obrada zavara nakon zavarivanja	14
2.4.1. Mehaničke metode obrade zavara.....	15
2.4.2. Kemijske metode obrade zavara	16
2.4.3. Elektrokemijske metode obrade zavara	17
3. Korozija nehrđajućih čelika	18
3.1. Općenito o koroziji.....	18
3.2. Podjela korozije prema mehanizmu procesa.....	19
3.2.1. Kemijska korozija	19
3.2.2. Elektrokemijska korozija	19
3.3. Podjela korozije prema geometriji razaranja	21
3.3.1. Opća korozija	21
3.3.2. Atmosferska korozija	22
3.3.3. Rupičasta korozija i korozija u procjepu.....	23
3.3.4. Galvanska korozija.....	27
3.3.5. Interkristalna korozija	29
3.3.6. Napetosna korozija.....	30
3.3.7. Mikrobiološka korozija	31
4. Korozivno djelovanje morske vode	33
4.1. Morska voda kao korozivni medij	33
4.1.1. Općenito o morskoj vodi.....	33
4.1.2. Kemijski sastav morske vode.....	33

4.1.3.	Korozijska svojstva morske vode	35
4.1.4.	Onečišćena morska voda.....	36
4.2.	Utjecajni čimbenici na korozivnost vode.....	37
4.2.1.	Sadržaj klorida	37
4.2.2.	Brzina strujanja vode	37
4.2.3.	Temperatura	38
4.2.4.	Mikrobiološka aktivnost	38
4.2.5.	Sadržaj kisika	39
4.3.	Zaštita nehrđajućih čelika	39
4.3.1.	Katodna zaštita i vodikova krhkost.....	39
4.3.2.	Osiguranje i kontrola kvalitete.....	40
5.	Korozija nehrđajućih čelika u morskoj atmosferi.....	41
5.1.	Korozijska svojstva nehrđajućih čelika.....	41
5.2.	Pojavni oblici korozije u morskoj atmosferi	42
5.2.1.	Rupičasta korozija i korozija u procjepu.....	42
5.2.2.	Mikrobiološka korozija	43
5.2.3.	Galvanska korozija.....	44
5.2.4.	Napetosna korozija.....	45
5.3.	Nehrđajući čelici u morskom okruženju	45
5.4.	Primjena nehrđajućih čelika u morskom okolišu	46
5.5.	Elektrokemijska korozijska ispitivanja	47
5.5.1.	Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC-tehnike).....	48
5.5.1.1.	Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga.....	49
5.5.1.2.	Ciklička polarizacija	50
5.5.1.3.	Linearna polarizacija.....	51
5.5.1.4.	Tafelova ekstrapolacija	51
5.5.2.	Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom (AC-tehnike).....	52
6.	Eksperimentalni dio	55
6.1.	Primjer korozijskog oštećivanja morskom vodom – motiv za eksperimentalno istraživanje	55
6.2.	Uvod u eksperimentalni dio	57
6.3.	Ispitivanje kemijskog sastava uzoraka	57
6.4.	Priprema ispitnih uzoraka	59
6.5.	Stereomikroskopsko ispitivanje uzoraka prije elektrokemijskih ispitivanja.....	61
6.6.	Elektrokemijska ispitivanja.....	64
6.6.1.	Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga.....	64
6.6.2.	Linearna polarizacija.....	66
6.6.3.	Tafelova ekstrapolacija	70
6.6.4.	Ciklička polarizacija	75
6.7.	Stereomikroskopsko ispitivanje uzoraka nakon elektrokemijskih ispitivanja	80
7.	Zaključak	82

POPIS SLIKA

Slika 1.	Schäfflerov dijagram struktura nehrđajućih čelika [3].....	2
Slika 2.	Shematski prikaz nastanka pasivnog filma [5].....	3
Slika 3.	Shematski prikaz repasivacije oštećene metalne površine [2].....	4
Slika 4.	Prikaz postupka zavarivanja [8].....	8
Slika 5.	Shematski prikaz REL postupka zavarivanja [9].....	9
Slika 6.	Shematski prikaz TiG postupka zavarivanja [10].....	10
Slika 7.	Shematski prikaz standardne opreme za TiG zavarivanje [10].....	11
Slika 8.	Shematski prikaz standardne opreme za MIG/MAG zavarivanje [11].....	12
Slika 9.	Prikaz mehaničke obrade zavara brušenjem [13].....	15
Slika 10.	Prikaz kemijske obrade zavara nagrivanjem [5].....	17
Slika 11.	Shematski prikaz elektrokemijske korozije u elektrolitu [15].....	21
Slika 12.	Primjer opće korozije [17].....	22
Slika 13.	Primjer rupičaste korozije [18].....	24
Slika 14.	Shematski prikaz rupičaste korozije [19].....	25
Slika 15.	Shematski prikaz korozije u procjepu [20].....	26
Slika 16.	Primjer korozije u procjepu [21].....	27
Slika 17.	Primjer galvanske korozije [22].....	28
Slika 18.	Shematski prikaz galvanske korozije [5].....	29
Slika 19.	Shematski prikaz interkristalne korozije [23].....	29
Slika 20.	Shematski prikaz nastanka napetosne korozije [7].....	31
Slika 21.	Prikaz saliniteta mora u raznim dijelovima svijeta [27].....	35
Slika 22.	Primjer korozije u morskoj atmosferi [28].....	36
Slika 23.	Shematski prikaz djelovanja katodne zaštite [29].....	39
Slika 24.	Shematski prikaz elektrokemijskih ispitivanja [31].....	49
Slika 25.	Prikaz dijagrama Tafelove ekstrapolacije [34].....	52
Slika 26.	Prikaz a) Nyquistovog dijagrama [35], b) Bodeovog dijagrama [36]	54
Slika 27.	Shematski prikaz HVAC postrojenja	55
Slika 28.	Energetski blok – HVAC sustav	56
Slika 29.	Prikaz slučaja oštećivanja HVAC postrojenja	56
Slika 30.	Ilustrirani prikaz uređaja portable X-Ray analyze [37].....	58
Slika 31.	Postupak brušenja ispitnog uzorka brusnim papirom.....	59
Slika 32.	Ispitni uzorak materijala AISI 316Ti (EN 1.4571) s neuklonjenim toplinskim oksidima i uklonjenim toplinskim oksidima	60
Slika 33.	Prikaz stereomikroskopa Leica Mz76.....	61
Slika 34.	Prikaz elektrokemijske ispitne ćelije	64
Slika 35.	Prikaz potenciozata 273A	65
Slika 36.	Dijagram linearne polarizacije za osnovni materijal čelika AISI 316Ti (EN 1.4571).....	66
Slika 37.	Dijagram linearne polarizacije za čelik AISI 316Ti (EN 1.4571) s toplinskim oksidima.....	66

Slika 38.	Dijagram linearne polarizacije za čelik AISI 316Ti (EN 1.4571) s uklonjenim toplinskim oksidima	67
Slika 39.	Dijagram linearne polarizacije za čelik AISI 904L (EN 1.4539)	67
Slika 40.	Dijagram linearne polarizacije za čelik AISI 254SMO (EN 1.4547).....	68
Slika 41.	Dijagram linearne polarizacije za čelik AISI 2304 (EN 1.4362).....	68
Slika 42.	Dijagram linearne polarizacije za čelik AISI 2507 (EN 1.4410).....	69
Slika 43.	Dijagram linearne polarizacije za titan Gr 1	69
Slika 44.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije za osnovni materijal čelika AISI 316Ti (EN 1.4571)	70
Slika 45.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije za čelik AISI 316Ti (EN 1.4571) s toplinskim oksidima.....	70
Slika 46.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije za čelik AISI316Ti (EN 1.4571) s uklonjenim toplinskim oksidima	71
Slika 47.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije za čelik AISI 904L (EN 1.4539).....	71
Slika 48.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije za čelik AISI 254SMO (EN 1.4547)...	72
Slika 49.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije za čelik AISI 2304 (EN 1.4362).....	72
Slika 50.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije za čelik AISI 2507 (EN 1.4410).....	73
Slika 51.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije za titan Gr.1	73
Slika 52.	Dijagram cikličke polarizacije za čelik AISI 316Ti (EN 1.4571).....	76
Slika 53.	Dijagram cikličke polarizacije za čelik AISI 904L (EN 1.4539).....	76
Slika 54.	Dijagram cikličke polarizacije za čelik AISI 254SMO (EN 1.4547).....	77
Slika 55.	Dijagram cikličke polarizacije za čelik AISI 2304 (EN 1.4362).....	77
Slika 56.	Dijagram cikličke polarizacije za čelik AISI 2507 (EN 1.4410).....	78
Slika 57.	Dijagram cikličke polarizacije za titan Gr.1	78

POPIS TABLICA

Tablica 1.	Predložene temperaturne granice za superdupleks čelik u morskoj vodi kod različitih koncentracija klora [25].....	43
Tablica 2.	Uobičajena primjena nehrđajućih čelika u morskim uvjetima [25].....	47
Tablica 3.	Prikaz kemijskog sastava ispitnih uzoraka	59
Tablica 4.	Stereomikroskopsko ispitivanje prije provođenja korozijskih ispitivanja	62
Tablica 5.	Rezultata određivanja potencijala otvorenoga strujnog kruga	65
Tablica 6.	Polarizacijski otpori dobiveni linearnom polarizacijom	70
Tablica 7.	Rezultati ispitivanja Tafelovom ekstrapolacijom	75
Tablica 8.	Rezultati ispitivanja cikličkom polarizacijom	79
Tablica 9.	Stereomikroskopsko ispitivanje nakon provođenja korozijskih ispitivanje	80

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
E_{pit}	mV	potencijal rupičaste korozije
$E_{zaš}$	mV	zaštitni potencijal
E_{ok}	mV	potencijal otvorenog kruga
R_p	k Ω	polarizacijski otpor
i	A	gustoća struje
i_0	A	gustoća struje izmjene
F	Cmol ⁻¹ JK ⁻¹ mol ⁻¹	Faradayeva konstanta
R	Jmol ⁻¹ K ⁻¹	opća plinska konstanta
η	mV	prenapon
T	K	Termodinamička temperatura
z	/	broj elektrona
α	/	koeficijent prijenosa

SAŽETAK

Morska je voda vjerojatno najrasprostranjeniji kemijski spoj na svijetu, ali je istovremeno i s korozijskog stajališta ona može biti. Zbog toga je primjena metala u morskim uvjetima vrlo zahtjevna.

Nehrđajući čelik pokazao se kao najbolji materijal u morskoj atmosferi. Ima sjajna mehanička svojstva i vrlo dobru otpornost na koroziju. Mnogo je područja primjene nehrđajućeg čelika u uvjetima morske atmosfere, posebice u naftnoj i plinskoj industriji te brodogradnji, gdje je metal najčešće izložen slanoj morskoj vodi ili drugim korozivnim medijima.

Iako je nehrđajući čelik idealan materijal za primjenu u morskoj vodi, ipak ima određenih ograničenja. Otpornost na koroziju ovisi o legirnim elementima, temperaturi, brzini protoka vode, otopljenom kisiku, udjelu klorida i morskim organizmima. Ovaj rad opisuje svojstva i postojanost nehrđajućeg čelika u morskom okolišu i kako se njegova upotreba može poboljšati.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su elektrokemijske korozijska ispitivanja različitih vrsta nehrđajućih čelika u kloridnom mediju te su analizirani rezultati i izvedeni zaključci.

Ključne riječi: nehrđajući čelik, korozija, morska voda, morska atmosfera

SUMMARY

Seawater is probably the most widely available chemical compound in the world, but most people are not aware that it can be very aggressive from the corrosion point of view. Because of that, marine applications are very demanding.

Stainless steel has proven to be the best material in marine environment. It has great mechanical properties, and is really resistant to corrosion. There are many applications of stainless steel, especially within the oil and gas industry and shipbuilding, in which metal is most often exposed to saltwater or other corrosive environments.

Although, stainless steel is the ideal material for marine applications, it still has some limitations. Its corrosion resistance depends on alloyed materials, temperature, flow rate, dissolved oxygen, chlorine content and marine organisms. This thesis describes the performance of stainless steel in marine environment and how the performance can be improved.

In the experimental part of the thesis electrochemical tests were carried out with various types of stainless steel in chloride medium and the results from these tests were analyzed and some conclusions have been reached.

Key words: stainless steel, corrosion, seawater, marine environment.

1. Nehrdajući čelici

1.1. Povijest i današnja proizvodnja čelika u svijetu

Čelik je slitina željeza s ugljikom, a gotovo sva količina proizvedenog sirovog željeza iz visoke peći prerađuje se u čelik, jer su njegova mehanička svojstva mnogo bolja od svojstava željeza. Primjena željeza je prvenstveno u obliku čelika, a manje kao sirovog ili lijevanog željeza. Odlikuju se velikom čvrstoćom, tvrdoćom, žilavošću, mogućnošću lijevanja i mehaničke obrade, te velikom elastičnošću. Rabi se za izradu mostova, automobila, brodova, željezničkih vozila i pruga, golemih građevina, ali i za sitnice nužne u svakodnevnom životu poput igle ili spajalice. Čelik proizveden recikliranjem (olupina automobila, starih željezničkih tračnica i neupotrebljivih lokomotiva), čelik je za sutra – za budućnost. U čeličnim spremnicima može se skladištiti koncentrirana sumporna kiselina jer pasivira željezo, što je dokazano pokusom. [1]

Povijest metalurgije željeza započinje još u prapovijesno doba, ali se ne zna je li prvo željezo proizvedeno slučajno, kad je prapovijesni čovjek naložio vatru na ležištu čiste željezne rude ili je koristeći se već stečenim iskustvom u topljenju bakarne rude primijenio isti postupak na željeznu rudu. Taj postupak je bio prilično jednostavan: u plitkom ognjištu se željezna ruda pokrila drvenim ugljenom, koji se zatim zapalio, pa je ispod vatre nastala gnjecava i spužvasta željezna masa (spužvasto željezo). Da bi se iz spužvastog željeza dobilo tehničko željezo ili čelik ovisilo je prije svega od kvalitete željezne rude. [1]

Plitko ognjište bilo je vrlo jednostavne konstrukcije. Sastojalo se od gnijezda oslonjenog na jedan zid, kroz koji je prolazila mlaznica za raspirivanje vatre. Gnijezdo se je ispunilo izmjenično slojevima željezne rude i drvenog ugljena, koji su se zatim zapalili. Puhanjem zraka kroz mijeh povisila bi se temperatura, tako da bi iz drvenog ugljena nastajao ugljikov monoksid, koji je vezao kisik iz željeznih oksida (uglavnom hematit), te se dobivalo spužvasto željezo i ugljikov dioksid. Pri tome je dobar dio željeza i dalje ostao vezan s kisikom (željezni oksidi), te zajedno s nečistoćama kao tekuća troska otjecao iz ognjišta. Spužvasto željezo se skupljalo na dnu ognjišta sve dok ga ne bi potpuno ispunilo, pa bi se izvadilo i kovanjem bi se istiskivali ostaci troske i nečistoća (kovano željezo). Ovim postupkom se dobivalo tek oko 12,5% željeza iz željezne rude, a težina spužvastog željeza je iznosila do 70 kilograma. Ovakva plitka ognjišta su se održala u Štajerskoj i Šleziji sve do 18. stoljeća. [1]

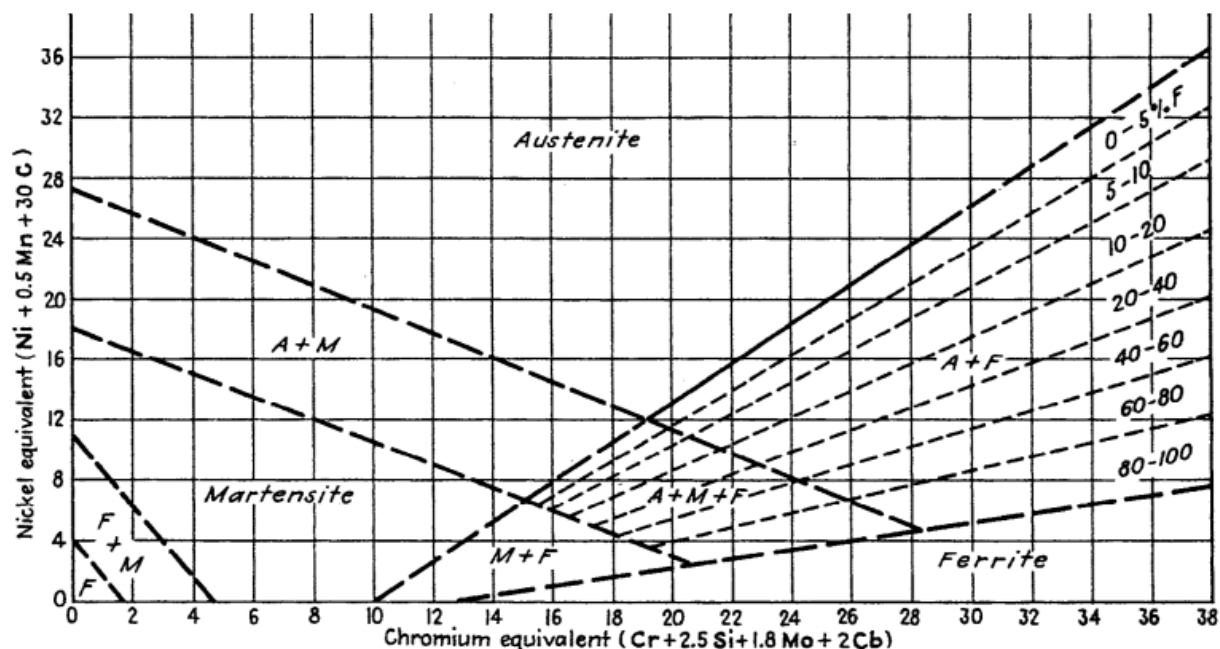
1.2. Općenito o nehrđajućim čelicima

Nehrđajući čelik (eng. stainless steel) naziv je koji označava široki raspon različitih vrsta i kvaliteta čelika otpornih na koroziju. Glavna karakteristika je minimalni udio kroma od 11 % kao i dodatak nekih drugih legirnih elemenata poput nikla, molibdena, titana, dušika, kojima je određena njihova mikrostruktura, ili je cilj postizanje veće korozijske postojanosti. Također dolazi do poboljšavanja obradivosti, veće čvrstoće ili žilavosti na nižim temperaturama. [1,2]

Poznajemo četiri osnovne vrste nehrđajućih čelika, pri čemu je podjela izvršena na osnovi njihovih mikrostrukturnih obilježja. Tako postoje martenzitni, feritni, austenitni i dupleks (austenitno – feritni) nehrđajući čelici. Dijagram struktura u ovisnosti o udjelima Cr i Ni prikazan je na slici 1, i poznat je još i kao Schöfflerov dijagram. Navedenoj podjeli može se pridonijeti još jedna vrsta, ukoliko se u obzir uzme i mogućnost očvršćavanja, pa tako postoji i peta skupina nehrđajućih čelika - tzv. precipitacijski očvršćeni nehrđajući čelici. [1,2]

Otpornost nehrđajućeg čelika na koroziju može se povećati sljedećim legirnim elementima [1]:

- sadržaja kroma iznad 11%
- Sadržaj nikla iznad 8%
- dodatak molibdena za poboljšavanje otpornosti na rupičastu koroziju

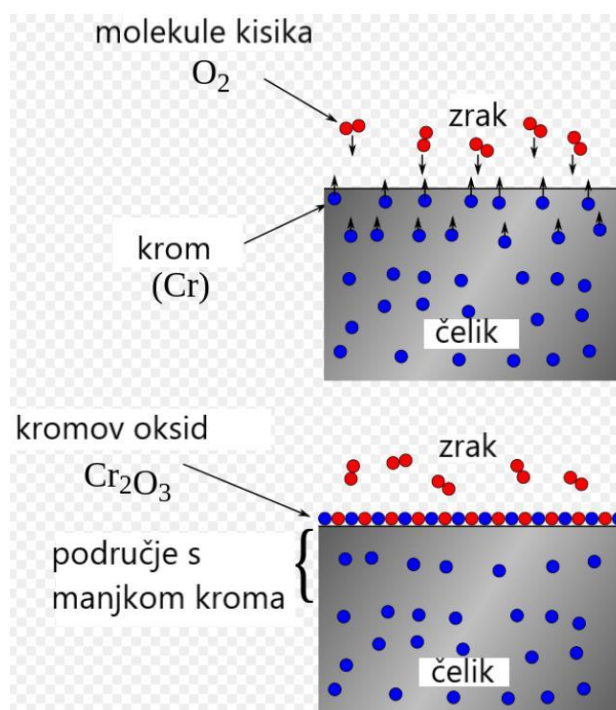


Slika 1. Schäfflerov dijagram struktura nehrđajućih čelika [3]

1.3. Pasivni film na površini nehrđajućeg čelika

Nehrđajući čelik svoja dobra antikorozivna svojstva posjeduje zahvaljujući sadržaju kroma. Krom, kada je izložen kisiku (zraku), stvara tanki film kromovih oksida koji prekriva površinu nehrđajućeg čelika i prirodnim putem štiti željezo od korozije. Svrha pasivizacije je povećati i optimizirati stvaranje sloja kromova oksida. [4,5]

Atomi kroma i kisika veličinom su slični, pa tako čvrsto prijanjaju uz površinu nehrđajućeg čelika. Na taj način stvaraju stabilan sloj čija je debljina reda veličine nekoliko nanometara, a taj sloj nazivamo pasivni film. U prirodnim uvjetima dolazi do difuzije minimalne količine kroma iz unutrašnjosti prema površini nehrđajućeg čelika. [4,5] Proces je prikazan slikom 2.



Slika 2. Shematski prikaz nastanka pasivnog filma [5]

Ta je minimalna količina kroma dovoljna tek za uspostavu pasivnog filma, pa se koriste razne metode za njegovo poboljšanje. Potapanjem nehrđajućeg čelika u kiselu kupku otapa se slobodno željezo s površine, a krom ostaje netaknut. Kiselina kemijski uklanja slobodno željezo, ostavljajući za sobom jednoličnu površinu s većim udjelom kroma od temeljnog materijala. Nakon izlaganja kisiku u zraku nakon kisele kupke, nehrđajući čelik stvara poboljšani sloj kromovih oksida tijekom sljedećih 24 do 48 sati. Veći udio kroma na površini omogućuje stvaranje debljeg, zaštitnijeg sloja kromova oksida, a uklanjanje slobodnog željeza s površine uklanja mogućnosti za početak korozije. [4,5]

Ukoliko dođe do oštećivanja metalne površine, a time i pasivnog filma, spontano će doći nakupljanja veće količine kisika na tom mjestu koji će obnoviti pasivni film. Taj se proces zove repasivacija i shematski je prikazan slikom 3. [4,5]



Slika 3. Shematski prikaz repasivacije prilikom oštećivanja metalne površine [2]

Također, treba imati na umu da pasivni film svoju dobru prionjivost ima zbog svoje iznimno tanke dimenzije. Kao primjer se može uzeti sloj toplinskih oksida koji ostanu na površini nehrđajućeg čelika nakon unosa topline, kao što je npr. proces zavarivanja. Ti toplinski oksidi nalaze se u zoni utjecaja topline (ZUT) nakon zavarivanja, a sastavom su slični pasivnom filmu. Problematici su jer zbog veće debljine loše prianjaju na površinu nehrđajućeg čelika, što u konačnici izrazito loše utječe na korozivsku postojanost. [4,5]

Glavna metoda kojom pasivni film štiti od korozije je tzv. metoda barijere, a to se može objasniti na način da pasivni film sprječava fizički kontakt materijala koji štiti i agresivna okoline koja taj materijal okružuje. Također, u okolini sa smanjenom koncentracijom i cirkulacijom kisika, nehrđajući čelik neće dati očekivana antikorozivna svojstva jer to može uveliko otežati uspostavljanje pasivnog filma. [4,5]

1.4. Vrste nehrđajućih čelika

1.4.1. Austenitni nehrđajući čelik

Austenitni nehrđajući čelici su zbog svoje dobre korozivske postojanosti, dobre obradivosti, izvrsne zavarljivosti, mehaničkih svojstava te estetskih karakteristika najčešće korištena vrsta nehrđajućih čelika. Sadrže jako malo ugljika (< 0,15 %), te puno nikla i kroma – više od 18 % kroma i 8 % nikla, čime se ostvaruje prošireno austenitno područje sve do sobnih i nižih temperatura. [2,6]

Dodatno se legiraju s molibdenom, titanom i niobijem koji pospješuju pojavu 5 do 10% ferita, što djeluje stabilizirajuće kod opasnosti od interkristalne korozije. Osnovni austenitni nehrđajući čelik je AISI 304 (EN 1.4301). Riječ je o leguri na osnovi željeza koja sadrži nominalno 18% kroma i 8.5% nikla, uključujući manje količine ugljika, dušika, mangana i silicija, a od tog je osnovnog austenitnog čelika izvedeno desetak novih legura, koje se najčešće temelje na dodavanju molibdena i dušika radi poboljšavanja otpornosti na koroziju. [2,6]

Nemagnetičnost je jedna od važnih karakteristika austenitnih nehrđajućih čelika, a također se daju dobro oblikovati deformacijom u hladnom stanju, a navedena svojstva duguju prostorno centriranoj (BCC) kristalnoj rešetki. Jedan od najvećih nedostataka ove vrste čelika je mogućnost pojave interkristalne korozije zbog senzibilizacije prilikom zavarivanja, a taj se problem rješava odabirom čelika s nižim udjelom ugljika. [2,6]

Povišeni sadržaje dušika od 0,2 do 0,4% povoljno djeluje na otpornost prema napetosnoj i rupičastoj koroziji, a uz to i povisuje čvrstoću. Međutim, dušik izrazito snižava deformabilnost i žilavost, tako da se pokušava ograničiti udio dušika na maksimalno 0,4 %. Uz dodatno legiranje molibdenom, wolframom i vanadijem pokazuju vrlo dobru otpornost na pužanje pri temperaturama većim od 600 °C, ali i visoku žilavost pri niskim temperaturama. [2,6]

1.4.2. Feritni nehrđajući čelik

Feritni nehrđajući čelici obično sadrže od 11 do 17% kroma, uz dodatak drugih legiranih elemenata kao što su molibden, silicij, aluminij, titan. Udio austenitizirajućih elemenata, kao npr. ugljik, dušik i nikal, je vrlo mali. Radi poboljšanja strojne mogu se dodati i sumpor te selen. [2,6]

Zbog malog sadržaja ugljika od 0.1%, nemaju faznu pretvorbu, pa ne mogu očvrnuti postupcima toplinske obrade. Pri svim temperaturama zadržavaju feritnu mikrostrukturu, te se može reći da su feromagnetični. Feritni nehrđajući čelici su relativno mekani, skloni pojavi krhkosti. Poput austenitnih nehrđajućih čelika, također imaju prostorno centriranu (BCC) kristalnu rešetku. Slabo su zavarljivi zbog pojave pogrubljenja kristalnih zrna pri temperaturama većim od 900°C. [2,6]

Feritni nehrđajući čelici slični su martenzitnima po sadržaju legirnih elemenata, s relativno niskim udjelom kroma, jako niskim udjelom nikla te 0 do 2 % molidbena. Udio ugljika čini najveću razliku između feritnih i martenzitnih nehrđajućih čelika pri čemu feritni sadrže znatno manje ugljika ($C \leq 0,05\%$). [2,6]

Feritni čelici pokazuju bolju otpornost na koroziju od austenitnih čelika, te uz to i slabije oksidiraju. Još jedna prednost im je i relativno niska cijena. Koriste se u uvjetima izloženosti dušičnoj kiselini, u obradi voda, preradi hrane i arhitekturi. Ugrađuju se u postrojenja u kojima postoji otvorena opasnost od pojave napetosne korozije, gdje ne mogu zadovoljiti austenitni čelici. [2,6]

1.4.3. Martenzitni nehrđajući čelik

Martenzitni nehrđajući čelici sadrže od 11 do 13 % kroma te do 1,2 % ugljika, pa su prema sastavu slični feritnim nehrđajućim čelicima, ali sadrže veći udio ugljika i manji udio kroma kako bi se mogli otvrdnuti toplinskom obradom. Također, povišeni udio ugljika omogućuje im bolju zakaljivost, što uz naknadnu toplinsku obradu popuštanjem daje bolja mehanička svojstva. Male količine nikla dodaju se za poboljšanje korozijske otpornosti, a sumpor za obradivost. [2,6]

Martenzitni čelici kristaliziraju iz taline u delta ferit, a naknadno pri hlađenju prelaze u austenit, koji daljnjim brzim hlađenjem, tj. kaljenjem prelazi u martenzit. Najveći nedostatak martenzitnih čelika je osjetljivost prema vodikovoj krhkosti posebno u sulfidnim okolišima. Imaju lošu otpornost na udarni lom kod sniženih temperatura. [2,6]

Zbog otpornosti na koroziju te visokog sadržaja ugljika koji osigurava otpornost na trošenje koriste se za izradu kotrljajućih elemenata kugličnih ležajeva, oštrica noževa, industrijske oštrice, opruge, škare, kirurškog i zubarskog alata, turbinskih lopatica i dijelova za rad na visokim temperaturama, kao što su npr. cijevi generatora pare itd. [2,6]

1.4.4. Duplex nehrđajući čelici

Mikrostruktura dupleks nehrđajućih čelika ne sastoji se od jedne faze, već imaju dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu, koja se sastoji od približno jednakih udjela austenita i ferita (50:50). Tako je dobiven čelik koji odstupa od nužnog uvjeta postojanosti na opću koroziju, ali zato ima povećanu postojanost na napetosnu i rupičastu koroziju te djelovanje sulfida. Ova vrsta čelika sadrži između 22 i 24 % kroma te od 6 do 8 % nikla. [2,6]

Dupleks čelici su malo problematičniji za zavarivanje radi svoje specifične mikrostrukture. Preveliki unos topline i pretvorba austenita u ferit stvaraju najveće probleme prilikom zavarivanja, nakon čega čelik može postati iznimno krhak. Kod povišene temperature prilikom zavarivanja (iznad 500 °C), dolazi do povećanja udjela ferita, a smanjenja udjela austenita, tako da čelik s 22% kroma i 8% nikla pri 1350 °C posjeduje jednofaznu feritnu mikrostrukturu. Čvrstoća ovih čelika je također veća u odnosu na čvrstoću austenitnih čelika. [2,6]

Duplex čelici razvijani su u tri generacije. Osnovna razlika između prve i druge generacije je dodavanje od 0.1 do 0.25 % dušika, dok su u trećoj generaciji dodani i neki drugi legirni elementi kako bi PREN vrijednost bila iznad 40, što povećava otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu. [2,6]

Najčešću primjenu ovih čelika nalazimo u industriji nafte i plina (crpke, destilatori, ventili, cjevovodi, pumpe), kemijsko-procesnoj industriji, industriji papira, brodogradnji, petrokemijskoj industriji, za cisterne na vozilima i sl. [2,6]

1.4.5. Precipitacijski očvrnuti nehrđajući čelici

Ova vrsta čelika, ima visoka granicu razvlačenja te pokazuje izvrsnu korozijsku postojanost. Karakterizira ih visok stupanj legiranosti i niski udio ugljika. Mikrostruktura precipitacijski očvrnutih čelika može biti martenzitna, austenitna ili poluaustenitna. Austenitni precipitacijski očvrnuti nehrđajući čelici imaju slabiju otpornost na napetosnu koroziju te ih karakterizira relativno mala granica razvlačenja u odnosu na druge tipove precipitacijski očvrnutih nehrđajućih čelika. Očvrnuće se kod precipitacijski očvrnutih nehrđajućih čelika postiže postupkom rastvornog žarenja i dozrijevanja, prilikom čega dolazi do izlučivanja karbida, nitrida i/ili precipitata intermetalnih spojeva. [2,6]

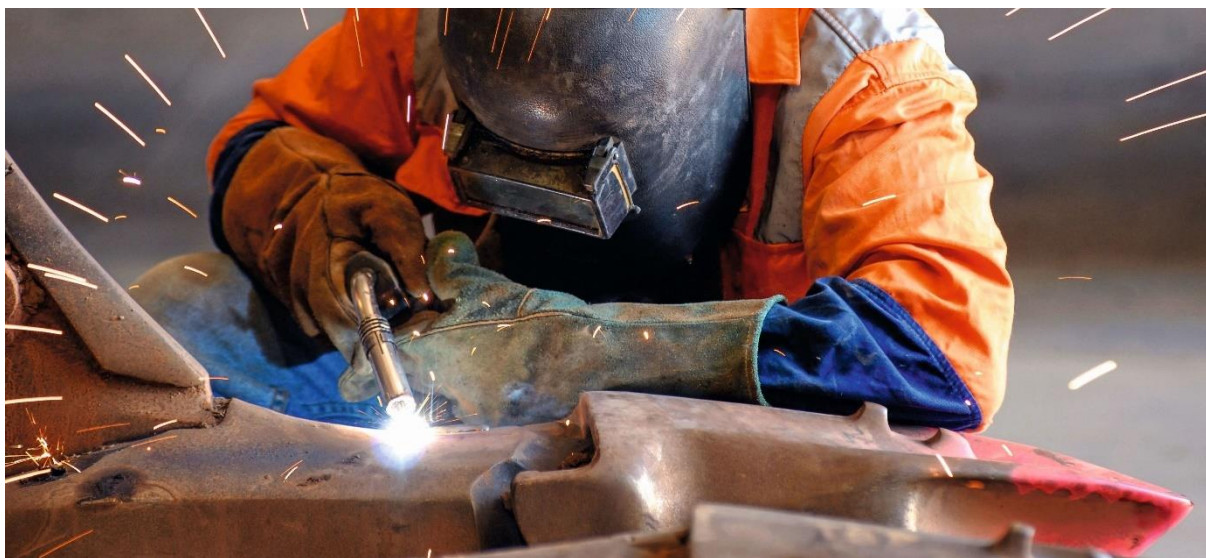
2. Zavarivanje nehrđajućih čelika

2.1. Općenito o zavarivanju

Zavarivanje je postupak spajanja materijala gdje se metale, korištenjem visoke topline rastaljuje kako bi se dijelovi spojili fuzijom prilikom ohlađivanja. Zavarivanje se razlikuje od tehnika niže temperature, kao što je npr. lemljenje, po tome što one ne rastaljuju osnovni metal. [7] Postupak zavarivanja prikazan je slikom 4.

Osim taljenja osnovnog materijala, u spoj se obično dodaje dodatni materijal za punjenje kako bi se formirala nakupina rastaljenog materijala, koja hlađenjem formira spoj koji, na temelju konfiguracije zavora (čelo, puno prodiranje, ugao, itd. .), može biti čak i jači od osnovnog materijala. Tlak se također može koristiti zajedno s toplinom ili samostalno za dobivanje zavarenog spoja. Zavarivanje također zahtijeva zaštitnu atmosferu, za zaštitu dodatnog materijala i rastaljenog osnovnog materijala od kontaminacije ili oksidacije. [7]

Za zavarivanje se može koristiti mnogo različitih izvora energije, uključujući plinski plamen (kemijski), električni luk (električni), laser, snop elektrona, trenje i ultrazvuk. Iako je često industrijski proces, zavarivanje se može izvoditi u mnogim različitim okruženjima, pa čak i na otvorenom prostoru, pod vodom i u svemiru. Zavarivanje može biti opasan podhvat i potrebne su mjere opreza kako bi se izbjegle opekline, strujni udar, oštećenje vida, udisanje otrovnih plinova i para, te izlaganje intenzivnom ultraljubičastom zračenju. [7]



Slika 4. Prikaz postupka zavarivanja [8]

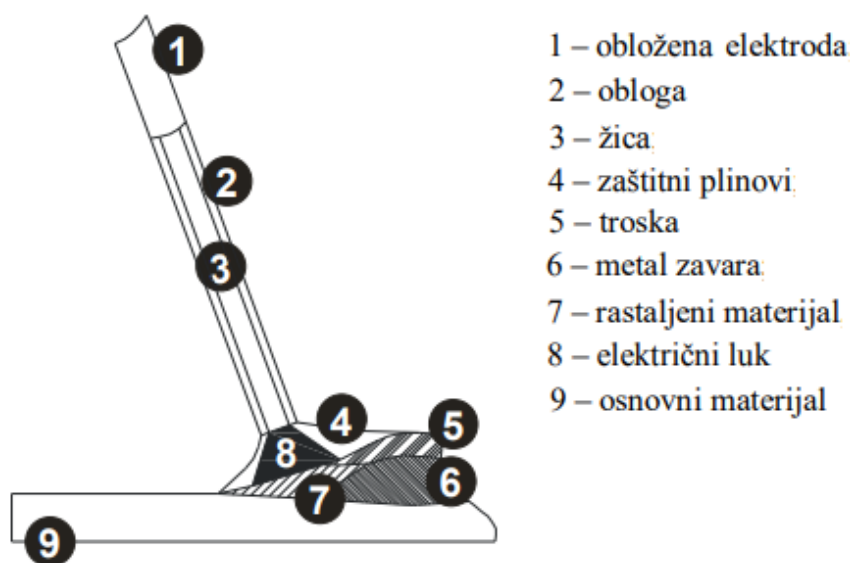
2.2. Postupci zavarivanja

2.2.1. REL postupak zavarivanja

Elektrolučno zavarivanje je proces zavarivanja koji se koristi za spajanje metala s metalom korištenjem električne energije za stvaranje dovoljno topline za taljenje metala i rastopljenih metala, kada se ohlade, što rezultira spojem metala. To je vrsta zavarivanja koja koristi napajanje zavarivanja za stvaranje luka između metalne šipke („elektrode”) i osnovnog materijala za taljenje metala na mjestu kontakta. Elektrolučni zavarivači mogu koristiti istosmjernu (DC) ili izmjeničnu struju (AC) te potrošne ili nepotrošne elektrode. [9]

REL postupak zavarivanja (shematski prikazan slikom 5.) koristi električni luk za taljenje radnog materijala. Prvo se žica za uzemljenje pričvrsti za materijal. Zatim, zavarivač postavlja elektrodu na radni materijal. Kada zavarivač malo pomakne elektrodu od materijala, stvara se električni luk. Kod REL postupka zavarivanja može se koristiti i izmjenična i istosmjerna struja i moguće je stvaranje vrlo koncentriranog, uskog točkastog zavara. [9]

Elektrolučno zavarivanje je postupak zavarivanja fuzijom (spajanjem) metala. Električni luk iz izvora izmjenične ili istosmjerne struje stvara velik količinu topline te postiže temperature i do 3600 °C, koja tali metal na spoju između dva obratka. Budući da metali kemijski reagiraju s kisikom i dušikom u zraku kada su zagrijani električnim lukom na visokim temperaturama, koristi se zaštitni plin ili troska kako bi se smanjio kontakt rastaljenog metala sa zrakom. Nakon hlađenja, rastaljeni metali se skrućuju i stvaraju metaluršku vezu. [9]



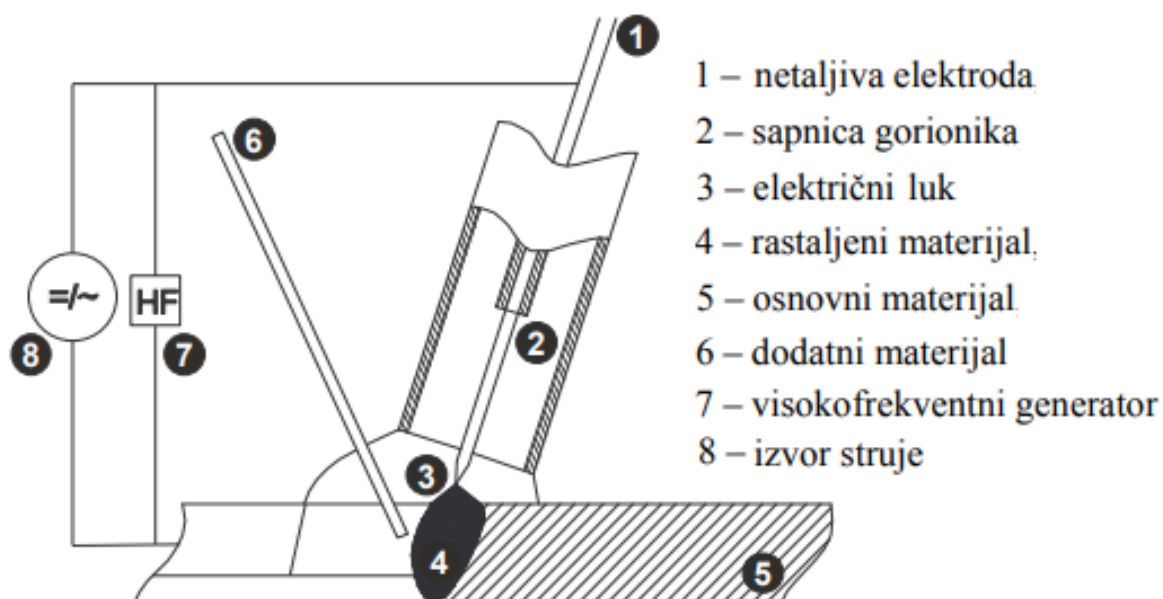
Slika 5. Shematski prikaz REL postupka zavarivanja [9]

REL postupak zavarivanja istosmjernom strujom (DC) najčešće se koristi u niskonaponskim slučajevima i općenito se češće koristi u odnosu na izmjeničnu struju (AC), iz razloga što istosmjerna struja koristi elektrone koji ravnomjerno teku u jednom smjeru, stvarajući stabilniji luk. Zavarivanje izmjeničnom strujom (AC) obično je sekundarni izbor u zavarivanju, ali može biti od pomoći u nekim slučajevima, kao kada je npr. potrebna jača struja za prijenos električne energije na velike udaljenosti. [9]

2.2.2. TiG postupak zavarivanja

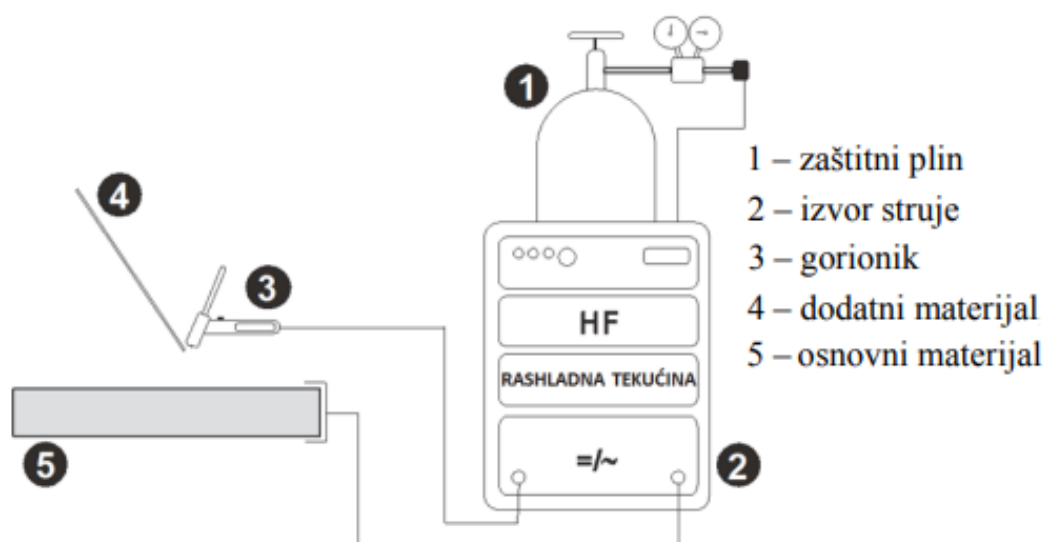
Zavarivanje u inertnom plinu (eng. Tungsten inert gas - TIG) je proces elektro-lučnog zavarivanja koji koristi netaljivu volframovu elektrodu pri postupku zavarivanja. Područje zavara i elektroda zaštićeni su od oksidacije ili druge atmosferske kontaminacije inertnim zaštitnim plinom (argon ili helij). [10]

TIG postupak zavarivanja (prikazan slikom 6.) se najčešće koristi za zavarivanje tankih dijelova nehrđajućeg čelika i obojenih metala kao što su aluminij, magnezij i bakrene legure. Proces daje operateru veću kontrolu nad zavarom od konkurentskih procesa kao što su MIG/MAG I REL zavarivanje metala u plinu, što u konačnici daje čvršće i kvalitetnije zavare. Međutim, TIG postupak je relativno složeniji i teži za svladavanje, a osim toga, znatno je sporiji od većine drugih tehnika zavarivanja. [10]



Slika 6. Shematski prikaz TiG postupka zavarivanja [10]

TiG zavarivanje izvodi se i s istosmjernom i s izmjeničnom strujom. Izvor napajanja konstantne struje je bitan kako bi se izbjeglo povlačenje pretjerano visokih struja kada je elektroda kratko spojena na površinu obratka. To se može dogoditi ili namjerno tijekom pokretanja luka ili nenamjerno tijekom zavarivanja. Ako se, kao kod MIG zavarivanja, koristi ravan karakteristični izvor napajanja, svaki kontakt s površinom obratka ošteti bi vrh elektrode ili bi spojio elektrodu s površinom obratka. Kod istosmjerne struje, elektroda je uvijek negativnog polariteta kako bi se spriječilo pregrijavanje i taljenje. Međutim, obrnuto spajanje izvora napajanja ima prednost u tome što se, kada je katoda na radnom komadu, površina čisti od onečišćenja oksidom. Iz tog se razloga izmjenična struja koristi za zavarivanje materijala s čvrstim površinskim oksidnim filmom, kao što je aluminij. Slikom 7. prikazana je standardna oprema za TiG postupak zavarivanja. [10]



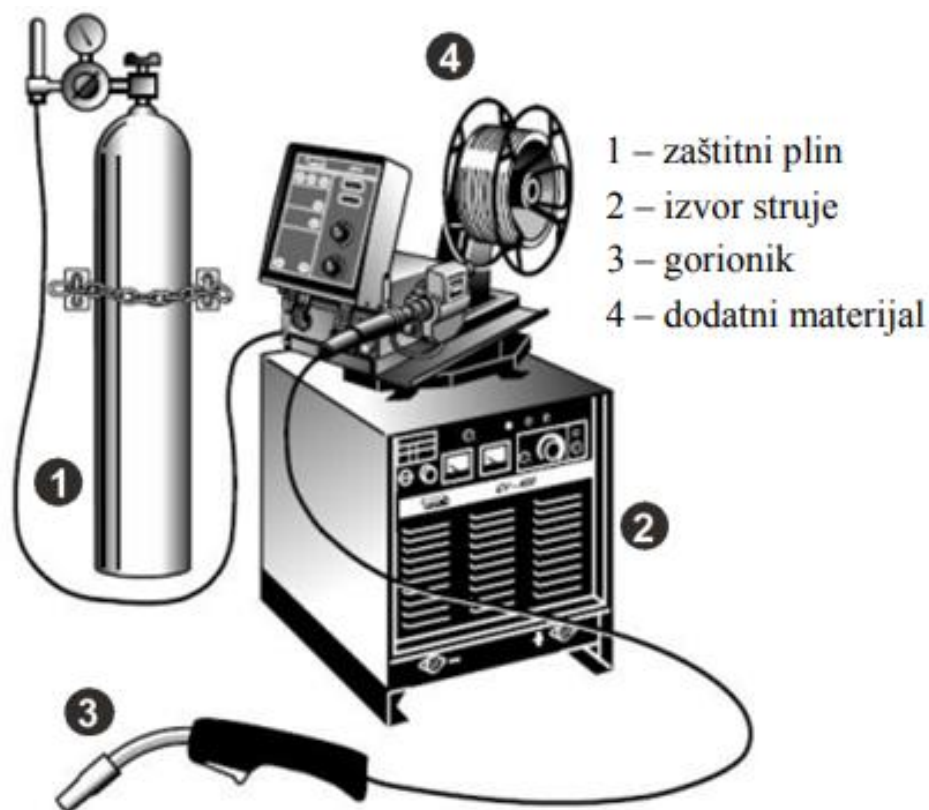
Slika 7. Shematski prikaz standardne opreme za TiG zavarivanje [10]

2.2.3. MIG/MAG postupak zavarivanja

Kod MIG/MAG postupka zavarivanja metalni je materijal zaštićen plinom od neželjenog kontakta s kisikom iz okolnog zraka. MIG/MAG zavarivanje su zapravo dva različita procesa zavarivanja: MIG zavarivanje označava zavarivanje metala inertnim plinom. Ovaj proces koristi inertne – tj. nereaktivne – zaštitne plinove kao što su argon, helij ili mješavina ova dva. MAG zavarivanje označava zavarivanje metala aktivnim plinom. Tijekom ovog procesa, aktivni zaštitni plinovi poput ugljičnog dioksida (CO_2) ili kisika (O_2) dodaju se plinu nosaču argonu. Međutim, također je moguće koristiti čisti CO_2 kao zaštitni plin za zavar. [11]

MIG/MAG procesi zavarivanja su vrlo svestrani i mogu se koristiti u nizu sektora, uključujući metaloprerađivačku industriju, brodogradnju, konstrukciju čelika i kontejnera te automobilsku industriju. MIG/MAG procesi mogu se koristiti kod različitih debljina i geometrija, koje mogu biti izrađene od različitih materijala. MIG zavarivanje je posebno pogodno za obojene metale aluminij, magnezij, bakar i titan. MAG zavarivanje se obično koristi za zavarivanje nelegiranih, niskolegiranih i visokolegiranih čelika. [11]

Za MIG/MAG zavarivanje koristi se istosmjerna struja. Električni luk gori između obratka i potrošne žičane elektrode, koja je također izvor potrebnog materijala za punjenje i u biti je beskonačna. Isporučuje se najčešće u bubnju, a pogonska jedinica vodi ga do kontaktnog vrha. Slobodni kraj žice je relativno kratak, što omogućuje korištenje velike amperaže unatoč tankim žičanim elektrodama. [11] Uređaj i oprema za MIG/MAG zavarivanje prikazani su na slici 8.



Slika 8. Prikaz opreme i uređaja za MIG/MAG zavarivanje [11]

2.3. Zavarljivost nehrđajućih čelika

2.3.1. Feritni nehrđajući čelici

Zavarljivost feritnih nehrđajućih čelika je ograničena, zbog tendencije feritnog čelika da mu prilikom zavarivanja pogrubi mikrostruktura, a to također ubrzava izlučivanje krhkih tvari koje tvore tzv. intermetalne faze (npr. sigma faze), posebice gdje u središtu zone utjecaja topline. Superferitni čelici pokazali su nešto bolju otpornost na koroziju te bolju zavarljivost. Povećani udio kroma (od 19 do 30%) i dodatno legiranje molibdenom, s vrlo niskim sadržajem ugljika i dušika ($C+N < 0,01$ do $0,02\%$), glavne su značajke kemijskog sastava superferitnih čelika. [2]

2.3.2. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni čelici imaju dobru zavarljivost (osim sumporni ili selenski čelik za strojnu obradu). Ne postoji potreba za predgrijavanjem prije zavarivanja. Najveći problem je mogućnost senzibilizacije, odn. taloženje kromovih karbida u temperaturnom području od 425 do 850°C , koje može uzrokovati nastanak interkristalne korozije. Ovaj konstrukcijski materijal zahtijeva odgovarajuću razinu tehnoloških vještina kako bi se uspješno zavarili. Također treba uzeti obzir veliku mogućnost za pojavom deformacija kod unosa topline. Visoki koeficijent toplinske istežljivosti, te niži koeficijent toplinske vodljivosti, rezultira povećanom mogućnosti za deformacijama nakon zavarivanja. Materijal zavarenog šava je sklon toplim pukotinama, koji s jedne strane nastaju zbog nečistoća u materijalu, ali i zbog očite sklonosti deformaciji, tj. zaostalim naprezanjima. U današnje vrijeme upotrebom od 4 do 12% delta ferita kao dodatnog materijala te odabir odgovarajućih uvjeta zavarivanja rješavaju ovaj problem. [2]

2.3.3. Martenzitni nehrđajući čelici

Prije zavarivanja ovih legura potrebna je toplinska obrada (zagrijati od 200 do 300°C), ali i nakon postupka zavarivanja također su potrebne neke metode toplinske obrade (prinos od 700 do 750°C), zbog potreba kaljenja. Materijal sličan osnovnom se koristi dodatni materijal kod zavarivanja, eventualno postoji mogućnost korištenja nekih austenitnih dodatnih materijala. Ako se planira zavarivati martenzitni čelik, preporuča se korištenje onih koji sadrži manje od $0,15\%$ C. [2]

2.3.4. Dupleks nehrđajući čelici

Kako bi održali dovoljan udio austenitne strukture, potrebno je koristiti dodatni materijal za zavarivanje duplex čelika u području zavarenog spoja. Riječ je o materijalu koji sadrži nešto malo već udio nikla u usporedbi s osnovnim materijalom koji se zavaruje. U posljednje vrijeme postignut je veliki napredak u korištenju zaštitnih plinova prilikom zavarivanja dupleks čelika. Ustanovljeno je da povećani sadržaj dušika povoljno utječe na formiranje austenitne strukture, pa se zna dodati dušik u zaštitni plin. Povećani udio ferita (do 80 % ili više) posljedica je samog procesa zavarivanja, što se smatra negativnom posljedicom zbog povećanja krhkosti, ali i pogoršanja korozijskih svojstava. Feritni dio strukture najkritičnije je područje kod zavarenih spojeva duplex čelika. Zavarivanje je neophodno Posebnu pažnju treba obratiti kod odabira parametara zavarivanja, posebice kada je u pitanju unos topline. [2]

2.4. Naknadna obrada zavara nakon zavarivanja

Čelik kod postupka zavarivanja pretrpi razne toplinske promjene zbog koji dođe do promjene mikrostrukture, a samim time i svojstava, što utječe i na korozijsku postojanost. Ovisno o korozivnosti okoline, čelik mora nakon zavarivanja proći neke obrade kako bi imao zadovoljavajuću korozijsku postojanost. Razlikujemo tri metode obrade nakon postupka zavarivanja: mehaničku, kemijsku i elektrokemijsku metodu. Dobra konstrukcijska izvedba i planiranje postupka bitan su faktor pri donošenju odluke o metodi naknadne obrade zavara. [12]

Prilikom unosa topline kod zavarivanja dolazi do visokotemperaturne oksidacije, zbog koje nakon zavarivanja na površini ostanu toplinski oksidi, deblji i manje učinkoviti od pasivnog filma kromovih oksida. Navedeni oksidi imaju lošija zaštitna svojstva od uobičajenog pasivnog filma te ih, kako bismo povratili otpornost prema koroziji, treba ukloniti. Razne greške mogu se pojaviti tijekom zavarivanja. Neke od njih su nepotpuna penetracija, pore, naštrcavanje, zarezi itd. Spomenute greške utječu loše na mehanička svojstva i otpornost na koroziju. Također, uvelike kompliciraju održavanje metalne površine čistom. Brušenjem ili ponekad i reparaturnim zavarivanjem, moguće je ispraviti te greške. [12]

Prilikom proizvodnje, obrade odvajanjem, transporta, hladnog deformiranja, ili rukovanja u atmosferskim uvjetima, moguća je kontaminacija česticama željeza. Te čestice željeza mogu korodirati. Na zraku te čestice željeza mogu korodirati te oštetiti pasivni film, ili u gorem slučaju može doći do nastanka procjepa, što nepovoljno utječe na korozivna svojstva. [12]

2.4.1. Mehaničke metode obrade zavara

Kada govorimo o mehaničkoj naknadnoj obradi zavara, najčešće je riječ o brušenju, kojim se uklanjaju duboke ogrebotine i pogreške. Postupak naknadne obrade zavara brušenjem prikazan je slikom 9. Važno je pripaziti da korištena metoda brušenja ne bude grublja nego je potrebno. Kod obrade brušenja treba obratiti pozornost na sljedeće [12]:

- koristiti odgovarajuće alate za brušenje: samonoštravajući diskovi, diskovi bez željeza, te paziti da se nikada ne koriste diskovi koji su prethodno upotrebljavani za brušenje niskolegiranih čelika
- provjeriti jesu li sve pogreške uklonjene
- kako ne bi došlo do pregrijavanja površine preporuča se smanjiti pritisak na čelik
- izbjegavati upotrebu čelika s hrapavom površinom, a u tom slučaju primjenjuje se prvo grubo, a zatim fino brušenje. Poliranje se upotrebljava kod potrebe za visokom kvalitetom obrađene površine.

Za uklanjanje toplinskih oksida i kontaminiranih čestica željeza koristi se sačmarenje. Najčešće korišteno sredstvo kod sačmarenja je pijesak ili sačma, ali pri tome treba obratiti pažnju da nisu bili upotrijebljeni za obradu ugljičnih čelika. Najveći problem sačmarenja je ograničena hrapavost površine koju u konačnici mogu postići. [12]



Slika 9. Prikaz mehaničke obrade zavara brušenjem [13]

Čelične i polimerne četke također se počesto koriste za uklanjanje toplinskih oksida. Metoda četkanja ne uzrokuje oštećenja površine, jer nije pregruba, ali ne uklanja u potpunosti sve slojeve oksida. Kao kod sačmarenja, treba voditi računa da se ne koriste četke koje su već upotrijebljene za čišćenje ugljičnih čelika, kako nebi došlo do kontaminacije. [12]

2.4.2. *Kemijske metode obrade zavara*

Kemijskim metodama moguće je ukloniti toplinske okside i kontaminacije željeza bez oštećivanja površine nehrđajućeg čelika. S obzirom da kemijske metode naknadne obrade zavara koristeći kontroliranu koroziju uklanjaju površinske slojeve, one mogu negdje ukloniti i neke slojeve površine metala koje se manje otporne na koroziju, često su to područja s manjkom kroma. Ove se metode obično koriste nakon uklanjanja organskih onečišćenja. [12]

Nagrizanje, najčešći proces za kemijsku naknadnu obradu zavarenih spojeva, također koristi čistu vodu s vrlo niskim sadržajem klora. Kod nagrizanja, koje je prikazano slikom 10, obično se koriste različite smjese dušične i fluorovodične kiseline. Ove su kiseline opasne, pa se moraju ravnomjerno rasporediti po površini i općenito se koriste s oprezom. [12]

Učinkovitost nagrizanja ovisi u sljedećim utjecajnim čimbenicima [12]:

- površina mora biti slobodna od kontaminacija
- s porastom temperature (do određene granice) povećava se učinkovitost kiseline
- sastav i koncentracija kiseline: volumni udio dušične kiseline je od 8 do 20%, fluorovodične kiseline od 0,5 do 5%
- sastav nehrđajućeg čelika, visokolegiranim čelicima potrebna je agresivnija kiselina i/ili viša temperatura kako bi izbjegli predugačko vrijeme pjeskarenja
- vrsta i debljina oksidnog sloja, što ovisi o korištenom postupku zavarivanja
- završna obrada površine, toplo deformiranu grubu površinu teže je obraditi od glatke hladno deformirane površine



Slika 10. Prikaz kemijske obrade zavora nagrizanjem [5]

2.4.3. Elektrokemijske metode obrade zavora

Primjena elektrokemijske obrade osigurava optimalnu otpornost na koroziju. Postižu se sjajne površine metala i, prije svega, smanjuje se hrapavost površine kako bi se zadovoljili visoki higijenski zahtjevi koje zahtijevaju farmaceutska i prehrambena postrojenja. Istovremeno, to je najkvalitetnija i najskuplja završna obrada. Ne razlikuje se bitno od kemijske obrade. [12]

Pod djelovanjem izmjenične struje relativno niskog napona (8 do 50 V) i prikladnog elektrolita (mješavina fosforne kiseline i sumporne kiseline) s površine metala, prisutne nečistoće, uglavnom boje površine, otapaju se te ostavljaju čistu površinu, tako da je otpornija na koroziju. Elektrokemijska obrada je učinkovita i može se koristiti samo nakon mehaničke obrade. Nakon elektrokemijske obrade, tretiranu površinu potrebno je očistiti i po potrebi izvršiti pasivaciju površine. [12]

Lokalizirano elektropoliranje postiglo je izvrsne rezultate u uklanjanju vrućih mrlja i znatno smanjenu hrapavost površine. Tretirana površina djeluje kao anoda, spojena na istosmjernu struju, te je podvrgnuta kontroliranoj koroziji. Elektropoliranje se najčešće koristi kao završni sloj nakon kemijskog čišćenja nagrizanjem. [12]

3. Korozija nehrđajućih čelika

3.1. Općenito o koroziji

Korozija se može definirati kao nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala uslijed kemijskog, fizikalnog i biološkog djelovanja okoliša. [14]

Koroziju nemetalnih materijala se obično ne proučava samostalno jer je taj proces redovito isprepleten s ostalim razornim pojavama kao što su razgradnja tog nemetalnog materijala ili degradacija. Iz tog razloga, kada se s inženjerskog stajališta govori o koroziji, a ne spominje se posebno materijal, podrazumijeva se da je riječ o koroziji metala. [14]

Pokretačka sila koja uzrokuje koroziju jest težnja metala da se vrate u spojeve u kojima se nalaze u prirodi. Metali kakve mi poznajemo podvrgnuti su raznim metalurškim procesima i obradama kojima su dovedeni do nama upotrebljivog stanja. Početna sirovina za dobivanje metala su rude i minerali gdje nalazimo metale u raznim spojevima, npr. oksidima. Metale dobivamo raznim obradama i procesima kod kojih dolazi do unosa energije, dakle metalno stanje je energetska viša razina, a ne ravnotežno stanje metala kakve ih nalazimo u prirodi. Povrat u stanje ravnoteže osnovna je težnja svega u prirodi, pa i metali nastoje prijeći u stanje niže energije, što je povratak u početne spojeve ruda i minerala. Taj proces događa se spontano i prirodno. Težnja k uspostavljanju energetske ravnoteže pokretač je svake korozije. [14]

Brzina korodiranja metalnog materijala proporcionalna je pokretačkoj sili, a tim se korozijskim reakcijama opiru razni fizikalni i kemijski otpori kojima je brzina oštećivanja obrnuto proporcionalna. Veličine pokretačke sile i otpora ovise o raznim unutarnjim i vanjskim utjecajnim čimbenicima. [14]

Pod unutarnje čimbenike ubrajamo: sastav materijala, prostorni raspored, struktura kristalne rešetke itd. Pod vanjske čimbenike ubrajamo prisutnost vlage i sastav okolnog medija, tlak, temperature, mehanička opterećenja, erozija, abrazija, tok galvanskih struja, djelovanje mikroorganizama itd. Vanjske čimbenike bismo također mogli podijeliti na fizikalne, kemijske, biološke te električne. [14]

3.2. Podjela korozije prema mehanizmu procesa

3.2.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija uzrokovana je agresivnim kemijskim djelovanjem na površini materijala i javlja se samo u neelektrolitima, odnosno medijima koji ne provode električnu struju. Pri kemijskoj koroziji atomi metala iz kristalne rešetke reagiraju s molekulama nekog spoja ili elementa čiji je konačni produkt metalno-nemetalni spoj, najčešće sulfidi i oksidi. [14]

Najčešći mediji koji uzrokuju kemijsku koroziju u praksi su razne organske tekućine i vrući plinovi koji nastaju visokotemperaturnom obradom metala, ali samo ako su bezvodne, inače će doći do elektrokemijske korozije. [14]

U kontekstu kemijske korozije važno je objasniti pojam kemijski afinitet – podložnost dva ili više spojeva ili elemenata da zajedno kemijski reagiraju. Kemijski afinitet ovisi o koncentraciji tvari, temperaturi, agresivnosti okolnog medija i vrsti tvari. [14]

Tijek i intenzitet kemijske korozije ovisi o [14]:

- fizikalnim uvjetima (hrapavost površine, dinamika okoliša, temperatura, naprezanje)
- korozivnim metalima (sastav, struktura)
- proizvodi korozije (kemijska i fizička svojstva proizvoda korozije)
- agresivnost okolnog medija (koncentracija, sastav)

Oksidi su stabilniji od mnoštva metala, a korodirani metali imaju tendenciju ući u niža energetska stanja. Smanjenje razine energije usporava korozivni učinak metala. Iz tog razloga naprezanje u metalu ubrzava kemijsku koroziju u početnoj fazi zbog štetnih učinaka na kvalitetu primarnog sloja korozijskih produkata i viših energetske razine, dok lako oksidirajući legirani elementi značajno usporavaju proces korozije u sredini oksidacije. Kako temperatura pada, razina energije metala opada i protok korozije se usporava. [14]

3.2.2. Elektrokemijska korozija

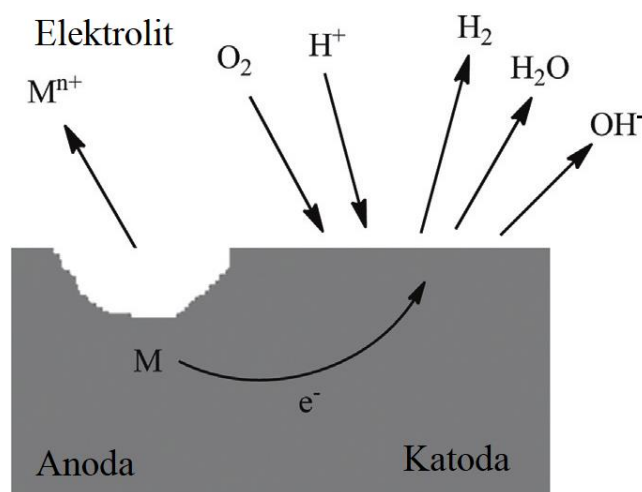
Elektrokemijska korozija mora zadovoljiti nekoliko uvjeta: nehomogenosti na granici elektrolita i metala, što mogu biti nehomogenosti metala (heterogenost legure, anizotropija kristalnih zrna, površinski uključci metala, unutarnje naprezanje, granice kristalnih zrna...), nehomogenost elektrolita (različite pH vrijednosti elektrolita, različita koncentracija iona u

određenim dijelovima elektrolita, različite koncentracije otopljenog kisika u elektrolitu, nejednake koncentracije neutralnih soli u elektrolitu te nejednaki fizikalni uvjeti na granici faza (temperaturna razlika, razlika u osvjetljenosti, utjecaj vanjskog izvora struje...). [14]

Elektrokemijska korozija (slika 11.) definira se kao spontano uništavanje legura i metala uslijed kemijskih reakcija u električni vodljivim medijima, tzv. elektroliti, na primjer: vodene otopine kiselina, soli, baza i ostalih tvari, vlažna atmosfera, vlažna tla, industrijska i prirodna voda. Pokretač elektrokemijske korozije je isto tako afiniteti, ali taj afinitet označava napon tzv. razlika potencijala između dva metala, metala i elektrolita ili između dva mjesta na metalnoj površini. [14]

Kod korozije razlikujemo dvije elektrokemijske osnove: redukciju i oksidaciju. Ukupni redoks ovih dviju reakcija ne sadržava električni naboj, iz toga se može zaključiti da su svi elektroni koji su oslobođeni procesom oksidacije vezani za druge spojeve tijekom procesa redukcije. Reakcije redukcije i oksidacije trebale bi se odvijati u isto vrijeme, inače reakcija postane reverzibilna tj. povratna, što znači da dolazi do ponovnog uspostavljanja ravnoteže. Istodobnim odvijanjem dviju reakcija korozije (redukcija i oksidacija), korozijski potencijal se uspostavlja, pa je na kraju brzina reakcije anode jednaka brzini reakcije katode. [14]

Na članku koji je elektronegativniji-anodi, dolazi do anodnog procesa oksidacije tijekom kojeg se legura ili metal ioniziraju, pri čemu se otpušta jedan ili više elektrona (oksidacija). U isto vrijeme se odvija katodni proces (proces redukcije) na elektropozitivnijem članku-katodi, gdje se reduciraju (primaju) elektroni oslobođeni anodnom oksidacijom. [14]



Slika 11. Shematski prikaz elektrokemijske korozije u elektrolitu [15]

Elektroni na katodi koji su spomenuti reagiraju najčešće s elementima iz otopine, stoga su najčešće reakcije koje se događaju reakcije redukcije kisika i vodika. [14]

Redukcija vodika je osnovni katodni proces korozije metala u otopinama koje su kisele bez jake oksidacije. Elektroni koji se nalaze na anodi lokalno polariziraju katodu koja smanjuje (reducira) elektrone koji su otpušteni. Elektroni koji su prethodno spomenuti, nakon što dođu na katodu privlače i vodikove ione koji su pozitivno nabijeni, koji zatim preuzimaju elektrone koji se nalaze na katodi i spajaju s molekulama vodika te zatim iz otopine izlaze u obliku mjehurića. Zbog niske koncentracije vodikovih iona u neutralnim, nedovoljno lužnatim ili nedovoljno kiselim otopinama ne može doći redukcije vodika. [14]

Redukcija kisika najčešće se događa u elektrolitima koji su u kontaktu s atmosferom i stoga sadrže manje ili više otopljenog kisika. U neutralnim, nedovoljno lužnatim i nedovoljno kiselim otopinama zbog nedovoljne koncentracije vodika, kisik djeluje kao redukcijsko sredstvo te reagira s elektronima i molekulama vode tvoreći hidroksidne ione. [14]

3.3. Podjela korozije prema geometriji razaranja

3.3.1. Opća korozija

Opću koroziju karakterizira ravnomjerno raspoređena korozija po čitavoj površini ili na velikom dijelu ukupne površine. To se da objasniti istovremenim odvijanjem i oksidacijski i redukcijskih reakcije po čitavoj površini gdje se pojavljuje opa korozija. Općenito se stanjivanje materijala odvija do neuporabljivosti konstrukcije. Na temelju izgubljene mase, ovo je najснаžniji oblik korozije, a izražava se u mm/god, kao prosječna dubina godišnjeg prodiranja korozije u metal te se brzina opće korozije prihvaća kao mjerodavna za odabir materijala prilikom projektiranja konstrukcije uz uvjet ravnomjerne brzine korozije. [14,16]

Međutim, opću koroziju (prikazana slikom 12.) relativno je lako izmjeriti i predvidjeti, što katastrofalne kvarove čini relativno rijetkim. U mnogim je slučajevima nepoželjna isključivo iz estetskih razloga. Kako se ova vrsta korozije javlja jednoliko po cijeloj površini metalnog materijala, to se praktički može riješiti katodnom zaštitom, upotrebom premaza ili boja ili jednostavno određivanjem prihvatljive količine gubitka metala kroz koroziju. U vodenom okruženju, opća korozija napada nehrđajući čelik u neoksidirajućim kiselinama. [14,16]

Materijal se može smatrati upotrebljivim ako korodira manje od 0.1 mm/god. Kod odabira konstrukcijskog materijala može se predvidjeti prihvatljiva razine opće korozije, u suprotnom je potrebno provesti neke od metoda zaštite od opće korozije: legiranje bakrom, izbor korozijski postojanog čelika, prevlačenje organskim prevlakama, dodavanje inhibitora, galvansko prevlačenje itd. [14,16]



Slika 12. Primjer opće korozije [17]

3.3.2. Atmosferska korozija

U usporedbi s ostalim oblicima korozije, atmosferska korozije ne može se definirati kao jedinstvena vrsta korozije, već sveobuhvatni izraz koji opisuje sveukupno koroziju metalnih materijala u atmosferi. Atmosferski uvjeti mogu biti vanjski i unutarnji, a koroziju se pojavljuje u mnogo različitih oblika. U mnogim od tih oblika korozije, prisutni su klor i ostali halogenidi koje počešto nalazimo u atmosferskim uvjetima, posebice u morskome okruženju, ali i na cesti, npr. nakon soljenja u zimsko vrijeme. [14,16]

Atmosferska korozija nehrđajućeg čelika najčešće se očituje u promjeni boje, što se ponekad još i zove čajno bojenje (eng. Tea staining), jer površina nehrđajućeg čelika poprima nijanse raznih vrsta čajeva. Međutim, promjena boje površine nehrđajućeg čelika ne mora nužno biti uzrokovana korozijom, već može biti i uzrokovano prljavštinom ili nečistoćama, ali i i hrđanjem željeza ili nekih drugih uključina u materijal konstrukcije. Također, u prisutnosti halogenih elemenata, nehrđajući čelik često napadaju lokalizirani oblici korozije kao što su rupičasta korozija i korozija u procjepu. [14,16]

Prema normi ISO 9223, korozivnost okoliša može se kategorizirati od kategorija C1 do CX, gdje je kategorija C1 najmanje korozivna, a kategorija CX najagresivnija. Kategorizacija korozivnosti okoliša je odlična smjernica pri odabiru materijala koji su osjetljivi na opću koroziju u atmosferskim uvjetima, kao što su npr. ugljični čelik ili cink. [14,16]

Nehrđajući čelik zbog pasivnog filma kromovih oksida, izložen je potpuno drugačijem mehanizmu djelovanja korozije. Iz tog je razloga nehrđajući čelik teško svrstati u kategorije korozivnosti okoliša prema normi ISO 9223, što otežava odabir nehrđajućeg čelika kao konstrukcijskog materijala u atmosferskim uvjetima. Ipak, za agresivniju kategoriju korozivnosti okoliša, potreban je veći udio legirnih elemenata. Tako za manje agresivnu okolinu možemo koristiti feritne nehrđajuće čelike, dok se za agresivniju okolinu preporuča korištenje superaustenitnih ili superdupleks nehrđajućih čelika. [14,16]

Važno je i na koji je način nehrđajući čelik izložen djelovanju atmosfere. U okolini s mnogo oborina, zaklon sprječava ispiranje konstrukcije te na taj način povećava mogućnost pojave korozije. U područjima sa suhom klimom (s vrlo malo oborina), zaklon konstrukcije štiti od štetnih čestica i ostalih zagađivača te na taj način smanjuje opasnost od pojave korozije. [14,16]

Još jedan od važnih čimbenika je hrapavost i stanje površine nehrđajućeg čelika, pa tako hrapave površine zadržavaju dio čestica i nečistoća što povećava osjetljivost materijala na atmosfersku koroziju. Glatke površine daju se lakše ispirati, te općenito teže zadržavaju čestice prljavštine, pa su iz tog razloga pogodnije sa stajališta otpornosti na koroziju. Također, što je manji udio legirnih elemenata u nehrđajućem čeliku, veći utjecaj ima stanje površine na otpornost konstrukcije prema koroziji. [14,16]

3.3.3. Rupičasta korozija i korozija u procjepu

Rupičasta korozija (slika 13.) i korozija u procjepu vrlo su slične kada su u pitanju čimbenici koji uzrokuju njihovu pojavu. Nehrđajući čelici su osjetljivi na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu u medijima koji sadrže ione halogenih elemenata kao što je npr. kloridi. Medij koji mogu biti problematični za nehrđajuće čelike u vidu rupičaste korozije i korozije u procjepu su morska voda i otopine s visokom koncentracijom klorida. Pod određenim okolnostima i niža koncentracija klorida (< 100 ppm) može izazvati spomenuto pojavne oblike korozije. [7,14,16]



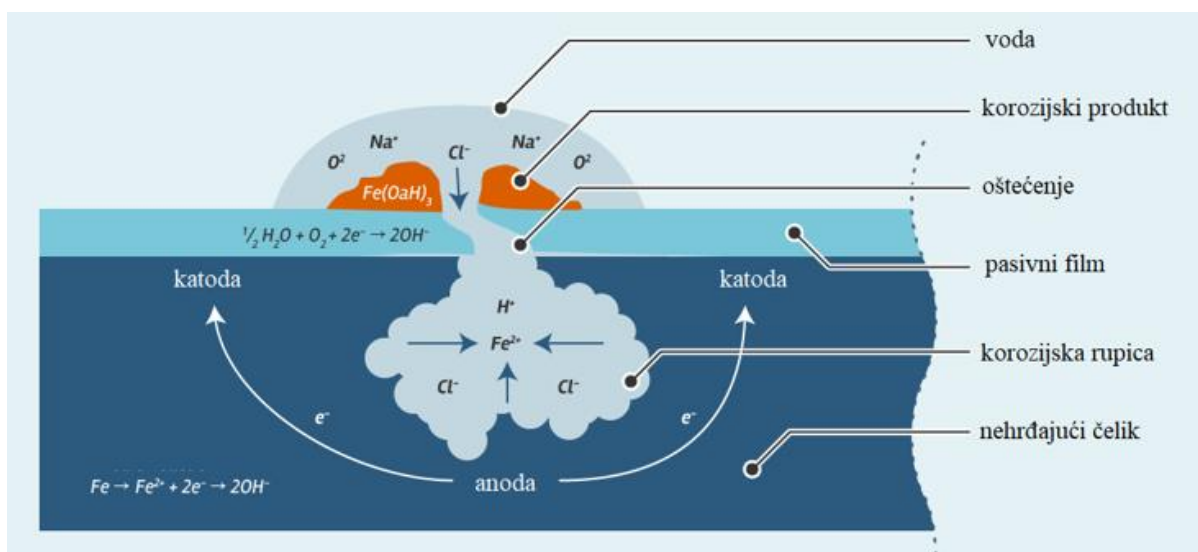
Slika 13. Primjer rupičaste korozije [18]

Dok sulfati smanjuju rizik od nastanka korozije, sulfidi povećavaju agresivnost medija te na taj način nepovoljno utječu na otpornost od korozije. Ostali čimbenici koji povećavaju rizik od nastanka rupičaste korozije i korozije u procjepu su povišena temperatura, snižena pH vrijednost medija te dodatak oksidirajućih tvari. [7,14,16]

Za oba dva navedena oblika korozije potreban je određeni period inkubacije prije nego dođe do iniciranja korozije. Period trajanja inkubacije može varirati od nekoliko sati, pa do nekoliko mjeseci. No, jednom kada dođe do iniciranja rupičaste korozije ili korozije u procjepu, ona može napredovati vrlo brzo, pa s toga treba izbjegavati pojavu ovih oblika korozije, jer može izazvati veliku štetu i ozbiljne probleme. [7,14,16]

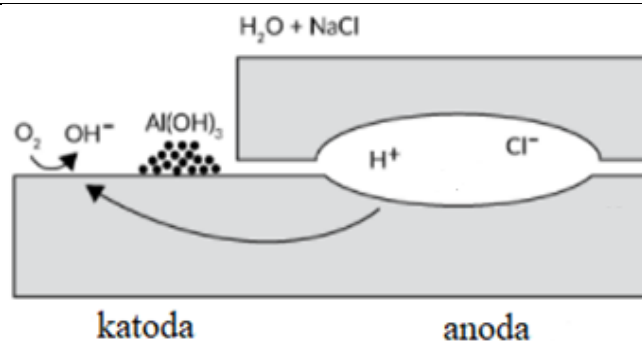
Rupičasta korozija, čiji se shematski prikaz može vidjeti na slici 14, je izrazito lokalizirani oblik korozije koji se pojavljuje u obliku rupica (eng. pit) manjih dimenzija na slobodnim površinama nehrđajućeg čelika. Ukoliko dođe do lokaliziranog oštećenja ili slabljenja pasivnog filma kromovih oksida, dolazi do iniciranja rupičaste korozije, gdje taj mali nezaštićeni dio površine postaje anoda. Kako je ta površina anode vrlo mala u usporedbi s katodnom površinom gdje je pasivni film neoštećen, brzina korozije je izrazito velika te dolazi do formiranja rupice, tj. pita. Nakon što je jednom inicirana rupičasta korozija i nastala rupica, dolazi do snižavanja pH vrijednosti unutar rupice zbog hidrolize otopljenih metalnih iona željeza i kroma. Štoviše,

pozitivni metalni ioni privlače negativne ione klor, pa unutar rupice dolazi do povećanja koncentracije iona klor kojima je cilj uspostavljanje ravnoteže. Na taj način medij unutar rupice postaje još agresivniji te dolazi do postepenog napredovanja rupičaste korozije sve većom brzinom. Oblik i veličina rupice može varirati, može biti plitke dimenzije, ali i vrlo duboko prodrijeti u materijal. Moguće je čak i da ispod površine nehrđajućeg čelika dođe do izrazitog širenja rupice budući da više nema zaštitnog pasivnog filma. Iz tog je razloga vrlo teško vizualno procijeniti opseg rupičaste korozije. [7,14,16]



Slika 14. Shematski prikaz rupičaste korozije [19]

Do korozije u procjepu, kao što ime govori, dolazi u procjepima nastalim uslijed određenih konstrukcijskih rješenja nehrđajućeg čelika, kao što su prirubnice ili neka druga mjesta spajanja više komada nehrđajućeg čelika. Zbog slabije pristupačnosti, u procjepima je smanjena koncentracija kisika, što rezultira slabijim pasivnim filmom na tom mjestu. Također, otopljeni ioni metala snižavaju pH vrijednost u procjepu te privlače suprotno nabijene ione klor. Iz tog razloga na nekim mjestima dolazi do pucanja pasivnog filma, pa agresivni medij inicira pojavu korozije. Shematski prikaz rupičaste korozije prikazan je slikom 15. U usporedbi s rupičastom korozijom, korozija u procjepu napada veću površinu, ali zato manje prodire u dubinu. [7,14,16] Shematski prikaz korozije u procjepu prikazan je slikom 15.



Slika 15. Shematski prikaz korozije u procjepu [20]

Opće je poznato da je povećanje udjela kroma, molibdena i dušika kao legiranih elemenata kod nehrđajućeg čelika povećava otpornost prema rupičastoj koroziji i koroziji u procjepu. Otpornost na rupičastu koroziju može se procijeniti na osnovi djelotvorne sume elemenata, odnosno PREN broja (PREN – pitting resistance equivalent number) koji označuje ekvivalent otpornosti na rupičastu koroziju: $PREN = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N$. Postoje i drugi izrazi koji uključuju utjecaj drugih legiranih elemenata kao što su mangan, volfram, sumpor i ugljik. Prema iskustvu, umjerenu otpornost na rupičastu koroziju imaju čelici čija je vrijednost PREN broja veća od 25, a visoku otpornosti oni čija je vrijednost PREN broja veća od 35. važno je imati na umu da PREN broj daje samo okvirnu indikaciju o otpornosti nehrđajućeg čelika, ali ne daje prave podatke o stvarnoj otpornosti u praksi. Iz toga se razloga preporuča korištenje PREN broja samo za grubu usporedbu različitih vrsta nehrđajućeg čelika, dok se detaljnija otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu ispituje eksperimentalno prema određenim ISO i ASTM standardima, kao što je npr. norma ASTM G48 i dr. [7,14,16] Primjer korozije u procjepu prikazan je slikom 16.

Postoje mnoge mjere zaštite kojima se sprječava pojava rupičaste korozije i korozije u procjepu kod nehrđajućih čelika [14,16]:

- anodna ili katodna zaštita
- smanjenje agresivnosti medija (povećanje pH vrijednosti, sniženi udio kloridnih iona)
- prevlake
- redovito čišćenje
- upotreba visokolegiranih čelika (viši udjeli kroma, nikla i molibdena)
- konstrukcijskim rješenjem izbjeći pojavu procjepa



Slika 16. Primjer korozije u procjepu [21]

3.3.4. Galvanska korozija

Do galvanske korozije (slika 17.) dolazi spajanjem dvaju različitih metala, koji imaju svojstvo električnog međudjelovanja, a izložena su djelovanju korozivnog medija. Galvanska korozija obično ne predstavlja problem za nehrđajuće čelike, ali može izazvati probleme kod drugih metala koji su u kontaktu s nehrđajućim čelikom. [14,16]

Galvanski niz je popis metala poredanih prema njihovim korozijskim potencijalima u određenome korozivnom okolišu, a ukoliko nije drugačije naglašeno, podrazumijeva se da je riječ o vodi. Metal s višim korozijskim potencijalom je plemenitiji od onih s nižim korozijskim potencijalom. Što je veća razlika između dvaju različitih metala u galvanskome nizu, veća je mogućnost pojave galvanske korozije na manje plemenitom materijalu. [14,16]

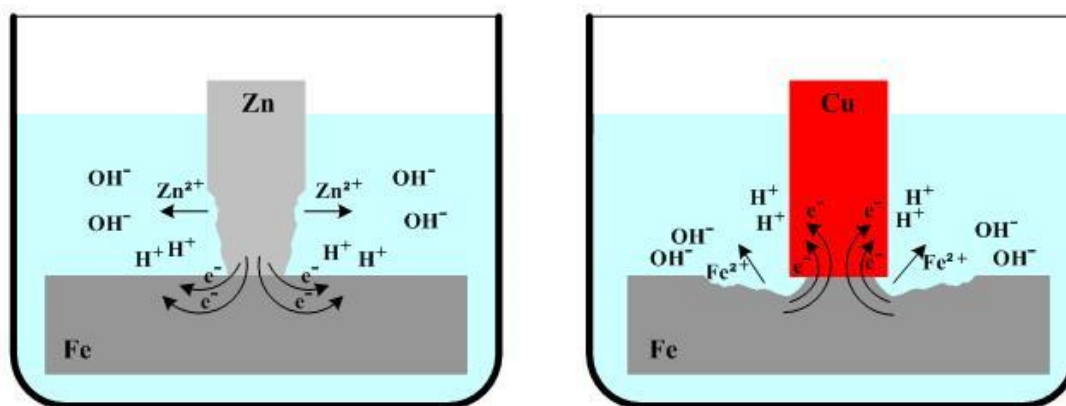
Nehrđajući je čelik, u pasivnom stanju, plemenitiji od većine ostalih metalnih metala koji se obične koriste u konstrukcijama, iz toga razloga, uparivanje nehrđajućeg čelika s ugljičnim čelikom, bakrom ili npr. mesingom, može povećati rizik od nastanka galvanske korozije kod tih neplemenitijih metala. Galvanska korozija u pravilu ne predstavlja problem između dvije različite vrste nehrđajućeg čelika, pod uvjetom da oba dva nehrđajuća čelika ostaju u pasivnom stanju u određenim okolišnim uvjetima. [14,16]



Slika 17. Primjer galvanske korozije [22]

Ukoliko je površina neplemenitijeg metala relativno mala u odnosu na plemenitiji metal, može doći do korozije izrazito jakog intenziteta. To se može dogoditi ako se, primjerice, koriste vijci ili zakovice od ugljičnog čelika za pričvršćivanje nehrđajućeg čelika. Galvanska korozija može izazvati teška oštećenja na tim vijcima ili zakovicama od ugljičnog čelika. Sličan se problem može dogoditi u slučaju oštećenja zaštitne prevlake, tj. boje. Mala lokalizirana površina koja zbog oštećenja nije zaštićena prevlakom ponaša se kao anoda, pa s toga može doći do izrazitog propadanja metalnog materijala. Kako bi se smanjio rizik od pojave galvanske korozije, preporuča se bojama i prevlakama zaštititi plemenitiji metal. [14,16] Shematski prikaz galvanske korozije može se vidjeti na slici 18.

Također, provodljivost okolnog medija, tj. elektrolita može utjecati na intenzitet galvanske korozije kao i samo mjesto nastanka korozije. Niska provodljivost elektrolita smanjuje intenzitet galvanske korozije, ali zato se galvanska korozija više koncentrira na mjesto kontakta dvaju metala različite plemenitosti. Galvanska korozija se obično može izbjeći dobrim konstrukcijskim rješenjima, ali i pažljivim odabirom metalnih materijala. [14,16]

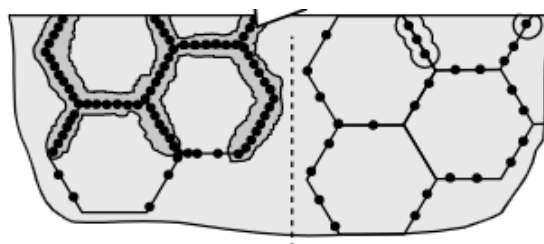


Slika 18. Shematski prikaz galvanske korozije [5]

3.3.5. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija napada rubne dijelove kristalnih zrna nehrđajućeg čelika, a pojavljuje se kao posljedica izlučivanja kromovih karbida. Interkristalna je korozija nekada prije bila opasna po nehrđajuće čelike zbog visokog sadržaja ugljika, no moderne metode proizvodnje nehrđajućeg čelika, pogotovo dekarburizacijom kisika argonom (eng. AOD – Argon Oxygen Decarburisation), omogućile su proizvodnju čelika s nižim udjelom ugljika, pa je danas interkristalna korozija rijetka pojava. [14,16] Shematski prikaz napetostne korozije predočen je slikom 19.

Ipak, može doći do pojave interkristalne korozije pri povišenim temperaturama (550-850°C), prilikom kojih dolazi do izlučivanja kromovih karbida duž granica kristalnih zrna nehrđajućeg čelika. Takav nehrđajući čelik ostaje osiromašen kromom što znatno oslabljuje njegovu otpornost na koroziju. Kod nehrđajućeg čelika koji je podvrgnut određenim toplinskim obradama, kao što su npr. zavarivanje ili toplo oblikovanje može doći do izlučivanja kromovih karbida, pa je potrebna još naknadna toplinska obrada žarenja. [7,14,16]



Slika 19. Shematski prikaz interkristalne korozije [23]

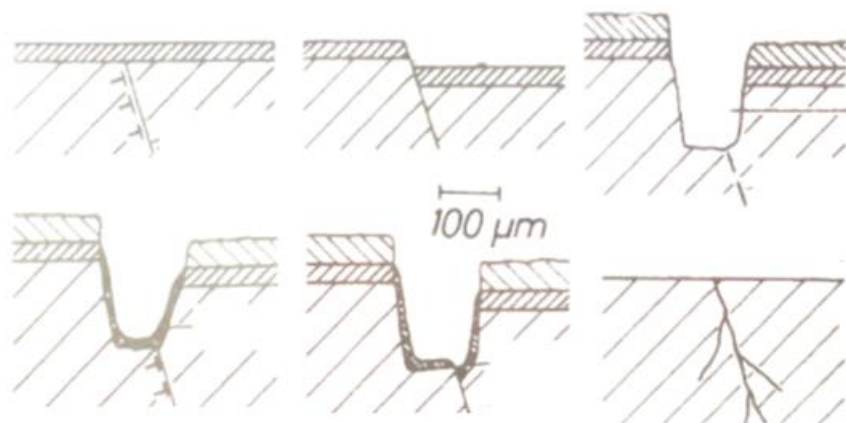
Mjere zaštite kojima sprječavamo nastanak interkristalne korozije su [14,16]:

- korištenje niskougličnog čelika ($<0.05\%$)
- korištenje čelika koji je stabiliziran titanom ili niobijem
- najkraće moguće korištenje pri povišenim temperaturama (od 550 do 850 °C)
- otapanje kromovih karbida žarenjem na temperaturi od 1000 do 1200 °C

3.3.6. Napetosna korozija

Napetosna korozija izrazito je opasna vrsta korozija jer može napredovati bez vidljivih naznaka, a uzrokuje ju vlačno naprezanje metala pod utjecajem agresivnog okolnog medija te se poput rupičaste korozije i korozije u procjepu, najčešće pojavljuje u medijima koji sadrže kloride, ali i u koncentriranim alkidnim kiselinama, kao što je npr. natrijev hidroksid. Povišena temperatura (> 60 °C za kloride i > 100 °C za alkide) su također obično potrebe kako bi došlo do pojave napetosne korozije kod nehrđajućih čelika. Ipak, postoje situacije kada može doći do napetosne korozije i na nižim temperaturama (>30 °C) kao npr. u bazenima. Jedan od najčešćih uzorak nastanka napetosne korozije je isparavanje na vrućim površinama nehrđajućeg čelika. U takvim uvjetima otopine s niskim udjelom kloridnih iona, koje se inače smatraju bezopasnima, ipak mogu izazvati pojavu napetosne korozije. [7,14,16]

Napetosna korozija uzorkovana kloridnim ionima, ima sličnosti s interkristalnom korozijom jer može napredovati duž granice kristalnih zrna nehrđajućeg čelika. Austenitni čelici obično su osjetljivi na napetosnu koroziju uzrokovanu kloridima, a njihova otpornost na spomenuti oblik korozije može se povećati dodavanjem nikla i molibdena kao legirnih elemenata, pa tako visokolegirani austenitni čelici pokazuju dobru otpornost na napetosnu koroziju. Feritni i dupleks nehrđajući čelici također posjeduju dobra antikorozivna svojstva u slučaju napetosne korozije. [7,14,16] Shematski prikaz nastanka napetosne korozije predložen je slikom 20.



Slika 20. Shematski prikaz nastanka napetosne korozije [7]

Interkristalna napetosna korozija, gdje do pucanja pod naprezanjem dolazi duž granica kristalnih zrna nehrđajućeg čelika, može se pojaviti u vodi visoke temperatura (200-300°C) s vrlo visokim udjelom kisika (oko 0.2 ppm). [7,14,16]

Za nastanak napetosne korozije moraju biti ispunjeni određeni uvjeti [7,14]:

- materijal mora biti sklon napetosnoj koroziji (legure)
- agresivni okolni medij
- naprezanje
- temperatura oko 50 °C ili viša.

3.3.7. Mikrobiološka korozija

Mikrobiološka korozija (eng. Microbiologically influenced corrosion - MIC) odnosi se na koroziju uzrokovanu prisutnošću i djelovanjem mikroorganizama. Iako mikroalge, bakterije i gljivice ne uzrokuju jedinstvenu vrste korozije, one mogu ubrzati neke druge korozijske reakcije ili potaknuti mehanizme nastanka korozije. Utvrđeno je da mikrobiološko djelovanje pridonosi ubrzanju korozije metala i legura izloženih morskoj vodi, destiliranoj i slatkoj vodi, sirovoj nafti, ugljikovodičnim gorivima, kanalizaciji i sl. [13]

Mikrobiološka korozija može se pojaviti kao neovisni i jedinstveni uzrok korozije, ali i zajedno s drugim uzročnicima korozije. Rijetko se slučaj mikrobiološke korozije može potvrditi bez dokaza iz višestrukih tehnika i znanosti. Pokušavajući objasniti mikrobiološku koroziju osnovni uzrok korozije, preporučuje se ispitivanje svih bioloških, kemijskih i metalurških dokaza. [13]

Iako su mikrobiološki uvjeti samo jedan dio slagalice, brojanje količine bakterija je godinama dobivalo najveći naglasak. Serijsko razrjeđivanje pomoću raznih tekućih medija, unatoč mnogim ograničenjima, bila je najčešće korištena metoda koja se koristila za identificiranje bakterija koje bi mogle uzrokovati mikrobiološku koroziju. [13]

Ne postoje konačne metode ispitivanja ili prihvaćene standardizirane metodologije koje bi se mogle primijeniti na izravnu implikaciju mikrobiološke korozije kao vjerojatnog uzroka, već se često utvrđuje postupkom oduzimanja činjenica i uklanjanjem drugih mehanizama, tj. metodom eliminacije. [13]

4. Korozivno djelovanje morske vode

4.1. Morska voda kao korozivni medij

4.1.1. *Općenito o morskoj vodi*

Morska voda je voda iz mora ili oceana. U prosjeku voda u svjetskim oceanima ima salinitet od ~3.5 %. Može se reći da na svaku litru (1000 mL) morske vode dolazi 35 grama različitih soli. Najčešće, ali ne i uvijek, riječ je o natrijevom kloridu rastvorenom u morskoj vodi. [24]

Iako većina morske vode u oceanima ima salinitet od oko 3.5 %, salinitet nije svuda isti. Najmanje slano more na svijetu se nalazi u istočnim dijelovima Finskog zaljeva i u sjevernom dijelu Botničkog zaljeva, koji pripadaju Baltičkom moru. Najslanije otvoreno more je Crveno more, gdje visoke temperature i ograničena cirkulaciju rezultiraju u visokoj stopi isparavanja. Ono isto takom ima relativno mali prinos svježe vode iz rijeka. Salinitet u izoliranim morima i slanim jezerima (npr. Mrtvo more) je daleko veći. [24]

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. [25]

Temperatura mora je u rasponu od 0 °C na Antarktiku do cca. 28 °C u tropskim područjima, iako neka plitka ekvatorijalna mora mogu dostići temperaturu i do 40 °C. Morska voda ne varira samo od lokacije do lokacije, već i na istoj lokaciji može doći do promjene temperature i biološke aktivnosti s promjenom godišnjih doba. [25]

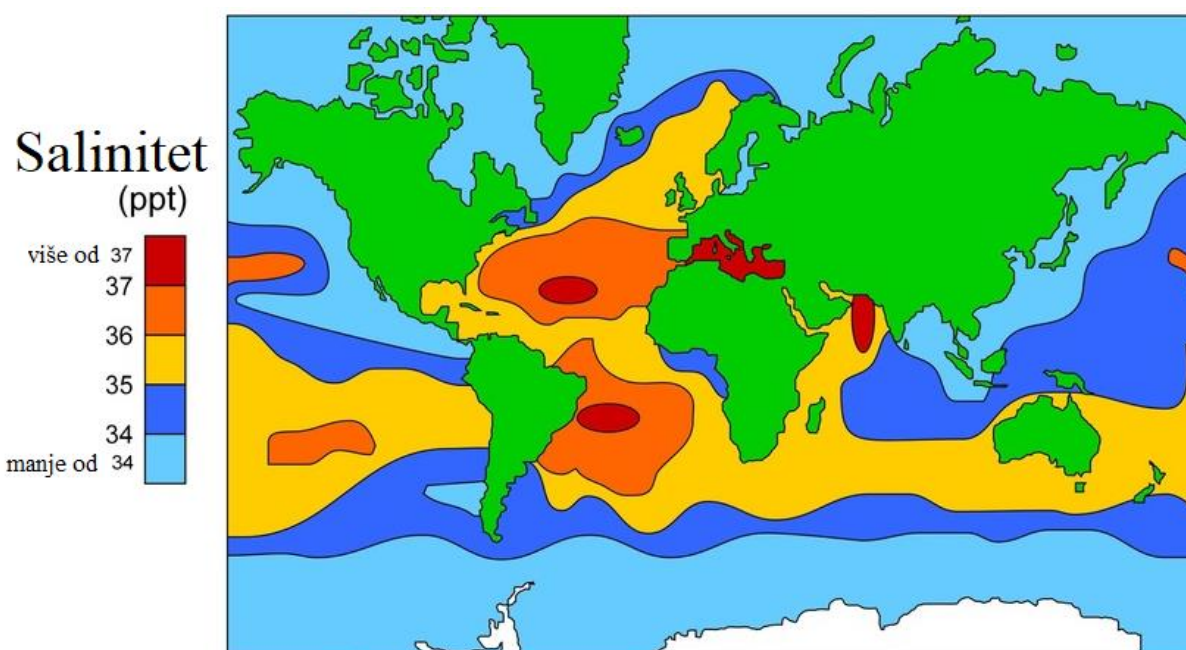
Kao takva, morska voda može biti agresivan i nepredvidiv medij. Kod većine metala i njihovih legura uzorkuje koroziju. Korozija može biti opća ili lokalna te se može pojavljivati u raznim oblicima. Na korozivnost morske vode snažno utječu sadržaj kisika, temperatura, brzina morske vode, onečišćenja te morski organizmi. [25]

4.1.2. *Kemijski sastav morske vode*

Kemijski sastav morske vode relativno je jednostavno protumačiti - to je H₂O s nekoliko dodataka. Ako bi uzeli uzorak morske vode i odnijeli ga u laboratorij na testiranje, identificirali bi šest glavnih iona: klorid (Cl⁻), natrij (Na⁺), sulfat (SO₄²⁻), magnezij (Mg²⁺), kalcij (Ca²⁺) i kalij (K⁺). Navedeni ioni predstavljaju više od 99% svih morskih soli, iako naravno treba uzeti u obzir, da koncentracija svakog od iona u uzorku može varirati. [24]

Morska voda, iako u manjim razmjerima, sadrži i druge tvari i sastojke: bor, bromid, fluorid, anorganski ugljik i stroncij su neke od pronađenih otopljenih tvari. U još manjem koncentracijama mogu se pronaći i anorganski dušik i anorganski fosfor. [24]

Budući da je morska voda otopina soli u vodi, ne može se dati egzaktan kemijski sastav morske vode. Također, kemijski sastav morske vode jako varira s obzirom na temperaturu, tlak, geografski smještaj i mnoge druge čimbenike, pa s toga sljedeće podatke treba razmatrati s velikim oprezom. [24] Slikom 21. prikazana je razina saliniteta u različitim morima.



Slika 21. Prikaz razine saliniteta mora u pojedinim dijelovima svijeta [27]

Okvirni kemijski sastav morske vode prema masenom udjelu je: kisik (86 %), vodik (11 %), klor (2 %), natrij (1 %), magnezij (1 %), sumpor (0,1 %), kalcij (0,04 %), kalij (0,04 %), brom (0,007 %), ugljik (0,003 %). [24]

4.1.3. Korozijska svojstva morske vode

S korozijske strane gledišta, morska voda može se definirati kao neutralna otopina klorida, medij koji potiče lokalnu koroziju kod nehrđajućih čelika. Kod uobičajenih temperatura morske vode, rupičasta korozija te korozija u procjepu najčešći su pojavni oblici korozije kod nehrđajućih čelika, no pozornost također treba obratiti i na galvansku koroziju. [26]

Dvije vrste morske vode mogu imati isti sastav, ali njihova korozivnost može biti potpuno drugačija. Razlog tome leži u raznim mikroorganizmima u morskoj vodi, koji mogu utjecati na elektrokemijska i korozijska svojstva nehrđajućeg čelika, ili drugih metala u morskoj vodi. [26]

Organizmi se mogu pojaviti na metalu u obliku mikroobraštaja (sluzi) ili makroobraštaja (morska trava, školjkaši), a oba dva oblika utječu na korozijska svojstva metala, Morska voda je dobar elektrolit i može dovesti do galvanske korozije legura, ako su dvije ili više metalnih legura u izravno kontaktu i pri tome izloženi djelovanju morske vode. [25]

Legure su smjese dvaju ili više različitih metala i mnoge imaju poboljšanja svojstva u odnosu na individualne komponente. Korozija legura je elektrokemijska pojava pa je tendencija da se svojstva novih legura više procjenjuju u kratkim laboratorijskim ispitivanjima, nego u dugotrajnim terenskim ispitivanjima u morskoj vodi. Iako imaju svoju praktičnu vrijednost, složena priroda morske vode otežala je postizanje realnih rezultata u kratkim laboratorijskim ispitivanjima koji bi ukazali na stvarna svojstva legura, pa još uvijek postoji potreba da se takva ispitivanja nadopune dugotrajnim ispitivanjima u prirodnoj morskoj vodi. Na taj način dobivamo cjelokupnu sliku korozijskih svojstava neke legure u morskome okruženju. [25]

Većina legura podložna je nekoj vrsti korozije u morskoj vodi. Njihova uspješna primjena ovisi o znanju tipova korozije koji se pojavljuju na određenoj leguri kako bi se izbjegli potencijalni problemi. Dobro projektiranje te planirano i redovito održavanje, ili zamjena dijelova, mogu biti rješenje njihovog ograničenog radnog vijeka, što sve skupa pridonosi ekonomičnosti sustava. [25]

4.1.4. Onečišćena morska voda

Do zagađenja mora dolazi kada u ocean ulaze kemikalije i čestice industrijskog, poljoprivrednog i stambenog otpada, buke ili širenja invazivnih organizama te to može imati razne štetne posljedice, kako ekološke, tako i korozijske. [26]

Morska voda sadrži brojne mikroorganizme, koji u određenim uvjetima, mogu izazvati koroziju na metalnim materijalima. U praksi, mikroorganizmi najopasniji za nehrđajući čelik su bakterije koje reduciraju sumpor, koje energiju dobivaju reduciranjem sulfatnih iona u sumporovodike, dok istovremeno oksidiraju organske spojeve. Pojava i rast tih bakterija potaknuta je anaerobnim uvjetima, kakve nalazimo ispod nakupina nekog organskog materijala koji je u procesu razlaganja. U raznim onečišćenim vodama, kao što su npr. kod luka ili riječkih estuarija, koncentracija sumporovodika može dosegnuti i razinu veću od 50 ppm, a ispod nakupine nekih sedimenata čak su izmjerene vrijednosti sumporovodika između 200 i 300 ppm. [26] Primjer korozijskog oštećivanja morskom vodom prikazan je na slici 22.

Mnoga istraživanja potvrđuju kako sumporovodik potiče katodnu reakciju u korozijskom procesu nehrđajućeg čelika. Kod čelika 316 najveći se intenzitet korozije postiže polarizacijom pri 60°C u jakim sulfatnim kiselinama koje su zasićene sumporovodikom. U otopinama klorida snažan je i utjecaj na rupičastu koroziju, ukoliko dođe do povećanja koncentracije sumporovodika. Visoka razina koncentracije sumporovodika smanjuje potencijal rupičaste korozije nehrđajućeg čelika, ali pojačava intenzitet reakcije ukoliko je već došlo do rupičaste korozije. Problem se može riješiti dodavanjem do 4% molibdena kao legirnog elementa. [26]



Slika 22. Primjer korozije u morskom okolišu [28]

4.2. Utjecajni čimbenici na korozivnost vode

4.2.1. Sadržaj klorida

Kloridni ioni se obično nalaze u svim vrstama voda i u mnogim vrstama soli. Koncentracija klorida u vodi ovisi o kvaliteti vode. Dalje u tekstu su nabrojane grube procjene razine klorida u različitim vrstama voda [26]:

- Svježa voda: od 10 do 300 ppm
- Voda slanog okusa: > 250 ppm
- Bočata voda: > 300 ppm
- Morska voda: od 18 000 do 30 000 ppm
- Slana voda (tzv. slanica ili salamura): > 30 000 ppm
- Mrtvo more: oko 200 000 ppm

Kod nehrđajućih čelika otežano je formiranje pasivnog filma kromovih oksida, jer je za pasivaciju u prisutnosti klorida potrebna veća kritična jakost električne struje. Kloridni ioni imaju mogućnost lokalnog uništavanja pasivnog filma kromovih oksida, te je iz toga razloga izrazito povećan rizik od nastanka rupičaste korozije i korozije u procjepu. [26]

Još jedan od učinaka klorida u vodi jest smanjivanje topljivosti kisika u istoj. S obzirom da je kisik potreban za odvijanje kemijskih reakcija, smanjivanjem količine otopljenog kisika u vodi, može se smanjiti i sama korozivnost takve vode. Znači da u praksi otopine s vrlo visokom koncentracijom klorida (npr. slanice) nisu uvijek korozivne kao što se to od njih očekuje. [26]

4.2.2. Brzina strujanja vode

Utjecaj brzine strujanja vode na korozijske procese drugačiji je za različite vrste materijala. Kod materijala koji svoju otpornost na koroziju postižu djelovanjem pasivnog filma oksida, kao što je npr. nehrđajući čelik, strujanje vode povoljno utječe na korozivna svojstva jer gibanjem vode kisik se bolje rasprostire vodom, te tako olakšava uspostavljanje i održavanje pasivnog filma oksida. [26]

Nehrđajući čelik tolerira strujanje vode brzinom do 30 m/s. Sa gledišta sigurnost na rupičastu koroziju, strujanje vode pozitivno utječe na korozivna svojstva čelika. Veća je vjerojatnost za pojavom rupičaste korozije u vodama stajaćicama. [26]

4.2.3. Temperatura

Korozivnost vode uobičajeno raste s porastom temperature. Treba biti izrazito oprezan pri izboru materijala, jer u korelaciji s višom koncentracijom halogenih elemenata može biti izrazito osjetljivo na pojavu korozivskih oštećenja. [26]

Iznimka tome su materijali kod kojih je prisutan biofilm. Kod takvih uvjeta, voda povišene temperature može pozitivno utjecati na otpornost od korozije, jer biofilm obično nije aktivan pri temperaturama od 15 do 40 °C. [26]

4.2.4. Mikrobiološka aktivnost

Kada nehrđajući čelik dođe u dodir s prirodnim vodama koje sadrže aktivne mikroorganizme, na površini tog čelika stvara se sluzavi tanki film spomenutih mikroorganizama koji nazivamo biofilm. Nakon dužeg vremena izloženosti uvjetima prirodne vode, dolazi do lokalnog rasta i nakupljanja mikroorganizama na površini nehrđajućeg čelika. Takva pojava može imati izrazito štetne posljedice te izazvati korozivske reakcije ispod nakupine biofilma. [26]

Još jedna od posljedica adhezije biofilma na površini nehrđajućeg čelika jest promjena potencijala, tj. povećanje potencijala otvorenog kruga – OCP (eng. Open circuit potencijal). Biofilm ima katalitički utjecaj na redukcijske reakcije kisika, što rezultira plemenitijim korozivskim potencijalom i povećanom katodnom efikasnošću kod katodne polarizacije. Na taj način objašnjava se snažnija galvanska korozija i korozija u procjepu kod prirodnih, naspram sterilnih voda. [26]

Biofilm gubi svoj katalitički efekt ukoliko se voda zagrije do kritične temperature. Kritična temperatura ovisi o mikrobiologiji vode, a kreće se između 15 i 40 °C. Na odgovarajućoj temperature korozivnost vode uvelike se smanjuje. [26]

Brzina strujanja vode također može imati utjecaj na katalitičku aktivnost biofilma. No, nekoliko istraživanja dalo je različite rezultate o utjecaju brzine strujanja vode na korozivnost čelika u vodi. Jedno istraživanje tvrdi da pri brzinama većim od 2 m/s ne dolazi ni do kakvog stvaranja aktivnog biofilma, dok drugo istraživanje tvrdi da niti brzine 4.5 m/s ne smanjuje opasnost od nakupljanja aktivnog biofilma. [26]

4.2.5. Sadržaj kisika

S obzirom da su redukcijske reakcije dominantne kod katodne reakcije u vodi, otopljeni kisik važan je čimbenik koji utječe na agresivnost vode. U svrhu rješavanja tog problema mogu se u vodi dodati razni oksidirajući kemijski spojevi, prvenstveno oni koji sadrže kloride. [26]

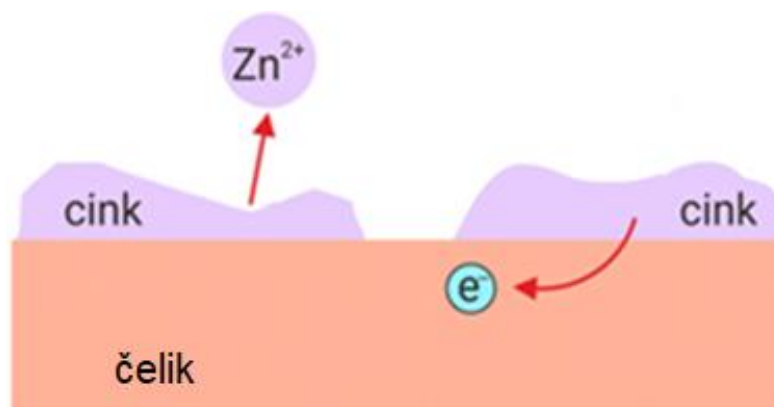
U prisutnosti jakih oksidansa, potencijal otvorenog kruga, skraćeno OCP (eng. Open circuit potential) može polarizirati nehrđajući čelik u pozitivnom, anodnom smjeru te potaknuti rupičastu koroziju ili koroziju u procjepu ukoliko potencijal bude prevelik. [26]

Iz tog razloga moguće je i povećani rizik od lokalne korozije na mjestima gdje se oksidansi dodaju u vodi. Ipak, niska razina kisika ili oksidirajućih spojeva jer se u takvi uvjetima ne može održati pasivni film kromovih oksida na površini nehrđajućeg čelika. [26]

4.3. Zaštita nehrđajućih čelika

4.3.1. Katodna zaštita i vodikova krhkost

Postoje slučajevi kada su nehrđajući čelici dio katodno zaštićenog sustava. Katodna zaštita (slika 23.) može se primijeniti kod manje plemenitih nehrđajućih legura koje nemaju dovoljnu korozijsku postojanost u morskoj vodi. Također, nehrđajući čelici mogu biti dio većinom nisko legiranog sustava u kojem manje plemenite komponente zahtijevaju katodnu zaštitu. [25]



Slika 23. Shematski prikaz djelovanja katodne zaštite [29]

Kad se primjenjuje katodna zaštita, brzina oslobađanja vodika je gotovo zanemariva kod potencijala viših od -800 mV. Kod negativnijih potencijala na površini nehrđajućeg čelika dolazi do razvijanja vodika. Taj vodik može prodrijeti u metal i uzrokovati vodikovu krhkost kod nekih legura. Vodikova krhkost je, ukratko, smanjenje žilavosti ili rastezljivosti metalnoga materijala zbog upijanja, tj. difuzije vodika u taj metalni materijal. [25]

Vjerojatnost pojave vodikove krhkosti veća je u slučaju da je legura hladno obrađena i pod visokim mehaničkim naprezanjima. Dupleks čelici podložniji su pojavi vodikove krhkosti od austenitnih čelika. Iz toga razloga kod primjene dupleks čelika treba paziti na način izvođenja sustava katodne zaštite te pripaziti na dobivanje odgovarajuće mikrostrukture. Prema smjernicama Organizacije za inženjersku opremu i materijale – EEMUA (eng. Engineering equipment and materials users association) opisani su problemi i dani savjeti kako smanjiti vjerojatnost pojave vodikove krhkosti kod dupleks legura koje su katodno zaštićene. Superferitni čelici vrlo su osjetljivi na vodikovu krhkost uzrokovanu katodnom zaštitom. [25]

4.3.2. Osiguranje i kontrola kvalitete

Optimalna učinkovitost čelika zasniva se na kontroli parametara zavarivanja, detaljno razrađenom projektu, te dobroj proizvodnoj i instalacijskoj praksi. Glavni cilj parametara zavarivanja je izbjeći procijepe koji bi tijekom rada mogli uzrokovati probleme. [25]

Kako bismo konstrukcije optimalno zaštitili od korozije potrebno je [25]:

- uklanjanje mrlja od ulja, boje, sredstva za brtvljenje, ljepljivih naslaga, otpadaka, površinskih oštećenja od elektrode i zavarivanja
- temeljito odmaščivanje prije zavarivanja
- izbjegavanje postupaka koji mogu ostaviti željezne čestice na čeliku, a ako se ne mogu izbjeći potrebno je nakon obrade provesti dekapiranje pomoću odgovarajuće kiseline
- pravilan odabir legiranog materijala za zavarivanje dupleks i superaustenitnih čelika
- zaštita korijena zavara inertnim plinom tijekom zavarivanja kako bi se smanjio utjecaj topline, a tamo gdje ipak nastanu toplinske mrlje i toplinski oksidi, treba ih ukloniti odgovarajućim metodama

5. Korozijska svojstva nehrđajućih čelika u morskoj atmosferi

5.1. Korozijska svojstva nehrđajućih čelika

Za razliku od ugljičnog čelika, nehrđajući čelici otporniji su na korozijsku napadima kada su izloženi vlažnim okolišnim uvjetima. Nezaštićeni ugljični čelik lako vrlo lako korodira kada je izložen kombinaciji zraka i vlage. Površinski sloj željeznog oksida, koji se spontano stvara na površini ugljičnog čelika, porozan je i krhak. Uz to, željezni oksid ima tendenciju zauzimati sve veći volumen ugljičnog čelika, ovaj se sloj širi, prodire u dubinu a površinski slojevi se ljušte i otpadaju, izlažući ostatak ugljičnog čelika daljnjim napadima. [30]

U usporedbi s tim, nehrđajući čelici sadrže dovoljno kroma za pasivizaciju. Spontano i prirodno stvaraju mikroskopski tanki inertni površinski film kromovih oksida u reakciji s kisikom iz zraka, ili čak i malom količinom otopljenog kisika u vodi. Ovaj pasivni film sprječava daljnju korozijsku napadima na način da zaustavlja difuziju kisika na površini čelika, pa na taj način sprječava širenje korozijske u unutrašnjost nehrđajućeg čelika. Ukoliko dođe do oštećenja, pasivni se film kromovih oksida samostalno popravlja, tj. repasivira ukoliko je dovoljno visoka koncentracija kisika u okolini. [30]

Iz tog razloga nehrđajući čelici pokazuju neznatan gubitak mase i debljine u morskoj vodi. Pasivni film postojan je i pri brzom strujanju morske vode, čak i od 40 m/s. Usporedbe radi, brzina vode u potocima ili cjevovodima kreće se između 7 i 10 m/s. U praksi možda i najvažniji čimbenik je dobra proizvodna praksa (eng. GMP – good manufacturing practice). [25]

Na efikasnost upotrebe nehrđajućeg čelika u morskoj atmosferi utječe stupanj legiranja, temperatura, brzina strujanja morske vode, kloriranje, sadržaj otopljenog kisika u morskoj vodi, ta način zavarivanja. Prilikom odabira materijala treba pripaziti da se upotrijebi nehrđajući čelik prikladnih svojstava za uvjete morske atmosfere. Najčešće korišteni austenitni nehrđajući čelik serije 300 uglavnom ne pokazuju zadovoljavajuću korozijsku postojanost u morskoj vodi. [26,30]

5.2. Pojavni oblici korozije u morskoj atmosferi

5.2.1. Rupičasta korozija i korozija u procjepu

Pojava rupičaste korozije kod nehrđajućih čelika uronjenih u morsku vodu, pokazatelj površinske nehomogenosti nehrđajućeg čelika, određenih nedostataka u metalu, pretjeranog kloriranja ili preagresivnog okoliša (loš odabir materijala). Rupičasta se korozija najčešće pojavljuje na mjestima zavarivanja, ili na nekim drugim loše izvedenim spojevima, gdje je prisutan utjecaj topline. [25,30]

Najčešća mjesta pojave korozije u procjepu su ispod O-prstena, na prirubnicama ispod brtvi, spojevima s navojem, nemetalnim spojevima, spojevima cijevi i cijevnih stijena te ispod oksidnih naslaga. Manji i dublji procjepi nepovoljniji su po pitanju otpornosti na koroziju, a ova se korozija pojavljuje i u slučaju obraštanja ili taloženja morskih organizama. [25,30]

Iako postoje razlike kod procesa nastanka rupičaste korozije i korozije u procjepu, mehanizam nastanka obje vrste korozije uvjetuje lokalno osiromašenje kisika i otapanje metala, privlačenje kloridnih iona, te posljedično lokalno smanjenje pH vrijednosti na mjestu korozije. [25,30]

Za okvirno utvrđivanje otpornosti nehrđajućeg čelika na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu koristi se vrijednost PREN broja, koji je objašnjen u poglavlju 2.2.2.3. ovog rada. U uvjetima morske atmosfere, smatra se nužnim da vrijednost PREN broja nehrđajućeg čelika bude iznad 40, a legure s nižom vrijednošću PREN broja zahtijevaju katodnu zaštitu. [25,30]

U slučaju da postoji opasnost od pojave korozije u procjepu, treba obratiti pozornost na njeno izbjegavanje, npr. izolirati uske procjepe zavarima, potpuno provariti zavarene spojeve, izbjegavati spojeve s navojem, kritična mjesta zavarivati prihvatljivijim metalom s višim udjelom nikla, a općenito se preporučaju dobra konstrukcijska rješenja bez procjepa. [25,30]

Kod metalnih konstrukcija uronjenih u morsku vodu dolazi do brzog nakupljanja biofilma, te iz toga razloga povećava vjerojatnost nastanka rupičaste korozije i korozije u procjepu. Aktivnost biofilma smanjuje se pri povišenim temperaturama. Najpovoljnije su temperature 25-30°C više od temperature okoliša, tako da je veća je opasnost od korozije pri normalnim, nego pri povišenim temperaturama. [25,30]

Dozirano kloriranje može povećati otpornost prema koroziji, jer sprječava nakupljanje biofilma na površini nehrđajućeg čelika. Najviša količina klora koja je preporučljiva za korištenje ovisi o materijalu i temperaturi, što je prikazano u tablici 1. [25,30]

Tablica 1. Predložene temperaturne granice za superdupleks čelik u morskoj vodi kod različitih koncentracija klora [25]

Koncentracija klora (mg/L)	Maksimalna temperatura (°C)
0.7	40
1	30
5	20
200	10

Kod izmjenjivača topline koji koriste morsku vodu, ili općenito kod cijevi koje su zavarene tako da nemaju procjepe, maksimalna radna temperatura ograničena je na 60°C za superduplex legure, uz uvjet da je udio molibdena 6%. Opasnost mogu predstavljati naslage kamenca, koji može stvoriti procjepe i izazvati koroziju, iz tog razloga preporuča se tretiranje kamenca fosfonatima ili polimaleinskom kiselinom, no to naravno mora biti u skladu s propisima o zaštiti okoliša. [25,30]

Ukoliko su ranije već bili izloženi manje agresivnom mediju, nehrđajući čelici u kontaktu s agresivnom okolinom pokazuju i povećanu otpornost na koroziju u procjepu. S toga se preporuča postupno povećanje udjela klora, a moguće je i stupnjevano koristiti različite temperaturne režime s ciljem postizanja željene otpornosti na koroziju [25,30]:

1. hladna, prirodna morska voda – najmanje 2 dana
2. hladna, klorirana morska voda – najmanje 5 dana
3. vruća, klorirana morska voda

5.2.2. Mikrobiološka korozija

U trenutku uranjanja nehrđajućeg čelika u morsku vodu, može se, u većini slučajeva, pretpostaviti da im je početni korozijski potencijal jednak 0 mV_{ZKE}. S obzirom da mikroorganizmi rastu na površini metala, nakon nakupljanja biofilma na površini nehrđajućeg čelika, dolazi do oplemenjivanja i rasta korozijskog potencijala do 250 ili čak 350 mV_{ZKE}. Takav korozijski potencijal kod niskolegiranih nehrđajućih čelika može uzrokovati pojavu korozije u procjepu, posebice u mirujućoj morskoj vodi. [25,30]

Mikrobiološka korozija se vrlo rijetko pojavljuje kod korozijski postojanih legura, kao npr. austenitnih nehrđajućih čelika s 6% molibdena, ili superdupleks čelika s udjelom od 25% kroma. Spomenute austenitne legure s 6% molibdena pokazale su odličnu postojanost na mikrobiološku koroziju. Koristi ih mornarica SAD-a, a upotrebljavaju se i u elektranama koje rade s boćatim vodama, koje su inače pogodne za pojavu mikrobiološke korozije. Superdupleks čelici također su u praksi pokazali dobru otpornost prema mikrobiološkoj koroziji, a primjernu su pronašli npr. kao konstrukcijski materijal tankera. [25,30]

Utjecajni čimbenici na mogućnost pojave mikrobiološke korozije [30]:

- sadržaj organizama u vodi
- temperatura vode
- pH vrijednost vode
- protok vode – mirujuća voda je nepovoljna

5.2.3. Galvanska korozija

Nehrđajući čelici u pasivnom stanju nalaze se, prema plemenitosti, pri vrhu galvanskog niza, te su plemenitiji od legura bakra, aluminija te ugljičnog i ostalih vrsta čelika. Sukladno tome, ugljični čelik i aluminij mogu dobro zaštititi nehrđajući čelik ukoliko ih se upotrebljava kao katodna zaštita, dok npr. bakrene legure ne daju dovoljnu zaštitu od galvanske korozije. [25]

Potencijal nehrđajućih čelika s dodacima nikla i titana je sličan ostalim vrstama nehrđajućih čelika, no problematičan može biti grafit koji je plemenitiji, pa može inicirati pojavu galvanske korozije. Galvanska korozija manje je opasna u kloriranoj, nego u prirodnoj morskoj vodi. [25]

Problematici mogu biti nehrđajući čelici niže kvalitete, koji mogu sadržavati broje uključine u svojoj strukturi. Te uključine mogu lokalno djelovati kao lokalni galvanski članci, pa se s toga ne preporuča korištenje takvih nehrđajućih čelika u morskoj vodi. Njihov bi radni vijek u takvim uvjetima bio kratak, točnije oko 6 mjeseci, čak i kad bi bili upareni s aluminijem ili ugljičnim čelikom. Iz tog se razloga preporuča izbjegavati upotrebu brtvi i maziva koje sadrže grafit, jer u morskoj vodi mogu uzrokovati nastanak galvanske korozije nehrđajućih čelika. Također, ukoliko dođe do pojave galvanske korozije, nehrđajući čelik postaje aktivniji, i u slučaju da je sparen s plemenitijim metalom, dolazi do dodatnog ubrzavanja korozije. [25]

5.2.4. Napetosna korozija

Napetosna korozija kloridima obično ne predstavlja značajan problem u morskoj vodi. Ukoliko ipak dođe do toga, to je obično uzrokovano visokim primijenjenim ili zaostalim naprezanjem, kao npr. kod produžnih spojeva, vijčanih spojeva, obodnih zavara. Također, kloridna napetosna korozija može nastati iz pitova rupičaste korozije. Općenito se mogu smatrati kritičnim sva mjesta gdje isparava veća količina klorida na vruće površine nehrđajućeg čelika. [25]

Za kloridnu napetosnu koroziju se može reći da je transgranularna, što znači da napreduje duž dvaju ili više kristalnih zrna, ali rijetko pri temperaturama nižim od 60 °C kod austenitnih nehrđajućih čelika. Visokolegirani i superdupleks čelici se smatraju otpornim na kloridnu napetosnu koroziju pri temperaturama nižim od 100 °C. [25]

Otpornost na napetosnu koroziju kod austenitnih nehrđajućih čelika veže se prvenstveno uz sadržaj nikla. Tip 300 nehrđajućih austenitnih čelika, u koji ubrajamo i čelik AISI 316L (EN 1.4404), općenito je najosjetljiviji na pojavu napetosne korozije. Taj se problem da riješiti dodavanjem do 25% nikla kao legirnog elementa. [25]

Dupleks nehrđajući čelici sa miješanom feritno-austenitnom sturkturom, pokazuju sličnu otpornost prema rupičastoj koroziji i koroziji u procjepu kao i austenitni čelici, , ali imaju znatno bolju otpornost prema napetosnoj koroziji. Feritni čelici, čak i oni s malim udjelom nikla, pokazuju također dobru otpornost prema pojavi kloridne napetosne korozije, dok postojanost precipitacijski očvrstnutih nehrđajućih čelika prema napetosnoj koroziji ovisi o temperaturi i stupnju postignute čvrstoće. [25]

5.3. Nehrđajući čelici u morskom okruženju

Povećanjem udjela kroma u čeliku, smanjuje se brzina korozije u morskoj atmosferi. S udjelom od 12% do 14% kroma brzina korozije je toliko mala da ju je teško izmjeriti. S 18% kroma i više, gubitak na masi je zanemariv. Feritni čelici pokazuju površinsku i plitku rupičastu koroziju koja malo utječe na njihovu debljinu, ali može biti neprihvatljiva iz estetskih razloga. Standardni austenitni čelici kao AISI 316L (EN 1.4404) zadržavaju svoju sjajnu površinu znatno duže, naročito kad se povremeno ispiru površinske nečistoće i mrlje. Visokolegirani čelici također zadržavaju svoj sjaj i u agresivnijim uvjetima. [25]

Jačina korozije u morskoj atmosferi ovisi o nekoliko čimbenika, od kojih je bitno istaknuti brzinu taloženja soli, dok brzina taloženja soli ovisi o smjeru prevladavajućeg vjetera, vlažnosti zraka te udaljenosti od obale. Kiša ili čišćenje mogu isprati naslage soli i smanjiti utjecaj morske atmosfere. Također, položaj i orijentacija konstrukcija snažno utječu na intenzitet morske atmosferske korozije. [16,25,26]

Rupičasta korozija i korozija u procjepu mogu se pojaviti na austenitnom čeliku AISI 316L (EN 1.4404) kod cijevi hidrauličnih i drugih uređaja. Problem nije ograničen samo na topla područja, ali je najčešći u tropskim područjima. Ispitivanja su pokazala da se čelici s minimalnim udjelom od 6% molibdena i superdupleks čelici uspješno koriste u morskoj atmosferi za cijevi hidrauličnih i drugih uređaja. Jedna od tehnika zaštite je oblaganje određenim polimerima. [16,25,26]

Također, kod čelika izloženih povišenoj radnoj temperaturi treba pripaziti na pojavu napetosne korozije, pa se za to preporučaju slijedeća temperaturna ograničenja [25]:

- za austenitne čelike: od 50 do 60°C
- za superaustenitne čelike: od 100 do 120°C
- za dupleks čelike: od 80 do 100°C
- za superdupleks čelike: od 90 do 110°C

5.4. Primjena nehrđajućih čelika u morskom okolišu

Nehrđajući čelici koriste se za brojne primjene u morskoj vodi i to iz puno različitih razloga. Otpornost na koroziju u morskim uvjetima samo je jedan čimbenik: drugi uključuju čvrstoću, oblikovljivost, brzinu protoka, uštedu na materijalu te korozijsku otpornost i u drugim uvjetima. U tablici 2. prikazani su primjeri upotrebe nehrđajućih čelika u morskim uvjetima. Oni mogu biti dio sustava različitih metala i zaštićeni drugim, manje plementim metalima, pa u tom slučaju njihova visoka otpornost protiv korozije nije glavni razlog upotrebe. Osim korozijskih, od nehrđajućih čelika očekuju se i dobra estetska svojstva. [25]

Tablica 2. Uobičajena primjena nehrđajućih čelika u morskim uvjetima [25]

Uvjeti	Tip legure	Primjena
Morska atmosfera	Austenitni i superdupleks čelik	Cijevi, električni kolektori, kućišta instrumenata, armatura u betonu, ograde, nosači kablova, obloge dijelova naftnih platformi, brodska oprema
Morska voda s galvanskom zaštitom	Austenitni čelik (316)	Cijevne rešetke, oprema na trupu broda, rotori pumpi, ventili, pramačna statva, osovine pumpi, vijčani i zakovični spojevi za aluminij i čelik
	Mršavi dupleks	Termalna desalinizacijska postrojenja
	Precipitacijski očvrnuti čelik	Specijalni pričvršćivači, vijci i sl.
	Dupleks čelik	Podmorski sustavi za rukovanje mokrim CO ₂
Morska voda bez galvanske zaštite	Superaustenitni čelik	Prskalice kod termalnih desalinizacijskih postrojenja
	Čelik s najmanje 6% molibdena	Ventili, kondenzatori u elektrani, pumpe, cjevovodi kondenzatora, cijevi za balastnu i vodu za gašenje
	Superdupleks čelik	Pumpe za morsku vodu i vodu za gašenje, osovine, vezni kablovi ronilica, vijčani i zakovični spojevi, izmjenjivači topline, propeleri, visokotlačne injektirajuće pumpe (naftne bušotine), cjevovodi i ventili za vodu
	Supeferitni čelik	Cjevovod kondenzatora u elektrani
Deaerirana rasol	Austenitni i dupleks čelik	Cijevi za injektiranje vode, obloga za komore postrojenja za „flash“ desalinizaciju

5.5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Elektrokemijski su korozijski procesi takvi da je moguće provoditi razne elektrokemijske mjerne tehnike kojima se određuje intenzitet korozije. Razlikujemo metode koje koriste istosmjernu struju (DC – tehnike, engl. direct current technics) i metode koje koriste izmjeničnu struju (AC – tehnike, engl. alternating current technics). [14]

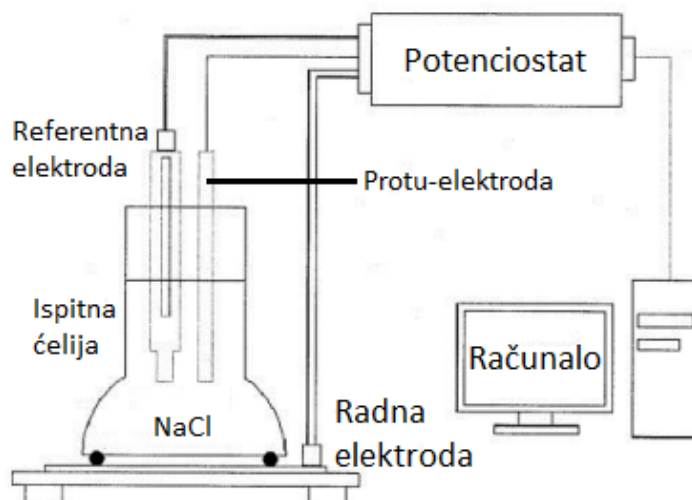
U kemijskoj kinetici određuju se brzine reakcije i red reakcije. U elektrokemijskoj kinetici dodatna mogućnost dolazi iz činjenice da su reaktanti nabijene čestice, pa na brzinu odvijanja kemijskih reakcija neposredno utječe razlika potencijala u elektrokemijskom dvostrukom sloju. Brzina tih elektrokemijskih reakcija može se mijenjati promjenom potencijala. Poveznica između razlike potencijala, jakosti struje i brzine odvijanja reakcije, daje vrlo važne informacije pri razmatranju procesa na elektrodama. Iz tog je razloga u analizi elektrodnih procesa od izrazite važnosti odrediti međusobni utjecaj između elektrodnog potencijala i jakosti struje. [14]

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

Kod elektrokemijskih ispitivanja proces korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Potenciostatksa se polarizacija provodi uporabom posebnog uređaja – potenciostata, koji je shematski prikazan slikom 24. Pomoću potenciostata se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. 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. [14]

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 korozivskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani uzorak), referentne (npr. Hg/Hg₂Cl₂) i pomoćne elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat. [14]

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim se uvjetima uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda, ZKE standardnog potencijala +0,242 V s obzirom na vodikovu elektrodu. Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozivski postojana materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode najčešće od grafita između kojih je simetrično postavljena radna elektroda. [14]



Slika 24. Shematski prikaz elektrochemijskih ispitivanja [31]

5.5.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Prije početka polarizacijskih mjerenja, sustav se treba stabilizirati. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode spoji otvoreno, te se mjeri razlika potencijala između spomenutih elektroda u funkciji vremena. Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog kruga. Površina metala također je u stacionarnom stanju, te su anodna struja oksidacije i katodna struja redukcije jednakog iznosa, ali suprotnog smjera. [14]

Praćenjem promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenu, moguće je dobiti podatke u korozivskom ponašanju ispitivanog uzorka u tom mediju: pozitivne vrijednosti ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini), negativne vrijednosti ukazuju na nestabilnost, tj. otapanje (koroziju), a mijenjajuće vrijednosti (od negativnih prema pozitivnima) ukazuju na spontanu pasivaciju. [14]

5.5.1.2. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija jedna je od dinamičkih metoda elektrokemijskog ispitivanja korozije, gdje se definira težnja nastanka rupičaste korozije u nekom mediju. Metoda se vrši na način da se potencijal uzorka neprekidno pomiče u anodnom smjeru, dok se ne ostvari unaprijed određena jačina struje (najčešće 1 mA/cm^2) između radne i pomoćne elektrode, a nakon toga se u nastavku ispitivanja potencijal vraća u katodnom smjeru do kraja anodnog područja, koje onda karakterizira područje kružnog pomicanja potencijala. Grafikon dobiven kao rezultat pokusa prikazuje odnos između potencijala elektrode i logaritma neto vrijednosti struje koja teče između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode. Izgled grafikona je karakterističan, a potencijal na kojem se rupičasta korozija E_{pit} (ako se pojavi piting) identificira opaža se naglim skokom jakosti struje tijekom faze pomaka potencijala u anodnom smjeru. [31]

Kod potencijala koji su negativniji od potencijala repasivacije, neće doći do rupičaste korozije metala. Dijagram cikličke polarizacije može imati drugačiji oblik u pogledu odnosa između potencijala rupičaste korozije i potencijala repasivacije. Dogodi li se da su navedena dva potencijala jednaka, možemo očekivati malu mogućnost pojave rupičaste korozije. Kada je potencijal rupičaste korozije (E_{pit}), negativniji od zaštitnog potencijala (E_{zas}), težnja k pojavljivanju rupičaste korozije ne postoji. U situaciji gdje je potencijal rupičaste korozije pozitivniji od zaštitnog potencijala, u tom će mediju doći do nastanka rupičaste korozije. Neka gruba procjena kaže da veće histerezno odstupanje na grafikonu cikličke polarizacije znači i veći mogućnost pojave rupičaste korozije u tom mediju. [31]

Dijagram cikličke polarizacije, osim procjene mogućnosti pojave rupičaste korozije, može poslužiti i za procjenu mogućnosti pojave ostalih oblika lokalizirane korozije. Jasno je, primjerice, da većina metala sklonih nastanku rupičaste korozije, pokazuju i sličnu podložnost prema koroziji u procjepu. Ukoliko govorimo u potencijalima koji su između potencijala rupičaste korozije i potencijala repasivacije, neće doći do nastajanja novih pitova, no već postojeći lokaliteti rupičaste korozije i korozije u procjepu nastaviti će dalje korodirati. Iz tog je razloga važno da metali podložni nastanku rupičaste korozije budu dobro mehanički obrađeni prije upotrebe, te moraju biti uklonjene sve lokalne nečistoće, oštećenja ili ostale nepravilnosti koje bi mogle uzrokovati nastanak rupičaste korozije ili korozije u procjepu. Postoje i metode koje egzaktnije definiraju potencijal repasivacije, ali su za to najčešće potrebni složeniji uređaji koji zahtijevaju više vremena. [31]

5.5.1.3. Linearna polarizacija

Za praćenje vrijednosti polarizacijskih otpora koristi se metoda linearne polarizacije. Prilikom mjerenja ne dolazi do oštećivanja formiranog zaštitnog sloja, tako da ova metoda nije destruktivna. Polarizacijski otpor, poznat još i kao Faradayeva reakcija (R_p), definiran je kao otpor elektroaktivnih čestica kod prolaza iz jedne faze (metalne) u drugu (elektrolit) i obratno. Prema istraživanju F. Mansfelda, u blizini korozijskog potencijala je međuodnos struje I potencijala linearan, pa se polarizacijski otpor (R_p) može odrediti iz nagiba, tj. koeficijenta smjera pravca prema jednadžbi [32]:

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} \quad (1)$$

Budući da se polarizacijski se otpor definira prema potencijalu otvorenog kruga (E_{ok}) u području polarizacije ± 20 mV, ovu metodu ubrajamo u nedestruktivne metode, a omogućuje određivanje otpora polarizacije u vremenu. [32]

5.5.1.4. Tafelova ekstrapolacija

Julius Tafel nije se bavio korozijom, ali područja korozije i elektrokemije općenito duguju mnogo Tafelovom "zakonu" koji je definirao odnos između gustoće struje i elektrokemijskog potencijala. Metoda Tafelove ekstrapolacije zapravo se temelji na Butler-Volmerovoj jednadžbi, koja se smatra osnovnom jednadžbom elektrokemijske kinetike. Njome je definirana ukupna struja koja prolazi iz jedne faze u drugu, na kojima se odvijaju katodna i anodna reakcija, a nisu pod difuzijskom kontrolom [33]:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (2)$$

i - gustoća struje

i_0 - gustoća struje izmjene

F - Faradayeva konstanta, $F=9,648 \times 10^4$ Cmol⁻¹JK⁻¹mol⁻¹

R - opća plinska konstanta, $R=8,314$

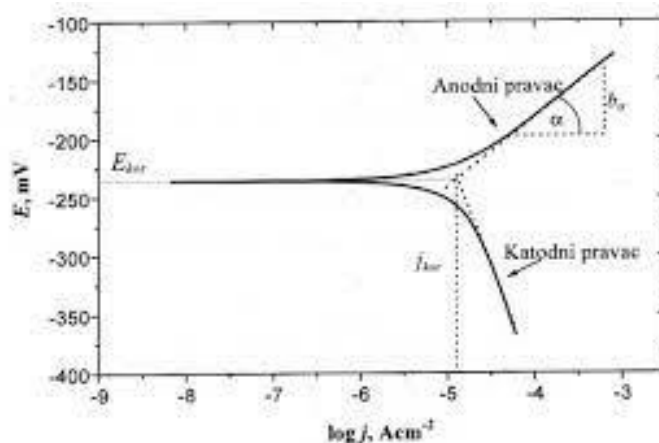
η - prenapon, $\eta=E-E^\circ$ [mV]

T - termodinamička temperatura

z - broj elektrona

α - koeficijent prijenosa

Otprilike stoljeće nakon Tafelovog objavljivanja svog rada, iznjedrila se više teorijskih tumačenja njegovog zakona, a mnogi su članci objavljeni u časopisu Corrosion Science (eng. znanost o koroziji). Tafelov zakon, čiji je dijagram prikazan slikom 25, smatra se temeljnim za tumačenje, razumijevanje i kvantificiranje većine znanosti o koroziji. Konkretno, u današnje vrijeme, elektrokemijska je korozija povezana s otopinama elektrolita, ali svojevremeno, za ovaj rani znanstveni rad Tafela, ovi procesi ne bi bili lako interpretativni, pa čak ni korisno primjenjivi. [33]



Slika 25. Prikaz dijagrama Tafelove ekstrapolacije [34]

Metoda Tafelove ekstrapolacije omogućuje izravno mjerenje brzine korozije i korozijskog potencijala te je vrlo korisna za predviđanje korozijskih svojstava u različitim eksploatacijskim uvjetima. Točnost ove metode je jednaka ili čak i veća u odnosu na konvencionalne metode ispitivanja korozije. S obzirom da se pomoću ove metode može na vrlo brz i efikasan način odrediti brzina korozije, primjena Tafelovog dijagrama izrazito je korisno za procjenu korozivnosti materijala u nekom mediju te također za procjenu djelotvornosti inhibitora. [33]

5.5.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom (AC-tehnike)

Sedamdesetih godina prošloga stoljeća uvedena su u elektrokemijska ispitivanja tehnike s izmjeničnom strujom. Mjeri se polarizacijski otpor metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, koja se i danas vrlo često koristi pri istraživanju korozije, zaštitnih prevlaka i inhibitora korozije. U elektrokemijskim ispitivanjima AC-tehnikama ne dolazi do narušavanja sustava, što je često slučaj kod DC-tehnika, što se smatra glavnom prednošću zbog kojih se AC-tehnikama počesto daje prednost. [14]

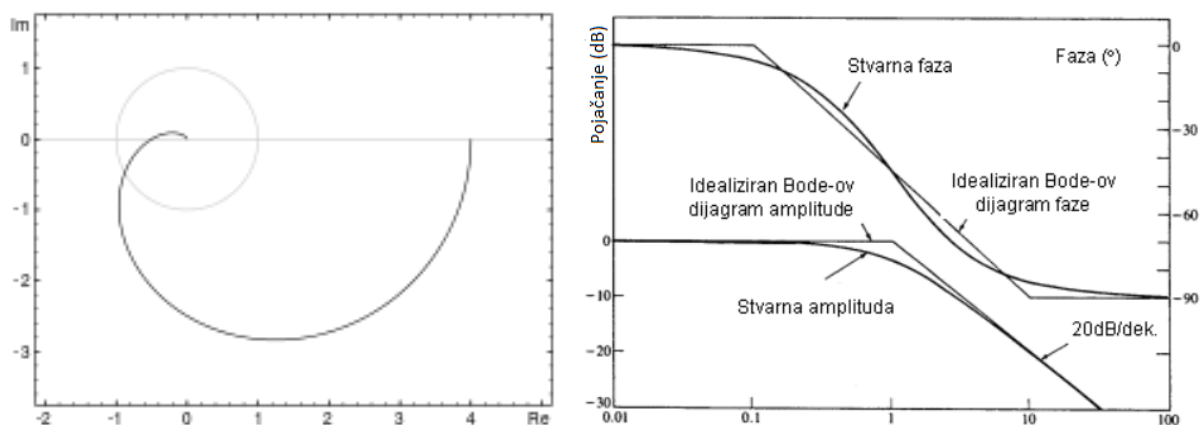
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV) te širokog opsega frekvencija (1 mHz – 1 MHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije. Kako su korozijski procesi grubo rečeno nelinearni, a teoriju izmjeničnih struja se temelji na linearnosti, amplituda sinusoidalnog signala ΔE mora biti vrlo mala tako da je odziv ispitivanog sustava linearan. [14]

Osnovna teorijska prednost EIS-a je da omogućuje korištenje električnog modela za predodžbu nekog elektrokemijskog sustava. Međufazna granica između elektrode i elektrolita na kojoj se zbiva elektrokemijska reakcija, analogna je električnu krugu koji se sastoji od otpornika i kondenzatora, što znači da se teorija AC-kruga može iskoristiti za karakteriziranje elektrokemijskog sustava. Glavni nedostatak EIS-a je što se impedancijski spektar dobiven za neki elektrokemijski sustav može povezati s jednim ili više ekvivalentnih krugova. [14]

Iz određenog elektrokemijskog modela mogu se povezati fizikalna i kemijska svojstva sustava s elementima električnog kruga i izvući numeričke vrijednosti sukladno izmjerenim podacima s modelom kruga. Interpretacijom rezultata dolazi se do informacija o elektrokemijskim parametrima površine elektrode te do podataka o korozijskom procesu i njegovom mehanizmu. Brzina korozija može se izračunati iz polarizacijskog otpora ili iz otpora prijenosu naboja. [14]

Da bi se dobila ukupna impedancija u strujnome krugu, potrebno je kombinirati impedancijske vrijednosti pojedinih elemenata. Za dva serijski spojena elementa kruga ukupna je impedancija vektorski zbroj pojedinačnih vrijednosti impedancija, a za paralelno spojene elemente kruga zbrajaju se vrijednosti inverzne impedancije, tj. admitancije.

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije u odnosu prema realnoj komponenti za svaku pobudnu frekvenciju. Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskih spektara koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije i faznoga pomaka u odnosu na logaritam frekvencije. [14] Bodeov i Nyquistov dijagram prikazani su na slikama 26. a) i b).



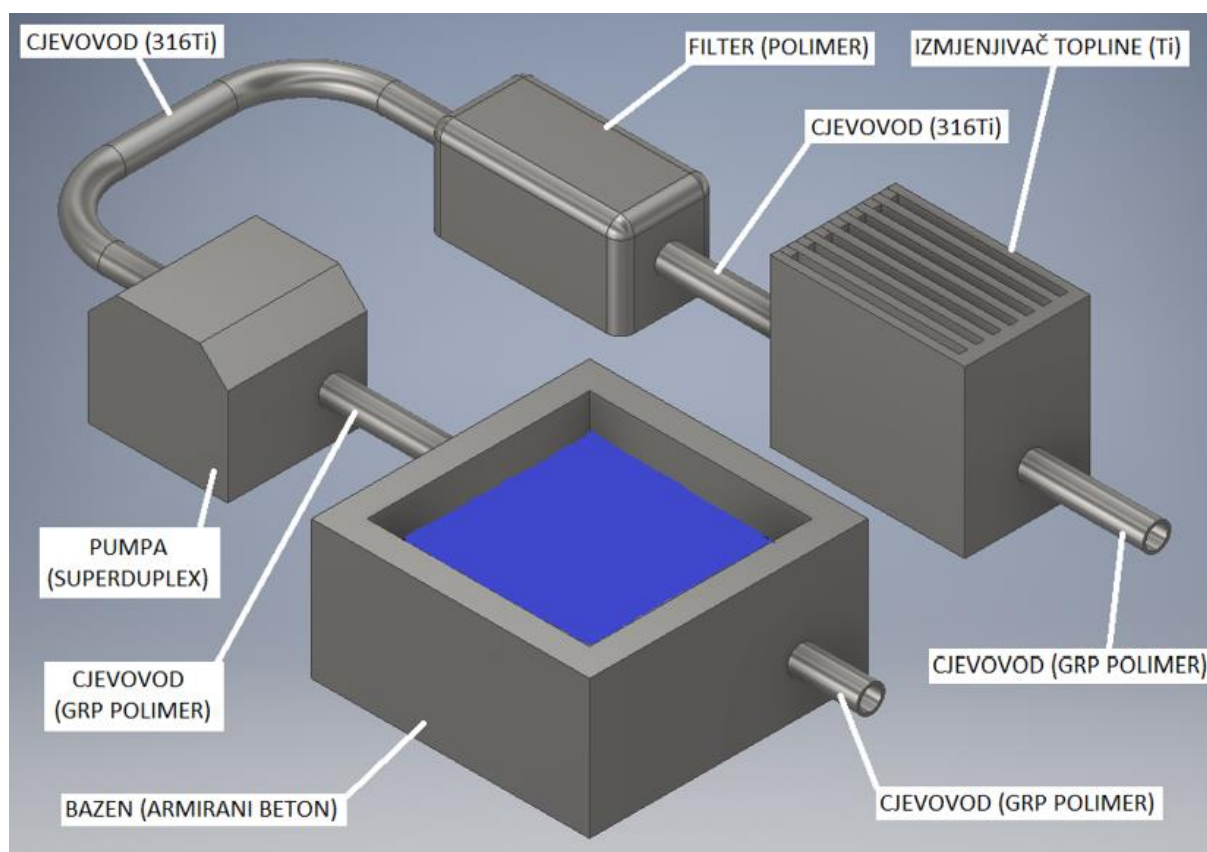
Slika 26. Prikaz a) Nyquistovog dijagrama [35], i b) Bodeovog dijagrama [36]

EIS tehnikom često se ispituje i poroznost premaza. Odabir odgovarajućeg ekvivalentnog kruga ovisi o prionjivosti premaza na podlogu i stanju podloge, tj. je li podloga već otprije bila oštećena korozijom, a kod analiziranja premaza također se koriste Nyquistov i Bodeov dijagram. EIS se pokazala kao učinkovita nerazorna tehnika za istraživanje premaza kojom je moguće opisati ponašanje organskih premaza u smislu unosa vode u prema, gubitka prionjivosti, mjehuranja, ljuštenja i korozije podloge ispod premaza. Primjena EIS-a omogućuje proizvođačima premaza i istraživačima da brzo dođu do detaljnih informacija o zaštitnim svojstvima premaza u različitim elektrolitima koji simuliraju okolišne uvjete u eksploataciji, zbog čega je EIS danas standardan alat za kontroliranje stanja premaza u razvoju i istraživanjima. [14]

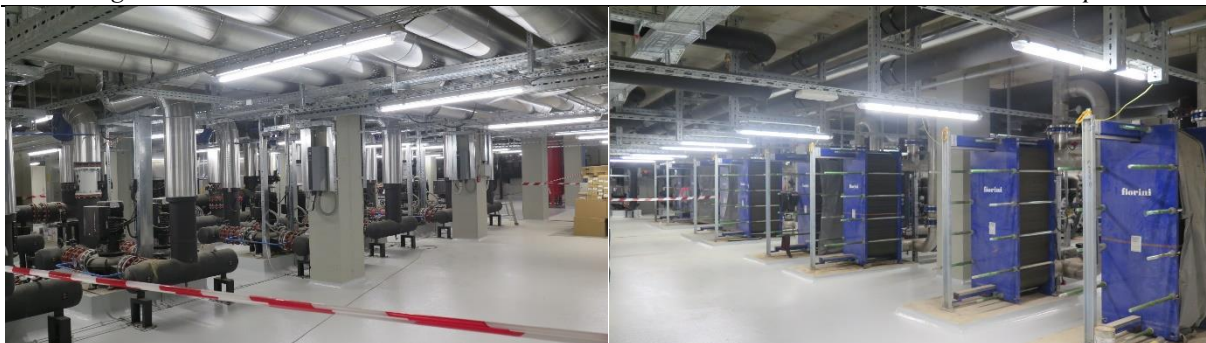
6. Eksperimentalni dio

6.1. Primjer korozijskog oštećivanja morskom vodom – motiv za eksperimentalno istraživanje

Sustav grijanja, ventilacije i hlađenja (eng. HVAC - heating, ventilation, and air conditioning) u hotelskom kompleksu pretrpio je teška korozijska oštećenja, koja su ispitana i analizirana na Fakultetu strojarstva i brodogradnje (FSB) u Zagrebu. Kao energetski izvor koristi se morska voda koja kroz GRP polimerni cjevovod ulazi u bazen izrađen od armiranog betona. Iz njega se morska voda pumpama, izrađenim od superdupleks nehrđajućeg čelika, distribuira cjevovodima od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 316Ti (EN 1.4571) do polimernih filtera, gdje se uklanjaju čestice veće od 100 μm . Filtrirana se morska voda cjevovodima od nehrđajućeg čelika iste kvalitete (AISI 316Ti / EN 1.4571) dovodi do pločastih izmjenjivača topline izrađenih od titana, da bi se potom vraćala u more što je predočeno slikama 27 i 28.

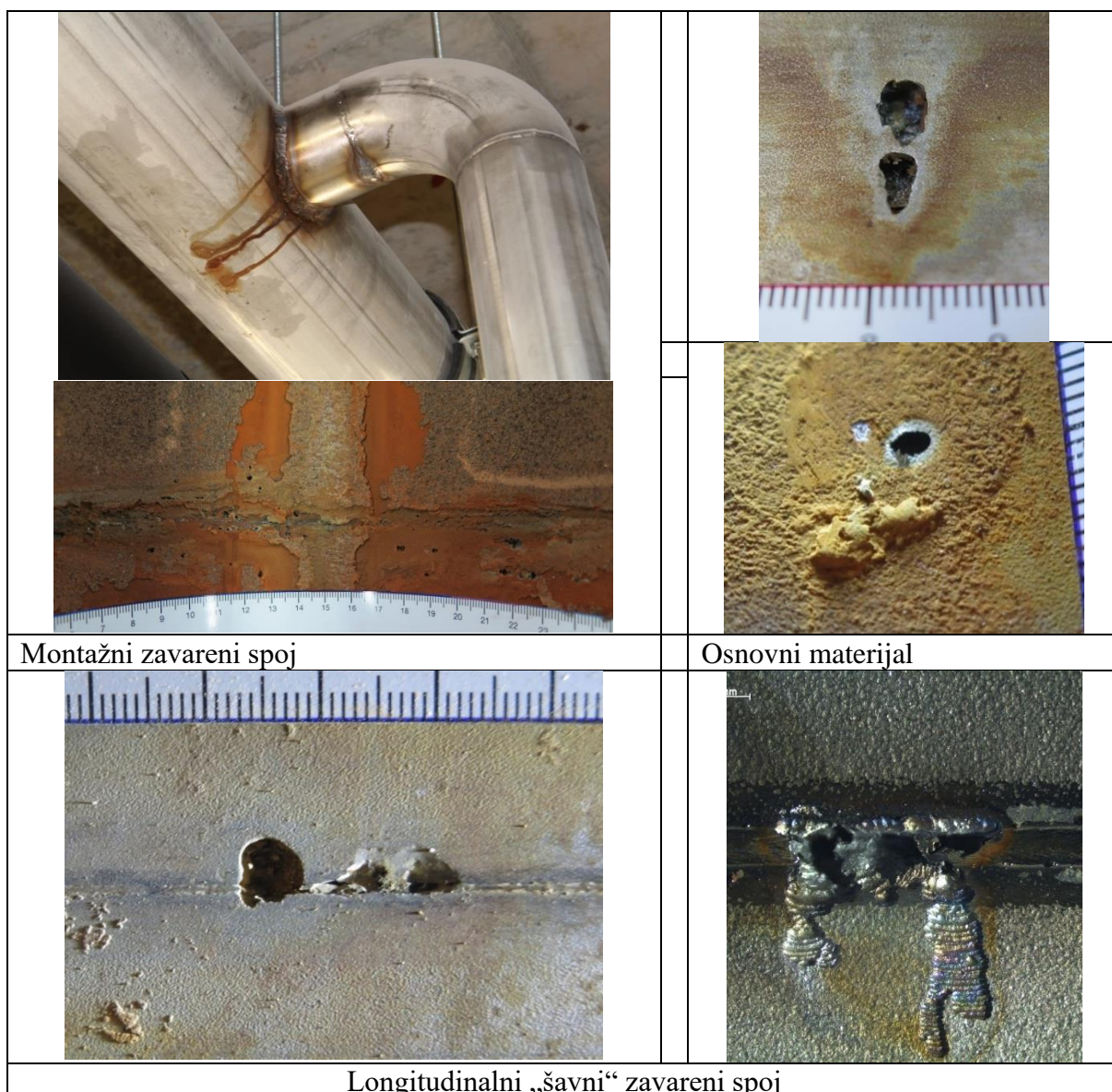


Slika 27. Shematski prikaz HVAC postrojenja



Slika 28. Energetski blok – HVAC sustav

Nedugo nakon završetka izgradnje i puštanja HVAC sustava u pogon, primijećena su ozbiljna korozijska oštećenja u određenim dijelovima postrojenja, koja su prikazana slikom 29.



Slika 29. Prikaz slučaja oštećivanja HVAC postrojenja - AISI 316Ti (EN 1.4571)

6.2. Uvod u eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada provedena su elektrokemijska laboratorijska korozijska ispitivanja različitih materijala, među kojima više vrsta nehrđajućeg čelika, s ciljem utvrđivanja njihovih svojstava u morskom okruženju, kako bi analizirali uzrok nastanka prikazanih korozijskih oštećenja u HVAC postrojenju u kojem su bili oštećeni isključivo dijelovi sustava načinjeni od austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316Ti (EN 1.4571).

Ispitivanja su provedena na osam uzoraka izrađenih od ukupno šest različitih materijala:

- AISI 316Ti (EN 1.4432) – osnovni materijal, neuklonjeni i uklonjeni toplinski oksidi
- AISI 904L (EN 1.4539)
- AISI 254 SMO (EN 1.4547)
- AISI 2304 (EN 1.4362)
- AISI 2507 (EN 1.4410)
- Titan Gr. 1

Nad uzorcima je proveden niz elektrokemijskih ispitivanja koristeći otopinu vode s 3.5% natrijevog klorida (NaCl), što bi odgovaralo prosječnom salinitetu mora. Provedena su sljedeća elektrokemijska ispitivanja:

- određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga
- ciklička polarizacija
- linearna polarizacija
- Tafelova ekstrapolacija.

6.3. Ispitivanje kemijskog sastava uzoraka

Ispitivanje kemijskog sastava uzoraka odrađeno je pomoću uređaja proizvođača Olympus, naziv modela Portable X-Ray Analyzer, prikazan slikom 30. Navedeni uređaj radi na principu nedestruktivne rendgenske fluorescentne spektroskopije (XRF). Uređaj radi na principu elektromagnetskih zraka s valnim duljinama između 0,001 i 10 nm, što otprilike odgovara spektru ultraljubičastih i gama zraka. [37]



Slika 30. Ilustrirani prikaz uređaja Portable X-Ray Analyzer [37]

Iako se X-zrake (tj. Rendgenske zrake) najčešće primjenjuju u medicinske svrhe, one se također koriste u mnogim drugim područjima, uključujući različite tehnike mjerenja. Svi elementi imaju određeni specifičan broj elektrona koji okružuju jezgru, a svaki elektron i atom emitiraju određenu količinu emisije fotona. Kada X-zrake s dovoljno energije pogode atome na željenom mjestu, one koriste svoju energiju da pomaknu elektrone iz orbita atoma, čineći te atome nestabilnima. Kako bi se uspostavila ravnoteža, elektroni iz okolnih atoma ulaze u orbite prvog atoma radi udara X-zraka. Emisija fotona iz uravnoteženih elektrona je "potpis" elementa, a uređaj detektira kemijski sastav materijala čitajući emisiju fotona. [37]

Rezultati provedenog XRF ispitivanja kemijskog sastava prikazani su u tablici 3. u kojoj su navedene i izračunate vrijednosti PREN – otpornosti na rupičastu koroziju.

Tablica 3. Prikaz kemijskog sastava ispitnih uzoraka [29]

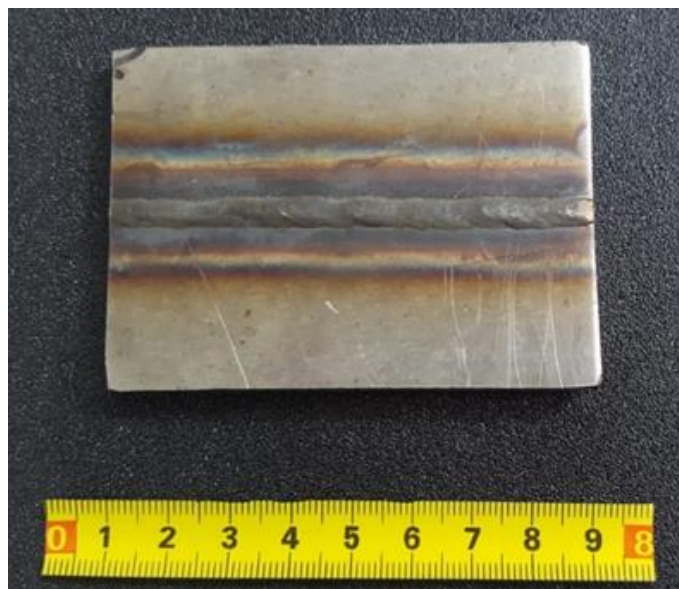
Čelik	Kemijski sastav, %							PREN
	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Ti	Fe	
AISI 316Ti (EN 1.4571)	16,7	10,6	2	1,4	0,3	0,3	ostatak	23
AISI 904L (EN 1.4539)	19,7	24,5	4,3	1,4	0,3	/	ostatak	33
AISI 254SMO (EN 1.4547)	19,3	18,6	6,1	0,8	0,3	/	ostatak	38,5
AISI 2304 (EN 1.4362)	22,1	4,8	0,3	1,2	0,3	/	ostatak	23
AISI 2507 (EN 1.4410)	22,8	7,8	3,7	1,6	0,4	/	ostatak	34,5
Titan Gr.1	/	/	/	/	0,2	99,8	/	/

6.4. Priprema ispitnih uzoraka

Prije početka provođenja elektrokemijskih pokusa prvo je bilo potrebno pripremiti uzorke, tu se podrazumijeva obrada površine uzoraka brusnim papirom (slika 31.) te čišćenje, tj. ispiranje etanolom nakon brušenja. Ispitni uzorci materijala AISI 316Ti (EN 1.4571) koji sadrže zavar izveden TiG postupkom zavarivanja, nisu podvrgnuti brušenju, niti ispiranju etanolom, kako bi se zadržala što je moguće sličnija površina kakva je ostala nakon postupka zavarivanja, odnosno naknadne obrade kemijskim nagrivanjem. Posebice se to odnosi na uzorak koji nije obrađen nagrivanjem, jer bi eventualnim brušenjem mogli ukloniti toplinske okside, koji su bitan faktor kod elektrokemijskih ispitivanja.

**Slika 31. Postupak brušenja ispitnog uzorka brusnim papirom**

Kod ispitnog uzorka koji je kemijski obrađen, korišteno je kemijsko sredstvo za nagrizanje koje sadrži dušičnu (HNO_3) i fluorovodičnu kisleinu (HF). Ispitni uzorci materijala AISI 316Ti (EN 1.4571) s uklonjenim i neuklonjenim toplinskim oksidima prikazani su slikom 32.



s neuklonjenim toplinskim oksidima



s uklonjenim toplinskim oksidima

Slika 32. Ispitni uzorak materijala AISI 316Ti (EN 1.4571)


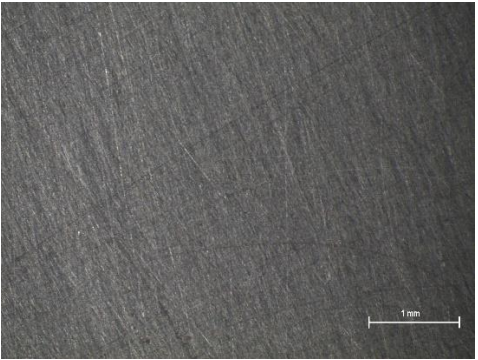





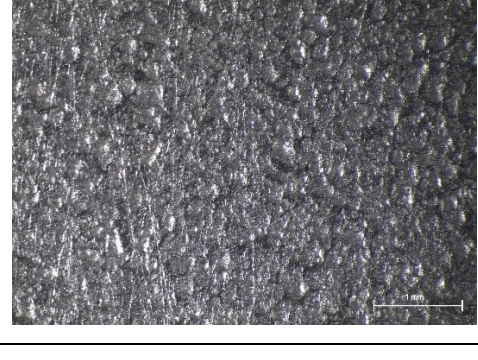
6.5. Stereomikroskopsko ispitivanje uzoraka prije elektrokemijskih ispitivanja

Prije samih elektrokemijskih ispitivanja odrađeno je stereomikroskopsko ispitivanje uzoraka, kako bi imali detaljan uvid u stanje površine uzoraka. Korišten je stereomikroskop Leica Mz76, koji je prikazan slikom 33. Ispitni su uzorci snimljeni pod povećanjem od 7.88 puta te pod povećanjem od 25 puta. Kod ispitnih uzoraka materijala AISI 316Ti (EN 1.4571) koji sadrže zavar, ispitivanja su provedena u pojedinim karakterističnim dijelovima površine ispitnih uzoraka i to u područjima unosa topline, dok je kod ostalih materijala ispitan, i stereomikroskopski snimljen osnovni materijal. Rezultati stereomikroskopskih ispitivanja prije provođenja elektrokemijskih ispitivanja prikazana su u tablici 4.


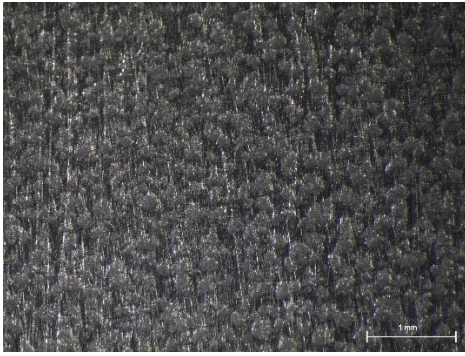
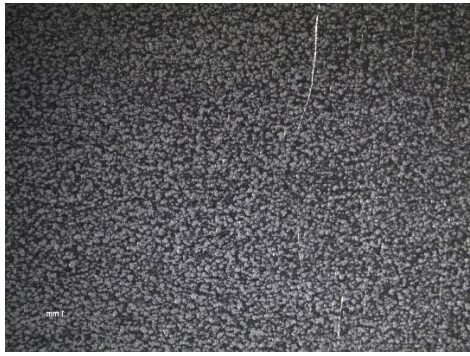
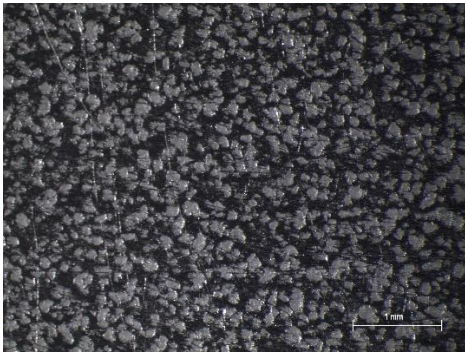

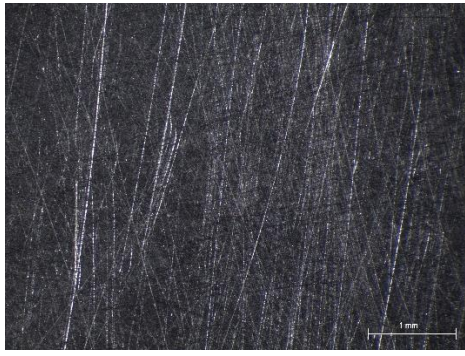
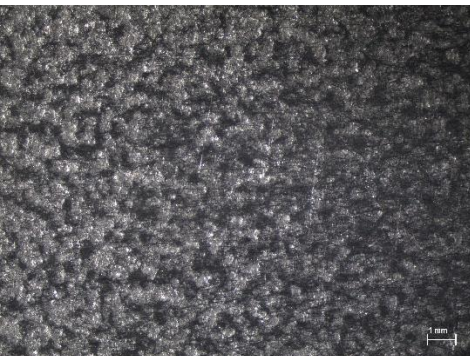
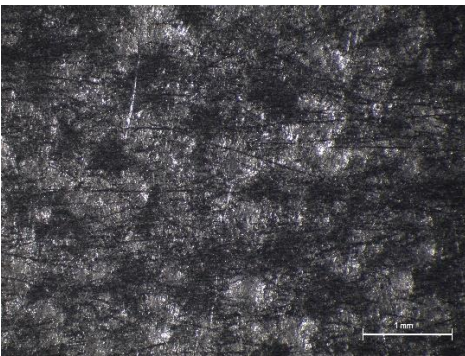


Slika 33. Prikaz stereomikroskopa Leica Mz76

Tablica 4. Stereomikroskopsko ispitivanje prije provođenja korozivskih ispitivanja

<p>AISI 316Ti (EN 1.4571) osnovni materijal</p>		
<p>AISI 316Ti (EN 1.4571) neobrađen</p>		
<p>AISI 316Ti (EN 1.4571) obrađen nagrizanjem</p>		
<p>AISI 904L (EN 1.4539)</p>		

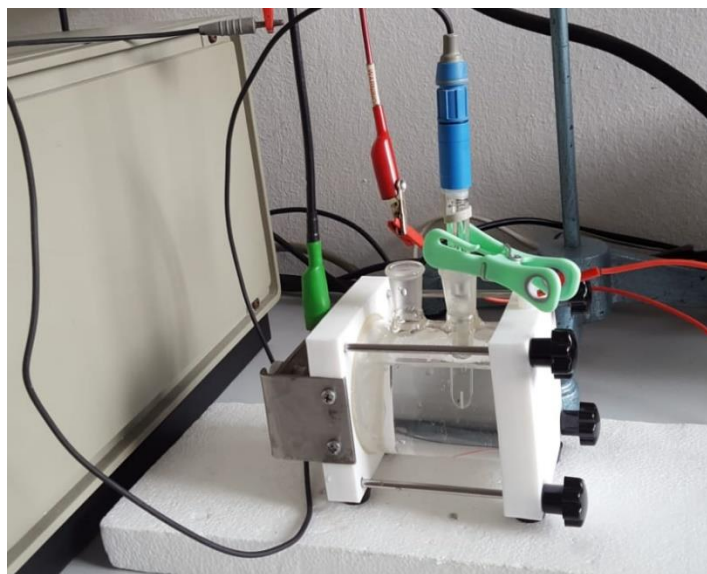
Tablica 4. Stereomikroskopske fotografije prije provođenja korozivskih ispitivanja - nastavak

AISI 254SMO (EN 1.4547)		
AISI 2304 (EN 1.4362)		
AISI 2507 (EN 1.4410)		
Titan Gr.1		

6.6. Elektrokemijska ispitivanja

6.6.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Prije provođenja elektrokemijskih ispitivanja potrebno je stabilizirati sustav, a to se napravi određivanjem potencijala otvorenog strujnog kruga. Prije svakog cikličkog te lineranog i Tafelovog ispitivanja provedeno je određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga koje je još skraćeno nazivamo i ECORR ispitivanje. Izgled elektrokemijske ćelije s kojom se provode elektrokemijska ispitivanja prikazana je slikom 34.



Slika 34. Prikaz elektrokemijske ispitne ćelije

Potenciostat je elektronički uređaj potreban za kontrolu ćelije s tri elektrode i izvođenje većine elektrokemijskih ispitivanja. Sustav funkcionira na način da održava potencijal radne elektrode na konstantnoj razini u odnosu na referentnu elektrodu podešavanjem struje na pomoćnoj elektrodi. Možda i najvažniji dio većine potenciostatskih elektroničkih sklopova je operacijsko pojačalo. Ovaj je uređaj temelj za moderne elektrokemijske studije koje koriste tro-elektrodni sustav za istraživanje reakcijskih mehanizama povezanih s redoks kemijom i drugim kemijskim fenomenima, tj. elektrokemijskih ispitivanja. U eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada korišten je potenciostat 273A proizvođača EG&G, koji se nalazi u Laboratoriju za zaštitu materijala na FSB-u. prikazan slikom 35. , gdje je spojen na elektrokemijsku ćeliju.



Slika 35. Prikaz potenciostata 273A

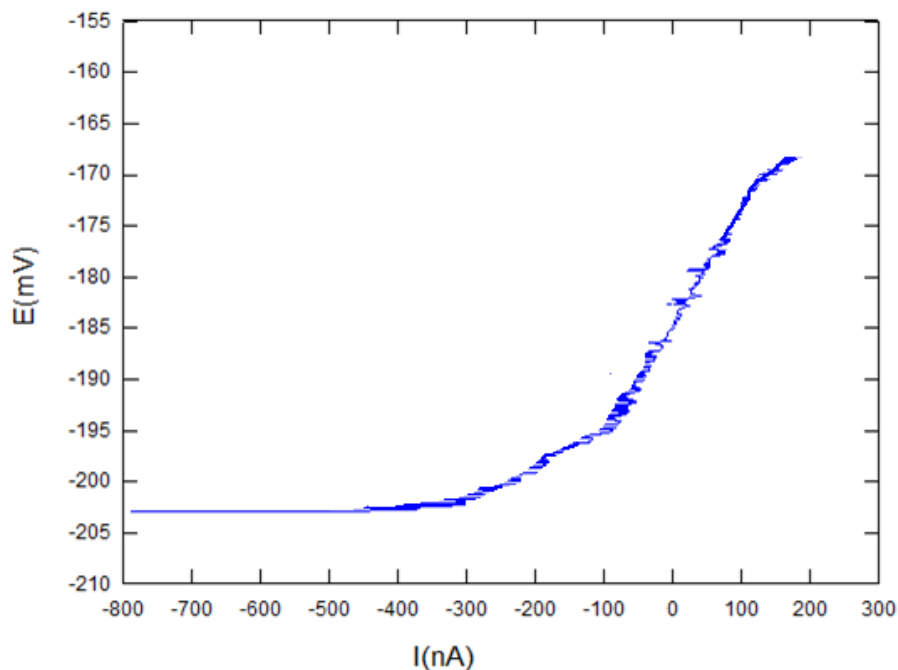
Rezultati tzv. E_{corr} ispitivanja (određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga) prikazani su tablicom 5.

Tablica 5. Rezultata određivanja potencijala otvorenoga strujnog kruga

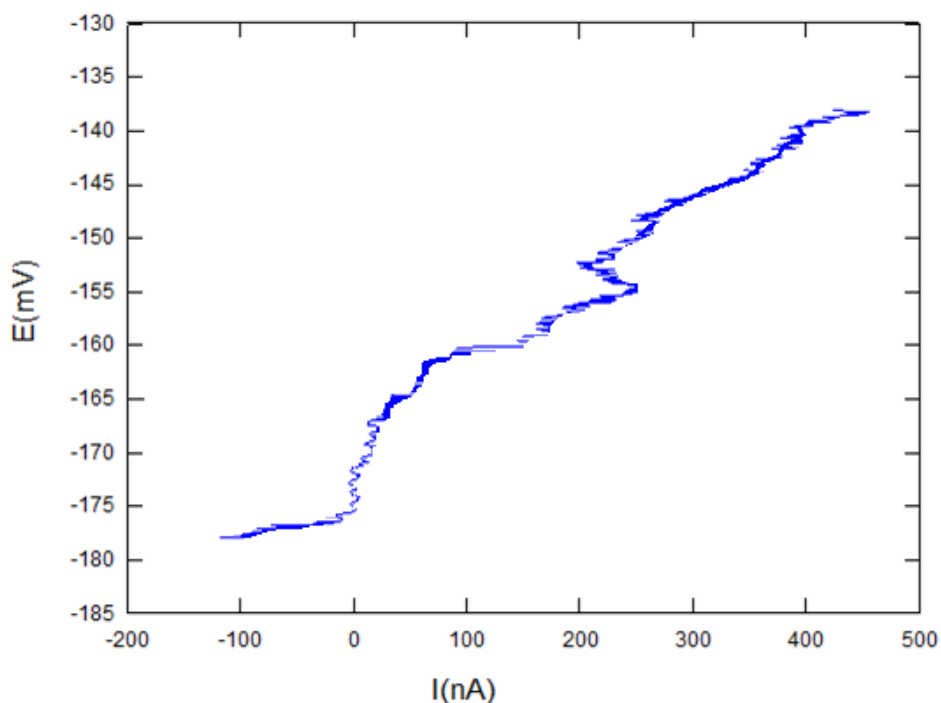
Materijal	Potencijal
AISI 316Ti (EN 1.4571) – osnovni materijal	-183 mV
AISI 316Ti (EN 1.4571) – s toplinskim oksidima	-202 mV
AISI 316Ti (EN 1.4571) – s uklonjenim toplinskim oksidima	-181 mV
AISI 904L (EN 1.4539)	-156 mV
AISI 254SMO (EN 1.4547)	-176 mV
AISI 2304 (1.4362)	-50 mV
AISI 2507 (1.4410)	-193 mV
Titan Gr.1	-355 mV

6.6.2. Linearna polarizacija

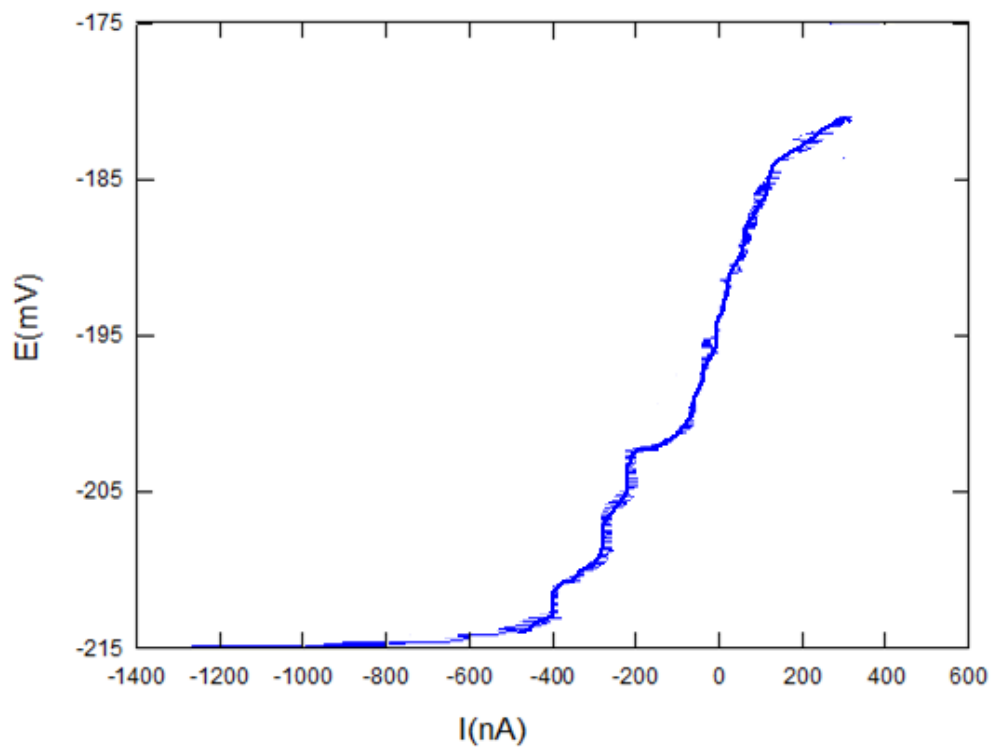
Nakon što je ECORR ispitivanjem odrađena stabilizacija sustava, ispitni su uzorci podvrgnuti ispitivanju linearne polarizacije. Slikama od 36. do 43. prikazani su dijagrami linearnih ispitivanja, a tablicom 6. prikazani su polarizacijski otpori, koji su bili i cilj ovog ispitivanja.



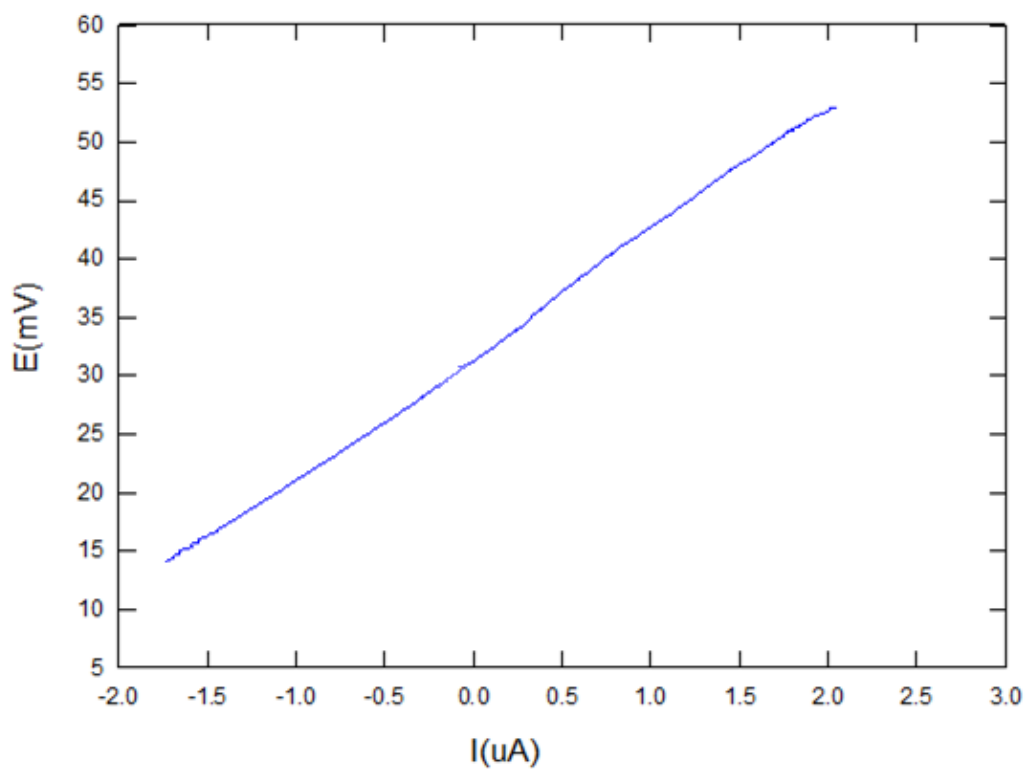
Slika 36. Dijagram linearne polarizacije za osnovni materijal čelika AISI 316Ti (EN 1.4571)



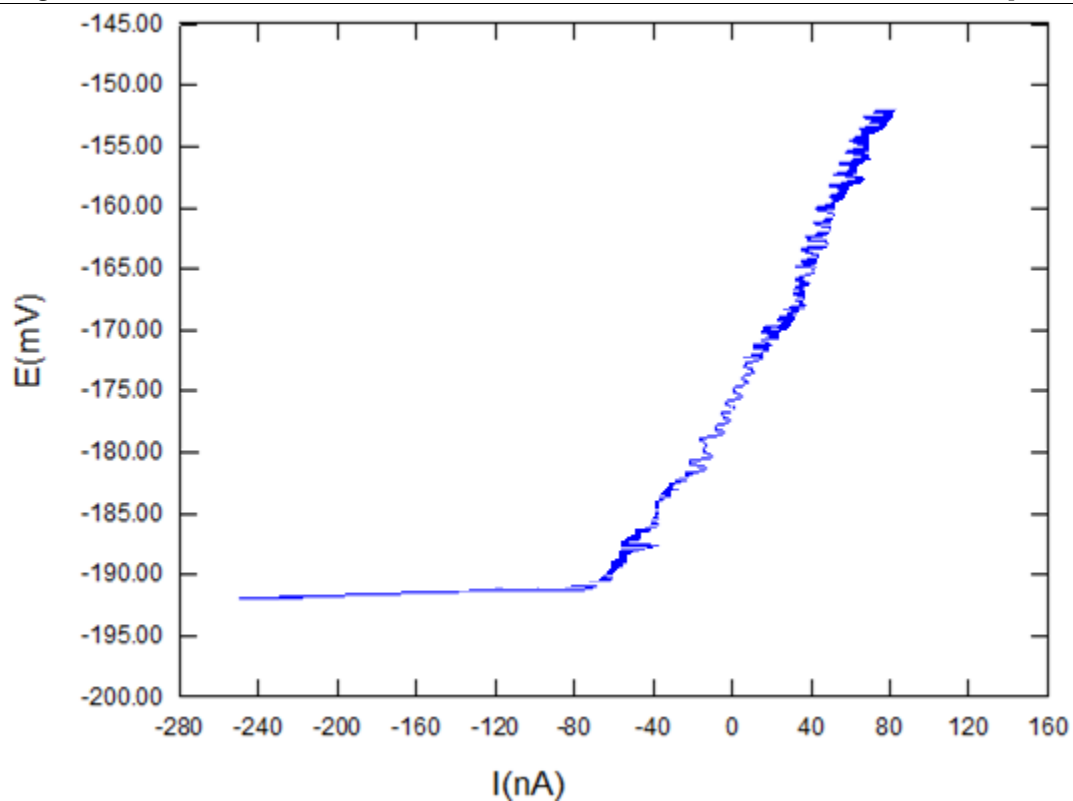
Slika 37. Dijagram linearne polarizacije za čelik 316Ti (EN 1.4571)
s toplinskim oksidima



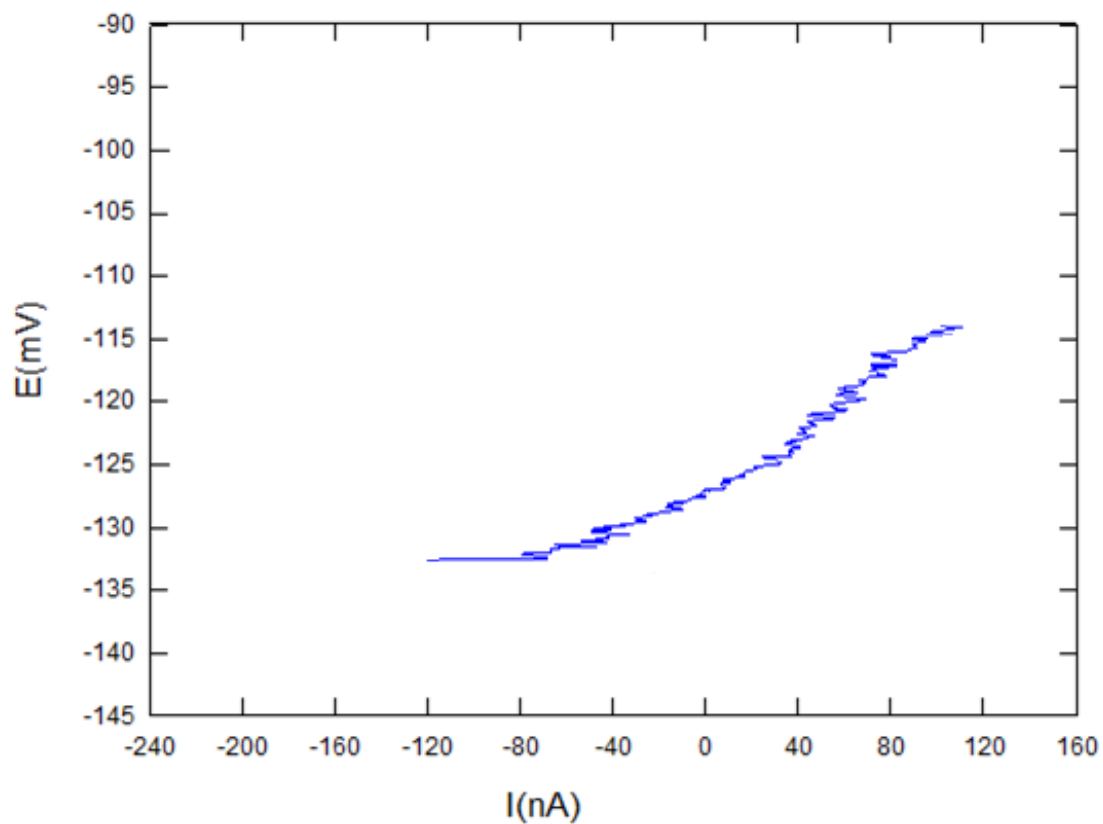
Slika 38. Dijagram linearne polarizacije za čelik AISI 316Ti (EN 1.4571) s uklonjenim toplinskim oksidima



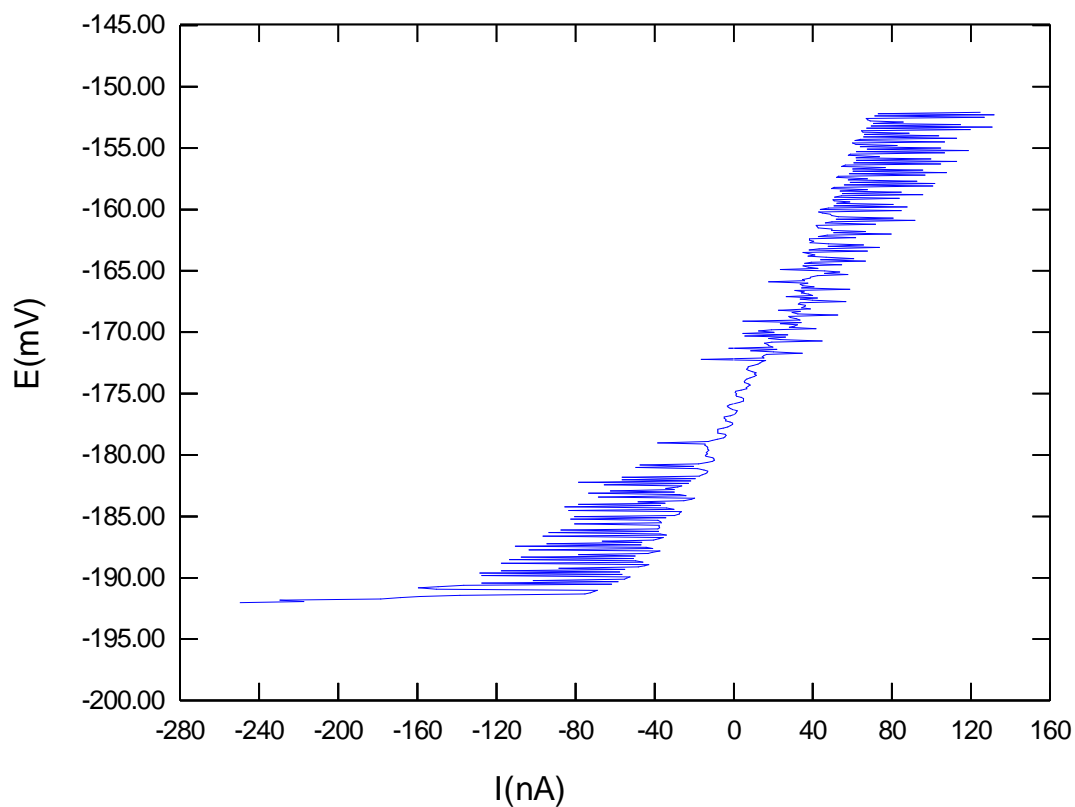
Slika 39. Dijagram linearne polarizacije za čelik AISI 904L (EN 1.4539)



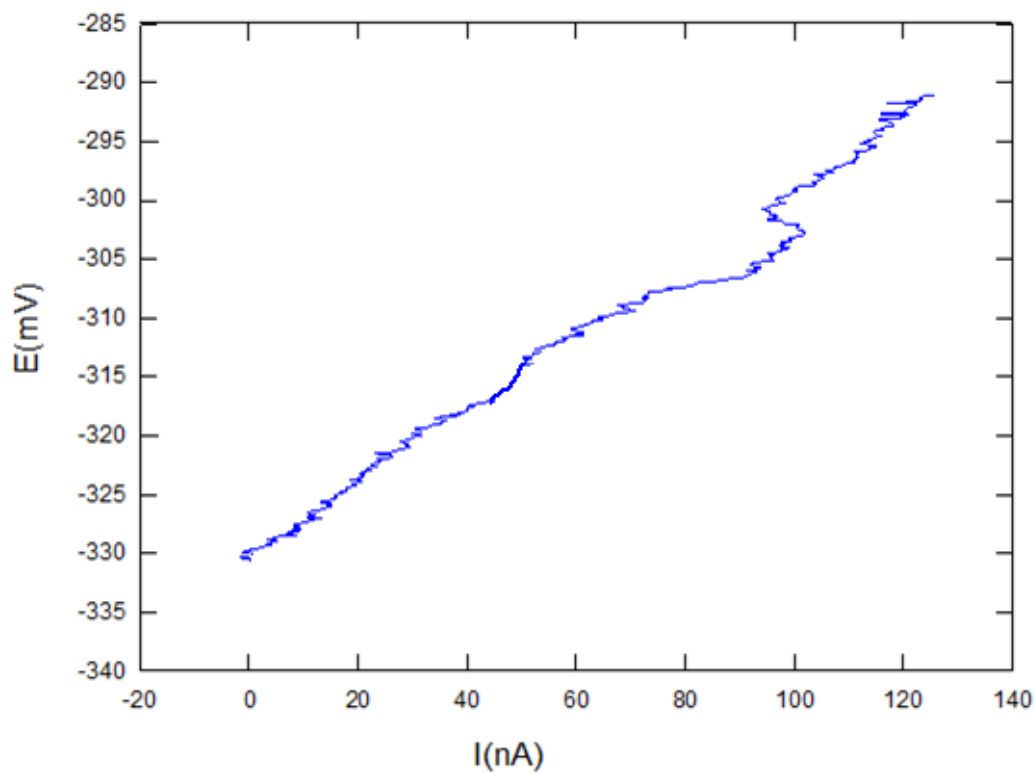
Slika 40. Dijagram linearne polarizacije za čelik AISI 254SMO (EN 1.4547)



Slika 41. Dijagram linearne polarizacije za čelik AISI 2304 (EN 1.4362)



Slika 42. Dijagram linearne polarizacije za čelik AISI 2507 (EN 1.4410)



Slika 43. Dijagram linearne polarizacije za titan Gr.1

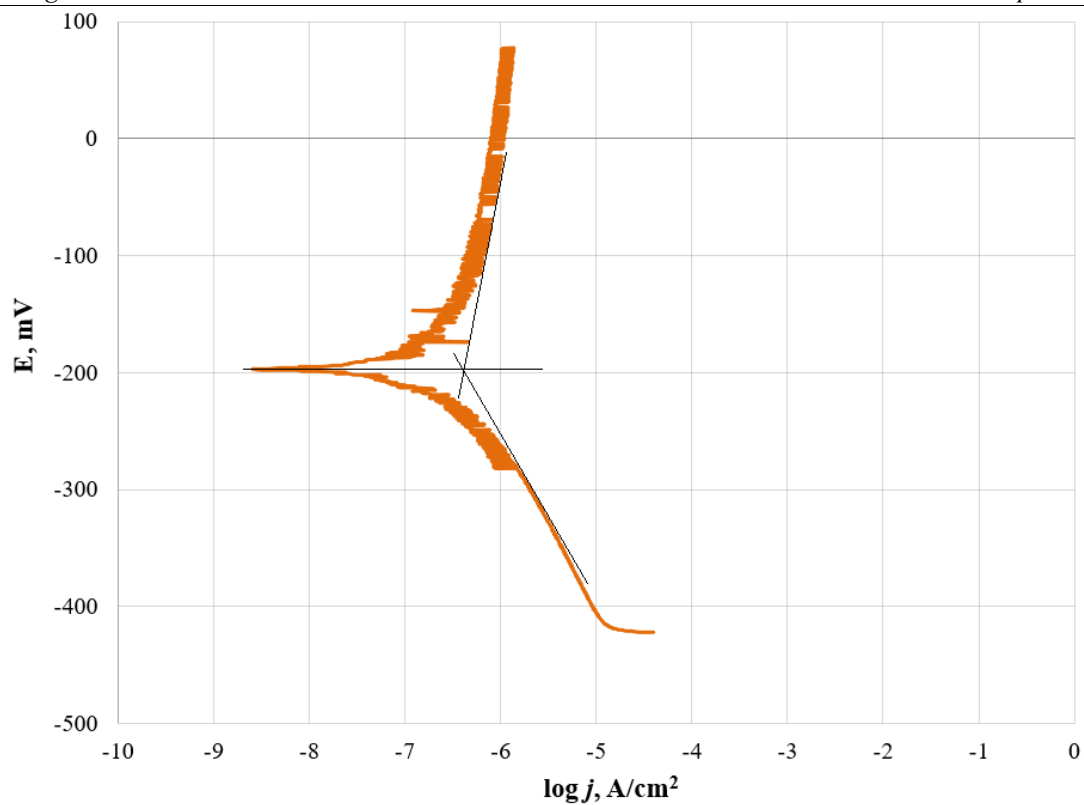
Tablica 6. Polarizacijski otpori dobiveni linearnom polarizacijom

Materijal	Polarizacijski otpor
AISI 316Ti (EN 1.4571) – osnovni materijal	46.14 kΩ
AISI 316Ti (EN 1.4571) – s toplinskim oksidima	76.42 kΩ
AISI 316Ti (EN 1.4571) – s uklonjenim toplinskim oksidima	53.4 kΩ
AISI 904L (EN 1.4539)	106.8 kΩ
AISI 254SMO (EN 1.4547)	173.5 kΩ
AISI 2304 (EN 1.4362)	94.5 kΩ
AISI 2507 (EN 1.4410)	198.3 kΩ
Titan Gr.1	186.8 kΩ

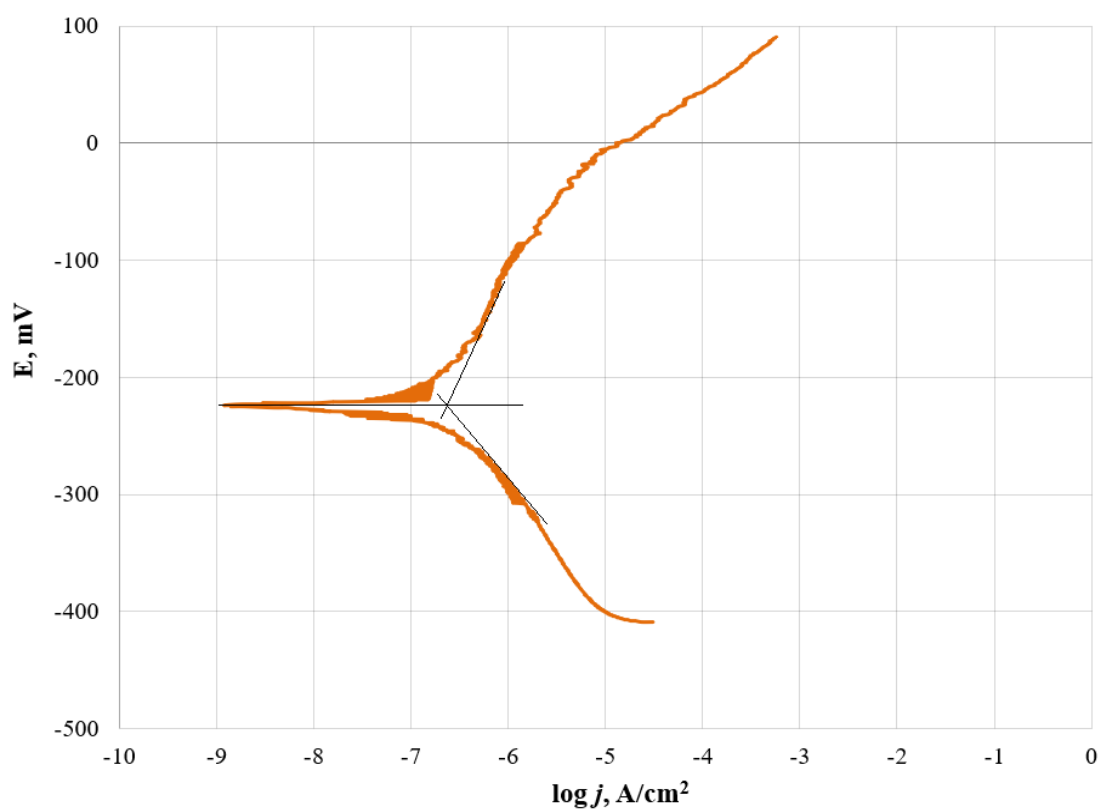
Materijal AISI 316Ti (EN 1.4571) pokazuje najmanji polarizacijski otpor, koji je obrnuto proporcionalan iznosu korozijske struje, pa se samim time pretpostavlja da će upravo taj materijal pokazati najveću brzinu korozije.

6.6.3. Tafelova ekstrapolacija

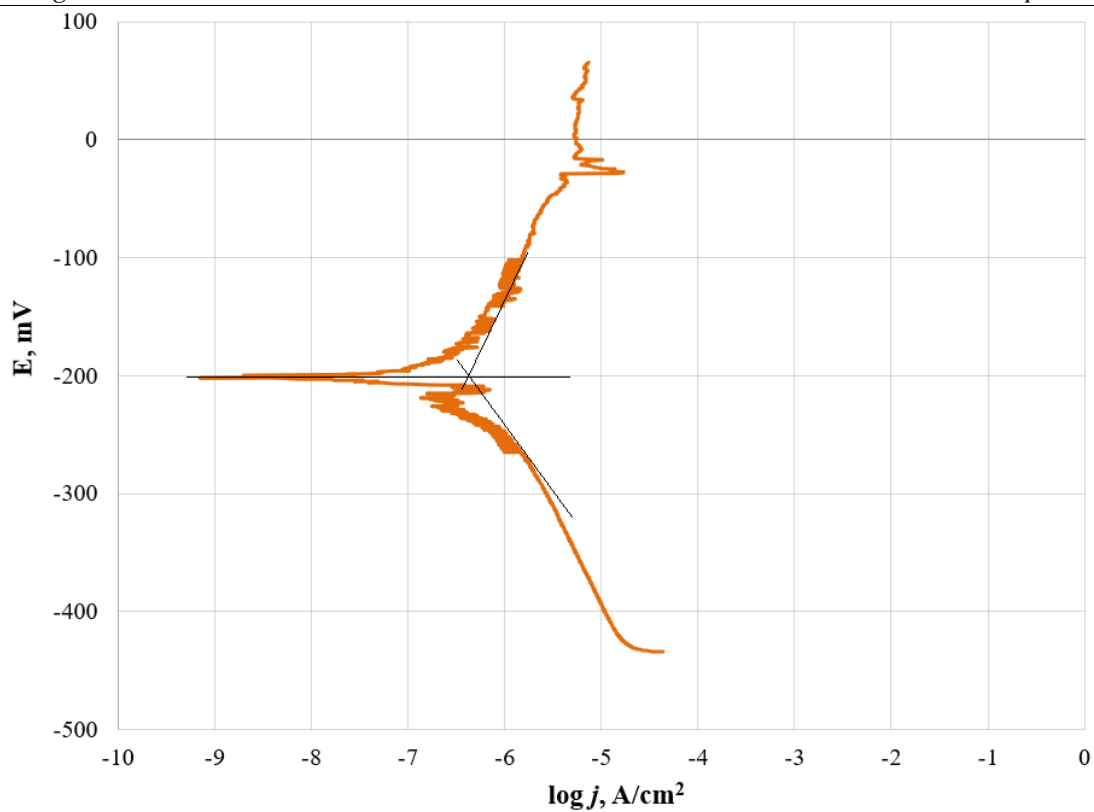
Tafelova ekstrapolacija možda je i najvažnije ispitivanje provedeno nad ispitnim uzorcima, jer se iz tih dijagrama određuje gustoća korozijske struje, a iz toga u konačnici i brzina korozije. Dijagrami Tafelovih ispitivanja provedenih nad uzorcima prikazani su slikama 44 do 51, a tablicom 7. prikazani su rezultati koji su dobiveni analiziranjem tih dijagrama.



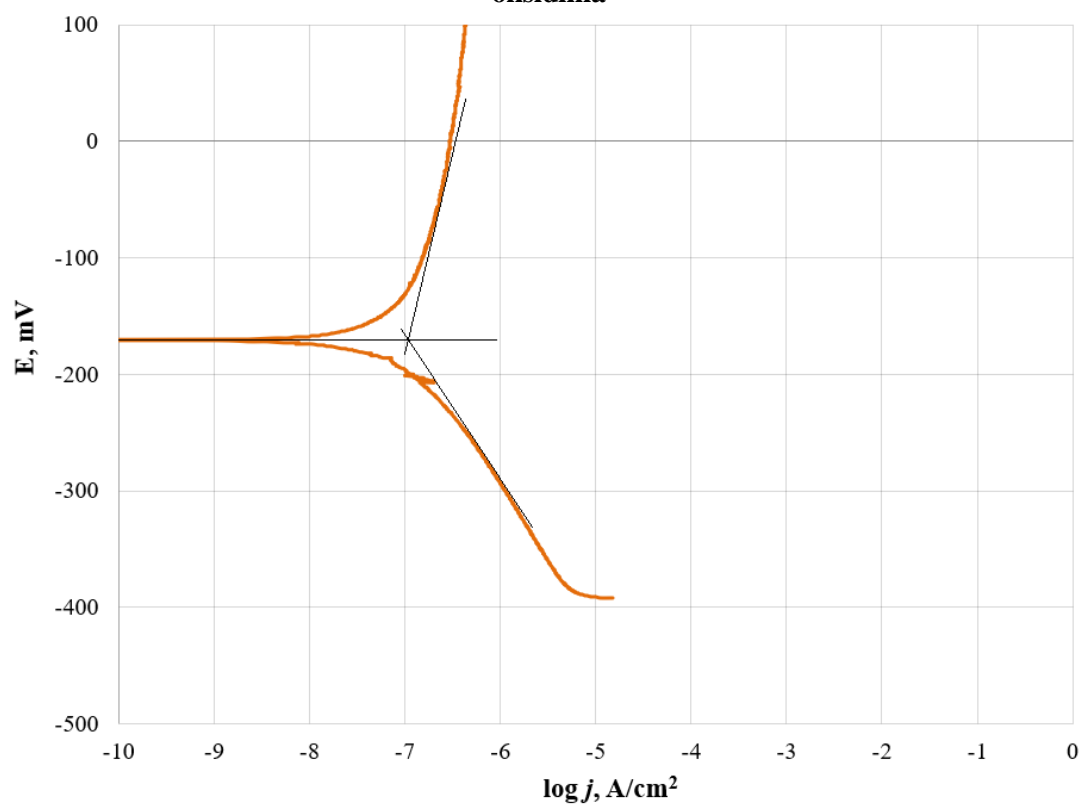
Slika 44. Dijagram Tafelove ekstrapolacije za osnovi materijal čelika AISI 316Ti (EN 1.4571)



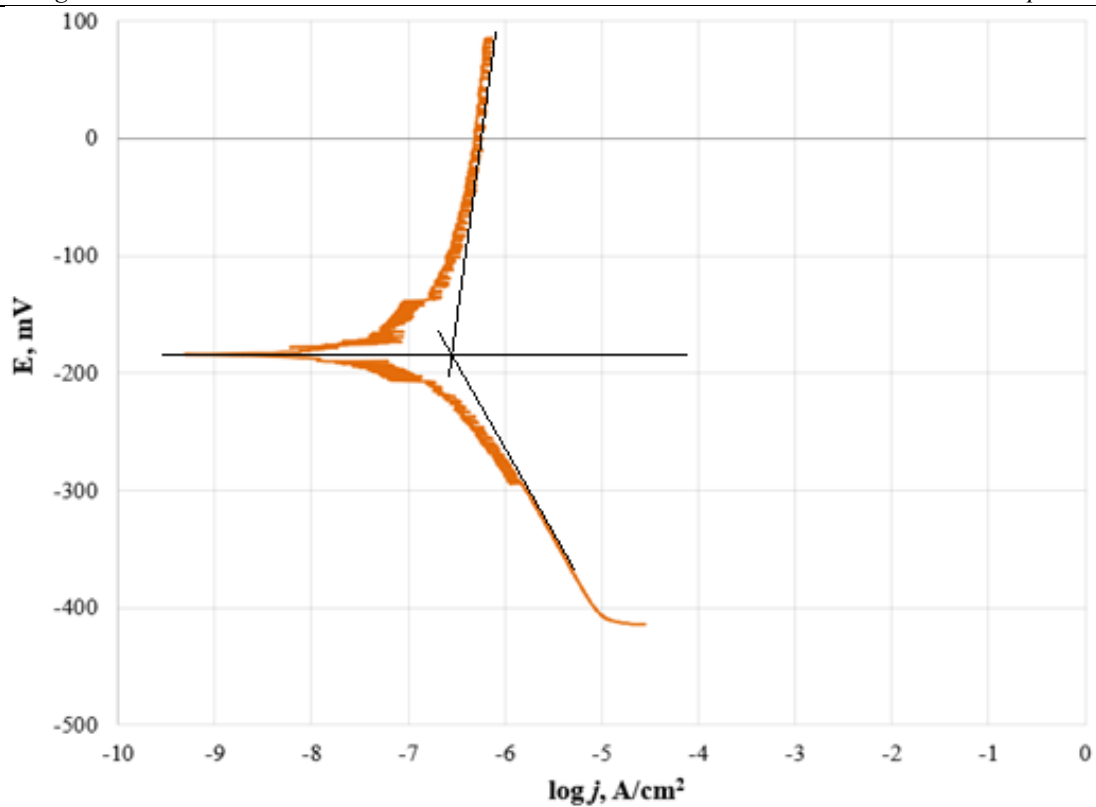
Slika 45. Dijagram Tafelove ekstrapolacije za AISI 316Ti (EN 1.4571)– s toplinskim oksidima



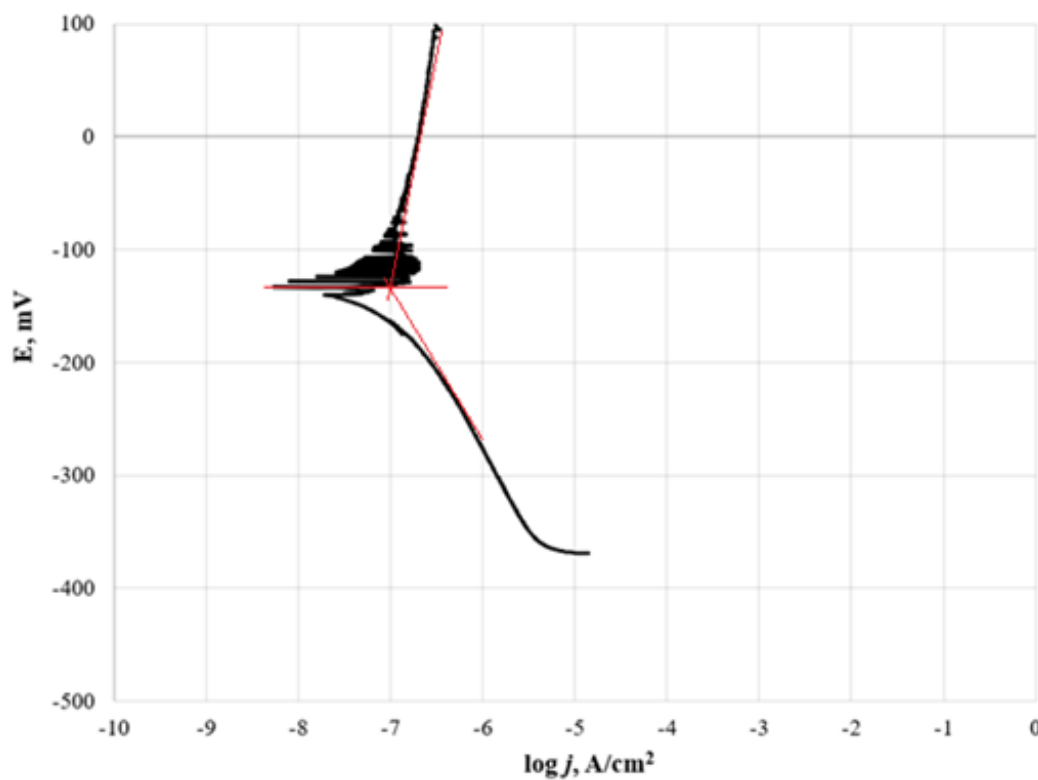
Slika 46. Dijagram Tafelove ekstrapolacije za AISI 316Ti (EN 1.4571) – s uklonjenim toplinskim oksidima



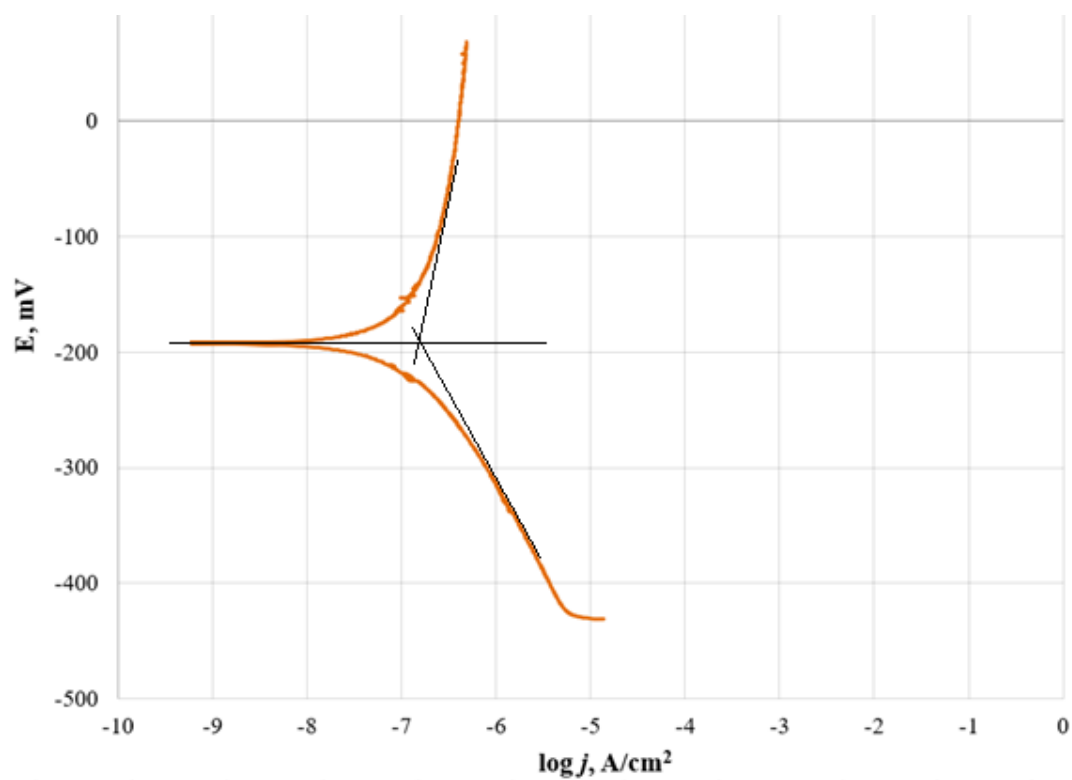
Slika 47. Dijagram Tafelove ekstrapolacije za AISI 904L (1.4539)



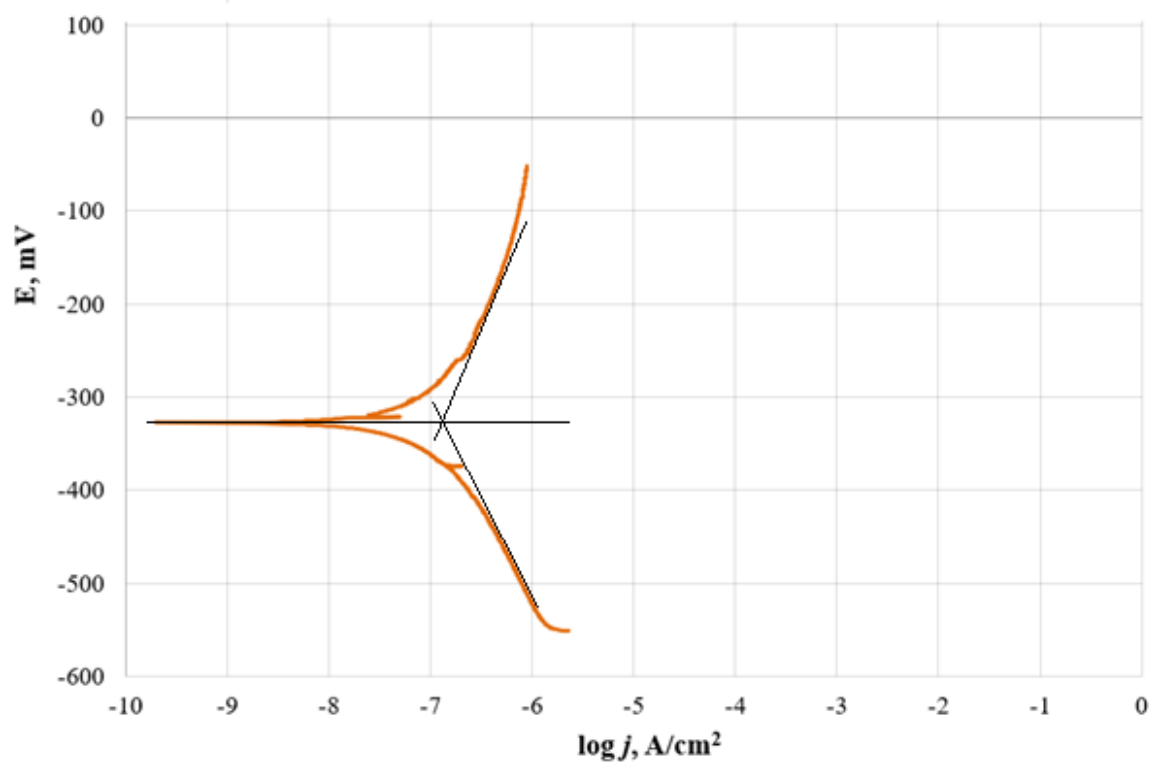
Slika 48. Dijagram Tafelove ekstrapolacije za AISI 254SMO (EN 1.4547)



Slika 49. Dijagram Tafelove ekstrapolacije za AISI 2304 (EN 1.4362)



Slika 50. Dijagram Tafelove ekstrapolacije za AISI 2507 (EN 1.4410)



Slika 51. Dijagram Tafelove ekstrapolacije za titan Gr.1

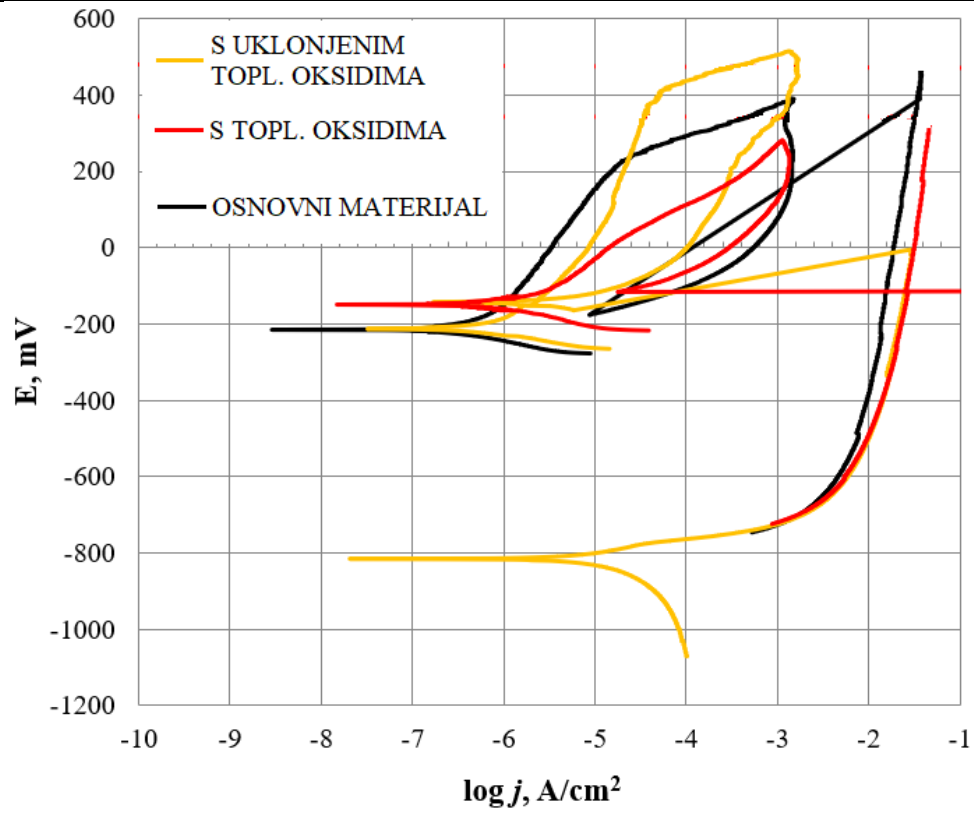
Tablica 7. Rezultati ispitivanja Tafelovom ekstrapolacije

Uzorak	Parametar elektrokemijskog ispitivanja		
	E_{kor} [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]
AISI 316Ti (EN 1.4571) - osnovni materijal	-224.7	187.5	2.549×10^{-3}
AISI 316Ti (EN 1.4571) - neobrađen	-199.1	587.1	7.982×10^{-3}
AISI 316Ti (EN 1.4571) - obrađen	-196.7	386.6	5.257×10^{-3}
AISI 904L (EN 1.4539)	-169.2	97.1	1.343×10^{-3}
AISI 254SMO (EN 1.4547)	-182.8	192.9	2.59×10^{-3}
AISI 2304 (EN 1.4362)	-136.8	92.3	1.246×10^{-3}
AISI 2507 (EN 1.4410)	-192.0	143.0	1.946×10^{-3}
Titan Gr.1	-327.9	111.5	1.183×10^{-3}

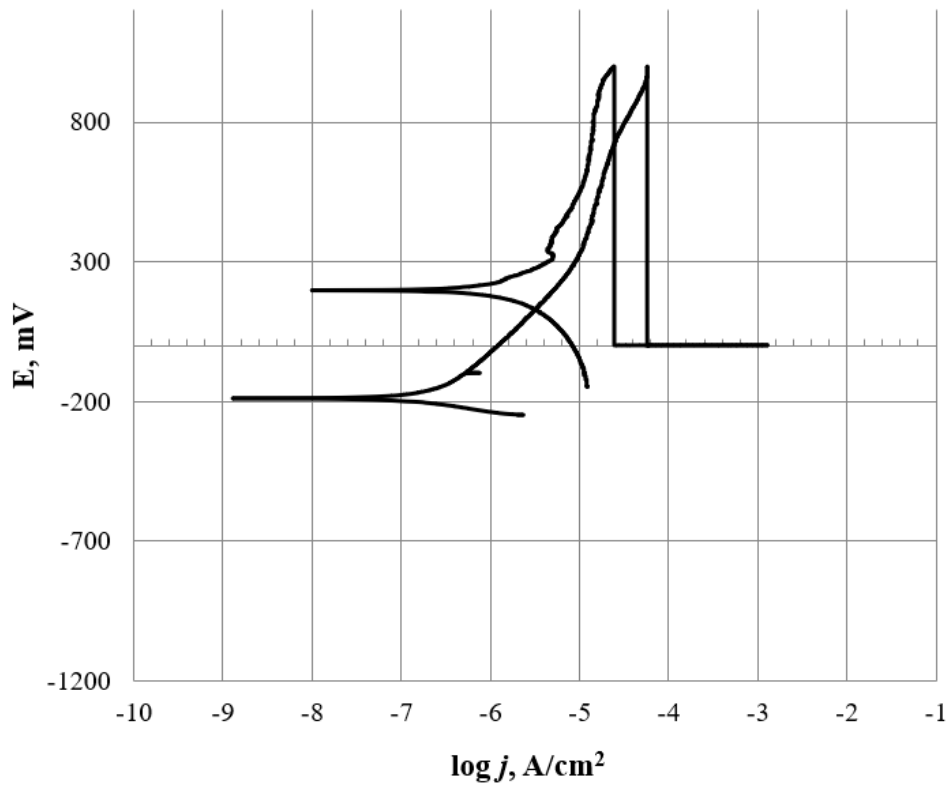
Analizirajući dobivene rezultate vidljivo je da čelik AISI 316Ti pokazao najlošija korozivna svojstva, što se očituje prvenstveno u najvišoj vrijednosti brzine korozije. No ovo je ispitivanje također pokazalo važnost naknadne obrade zavara. Uzorak s neuklonjenim toplinskim oksidima pokazao je daleko najlošija svojstva,

6.6.4. Ciklička polarizacija

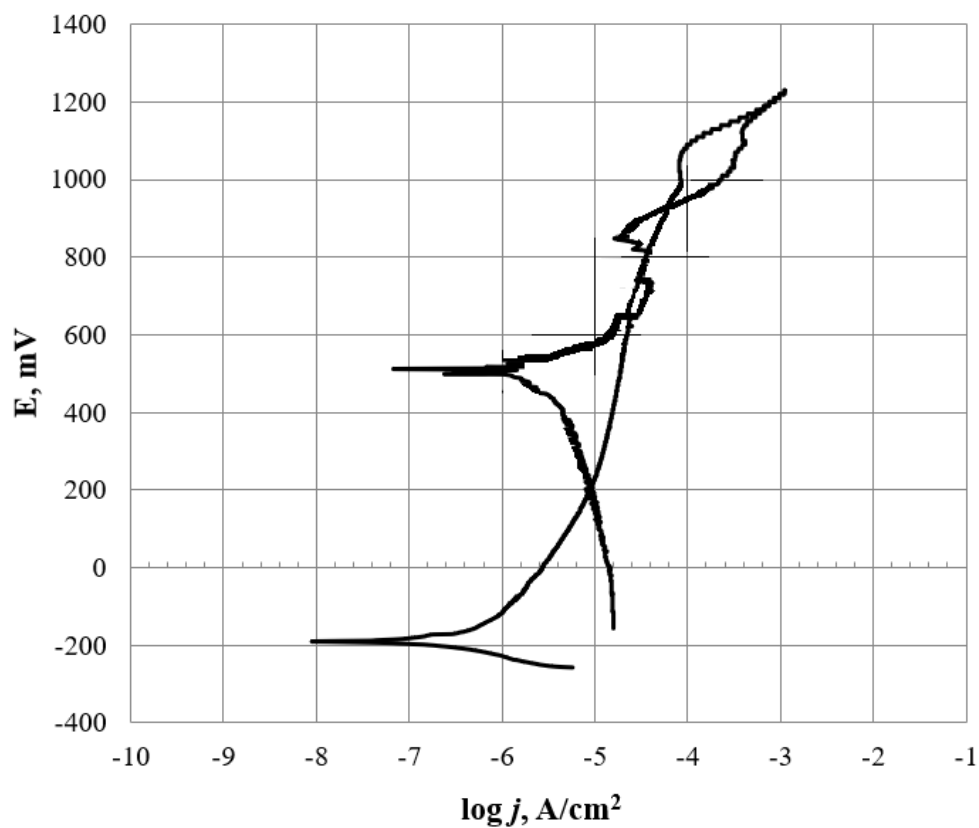
Nakon što je odrađeno ispitivanja Tafelovom ekstrapolacijom, uzorci su ponovno pobrušeni te isprani etanolom. Slijedi novo odrađivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, kako bi opet stabilizirali sustav. Potom su provedena ispitivanja cikličke polarizacije, kojima su određeni potencijal rupičaste korozije, odnosno njen zaštitni potencijal. Dijagrami cikličkih ispitivanja prikazani su slikama 52 do 57, a vrijednosti E_{pit} (potencijal rupičaste korozije) te E_{zpit} (zaštitni potencijal) prikazani su u tablici 8.



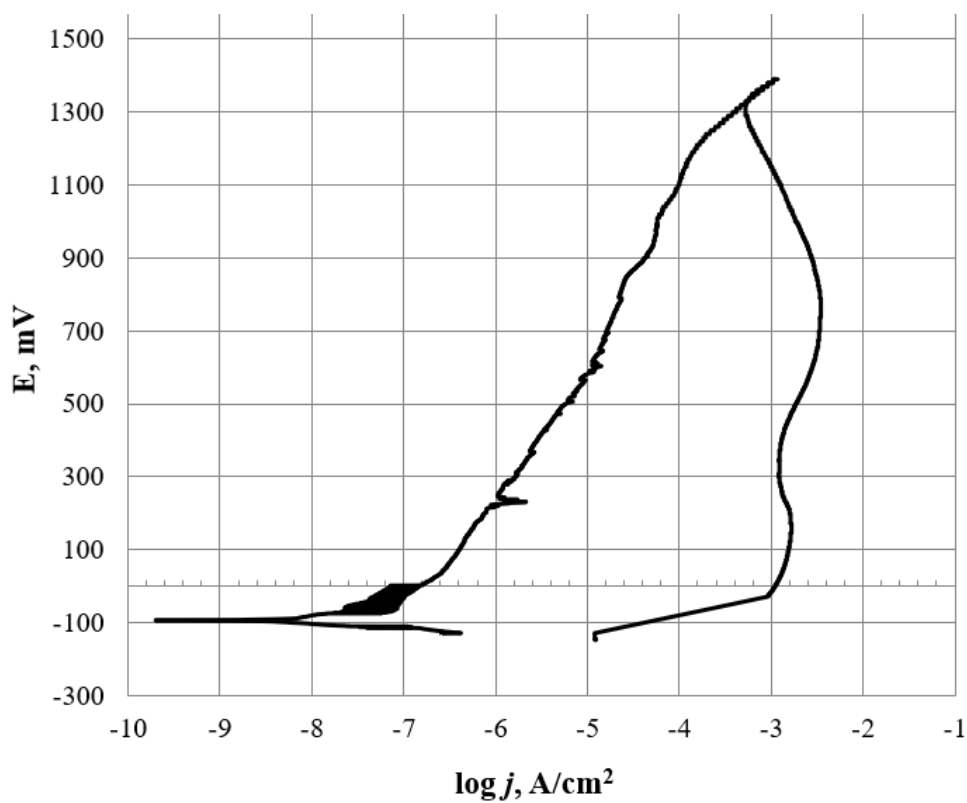
Slika 52. Dijagram cikličke polarizacije za čelik AISI 316Ti (EN 1.4571)



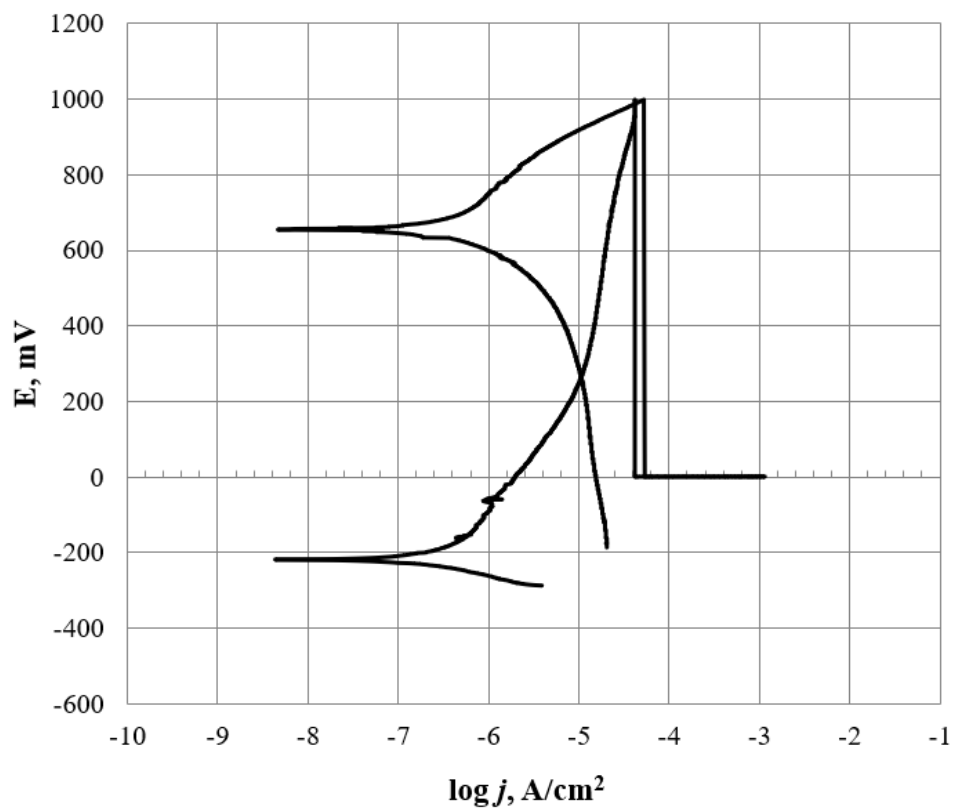
Slika 53. Dijagram cikličke polarizacije za čelik AISI 904L (EN 1.4539)



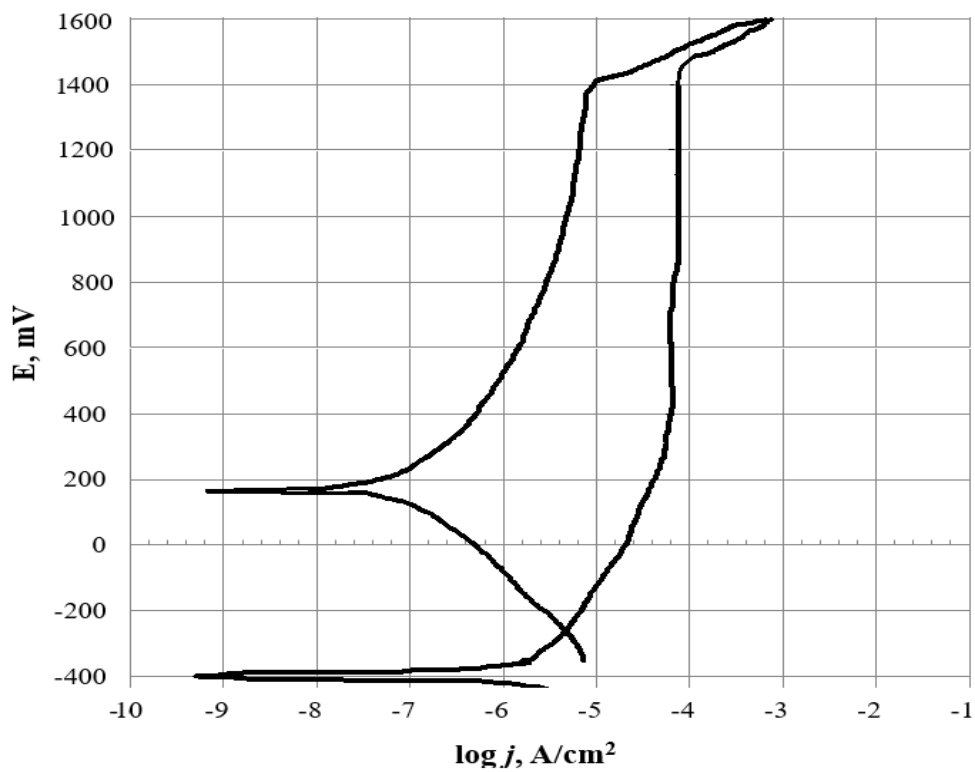
Slika 54. Dijagram cikličke polarizacije za čelik AISI 254SMO (EN 1.4547)



Slika 55. Dijagram cikličke polarizacije za čelik AISI 2304 (EN 1.4362)



Slika 56. Dijagram cikličke polarizacije za čelik AISI 2507 (EN 1.4410)



Slika 57. Dijagram cikličke polarizacije za titan Gr.1

Tablica 8. Rezultati ispitivanja cikličkom polarizacijom

Materijal	$E_{kor} (I=0)$ vs ZKE	E_{pit}	$E_{zaš}$	$E_{kor} - E_{zaš}$	A, mC	Sklonost rupičastoj koroziji
AISI 316Ti (EN 1.4571) osnovni materijal	-183 mV	52 mV	180 mV	-363 mV	74,84	velika, bez repasivacije
AISI 316Ti (EN 1.4571) neobrađen	-202 mV	242 mV	-100 mV	-102 mV	114,2	velika, bez repasivacije
AISI 316Ti (EN 1.4571) obrađen	-181 mV	420 mV	-150 mV	-31 mV	85,2	velika, bez repasivacije
AISI 904L (EN 1.4539)	-156 mV	/	/	/	/	mala sklonost
AISI 254SMO (EN 1.4547)	-176 mV	/	/	/	/	nema sklonosti
AISI 2304 (EN 1.4362)	-50 mV	850 mV	/	-900 mV	/	sklonost pittingu
AISI 2507 (EN 1.4410)	-193 mV	/	/	/	/	nema sklonosti
Titan Gr.1	-355 mV	1390 mV	/	/	/	nema sklonosti

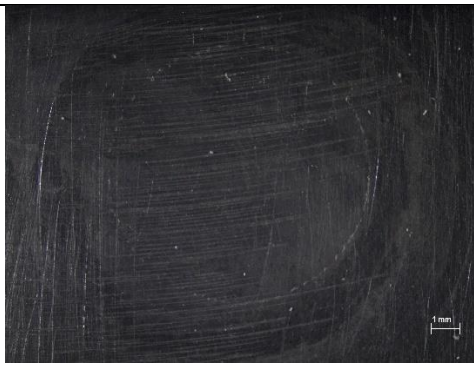
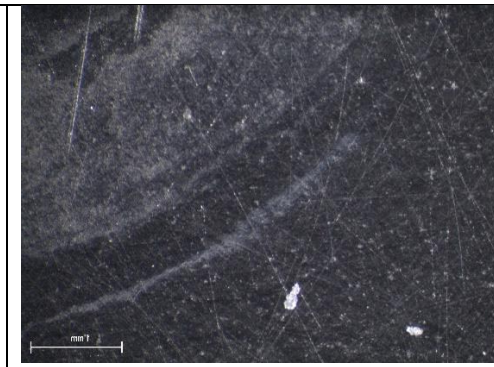
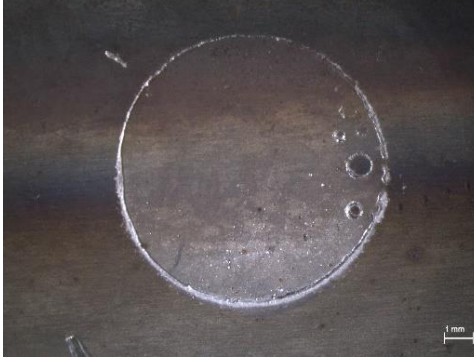
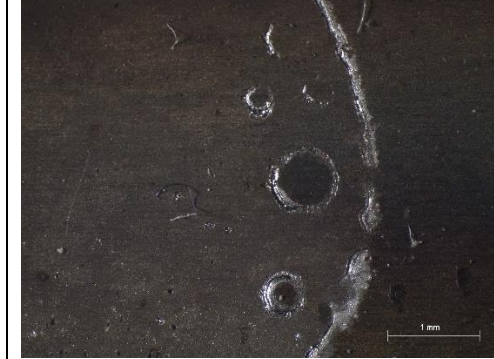


Ispitivanja cikličke polarizacije napravljena su s ciljem utvrđivanja vjerojatnosti pojave rupičaste, ili neke druge lokalizirane korozije.

Analiziranjem dijagrama cikličkih polarizacija dobiveni su podaci iz kojih je utvrđeno da materijal AISI 316Ti (EN 1.4571 - austenitni čelik) pokazuje najveću sklonost rupičastoj koroziji. Posebice se lošim pokazao uzorak s neuklonjenim toplinskim oksidima, gdje je na najnižem potencijalu došlo do pojave prvoga pita. Navedeni je uzorak također pokazao najveću histerezu. Materijali AISI 2507 (EN 1.4410 - superdupleks čelik), AISI 904L (EN 1.4539 - superaustenitni čelik) i titan pokazali su najbolja otpornost prema pojavi rupičaste korozije, što je bilo i očekivano s obzirom na visoke vrijednosti PREN broja, te općenitu dobru korozijsku postojanost titana.


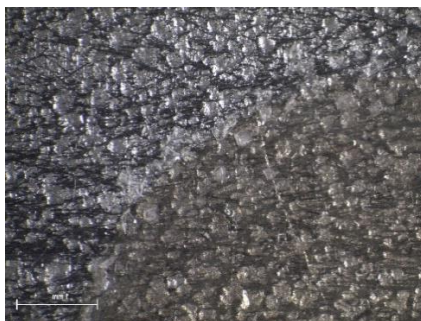

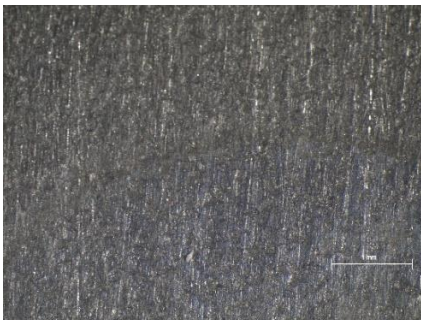

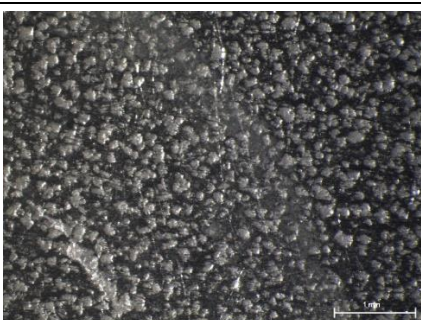
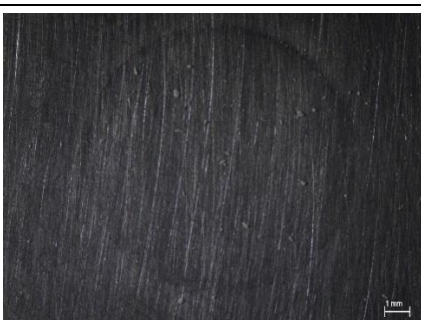


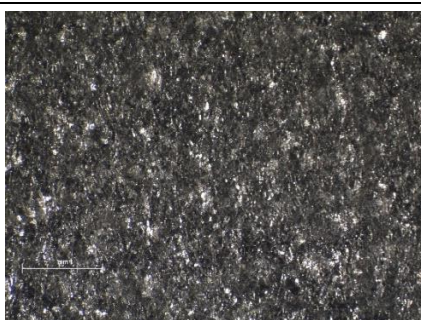
6.7. Stereomikroskopsko ispitivanje uzoraka nakon elektrokemijskih ispitivanja

Nakon provedenih ispitivanja cikličkom polarizacijom, ispitni su uzorci ponovno stereomikroskopski ispitivani, a rezultati su prikazani u tablici 9. Stereomikroskopskim ispitivanjem potvrđeno je da su korozijska oštećenja najintenzivnija na ispitnom uzorku AISI 316Ti (EN 1.4571) s neuklonjenim toplinskim oksidima, što dodatno potvrđuje važnost njihovog uklanjanja.

Tablica 9. Stereomikroskopsko ispitivanje nakon provođenja korozijskih ispitivanja

<p>AISI 316Ti EN 1.4571 osnovni materijal</p>		
<p>AISI 316Ti EN 1.4571 neobrađen</p>		
<p>AISI 316Ti EN 1.4571 obrađen nagrizanjem</p>		

Tablica 9. Stereomikroskopsko ispitivanje nakon provođenja korozivskih ispitivanja - nastavak

AISI 904L EN 1.4539		
AISI 254SMO EN 1.4547		
AISI 2304 EN 1.4362		
AISI 2507 EN 1.4410		
Titan Gr.1		

7. Zaključak

Nehrđajući čelici svoju dobru korozivsku postojanost posjeduju zahvaljujući tankom pasivnom film kromovih oksida koji spontano nastaje na površini metala. No, taj pasivni film lokalno razaraju ioni halogenih elemenata, kao što su kloridi, nakon čega ostaje nezaštićeni nehrđajući čelik koji je nema ni približno dobru postojanost na koroziju. Morska voda problematična je jer sadrži mnogo klorida, koji izrazito štetno djeluje na korozivska svojstva nehrđajućeg čelika.

Ipak, za nehrđajuće čelike može se reći da imaju širok raspon otpornosti na koroziju u morskim uvjetima. Neki nisu postojani u morskim uvjetima, dok drugi kvalitetniji nehrđajući čelici s visokim udjelom legiranih elemenata, pokazuju iznimno visoku otpornost na koroziju i morskoj vodi.

Stupanj legiranja, temperatura, brzina protoka morske vode, sadržaj otopljenog kisika, kloriranje i način zavarivanja mogu utjecati na radna svojstva nehrđajućeg čelika i na njihovu primjenu. No ipak, za konstrukcije koje se primjenjuju u morskim uvjetima, odabir odgovarajućeg, kvalitetnog i korozivski postojanog materijala pokazao se kao najbolja metoda za sprječavanje nastanka korozije. Stoga se u posljednje vrijeme za izradu konstrukcija izloženih moru sve više koriste superaustenitni i superdupleks čelici kao zamjena za najčešće korištene austenitne čelike.

No, odabir odgovarajućeg materijala samo je prvi korak u izbjegavanju korozivskih oštećenja, pozornost treba obratiti i na provođenje odgovarajuće tehnologije zavarivanja te pogotovo na provedbu odgovarajućeg postupka naknadne obrade zavara.

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada provedena su komparativna elektrokemijska korozivska ispitivanja uzoraka austenitnih, superaustenitnih, dupleks i superdupleks čelika u vodenoj otopini s 3.5% NaCl. Utvrđena su možda i dva najvažnija čimbenika kod uspješnog sprječavanja pojave korozivskih oštećenja: odabir odgovarajućeg materijala te naknadna obrada zavarenog spoja. Ta dva čimbenika zajedno pokazala su se ključnim za nastanak prikazanih oštećenja HVAC postrojenja, što dovoljno ističe važnost pravilnog odabira materijala za određene korozivske uvjete.

LITERATURA

- [1] H. M. Cobb: The history of stainless steel, ASM international, Ohio, 2010.
- [2] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozivna postojanost i rukovanje, 4. seminar, Čelici otporni na koroziju, Pula, 2007.
<http://www.dtzi.hr/upload/pdf/4.%20SEMINAR/1.%20RAD.pdf>
- [3] <https://www.metallurgical-research.org/articles/metal/pdf/2017/06/metal170104.pdf> , pristupljeno 09.03.2022.
- [4] C.O.A. Olsson , D. Landol: Passive films on stainless steel – chemistry, structure and growth, Electrochemica acta, Volume 48, Issue 9, 1093-1104, 2003.
- [5] <https://repozitorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb%3A5734> , pristupljeno 22.01.2022.
- [6] J.P. Cunat: Alloying Elements in Stainless Steel and Other Chromium-Containing Alloys, Euro inox, Pariz, 2004.
- [7] F.W. Strassburg, H. Wehner: Schweissen nichtrostender Staehle, DVS Media, Düsseldorf, 2009.
- [8] <https://www.oerlikon-welding.com/welding-non-alloyed-steel-2> , pristupljeno 19.03.2022.
- [9] M. Horvat, M. Bilić, V. Kondić: Primjena REL zavarivanja u izradi čeličnih konstrukcija, Tehnički glasnik, 132-137, 2013.
- [10] M. Horvat, M. Bilić, D. Brezovečki: Teorijske i praktične osnove TiG postupka zavarivanja, Tehnički glasnik, 426-432, 2014.
- [11] M. Horvat, V. Kondić: Primjeri modificiranih postupaka MIG/MAG zavarivanja, Tehnički glasnik, 137-140, 2012.
- [12] Welding Handbook, Outokumpu, Espoo, 2010
- [13] <https://hr.acumeninterior.com/6493202-szlifierki-k-towe> , pristupljeno 14.03.2022.
- [14] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita, FSB, Zagreb, 2014.
- [15] https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-electrochemical-corrosion_fig1_324229067 , pristupljeno 13.02.2022.
- [16] Stainless steel handbook, Outokumpu, Espoo, 2009.
- [17] <https://www.thoughtco.com/types-of-corrosion-2340005> , pristupljeno 27.01.2022.

- [18] <https://www.nuflowmidwest.com/2-types-of-corrosion-that-occur-in-industrial-piping-systems/> , pristupljeno 29.01.2022.
- [19] <https://www.ddcoatings.co.uk/2276/what-is-pitting-corrosion> ,pristupljeno 02.02.2022.
- [20] <https://www.pinterest.com/pin/303570831113041707/> , pristupljeno 27.02.2022.
- [21] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/crevice-corrosion> , pristupljeno 17.02.2022.
- [22] <https://www.pipingmart.com/blog/other/what-is-galvanic-corrosion/>, pristupljeno 17.02.2022.
- [23] <https://aeroenginesafety.tugraz.at/lib/exe/detail.php?id=5%3A54%3A541%3A5411%3A5411&media=5:54:541:5411:intergranular-corrosion-mechanism.svg> ,pristupljeno 13.02.2022.
- [24] J.D.H. Strickland, T.R. Parsons, Practical handbook of seawater analysis, Fisheries research board of Canada, Ottawa, 1972.
- [25] C. Powell, R. Francis: Korozijska svojstva metala u morskom okolišu: osnovni priručnik, Maney publishing, Leeds, 2016.
- [26] Corrosion handbook, Outokumpu, Espoo, 2010.
- [27] <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/686-ocean-salinity> , pristupljeno 01.03.2022.
- [28] <https://www.strongwell.com/news/effects-of-seawater-4-different-structural-materials/> pristupljeno 26.02.2022.
- [29] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m05/j05/index.html> , pristupljeno 26.02.2022.
- [30] <https://archimer.ifremer.fr/doc/00089/19989/17653.pdf> , pristupljeno 27.02.2022.
- [31] A. Rustandi, M.F. Rendi, S. Setiawan: The Use of Cyclic Polarization Method for Corrosion Resistance Evaluation of Austenitic Stainless Steel 304L and 316L in Aqueous Sodium Chloride Solution, International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research, Jakarta, 2017.
- [32] http://repositorij.fsb.hr/8947/1/Mandi%C4%87_2018_diplomski.pdf ,pristupljeno 23.02.2022.

-
- [33] G.T. Burstein: A hundred years of Tafels Equation: 1905–2005, Corrosion science, Cambridge, 2005.
- [34] <https://www.scribd.com/doc/262871535/Ispitivanje-utjecaja-antiseptika-na-korozivsku-stabilnost-ortodontskih-%C5%BEica> ,pristupljeno 16.02.2022.
- [35] https://bs.wikipedia.org/wiki/Nyquistov_dijagram ,pristupljeno 26.02.2022.
- [36] https://www.fpz.unizg.hr/hgold/ES/AE/pog_3/pog345.htm ,pristupljeno 14.03.2022.
- [37] <https://www.olympus-ims.com/en/xrf-xrd/xrf-handheld/> ,pristupljeno 22.03.2022.