Utjecaj kemijske obrade površine nehrđajućih čelika na eluciju metalnih iona

Zrinušić, Mateja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:235:618381

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mateja Zrinušić

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Student:

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

Zagreb, 2017.

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

Zahvaljujem svojem mentoru doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću na savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem svim djelatnicima Katedre za zaštitu materijala.

Zahvaljujem svojoj obitelji, rodbini, prijateljima i kolegama na strpljenju i podršci tijekom studija.

Mateja Zrinušić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Mateja Zrinušić** Mat. br.: 0035191722

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj kemijske obrade površine nehrđajućih čelika na eluciju metalnih iona**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of Chemical Surface Treatment of Stainless steels on Metal Ion Release**

Opis zadatka:

Visokolegirani korozijski postojani (nehrđajući) čelici važna su skupina konstrukcijskih materijala koju sačinjavaju po svojstvima korozijske otpornosti, kemijskom sastavu, mikrostrukturi, mehaničkim i drugim svojstvima bitno različite vrste čelika. Zajedničko svojstvo im je mogućnost pasivacije, tj. spontanog nastanka tankog barijernog pasivnog sloja koji se suprotstavlja korozijskoj agresiji medija. To omogućuje široku primjenu ovih materijala i u vrlo zahtjevnim uvjetima. Ovi čelici stoga imaju široku primjenu u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji u kojima nije dozvoljena pojava korozijskog oštećivanja jer bi ono za posljedicu imalo neprihvatljivo onečišćavanje proizvoda. Pasivno stanje pod određenim uvjetima može se i narušiti, što najčešće dovodi do nastanka raznih vrsta korozijskih pojava posebno izraženih u područjima zavarenih spojeva zbog površinskih i strukturnih promjena nastalih unosom topline. Sličan negativan utjecaj imaju i drugi tehnološki postupci kod kojih se u materijal unosi toplina, čime nastaju površinski toplinski oksidi bitno drukčijih svojstava od onih pasivnog filma.

U teorijskom dijelu rada potrebno je izučiti i opisati svojstva korozijske otpornosti nehrđajućih čelika i detaljno opisati najvažnije lokalne korozijske procese karakteristične za ove materijale. Opisati utjecajne čimbenike i mogućnosti sprečavanja te dati osvrt na utjecaj površinskih promjena uslijed unosa topline na korozijsku postojanost. Posebno se osvrnuti na primjenu ovih čelika u prehrambenoj industriji te proučiti metode ispitivanja otpornosti na koroziju.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti laboratorijska ispitivanja utjecaja vrste naknadne kemijske obrade površine različitih vrsta visokolegiranih čelika koji su bili izloženi djelovanju topline na pojavu elucije metalnih iona u alkoholnom mediju. Analizom dobivenih rezultata izvesti zaključke i definirati najučinkovitiji postupak naknadne kemijske obrade pojedinog nehrđajućeg čelika.

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

Zadatak zadan:	Datum predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
28. rujna 2017.	30. studenog 2017.	6., 7. i 8. prosinca 2017.

Zadatak zadao: Predsjednica Povjerenstva:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović Prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I

POPIS SLIKA III

POPIS TABLICA VI

POPIS OZNAKA VIII

SAŽETAK XI

SUMMARY XII

1. UVOD 1

1.1. Razvoj nehrđajućeg čelika 2

2. KOROZIJSKA POSTOJANOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA 3

2.1. Utjecaj legirnih elemenata na postojanost nehrđajućih čelika 5

2.2. Utjecaj zavarivanja na postojanost nehrđajućih čelika 7

3. LOKALNI KOROZIJSKI PROCESI 10

3.1. Rupičasta i korozija u procjepu 11

3.1.1. Mehanizam rupičaste korozije 11

3.1.2. Mehanizam korozije u procjepu 12

3.1.3. Izbjegavanje rupičaste i korozije u procjepu 14

3.2. Napetosna korozija 15

3.3. Interkristalna korozija 16

3.4. Mikrobiološki poticana korozija 18

4. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE 21

4.1. Kontrola površine metala 21

4.2. Gravimetrijske metode 22

4.3. Elektrokemijske metode ... 22

4.3.1. Tehnike s istosmjernom strujom ... 23

4.3.2. Tehnike s izmjeničnom strujom ... 26

5. PRIMJENA U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI ... 30

5.1. Elucija metala iz nehrđajućeg čelika ... 31

5.1.1. Propisi ... 32

5.2. Korozivne sredine u prehrambenoj industriji ... 34

5.3. Nehrđajući čelici u kontaktu s hranom ... 36

5.3.1. Primjena austenitnih čelika u prehrambenoj industriji ... 38

6. EKSPERIMENTALNI DIO ... 40

6.1. Uvod ... 40

6.2. Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava ispitnog medija ... 43

6.3. Inicijalno ispitivanje uranjanjem u viski-gaziranu vodu ... 44

6.4. Elektrokemijska ispitivanja – provedba i analiza rezultata ... 48

6.4.1. Ispitni uzorci ... 49

6.4.2. DC ispitivanja ... 50

6.4.3. AC ispitivanje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ... 58

6.5. Ispitivanje potencijala i pasivnosti ... 61

6.6. Komparativno ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju ... 64

7. ZAKLJUČAK ... 66

LITERATURA ... 68

PRILOZI ... 71

POPIS SLIKA

Slika 1. Mehanizam samoobnavljanja pasivnog sloja kromovih oksida na površini [10]. .. 3

Slika 2. Obojenja površine nastala unosom topline postupkom zavarivanja [16]. 7

Slika 3. Rupičasta korozija na čeliku AISI 304 (EN 1.4301) uzrokovana neuklonjenim toplinskim obojenjima nastalim zavarivanjem [24]. 11

Slika 4. Mehanizam nastanka rupičaste korozije (lijevo); mikrostrukturna snimka u području oštećenja, čelik AISI 304 (EN 1.4301) (desno) [24, 26]. 12

Slika 5. Mehanizam nastanka korozije u procjepu [26]. 13

Slika 6. Korozija u procjepu na prirubnici od čelika AISI 316L (EN 1.4404) – cjevovod morske vode [24]. 13

Slika 7. Maksimalne temperature i koncentracije klorida dopuštene za neke nehrđajuće čelike u blago kloriranoj (< 1 ppm) vodi [9]. 14

Slika 8. Napetosna korozija na čeliku AISI 304 (EN 1.4301), voda temperature 60 ºC [24]. 15

Slika 9. Interkristalna korozija na čeliku AISI 304 (EN 1.4301). Senzibilizacija je bila uzrokovana neprimjerenom toplinskom obradom, što je dovelo do interkristalne korozije tijekom naknadne obrade kemijskim nagrizanjem (lijevo); mikroskopski prikaz oštećenja (desno) [24]. 17

Slika 10. Mikrobiološki poticana korozija u obliku rupičaste korozije na čeliku AISI 316L (EN 1.4404) korištenom u hidroelektrani izazvana bakterijama prisutnim u riječnoj vodi [31]. 18

Slika 11. Životni ciklus biofilma: 1, 2 i 3 – prianjanje bakterija na materijal; 4 – rast biofilma (umnožavanje); 5 – sazrijevanje i raspršivanje [32]. 19

Slika 12. Elektrokemijska ćelija za korozijska ispitivanja [36]. 23

Slika 13. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [36]. 24

Slika 14. Određivanje polarizacijskog otpora [36]. 24

Slika 15. Princip Tafelove ekstrapolacije [34]. 25

Slika 16. Ekvivalentni električni krug jednostavne elektrokemijske ćelije [37]. 27

Slika 17. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [37]..... 28

Slika 18. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [37]..... 28

Slika 19. Presjek aluminijskog bloka sa zalivenim cijevima od nehrđajućeg čelika. Vidljive su različite nijanse toplinskih obojenja unutrašnjih stijenki cijevi nastale tijekom procesa lijevanja. 41

Slika 20. Uzorci za ispitivanje uranjanjem – osnovni materijal (lijevo), s toplinskim obojenjima (sredina) i naknadno kemijski obrađen (desno). 44

Slika 21. Oprema za utvrđivanje kemijskog sastava uzoraka – Olympus XRF analizator. . 44

Slika 22. Mjerenje mase uzorka – digitalna vaga Kern ABS. 45

Slika 23. Oprema za ispitivanje površine uzoraka – stereomikroskop Leica MZ6. 45

Slika 24. Oprema za elektrokemijska ispitivanja – VersaSTAT 3 Potentiostat/Galvanostat. 48

Slika 25. Detaljniji prikaz elektrokemijske ćelije. 48

Slika 26. Pinsko zagrijavanje uzorka (lijevo); uzorci s toplinskim obojenjima (desno). 49

Slika 27. Nagrizanje uzoraka u otopini 1 (lijevo) i uzorak nakon kemijskog nagrizanja (desno). 49

Slika 28. Izgled pripremljene ispitne površine uzorka nakon kemijskog nagrizanja u otopini 2. 50

Slika 29. Dijagrami cikličke polarizacije različitih uzoraka ispitnog čelika u viski-gaziranoj vodi. 53

Slika 30. Dijagrami cikličke polarizacije uzoraka osnovnog materijala ispitnog čelika u različitim medijima..... 54

Slika 31. Detalj površine uzorka osnovnog materijala nakon cikličke polarizacije u viski-gaziranoj vodi – vidljivo je nastalo korozijsko oštećenje koje potvrđuje eluciju metalnih iona. 54

Slika 32. Dijagrami cikličke polarizacije uzorka osnovnog materijala i uzorka s toplinskim obojenjima u viski-gaziranoj vodi. 55

Slika 33. Detalji površine uzorka s toplinskim obojenjima nakon cikličke polarizacije u viski-gaziranoj vodi – vidljiva su nastala korozijska oštećenja koja potvrđuju eluciju metalnih iona. 55

Slika 34. Dijagrami cikličke polarizacije uzoraka s uklonjenim toplinskim obojenjima u otopinama 1, 2 i 3 u viski-gaziranoj vodi. 56

Slika 35. Detalj površine kemijski obrađenog uzorka otopinom 1 nakon cikličke polarizacije u viski-gaziranoj vodi – vidljivo je nastalo korozijsko oštećenje koje potvrđuje eluciju metalnih iona. 56

Slika 36. Dijagrami cikličke polarizacije uzorka osnovnog materijala, uzorka s toplinskim obojenjima i kemijski obrađenog uzorka otopinom 2 u viski-gaziranoj vodi. 57

Slika 37. Ekvivalentni strujni krug za sve kemijski obrađene uzorke. 58

Slika 38. Bodeov dijagram za kemijski obrađen uzorak u otopini 2. Strelicama su označeni otpori koji ukazuju na postojanje dvosloja na međufaznoj granici metal – medij. 60

Slika 39. Mjerenje potencijala (lijevo) i pasivnosti (desno) površine uzoraka. 61

Slika 40. Rezultati mjerenja potencijala multimetrom uz korištenje kalomel elektrode. 62

Slika 41. Rezultati mjerenja pasivnosti Passi Test-om uz korištenje Ag/AgCl elektrode. ... 63

Slika 42. Uzorci za ispitivanje u otopini $FeCl_3$ (lijevo); početak ispitivanja (desno). 64

Slika 43. Kraj ispitivanja u otopini $FeCl_3$ (lijevo); uzorci nakon ispitivanja (desno). 64

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kategorije atmosferske korozivnosti prema normi ISO 9223 [14]. 4

Tablica 2. Boje toplinskih obojenja u korelaciji s debljinom toplinskih oksida [12]. 8

Tablica 3. Impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog električnog kruga [36]. 27

Tablica 4. Specifične granice otpuštanja metalnih iona relevantnih za nehrđajuće čelike [25]. 32

Tablica 5. Granice sastava za nehrđajući čelik za pribor za jelo prema EN ISO 8442-2 [45]. 34

Tablica 6. Raspon pH vrijednosti za različite prehrambene proizvode [13]. 35

Tablica 7. Tipične pH vrijednosti i koncentracije klorida prehrambenih proizvoda koje bi mogle biti agresivne prema nehrđajućim čelicima [25]. 35

Tablica 8. Svojstva pojedinih sredstava za čišćenje [25]. 36

Tablica 9. Karakteristične primjene nehrđajućih čelika u kontaktu s hranom [46, 47, 48, 49]. 37

Tablica 10. Kemijski sastav ispitnog sklopa. 41

Tablica 11. Karakteristična toplinska obojenja na unutrašnjim stijenkama cijevi od nehrđajućeg čelika AISI 316Ti nastala uslijed lijevanja u aluminijski blok. 42

Tablica 12. Fizikalno-kemijska svojstva elektrolita viski-gazirana voda prije svih ispitivanja. 43

Tablica 13. Kemijski sastav ispitnog uzorka AISI 304. 44

Tablica 14. Uronjeni uzorci na početku i kraju ispitivanja. 46

Tablica 15. Stereomikroskopske snimke uzoraka prije i nakon ispitivanja uranjanjem. 46

Tablica 16. Masa uzoraka prije i poslije ispitivanja uranjanjem. 47

Tablica 17. Kemijski parametri otopine viski-gazirana voda prije i poslije ispitivanja uranjanjem. 47

Tablica 18. Parametri kemijske obrade površine uzoraka s toplinskim obojenjima. 50

Tablica 19. Rezultati određivanja korozijskog potencijala uzoraka čelika AISI 316Ti. 51

Tablica 20. Rezultati linearne polarizacije uzoraka čelika AISI 316Ti. 51

Tablica 21. Rezultati Tafelove ekstrapolacije uzoraka čelika AISI 316Ti. 52

Tablica 22. Rezultati cikličke polarizacije uzoraka čelika AISI 316Ti. 53

Tablica 23. Preklopljene krivulje Nyquistovog i Bodeovog dijagrama s krivuljom za ekvivalentni električni krug za uzorke s uklonjenim toplinskim obojenjima. 59

Tablica 24. Rezultati EIS ispitivanja uzoraka s uklonjenim toplinskim obojenjima. 60

Tablica 25. Stereomikroskopski prikazi korozijskih oštećenja uzoraka nakon ispitivanja u otopini $FeCl_3$ 65

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
Cr_2O_3	-	Kromov oksid
ISO	-	Međunarodna organizacija za standardizaciju
C1	-	Vrlo niska korozivnost okoliša
C2	-	Niska korozivnost okoliša
C3	-	Srednja korozivnost okoliša
C4	-	Visoka korozivnost okoliša
C5	-	Vrlo visoka korozivnost okoliša
CX	-	Ekstremna korozivnost okoliša
AISI	-	Američki institut za željezo i čelik
EN	-	Europska norma
Fe^{2+}	-	Željezov ion
Cr^{3+}	-	Kromov ion
Cl^-	-	Kloridni ion
H_2S	-	Vodikov sulfid
$Cr_{23}C_6$	-	Kromov karbid
MIC	-	Mikrobiološki poticana korozija
E_{pit}	mV	Kritični potencijal rupičaste korozije
MnO_2	-	Manganov dioksid
$K_3Fe(CN)_6$	-	Kalijev heksacijanoferat(III)
DC	-	Istosmjerna struja
AC	-	Izmjenična struja
Hg/Hg_2Cl_2	-	Zasićena kalomel elektroda
Ag/AgCl	-	Srebro/srebrov klorid
$Cu/CuSO_4$	-	Bakar/bakrov sulfat
E_{ok}	mV	Potencijal otvorenog strujnog kruga
E_{kor}	mV	Korozijski potencijal
E	mV	Potencijal
t	s	Vrijeme

R_p	Ω/cm^2	Polarizacijski otpor
I	μA	Jakost električne struje
j	$\mu A/cm^2$	Gustoća struje
j_0	$\mu A/cm^2$	Gustoća struje izmjene
F	C/mol	Faradayeva konstanta
R	J/(Kmol)	Opća plinska konstanta
η	mV	Prenapon
T	K	Termodinamička temperatura
z	-	Broj elektrona
α	-	Koeficijent prijenosa
j_{kor}	$\mu A/cm^2$	Gustoća korozijske struje
EIS	-	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
Z_s	Ω/cm^2	Impedancija serijski spojenih elemenata kruga
Z	Ω/cm^2	Impedancija elementa kruga
Z_p	Ω/cm^2	Impedancija paralelno spojenih elemenata kruga
R	Ω/cm^2	Električni otpor
ω	Hz	Kutna frekvencija
C	F/cm^2	Električni kapacitet
R_Ω	Ω/cm^2	Omski otpor otopine između radne i referentne elektrode
R_{el}	Ω/cm^2	Otpor elektrolita
C_{dl}	F/cm^2	Kapacitet dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit
Z''	Ω/cm^2	Imaginarna komponenta impedancije
Z'	Ω/cm^2	Realna komponenta impedancije
θ	rad	Fazni pomak
f	Hz	Frekvencija
EC	-	Europska komisija
SRL	mg/kg	Specifična granica otpuštanja
NaOH	-	Kaustična soda
Na_3PO_4	-	Alkalni fosfat
β_A	mV	Nagib anodnog pravca
β_K	mV	Nagib katodnog pravca
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije

E_{zpit}	mV	Zaštitni potencijal
$AgNO_3$	-	Srebrov nitrat
HRN	-	Hrvatska norma
Ni^{2+}	-	Niklov ion
TIG	-	Netaljiva elektroda u zaštiti inertnog plina
HNO_3	-	Dušična kiselina
HF	-	Fluorovodična kiselina
CO_2	-	Ugljikov dioksid
ZKE	-	Zasićena kalomel elektroda
ASTM	-	Američko društvo za ispitivanje i materijale
$FeCl_3$	-	Željezov(III) klorid

SAŽETAK

Diplomski rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu opisana su svojstva korozijske otpornosti nehrđajućih čelika te utjecaj površinskih promjena uslijed unosa topline na njihovu postojanost. Nadalje, navedeni su najvažniji lokalni korozijski procesi karakteristični za ove materijale, njihovi utjecajni čimbenici te mogućnosti sprječavanja, kao i uobičajene metode ispitivanja korozije. Također je napravljen poseban osvrt na primjenu ovih čelika u prehrambenoj industriji.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su laboratorijska ispitivanja utjecaja toplinskih obojenja te naknadnih kemijskih obrada površine austenitnih nehrđajućih čelika AISI 304 i AISI 316Ti, koji su bili izloženi djelovanju topline, na njihovu pasivnost te na pojavu elucije metalnih iona u alkoholnom mediju viski-gazirana voda. Na temelju dobivenih rezultata definiran je optimalan postupak naknadne kemijske obrade ispitivanih čelika.

Ključne riječi: nehrđajući čelik, korozija, elucija, viski-gazirana voda

SUMMARY

This thesis consists of a theoretical and experimental part.

The theoretical part describes the properties of corrosion resistance of stainless steels and the effect of surface changes due to heat input on their resistance. Furthermore, the most important localized corrosion processes characteristic of these materials, their influential factors and prevention options, as well as common corrosion test methods are presented. Also, special attention has been paid to the application of these steels in the food industry.

In the experimental part, laboratory tests on the impact of heat tints and subsequent chemical surface treatments of austenitic stainless steels AISI 304 and AISI 316Ti, that have been exposed to the heat effect, on their passivity and on the elution of metal ions in the alcoholic medium of whiskey-carbonated water were carried out. Based on the obtained results, the optimal method of subsequent chemical treatment of the tested steels is defined.

Key words: stainless steel, corrosion, elution, whiskey-soda

1. UVOD

Nehrđajući čelici su svi čelici legirani s najmanje 10,5 % Cr i maksimalno 1,2 % C [1].

Nehrđajući čelik (engl. *stainless steel*) naziv je koji se koristi još od najranijih faza razvoja ovih čelika (početak 20. stoljeća). Isprva prihvaćen kao generičko ime, danas označava više od 200 različitih vrsta i kvaliteta čelika otpornih na koroziju. Obilježava ih minimalni udio kroma od 10,5 % kao i dodatak ostalih legirajućih elemenata poput nikla, molibdena, titana i dušika kojima se bilo modificira njihova struktura bilo postižu svojstva veće korozijske postojanosti, poboljšava obradivost, čvrstoća ili pak žilavost na sniženim (kriogenim) temperaturama [2].

Pojam nehrđajući čelici ili korozijski postojani čelici danas obuhvaća, kako je navedeno, mnogobrojne legure nudeći tako velike mogućnosti primjene. Ovi materijali nalaze primjenu u gotovo svim područjima ljudskog djelovanja, od prehrambene, farmaceutske, kemijske i petrokemijske industrije, u građevinarstvu, brodogradnji, transportu, medicini itd., što samo postavlja dodatne zahtjeve na ove materijale sa zajedničkim svojstvom da se na svim tim konstrukcijama ostvari korozijska postojanost. Međutim, „korozijski postojani“ ne znači da ti konstrukcijski materijali imaju apsolutnu zaštitu od korozijskih oštećenja. Upravo suprotno, u određenim uvjetima oni postaju vrlo skloni, posebno lokalnim, korozijskim oštećenjima vezanim uz narušavanje homogenosti pasivnog filma kromovih oksida koji se nalazi na površini materijala i koji je ujedno glavna prepreka pojavi korozije [3]. Korozijske pojave na nehrđajućim čelicima osim što, naravno, smanjuju ili ponekad u potpunosti onemogućuju mogućnost daljnje primjene same konstrukcije, dovode i do neprihvatljivog onečišćenja medija odnosno proizvoda, na primjer u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, ili pak do narušavanja estetskog izgleda [4].

Prilikom proizvodnje dijelova, uređaja ili pak postrojenja od nehrđajućih čelika, osnovna tehnologija spajanja je zavarivanje. Nehrđajući čelici zavarljivi su materijali, a zavareni spoj može osigurati optimalnu korozijsku postojanost i tražena mehanička svojstva, ali je potrebno prilikom zavarivanja ovih materijala uvažiti i njihove specifičnosti da bi se postigli zavareni spojevi istovjetnih svojstava. Nije rijetkost značajno smanjenje svojstava, posebno korozijske otpornosti područja zavarenog spoja. Bez obzira na njihovu ponekad dvojbenu korozijsku postojanost, nehrđajući čelici ostaju i nadalje jedan od temeljnih konstrukcijskih materijala za

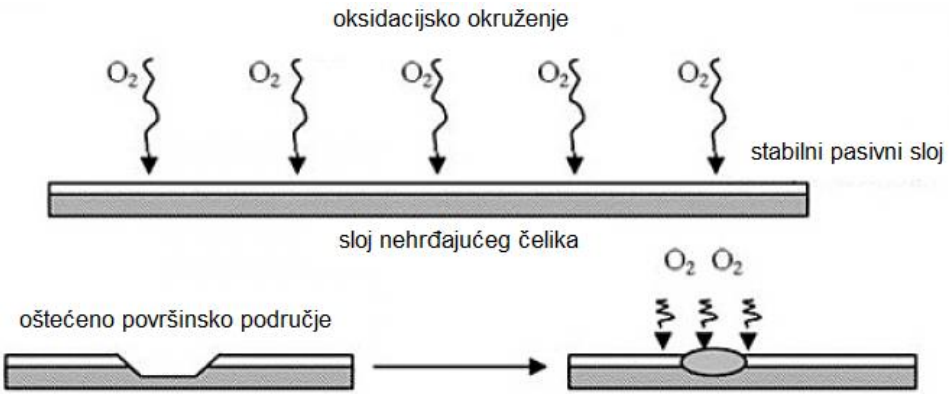
korozijski zahtjevne okoliše. Pritom, potrebno je voditi brigu o tome da oni nisu univerzalno primjenjiv materijal i da ukoliko su nepravilno primijenjeni, ne pružaju veliku prednost u odnosu na mnogo jeftinije materijale [4].

1.1. Razvoj nehrđajućeg čelika

Za razliku od željeza, koji je u upotrebi već više od tisuću godina, nehrđajući čelik relativno je nov u svijetu znanosti o materijalima, prvi put proizveden prije samo stotinjak godina [5]. Godine 1904. francuski znanstvenik L. Guillet proveo je opsežno istraživanje o mnogim Fe-Cr legurama, no iako je zabilježio kemijski sastav svojih legura, nije uspio prepoznati potencijalnu korozijsku otpornost materijala. Godine 1911. Nijemci P. Monnartz i W. Borchers otkrili su važnost minimalnog sadržaja kroma, tj. odnos između sadržaja kroma i korozijske otpornosti navodeći da postoji značajno povećanje korozijske postojanosti kada je prisutno najmanje 10,5 % kroma. Također su objavili detaljne radove o učincima molibdena na korozijsku otpornost [6]. Godine 1912. dvojica njemačkih zaposlenika tvornice Krupp, E. Maurer i B. Strauss, patentirali su prvi austenitni nehrđajući čelik s 8 % nikla, a gotovo istodobno je u SAD-u razvijen feritni čelik s 14 – 16 % kroma [6, 7]. Iako je bilo mnogo prethodnih pokušaja, izum prvog pravog nehrđajućeg čelika ipak je pripisan Englezu H. Brearleyju [5]. Brearley je 1913. godine patentirao prvi martenzitni nehrđajući čelik koji je imao sadržaj kroma od 12,8 % [5, 7]. Krom je ključni sastojak nehrđajućeg čelika jer pruža otpornost na koroziju. Brearley je naišao na ovo otkriće dok je pokušavao riješiti problem erozije unutarnjih površina pištolja za britansku vojsku. Nakon početnog otkrića daljnja poboljšanja nehrđajućeg čelika dogodila su se prilično brzim tempom. 1919. godine E. Haynes također je dobio patent na martenzitni nehrđajući čelik, 1929. godine W. J. Kroll iz Luksemburga bio je prvi koji je otkrio precipitacijski očvrsnuti nehrđajući čelik, a 1930. je godine u Švedskoj prvi put proizveden dupleks nehrđajući čelik. Tijekom posljednjih 100 godina razvijene su mnogobrojne vrste nehrđajućeg čelika i stavljene na komercijalno tržište. One spadaju u četiri glavne skupine: martenzitnu, feritnu, austenitnu i dupleks. Prirast nehrđajućeg čelika vjerojatno će se povećati budući da prednosti održivosti nehrđajućeg čelika postaju sve poznatije. Ovaj inovativni materijal stoga je materijal koji će vrlo vjerojatno dobro proširiti svoju upotrebu i u budućnosti [5].

2. KOROZIJSKA POSTOJANOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Korozijskom se postojanošću (otpornošću) naziva sposobnost materijala da se suprotstavi korozijskoj agresiji medija većim ili manjim usporavanjem njegova djelovanja [8]. Nehrđajući čelici svoja svojstva visoke korozijske postojanosti duguju pasivnom oksidnom filmu bogatim kromom koji spontano i trenutno nastaje na površini čelika prirodnim procesima oksidacije u sredinama – medijima koji sadrže dovoljno kisika. Iako izuzetno tanak (1 – 3 nm) i oku nevidljiv, ovaj zaštitni film kromovih oksida (Cr_2O_3) čvrsto prianja na metalni supstrat i štiti ga od kontakta s okolinom, što ima za posljedicu učinkovito zaustavljanje elektrokemijskih reakcija koje uzrokuju koroziju [2, 9]. Štoviše, ako se lokalno uništi, npr. mehanički, pasivni sloj ima sposobnost samoobnavljanja spontano repasiviranjem u oksidacijskom okruženju (slika 1) [9].



Slika 1. Mehanizam samoobnavljanja pasivnog sloja kromovih oksida na površini [10].

Pasivni film prvo nastaje pri udjelu oko 10,5 % Cr, no prilično je slab pri ovom sastavu i pruža samo blagu atmosfersku zaštitu [3]. Nužan uvjet pasivnosti čelika, odnosno potpune korozijske postojanosti je da čelik sadrži barem 12 % Cr, i to u čvrstoj otopini [11]. Povećanjem udjela kroma na 17 do 20 %, što je karakteristično za austenitne nehrđajuće čelike, ili na 26 do 29 %, što je više moguće u novijim feritnim nehrđajućim čelicima, uvelike se povećava stabilnost pasivnog filma [3]. Ipak, nehrđajući čelici ne mogu se smatrati „neuništivima“ [2]. Različite površinske nehomogenosti i oštećenje oksidnog sloja mogu pod određenim uvjetima narušiti pasivno stanje koje jamči korozijsku otpornost i pretvoriti površinu čelika u elektrokemijski aktivno stanje, što najčešće rezultira nekim od lokaliziranih korozijskih fenomena [2, 12].

U prehrambenoj industriji fizikalno-kemijska svojstva prerađene hrane rezultiraju različitim stupnjevima korozivnosti ovisno o vrsti sadržaja, od vrlo niske do ekstremne [13]. Prema normi ISO 9223 korozivnost okoliša klasificirana je od C1 do CX gdje je C1 najmanje korozivna, a CX najagresivnija atmosfera, što je vidljivo iz tablice 1. Važno je naglasiti da se nehrđajući čelici primjenjuju, ovisno o njihovoj vrsti, u svim navedenim kategorijama. To dovoljno govori koliko su ovi materijali danas gotovo nezamjenjivi u izradi različitih konstrukcija [9].

Tablica 1. Kategorije atmosferske korozivnosti prema normi ISO 9223 [14].

Kategorija korozivnosti atmosfere prema ISO 9223	Korozivnost	Primjeri unutrašnjih zatvorenih prostora	Primjeri vanjske atmosfere
C1	Vrlo niska	Uredi, škole i muzeji.	Suha ili hladna zona: Središnji Arktik/Antarktika i određene pustinje.
C2	Niska	Negrijani skladišni prostori i sportske dvorane.	Umjerena zona: ruralna područja i manja mjesta. Suha ili hladna zona: pustinje i subarktička područja.
C3	Srednja	Postrojenja za preradu hrane, praonice, pivovare i mljekare.	Umjerena zona: urbana područja i obalna područja s niskim taloženjem klorida. Suptropska i tropska zona: područja s niskim onečišćenjem.
C4	Visoka	Industrijska postrojenja za preradu i bazeni.	Umjerena zona: zagađena urbana područja, industrijska područja, obalna područja bez prskanja i izlaganja solima za odmrzavanje. Suptropska i tropska zona: područja sa srednjim onečišćenjem.
C5	Vrlo visoka	Rudnici, kaverne za industrijske svrhe i neprovjetravana skladišta u suptropskim i tropskim zonama.	Umjerena i suptropska zona: industrijska područja, obalna područja i zaštićeni položaji na obali.
CX	Ekstremna	Neprovjetravana skladišta u vlažnim tropskim zonama s prodorom onečišćenja od vanjske atmosfere.	Suptropska i tropska zona: ekstremna industrijska područja, obalna i offshore područja.

2.1. Utjecaj legirnih elemenata na postojanost nehrđajućih čelika

Drugi uvjet korozijske postojanosti je homogena monofazna mikrostruktura. Da bi se izbjegla opasnost nastanka lokaliteta čiji je elektropotencijal različit od potencijala osnovne faze čelika, tj. opasnost pojave galvanskih članaka u strukturi, korozijski postojani čelici teorijski bi morali imati potpuno feritnu, austenitnu ili martenzitnu mikrostrukturu bez karbida, oksida ili drugih intermetalnih faza. Izuzetak čine dupleks čelici koji iako imaju dvojnu strukturu, imaju i dobra korozijska svojstva. Monofazna feritna mikrostruktura postiže se legiranjem s alfagenim elementima (feritotvorcima) od kojih je najjači Cr i uz njega: Si, Al, Mo, V, Nb i Ti. Gamageni elementi (austenotvorci) omogućuju stvaranje monofazne austenitne mikrostrukture i to su: Ni – kao najjači, Mn, Co, Cu i N. Feritne i martenzitne čelike karakterizira visok maseni udio Cr (> 12 %), a austenitne čelike dodatno visok maseni udio Ni (> 8 %) [11]. Ugljik je sastavni dio čelika i ne smatra se legirajućim elementom. Visina njegova udjela povećava čvrstoću i granicu razvlačenja, a snižava duktilnost (udarni rad loma, razvlačenje i kontrakciju presjeka). Izbjegava se povećavanje udjela ugljika jer se dio kroma spaja u karbide, tako da preostali krom postaje nedjelotvoran za pasivaciju [8]. Feritni i austenitni čelici nužno sadrže što manji maseni udio ugljika (u pravilu < 0,1 %) [11].

Različiti legirni elementi imaju specifične učinke na svojstva nehrđajućeg čelika koji se ponekad razlikuju između pojedinih vrsta nehrđajućih čelika [9].

Krom je najvažniji legirni element koji daje nehrđajućim čelicima njihovu osnovnu korozijsku postojanost [9]. Drugi elementi mogu utjecati na učinkovitost kroma u formiranju ili održavanju filma, ali ni jedan drugi element ne može sam po sebi stvoriti svojstva korozijske postojanosti nehrđajućeg čelika. Pasivni film javlja se pri oko 10,5 % kroma, ali u toj točki pruža samo ograničenu atmosfersku zaštitu. Kako se sadržaj kroma povećava, povećava se zaštita od korozije. Kada udio kroma dosegne razinu od 25 do 30 %, pasivnost zaštitnog filma vrlo je visoka, a otpornost na visokotemperaturnu oksidaciju je maksimizirana [15]. Viši sadržaj kroma, međutim, može nepovoljno utjecati na mehanička svojstva, obradljivost, zavarljivost ili prikladnost za primjene pri povišenim temperaturama. Stoga je često učinkovitije poboljšati otpornost na koroziju dodacima drugih elemenata sa ili bez povećanja udjela kroma [3].

U dovoljnim količinama nikal se koristi za stabilizaciju austenitne faze i za proizvodnju austenitnih nehrđajućih čelika. Nikal je učinkovit u poticanju repasivacije, osobito u

reducirajućim sredinama. Naročito je koristan u promicanju povećane otpornosti na mineralne kiseline. Kada se nikal poveća na oko 8 do 10 % (razina potrebna za osiguranje austenitnih struktura u nehrđajućem čeliku koji ima oko 18 % kroma), smanjena je otpornost na napetosnu koroziju. Međutim, povećam nikla iznad te razine, otpornost na napetosnu koroziju povećava se s povećanjem sadržaja nikla [15]. Nikal općenito povećava duktilnost i žilavost. Također, smanjuje brzinu korozije u aktivnom stanju i stoga je povoljan u kiselim okruženjima. Kod precipitacijski očvrsnutih čelika nikal se također koristi za stvaranje intermetalnih spojeva koji se koriste za povećanje čvrstoće. U martenzitnim legurama dodatak nikla u kombinaciji sa smanjenim sadržajem ugljika poboljšava zavarljivost [9].

Alternativni austenitni stabilizator ponekad je prisutan u obliku mangana koji će u kombinaciji s nižim količinama nikla nego što se inače zahtijeva obaviti mnoge slične funkcije kao i nikal [15]. Međutim, potpuna zamjena nikla manganom nije praktična. Mangan reagira sa sumporom u nehrđajućim čelicima pri čemu nastaju manganovi sulfidi [3]. Morfologija i sastav ovih sulfida mogu imati znatne negativne učinke na korozijsku otpornost nehrđajućih čelika, osobito njihovu otpornost na rupičastu koroziju [15]. Mangan se općenito koristi u nehrđajućim čelicima kako bi se poboljšala duktilnost pri povišenim temperaturama. Njegov učinak na ravnotežu ferit/austenit varira s temperaturom: kod niske temperature mangan je austenitni stabilizator, no pri visokim temperaturama stabilizira ferit. Mangan povećava topljivost dušika te se koristi za postizanje visokih sadržaja dušika u dupleks i austenitnim nehrđajućim čelicima [9].

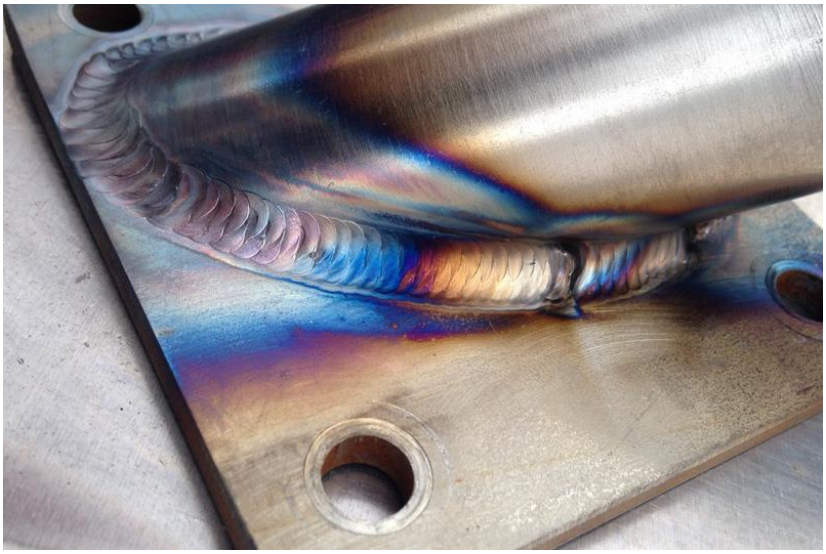
Molibden je u umjerenim količinama u kombinaciji s kromom vrlo učinkovit u smislu stabilizacije pasivnog filma u prisustvu klorida [15]. Značajno povećava otpornost na opću i lokalnu koroziju. Donekle povećava mehaničku čvrstoću i snažno potiče feritnu mikrostrukturu. Međutim, molibden također povećava rizik za stvaranje sekundarnih faza u feritnim, dupleks i austenitnim čelicima. U martenzitnim čelicima povećava tvrdoću pri višim temperaturama popuštanja zbog svojeg utjecaja na precipitaciju karbida [9].

Dušik je koristan za austenitne čelike jer značajno povećava mehaničku čvrstoću i povećava otpornost na lokalnu koroziju, usporava stvaranje krom-molibden faze te može pomoći u smanjenju segregacije kroma i molibdena u dupleks nehrđajućim čelicima [9, 15]. U feritnim nehrđajućim čelicima dušik jako smanjuje žilavost i korozijsku otpornost. U martenzitnim legurama povećava i tvrdoću i čvrstoću, ali smanjuje žilavost [9].

2.2. Utjecaj zavarivanja na postojanost nehrđajućih čelika

Korozijska postojanost nehrđajućih čelika funkcija je ne samo sastava, već i toplinske obrade, stanja površine i postupaka izrade, prvenstveno zavarivanja, koji mogu promijeniti svojstva otpornosti te time značajno utjecati na korozijsku postojanost [15].

Konstrukcije od ovih čelika u pravilu se izrađuju zavarivanjem [12]. Tijekom zavarivanja nehrđajućih čelika, kao i kod zavarivanja drugih konstrukcijskih materijala, zbog unosa topline javljaju se u području zavarenog spoja tri karakteristična područja: područje metala zavara, zone utjecaja topline i osnovnog materijala koja određuju ukupno ponašanje zavarenog spoja, tj. konstrukcije prilikom uporabe, kako s korozijskog stajališta, tako i sa stajališta mehaničkih i drugih svojstava zavarenog spoja. Kao posljedica zavarivanja, osim strukturnih promjena koje nastupaju u metalu zavara, zoni utjecaja topline te osnovnom materijalu, na površini nehrđajućih čelika dolazi do nastanka područja obojenosti – zona toplinskih nijansi, tj. obojenja (slika 2) [4].



Slika 2. Obojenja površine nastala unosom topline postupkom zavarivanja [16].

Toplinska obojenja rezultat su zadebljanja prozirnog oksidnog sloja koji se prirodno javlja na površini čelika [17]. Zbog kemijske oksidacije površine (pri temperaturama iznad otprilike 300 ºC) formiraju se toplinski oksidi različitog kemijskog sastava i debljine u odnosu na izvorni pasivni oksidni sloj. Ovaj fenomen rezultira interferencijskim bojama te konačno stvaranjem neprozirnog filma s većom debljinom od originalnog oksidnog filma (tablica 2) [12]. Formirane boje kreću se od blijedožutih nijansi do tamnoplavih. Toplinska obojenja često se vide u području zone utjecaja topline zavarenih proizvoda od nehrđajućeg čelika, čak i kada se koristi dobra zaštita plinom (drugi parametri zavarivanja kao što je brzina zavarivanja mogu utjecati na stupanj boje toplinskih obojenja nastale oko zavara) [17].

Tablica 2. Boje toplinskih obojenja u korelaciji s debljinom toplinskih oksida [12].

Boja toplinskih obojenja	bezbojna	blijedožuta	svijetložuta	zlatnožuta	crvenosmeđa	kobaltnoplava	svijetloplava	bezbojna	smeđesiva
Temperatura, °C	sobna	< 400	≤ 400	500	650	900	1000	1100	1200
Debljina filma, nm	≤ 5	25	25 – 50	50 – 75	75 – 100	100 – 125	125 – 175	175 – 275	> 275

Ovakva područja obojenosti značajno, negativno utječu na korozijsku otpornost zavarenog spoja [4]. Kako se toplinska obojenja formiraju na površini nehrđajućeg čelika, krom se izlučuje na površinu čelika budući da oksidira lakše od željeza u čeliku [17]. Novoformirani deblji oksidni sloj nehomogen je, kontaminiran raznim česticama i spojevima, a ispod njega nalazi se zona osiromašena kromom koja dodatno narušava otpornost na koroziju u tom području zavara koja je već metalurški drugačija od osnovnog metala izvan zavara. Budući da je volumen takvog oksidnog sloja veći od volumena metala, tlačna naprezanja uzrokuju pucanje oksidnog filma, tj. javlja se inicijacija grešaka u pasivnom filmu. Toplinska obojenja predstavljaju područja znatno degradirane otpornosti na koroziju te se u tim zonama vrlo često javljaju korozijske pojave, obično u obliku rupičaste korozije, ali i u obliku ostalih lokalnih korozijskih fenomenima poput korozije u procjepu, napetosne korozije, mikrobiološke korozije i interkristalne korozije [2, 12].

Postoje mnogobrojni uzroci koji mogu dovesti do pokretanja navedenih mehanizama korozijskog razaranja, a osim pravilnog i pažljivog odabira odgovarajuće vrste nehrđajućeg čelika za pojedinu specifičnu namjenu, tj. sredinu i eksploatacijske uvjete kojima će konstrukcija biti izložena, vrlo je važno korektno i tehnološki ispravno provođenje tehnologije zavarivanja [2]. Korozijska oštećenja koja nastaju prilikom zavarivanja javljaju se zbog [4]:

- mikrostrukturnih ili površinskih promjena u području zavarenog spoja (zbog zagrijavanja zavarivanjem)
- neodgovarajućeg odabira osnovnog ili dodatnog materijala za određene korozijske uvjete
- neprimjerenih parametara zavarivanja
- pogrešnog konstrukcijskog rješenja zavarenog spoja
- zaostalih napetosti u području zavarenog spoja
- neodgovarajuće naknadne obrade površine u području zavarenog spoja.

Za vraćanje korozijske otpornosti nehrđajućih čelika nakon zavarivanja potrebno je ukloniti toplinska obojenja i zonu osiromašenu kromom koja se nalazi ispod njih [12]. Obrada površine nakon zavarivanja, koja može biti neka od tehnologija mehaničke, kemijske ili elektrokemijske obrade, bitan je utjecajni čimbenik koji djeluje na korozijsku postojanost zavarenog spoja, a time i konstrukcije u cjelini [4]. Tehnike obrade površine nakon zavarivanja obuhvaćaju metode pomoću kojih je s površine nehrđajućeg čelika moguće ukloniti nastale nehomogenosti kako bi se uspostavila prvobitna svojstva korozijske postojanosti, a određuju se korozivnošću okoliša, korozijskom postojanošću čelika, higijenskim zahtjevima (npr. u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji) ili čisto estetskim zahtjevima. Ovisno o obliku, količini i tipu nastalih promjena – nehomogenosti te traženoj kakvoći površine zavarenog dijela ili konstrukcije, moguće je primijeniti jednu od tehnika naknadne obrade površine. Vrlo se često kod obrade zavarenih spojeva izvode kombinacije ovih tehnika zato što primjenom samo jedne od njih nije moguće u dovoljnoj mjeri ukloniti sva oštećenja nastala prilikom izrade konstrukcije postupkom zavarivanja. Obično se prednost daje kemijskim metodama obrade jer većina mehaničkih postupaka ima za posljedicu pogrubljenje površine, dok kemijski postupci čišćenja smanjuju rizik od onečišćenja površine. Međutim, zakonski propisi koji se odnose na zaštitu okoliša i industrijsku sigurnost kao i problemi povezani s odlaganjem otpada mogu ograničiti njihovu primjenu [18, 19].

3. LOKALNI KOROZIJSKI PROCESI

Ako je oksidni sloj, koji inače nehrđajućem čeliku pruža zaštitu od korozijskih oštećenja, u danim okolnostima nestabilan, dolazi do depasivacije površine pri čemu ona prelazi u aktivno stanje – stanje iniciranja korozijskih procesa. Depasivacija može biti opća ili lokalna. Opća depasivacija zbiva se na čitavoj površini izloženoj korozivnoj sredini pa izaziva opću koroziju te plohe koja posvuda teče približno ravnomjerno. To se primjerice događa pri izlaganju nehrđajućeg čelika klorovodičnoj kiselini. Pri upotrebi nehrđajućeg čelika najopasnija je pojava lokalna depasivacija, pogotovo ako se depasivira (aktivira) samo neznatni udio metalne površine [20].

Pojavne oblike korozije koji se kao lokalna razaranja javljaju na nehrđajućim čelicima čine, po izgledu i mehanizmu procesa kao i po utjecajnim čimbenicima, različiti korozijski oblici poput rupičaste korozije, korozije u procjepu, napetosne korozije te interkristalne korozije. Za sve te oblike zajednička je karakteristika da ukoliko se pasivnost iz bilo kojeg razloga izgubi (naruši), neće se sama od sebe spontano povratiti (repasivirati) sve dok se ne promijene i uvjeti koji su doveli do njenog prvotnog narušavanja, tj. do same depasivacije i pokretanja lokalnih korozijskih procesa [21]. U takvim uvjetima nehrđajući čelici nerijetko lokalno korodiraju i znatno brže od nelegiranih čelika, što je jako nepovoljno, osobito na tankostjenim i nosivim konstrukcijama [3, 20].

Pri tom, svaki od tih procesa potican je ili uvjetovan različitim pokretačkim silama, ali nekad često ima i zajednički čimbenik nerijetko presudan kada je u pitanju korozijska postojanost nehrđajućih čelika. To je prisustvo klorida u mediju. Tako su na primjer za procese rupičaste korozije ponekad sasvim dovoljni samo povišeni udjeli klorida da izazovu depasivaciju i nastanak oštećenja u toj formi, dok pri procesima korozije u procjepu osim klorida izuzetno snažno djelovanje na poticanje razaranja ima i samo prisustvo i karakteristike procjepa, a ako postoje narinuta ili zaostala vlačna naprezanja, prisustvo klorida može inicirati pojavu raspucavanja ovih inače duktilnih legura i dovesti do napetosne korozije [3, 21, 22].

3.1. Rupičasta i korozija u procjepu

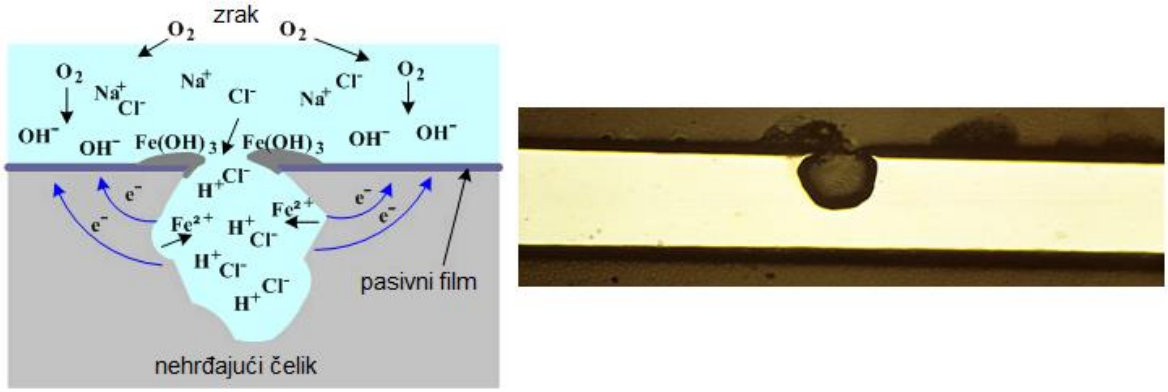
Rupičasta korozija (engl. *pitting*) i korozija u procjepu vrlo su slične s obzirom na čimbenike koji utječu na njihovo pojavljivanje. Nehrđajući čelici posebno su osjetljivi na piting i koroziju u procjepu u mediju koji sadrži halidne ione kao što su kloridi. Stoga, okruženja koja predstavljaju rizik za rupičastu i koroziju u procjepu uključuju morsku vodu i procesne otopine koje sadrže visoke koncentracije klorida, međutim, i niska koncentracija klorida (< 100 ppm) može pod određenim okolnostima uzrokovati rupičastu te koroziju u procjepu. Prisutnost sulfida može povećati agresivnost medija, dok sulfati mogu smanjiti rizik od korozije. Drugi čimbenici koji povećavaju vjerojatnost pitinga i korozije u procjepu su povećana temperatura, niski pH i dodatak oksidativnih kemikalija (npr. kloriranjem) [9].

3.1.1. Mehanizam rupičaste korozije

Rupičasta korozija karakterizirana je napadima na malim ograničenim područjima kao što je prikazano primjerom na slici 3. Pitovi (rupice, jamice) često izgledaju prilično malo na površini, no mogu imati veće površine presjeka dublje unutar metala. Napadi ovakve vrste javljaju se uglavnom u neutralnim ili kiselim otopinama koje sadrže kloride [23].

Slika 3. Rupičasta korozija na čeliku AISI 304 (EN 1.4301) uzrokovana neuklonjenim toplinskim obojenjima nastalim zavarivanjem [24].

Kloridni ioni olakšavaju lokalno oštećenje pasivnog sloja, osobito kod nepravilnosti u metalnoj površini. Mjesta za inicijaciju mogu biti i nemetalni uključci, npr. sulfidi, mikropukotine uzrokovane grubim brušenjem ili naslage formirane od troske, talozi iz medija itd. Probijanje pasivnog filma može se smatrati galvanskim člankom u kojem izloženi metal postaje anoda, dok okolno područje s neoštećenim pasivnim slojem postaje katoda (slika 4). Ovaj nepovoljni omjer površine anode i katode uzrokuje brzu koroziju anode. Kada metal korodira, otopljeni metalni ioni (Fe^{2+}, Cr^{3+}) stvaraju okruženje s niskom pH vrijednošću, a kloridni ioni migriraju u jamicu kako bi se uravnotežio pozitivni naboj metalnih iona. Tako okruženje unutar rastuće jamice postupno postaje agresivnije, a repasivacija manje vjerojatna. Zbog toga napadi pitinga često prodiru velikom brzinom čime se uzrokuje korozijsko razaranje u kratkom vremenu. Budući da je napad na površini mali i može biti pokriven korozijskim produktima, rupičasta korozija često je neotkrivena sve dok ne uzrokuje perforaciju i propuštanje medija [23, 25].

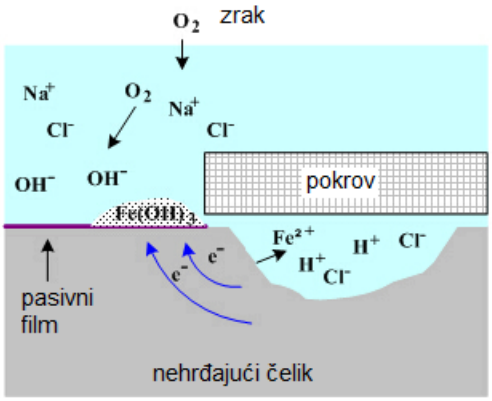


Slika 4. Mehanizam nastanka rupičaste korozije (lijevo); mikrostrukturna snimka u području oštećenja, čelik AISI 304 (EN 1.4301) (desno) [24, 26].

3.1.2. Mehanizam korozije u procjepu

Kao što naziv implicira, ova vrsta korozije javlja se u procjepima i drugim sličnim zatvorenim prostorima. Procjepi mogu biti uzrokovani projektnim rješenjem ili spojevima kao što su prirubnice i vijčani spojevi, ali i pod naslagama koje se formiraju na površini tijekom eksploatacije [9]. Korozija u procjepu javlja se pod istim uvjetima kao piting, tj. u neutralnim i kiselim kloridnim otopinama. Međutim, napad počinje lakše u uskom procjepu nego na ostatku površine izvan procjepa. U okruženjima koja sadrže kloride, procjepi su često najkritičnija mjesta za koroziju [23].

U uskim procjepima utjecaj kapilarnih sila je značajan te je prema tome gotovo nemoguće izbjeći prodiranje tekućine u procjep. Kisik i drugi oksidansi troše se za održavanje pasivnog sloja u procjepu jednako kao i na nezaštićenoj površini. Međutim, u stagnirajućoj otopini unutar procjepa opskrba novim oksidansom je ograničena. Sastav otopine u procjepu može tako postupno postati drugačiji od otopine okoline. Ova razlika u sastavu povećava rizik za koroziju jer se stvara tzv. "koncentracijski članak". Male količine otopljenih metalnih iona uzrokuju smanjenje pH otopine unutar procjepa te se u prisutnosti klorida, koji migriraju u procjep radi održavanja elektroneutralnosti, olakšava aktivacija metalne površine. Izložena metalna površina ponaša se kao anoda prema pasivnim područjima, a napad se širi prema istim mehanizmima kao u slučaju rupičaste korozije (slika 5). U nekim slučajevima oštećenja izazvana korozijom u procjepu izgledaju slično pitingu, no obično su veća i plića te se mogu pojaviti u okruženjima koja obično ne uzrokuju rupičastu koroziju na slobodnoj površini, tj. izvan procjepa (slika 6) [23, 25].



Slika 5. Mehanizam nastanka korozije u procjepu [26].

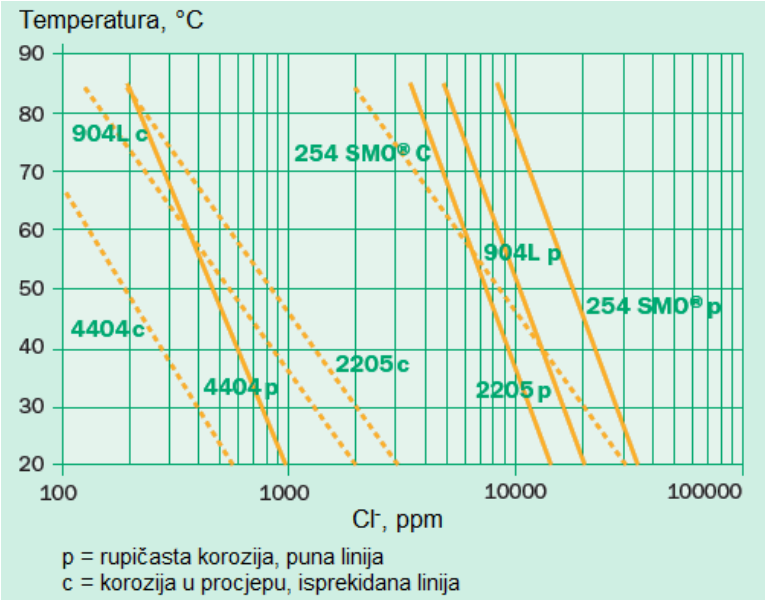
Slika 6. Korozija u procjepu na prirubnici od čelika AISI 316L (EN 1.4404) – cjevovod morske vode [24].

3.1.3. Izbjegavanje rupičaste i korozije u procjepu

Postoji niz mjera koje se mogu poduzeti kako bi se izbjegla rupičasta korozija i korozija u procjepu na nehrđajućem čeliku. To uključuje [9]:

- odabir kvalitetnijih (više legiranih) nehrđajućih čelika – otpornost na piting i koroziju u procjepu povećava se s povećanjem sadržaja kroma i dodavanjem molibdena i dušika
- smanjenje sadržaja klorida u mediju
- povećanje pH jer viši pH smanjuje rizik od rupičaste i korozije u procjepu
- smanjenje sadržaja ili uklanjanje kisika i ostalih oksidansa iz okruženja
- korištenje povoljnog dizajna koji izbjegava uske procjepe, stagnirajuće uvjete i stvaranje naslaga
- korištenje dobrih postupka izrade koji stvaraju glatke i čiste površine i osiguravaju uklanjanje toplinskih oksida nastalih zavarivanjem.

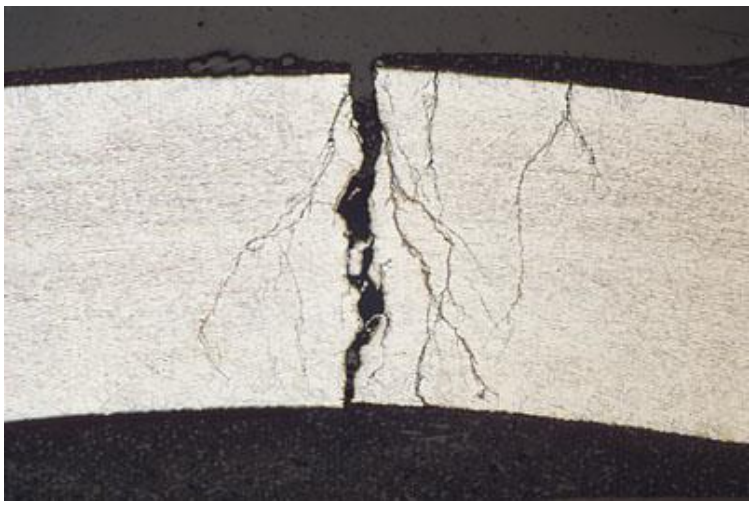
Na slici 7 prikazan je primjer dijagrama za rupičastu te koroziju u procjepu nekih visokolegiranih nehrđajućih čelika. Dijagram pokazuje temperaturne granice uporabe u blago kloriranoj (< 1 mg/l) aeriranoj vodi s različitim sadržajem klorida [9].



Slika 7. Maksimalne temperature i koncentracije klorida dopuštene za neke nehrđajuće čelike u blago kloriranoj (< 1 ppm) vodi [9].

3.2. Napetosna korozija

Napetosna korozija selektivni je oblik korozije koji nastaje u tehničkim materijalima zbog istodobnog djelovanja okoline, uvjeta eksploatacije, mehaničkih naprezanja te korozijskih reakcija. Napetosnu koroziju izazivaju vlačna naprezanja koja su češće unutarnja (zaostala) nego vanjska (nametnuta) [27]. Kao i rupičasta i korozija u procjepu, napetosna korozija nehrđajućih čelika najčešće je uzrokovana otopinama koje sadrže kloride te na povišenim temperaturama. Rizik od napetosne korozije povećava se s povećanjem koncentracije klorida, povećanjem temperature i smanjenjem pH. Otopine koje vjerojatno neće uzrokovati piting i koroziju u procjepu zbog svojih niskih koncentracija klorida i oksidirajućih kemikalija mogu dovesti do napetosne korozije pri povišenim temperaturama. Prisutnost vodikovog sulfida (H_2S) povećava rizik od napada u otopinama koje sadrže kloride. Ostala okruženja koja mogu dovesti do napetosne korozije uključuju vrlo alkalne otopine pri visokim temperaturama (pH > 14, temperatura > 120 °C). Napad napetosne korozije na nehrđajući čelik obično ima oblik tankih, razgrananih pukotina kao što je vidljivo na slici 8 [25]. Pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog naprezanja, a šire se interkristalno ili transkristalno [27].



Slika 8. Napetosna korozija na čeliku AISI 304 (EN 1.4301), voda temperature 60 ºC [24].

Ovisno o okolini, relativno niska opterećenja mogu izazvati napetosnu koroziju. Zaostala naprezanja iz različitih proizvodnih postupaka, kao što su deformiranje, grubo brušenje i zavarivanje, mogu biti dovoljna da uzrokuju razaranje. U nekim praktičnim situacijama to se može smanjiti žarenjem na odgovarajućoj temperaturi, ali takav je pristup često neizvediv za velike konstrukcije. Većina slučajeva napetosne korozije javlja se na temperaturama iznad 50 °C, no moguća su i razaranja pri sobnoj temperaturi na konvencionalnim austenitnim

čelicima ako se postigne određena kombinacija izrazito niskog pH i visoke koncentracije klorida, što se, nasreću, rijetko pojavljuje u praktičnoj eksploataciji. Razaranje uzrokovano napetosnom korozijom često se događa naglo i bez upozorenja zbog velikih propagacijskih brzina pukotina. U najtežim slučajevima razaranje komponente može se dogoditi u roku od nekoliko dana ili čak sati [23].

Česti uzrok napetosne korozije je nakupljanje (koncentriranje) klorida uslijed isparavanja medija na vrućim čeličnim površinama. Isparavajuća tekućina može biti obična voda ili druge vrlo razrijeđene otopine koje se zbog svojih niskih koncentracija klorida smatraju bezopasnima. Međutim, kada voda isparava, koncentracije klorida tih tekućina mogu postati dovoljno visoke da uzrokuju napetosnu koroziju. Opasni uvjeti isparavanja mogu se npr. dogoditi kada voda prodire pod toplinsku izolaciju koja se koristi za održavanje temperature u cjevovodu i posudama koje sadrže vruće medije. Kloridi prirodno postoje u različitim koncentracijama u većini voda, ali mogu također potjecati od brtvila i izolacijskih materijala koji sadrže kloride [25].

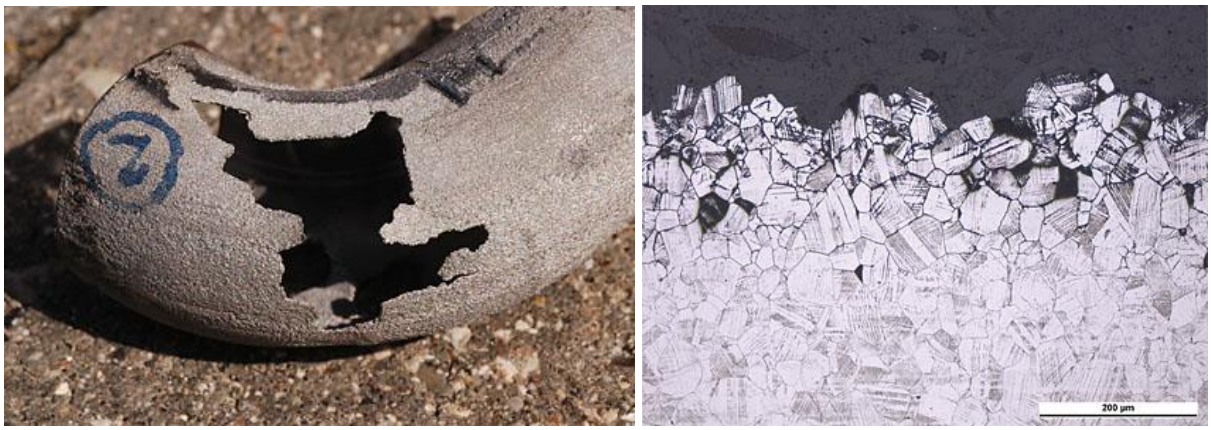
Kako bi se izbjegla ova vrsta lokalne korozije, potrebno je učiniti sljedeće [28]:

- suzbiti naprezanja ili napraviti bolju preraspodjelu optimizacijom dizajna ili postupkom otpuštanja naprezanja nakon oblikovanja i zavarivanja predmeta
- smanjiti temperaturu ako je moguće
- ako nije moguće, odabrati najprikladniji čelik preferirajući feritni ili dupleks, no imajući u vidu ostale probleme s korozijom.

3.3. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija razaranje je graničnih područja zrna koja se može pojaviti kao posljedica precipitacije kromovih karbida i intermetalnih faza [9]. Ako su austenitni čelici izloženi temperaturama u rasponu od 550 – 850 °C, mogu se izlučiti kromovi karbidi ($Cr_{23}C_6$) na granicama zrna. Sadržaj kroma u precipitatu karbida vrlo je visok, a budući da je brzina difuzije kroma u austenitu niska, legura koja se nalazi pored granice zrna postaje osiromašena kromom. Kako je krom neophodan za pasivnost, područje osiromašeno kromom postaje manje korozijski otporno. U korozivnom okolišu osiromašeno područje može biti

depasivirano te će se korozija odvijati u vrlo uskim područjima duž granica zrna. Nepovoljni omjer površine anode i katode ubrzava napad koji u ekstremnim slučajevima može prodrijeti kroz cijelu debljinu materijala. Takav bi napad mogao drastično promijeniti mehanička svojstva čelika. Primjer interkristalne korozije prikazan je na slici 9 [25].



Slika 9. Interkristalna korozija na čeliku AISI 304 (EN 1.4301). Senzibilizacija je bila uzrokovana neprimjerenom toplinskom obradom, što je dovelo do interkristalne korozije tijekom naknadne obrade kemijskim nagrizanjem (lijevo); mikroskopski prikaz oštećenja (desno) [24].

Za nehrđajući čelik koji je toplinski obrađen tako da stvara precipitate na granicama zrna i susjedne zone osiromašene kromom, kaže se da je senzibiliziran. Senzibilizacija može nastati i kao posljedica zavarivanja ili vrućeg oblikovanja na neprikladnoj temperaturi [23].

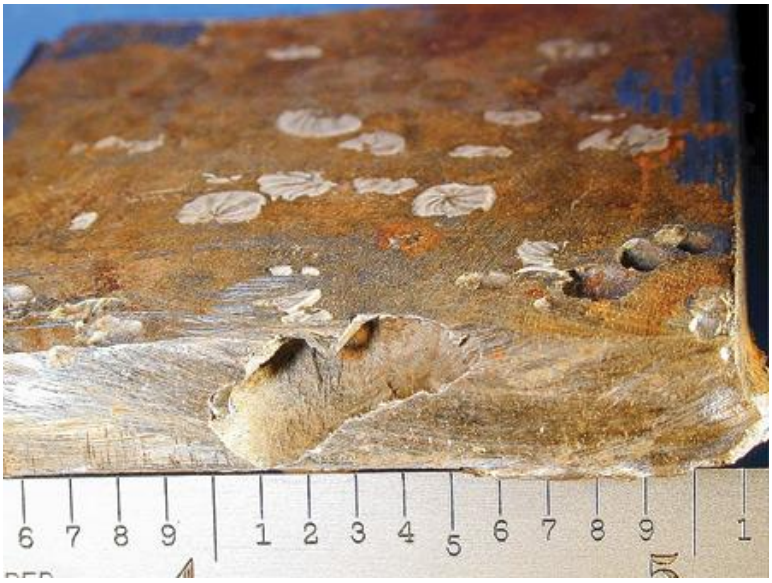
Interkristalna korozija može se odvijati u otopinama u kojima je matrica legure pasivna, dok granice zrna osiromašene kromom nisu. Tako se interkristalna korozija uglavnom javlja u nereducirajućim kiselinama. Često su potrebni jako oksidacijski uvjeti da uzrokuju interkristalni napad [23].

Mjere protiv interkristalne korozije sprječavanjem precipitacije karbida uključuju [9]:

- uporabu niskougljičnog nehrđajućeg čelika (< 0,05 %)
- upotrebu čelika koji je stabiliziran s npr. titanom ili niobijem (koji vežu ugljik kao titanove ili niobijeve karbide tako da se ne formiraju kromovi karbidi)
- najkraće moguće vrijeme zadržavanja u temperaturnom području od 550 – 850 °C
- toplinsku obradu na 1000 – 1200 °C pri kojoj se otapaju kromovi karbidi nakon čega slijedi brzo hlađenje u vodi ili zraku.

3.4. Mikrobiološki poticana korozija

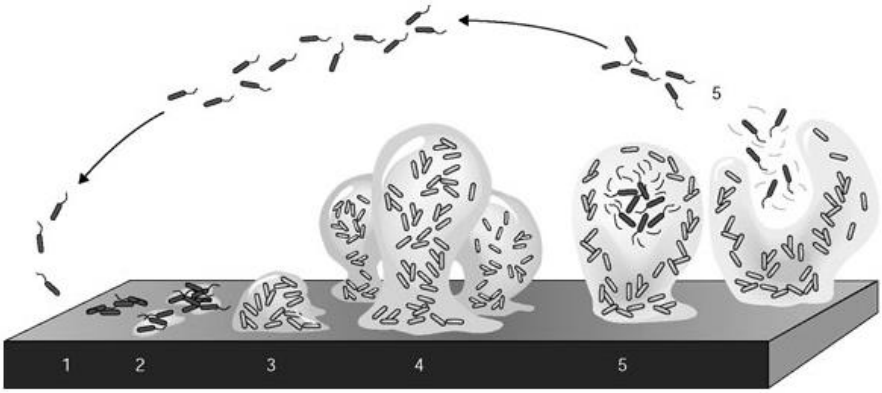
Mikrobiološki poticana korozija (skraćeno MIC od engl. *Microbially Influenced Corrosion*) podrazumijeva proces korozijskog razaranja uz aktivno sudjelovanje mikroorganizama u samom poticanju – iniciranju korozije (slika 10). Pritom je potrebno naglasiti da mikrobiološki poticana korozija nije neka nova, zasebna forma – oblik korozije, već proces kojim se biološkim putem stvaraju pogodni uvjeti za odvijanje korozijskih procesa koji najčešće imaju karakter nekog od lokalnih korozijskih fenomena poput rupičaste korozije ili korozije u procjepu, a mogu nastati kao rezultat metaboličkih procesa raznovrsnih mikroorganizama, i to najčešće različitih vrsta bakterija [29]. Problemi povezani s mikrobiološki poticanom korozijom nerijetko se mogu sresti u sustavima za hlađenje tehnološke vode, izmjenjivačima topline, ukopanim i uronjenim konstrukcijama (npr. plinovodi, naftovodi i sl.), industriji nafte, u vodnom gospodarstvu, različitim spremnicima vode, protupožarnim instalacijama kao i kod brodskih spremnika tereta, postrojenjima za proizvodnju papira te mnogim drugim konstrukcijama [30].



Slika 10. Mikrobiološki poticana korozija u obliku rupičaste korozije na čeliku AISI 316L (EN 1.4404) korištenom u hidroelektrani izazvana bakterijama prisutnim u riječnoj vodi [31].

Iako elektrokemijska priroda mehanizma korozije vrijedi i u slučaju mikrobiološki poticane korozije, sudjelovanje mikroorganizama u samom procesu ima za posljedicu brojne jedinstvene učinke, a najvažniji je među njima promjena na granici faza metal – okoliš uslijed nastanka biofilma. Osim toga, prilikom proučavanja mikrobiološki poticane korozije

neophodno je uzeti u obzir da se tom prilikom cijeli mehanizam oštećivanja „pomiče“ s dvokomponentnog sustava metal – okoliš u neočekivani, izuzetno agresivni trokomponentni sustav metal – okoliš – mikroorganizmi, tj. biofilm (slika 11) [30].



Slika 11. Životni ciklus biofilma: 1, 2 i 3 – prianjanje bakterija na materijal; 4 – rast biofilma (umnožavanje); 5 – sazrijevanje i raspršivanje [32].

Biološkom aktivnošću mogu nastati elektrokemijski članci (npr. tzv. članci diferencijalne aeracije ispod tvorbi bakterijskih zajednica – biofilma u kojima je smanjen udio i dostupnost kisika) ili koncentracijski članci uslijed lokalne promjene u sastavu elektrolita ili pH vrijednosti. Osim toga, uslijed metaboličkih procesa može doći do nastanka vrlo korozivnog medija poput sumporne kiseline, organskih kiselina ili dušične kiseline koje napadaju metal [30]. Mikroorganizmi mogu djelovati i na procese aktivacije korozijskog članka – npr. pojedine bakterije apsorbiraju u svojem metabolizmu vodik nastao katodnim procesom potičući time odvijanje cjelokupnog procesa korozije. Tako na primjer djeluju anaerobne sulfat reducirajuće bakterije. Također, pojedine vrste bakterija, npr. one koje dovode do nastanka organskih kiselina, uzrokuju olakšavanje – poticanje anodnog dijela korozijskog procesa. Osim toga, pojedine vrste bakterija mogu produktima svog metabolizma pomaknuti korozijski potencijal (mirujući potencijal) nekog metala u pozitivnom smjeru, i do iznad granice potencijala potrebnog za pojavu rupičaste korozije (E_{pit}). Taj fenomen naziva se aktivacija anodnim pomakom potencijala i npr. kod nehrđajućih Cr-Ni čelika izloženih djelovanju prirodne vode može dovesti do ozbiljnih rupičastih korozijskih oštećenja uslijed biomineralizacije mangana kojom nastaje manganov dioksid (MnO_2) koji je izuzetno jak oksidans [29].

Kako bi se spriječila pojava mikrobiološki poticane korozije, moguće je poduzeti sljedeće korake [33]:

- kod tlačne (hidrostatske) probe koristiti najčišću dostupnu vodu, tj. demineraliziranu, parni kondenzat, pitku vodu itd.
- bez obzira na kakvoću vode, isušiti, osušiti i pregledati kako bi se osigurala suhoća odmah nakon tlačne probe, tj. u roku od 3 do 5 dana
- eliminirati ili barem minimizirati procjepe u izradi
- specificirati (i nadzirati kako bi se osigurala usklađenost) potpune provare zavara
- ukloniti toplinska obojenja sa zona utjecaja topline brušenjem, abrazivnim pjeskarenjem, nagrizanjem ili elektropoliranjem
- kemijski obraditi vode s biocidima, disperzantima, inhibitorima korozije i/ili pH elevatorima
- nagnuti vodoravne cjevovode i izmjenjivače topline kako bi se sami isušivali
- koristiti nepropusne brtve na prirubničkim spojevima
- projektirati za najveće moguće brzine protoka vode.

4. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE

Pouzdano proučavanje brzine i tijeka procesa korozije nije moguće ni u najjednostavnijim slučajevima samo na temelju teorije. Stoga su potrebna eksperimentalna ispitivanja koja prema mjestu izvođenja mogu biti laboratorijska, terenska i eksploatacijska (pogonska) [34]. Svrha ispitivanja korozije može biti izbor optimalnih konstrukcijskih materijala, zaštitnih postupaka ili sustava, razvoj novih konstrukcijskih materijala, određivanje djelotvornosti novih zaštitnih postupaka i sustava, utvrđivanje korozijskog ponašanja određenog konstrukcijskog materijala, tj. njegova područja upotrebljivosti, određivanje agresivnosti neke sredine, kontrola kvalitete konstrukcijskih materijala ili provođenja zaštitnih postupaka, dijagnostika oštećenja opreme te istraživanje mehanizma korozije i zaštite [35].

Postoje brojne metode ispitivanja korozije, a među njima su [34]:

- kontrola površine metala
- gravimetrijske metode
- elektrokemijske metode.

4.1. Kontrola površine metala

Vizualnim se pregledom površine korodiranog materijala određuju žarišta korozije, njihova veličina i broj, postotak korodirane površine, oblik korozije (jamice, udubine, pukotine) te oblik i boja korozijskih produkata. Površina i poprečni presjek korodiranog materijala mogu se pregledati i pomoću svjetlosnooptičkog odnosno elektronskog mikroskopa, što zbog povećanja daje bolji uvid u korozijske procese [34]. Za ispitivanje korozije vizualnim pregledom mogu poslužiti i indikatori anodnih i katodnih mjesta poput feroksilnog reagensa [35]. Feroksilnim reagensom, koji sadrži kao temeljni sastojak kalijev heksacijanoferat(III) i fenolftalein, može se odrediti raspored i veličina anodnih i katodnih mjesta na korodiranoj površini željeza. U neutralnom mediju kalijev heksacijanoferat(III) ($K_3Fe(CN)_6$) daje sa željezovim ionima Fe^{2+} plavu boju koja je indikator za anodna mjesta, dok je fenolftalein u lužnatom mediju crven pa su to katodna mjesta obojena crveno [34]. Defekti u materijalu, nastali korozijom, utvrđuju se različitim defektoskopskim metodama. Među njima su

najvažnije radiografske metode prozračivanja materijala rengenskim ili γ-zrakama odnosno snopovima elektrona, neutrona, protona ili α-čestica. Raširena je i primjena ultrazvučnih, magnetskih i elektromagnetskih metoda otkrivanja defekata. Za snimanje pukotina upotrebljavaju se fluorescentne i druge penetrantne tekućine te radioaktivni indikatori. Pri ispitivanju korozije vrlo je važna identifikacija korozijskih produkata koja se obavlja kemijskom analizom, rendgenskom difrakcijom i fluorescencijom, visokoenergijskom povratnom ili niskoenergijskom elektronskom difrakcijom, elektronskim mikroanalizatorom (mikrosondom), infracrvenom i Augerovom spektroskopijom, nuklearnom magnetskom rezonancijom itd [35].

4.2. Gravimetrijske metode

Gravimetrijske metode temelje se na mjerenju promjene mase uzorka izloženog agresivnom mediju. Promjena mase tijekom pokusa mjeri se vaganjem uzorka prije i nakon izlaganja agresivnoj sredini. Metoda mjerenja gubitka mase vrijedi za jednoliku opću koroziju uz primjenu otopina za dekapiranje kojima se prije vaganja uklanjaju korozijski produkti s površine uzorka metala. Kod metode mjerenja prirasta mase uzorak se važe zajedno s korozijskim produktima. Za primjenu ove metode značajno je poznavanje točnog sastava korozijskih produkata koji trebaju dobro prianjati uz metal. Metoda se primjenjuje najčešće kod korozije u vrućim plinovima i kod atmosferske korozije [34].

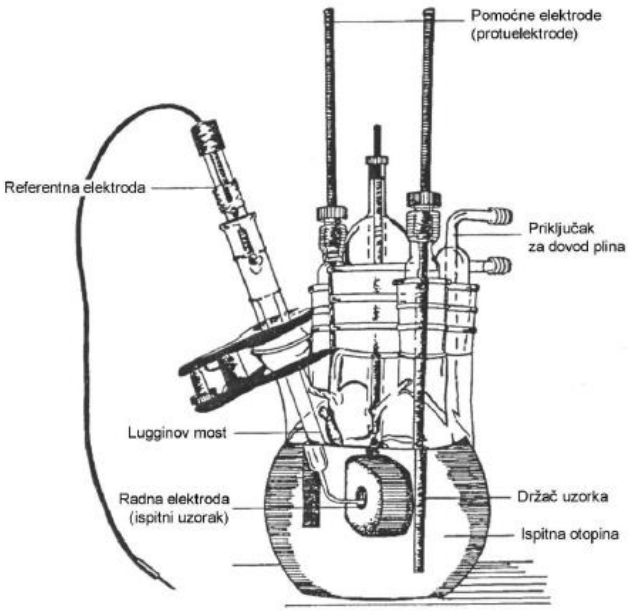
4.3. Elektrokemijske metode

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike [36]:

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

4.3.1. Tehnike s istosmjernom strujom

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne (Hg/Hg_2Cl_2, Ag/AgCl, $Cu/CuSO_4$ ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit ili platina) (slika 12) [36]. Elektrode se spajaju na potenciostat (uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon) ili galvanostat (uređaj za kontrolu toka električne struje). Ukoliko se potencijal programirano mijenja određenom brzinom, tada je to potenciodinamička polarizacija [34].

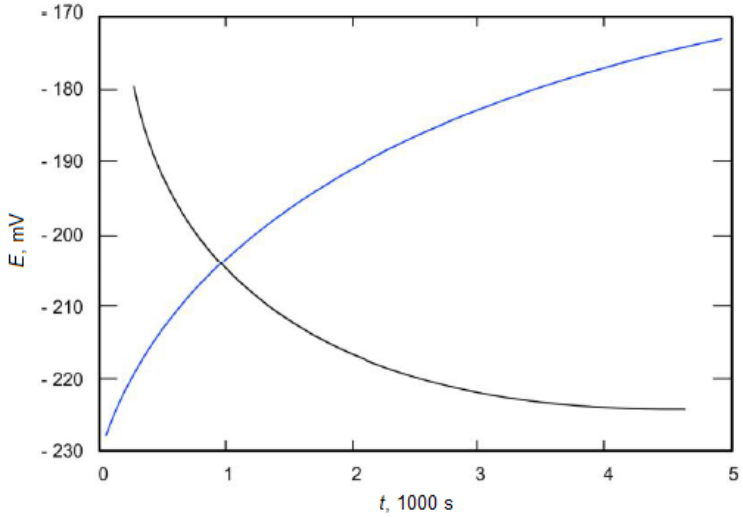


Slika 12. Elektrokemijska ćelija za korozijska ispitivanja [36].

4.3.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Prije početka polarizacijskog mjerenja sustav se treba stabilizirati. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit električni krug između radne i pomoćne elektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati se kao funkcija vremena. Krivulje mogu izgledati kao na slici 13, a ovise o vrsti materijala koji se ispituje. Nakon određenog vremena uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor}. Praćenjem

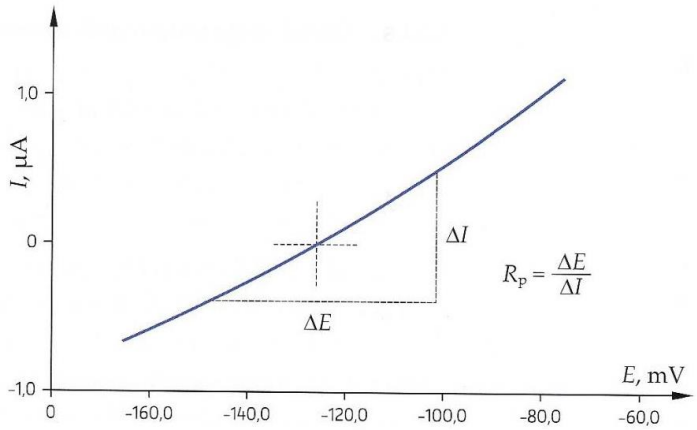
promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} u vremenu moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju. Pozitivne vrijednosti E_{ok} upućuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka), a negativne vrijednosti na nestabilnost, odnosno na koroziju. Također, ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim, dolazi do spontane pasivacije [36].



Slika 13. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [36].

4.3.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora

Polarizacijski otpor R_p definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto. Određuje se u odnosu prema potencijalu otvorenog strujnog kruga u području polarizacije ± 20 mV. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost materijala na medij u kojemu se nalazi. Na slici 14 prikazan je postupak određivanja polarizacijskog otpora [36].



Slika 14. Određivanje polarizacijskog otpora [36].

4.3.1.3. Određivanje brzine korozije – Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi, temeljnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se zbivaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom [36]:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT}\right] \right\} \quad \textbf{(1)}$$

gdje je:

j – gustoća struje [μA/cm^2]

j_0 – gustoća struje izmjene

F – Faradayeva konstanta, $F = 9{,}648 \cdot 10^4$ C/mol

R – opća plinska konstanta, $R = 8{,}314$ J/(Kmol)

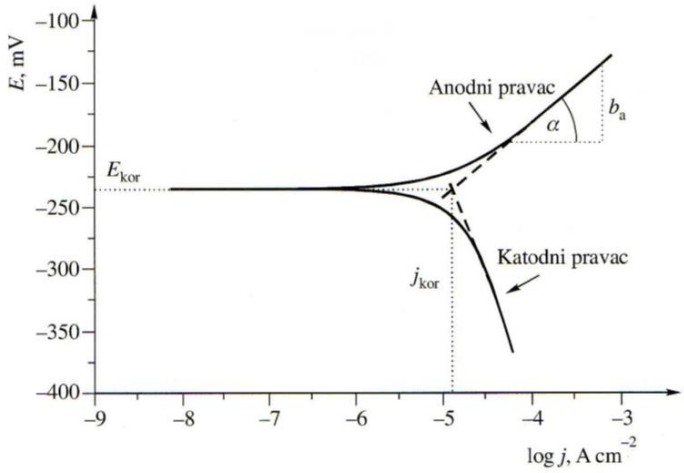
η – prenapon, $\eta = E - E°$ [mV]

T – termodinamička temperatura [K]

z – broj elektrona

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

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250$ mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku (E-log j). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom se sjecištu određuju vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala (slika 15) [34].



Slika 15. Princip Tafelove ekstrapolacije [34].

4.3.2. Tehnike s izmjeničnom strujom

4.3.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

U elektrokemijskim tehnikama s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, što je slučaj pri uporabi DC-tehnika, pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. EIS 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 [36]. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti, a u kojima su primjenom DC-tehnika moguće ozbiljne pogreške pri kontroli potencijala [34]. Osnovna teorijska prednost EIS-a jest da omogućava korištenje električnog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava. Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija tipičan je analog električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije može se iskoristiti upotrebom teorije AC-kruga za karakteriziranje elektrokemijskog sustava u smislu njegova ekvivalentnog električnog kruga. U primjeni impedancijski spektar dobiven za određeni elektrokemijski sustav može se povezati s jednim ili više ekvivalentnih krugova. Jednom kada se izabere određeni model, mogu se povezati fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima kruga i izvući numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerenih podataka s modelom kruga [37]. Interpretacijom rezultata dolazi se do informacija o elektrokemijskim parametrima površine elektrode te do podataka o korozijskom procesu i njegovu mehanizmu [36].

Da bi se odredila 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 impedancije [37]:

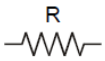
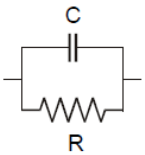
$$Z_\mathrm{s} = Z_1 + Z_2 \qquad \textbf{(2)}$$

Za paralelno vezane elemente kruga zbrajaju se vrijednosti admitancije (inverzne impedancije) [37]:

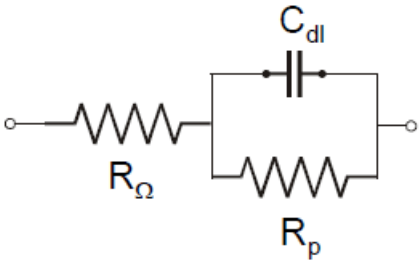
$$\frac{1}{Z_\mathrm{p}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \qquad \textbf{(3)}$$

Koristeći prethodno pravilo, u tablici 3 dan je izraz za impedanciju paralelno vezanih otpornika i kondenzatora [37].

Tablica 3. Impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog električnog kruga [36].

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

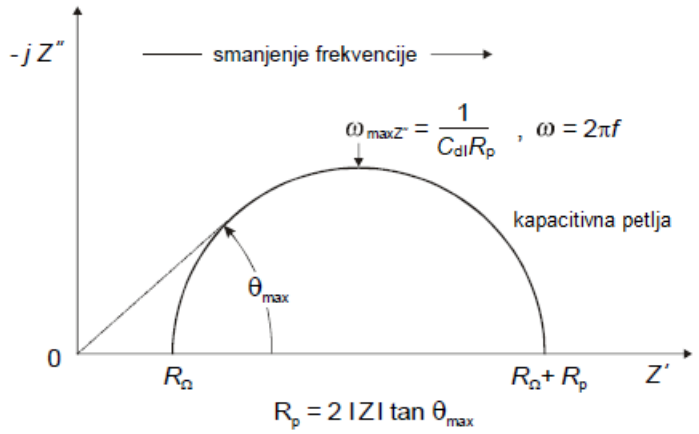
Randlesova ćelija (slika 16) jedan je od modela elektrokemijske impedancije na granici faza i predstavlja mnoge jednostavne elektrokemijske sustave. U prikazanom modelu R_Ω je omski ili nekompenzirani otpor otopine između radne i referentne elektrode, tj. otpor elektrolita R_{el}, R_p je polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, a C_{dl} je kapacitet dvosloja na toj granici faza [36, 37].



Slika 16. Ekvivalentni električni krug jednostavne elektrokemijske ćelije [37].

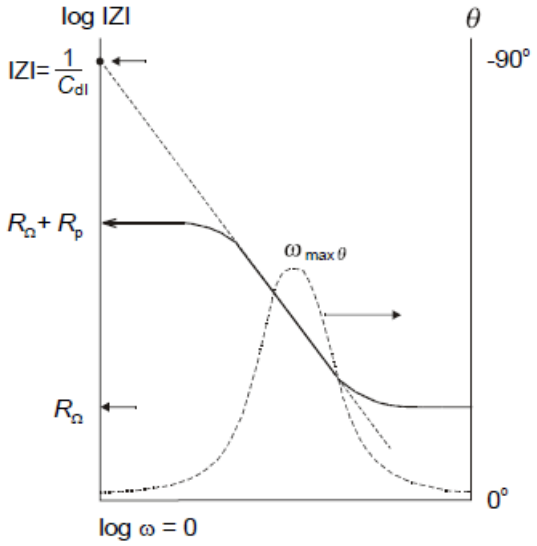
Dobiveni podaci elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazuju se grafički Nyquistovim i Bodeovim dijagramima [36].

Nyquistov prikaz predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije Z'' naspram realne komponente Z' za svaku izmjerenu frekvenciju. Na slici 17 predstavljen je impedancijski prikaz kruga sa slike 16. Na najvišim frekvencijama, gdje kapacitivna petlja siječe realnu os, impedancija Randlesove ćelije skoro je isključivo uvjetovana omskim otporom R_Ω. Na niskim frekvencijama Randlesova ćelija također se može aproksimirati čistim otporom, ali koji sada ima vrijednost $R_\Omega + R_p$ [37].



Slika 17. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [37].

Slika 18 prikazuje Bodeov grafički prikaz za podatke jednake onima predočenima na Nyquistovom dijagramu na slici 17. Bodeov prikaz omogućuje određivanje apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznoga pomaka θ kao funkcija frekvencije. Da bi se mogli obuhvatiti široki rasponi frekvencija i impedancija, obje osi su u logaritamskom mjerilu [37].



Slika 18. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [37].

Na najvišim frekvencijama omski otpor je dominantna komponenta impedancije i log R_Ω može se očitati iz visoko-frekvencijskog platoa. Pri najnižim frekvencijama impedancijom dominira polarizacijski otpor koji se tada očitava iz nisko-frekvencijskog platoa kao log (R_Ω + R_p), dok pri srednjim frekvencijama krivulja ima oblik pravca s nagibom -1 [37]. Ekstrapolacija pravca log $|Z|$ pri ω = 1 (log ω = 0) daje vrijednost kapaciteta dvosloja C_{dl} iz odnosa [36]:

$$|Z| = \frac{1}{C_{\mathrm{dl}}} \tag{4}$$

Pri promatranju ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, pri najvišim i najnižim frekvencijama, na kojima je ponašanje Randlesove ćelije slično otporniku, fazni kut teži k nuli. Pri srednjim frekvencijama fazni kut se povećava kao i imaginarna komponenta impedancije. U tom slučaju fazni kut, prikazan prema log ω, daje maksimum krivulje pri $\omega_{(\theta\ =\ \max)}$. Kapacitet dvosloja C_{dl} može se izračunati iz jednadžbe [36]:

$$\omega_{(\theta=\max)} = \frac{1}{C_{\mathrm{dl}} R_{\mathrm{p}}} \sqrt{1 + \frac{R_{\mathrm{p}}}{R_\Omega}} \tag{5}$$

Važno je napomenuti da ta frekvencija nije jednaka onoj frekvenciji na kojoj krivulja u Nyquistovu dijagramu postiže maksimum [36].

5. PRIMJENA U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI

Hrana se uglavnom sastoji od proteina, ugljikohidrata i masti. Prerađena hrana sadrži različite vodene otopine, sirupe i aditive koji se koriste za poboljšanje izgleda, kvalitete i očuvanja hrane. Imaju široki raspon pH te sadržaja soli, vode i octa koji utječu na korozivnost hrane [13].

Izuzetno je važno pravilno projektirati, konstruirati i upravljati opremom za preradu hrane kako bi se umanjio rizik od prljavštine ili bakterija koje ulaze u hranu [7]. Iz perspektive sanitarnog dizajna površine u dodiru s hranom trebaju biti glatke, nepropusne, bez pukotina i procjepa, neporozne, neapsorbirajuće, nekontaminantne, nereaktivne, korozijski postojane, izdržljive i čiste. Nadalje, materijali koji se koriste u površinama za kontakt s hranom ne smiju biti otrovni te se moraju izbjegavati materijali koji sadrže teške metale (npr. olovo, živu) ili drugi otrovni materijali. Naposljetku, te površine trebaju biti proizvedene, upravljane i održavane tako da takvi kriteriji nisu ugroženi [38].

Materijali za pripremu, preradu i skladištenje pića i hrane zahtijevaju održavanje cjelovitosti strukture (korozijski otporne i dovoljno robusne da izdrži zahtjeve eksploatacijskog okruženja) [39]. Nehrđajući čelik općenito je najpoželjniji i najčešće korišten materijal u primjenama za kontakt s hranom [38, 40]. To je uglavnom zbog korozijske postojanosti nehrđajućih čelika povezanih s njihovom čvrstoćom i izdržljivošću, njihovom sposobnošću da ih se lako očisti i sterilizira bez pogoršanja svojstava te činjenice da ne daju boju ni okus prehrambenim proizvodima i pićima [40]. Sam je nehrđajući čelik inertan, i kemijski i biološki, s obzirom na hranu. Nadalje, pruža minimalno skrovište za neželjeni biološki rast, kao što to rade više porozni materijali. Također, estetski prednjači u odnosu na druge materijale te je vrlo pogodan za gotovo sve tehnike proizvodnje. Kako ga ne treba štititi prevlakama, komponente izrađene od nehrđajućeg čelika manje su skupe za proizvesti nego ekvivalentne konstrukcije koje moraju biti zaštićene dodatnim prevlakama [41].

Najčešće korišteni nehrđajući čelici u prehrambenoj industriji jesu austenitni čelici poput AISI 304 i AISI 316 koji sadrže 8 – 10 % Ni. Legiranje s niklom povećava korozijsku postojanost nehrđajućeg čelika, što općenito ima efekt usporavanja brzine elucije (otpuštanja metala). Međutim, nikal je relativno skup na tržištu i upitan s toksikološkog stajališta [42]. Nikal je metal koji je često odgovoran za alergijske reakcije kože i najčešći je uzrok

alergijskog kontaktnog dermatitisa [43]. Dostatna korozijska otpornost može se dobiti i bez nikla sve dok je sadržaj kroma dovoljno visok (12 % Cr), a područje primjene nije previše korozivno. Upotrebom feritnih čelika kao što je AISI 430 u npr. posuđu za kuhanje uklonjene su moguće štetne posljedice na zdravlje uslijed oslobađanja nikla. Međutim, ostaje pitanje mogućih učinaka kroma. Krom se općenito smatra bitnim elementom za ljude, no prevelika doza unosa kroma, koja ovisi o mnogim parametrima uključujući kemijsko stanje i okoliš, može uzrokovati toksične posljedice [42].

5.1. Elucija metala iz nehrđajućeg čelika

Studije o eluciji kroma i nikla iz posuda za kuhanje od feritnog i austenitnog nehrđajućeg čelika pokazuju da je ispuštanje ovih metala u prosječnu dnevnu prehranu zanemarivo u usporedbi s prirodnim sadržajem tih elemenata u prehrambenim proizvodima [40]. Tijekom prvih ciklusa kuhanja mogu se izmjeriti nešto veće količine kroma i nikla, ali one su još uvijek ispod razine normalnog dnevnog unosa. Budući da je količina tih elemenata na takvim niskim razinama, nema nikakvih zdravstvenih problema u vezi s tim nalazima. Kuhanjem vode za piće u novim loncima od nehrđajućeg čelika prije njihove prve uporabe dodatno će smanjiti ovaj manji učinak, a normalno čišćenje ili čak i četkanje abrazivima neće moći uzrokovati pojačano otpuštanje tijekom kasnijeg korištenja lonaca i tava [25].

Opseg oslobođenih količina glavnih legirnih sastojaka, Cr, Ni, Mn i Fe, iz posuđa za kuhanje od nehrđajućeg čelika ovisi o nekoliko čimbenika uključujući vrstu čelika, vrijeme kuhanja, preduporabu i temperaturu. Postoje različiti mehanizmi oslobađanja metala s površine nehrđajućeg čelika u otopinama relevantnim za primjenu u hrani uključujući različite kemijske i elektrokemijske procese (oksidaciju i otapanje površinskog oksida) kao i fizikalne procese (uklanjanje čestica metala ili oksida, npr. trenjem) [44].

Postoji određeni rizik od oslobađanja teških metala u hranu kroz trošenje i ozbiljnu koroziju, ali je rizik od oslobađanja metalnih iona s pasivnog, funkcionalnog nehrđajućeg čelika praktički nepostojeći. Zapravo, daleko veće količine teškog metala dolaze od sirovih sastojaka hrane (osobito začina) nego što se mogu otpustiti iz nehrđajućeg čelika. Stoga je nehrđajući čelik jedino problematičan ako se pojavi korozija jer se oslobađanje metala uslijed elucije ne odvija [7].

5.1.1. Propisi

Svi materijali koji se koriste za primjene u izravnom ili neizravnom kontaktu s ljudima, kao što su artikli vezani uz hranu, mogu prouzročiti štetne posljedice na zdravlje. Zbog toga se često primjenjuju različiti propisi, ograničenja i protokoli kako bi se izbjegla upotreba materijala koji premašuju propisane granične vrijednosti za npr. eluciju metala. Postoje brojne norme o tome kako ispitati nehrđajuće čelike koji se koriste za različite primjene u prehrambenoj industriji i pripremi hrane te kako odrediti maksimalne razine otpuštanja metala koje nemaju štetne učinke na ljudsko zdravlje [42].

Nema univerzalnih granica sastava za nehrđajuće čelike koji će se koristiti u primjenama za kontakt s hranom. Međutim, postoje zakonski zahtjevi u nekoliko zemalja. U Europskoj uniji materijali i predmeti koji dolaze u dodir s hranom podliježu Uredbi (EC) 1935/2004 kojom se propisuje da materijali za kontakt s hranom ne smiju ugroziti ljudsko zdravlje, donijeti neprihvatljive promjene u sastavu hrane ili uzrokovati pogoršanje u njihovom okusu ili mirisu. Ovaj se propis primjenjuje na materijale proizvedene ili uvezene u Europsku uniju. Nehrđajući čelik ispunjava zahtjeve Uredbe (EC) 1935/2004 budući da brojne studije pokazuju da ako se pravilno koristi, nema štetnog oslobađanja metala iz nehrđajućeg čelika koji se obično koristi u primjenama za kontakt s hranom. Nadalje, poznato je da su korozijski postojani nehrđajući čelici inertni i ne utječu na boju, okus ili izgled hrane. Dodatne mjere kao što su popisi odobrenih tvari ili specifične granice otpuštanja (engl. *Specific Release Limits*) razvijene su za različite skupine materijala. Vijeće Europe objavilo je praktični vodič o metalima i legurama koje se koriste u kontaktu s hranom, a sadrže specifične granice otpuštanja za različite metale. Specifične granice otpuštanja odnose se na nenamjerno otpuštanje određenih metalnih iona iz materijala i predmeta na razini krajnje upotrebe. Specifične granice otpuštanja metalnih iona najrelevantnijih za nehrđajuće čelike navedene su u tablici 4 [25].

Tablica 4. Specifične granice otpuštanja metalnih iona relevantnih za nehrđajuće čelike [25].

Simbol elementa	Fe	Cr	Ni	Mo
Element	Željezo	Krom	Nikal	Molibden
SRL*, mg/kg hrane	40	0,25	0,14	0,12

* Specific release limit

Pored ovih općih europskih zahtjeva određene pojedine zemlje objavile su vlastite propise za materijale koji dolaze u kontakt s prehrambenim proizvodima [25]. U Francuskoj nehrđajući čelici za proizvode u kontaktu s hranom moraju sadržavati najmanje 13 % kroma, a mogu sadržavati nikal i mangan. Maksimalne granice određene su i za neke druge legirne elemente (4 % za Mo, Ti, Al i Cu, 1 % za Ta, Nb i Zr). U Italiji postoji "pozitivan popis" vrsta nehrđajućih čelika za kontakt s hranom. Ovi čelici moraju proći testove za koroziju u destiliranoj vodi, maslinovom ulju, vodenoj otopini etanola i 3 % octene kiseline u vodi pod određenim uvjetima. Nove vrste čelika mogu se dodati na popis nakon odgovarajućeg ispitivanja [40]. Danas se na tom popisu nalaze mnogi martenzitni, feritni, austenitni i dupleks čelici koji se mogu koristiti za proizvode u kontaktu s hranom [25]. U Velikoj Britaniji postoje brojne specifikacije za širok raspon primjena u kontaktu s hranom za nehrđajuće čelike. Druge zemlje također imaju slične propise [40].

Vijeće Europe izrađuje novu tehničku smjernicu za ispitivanje kako bi se osigurala prikladnost i sigurnost gotovih proizvoda od metala i legura u kontaktu s hranom. Glavne promjene u usporedbi s ranije dostupnim ispitivanjem, propisanim u talijanskoj ministarskoj uredbi od 21. ožujka 1973., jesu uporaba limunske kiseline (5 g/l, pH 2,4) umjesto octene kiseline (31,5 g/l, pH 2,4) za simulaciju kontakta s kiselom hranom [25, 44]. Postoji i veća sloboda u postavljanju ispitivanja kako bi se omogućilo više primjena – realističnih istraga. Vrijednosti specifičnih granica otpuštanja, temeljene na raspoloživim toksikološkim, dnevnim unosima i/ili senzibilizacijskim podacima, propisane su u smjernici za metale kojima se bave. Ove se vrijednosti koriste u ispitivanjima sukladnosti materijala za usporedbu s odgovarajućim razinama oslobođenima iz metala i legura u ispitni medij na određenoj površini. Istraživanja pokazuju da uvjeti ispitivanja protokola Vijeća Europe pružaju slične ili čak agresivnije uvjete ispitivanja iz perspektive oslobađanja metala u usporedbi s postavkom opisanom u talijanskoj uredbi [44].

Postoje također europske norme za određene vrste primjene nehrđajućih čelika. Granice sastava za nehrđajući čelik za stolni pribor za jelo postavljene su normom EN ISO 8442-2 (tablica 5). Sastav ovisi o primjeni stolnog pribora [40].

Tablica 5. Granice sastava za nehrđajući čelik za pribor za jelo prema EN ISO 8442-2 [45].

Vrsta čelika	Sastav, %					
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	V
Martenzitni	≥ 0,16	≥ 12	0	-	-	-
	≥ 0,26	≥ 12	-	≤ 1,3	-	≤ 0,2
Feritni	≤ 0,07	≥ 16	0	≤ 1,3	-	-
Austenitni	≤ 0,07	≥ 17	≥ 8	≤ 2	-	-
	≤ 0,15	≥ 17	≥ 4	-	≤ 10,5	-

Visokougljični martenzitni nehrđajući čelici s najmanje 12 % Cr i ne više od 1,3 % Mo prikladni su za oštrice noža. Niskougljični martenzitni čelici (slični prethodno opisanima) i feritni čelici s barem 16 % Cr i najviše 1,3 % Mo mogu se upotrijebiti za izradu zaštitnih omotača oštrica. Austenitni nehrđajući čelici s više od 17 % Cr, više od 8 % Ni i do 2 % Mo, kao i manganom legirani nehrđajući čelici s minimalno 17 % Cr, više od 4 % Ni i do 10,5 % Mn, mogu se koristiti za proizvodnju stolnog pribora za jelo [25].

5.2. Korozivne sredine u prehrambenoj industriji

Svojstva prerađene hrane rezultiraju različitim stupnjevima korozivnosti ovisno o vrsti sadržaja. Glavne skupine vrsta hrane mogu se klasificirati prema njihovoj korozivnosti [13]:

- nekorozivna hrana: mlijeko, meso, riba, ulje, mast, žitarice
- hrana blage korozivnosti (s pH 6 – 7 i manje od 1 % soli): mliječni proizvodi, voćni sirupi, vino, gazirana slatka pića, pivo, juhe, konzervirano meso
- hrana visoke korozivnosti (s pH 3 – 5): limunski sokovi, džemovi i kiselo konzervirano voće ili ljuti umaci i začini, povrće i riba ukiseljeni u rasolima s 1 – 3 % soli.

Vrijednosti pH, povezane s hranom, kreću se od 3 do 8, što odgovara blago kiseloj vodi, te ima prihvatljivo korozivno ponašanje za nehrđajući čelik [13]. Tablica 6 prikazuje raspone pH za različite grane prehrambenih proizvoda u prehrambenoj industriji, a tablica 7 tipične pH vrijednosti i koncentracije klorida prehrambenih proizvoda koje bi mogle biti agresivne prema nehrđajućim čelicima [13, 25].

Tablica 6. Raspon pH vrijednosti za različite prehrambene proizvode [13].

Namirnica	pH raspon
Povrće	3,0 – 6,0
Voće	2,0 – 5,0
Pekarski proizvodi	5,0 – 6,5
Meso	6,0 – 7,0
Ribe	5,5 – 6,0
Mliječni proizvodi	5,0 – 6,5
Pića	2,0 – 5,5

Tablica 7. Tipične pH vrijednosti i koncentracije klorida prehrambenih proizvoda koje bi mogle biti agresivne prema nehrđajućim čelicima [25].

Namirnica	pH	Cl^-, ppm	Sadržaj
Senf	3,7	300	alkoholni ocat, šećer, začini, voda, octena kiselina
Kečap	3,7	25300	alkoholni ocat, šećer, začini, voda
Kiseli krastavci	2,9	17300	alkoholni ocat, šećer, začini, voda
Melasa	5,0	13000	šećer s 13 – 25 % vode

Nehrđajući čelici imaju široku primjenu u prehrambenoj industriji kako bi se osigurala čistoća i kvaliteta proizvoda te čistoća i trajnost opreme. Higijena i sanitacija osnovni su zahtjevi ove industrije, a metalne površine se čiste, održavaju ili obnavljaju ručnim ili automatskim mehaničkim ili kemijskim čišćenjem [13].

Koristi se mnogo sredstava za čišćenje, dezinfekciju i sanitaciju za uklanjanje bakterija, kamenca, obraštaja i korozivnih bioloških i mineralnih naslaga. Sredstva uključuju alkalne,

kisele, jake ili slabe oksidacijske i redukcijske kemikalije kako bi se osigurala zahtijevana visoka razina higijene. Octena kiselina, koja se koristi kao sredstvo za zakiseljavanje pri proizvodnji kiselih krastavca i konzerviranog povrća, blago je korozivna prema nehrđajućem čeliku. Tri se vrste sredstava za čišćenje i sanitaciju primijenjenu u prehrambenoj industriji [13]:

- alkalna sredstva: kao što je kaustična soda (NaOH), alkalni fosfati (Na_3PO_4), natrijev karbonat i bikarbonat
- kisela sredstva: fosforne, limunske i sulfaminske kiseline
- oksidansi: klor, dušična kiselina, ozon, hipoklorit, vodikov peroksid.

Agresivni ioni klorida mogu se koncentrirati isparavanjem otopina za čišćenje na specifičnim lokalnim područjima metalne površine uzrokujući rupičastu koroziju (tablica 8) [13].

Tablica 8. Svojstva pojedinih sredstava za čišćenje [25].

Sredstvo za čišćenje	Opis/sadržaj	pH	Sadržaj klorida*
A	Fosforna kiselina s tenzidima	0,16	vrlo visok
B	Fosforna kiselina s tenzidima	0,46	vrlo nizak
C	Alkalno, otapalo za masnoću	12	vrlo visok
D	Na-soli dodecilbenzensulfonske kiseline	7	relativno visok
E	Kiselo sredstvo s aluminijem	0,55	niži od B

* detektiran taloženjem srebrnog nitrata

5.3. Nehrđajući čelici u kontaktu s hranom

Nehrđajući čelici odabrani su za primjenu u kontaktu s hranom jer su otporni na koroziju, inertni, lako se čiste i steriliziraju bez gubitka svojstava, a mogu se proizvesti raznim tehnikama u robusne strukture. Odabir odgovarajućeg nehrđajućeg čelika ključan je za uspjeh bilo koje primjene za kontakt s hranom. Vrlo je bitno da se svi aspekti primjene uzmu u obzir u procesu odabira čelika (npr. režimi čišćenja i s tim povezane kemikalije te hoće li rad postrojenja biti kontinuiran ili naizmjeničan s periodima mirovanja). U većini primjena za

kontakt s hranom gdje se koristi nehrđajući čelik, austenitni čelici s 18 % kroma pružaju optimalnu ravnotežu korozijske otpornosti (u širokom rasponu medija hrane i pića), troškova i jednostavnosti izrade. Pored toga, feritni, martenzitni te dupleks nehrđajući čelici također se koriste u primjenama za kontakt s hranom [39]. Postoji više od 200 vrsta nehrđajućeg čelika, ali samo je oko 100 vrsta u redovitoj trgovačkoj proizvodnji, a manje od 10 vrsta čini najveći dio upotrebe [40]. Tablica 9 prikazuje karakteristične primjene gdje se mogu koristiti austenitni, feritni, martenzitni i dupleks nehrđajući čelici za kontakt s hranom [39].

Tablica 9. Karakteristične primjene nehrđajućih čelika u kontaktu s hranom [46, 47, 48, 49].

 Austenitni čelik	 Feritni čelik
 Martenzitni čelik	 Dupleks čelik

Martenzitni nehrđajući čelici s oko 13 % kroma široko se primjenjuju kao materijali za oštrice visokokvalitetnih noževa i u drugim primjenama gdje je potrebna dobra otpornost na trošenje i prihvatljiva otpornost na koroziju [25]. Na primjer, za jeftiniji pribor za jelo često se koristi čelik AISI 420 (EN 1.4021), dok se čelik EN 1.4122 s višim sadržajem ugljika i molibdenom koristi za visokokvalitetni pribor za jelo, a EN 1.4116 s visokim ugljikom, molibdenom i vanadijem za profesionalne noževe [39].

Feritni nehrđajući čelici nude dobru korozijsku otpornost [39]. Čelici AISI 430 (EN 1.4016) i AISI 441 (EN 1.4509), od kojih EN 1.4509 ima najbolju korozijsku otpornost, široko se primjenjuju [25]. Tipične primjene za čelik EN 1.4016 uključuju pribor za jelo niske cijene, zdjele, radne površine i ormare [39]. U slučajevima kada je korozijska otpornost čelika EN 1.4509 na svojim granicama, čelici EN 1.4622 i AISI 444 (EN 1.4521) mogu biti alternative. Prednost feritnih nehrđajućih čelika u usporedbi s klasičnim austenitnim čelicima je njihova visoka otpornost na napetosnu koroziju induciranu kloridima. Čelici EN 1.4003 i EN 1.4589 također se koriste u dodiru s hranom, posebno u slučajevima kada je otpornost na abraziju važnija od otpornosti na koroziju [25].

Austenitni nehrđajući čelici pružaju dobru do izvrsnu korozijsku otpornost te jednostavnost izrade. Čelik AISI 304 (EN 1.4301) i njemu slični upotrebljavaju se u relativno blagim sredinama (sa sadržajem klorida manjim od 200 mg/l) za kućni i profesionalni pribor za jelo, zdjele i kuhinjsko posuđe te na ograničene dijelove procesnih/skladišnih posuda. Čelik AISI 316 (EN 1.4401) i njegove inačice pogodni su za agresivnije eksploatacijske sredine sa sadržajem klorida do 500 mg/l. Iz tog razloga, oni predstavljaju najkorištenije čelike za primjene u kontaktu s hranom (npr. cjevovodi, posude za kuhanje/miješanje/skladištenje, peći/grijači, pripremne/radne površine, spremnici i cisterne za prijevoz hrane itd.) [39].

Kod viših sadržaja klorida, osobito ako se kombiniraju s naprezanjem i povišenim radnim temperaturama, najbolje su rješenje dupleks nehrđajući čelici 2205 (EN 1.4462) i 2304 (EN 1.4362) zbog njihove otpornosti na napetosnu koroziju (npr. sustavi parnog grijanja i kotlovi). U nekim vrlo agresivnim primjenama (npr. vrućim rasolima) koriste se superaustenitni čelici 254 SMO (EN 1.4547) ili superdupleks čelici 2506 (EN 1.4410) [39].

5.3.1. Primjena austenitnih čelika u prehrambenoj industriji

Različite komponente za skladištenje žita i drugih usjeva proizvode se od nehrđajućih čelika gdje postoji problem kontaminacije željeza ili hrđe. Austenitni čelici koriste se za rukovanje suhim procesnim namirnicama. Čelici AISI 304 i AISI 316 dominiraju spremnicima, posudama i drugom opremom koja se koristi za proizvodnju konzervirane i zamrznute hrane. Pekarnice koriste čelik AISI 301 za transportere za gotov proizvod. U preradi mesa koriste se i feritni (npr. AISI 430) i 18-8 (18 % Cr, 8 % Ni) čelici za stolove, kuke, zidove, vrata i opremu za rezanje. Čistoća, nosivost i izdržljivost primarni su razlozi. Čelici s 4 % molibdena

poput legure AISI 904L te legure sa 6 % molibdena koriste se pri rukovanju dimljenim i začinjenim mesnim proizvodima gdje postoji opasnost od korozije izazvane kloridima zamjenjujući čelike AISI 316 i 316L. Mlijeko se dobiva, pohranjuje, obrađuje i prevozi u nehrđajućem čeliku. Automatske mljekare, staje, zidovi, spremnici i slično obično su od čelika AISI 304. Slične primjene susreću se u preradi mliječnih proizvoda kao što su sir i sladoled [22].

Bezalkoholna i alkoholna pića obrađuju se u nehrđajućem čeliku. Voćni sokovi rutinski se proizvode, tretiraju i prevoze u čeliku AISI 304. Za slanije proizvode, kao što su rajčica ili miješani sokovi od povrća, potrebni su čelici s molibdenom. Kod proizvodnje piva austenitni nehrđajući čelici uglavnom su zamijenili čelične spremnike s epoksi premazima ili emajlima, kao i pripadajuće bakrene cijevi. Čelik AISI 304 obično je adekvatan, iako se mogu koristiti otporniji materijali (npr. u sjedištima ventila pod utjecajem erozijske korozije). Čelici AISI 304 i AISI 316 široko se primjenjuju u industriji vina osiguravajući korozijsku postojanost na različite lužine, kiseline, sterilizatore i nusproizvode fermentacije. Također, čuvaju integritet okusa proizvoda u posudama, cjevovodu i crpkama koje dolaze u kontakt s vinom. Nehrđajući čelici za oslonce, okvire i vanjske armature osiguravaju estetski ugodan izgled kao i niske troškove održavanja. Za vino, čelik AISI 304 zadovoljavajući je za drobilice, transportere, preše, filtre i druge odabrane dijelove. Čelik AISI 316 koristi se za proizvodnju vinskih ocata u kojima su nemolibdeni čelici izloženi napadu octene kiseline. Proizvodi kao što su konjak, viski, džin, votka i rum proizvode se destilacijom i rektifikacijom u kontinuiranim ili kotlovima za viski. Nehrđajući čelici uglavnom su zamijenili bakar i bakrene legure koje su ranije bile korištene. Otporniji su na koroziju od bakrenih legura u slučaju ulaska zraka tijekom destilacije aldehida i alkohola koji oksidiraju u odgovarajuće organske kiseline. Čelik AISI 304 koristi se u fermentaciji i drugim vrstama spremnika, kotlova, kondenzatora itd. Čelik AISI 316 široko se primjenjuje za cjevovode, spojnice, ventile i crpke. Punila gotovih destiliranih proizvoda također koriste nehrđajuću opremu, kako za čistoću proizvoda, tako i za lakoću čišćenja. Oprema od nehrđajućeg čelika za proizvodnju burbona mora biti pasivirana toplom razrijeđenom dušičnom kiselinom jer čak i tragovi željeza uzrokuju crnu boju u proizvodu [22].

6. EKSPERIMENTALNI DIO

6.1. Uvod

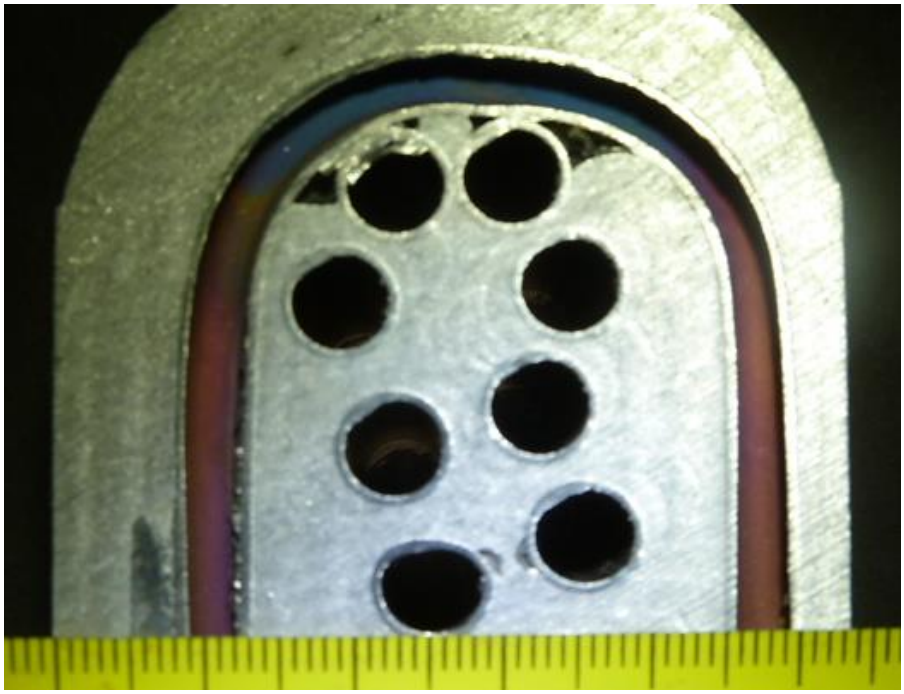
Eksperimentalni dio diplomskog rada proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Cilj ispitivanja je definirati najučinkovitiji postupak naknadne kemijske obrade površine nehrđajućih čelika AISI 304 (EN 1.4301) i AISI 316Ti (EN 1.4571) koji su bili izloženi djelovanju topline. Ispitan je utjecaj toplinskih obojenja na navedenim austenitnim čelicima te utjecaj tri vrste naknadne kemijske obrade na pojavu elucije metalnih iona u alkoholnom mediju viski-gazirana voda sobne temperature i omjera volumena 1 : 4.

Prije ostalih provedeno je ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava mješavine viskija i gazirane vode spomenutog volumnog omjera. Nakon toga provedeno je inicijalno ispitivanje uranjanjem uzoraka od nehrđajućeg čelika AISI 304 u navedenu ispitnu otopinu. Na oba čelika – na uzorcima njihova osnovnog materijala, na uzorcima s toplinskim obojenjima te na uzorcima s uklonjenim toplinskim obojenjima – izvršena su različita ispitivanja. Na uzorcima od čelika AISI 316Ti provedena su elektrokemijska korozijska ispitivanja te su određeni parametri opće i rupičaste korozije. Prvo elektrokemijsko mjerenje obuhvaća praćenje promjene stacionarnog ili korozijskog potencijala u vremenu sve do postizanja konstantne vrijednosti potencijala E_{kor}. Nakon toga je metodom linearne polarizacije određena polarizacijska vrijednost otpora R_p iza koje je provedena metoda Tafelove ekstrapolacije kod koje su određeni sljedeći parametri: gustoća korozijske struje j_{kor}, nagibi anodnog i katodnog pravca β_A i β_K te brzina korozije v_{kor}. Metodom cikličke polarizacije određeno je područje pasivacije te piting potencijal E_{pit} i zaštitni piting potencijal E_{zpit} ispitnih uzoraka kod kojih je došlo do pojave rupičaste korozije, a EIS metodom određeni su ukupni otpor R_{uk} ispitnih uzoraka nakon obrade u pojedinim otopinama za nagrizanje. Nakon elektrokemijskih mjerenja izmjereni su površinski potencijali uzoraka od čelika AISI 304 i AISI 316Ti u ispitnom elektrolitu te njihova pasivnost. Naposljetku je na uzorcima od čelika AISI 316Ti obavljeno ispitivanje otpornosti prema rupičastoj koroziji kako bi se njegovim rezultatima dodatno naglasio značaj kemijske obrade površine materijala.

Eksperimentalni dio rada temeljen je na realnom slučaju u kojem navedeno alkoholno piće, koje je u kontaktu s nehrđajućim čelikom, mijenja boju. Naime, kada se piće toči, ono prolazi kroz tanku usku cijev od nehrđajućeg čelika AISI 316Ti koja je tijekom proizvodnje tog segmenta uređaja za točenje pića zalivena rastaljenom aluminijskom legurom (tablica 10, slika 19). Budući da je talište aluminija na 660 °C, s unutarnje strane cijevi javljaju se toplinski oksidi (tablica 11) koji rezultiraju ispuštanjem iona metala iz čelika u piće mijenjajući mu time sastav i boju. Kako bi se riješio taj problem, potrebno je ukloniti nastale okside primjenom odgovarajuće naknadne kemijske površinske obrade.

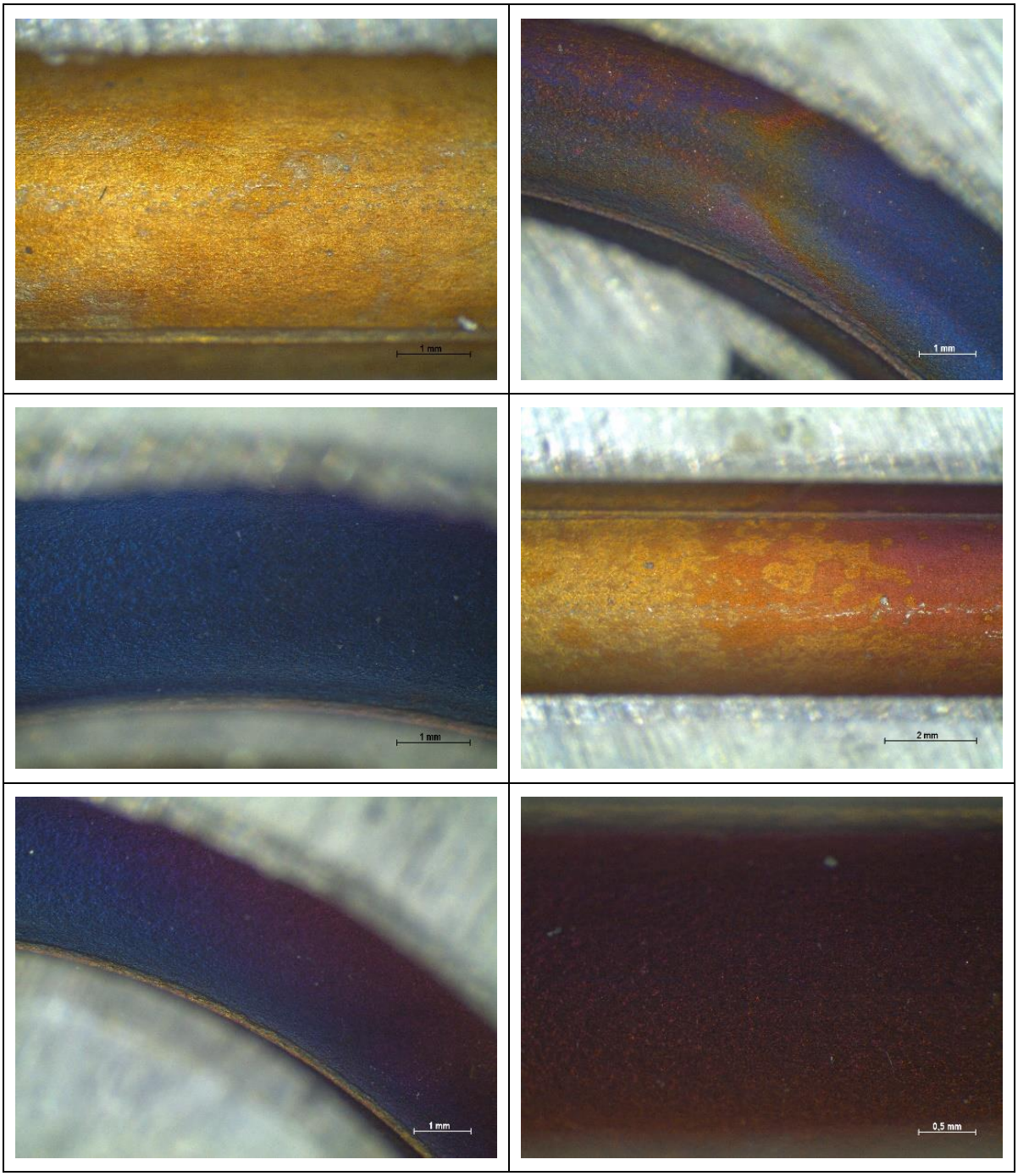
Tablica 10. Kemijski sastav ispitnog sklopa.

Dio sklopa	Sastav, %										
	Si	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Mo	Mg	Al	Fe
Cijev	0,36	0,37	0,12	16,66	1,62	10,52	0,32	2,11	-	-	ostatak
Lijevani dio	23,32	-	-	-	0,039	-	-	-	1,28	ostatak	0,076



Slika 19. Presjek aluminijskog bloka sa zalivenim cijevima od nehrđajućeg čelika. Vidljive su različite nijanse toplinskih obojenja unutrašnjih stijenki cijevi nastale tijekom procesa lijevanja.

Tablica 11. Karakteristična toplinska obojenja na unutrašnjim stijenkama cijevi od nehrđajućeg čelika AISI 316Ti nastala uslijed lijevanja u aluminijski blok.



6.2. Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava ispitnog medija

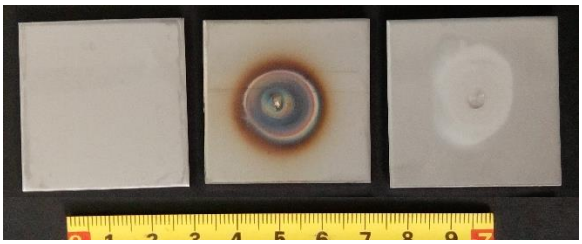
Ispitivanje fizikalno-kemijskih parametara ispitnog medija – otopine viski-gazirana voda volumnog omjera 1 : 4 provedeno je pomoću uređaja pH-metar-konduktometar Mettler Toledo Seven Multi S47-K. Za mjerenje pH vrijednosti korištena je staklena indikatorska elektroda (par staklena/zasićena kalomel elektroda) InLab 413 pH, a za mjerenje elektrovodljivosti, ukupne količine otopljenih čvrstih tvari, saliniteta i specifičnog otpora korištena je elektrokemijska ćelija InLab 730. Koncentracija kloridnih iona u vodi određena je argentometrijskom metodom titracijom s 0,1 M otopinom $AgNO_3$, dok su udjeli željeza, kroma i nikla određeni kolorimetrijski. U tablici 12 navedeni su rezultati fizikalno-kemijskih parametara ispitnog elektrolita prije početka ostalih ispitivanja.

Tablica 12. Fizikalno-kemijska svojstva elektrolita viski-gazirana voda prije svih ispitivanja.

	Viski-gazirana voda	Metoda i ispitivanje sukladno normi
Elektrovodljivost, µS/cm	81,03	elektrometrija HRN EN 27888:2008
Ukupne otopljene čvrste tvari, mg/l	56,4	elektrometrija HRN EN 27888:2008
Salinitet, ppt	0	elektrometrija HRN EN 27888:2008
Specifični otpor, Ωcm	8120	elektrometrija HRN EN 27888:2008
pH	5,952	elektrometrija HRN ISO 10523:1998
Cl^-, mg/l	200	argentometrijska titracija HRN ISO 9297:1998
Fe^{2+}, mg/l	0	kolorimetrija
Cr^{3+}, mg/l	0	kolorimetrija
Ni^{2+}, mg/l	0	kolorimetrija

6.3. Inicijalno ispitivanje uranjanjem u viski-gaziranu vodu

Kao inicijalno (predpokusno) ispitivanje provedeno je uranjanje uzoraka od nehrđajućeg čelika AISI 304 dimenzija 40×40×2 mm u mješavinu viskija i gazirane vode volumena 50 ml omjera 1 : 4 pri sobnoj temperaturi. Ispitivanje je provedeno na uzorku osnovnog materijala, uzorku s toplinskim obojenjima nastalim točkastim unosom topline TIG postupkom zavarivanja te na uzorku s kojega su navedena toplinska obojenja naknadno uklonjena nagrizanjem pastom s HNO_3/HF (slika 20) s ciljem inicijalnog utvrđivanja mogućih pojava radi definiranja obujma i vrsta ispitivanja koja će biti provedena u eksperimentalnom radu.



Slika 20. Uzorci za ispitivanje uranjanjem – osnovni materijal (lijevo), s toplinskim obojenjima (sredina) i naknadno kemijski obrađen (desno).

Kemijski sastav materijala ispitnog uzorka provjeren je pomoću Olympus XRF analizatora, Innov-X Systems uređaja i programa Alloy Plus (slika 21) te je utvrđeno da odgovara vrijednostima kemijskih elemenata za čelike oznake AISI 304 (tablica 13).

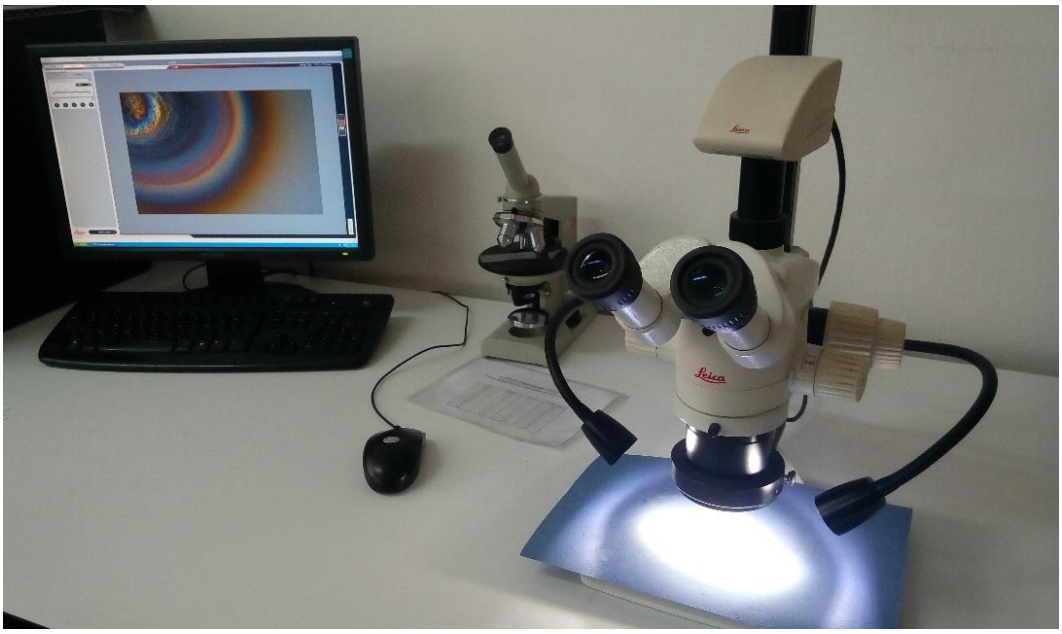
Slika 21. Oprema za utvrđivanje kemijskog sastava uzoraka – Olympus XRF analizator.

Tablica 13. Kemijski sastav ispitnog uzorka AISI 304.

Element	Si	V	Cr	Mn	Ni	Fe
Maseni udio, %	0,25	0,09	17,03	1,34	8,34	ostatak

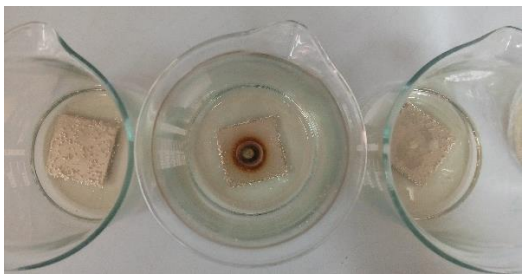
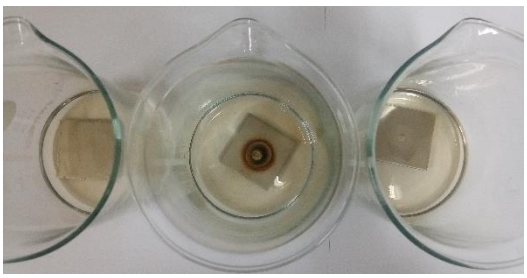
Masa uzoraka prije izlaganja ispitnom mediju određena je na digitalnoj vagi Kern ABS (slika 22), a zatim je provedena analiza površine uzoraka pomoću stereomikroskopa Leica MZ6 te programa Leica Application Suite (slika 23). Uzorci su potom uronjeni u otopinu viski-gazirana voda u trajanju od 72 sata (tablica 14). Nakon toga im je opet izmjerena masa, na njima provedeno stereomikroskopsko ispitivanje te su ponovno određeni kemijski parametri ispitne otopine.

Slika 22. Mjerenje mase uzorka – digitalna vaga Kern ABS.



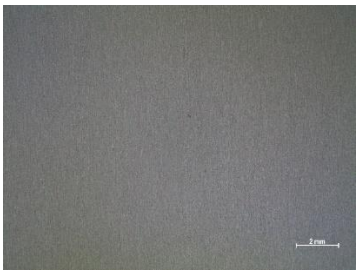
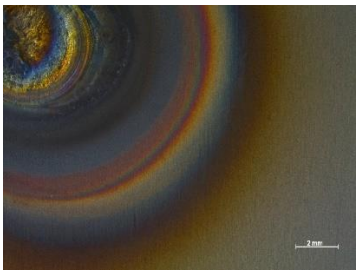
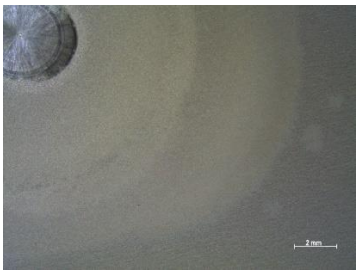
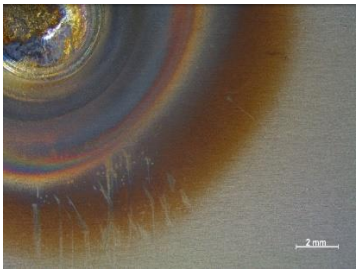
Slika 23. Oprema za ispitivanje površine uzoraka – stereomikroskop Leica MZ6.

Tablica 14. Uronjeni uzorci na početku i kraju ispitivanja.

Početak ispitivanja	Kraj ispitivanja
	

Vizualnim pregledom nakon završetka ispitivanja nije utvrđena promjena boje otopine niti su vidljive promjene na površinama uzoraka, osim na uzorku s neuklonjenim toplinskim obojenjima (tablica 15). Mjerenjem mase uzoraka nakon ispitivanja utvrđen je tek neznatan gubitak mase kod uzorka osnovnog metala i onog s neuklonjenim toplinskim obojenjima (tablica 16).

Tablica 15. Stereomikroskopske snimke uzoraka prije i nakon ispitivanja uranjanjem.

	Osnovni materijal	Toplinska obojenja	Kemijski obrađen materijal
Prije uranjanja			
Nakon uranjanja			

Tablica 16. Masa uzoraka prije i poslije ispitivanja uranjanjem.

	Masa, g	
	Prije	Poslije
Osnovni materijal	24,4427	24,4425
Toplinski obrađen materijal	23,9909	23,9907
Kemijski obrađen materijal	24,6966	24,6966

Svakoj pojedinačnoj ispitnoj mješavini izmjerena je pH vrijednost pomoću pH indikatora te je kolorimetrijski određen udio otopljenih metalnih iona željeza, nikla i kroma (tablica 17). Utvrđeno je detektirano otapanje željeza u otopini u kojoj je bio ispitni uzorak s neuklonjenim toplinskim oksidima te je kod svih otopina nakon ispitivanja detektirano prisustvo kroma koje iako ispod granice osjetljivosti korištenog kolorimetrijskog indikatora, ukazuje na njegovu eluciju. Prisustvo nikla nije utvrđeno ni u jednoj otopini. Također je vidljivo da je pH vrijednost porasla u svim otopinama nakon provedbe ispitivanja, što je posljedica raspada slabe ugljične kiseline – gazirane vode na ugljikov dioksid (CO_2) i vodu.

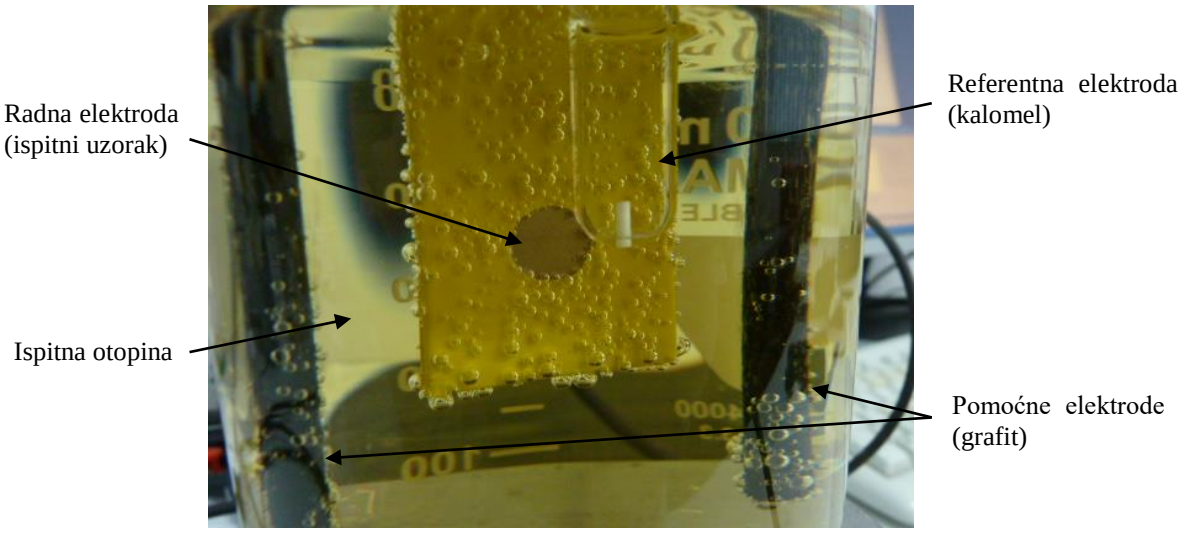
Tablica 17. Kemijski parametri otopine viski-gazirana voda prije i poslije ispitivanja uranjanjem.

	Prije ispitivanja	Poslije ispitivanja		
		Osnovni materijal	Toplinski obrađen materijal	Kemijski obrađen materijal
pH	6	7	7	7
Fe^{2+}, mg/l	-	-	< 3	-
Ni^{2+}, mg/l	-	-	-	-
Cr^{3+}, mg/l	-	< 1,3	< 1,3	< 1,3

6.4. Elektrokemijska ispitivanja – provedba i analiza rezultata

Elektrokemijska korozijska ispitivanja provedena su na uzorcima od austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316Ti ispitne površine 1 cm^2 u staklenoj posudi s tri elektrode: radnom elektrodom (ispitni uzorak), referentnom elektrodom (zasićena kalomel elektroda standardnog potencijala +0,242 V s obzirom na vodikovu elektrodu) te pomoćnom elektrodom (grafit; služi za zatvaranje strujnog kruga), a mjerenje je izvršeno pomoću uređaja VersaSTAT 3 Potentiostat/Galvanostat i programa VersaStudio. Na slici 24 prikazana je korištena oprema za elektrokemijska ispitivanja, a na slici 25 detaljnije je prikazana elektrokemijska ćelija s naglaskom na sustav radna elektroda/ispitivani uzorak.

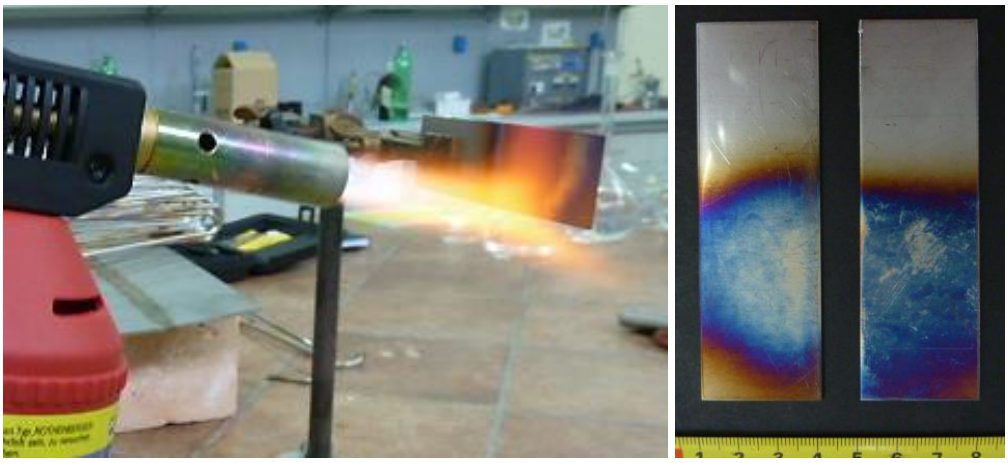
Slika 24. Oprema za elektrokemijska ispitivanja – VersaSTAT 3 Potentiostat/Galvanostat.



Slika 25. Detaljniji prikaz elektrokemijske ćelije.

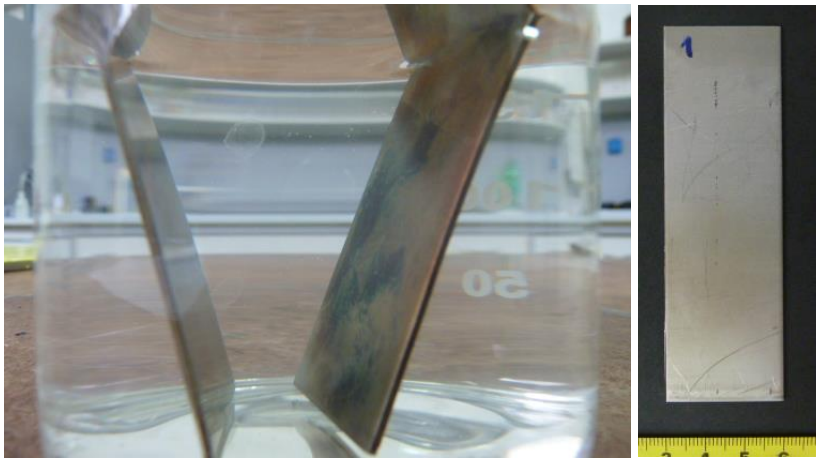
6.4.1. Ispitni uzorci

Za elektrokemijska ispitivanja pripremljeno je sveukupno sedam uzoraka od čelika AISI 316Ti dimenzija 95×30×1 mm i kemijskog sastava koji je naveden ranije u tablici 10 jer je za ispitne uzorke korišten materijal od kojeg se izrađuju cijevi. Tri su uzorka od osnovnog metala, jedan je s toplinskim obojenjima, a ostali su uzorci kemijski tretirani kako bi se uklonila spomenuta obojenja. Unos topline u ispitne uzorke ostvaren je plinskim zagrijavanjem s ciljem postizanja karakterističnih zona toplinskih nijansi (slika 26).



Slika 26. Pinsko zagrijavanje uzorka (lijevo); uzorci s toplinskim obojenjima (desno).

Nakon što su izrađeni uzorci sa željenim toplinskim obojenjima koja korespondiraju onima koja nastaju u realnom slučaju opisanom ranije, uzorci koji su predviđeni za ispitivanje površine nakon kemijskog uklanjanja područja obojenosti tretirani su različitim otopinama za nagrizanje – otopinama 1 i 2 na bazi oksalne kiseline te otopinom 3 na bazi smjese HNO_3/HF (slika 27, tablica 18).

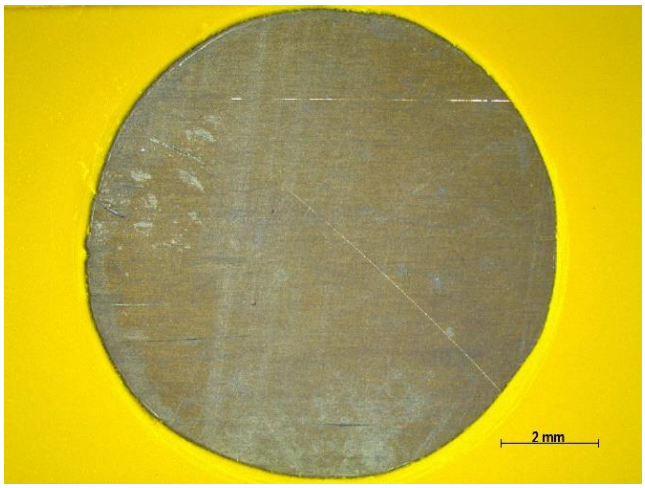


Slika 27. Nagrizanje uzoraka u otopini 1 (lijevo) i uzorak nakon kemijskog nagrizanja (desno).

Tablica 18. Parametri kemijske obrade površine uzoraka s toplinskim obojenjima.

	Temperatura, °C	Vrijeme, min
Otopina 1	80	45
Otopina 2	60	45
Otopina 3	sobna	30

Uzorci su potom pripremljeni za provedbu elektrokemijskih ispitivanja tako što su omotani ljepljivom trakom na kojoj je izrezivanjem formirana otvorena površina od 1 cm^2 koja je izložena elektrolitu tijekom ispitivanja (slika 28).



Slika 28. Izgled pripremljene ispitne površine uzorka nakon kemijskog nagrizanja u otopini 2.

6.4.2. DC ispitivanja

Ispitivanja uzoraka osnovnog metala provedena su u viski-gaziranoj vodi (volumnog omjera 1 : 4) te u gaziranoj i vodovodnoj vodi radi usporedbe rezultata. U otopini viski-gazirana voda provedena su ispitivanja na preostalim uzorcima – na jednom uzorku s toplinskim obojenjima te na tri uzorka nakon različitih postupaka kemijske obrade uklanjanja obojenja. Sva elektrokemijska ispitivanja provedena su pri sobnoj temperaturi u 500 ml ispitnog medija.

Pomoću programa VersaStudio obrađeni su podaci mjerenja – parametri opće odnosno rupičaste korozije. Korozijski potencijal E_{kor} uzoraka od nehrđajućeg čelika AISI 316Ti u ispitnim elektrolitima određen je snimanjem *E-t* dijagrama, odnosno mjerenjem promjene potencijala u vremenu od 1800 s. Konačna izmjerena vrijednost uzeta je kao korozijski

potencijal. Taj se potencijal naziva još i potencijalom otvorenog strujnog kruga E_{ok} jer je tijekom mjerenja strujni krug otvoren, tj. na uzorku se ne odvija elektrokemijska reakcija. Iz tablice 19 vidljivo je kako uzorak s toplinskim obojenjima ima znatno snižen potencijal korozije u odnosu na uzorak osnovnog materijala, no vidljivo je i to da uzorak s obojenjima uklonjenim u otopini 2 ima značajno manje negativnu vrijednost korozijskog potencijala nego što ima uzorak s obojenjima, ali i uzorci obrađeni otopinama 1 i 3.

Tablica 19. Rezultati određivanja korozijskog potencijala uzoraka čelika AISI 316Ti.

	Vodovodna voda	Gazirana voda	Viski-gazirana voda				
	Osnovni materijal			Toplinska obojenja	Otopina 1	Otopina 2	Otopina 3
E_{kor}, mV vs ZKE	50	75	49	-129	-134	-8	-159

Primjenom vanjskog izvora ispitni uzorci polarizirani su na potencijal ± 20 mV u odnosu na korozijski potencijal te je mjerena struja odziva. Mjerenjima su dobivene krivulje linearne polarizacije koje prikazuju ovisnost struje o primijenjenom potencijalu te je određen polarizacijski otpor R_p uzoraka čelika. Analizirajući rezultate iz tablice 20, uočeno je kako otpornost uzorka osnovnog materijala pada što je elektrolit agresivniji, a također je zapaženo kako u viski-gaziranoj vodi uzorak s toplinskim obojenjima ima značajno manji otpor polarizaciji, odnosno koroziji u odnosu na uzorak osnovnog metala. Uočeno je i da uzorak s toplinskim obojenjima uklonjenim otopinom 2 ima veći polarizacijski otpor od ostalih kemijski obrađenih uzoraka.

Tablica 20. Rezultati linearne polarizacije uzoraka čelika AISI 316Ti.

	Vodovodna voda	Gazirana voda	Viski-gazirana voda				
	Osnovni materijal			Toplinska obojenja	Otopina 1	Otopina 2	Otopina 3
E_{kor}, mV vs ZKE	27	55	39	-165	-143	-23	-164
R_p, MΩ/cm^2	10,518	9,388	5,331	0,259	0,247	0,543	0,327
j_{kor}, nA/cm^2	2	2	4	84	88	40	66
v_{kor}, mm/god	0,00002	0,00002	0,00004	0,00088	0,00092	0,00042	0,00069

Polarizacijom uzoraka na potencijal ± 250 mV u odnosu na korozijski potencijal i mjerenjem struje odziva dobiveni su Tafelovi dijagrami koji prikazuju ovisnost struje u logaritamskom mjerilu o primijenjenom potencijalu. Ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje i korozijskog potencijala dobiveni su logaritam gustoće korozijske struje j_{kor}, nagibi anodnog i katodnog pravca β_A i β_K te brzina korozije v_{kor}. Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici 21 vidljivo je kako je brzina korozije uzorka s toplinskim obojenjima znatno veća od brzine korozije uzorka osnovnog materijala. Također je primijećeno smanjenje korozijske brzine kod uzoraka s uklonjenim obojenjima u odnosu na onaj s neuklonjenim.

Tablica 21. Rezultati Tafelove ekstrapolacije uzoraka čelika AISI 316Ti.

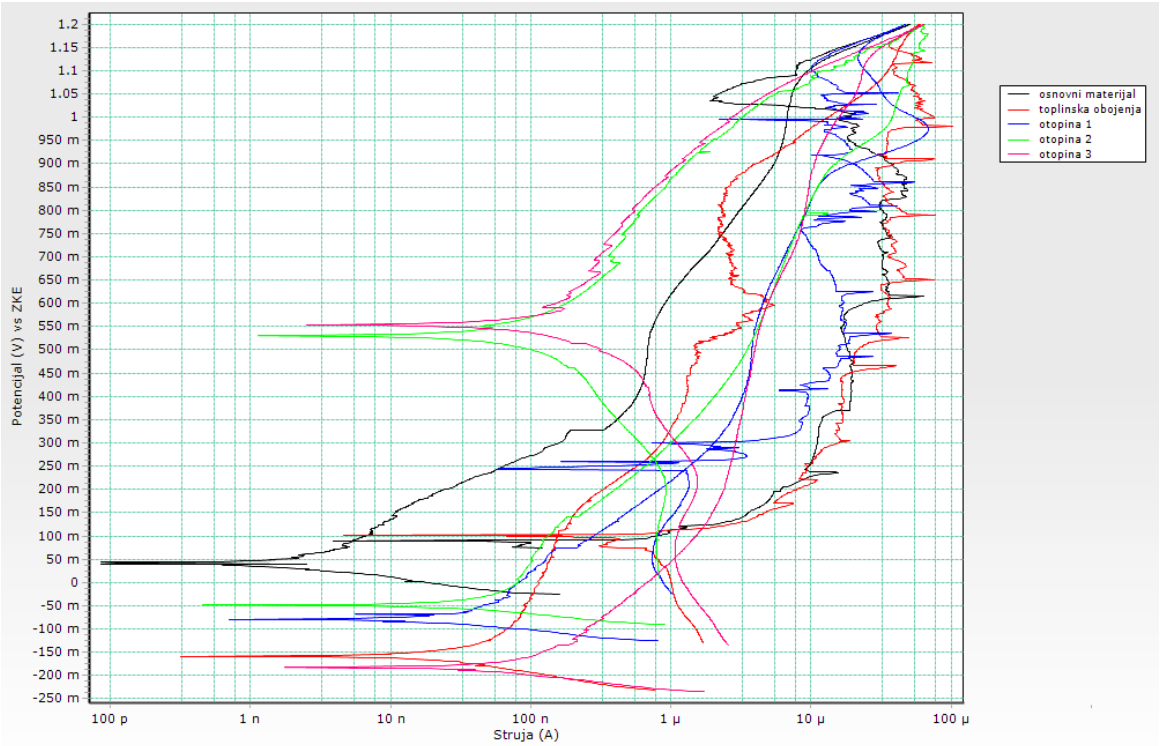
		E_{kor}, mV vs ZKE	β_A, mV	β_K, mV	j_{kor}, nA/cm^2	v_{kor}, mm/god
Vodovodna voda	Osnovni materijal	-46	88	72	3	0,00003
Gazirana voda		-18	107	63	4	0,00004
Viski-gazirana voda		-19	119	74	5	0,00005
	Toplinska obojenja	-236	71	43	73	0,00076
	Otopina 1	-157	88	52	56	0,00059
	Otopina 2	-189	67	34	50	0,00052
	Otopina 3	-223	39	36	28	0,00029

Cikličkom polarizacijom određena je tendencija ispitnih uzoraka prema nastanku rupičaste korozije u određenim ispitnim medijima. Uzorci su polarizirani u odnosu na korozijski potencijal na -100 mV do +1,2 V u anodnom pravcu, a zatim su, prekidajući eksperiment, vraćeni u katodnom pravcu do kraja anodnog područja na 0 V. U dijagramima koji su dobiveni kao rezultat prikazan je odnos potencijala pojedinog ispitnog uzorka i logaritma struje, a iz njih su određeni piting potencijal E_{pit}, zaštitni potencijal E_{zpit} te područje pasivacije ukoliko je došlo do pojave rupičaste korozije (tablica 22).

Tablica 22. Rezultati cikličke polarizacije uzoraka čelika AISI 316Ti.

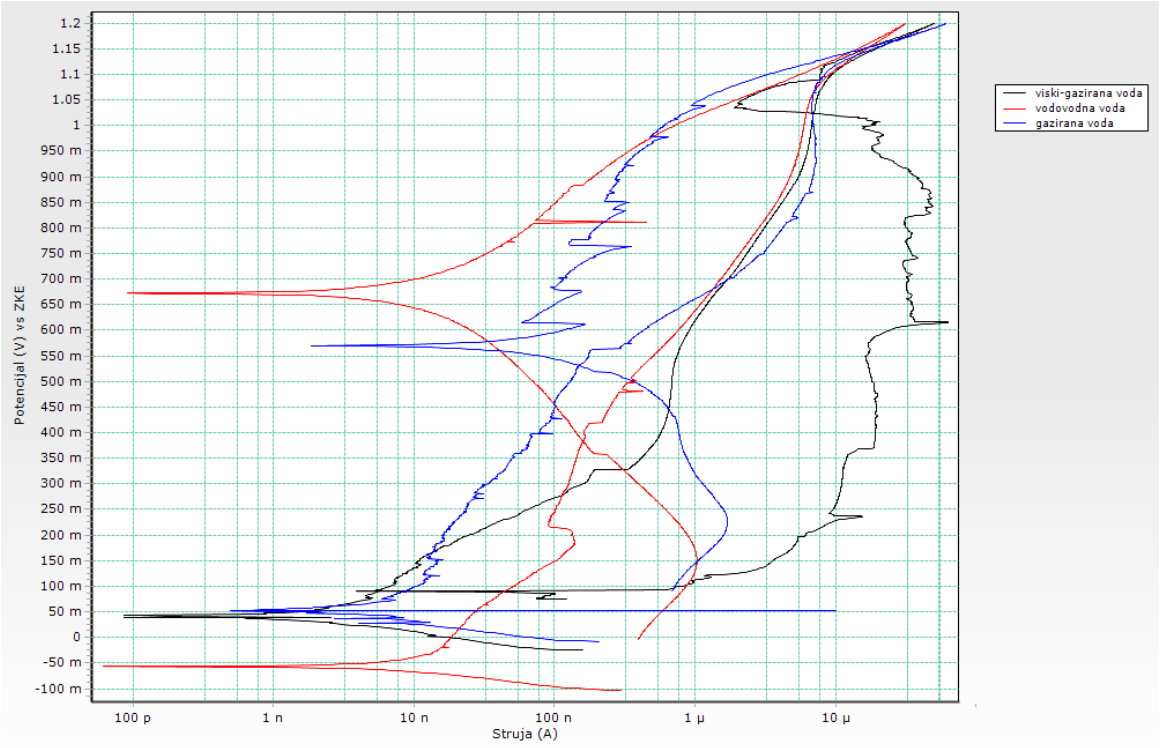
		E_{kor}, mV vs ZKE	E_{pit}, mV	E_{zpit}, mV	(E_{kor} - E_{zpit}), mV	I_{uk}, mA	Sklonost rupičastoj koroziji
Vodovodna voda	Osnovni materijal	-56	-	-	-	-	nema
Gazirana voda		52	-	-	-	-	nema
Viski-gazirana voda		39	1023	-	-	16,2	srednja
	Toplinska obojenja	-158	1143	88	70	30,8	velika
	Otopina 1	-79	900	298	219	12,2	mala
	Otopina 2	-49	-	-	-	-	nema
	Otopina 3	-182	-	-	-	-	nema

Pomoću dijagrama cikličke polarizacije različitih uzoraka ispitnog čelika u viski-gaziranoj vodi (slika 29) te cikličke polarizacije njegovih uzoraka osnovnog materijala u različitim elektrolitima (slika 30) analizirano je njihovo ponašanje u ispitnom mediju.

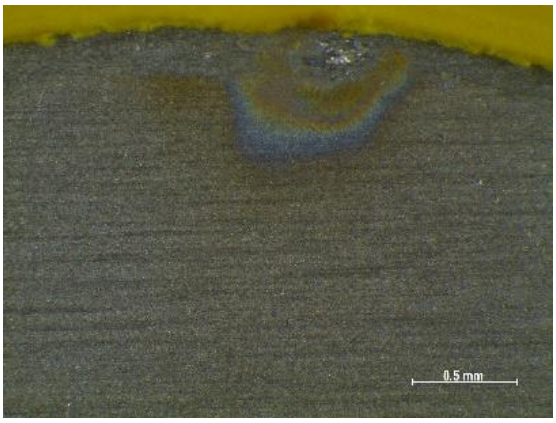


Slika 29. Dijagrami cikličke polarizacije različitih uzoraka ispitnog čelika u viski-gaziranoj vodi.

Sa slike 30 vidljivo je kako nema velikih razlika u ponašanju između ispitnih uzoraka osnovnog materijala u vodovodnoj i gaziranoj vodi. Kod takvog uzorka u viski-gaziranoj vodi javlja se, naprotiv, srednja sklonost rupičastoj koroziji te manje povećanje brzine korozije. Na ispitanim uzorcima nisu vidljive površinske promjene, osim na uzorku koji je bio ispitan u viski-gaziranoj vodi (slika 31).

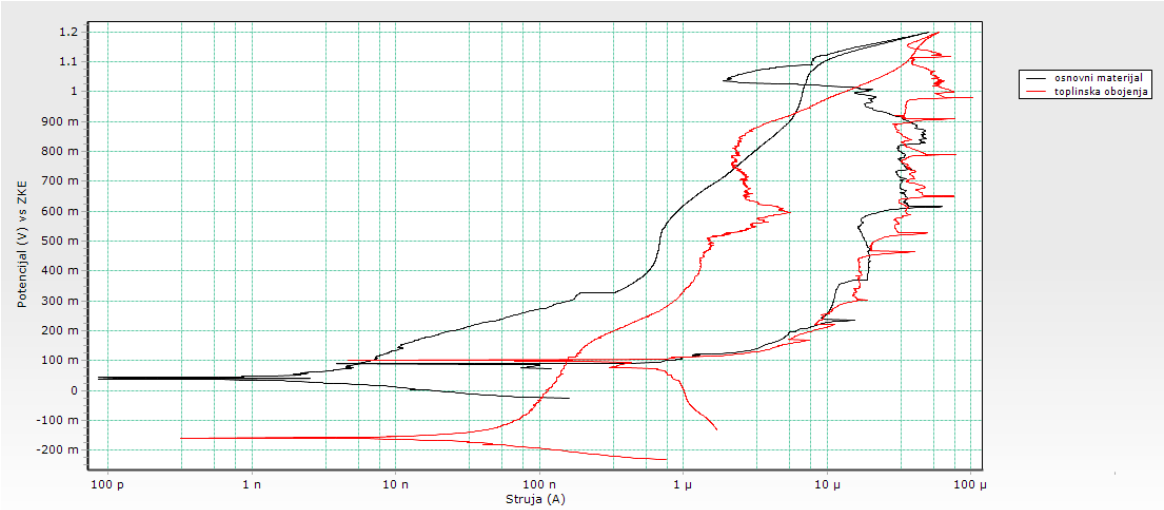


Slika 30. Dijagrami cikličke polarizacije uzoraka osnovnog materijala ispitnog čelika u različitim medijima.

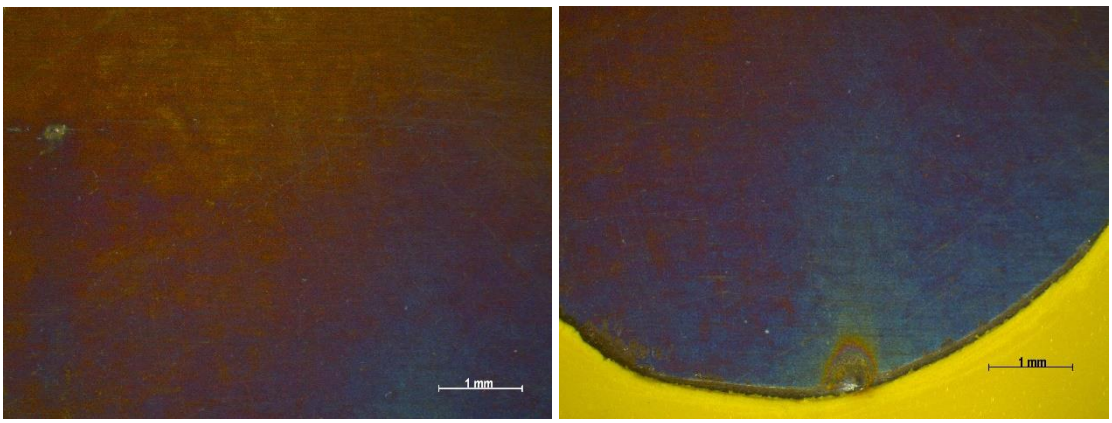


Slika 31. Detalj površine uzorka osnovnog materijala nakon cikličke polarizacije u viski-gaziranoj vodi – vidljivo je nastalo korozijsko oštećenje koje potvrđuje eluciju metalnih iona.

Usporedbom dijagrama cikličke polarizacije uzorka osnovnog materijala i uzorka s toplinskim obojenjima u viski-gaziranoj vodi (slika 32) kao i njihovih parametara korozije očito je kako prisutnost toplinskih oksida na ispitnom čeliku vrlo negativno djeluje na njegovo korozijsko ponašanje u ispitnom elektrolitu. Naime, brzina korozije uzorka s obojenjima otprilike je 15 puta veća u odnosu na brzinu korozije uzorka osnovnog metala, a posljedice ubrzane korozije vidljive su i na samoj površini uzorka na kojoj je očita njegova tendencija prema rupičastoj koroziji, odnosno koroziji u procjepu kojoj je skloniji nego uzorak bez toplinskih obojenja (slika 33).

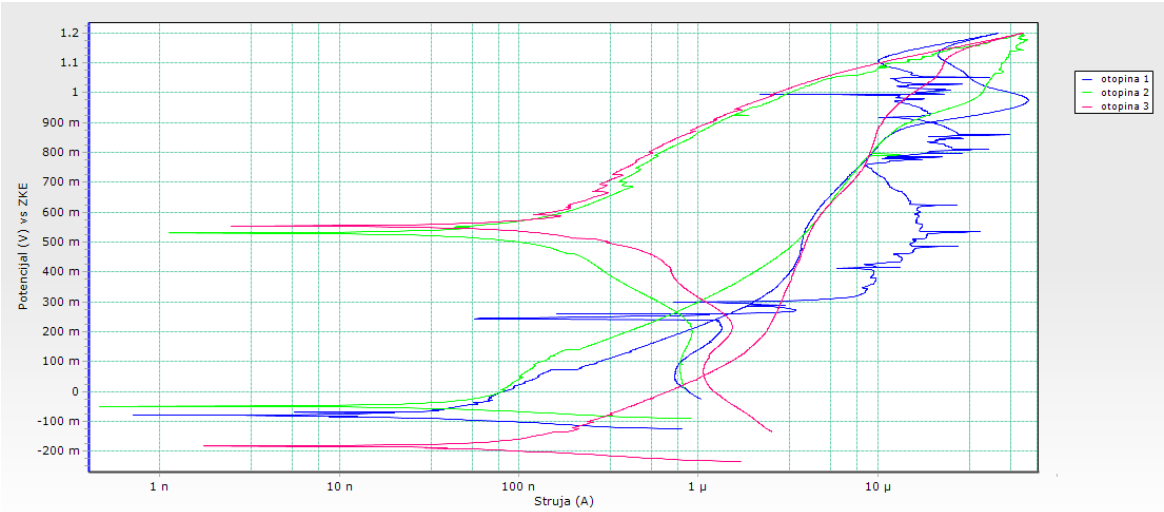


Slika 32. Dijagrami cikličke polarizacije uzorka osnovnog materijala i uzorka s toplinskim obojenjima u viski-gaziranoj vodi.



Slika 33. Detalji površine uzorka s toplinskim obojenjima nakon cikličke polarizacije u viski-gaziranoj vodi – vidljiva su nastala korozijska oštećenja koja potvrđuju eluciju metalnih iona.

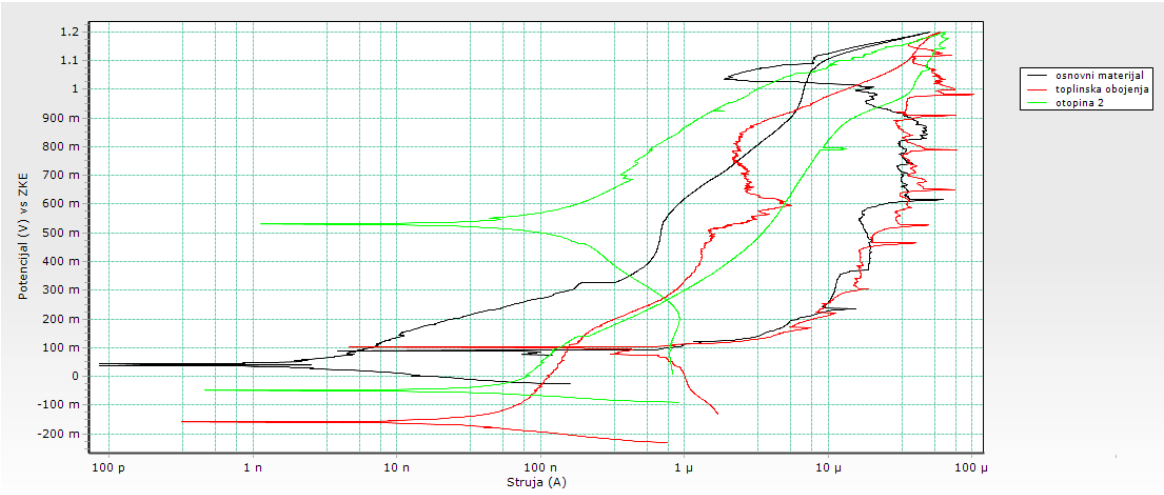
Uspoređujući dijagrame cikličke polarizacije u mješavini viskija i gazirane vode (slika 34) i rezultate ostalih provedenih ispitivanja u istom mediju između uzoraka s kemijski uklonjenim toplinskim obojenjima, zapaženo je kako uzorak s obojenjima uklonjenim otopinom 1 korodira većom brzinom nego ostala dva uzorka. Onaj uzorak koji je kemijski obrađen u otopini 3 ima najmanju brzinu korozije. Iako manja nego kod samog uzorka osnovnog metala, kod uzorka obrađenog otopinom 1 također je uočena sklonost prema nastanku rupičaste korozije (slika 35), što kod ostalih kemijski obrađenih uzoraka nije slučaj. Na temelju dobivenih rezultata najučinkovitija otopina za uklanjanje područja toplinskih obojenja je otopina 3, no budući da ta otopina nije ekološki prihvatljiva, a osobito ne u prehrambenoj industriji, kao najpogodnija otopina za uklanjanje toplinskih oksida određena je otopina 2.



Slika 34. Dijagrami cikličke polarizacije uzoraka s uklonjenim toplinskim obojenjima u otopinama 1, 2 i 3 u viski-gaziranoj vodi.

Slika 35. Detalj površine kemijski obrađenog uzorka otopinom 1 nakon cikličke polarizacije u viski-gaziranoj vodi – vidljivo je nastalo korozijsko oštećenje koje potvrđuje eluciju metalnih iona.

Nakon odabira najpogodnije otopine za uklanjanje toplinskih obojenja rezultati ispitivanja u alkoholnom mediju uzorka s toplinskim obojenjima uklonjenim otopinom 2 uspoređeni su s rezultatima uzorka osnovnog metala te onoga s neuklonjenim obojenjima. Uzorak kemijski tretiran otopinom 2 nije sklon rupičastoj koroziji za razliku od uzorka s neuklonjenim toplinskim obojenjima, pa čak i uzorka samog osnovnog materijala. Iz toga je zaključeno kako su mu svojstva površine nakon kemijske obrade približno jednaka svojstvima površine uzorka osnovnog materijala. Unatoč tome što je brzina korozije kemijski obrađenog uzorka veća nego kod uzorka osnovnog materijala, svejedno je manja od brzine korozije uzorka s toplinskim obojenjima. Slikom 36 prikazani su preklopljeni dijagrami cikličke polarizacije uzorka osnovnog materijala, uzorka s neuklonjenim toplinskim obojenjima te onoga s uklonjenim obojenjima u otopini 2 u viski-gaziranoj vodi.

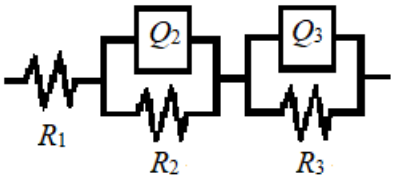


Slika 36. Dijagrami cikličke polarizacije uzorka osnovnog materijala, uzorka s toplinskim obojenjima i kemijski obrađenog uzorka otopinom 2 u viski-gaziranoj vodi.

Nakon završetka svakog ispitivanja cikličkom polarizacijom uzoraka u svakom korištenom ispitnom elektrolitu izvršena su mjerenja pH vrijednosti te je ispitan udio otopljenih iona željeza, nikla i kroma. Kod svih ispitnih medija detektirano je otapanje kroma količine < 1,3 mg/l, a osobito u mediju u kojem je ispitan uzorak s toplinskim oksidima. Zbog ograničene osjetljivosti korištenog indikatora točan iznos udjela kroma nije određen. Prisustvo željeza i nikla nije detektirano ni u jednom elektrolitu, a pH vrijednost svih ispitanih otopina nakon provedenih ispitivanja ostala je nepromijenjena.

6.4.3. AC ispitivanje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) provedena je na uzorcima na kojima su toplinska obojenja uklonjena nagrizanjem u otopinama 1, 2 i 3 kako bi se dodatno analizirala učinkovitost pojedine otopine na postizanje korozijske otpornosti, tj. svojstva pasivnosti površine uzoraka. Početna vrijednost frekvencije pri ispitivanju iznosi 100 kHz, a konačna 10 mHz. Dobiveni rezultati mjerenja, prikazani grafički Nyquistovim i Bodeovim dijagramima, obrađeni su u ZSimpWin programu gdje im je određen ispravan model ekvivalentnog električnog kruga kako bi se izmjereni podaci mogli interpretirati. Korišteni model ekvivalentnog strujnog kruga za sve ispitane uzorke prikazan je na slici 37.



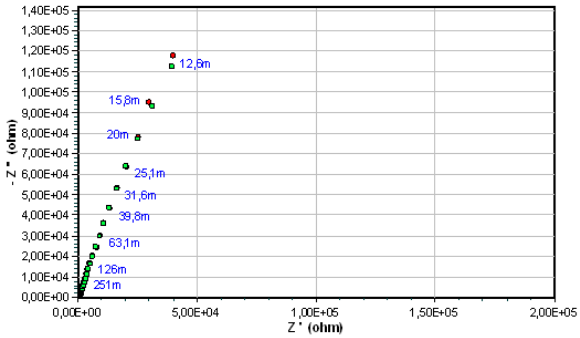
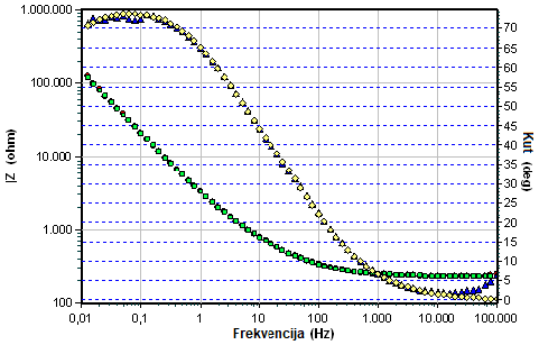
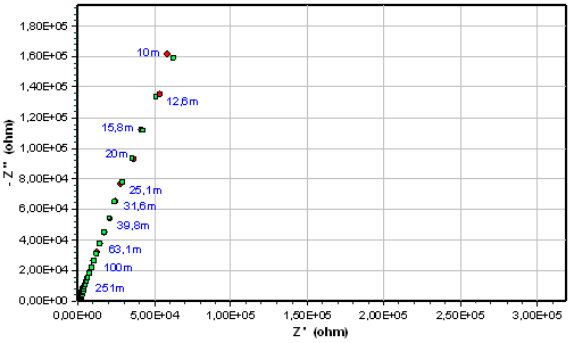
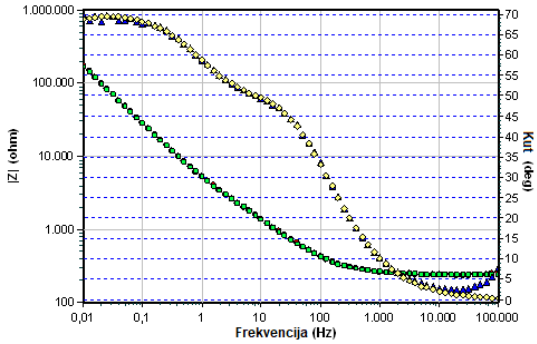
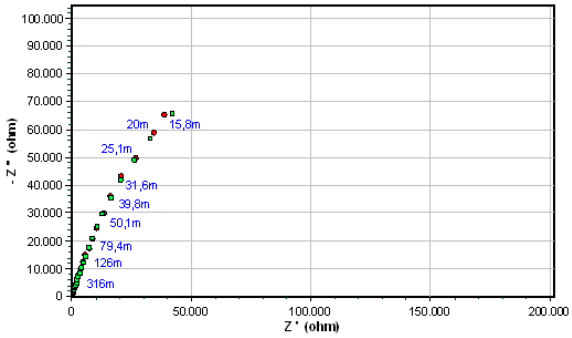
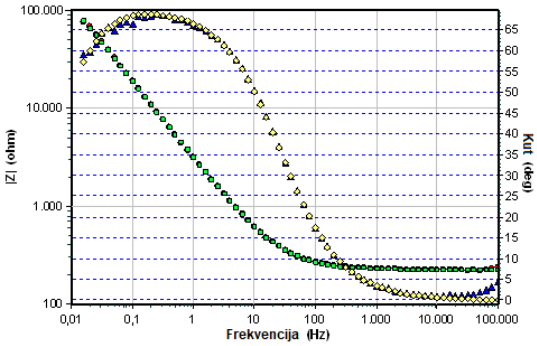
Slika 37. Ekvivalentni strujni krug za sve kemijski obrađene uzorke.

Za odabrani model električnog kruga oznake njegovih elemenata predstavljaju:

R_1 – otpor elektrolita [Ω/cm^2]
Q_2 – kapacitet na granici faza elektroda/elektrolit [F/cm^2]
R_2 – otpor na granici faza elektroda/elektrolit [Ω/cm^2]
Q_3 – kapacitet metala [F/cm^2]
R_3 – otpor metala [Ω/cm^2].

U tablici 23 prikazane su preklopljene krivulje Nyquistovog odnosno Bodeovog dijagrama s krivuljom za ekvivalentni električni krug za ispitane uzorke s uklonjenim toplinskim obojenjima. Crvene točke odnosno plave predstavljaju vrijednosti dobivene EIS ispitivanjem, a zelene odnosno žute točke predstavljaju kalkulirane vrijednosti ekvivalentnog električnog kruga. Rezultati dobiveni EIS ispitivanjem za ispitane uzorke navedeni su u tablici 24.

Tablica 23. Preklopljene krivulje Nyquistovog i Bodeovog dijagrama s krivuljom za ekvivalentni električni krug za uzorke s uklonjenim toplinskim obojenjima.

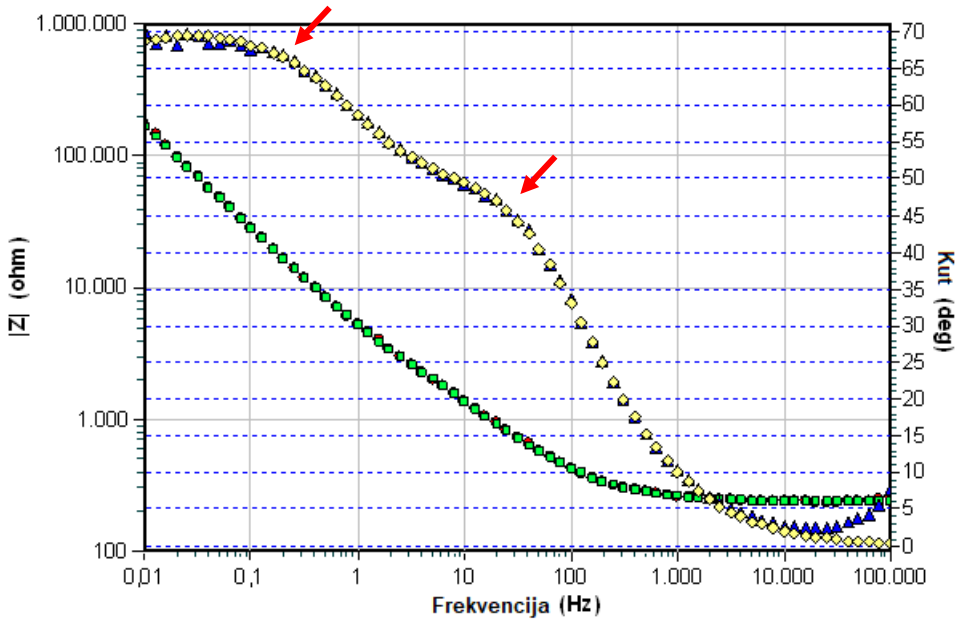
	Nyquistov dijagram	Bodeov dijagram
Otopina 1		
Otopina 2		
Otopina 3		

- |Z|, mjerena vrijednost
- |Z|, kalkulirana vrijednost
- Kut, mjerena vrijednost
- Kut, kalkulirana vrijednost

Tablica 24. Rezultati EIS ispitivanja uzoraka s uklonjenim toplinskim obojenjima.

	R_1, Ω/cm^2	Q_2, F/cm^2	n_2	R_2, Ω/cm^2	Q_3, F/cm^2	n_3	R_3, Ω/cm^2	**R_{uk}, Ω/cm^2**
Otopina 1	$2{,}293\times10^{2}$	$7{,}075\times10^{-5}$	$8{,}491\times10^{-1}$	$1{,}249\times10^{6}$	$1{,}955\times10^{-4}$	$5{,}991\times10^{-1}$	$5{,}523\times10^{2}$	**$1{,}250\times10^{6}$**
Otopina 2	$2{,}356\times10^{2}$	$5{,}230\times10^{-5}$	$7{,}962\times10^{-1}$	$3{,}866\times10^{6}$	$7{,}700\times10^{-5}$	$6{,}821\times10^{-1}$	$1{,}423\times10^{3}$	**$3{,}868\times10^{6}$**
Otopina 3	$2{,}235\times10^{2}$	$4{,}166\times10^{-4}$	$6{,}457\times10^{-1}$	$2{,}502\times10^{3}$	$8{,}251\times10^{-5}$	$8{,}519\times10^{-1}$	$2{,}406\times10^{5}$	**$2{,}433\times10^{5}$**

Na temelju analize dobivenih rezultata provedenog ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom zaključeno je, uzimajući u obzir vrijednosti ukupnog otpora R_{uk}, da pasivni film na uzorku s toplinskim obojenjima uklonjenim u otopini 2 ima veći otpor prijenosu naboja od onih na uzorcima obrađenim u otopinama 1 i 3, što ukazuje na njegovu bolju korozijsku otpornost. Također, analizirajući oblike Bodeovih dijagrama, zaključeno je kako jedino kod uzorka obrađenog otopinom 2 postoje dva otpora (slika 38), što ukazuje na postojanje dvosloja na granici faza metal – medij koji pruža veću otpornost na koroziju.

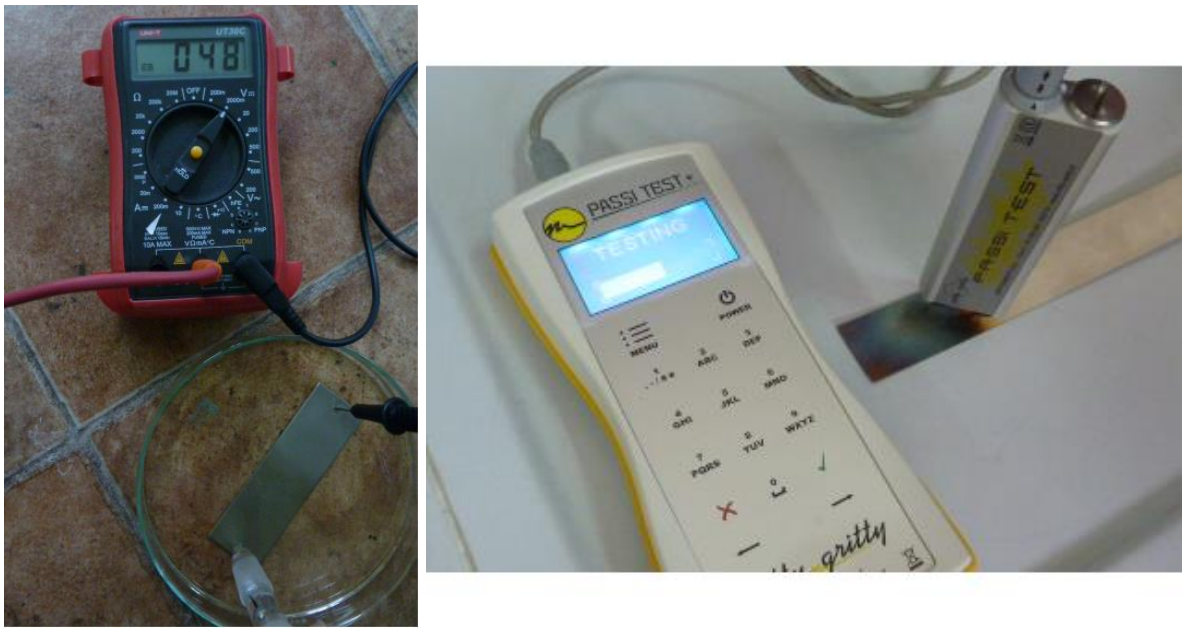


Slika 38. Bodeov dijagram za kemijski obrađen uzorak u otopini 2. Strelicama su označeni otpori koji ukazuju na postojanje dvosloja na međufaznoj granici metal – medij.

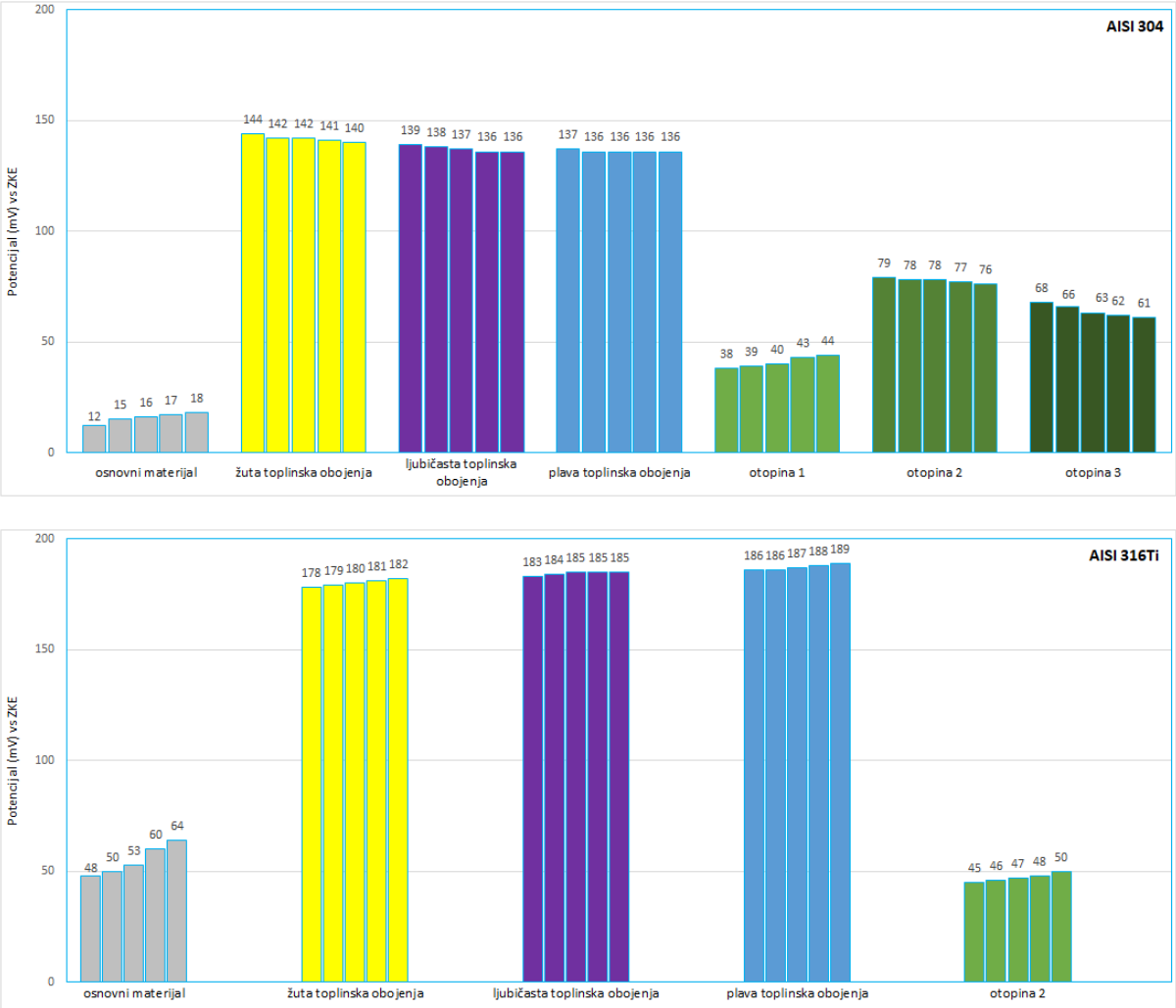
6.5. Ispitivanje potencijala i pasivnosti

Ispitivanje površinskog potencijala odnosno njene pasivnosti provedeno je na uzorcima od austenitnih nehrđajućih čelika AISI 304 i AISI 316Ti. Opseg ispitnih uzoraka za oba čelika obuhvaća njihov osnovni materijal, uzorak s toplinskim obojenjima te uzorak s kemijski uklonjenim obojenjima u nagrizajućim otopinama 1, 2 i 3. Budući da je elektrokemijskim mjerenjima utvrđeno kako je otopina 2 za uklanjanje toplinskih oksida s čelika AISI 316Ti prikladnija od ostalih ispitanih, u ovome ispitivanju za mjerenje potencijala iz tog razloga nisu ispitani njegovi kemijski obrađeni uzorci u otopinama 1 i 3.

Potencijal otvorenog strujnog kruga površine uzoraka izmjeren je pomoću digitalnog multimetra UT30C koji kao referentnu elektrodu koristi zasićenu kalomel elektrodu potencijala +0,242 V prema vodikovoj elektrodi. Dok su kod ispitivanja potencijala površine uzorci uronjeni u ispitni medij viski-gazirana voda volumnog omjera 1 : 4 i sobne temperature, kod određivanja pasivnosti površine uzoraka to nije slučaj (slika 39). Za ispitivanje pasivnosti površine ispitnih uzoraka korišten je Passi Test uređaj koji kao referentnu elektrodu koristi zasićenu Ag/AgCl elektrodu potencijala +0,197 V također u odnosu na vodikovu elektrodu.



Slika 39. Mjerenje potencijala (lijevo) i pasivnosti (desno) površine uzoraka.

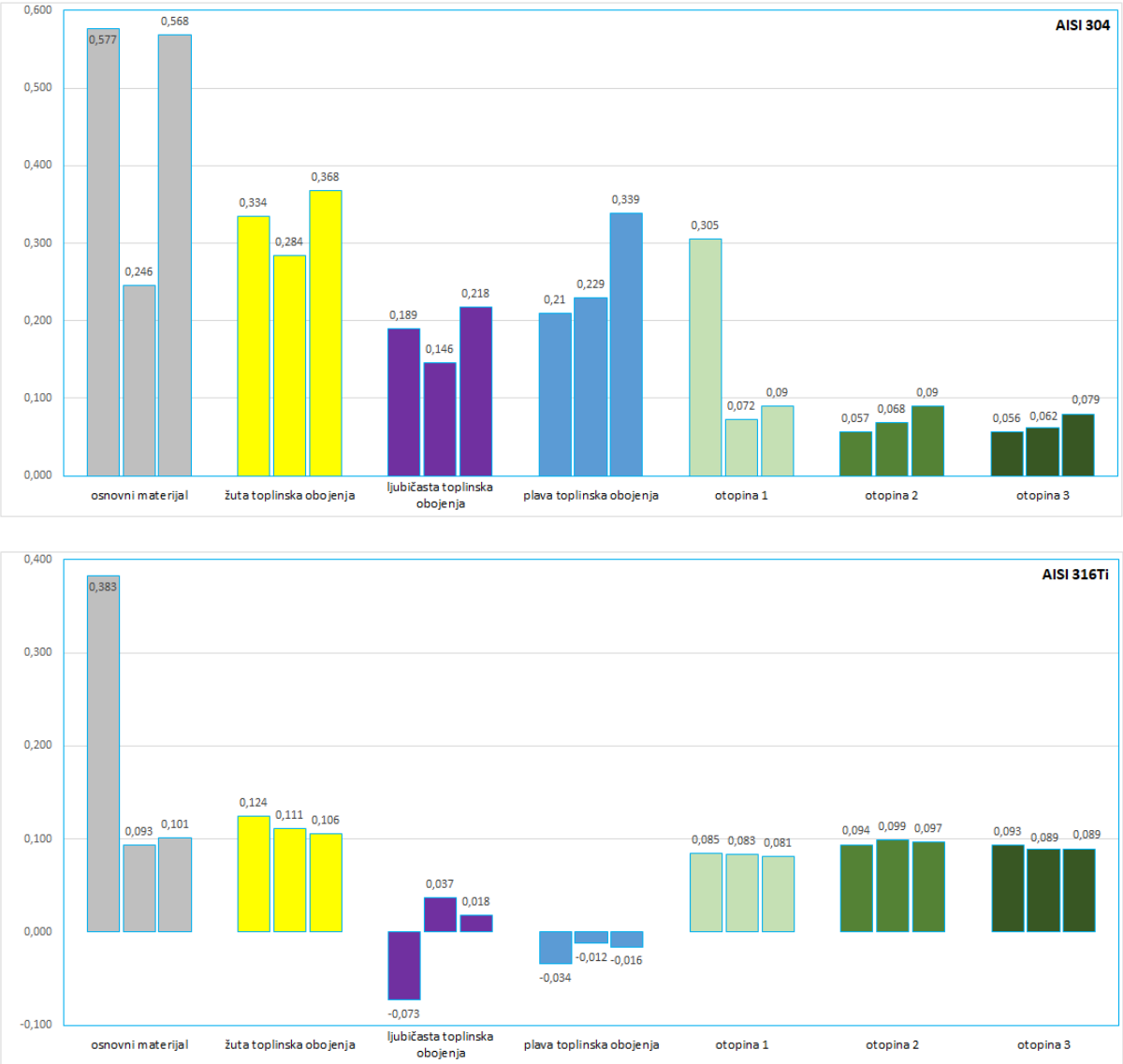


Slika 40. Rezultati mjerenja potencijala multimetrom uz korištenje kalomel elektrode.

Na temelju dobivenih rezultata mjerenja potencijala (slika 40) utvrđene su značajne razlike u njihovim vrijednostima u pojedinim analiziranim područjima. Vidljivo je da su kod oba ispitivana čelika vrijednosti potencijala pojedinih karakterističnih obojenja značajno više od onih osnovnog materijala kao i od onih kemijski obrađenih. Vidljivo je također da se naknadnom kemijskom obradom potencijali uzoraka kojima su toplinska obojenja uklonjena snizuju, tj. postaju bliži onima osnovnog metala.

Rezultati mjerenja dobiveni Passi Test-om (slika 41) predstavljaju kvalitetu pasivnosti ispitanih nehrđajućih čelika. Ako je dobivena vrijednost veća od nule, tada je nehrđajući čelik pasiviran, a ako je manja od nule, pasivacija je slaba ili nepostojeća. Što je vrijednost veća od nule, to je pasivacija bolja i obratno. Na temelju toga spoznanja analizirani su rezultati. Uspoređujući uzorke osnovnog materijala ispitnih čelika, utvrđeno je kako austenitni čelik

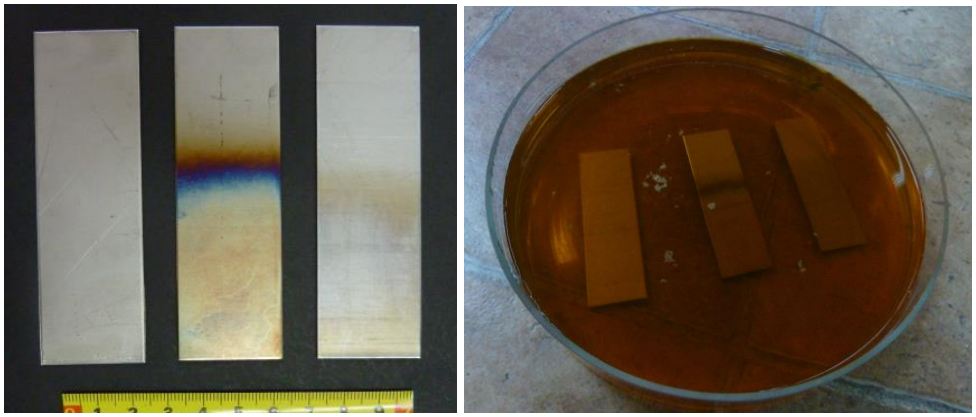
AISI 304 ima bolju pasivnost površine nego čelik AISI 316Ti, no bez obzira na numeričku razliku, obje površine imaju svojstvo pasivnosti. Isto tako, motreći iznose pasivnosti njihovih uzoraka s toplinskim obojenjima, kod uzorka od nehrđajućeg čelika AISI 304 uočena je nejednolika i smanjena pasivnost površine u odnosu na njegov osnovni materijal kao i kod uzorka od čelika AISI 316Ti na kojemu su zamijećena područja pozitivnih i negativnih vrijednosti pasivnosti. Pasivnost površine uzoraka od ovoga čelika s toplinskim obojenjima kemijski uklonjenim svim otopinama vraćena je na približno istu vrijednost kao kod uzorka osnovnog materijala, što ukazuje na značajnost naknadne kemijske površinske obrade. Kod uzoraka od čelika AISI 304 kemijski obrađenih u sve tri otopine za nagrizanje postignuta su približno ista svojstva pasivnosti.



Slika 41. Rezultati mjerenja pasivnosti Passi Test-om uz korištenje Ag/AgCl elektrode.

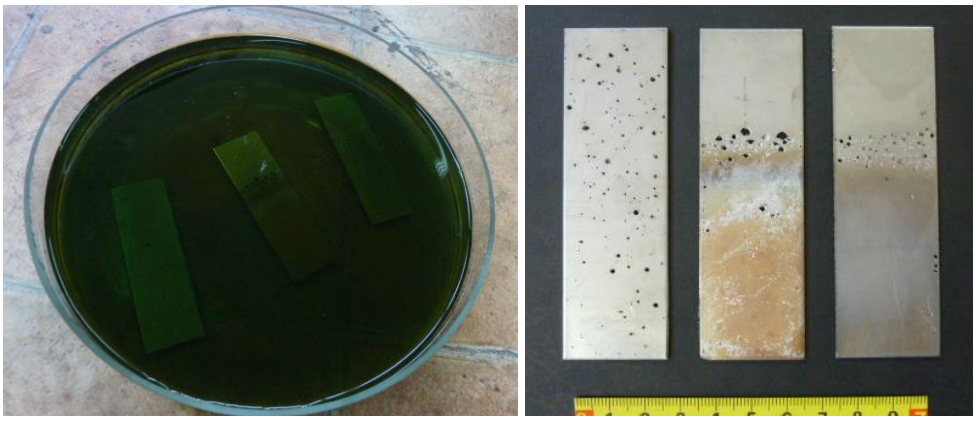
6.6. Komparativno ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju

Ispitivanje otpornosti prema rupičastoj koroziji provedeno je sukladno normi ASTM G 48-99 u 10 %-tnoj otopini željezovog(III) klorida pri sobnoj temperaturi. Prilikom ispitivanja uzorci od austenitnog čelika AISI 316Ti – osnovni materijal, toplinski obrađen materijal i kemijski obrađen materijal otopinom 2 – izloženi su djelovanju agresivne otopine $FeCl_3$ u trajanju od 72 sata (slika 42).



Slika 42. Uzorci za ispitivanje u otopini $FeCl_3$ (lijevo); početak ispitivanja (desno).

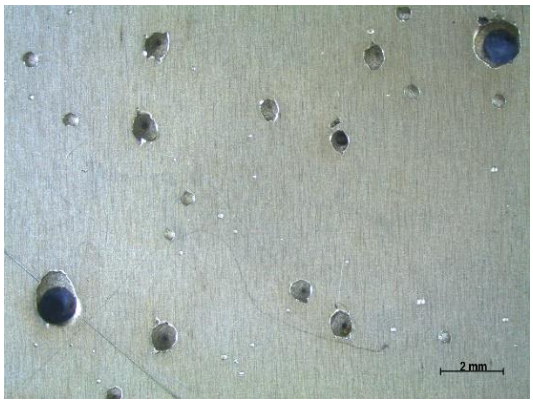
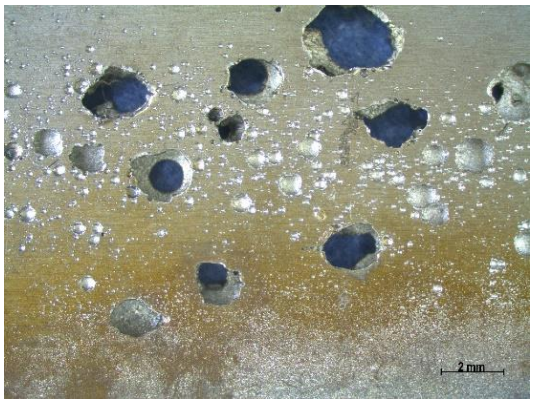
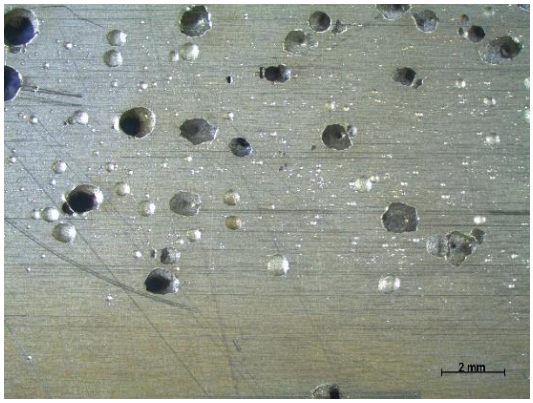
Nakon 72 sata jasno je vidljivo kako je došlo do kemijske reakcije između ispitivanih uzoraka i agresivne otopine. Početna zlatnosmeđa boja željezovog(III) klorida prešla je u tamnozelenu boju, što ukazuje na reakcije uslijed otapanja materijala (slika 43). Uzorci su izvađeni iz ispitne otopine, isprani i osušeni.



Slika 43. Kraj ispitivanja u otopini $FeCl_3$ (lijevo); uzorci nakon ispitivanja (desno).

Sa slike 43 vidljivo je kako su najveća korozijska oštećenja zahvaćena na toplinski obrađenom uzorku na prijelaznoj zoni toplinska obojenja – osnovni materijal. Također je uočeno kako su oštećenja na kemijski obrađenom uzorku otopinom 2 najmanja, a u analiziranoj, prijelaznoj zoni nastala oštećenja po svom obliku i intenzitetu približno su jednaka kao i ona nastala na samom osnovnom materijalu (tablica 25). To, kao i rezultati elektrokemijskih ispitivanja te mjerenja potencijala i pasivnosti, potvrđuje važnost naknadne kemijske obrade uklanjanja toplinskih oksida.

Tablica 25. Stereomikroskopski prikazi korozijskih oštećenja uzoraka nakon ispitivanja u otopini $FeCl_3$.

Osnovni materijal	
Neuklonjena toplinska obojenja	
Kemijski obrađena površina	

7. ZAKLJUČAK

Prema sanitarnim propisima površine u dodiru s hranom trebaju biti glatke, nepropusne, bez pukotina i procjepa, neporozne, neapsorbirajuće, nekontaminantne, nereaktivne, korozijski postojane, izdržljive i čiste. Nehrđajući čelik najčešće je korišten materijal u primjenama za kontakt s hranom jer je otporan na koroziju, inertan, lako se čisti i sterilizira bez gubitka svojstava i ne daje boju ni okus prehrambenim proizvodima i pićima. Ipak, postoji određeni rizik od oslobađanja teških metala u hranu kroz trošenje i koroziju, ali je rizik od oslobađanja metalnih iona s pasivnog, funkcionalnog nehrđajućeg čelika praktički nepostojeći. Ispuštanje teških metala iz nehrđajućeg čelika u prosječnu dnevnu prehranu zanemarivo je u usporedbi s prirodnim sadržajem tih elemenata u prehrambenim proizvodima, no svejedno je regulirano vrlo strogim propisima.

U eksperimentalnom su dijelu rada sa svrhom rješavanja realnog problema – pojave onečišćenja mješavine viski-gazirana voda nakon prolaska kroz cijevi izrađene od nehrđajućeg čelika AISI 316Ti – provedena korozijska ispitivanja kako bi se utvrdio optimalan postupak kemijskog uklanjanja toplinskih oksida nastalih kao posljedica zalijevanja cijevi u aluminijski blok, a time i spriječila nepoželjna elucija metalnih iona u medij.

Korozijska ispitivanja na uzorcima osnovnog materijala čelika AISI 316Ti i AISI 304, njihovim uzorcima s toplinskim obojenjima te s kemijski uklonjenim obojenjima provedena su s ciljem utvrđivanja svojstava njihove površine. Predpokusnim ispitivanjem, provedenim na uzorcima od čelika AISI 304, utvrđeno je kako na uzorku s toplinskim obojenjima dolazi do otapanja toplinskih oksida i pojave elucije metalnih iona Fe^{2+} i Cr^{3+} u ispitnoj mješavini. Elektrokemijskim korozijskim ispitivanjima DC-tehnikama, provedenim na uzorcima od čelika AISI 316Ti s različitim stanjima površine – osnovni materijal, toplinski oksidi te oksidi kemijski uklonjeni u otopinama 1 i 2 na bazi oksalne kiseline te otopini 3 na bazi HNO_3/HF, određeni su njihovi parametri opće i rupičaste korozije. Analizom dobivenih rezultata vidljivo je kako uzorak s prisutnim toplinskim oksidima ima pogoršanu stabilnost površine u ispitnom elektrolitu u odnosu na uzorak osnovnog materijala. Brzina opće korozije znatno mu je povećana, a pokazuje i veliku sklonost prema pojavi rupičaste korozije bez moguće repasivacije površine, što upućuje na eluciju iona metala u ispitnu otopinu. Korozijska svojstva takve površine poboljšana su uklanjanjem toplinskih obojenja s uzoraka svim

navedenim otopinama za nagrizanje. Promatrajući dobivene parametre, primijećeno je kako je brzina korozije sva tri kemijski obrađena uzorka smanjena u usporedbi s brzinom korozije uzorka s neuklonjenim toplinskim obojenjima. Međusobnom usporedbom kemijski tretiranih uzoraka uočeno je kako uzorak s obojenjima uklonjenim otopinom 1 korodira brže od ostala dva kemijski obrađena uzorka. Također je kod njega zapažena tendencija nastanku rupičaste korozije koja je u odnosu na uzorak s obojenjima mala s mogućom pojavom repasivacije. To ukazuje na otpuštanje detektiranih kromovih iona u ispitni medij. Osvrćući se posebno na njihove parametre korozijske brzine, jasno je kako najmanjom brzinom korodira uzorak s oksidima uklonjenim u otopini 3. Ta je otopina, dakle, najdjelotvornije sredstvo za uklanjanje toplinskih obojenja površine u odnosu na otopine 1 i 2. Budući da otopina 3 nije prikladna za prehrambenu industriju, za rješavanje realnog problema odabrana je, stoga, otopina 2. Na kemijski obrađenim uzorcima provedena je još i AC-tehnika ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom radi dodatne provjere ispravnog odabira otopine za nagrizanje. Proučavanjem dobivenih vrijednosti utvrđeno je kako pasivni film na uzorku s toplinskim obojenjima uklonjenim u otopini 2 ima bolju korozijsku otpornost, što je posljedica postojanja dvosloja na granici faza metal – medij. Usporedbom rezultata ispitivanja potencijala i pasivnosti površine uzoraka od čelika AISI 304 i AISI 316Ti potvrđeni su rezultati elektrokemijskih ispitivanja, odnosno potvrđen je negativan utjecaj toplinskih obojenja te pozitivan utjecaj kemijske obrade uklanjanja obojenja, što je i ilustrirano ispitivanjem otpornosti čelika AISI 316Ti na pojavu rupičaste korozije.

Na temelju svih provedenih ispitivanja utvrđeno je kako prisustvo toplinskih oksida na površini ispitivanih nehrđajućih čelika vrlo negativno utječe na njena korozijska svojstva, odnosno na oslobađanje metalnih iona u viski-gaziranu vodu. Kemijskim postupcima uklanjanja nastalih oksida stanje površine čelika bitno je poboljšano te su postignuta približno jednaka svojstva kao i kod osnovnog metala. Ovi rezultati ukazuju na značaj naknadne kemijske obrade uklanjanja toplinskih oksida, a samim time i na smanjenje mogućnosti pojave elucije iona teških metala u medij.

LITERATURA

[1] EN 10088-1, Stainless steels – Part 1: List of stainless steels, 2014.

[2] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I., Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, Seminar: Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula, 2007.

[3] Davis, J. R., ASM Specialty Handbook – Stainless Steels, ASM International, Materials Park, 1994.

[4] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I., Korozijska oštećenja konstrukcija od visokolegiranih Cr-Ni čelika u morskom okruženju, Zbornik radova, I. savjetovanje o morskoj tehnologiji, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka, 2005.

[5] Thomas, G. P., The history of stainless steel – Celebrating 100 years, AZO Materials, 2013.

[6] www.bssa.org.uk/about_stainless_steel.php?id=31, dostupno 4.11.2017.

[7] Qvist Jessen, C., Stainless Steel and Corrosion, Damstahl a/s, Danska, 2011.

[8] Brkić, S., Priručnik – Nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007.

[9] Outokumpu, Handbook of Stainless Steel, Outokupmu Oyj, Finska, 2013.

[10] www.bankerwire.com/resources/secondary-finishes, dostupno 13.09.2017.

[11] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J., Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.

[12] Brajković, T., Juraga, I., Šimunović, V., Influence of surface treatment on corrosion resistance of Cr-Ni steel, Engineering Review Vol. 33, Issue 2, 2013., 129 – 134.

[13] Valdez Salas, B., Schorr Wiener, M., Stoytcheva, M., Zlatev, R., Carrillo Beltran, M., Corrosion in the Food Industry and Its Control, Food Industrial Processes – Methods and Equipment, InTech, Meksiko, 2012.

[14] ISO 9223, Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation, 2012.

[15] Roberge, P. R., Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill, Inc., SAD, 2000.

[16] race-crafters.com/tig-welding-services-simi-valley/, dostupno 3.11.2017.

[17] Crookes, R., Pickling and Passivating Stainless Steel, Materials and Applications Series, Volume 4, Euro Inox, Luksemburg, 2007.

[18] Avesta Welding, Handbuch für das Beizen und die Nachbehandlung von rost- und säurebeständigem Stahl, Avesta Sheffield AB, Švedska, 1995.

[19] Outokumpu, Welding Handbook, Outokupmu Oyj, Finska, 2010.

[20] Esih, I., Alar, V., Sklonost nehrđajućih čelika lokalnoj koroziji, Monografija: Korozija i zaštita materijala, ITNMS i IDK, Beograd, 2012.

[21] Lamb, S., CASTI Handbook of Stainless Steels & Nickel Alloys, CASTI Publishing Inc., 2000.

[22] Dillon, C. P., Corrosion resistance of stainless steels, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.

[23] Avesta Sheffield, Corrosion Handbook for Stainless Steels, Avesta Sheffield AB, Švedska, 1994.

[24] www.cqj.dk/photo-stainless-steel.htm, dostupno 16.09.2017.

[25] Outokumpu, Corrosion Handbook, Outokupmu Oyj, Finska, 2015.

[26] www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=corrosion_and_oxidation, dostupno 16.09.2017.

[27] Horvat, M., Samardžić, I., Kondić, V., Napetosna korozija, Veleučilište u Varaždinu, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Hrvatska, 2011.

[28] www.aperam.com/uploads/stainlesseurope/Brochures/Leaflet%20corrosion_Eng_374Ko.pdf, dostupno 15.10.2017.

[29] Alar, V., Kemijska postojanost metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.

[30] Juraga, I., Šimunović, V., Mikrobiološki poticana korozija – osvrt na osjetljivost nehrđajućih Cr-Ni čelika, Monografija: Korozija i zaštita materijala, ITNMS i IDK, Beograd, 2012.

[31] Daniels, D., Selby, T., Biofouling control options for cooling systems, Power Magazine, 2007.

[32] Sauer, K., The genomics and proteomics of biofilm formation, Genome Biology, Volume 4, Issue 6, Article 219, 2003.

[33] Kobrin, G., Microbiologically Influenced Corrosion of Stainless Steels by Water Used for Cooling and Hydrostatic Testing, The 58th Annual International Water Conference, SAD, 1997., 504 – 516.

[34] Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.

[35] Esih, I., Dugi, Z., Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.

[36] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I., Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.

[37] Jukić, A., Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001.

[38] Schmidt, R. H., Erickson, D. J., Sims, S., Wolff, P., Characteristics of Food Contact Surface Materials: Stainless Steel, Food Protection Trends, Vol. 32, No. 10, International Association for Food Protection, 2012., 574 – 584.

[39] Newson, T., Stainless Steel for Hygienic Applications, BSSA Conference – Stainless Solutions for a Sustainable Future, Sheffield, 2003.

[40] Council of Europe's policy statements concerning materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, Technical document – Guidelines on metals and alloys used as food contact materials, Council of Europe, 2002.

[41] McGuire, M. F., Stainless steels for design engineers, ASM International, Materials Park, 2008.

[42] Herting, G., Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C., Corrosion-induced release of chromium and iron from ferritic stainless steel grade AISI 430 in simulated food contact, Journal of Food Engineering 87, 2008., 291 – 300.

[43] Bassioni, G., Korin, A., El-Din Salama, A., Stainless Steel as a Source of Potential Hazard due to Metal Leaching into Beverages, International Journal of Electrochemical Science, 10, 2015., 3792 – 3802.

[44] Mazinanian, N., Herting, G., Odnevall Wallinder, I., Hedberg, Y., Metal Release and Corrosion Resistance of Different Stainless Steel Grades in Simulated Food Contact, Corrosion – Vol. 72, No. 6, NACE International, 2016., 775 – 790.

[45] EN ISO 8442-2, Materials and articles in contact with foodstuffs – Cutlery and table holloware – Part 2: Requirements for stainless steel and silver-plated cutlery, 1998.

[46] www.williams-sonoma.com, dostupno 7.11.2017.

[47] www.dawnvale.com/, dostupno 7.11.2017.

[48] www.messermeister.com/, dostupno 7.11.2017.

[49] choosestainless.outokumpu.com/appliances/ , dostupno 7.11.2017.

PRILOZI

I. CD-R disc