

Zaštita nehrđajućeg čelika anodnom polarizacijom

Hršak, Dario

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:341817>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-26**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Dario Hršak

Zagreb, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Vesna Alar

Student:

Dario Hršak

Zagreb, 2014.

Izjavljujem da sam ovaj rad na temu *Zaštita nehrđajućeg čelika anodnom polarizacijom* izradio samostalno pod vodstvom prof.dr.sc. Vesne Alar uz potrebne konzultacije, savjete i navedenu literaturu.

Dario Hršak

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojoj obitelji, djevojci Tatjani i prijateljima na podršci i razumijevanju iskazanom tijekom mog dugogodišnjeg studiranja.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar i svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na savjetima i velikoj pomoći tijekom izrade ovog završnog rada.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Dario Hršak**

Mat. Br.: 0035168456

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Zaštita nehrđajućeg čelika anodnom polarizacijom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Protection of stainless steel with anodic polarization**

Opis zadatka:

Svjedoci smo sve veće uporabe nehrđajućih Cr-Ni čelika u izradi zavarenih dijelova, konstrukcija i postrojenja. Cr-Ni čelici imaju izuzetno visoka svojstva korozijske postojanosti zahvaljujući pasivnoj površini, koja se nažalost lako poremete uslijed tehnologije zavarivanja, brušenja, oblikovanja deformiranjem i sl. U radu je potrebno načiniti podjelu i opisati svojstva i područja primjene važnijih skupina nehrđajućih Cr-Ni čelika. Posebno se osvrnuti na njihovu korozijsku postojanost.

U eksperimentalnom dijelu rada elektrokemijskim metodama potenciodinamičke i cikličke polarizacije odrediti područje potencijala E_{pp} u kojem su austenitni, superaustenitni i dupleks čelici pasivni. Analizirati rezultate i dati zaključak.

Zadatak zadan:
11. studenog 2013.

Zadatak zadao:

V. Alar

Izv.prof.dr.sc. Vesna Alar

Rok predaje rada:
1. rok: 21. veljače 2014.
2. rok: 12. rujna 2014.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 3., 4. i 5. ožujka 2014.
2. rok: 22., 23. i 24. rujna 2014.

Predsjednik Povjerenstva:

Z. Kunica

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA.....	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS KRATICA I OZNAKA.....	V
SAŽETAK.....	VI
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Razvoj nehrđajućih čelika.....	2
2.2. Vrste nehrđajućih čelika.....	3
2.2.1. Austenitni nehrđajući čelici.....	4
2.2.2. Feritni nehrđajući čelici.....	6
2.2.3. Martenzitni nehrđajući čelici.....	8
2.2.4. Austenitno – feritni (duplex) nehrđajući čelici.....	10
2.2.5. Superferitni čelici (ELA-Extra Low Additions).....	13
2.2.6. Martenzitno-feritni čelici.....	13
2.3. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva nehrđajućih čelika.....	14
2.4. Korzija.....	18
2.4.1. Osnovni pojmovi.....	18
2.4.2. Korozija nehrđajućih čelika.....	18
2.4.3. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika.....	19
2.4.4. Uvjeti korozijske postojanosti nehrđajućih čelika.....	21
2.5. Zaštita nehrđajućih čelika.....	22
2.5.1. Elektrokemijska zaštita.....	22
2.5.2. Anodna polarizacija.....	23
2.6. Elektrokemijska mjerenja.....	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	30
3.1. Priprema uzoraka i elektrolita.....	30
3.2. Rezultati ispitivanja.....	33
3.3. Analiza rezultata ispitivanja.....	39
4. ZAKLJUČAK.....	40
5. LITERATURA.....	41

POPIS SLIKA

Slika 1. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika.....	4
Slika 2. Spremnici za mlijeko.....	5
Slika 3. Spremnici za kemikalije u petrokemiji.....	5
Slika 4. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika.....	6
Slika 5. Pribor za jelo.....	8
Slika 6. Dijelovi kućanskih aparata.....	8
Slika 7. Mikrostruktura martežitnog nehrđajućeg čelika.....	8
Slika 8. Turbinske lopatice.....	10
Slika 9. Izrada dizala.....	10
Slika 10. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika.....	10
Slika 11. Cjevovodi u petrokemiji.....	12
Slika 12. Tankeri za prijevoz kemikalija.....	12
Slika 13. Osovine.....	13
Slika 14. Grafit.....	14
Slika 15. Ruda kroma.....	15
Slika 16. Pourbaixov dijagram – krom.....	23
Slika 17. Anodna zaštita pomoću vanjskog izvora struje na čeličnom spremniku.....	24
Slika 18. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu.....	27
Slika 19. Princip anodno – katodne polarizacije.....	28
Slika 20. Dijagram cikličke polarizacije.....	29
Slika 21. Potenciostat/Galvanostat model 273A.....	31
Slika 22. Uzorak postavljen u radnu elektrodu.....	32
Slika 23. Elektrokemijska ćelija.....	32
Slika 24. Stereomikroskop model Leica MZ6.....	33
Slika 25. Tafelove krivulje polarizacije - voda.....	33
Slika 26. Krivulje cikličke polarizacije - voda.....	34
Slika 27. Makrostruktura ispitanih čelika u vodovodnoj vodi.....	35
Slika 28. Tafelove krivulje polarizacije - vino.....	36
Slika 29. Krivulje cikličke polarizacije - vino.....	36
Slika 39. Makrostruktura ispitanih čelika u bijelom vinu.....	38

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav ispitnih uzoraka.....	30
Tablica 2. Parametri korozije u vodovodnoj vodi.....	34
Tablica 3. Parametri korozije u bijelom vinu.....	37

POPIS KRATICA I OZNAKA

SCE	-	Standard calomel electrode – Standardna kalomelna elektroda
BCC	-	Body Centered Cube - prostorno centrirana kubična rešetka
FCC	-	Face Centered Cube - plošno centrirana kubična rešetka
ZUT	-	zona utjecaja topline
IKK	-	interkristalna korozija
REL	-	ručno elektrolučno zavarivanje

Oznaka	Jedinica	Opis
E_{kor}	V	Korozijski potencijal
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
β_a	V/dek	Nagib anodnog Tafelovog pravca
β_k	V/dek	Nagib katodnog Tafelovog pravca
j_{kor}	A/m^2	Gustoća korozijske struje
v_{kor}	(mm/god)	Brzina korozije
E_{pit}	V	Potencijal nastajanja pittinga
E_{pp}	V	Potencijal potpune pasivacije
E_{rep}	V	Potencijal repasivacije
E_p	V	Potencijal pasivacije

SAŽETAK

Korozijski postojani materijali koriste se kako u svakodnevnom životu, tako i u svim granama industrije. Sve više se koriste i u građevinarstvu, različitim područjima strojarstva, brodogradnji, itd. Jedna od najvažnijih skupina konstrukcijskih postojanih materijala jesu tzv. „nehrđajući čelici“. Upravo zahvaljujući rasprostranjenosti primjene te visokim zahtjevima kvalitete, oni se i danas razvijaju i čine jednu od najvažnijih skupina korozijski postojanih konstrukcijskih materijala. Iako nose naziv nehrđajući svjedoci smo korozije tih čelika, pa se nerijetko, pri eksploataciji javljaju iznenadna i vrlo neugodna korozijska oštećenja. Upravo je radi toga od velike važnosti pravilno održavati pasivnost površinskih slojeva čelika kako ne bi izgubio na kvaliteti i dugotrajnosti. Čelik će biti otporniji na korozijsko djelovanje, ako mu je širi interval potencijala pasivacije. Glavni element potreban za usporenje procesa korozije jest krom. On pasivira površinu čelika i čini je otpornom na djelovanje oksidirajućih medija. Osim kroma važan element je i ugljik.

Završni rad sastoji se od dvije cjeline: teoretskog i eksperimentalnog dijela

U teoretskom dijelu navedene su vrste nehrđajućih čelika sa svojim svojstvima i primjenom te je opisana njihova korozijskoj postojanost.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja elektrokemijskom metodom cikličke polarizacije pomoću koje je određeno područje potencijala E_{pp} u kojem su nehrđajući čelici AISI 316 (1.4401), AISI 316Ti (1.4571) i 254SMO (1.4547) pasivni.

Ključne riječi: *nehrđajući čelik, korozijska postojanost, pasivacija*

1. UVOD

Korozijski postojani materijali postaju sve zastupljeniji u svim granama industrije. Koriste se sve više i u građevinarstvu, medicini, brodogradnji, petrokemiji itd. Jedna od najvažnijih skupina konstrukcijskih postojanih materijala jesu tzv. „nehrđajući čelici“. Nehrđajući čelici razvijeni su početkom 20. stoljeća, a to su čelici koji sadrže najmanje 12 % mase kroma sa ili bez dodataka ostalih legirajućih elemenata (Ni, Mo, Ti, Mn, V). Posebno su važni zbog odlične korozijske i toplinske otpornosti, visokog odnosa čvrstoće s obzirom na masu, dobrih svojstava kod niskih temperatura, niske magnetske permeabilnosti, itd [1].

Početak proizvodnje nehrđajućih čelika obilježava dobivanje čelika u elektrolučnim pećima iz ugljičnog čeličnog otpada, Fe-ruda, i pečenog vapna.

Naziv „nehrđajući“ najčešće je u suprotnosti sa postojanošću s obzirom da smo svjedoci kako nehrđajući čelici u posebnim radnim okolnostima ipak korodiraju. Pogrešan izbor materijala te nepoštivanje radne i tehnološke discipline u mnogome pridonose slabljenju korozijske postojanosti tih materijala. Danas se u razvoju nehrđajućih čelika sve više nastoji proizvesti materijal za točno određene namjene i sa što nižom cijenom.

Prednosti odabira materijala koji je pasivan u nekoj sredini:

- izbjegavanje uporabe premaza i prevlaka
- manja debljina jer je takav materijal tanji za vrijednost korozijskog dodatka
- manji eksploatacijski troškovi
- nema kontaminacije fluida u dodiru sa materijalom

U mnogim primjenama konkurenti nehrđajućim čelicima su obloženi ugljični čelici i ostali metali i legure kao što su aluminij, titan, bronce i mjedi.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Razvoj nehrđajućih čelika

Otpornost na koroziju Fe – Cr legure prvi je otkrio Francuz Pierre Berthier 1821. godine. Naime, on je otkrio otpornost na neke kiseline, te predložio da se ova vrsta materijala koristi za izradu pribora za hranu. No, u 19. stoljeću nije bilo u mogućnosti proizvesti nehrđajući čelik sa niskim udjelom C i visokim udjelom Cr, a legure koje su tada uspjeli proizvesti bile su prekrhke za širu uporabu.

Godine 1875. Francuz Brustlein shvatio je kolika je važnost ugljika koji je potrebno dodati uz krom, te da nehrđajući čelik mora sadržavati mali udio ugljika (0,15 %). Leon Guillet, također Francuz, od 1904 – 1911 godine stvorio je legure, tj. ono što se danas smatra nehrđajućim čelikom. Prvi austenitni čelik oznake V2A (20 %Cr, 7 %Ni i 0,25 %C) 1912. godine patentirali su Benno Strauss i Eduard Maurer. Prvi martenzitni čelik s 13 %Cr razvio je H. Brearley iz Sheffielda, gdje je 1918. godine počela i proizvodnja pribora za jelo. Tridesetih godina 20. stoljeća uporabom „nehrđajućih čelika“ počinju se javljati problemi lokalne, interkristalne te napetosne korozije na čelicima tipa 18/8. U to doba javljaju se i prvi stabilizirani čelici, a u Švedskoj otpočinje i razvoj dupleks čelika. Daljnji napredak u razvoju dupleks čelika bilježi se 1950-ih godina, da bi šire u uporabu ulazili 1970-ih godina, što je dodatno dovelo do razvoja superdupleks čelika 1980-ih godina. 1970-ih godina razvijaju se i superaustenitni i superferitni čelici, dok supermartenzitni čelici postaju ozbiljnije zanimljivi za uporabu 20-ih godina prošlog stoljeća [2].

Današnje tendencije u razvoju korozijskih postojanih materijala su takve da se oni razvijaju u smislu poboljšavanja mehaničkih i korozijskih svojstava, te svojstava pri povišenim temperaturama koji u daljnoj tehnološkoj preradi i oblikovanju zadržavaju svoja dobra svojstva. Trend je i proizvodnja što jeftinijih čelika točno određene namjene. Također, postoje stalne težnje u razvoju onih materijala kod kojih se, uz strukturnu stabilnost, dobra mehanička svojstva, nastoji postići i dobra zavarljivost te korozijska postojanost. U posljednje vrijeme razvijeno je dosta materijala za posebna područja uporabe. U bliskoj budućnosti jako puno se očekuje od „lean dupleks“ čelika koji zadovoljavaju navedena svojstva kao što su: visoka čvrstoća, jako dobra zavarljivost, jako dobra strojna obradljivost itd.

2.2. Vrste nehrđajućih čelika

Postoji mnogo različitih podjela nehrđajućih čelika, a osnovnu predstavlja podjela na [3]:

- Austenitne
- Feritne
- Martenzitne
- Austenitno – feritne (duplex)
- Precipitacijski očvršćene čelike.

S obzirom na sastav i mikrostrukturu nehrđajući čelici dijele se na:

1. Cr-čelici koji prema mikrostrukтури mogu biti:

- feritni
- martenzitni i martenzitno-karbidni
- feritno-martenzitni.

2. Cr-Ni, Cr-Ni-Mo i Cr-Mn čelici koji su prema mikrostrukтури:

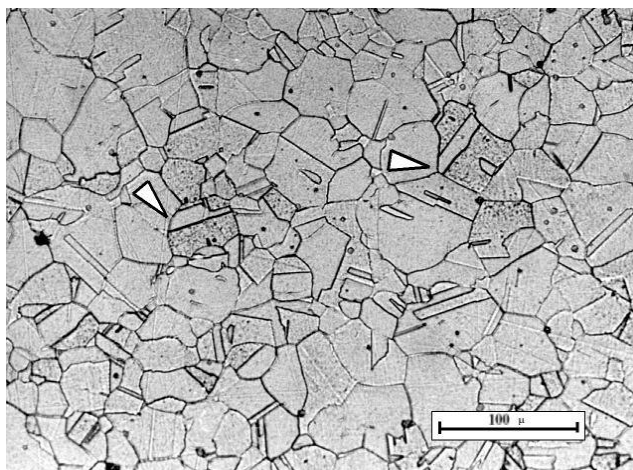
- austenitni
- feritni
- martenzitni
- austenitno-feritni ($s \leq 10 \% \delta$ ferita)
- martenzitno-feritni,
- austenitno-martenzitno-feritni.

Najnovije podskupine čelika dobivene su modificiranjem sastava i mikrostrukture prethodno navedenih i to su: superferitni čelici s vrlo niskim %C i niskim masenim udjelom nečistoća, austenitni s niskim %C, duplex čelici, itd [4].

2.2.1. Austenitni nehrđajući čelici

Ova skupina nehrđajućih čelika je najpoznatija i ima najširu uporabu. Gotovo 70 % svjetske proizvodnje otpada na nehrđajuće čelike austenitne strukture. Austenitni nehrđajući čelici sadrže od 17 do 25 %Cr, što je mnogo više od granice pasivnosti, te 8 do 20 %Ni. Upravo to poboljšava njihova tehnološka svojstva, a donekle i korozijsko ponašanje.

Od osnovne vrste austenitnog čelika legiranog s 18 %Cr i 8 %Ni razvijen je cijeli niz različitih vrsta kao što su čelici s niskim sadržajem ugljika, stabilizirani čelici (dodaci Ti, Nb zbog izbjegavanja senzibiliziranja - sprečavanja IKK), legirani sa molibdenom s ciljem povećanja otpornosti na rupičastu koroziju itd. Austenitni CrNiMo – čelici obično sadrže oko 18 %Cr, oko 12 %Ni i 2 do 4 %Mo uz $< 0,08$ %C. Dodatnim legiranjem čelika kromom, niklom i molibdenom, te dodacima bakra i dušika, dobivaju se razne kombinacije čelika austenitne strukture koje su postojane prema napetosnoj, rupičastoj te interkristalnoj koroziji. Ovi su čelici prilično čvrsti i žilavi, a osobito su prikladni za obradu deformiranjem u toplom i u hladnom stanju. Austenit je u njima metastabilan pri niskim temperaturama pa se hladnim deformiranjem djelimično pretvara u ferit, što se opaža po pojavi magnetičnosti i po stanovitom pogoršanju korozijskog ponašanja. Također, čvrstoća i tvrdoća im se povećavaju hladnim deformiranjem, dok toplinskom obradom ne pokazuju nikakvu sklonost otvrdnjavanju. Na slici 1. prikazana je mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika.



Slika 1. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [2]

Osnovna svojstva austenitnih čelika jesu:

- nisu magnetični,
- dobro oblikovljivi u hladnom stanju,
- mogu očvrnuti samo hladnom deformacijom,
- vrlo dobra žilavost pri vrlo niskim temperaturama,
- visoka otpornost na puzanje pri visokim temperaturama,
- osjetljivi su na senzibilizaciju, skloni precipitaciji intermetalnih faza između 540 i 900 °C, osjetljivi na formiranje martenzita,
- mogu sadržavati δ -ferit što smanjuje otpornost na rupičastu i koroziju u procjepu, smanjuje istežljivost i žilavost, otežava toplu preradu, povećava opasnost od nastanka sigma faze na povišenoj temperaturi, pogoduje senzibilizaciji ako je “umrežen” [3].

Primjena:

- predmeti u kućanstvu,
- aparati i uređaji u prehrambenoj industriji, mljekarama i pivovarama,
- u industriji masnih kiselina, papira, tekstila, umjetnih vlakana, kože, šećera, nafte,
- za tlačne spremnike,
- u industriji celuloze, boja, ulja, sapuna, sulfata, gume, plastične mase, foto-pribora i kemikalija,
- uređaji u medicini i ortopediji, dijelovi opreme u kontaktu sa sumpornom i fosfornom kiselinom [3].

Na slikama 2 i 3 prikazana je upotreba austenitnih nehrđajućih čelika u prehrambenoj industriji za izradu spremnika za mlijeko i u kemijskoj industriji za pohranu kemikalija.



Slika 2. Spremnici za mlijeko [4]

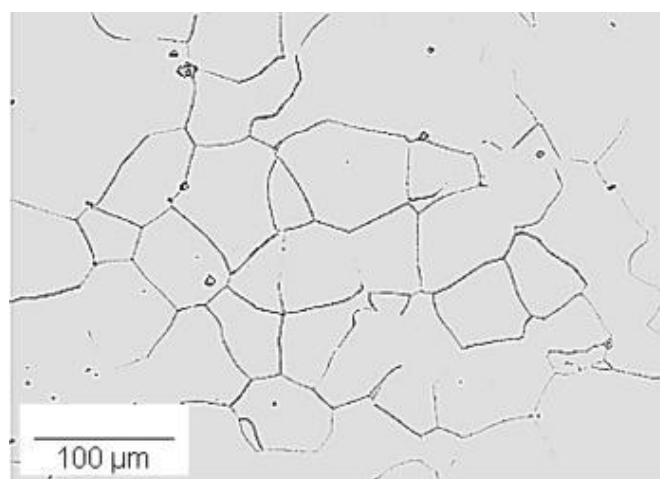


Slika 3. Spremnici za kemikalije u petrokemiji [4]

Osim austenitnih potrebno je spomenuti i superaustenitne čelike koji su visokomonofazni austenitni čelici legirani visokim udjelima Cr, Ni i Mo (do 6 %), Uz dodatke N, Cu, W. Kod ovih čelika je postignuta izrazita strukturna stabilnost kao i visoka korozijska postojanost, a znatno su im poboljšana i svojstva čvrstoće. Zanimljive su za uporabu u slanoj atmosferi – offshore tehnika, te kemijskim i petrokemijskim postrojenjima. Cijena im je veća i do četiri puta od klasičnih austenitnih čelika [5].

2.2.2. Feritni nehrđajući čelici

Svojim sastavom feritni nehrđajući čelici osiguravaju stabilnost α -rešetke sve do tališta, pa se kao takvi, ne mogu zakaliti. Oni sadrže visoki udio kroma (11 do 17 %) uz nizak sadržaj ugljika (0,01 do 0,2 %), dakle veliki Cr/C omjer. Naime, krom, kao stabilizator ferita, pri povišenim temperaturama otežava ili u potpunosti spriječava pretvorbu α -rešetke u γ -rešetku, pa se dodatkom tog metala, uz prekoračenje granice pasivnosti, mora prevladati i djelovanje ugljika kao stabilizatora austenita. S obzirom na vrlo malu topljivost ugljika u feritu, ovi čelici sadrže i karbide s $\sim 6\% \text{C}$ i čak $> 70\% \text{Cr}$. Zbog vezanja dijela kroma u karbide, povišenjem sadržaja ugljika u čeliku raste granica pasivnosti [6]. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika prikazana je na slici 4.



Slika 4. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [2]

Ovu skupinu nehrđajućih čelika obično dijelimo na [8]:

- feritne čelike s malim udjelom kroma (do 11 %Cr)
- feritni čelici sa srednjim udjelom kroma (16 – 18 %Cr)
- feritni čelici sa visokim sadržajem kroma (do 30 %Cr).

Osnovna svojstva feritnih čelika jesu:

- relativno su mekani,
- magnetični su,
- relativno slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna grijanjem iznad 900 °C, te opasnosti od krhkosti „475“ pri duljem držanju pri 350...520 °C, kao i zbog mogućeg nastajanja krhke σ - faze (FeCr) pri dugom držanju od 520 do 850 °C,
- slabo su oblikovljivi deformiranjem,
- bolje obradljivi odvajanjem čestica od austenitnih čelika,
- postojani su prema oksidirajućim kiselinama (HNO₃) i neosjetljivi na plinove koji sadrže sumpor, za razliku od Cr-Ni austenitnih čelika,
- manje su otporni prema kloridnim otopinama (morska voda),
- nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije čak i u kloridnim otopinama,
- umjereno su postojani na pojavu rupičastog oštećenja ako sadrže Mo,
- niže su cijene od ostalih nehrđajućih čelika,
- sklone su lomljivosti pri niskim temperaturama [3].

Primjena:

- dijelovi uređaja u mljekarama i pivovarama,
- u proizvodnji boja i sapuna,
- za dijelove opreme u proizvodnji octa i prerade voća,
- u petrokemijskoj industriji,
- za pribor za jelo (osim oštrice noža),
- za zavarene dijelove kućanskih aparata,
- za auto-dijelove, okvire prozora, prevlake hladnjaka,
- kvake, okvire retrovizora,
- za obradu odvajanjem čestica na automatima: vijke, matice, zakovice, male zupčanike, male osovine [3].

Slike 5 i 6 prikazuju primjenu feritnih čelika u prehranbenoj industriji za izradu pribora za jelo i izradu dijelova kućanskih aparata.



Slika 5. Pribor za jelo [4]



Slika 6. Dijelovi kućanskih aparata [4]

2.2.3. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici zbog potrebe zakaljivanja imaju povišeni maseni udio ugljika (0,15...1,2 %C), te u pravilu 11-13 %Cr . Budući da imaju relativno mali omjer Cr/C pri povišenim temperaturama imaju austenitnu strukturu koja polaganim hlađenjem prelazi u feritnu uz istodobno izlučivanje veće količine karbida [12]. Takvi se čelici lako otvrdnjavaju kaljenjem, tj. naglim hlađenjem nakon zagrijavanja u austenitnom temperaturnom području, pri čemu nastaje martenzit kao metastabilna uključinska otopina u tetragonskoj rešetki FeCr-legura. Obično se i primjenjuju u kaljenom stanju, jer su tada vrlo tvrdi i čvrsti, iako krhki poput kaljenih alatnih ugljičnih čelika. Na slici 7 prikazana je mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika.



Slika 7. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika [2]

Optimalna mehanička svojstva postižu kaljenjem na zraku ili ulju i naknadnim popuštanjem. Kao konstrukcijski čelici, imaju visoku korozivsku postojanost, dok kod alatnih dodatno i otpornost na abrazivsko trošenje.

Osnovna svojstva marenitnih čelika jesu:

- feromagnetni su,
- svojstva im ovise o sadržaju C i Cr,
- korozivski postojani samo u relativno blagim medijima,
- osjetljivi su na napetostnu koroziju,
- mogu očvrnuti toplinskom obradom i hladnom deformacijom,
- posjeduju visoku tvrdoću, čvrstoću i otpornost na puzanje,
- visoka otpornost na trošenje,
- dobra istežljivost i žilavost,
- primjenjuju se do ~ 650 °C [7].

Primjena:

- plinske i parne turbine, mlazni motori,
- pribor za jelo,
- dijelovi ventila,
- zupčnici, osovine, vratila,
- valjci za valjanje,
- oprema u petrokemijskoj i naftno plinskoj industriji,
- stomatološki i kirurški instrumenti,
- škare, opruge, bregaste osovine,
- kuglični ležajevi,
- cijevi i drugi dijelovi u pregrijačima pare [7].

Slike 8 i 9 prikazuju primjenu martenzitnih čelika pri izradi turbinskih lopatica te izradu dizala za prijevoz ljudi.



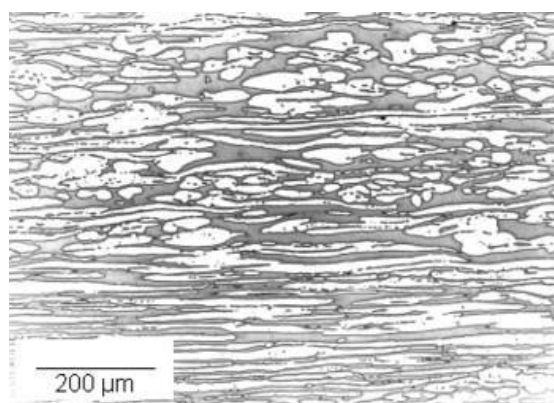
Slika 8. Turbinske lopatice [4]



Slika 9. Izrada dizala [4]

2.2.4. Austenitno – feritni (duplex) nehrđajući čelici

Dupleks nehrđajući čelici spadaju u skupinu koja kombinira dobru korozivsku postojanost sa visokom čvrstoćom te dobrom obradljivošću. Dupleks čelici posebni su po tome što, za razliku od ostalih, nemaju monofaznu već bifaznu strukturu sastavljenu od ferita (BCC) i austenita (FCC) u podjednakim količinama. Legirani su uglavnom sa 18 – 27 %Cr, 5 – 8 %Ni te sa 1- 4 %Mo, dok je količina ugljika jako niska ($C < 0,03$ %). Slika 10 prikazuje mikrostrukturu duplex nehrđajućeg čelika.



Slika 10. Mikrostruktura duplex nehrđajućeg čelika [2]

Mehanička svojstva mu se kreću između austenitnog i feritnog nehrđajućeg čelika ali ipak naginju više mehaničkim svojstvima feritnih i ugljičnih čelika.

Dupleks nehrđajući čelici su izuzetno postojani prema rupičastoj i napetosnoj koroziji, a zbog niskih sadržaja ugljika nisu skloni senzibiliziranju pa niti interkristalnoj koroziji.

Mogu se rasporediti u četiri skupine:

- „lean dupleks“ kao što je 2304, sa minimalnim dodatkom molibdena,
- 2205 na koji otpada 80 % upotrebe dupleks nehrđajućeg čelika,
- 25 Cr dupleks kao što su legure 255 i DP-3,
- Superdupleks, sa 25-26 % kroma, te povišenim molibdenom i dušikom, kao što su 2507, Zeron 100, UR 52N+ i DP-3W.

Dupleks čelici posjeduju izvanredna mehanička svojstva. Pri sobnoj temperaturi imaju više od dva puta višu granicu tečenja od austenitnih čelika. Također posjeduju visoku čvrstoću, i unatoč tomu, dobru istežljivost i dobru žilavost. Prijelaz iz žilavog u krhko područje kod dupleks čelika je vrlo postupan, a dobru žilavost zadržavaju na temperaturama čak do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mehanička svojstva dupleks čelika su anizotropna, tj. ovisna su o orijentaciji mikrostrukture. Vlačna čvrstoća je viša u smjeru okomitom na smjer valjanja nego u smjeru valjanja. Značajan utjecaj na mehanička svojstva ima i završna toplinska obrada tj. temperatura gašenja dupleks čelika, prvenstveno zbog promjene omjera ferit/austenit, ali i zbog moguće nazočnosti zaostalih (neotopljenih) izlučevina. Zbog opasnosti od pojave „Krhkosti 475“ u feritnoj fazi, dupleks čelici se ne primjenjuju iznad $315\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dupleks čelici posjeduju izvanrednu korozijsku postojanost što u kombinaciji s dobrim mehaničkim svojstvima predstavlja njihovu glavnu komparativnu prednost pred drugim nehrđajućim čelicima. Postojanost dupleks čelika prema rupičastoj koroziji (pitting) je jako dobra zahvaljujući prvenstveno visokom udjelu kroma, molibdena i dušika. Nepovoljno na otpornost prema rupičastoj koroziji utječe narušavanje izbalansiranog omjer između ferita i austenita, te mikrostrukturne promjene koje mogu nastati na povišenoj temperaturi, npr. pri zavarivanju. Uz to nepovoljno djeluju još i kromni nitridi (Cr_2N) koji se izlučuju u krupnim feritnim zrnima u ZUT-u. Za dupleks čelike je karakteristična i vrlo dobra otpornost prema napetosnoj koroziji u kloridnom okruženju. Zavarivanje ne utječe na smanjenje ove otpornosti ako udio ferita u zavaru ne padne ispod 25 %. Dupleks čelici su potpuno otporni na interkristalnu koroziju u gotovo svakom okruženju.

Zbog vrlo niskog udjela ugljika ne dolazi do stvaranja kromovih karbida po granicama između feritnih i austenitnih zrna, a ako i nastanu, sniženje udjela kroma u njihovoj okolini nije toliko da izazove interkristalnu koroziju. Ovaj tip nehrđajućih čelika postao je standardni materijal u području transporta gdje se zahtijeva potpuna čistoća te nepromjenjivost okusa i boje tvari koja se prevozi. Vrlo dobra kemijska postojanost, vrlo dobra mehanička svojstva, smanjenje težine, jednostavnost čišćenja i izbjegnuta kontaminacija materijala su prednosti koje dupleks čelike stavljaju ispred ostalih materijala, najčešće austenitnih čelika, za sličnu primjenu.

Koriste se za cisterne za transport kemikalija, jestivog ulja, voćnih sokova, mlijeka, vode za piće itd. Od dupleks čelika u industriji nafte i plina rade se cjevovodi, pumpe za mulj, ventili, zasuni, uređaji i dijelovi konstrukcija “off shore“ platformama, desalinizatori morske vode, desulfurizatori, destilatori i lopatice miješalica. U mornarici se dupleks čelici koriste za propellerske osovine, klizne ležajeve, dijelove crpki, cijevi grijača, kormila, dijelove podmornica, dijelove katapultna na nosačima zrakoplova itd. Također se izrađuju kemijski tankeri za prijevoz različitih agresivnih tvari. Fosforna kiselina, sumporna kiselina, riblje ulje, kemijski proizvodi i vino samo su neke od njih. Visoka otpornost na različite oblike korozije i dobra mehanička svojstva omogućuju smanjenje debljine oplata broda i tankova, što smanjuje težinu i potrošnju goriva u eksploataciji [15]. Slike 11, 12 i 13 prikazuju primjenu duplex čelika za izradu cjevoda u petrokemiji, izgradnju tankera kao i izradu propellerskih osovine.



Slika 11. Cjevovodi u petrokemiji [4]



Slika 12. Tankeri za prijevoz kemikalija [4]



Slika 13. Osovine [4]

2.2.5. Superferitni čelici

Povišenjem čistoće sastava čelika pročišćavanjem u vakuumskim pećima i u elektronskom mlazu, kao i sniženjem %C, povišenjem %Cr te legiranjem s Mo i Ni kao i Ti ili Nb, mogu se poboljšati neka od loših svojstava feritnih čelika. Na taj se način povisuje otpornost na kloridnu napetosnu koroziju i interkristalnu koroziju, žilavost pri niskim temperaturama te granica razvlačenja. Zbog tih svojstava i niže cijene mogu biti nadomjestak za skuplje austenitne čelike [3].

2.2.6. Martenzitno-feritni čelici

Ovi čelici sadrže do 0,2 %C i 13 do 17 %Cr. Optimalna svojstva postižu u kaljenom i visoko popuštenom stanju. Njihova je čvrstoća, tvrdoća i otpornost na trošenje viša od feritnih čelika, ali im je zato niža korozijska postojanost. Za razliku od feritnih čelika ne naginju krhkosti. Postojani su na djelovanje vode, vodene pare i vlažnog zraka [3].

Primjenjuju se za: pribor za jelo, dijelove vodnih turbina, kirurške instrumente, strojne dijelove u proizvodnji dušične kiseline itd. [3].

2.3. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva nehrđajućih čelika

Ugljik (C) - zapravo „pripada“ čeliku, pa se obično i ne smatra legirajućim elementom. Za pretežni broj čelika on je najvažniji element i utječe najjače na svojstva čelika. Čelici ga sadrže od nekoliko stotinki postotka do približno 2 %. Visina njegova udjela povisuje čvrstoću i granicu razvlačenja, a snižava duktilnost (žilavost, razvlačenje i kontrakciju presjeka). U slučaju kaljenja čelika on u svima njima, nelegiranim i legiranim, osigurava zakaljivost čelika (visinu tvrdoće gašenja). Kod austenitnih, feritnih i dupleks nehrđajućih čelika nalazi se u malim količinama kako bi se održala željena mehanička svojstva. Kod nehrđajućih čelika dolazi u kombinaciji sa kromom kao krom karbid (Cr_{23}C_6), te može imati štetne posljedice na korozivnu postojanost. Spajajući se u krom karbid onemogućuje kromu da osigura potrebnu otpornost na koroziju. Ovaj neželjeni učinak ugljika može se pojaviti ukoliko se legura hladi presporo nakon toplinske obrade, kaljenja ili naknadnog grijanja (npr. zavarivanja). To može uzrokovati interkristalnu koroziju. U prirodi se ugljik u elementarnom stanju javlja kao grafit i dijamant, te u spojevima [4, 9]. Na slici 14 prikazana je ruda grafita.



Slika 14. Grafit [2]

Krom (Cr) - korozivna postojanost nehrđajućih čelika ovisna je o kromu. Minimalno 12 % kroma je potrebno da bi se formirao stabilan kromov (pasivni) film koji bi bio dovoljan da zaštiti čelik od blage atmosferske korozije. Debljina toga filma kreće se u granicama od 1 do 10 nm. Kako se povećava sadržaj kroma u nehrđajućem čeliku tako se povećava i otpornost na koroziju.

Krom je tvorac ferita, što znači da dodatak stabilizira BCC (prostorno centrirana kubična rešetka) strukturu željeza. Pri višoj razini kroma potrebno je i više nikla kako bi se postigla austenitna ili dupleks (austenitno-feritna) struktura. Kod austenitnog nehrđajućeg čelika obično se nalazi 18 %Cr te najmanje 22 % kod druge generacije dupleks nehrđajućih čelika. Krom povisuje trajnu toplinsku čvrstoću, otpornost na komprimirani vodik i vatrootpornost (otpornost na visokotemperaturnu koroziju – stvaranje ogorine) [4].

Na slici 15 prikazana je ruda kroma.



Slika 15. Ruda kroma [2]

Nikal (Ni) - otprilike 65 % svjetske proizvodnje nikla se koristi za proizvodnju nehrđajućih čelika. Nikal nema direktan utjecaj kod stvaranja pasivnog filma, ali ima koristan utjecaj, posebno pri djelovanju sumporne kiseline. Upravo zahvaljujući niklu, austenitni nehrđajući čelik, ima široki raspon mehaničkih svojstava s kojima se ne može usporediti niti jedna druga legura danas. Nikal doprinosi korozijskoj otpornosti, te će se kod legura s visokim udjelom nikla rupičasta korozija razvijati mnogo sporije. Nikal je stabilizator austenita, tj. dodavanjem nikla u osnovnu željeznu leguru dolazi do promjene kristalne strukture iz BCC (feritna) u FCC (austenitnu). Nehrđajući čelik feritne strukture sadrži jako malo ili ništa nikla, dupleks nehrđajući čelik u prosjeku sadrži od 4 do 7 %Ni, dok austenitni nehrđajući čelik serije 300 sadrži najmanje 8 %Ni. Upravo FCC struktura je zaslužna za visoku žilavost austenitnog nehrđajućeg čelika.

Molibden (Mo) - visoka temperatura taljenja Mo oko 2610 °C čini ga važnim činiteljem i održavateljem čvrstoće pri visokim temperaturama kod čelika i ostalih metalnih legura. Kod nehrđajućih čelika molibden se koristi u udjelu do 8 %, s tim da je najčešće to u granicama od 2 do 4 %. Iako u tako malim postotcima molibden ima snažan utjecaj povećanja otpornosti na rupičastu i korziju u procjepu u kloridnom okruženju. Molibden ujedno povećava postojanost formiranog pasivnog filma [9].

Niobij (Nb) - najvažnija uloga legirajućeg elementa niobija je očvršćenje metalne strukture kod niskolegiranih čelika. Također se koristi i kod superlegura kod motora aviona. Kod nehrđajućeg čelika niobij se koristi za stabilizaciju zrna što smanjuje riziki od pojave interkristalne korozije u zoni utjecaja topline (ZUT). Dodatak niobija ovisi o količini ugljika i dušika (feritni čelici). Moguće je i izračunati potrebnu količinu niobija za potpunu stabilizaciju preko formule (1):

$$\% \text{Nb} \geq 0,2 + 5 (\% \text{C} + \% \text{N}) \quad (1)$$

Kod feritnih nehrđajućih čelika dodatak niobija jedna je od najučinkovitijih metoda za povećanje otpornosti na zamor pri toplinskom opterećenju [9].

Titan (Ti) - samo 5 % svjetske proizvodnje titana (slika 17) koristi se za izradu titana (metala), dok se ostalo koristi kod raznih legura. Kod nehrđajućeg čelika (austenitnih i feritnih) titan se koristi kao stabilizirajući element, on svojim prisustvom povisuje otpornost od interkristalne korozije. Također je jako učinkovit kod niskolegiranih čelika utječući na mikrostrukturu tako što se formiraju nitridi (TiN) i karbidi (TiC). Titan je najčešće korišteni stabilizator kod nehrđajućeg čelika i moguće je izračunati potrebnu količinu titana za potpunu stabilizaciju preko formule (2)

$$\text{Ti} \geq 4 (\% \text{C}) + 3,4 (\% \text{N}) \quad (2)$$

Titan postiže odlične rezultate stabilizacije zbog reakcije sa sumporom pri čemu nastaje Ti₂S. U praksi razina koju treba zadovoljiti titan, a koja se smatra potpunostabilizacijom izračunava se preko formule (3):

$$\text{Ti} \geq 0,15 + 4 (\% \text{C} + \% \text{N}) \quad (3)$$

Mangan (Mn) - povećava prokaljivost čelika, a u nezakaljenim čelicima povisuje svojstva čvrstoće. Čelici s >12 %Mn poprimaju austenitnu strukturu neovisno o udjelu ugljika, a ukoliko im je udjel ugljika iznad 1 % izrazito su skloni hladnom očvrstnuću zbog udarnih opterećenja. Ukoliko je udio ugljika nizak ($<0,1$ %C), a udjeli kroma viši od 12 %, čelik s 15 %Mn bit će jednofazno austenitan i korozijski postojan [9].

Silicij (Si) - je nemetal i dobiva se izdvajanjem iz SiO_2 pri visokim temperaturama. Jaki je dezoksidator, povisuje čvrstoću i otpornost na trošenje, a posebno granicu razvlačenja. Obično se uz bakar dodaje kod austenitnih nehrđajućih čelika, koji već sadrži molibden, kako bi poboljšali korozijsku otpornost u sumpornoj kiselini. Također, silicij osim što povisuje otpornost na koroziju, sprječava pougljičavanje pri visokim temperaturama [9].

Dušik (N) - može biti štetan (nečistoća), ali katkad se i hotimice dodaje kao legirajući element. Štetan je u nelegiranim i niskolegiranim čelicima, jer ih čini sklonima starenju. Kao legirajućielement dodaje se u austenitne korozijski postojane čelike, budući da kao intersticijski element znatno povisuje granicu razvlačenja, a kao γ – geni element proširuje austenitno polje u sustavu Fe-Cr-C, pa omogućava da se njime zamijeni dio skupog nikla. U takve se čelike dušik dodaje postupcima „tlačne metalurgije“ u udjelima do oko 0,25 %. Kod austenitnih i dupleks nehrđajući čelika dušik povećava otpornost od rupičaste i korozije u procijepu. Dušik je snažni tvorac austenita i u stanju je napraviti razmještaj jednog dijela nikla kod austenitnog nehrđajućeg čelika. Tvorci ferita, krom i molibden, su balans tvorcima austenita, nikel i dušik, kako bi se postigla dupleks struktura [4].

Kobalt (Co) - sprečava rast zrna pri visokim temperaturama iako se s ugljikom ne spaja u karbide. Poboljšava postojanost na popuštanje kao i vlačnu čvrstoću pri povišenim temperaturama. Zbog svega toga kobalt se dodaje nekim brzoreznim čelicima, alatnim čelicima za rad pri povišenim temperaturama i konstrukcijskim čelicima za trajni rad pri povišenim temperaturama. Kobalt je nepoželjan u čelicima za dijelove nuklearnih energetskih postrojenja, jer stvara jaki radioaktivni izotop ^{60}Co [4].

2.4. Korozijska

2.4.1. Osnovni pojmovi

Korozijom se naziva razaranje metala i legura zbog kemijskog ili elektrokemijskog međusobnog djelovanja metala (legura) i vanjskog medija. Ovisno o svojstvima medija i uvjeta međudjelovanja razlikuju se sljedeće vrste korozijske: plinska, atmosferska, podvodna, podzemna, biološka itd. Ovisno o karakteru razaranja postoje sljedeći oblici korozijske: jednolično odnošenje površine („opća korozijska“), točkasta (rupičasta, jamičasta ili pitting), interkristalna, napetosna, erozijska, selektivna, galvanska, korozijska u procjepu, mikrobiološki stimulirana korozijska itd.

Korozijskom se postojanošću naziva sposobnost materijala da se suprotstavi korozijskoj agresiji medija većim ili manjim usporenjem njegova djelovanja. Ta se korozijska postojanost može utvrditi pokusima: promjena mase uzorka, volumenom izlučenog vodika (ili apsorbiranog kisika), smanjenjem debljine uzorka (obično lima), promjenom nekih mehaničkih ili fizikalnih svojstava, intezivnošću strukturnih promjena itd.

2.4.2. Korozijska nehrđajućih čelika

Nehrđajući čelici, za razliku od ugljičnih čelika, otporniji su na korozijsku u mnogim medijima kao što su voda, vodene otopine, sokovi biološkog podrijetla, na vlagu, u atmosferskim uvjetima, itd. U takvim slučajevima površina metala je zaštićena od korozijske nevidljivim slojem kromovog oksida (Cr_2O_3). Ta pojava posljedica je visokog legiranja kromom i naziva se pasivnost nehrđajućih čelika. Prava pasivnost nehrđajućih čelika dolazi do izražaja u vlažnoj atmosferi i u različitim vodenim otopinama koje su aerirane ili sadrže oksidanse (npr. slatka voda, razrijeđene otopine soli, vodikov-peroksid, nitratna i druge oksidativne kiseline, lužine, itd.). Taj vrlo tanak sloj u određenim okolnostima može postati nestabilan (rezanjem, zavarivanjem, bušenjem, poliranjem, tretiranje otopinom HCl u vodi, itd.) te se događa opća ili lokalna depasivacija. Nehrđajući se čelici redovito depasiviraju u kloridnoj kiselini, sulfatnoj kiselini srednjih koncentracija, osobito pri povišenim temperaturama te u redukcijskim elektrolitima, a depasivacija je obično potpuna pa izaziva bržu ili sporiju opću korozijsku. Za nehrđajuće čelike najopasnija je lokalna depasivacija.

Tada je čelik u aktivno-pasivnom stanju. Korozija je na aktivnom dijelu površine jako brza, čak i nekoliko puta brža od korozije ugljičnog čelika. Kod nehrđajućih čelika mogu nastati i neki posebni korozijski procesi. Oni su opasni, jer nisu uočljivi, a događaju se u sustavima za vodu, uređajima farmaceutske, prehrambene, kemijske industrije. Lokalna korozija pojavljuje se mjestimice na površini te prodire prema unutrašnjosti presjeka. No, ima primjera kad korozija počinje unutar presjeka što je posebice neugodno, jer nije vidljivo. Kod nehrđajućih čelika potpuna depasivacija može nastati jedino tretiranjem površine otopinom solne kiseline (HCl) ili fluoridne. Fluoridi su najefikasniji dodaci tijekom zavarivanja (REL) u oblozi elektrode za uklanjanje krom oksida, pa ostatak troske s fluoridima treba pažljivo ukloniti, jer mogu korozijski djelovati na nehrđajući čelik. Na povišenim temperaturama taj će se proces znatno ubrzati. Ako se površina tretira otopinom fluora ili HCl, povećava se mogućnost opće korozije po cijeloj površini. Nehrđajući čelik se tada ponaša kao običan ugljični čelik [5].

2.4.3. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika

Mnoge spoznaje o pasivaciji stjecane su istraživanjima na željezu kao jednom od najvažnijih konstrukcijskih materijala. Prva eksperimentalna istraživanja prirodne pasivacije željeza proveo još 1840. godine M. Faraday. No u Faradayevo vrijeme nije bio definiran pojam pH, nije bilo referentnih elektroda te nije bilo Pourbaixovih dijagrama. Do objašnjenja Faradayevog paradoksa došlo se tek 60-tih godina dvadesetog stoljeća, nakon što je Marcel Pourbaix konstruirao dijagrame ovisnosti potencijala o pH vrijednosti.

Danas je poznato da je prijelaz metala u pasivno stanje povezan sa stvaranjem oksidnog filma na površini metala, koji djeluje kao barijera između metala i agresivne okoline. Postoji više različitih postupaka pasivacije, kao npr. kemijski potpurno pasivacija dušičnom kiselinom ili limunskom kiselinom i amonijevim monocitratom, ali i prirodna pasivacija koja se za nehrđajuće čelike ističe kao primarna. Razlika u karakteristikama pasivnog sloja dobivenog kemijskim i prirodnim putem nije dokazana [6].

Usporenje korozijskog djelovanja na površinske slojeve čelika temelji se na efektu pasivacije. Čelik će biti otporniji na korozijsko djelovanje, ako mu je širi interval potencijala pasivacije. Pojavu pasivacije najbolje tumači teorija prevlake i apsorpcije. Prema toj teoriji visoka se korozijska otpornost povezuje sa stvaranjem tanke i guste zaštitne prevlake ispod koje se nalazi sloj atoma kisika, a njih apsorbira metal. Taj sloj kisika služi kao prijelazni sloj od metala prema vanjskoj prevlaci te poboljšava koheziju. Glavni element potreban za usporenje procesa korozije jest krom. On pasivira površinu čelika i čini je otpornom na djelovanje oksidirajućih medija. Stupanj pasivacije ovisi o udjelu kroma i vrsti agresivnog medija [7].

Osim kroma važan element je i ugljik, jer se dio kroma spaja u karbide, pa tako postaje nedjelotvoran za pasivaciju. Kemijsko čišćenje i pasivacija trebaju imati svoje mjesto u programu preventivnog održavanja. Periodično kemijsko čišćenje i pasivacija imaju glavnu ulogu u održavanju kontaktne površine nehrđajućih čelika u dobrom stanju. Pridržavanje propisanih procedura za kemijsko čišćenje i pasivaciju ne skraćuje trajnost nehrđajućeg čelika nego se znatno produžuje. Održavanjem kontaktnih površina minimizira se i npr. rast mikroorganizama, stvaranje biofilma te se prekida već započeti proces korozije. Tijekom zavarivanja, rezanja, brušenja itd. pasivna prevlaka lokalno nestaje s mjesta obrade. Temperatura tališta kromovih oksida je 1972 °C, tako da se zavarivanjem uništava. Nakon obrade zavarenog spoja i zone utjecaja topline, može se pristupiti pasivaciji [8].

Nehrđajući čelici podvrgavaju se specifičnim ispitivanjima kako bi se na njihovoj površini utvrdilo postojanje i odredila kvaliteta pasivnog filma, te ustanovile karakteristične pojave korozije. Postojanje pasivnog filma na nehrđajućim čelicima dokazuje se time što se na njihovoj površini ne izlučuje bakar iz otopine bakar(II)-sulfata, kao što to inače biva na aktivnim crnim metalima. Ako se ova otopina zakiseli sulfatno ili kloridnom kiselinom, ona polako aktivira nehrđajući čelik, pa ta pojava može poslužiti za određivanje kvalitete pasivnog filma. Kao mjera kvalitete uzima se vrijeme potrebno za aktiviranje koje se očituje u promjeni boje površine metala zbog izlučenog bakra. Sklonost pasivnosti također se ispituje potenciostatičkim snimanjem krivulja anodne polarizacije, drugim elektrokemijskim, kao i optičkim i elektronskim mikroskopom, rendgenskim, gravimetrijskim i ostalim metodama.

2.4.4. Uvjeti korozijske postojanosti čelika

Kod nehrđajućih čelika viši %C stvara veću opasnost od stvaranja karbida, posebno kromovih (koji su gledano iz perspektive korozijske postojanosti gotovo beskorisni) čime se osiromašuje čvrsta otopina na legirnim elementima. Zbog većeg udjela ugljika mora imati i veći udio kroma, jer ugljik za sebe može vezati čak 17 puta svoje težine kako bi formirao kromove karbide. Osim masenih udjela legirnih elemenata na stupanj pasivacije utječe i vrsta medija i njegove karakteristike [7]. Da bi čelik bio potpuno korozijski postojan, moraju istovremeno biti ispunjena dva uvjeta.

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

Drugi uvjet korozijske postojanosti je homogena monofazna mikrostruktura. Da bi se izbjegla opasnost nastanka lokaliteta čiji je elektropotencijal različit od potencijala osnovne mase čelika, tj. opasnost pojave galvanskih članaka u strukturi, korozijski postojani čelici teorijski bi morali imati potpunu feritnu, austenitnu, ili martenzitnu mikrostrukturu bez karbida, oksida ili drugih intermetalnih faza. Izuzetak čine dupleks čelici, koji iako imaju dvojni strukturu, imaju i dobra korozijska svojstva. Monofazna feritna mikrostruktura postiže se legiranjem s alfa-genim elementima (feritotvorcima) od kojih je najjači Cr i uz njega: Si, Al, Mo, V, Nb i Ti. Gamma-genim elementima (austenitnotvorci) 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 %) . Feritni i austenitni čelici nužno sadrže što manji maseni udio ugljika (<0,1 %) [7, 8].

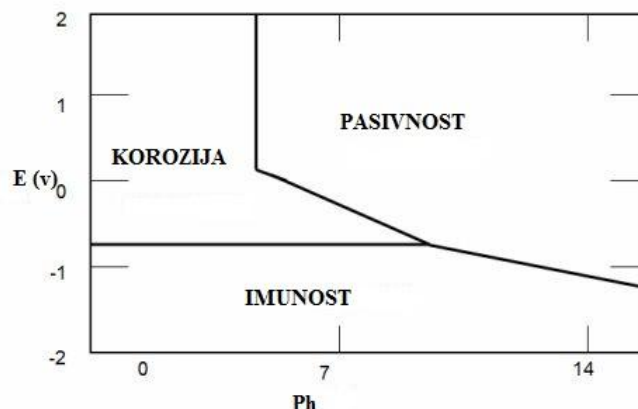
2.5. Zaštita nehrđajućih čelika

Korozijski procesi s kojima se svakodnevno susrećemo u suštini su spontani procesi između metala i komponenata okoline pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje. Korozija tako neminovno smanjuje uporabnu vrijednost metala, pa tako i proizvoda koji su napravljeni od njega. Ekonomsko značenje korozije je veliko i ono raste s industrijalizacijom privrede. Iz navedenog proizlazi da je pravovremena i adekvatno odabrana metoda zaštite od korozije ključna za ekonomsku isplativost objekata napravljenih od metalnih komponenata. Metal se može zaštititi od procesa korozije različitim metodama. Najčešći načini zaštite materijala od korozije su:

- elektrokemijska zaštita
- zaštita obradom korozijske sredine
- zaštitnim prevlakama
- zaštita konstrukcijskim metodama
- odabirom konstrukcijskih materijala otpornih na koroziju [8].

2.5.1. Elektrokemijska zaštita

Glavni polazni podaci za primjenu elektrokemijske metode zaštite od korozije daju Pourbaixovi dijagrami koji pokazuju ovisnost potencijala metala o pH vrijednostima vodenih otopina. Općeniti oblik Pourbaixov-og dijagrama prikazan je na slici 16. Iz ovog se dijagrama može s termodinamičkog stajališta procijeniti područje korozije, imuniteta i pasivnosti. Danas se elektrokemijske metoda zaštite od korozije upotrebljava tamo gdje nije moguće ili je otežana primjena ostalih metoda zaštite. Vrlo često se koristi i kao sekundarna zaštita metala. Neki od primjera gdje se upotrebljava elektrokemijska zaštita su: brodovi, cjevovodi, kabeli, lučka postrojenja, rezervoari, izmjenjivači topline, kondenzatori [8].



Slika 16. Pourbaixov dijagram [9]

Danas poznajemo dvije metode elektrokemijske zaštite koje ovise o načinu polarizacije, a to su:

- katodna zaštita
- anodna zaštita.

2.5.2. Anodna polarizacija

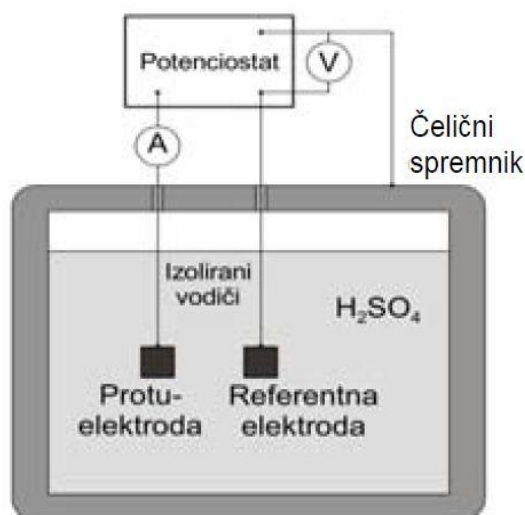
Anodna polarizacija metala u elektrolitu, tj. pomak njegova potencijala u pozitivnom smjeru, načelno ubrzava koroziju ionizacijom u katione jer oduzima metalu elektrone. Međutim, iznad određene vrijednosti potencijala u nekim sustavima metal/elektrolit gustoća korozijske struje opada za nekoliko redova veličine, tj. metal se pasivira, što znači da se može anodno zaštititi. Tada se anodna reakcija ne odvija jednostavnom ionizacijom nego tvorbom pasivnog filma i njegovim vrlo sporim otapanjem. Anodno se zaštićuju nehrđajući čelici, Ti i njegove legure, Cr-prevlake, Ni, Al i ugljični čelici u otopinama nitrata i sulfata. U mnogim slučajevima metali se uz djelovanje elektrolita i kisika iz zraka samopasiviraju tako da anodna zaštita služi samo za održavanje pasivnog stanja. Jedan od najčešćih primjera primjene anodne zaštite je zaštita čeličnog spremnika za čuvanje koncentrirane 93-99 %-tne sulfatne kiseline.

U praksi se upotrebljavaju dva načina anodne zaštite [8]:

- izvorom istosmjerne struje (spajanjem sa pozitivnim polom istosmjerne struje),
- protektorom (spajanjem sa elektropozitivnijim metalom).

Kod anodne zaštite *izvorom istosmjernje struje* korozija čelika se smanjuje održavanjem u području pasiviranja. Anodna zaštita djeluje upravo u tom ograničenom području potencijala, pa je pri izvedbi najznačajnije određivanje područja potencijala u kojem se metal nalazi u pasivnom stanju. Kod ugljičnog čelika mora se u prvom stadiju anodne zaštite pasivirati sa većom gustoćom struje (reda veličine A/m^2), što se obavlja najčešće tijekom 15-60 min pomoću posebnog ispravljača, generatora ili akumulatorske baterije, a zatim se prelazi na normalni režim anodne zaštite, pri kojem je gustoća struje daleko manja nego pri katodnoj zaštiti [8].

Na slici 17 prikazan je primjer anodne zaštite na čeličnom spremniku pomoću vanjskog izvora struje.



Slika 17. Anodna zaštita pomoću vanjskog izvora struje na čeličnom spremniku [5]

Zaštita metala *protektorom* postiže se spajanjem s metalom čiji je potencijal pozitivniji od potencijala metala koji se zaštićuje. Elektropozitivniji metal naziva se katodnim protektorom. Zaštita metala primjenom katodnog protektora može se ostvariti ukoliko je korozijski potencijal protektora pozitivniji od potencijala pasiviranja metala. Za čelik se mogu kao katodni protektori koristiti plemeniti metali (platina, paladij, srebro, bakar) ili grafit. Za anodnu zaštitu nije dovoljno spajanjem s katodnim protektorom učiniti korozijski potencijal pozitivnijim, nego je neophodno pomaknuti korozijski potencijal metala u područje pasivnog stanja. Prije izvođenja anodne zaštite potrebno je laboratorijski odrediti gustoću struje pasiviranja i područje pasiviranja u ovisnosti o uvjetima korozijske sredine (pH, temperatura, sastav i koncentracija, brzina strujanja elektrolita itd.).

Dobre karakteristike anodne zaštite su potrebna mala gustoća struje ($15-100 \text{ mA/m}^2$) i smanjenje brzine korozije čak i do 100 000 puta, no zbog svojih ograničenja s obzirom na sklonost metala pasivaciji i skupe instalacije (potenciostat) ne upotrebljava se često [8].

2.6. Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijskim se postupcima ispitivanja korozije daje prednost zbog kratkog vremena mjerenja, visoke točnosti te mogućnosti kontinuiranog mjerenja. Provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani materijal), referentne (zasićena kalomel elektroda) i protuelektrode (visoko zasićena grafitna elektroda), koje se spajaju na potenciostat pomoću kojeg se kontrolira električni napon. Na prethodno očišćenoj, ispoliranoj i odmašćenoj elektrodi provode se sljedeća elektrokemijska mjerenja:

Mjerenje korozijskog potencijala

Pri elektrokemijskom ispitivanju obično se mjeri vremenska promjena potencijala između elektroda galvanskog članka pomoću voltmetra kroz koji prolazi minimalna električna struja. Za određivanje elektrodnog potencijala potrebno je mjeriti elektromotornu silu između radne elektrode i neke referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala, koja služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode. Potencijali elektroda se obično izražavaju prema standardnoj vodikovoj elektrodi čiji je potencijal, prema konvenciji, Međunarodni dogovor u Internacionalnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju, IUPAC, 1953., stalan i jednak nula volta kod svih temperatura. Međutim, ova se elektroda zbog složenosti izrade i održavanja pri mjerenju u praksi ne upotrebljava kao referentna, već se upotrebljavaju neke druge referentne elektrode poput zasićene kalomel elektrode ($\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$), Ag/AgCl elektroda, Cu/CuSO_4 elektroda i dr. Mjerenjem razlike potencijala utvrđuje se da li je korozija upravljana anodno ili katodno i mijenja li se s vremenom njen mehanizam. Međutim, na temelju dobivenih rezultata nije moguće dobiti kvantitativne podatke o brzini korozije [8].

Određivanje polarizacijskog otpora

Metoda linearne polarizacije, odnosno određivanje polarizacijskog otpora, se osniva na potenciodinamičkoj polarizaciji, ali se u ovom slučaju polarizira u užem području potencijala, od -20 do 20 mV od potencijala otvorenog strujnog kruga brzinom polarizacije od 0.166 mV s⁻¹. Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje struja – potencijal u neposrednoj blizini korozijskog potencijala koji je prikazan formulom (4):

$$(E = E_{kor} \pm 20 \text{ mV}). \quad (4)$$

Prema Mansfeldu odnos struje i potencijala u tom području je linearan. Vrijednost polarizacijskog otpora, R_p , određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi (5):

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta j} \quad (5)$$

Princip određivanja polarizacijskog otpora je sljedeći: snima se polarizacijska krivulja te se u blizini korozijskog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, izračuna nagib pravca koji predstavlja polarizacijski otpor.

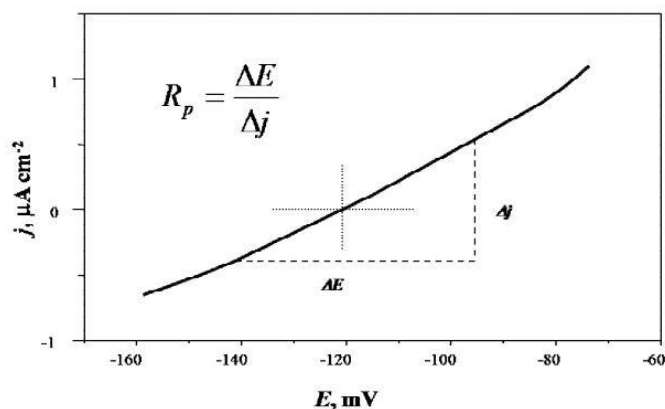
Na osnovi Wagner – Traudove jednadžbe (6) elektrodnog potencijala:

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2.303(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2.303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (6)$$

M. Stern i A. L. Gery su postavili jednadžbu (7) koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora, gdje je parametar B dobije iz jednadžbe (8) za nagiba pravca.

$$I_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (7) \quad B = \frac{b_a \cdot b_k}{2.303(b_a + b_k)R_p} \quad (8)$$

Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu prikazano je na slici 18.



Slika 18. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu [8]

Određivanje korozivskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije

Tafelova metoda je zapravo grafička metoda određivanja korozivskih parametara. Princip je takav da se rezultati dobiveni katodnom i anodnom polarizacijom u širokom području potencijala oko korozivskog potencijala određen formulom (4):

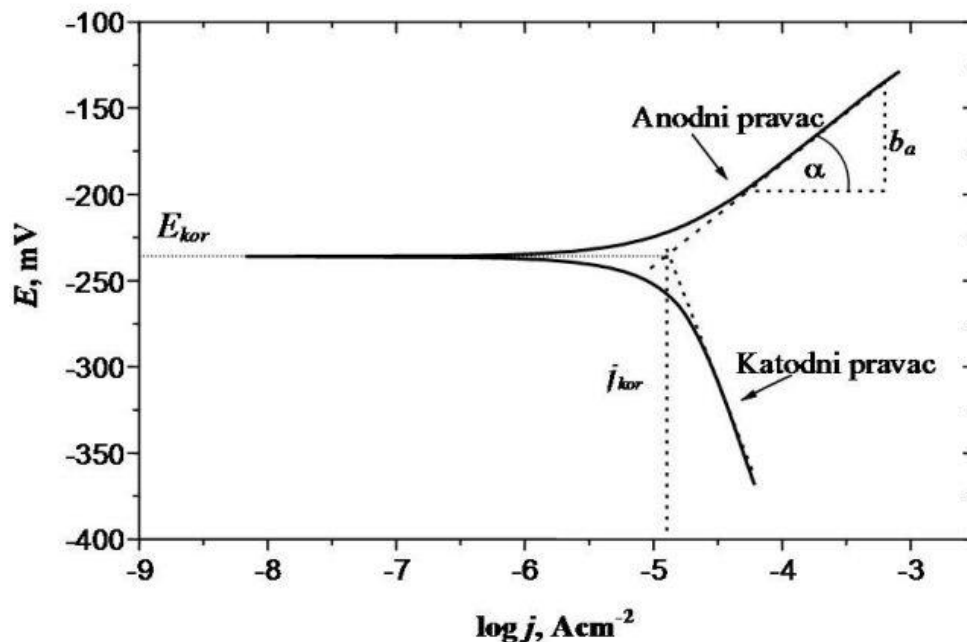
$$(E = E_{kor} \pm 250 \text{ mV}) \quad (4)$$

prikažu u polulogaritamskom obliku gdje je na osi x logaritam gustoće struje, a na y osi potencijal. Linearni dijelovi anodnih i katodnih Tafelovih pravaca ekstrapoliraju se te se u njihovom sjecištu određuju vrijednosti korozivskog potencijala, E_{kor} , i gustoća korozivske struje, j_{kor} , a iz tangensa kuta, koji svaki od pravaca zatvara s apcismom, nagibi katodnog i anodnog pravca koji se koriste u proračunu.

Prilikom mjerenja najtočniji rezultati gustoće korozivske struje, j_{kor} , dobivaju se ako:

- za svako mjerenje upotrijebiti novi ispitni uzorak kao i otopinu u kojoj provodimo mjerenje
- koristimo vrijednosti koje su dobivene prethodnim mjerenje polarizacijskog otpora i korozivskog potencijala.

Na slici 19 je prikazano određivanje korozijskog potencijala pomoću anodno - katodne polarizacije.



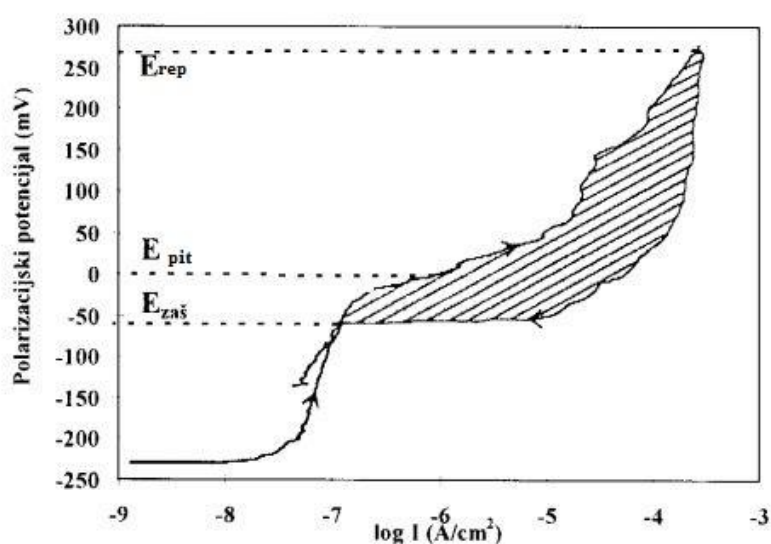
Slika 19. Princip anodno - katodne polarizacije [8]

Ciklička polarizacija

U ovom radu korištena je ciklička polarizacija kao mjerna metoda kojom su se snimale polarizacijske krivulje metala pri čemu se nakon prelaska potencijala pucanja pasivnog filma polarizacija nastavlja u suprotnom smjeru (od anodnih prema katodnim potencijalima). Ova tehnika mjeri tendenciju prema rupičastoj koroziji uzorka u sustavu metal-otopina, te osigurava informacije o korozijskom ponašanju materijala i korozijskom mehanizmu. Iz oblika povratne polarizacijske krivulje može se zaključiti o tome da li je vjerojatna pojava rupičaste korozije. Materijali koji pokazuju veće vrijednosti potencijala pucanja pasivnog filma i repasivacijskog potencijala su otporniji na rupičastu koroziju.

Razlika između potencijala pucanja pasivnog filma i potencijala repasivacije predstavlja histerezu na cikličkoj potenciodinamičkoj polarizacijskoj krivulji. Generalno, legure koje su osjetljive na rupičastu koroziju pokazuju veliku histerezu.

Cikličkoj polarizaciji su osnova Tafelovi dijagrami, ali je opseg potencijala drugačiji, a potencijal se nanosi i u suprotnom smjeru. Mjerenja se uglavnom obavljaju u otopinama koje simuliraju okolinu u kojima se nalaze nehrđajući čelici. Iz dijagrama na slici 20. može se odrediti potencijal kod kojeg dolazi do nagle promjene struje.



Slika 20. Dijagram cikličke polarizacije

Potencijal koji struju naglo povećava je definiran kao pitting potencijal E_{pit} kao što je prikazano na slici 20. Kada će se pitting pojaviti na početnom skeniranju, pri povratnom skeniranju će stvoriti petlju histereze. Potencijal kod kojeg je petlja histereze zatvorena naziva se zaštitni ili repasivacijski potencijal E_{zas} .

Ako su E_{pit} i E_{zas} isti po vrijednosti postojat će mala tendencija prema stvaranju pitova. Ako je E_{zas} pozitivniji neće biti tendencije prema stvaranju pitova, dok ukoliko je negativniji pitovi se mogu pojaviti.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rađen je na Katedri za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. U eksperimentalnom dijelu rada ispitana su elektrokemijska svojstva nehrđajućih čelika oznaka X5 CrNiMo 17-12-2, X6 CrNiMoTi 17-12-2 i X1 CrNiMoCu F44 20-18-7 u vodovodnoj vodi i bijelom vinu pri sobnoj temperaturi. Metodom Tafelove ekstrapolacije određena je brzina korozije v_{kor} , dok je metodom cikličke polarizacije određeno područje pasivacije te piting potencijal E_{pit} ispitivanih čelika.

3.1. Priprema uzoraka i elektrolita za ispitivanja

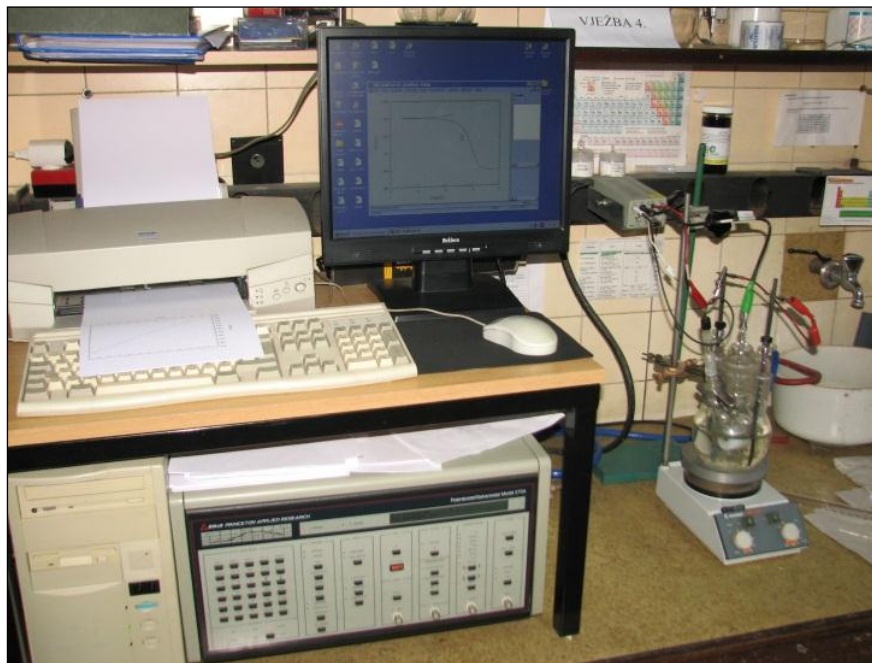
Ispitivanja smo proveli na tri ispitna uzorka kružnog oblika površine 2 cm^2 kojima smo prethodno odredili kemijski sastav na XRF-uređaju. Uređaj nam služi za kemijsku analizu metala koji se koristi za navedena ispitivanja. Uređaj radi na principu fluorescencije X-zraka mjereći spektar karakterističnih rendgenskih zraka emitiranih od različitih elemenata u uzorku kada je osvijetljen sa rendgenskim zrakama [17].

U tablici 1 prikazani su su podaci o kemijskom sastavu ispitnih uzoraka.

Tablica 1: Maseni udio važnijih elemenata u ispitnim uzorcima:

	X5 CrNiMo 17-12-2	X6 CrNiMoTi 17-12-2	X1 CrNiMoCu F44 20-18-7
%Cr	16,9	16,8	19,7
%Ni	10,7	10,9	18,2
%Mo	2,9	2,1	6.5

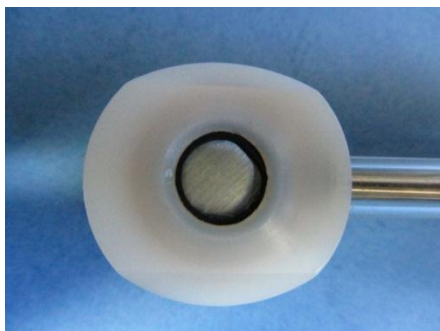
Elektrokemijska korozivna ispitivanja provedena su na uređaju Potenciostat / Galvanostat EG &G PAR, model 273 A (slika 21). Nakon završenih ispitivanja podaci su obrađeni uz primjenu programa SoftCorr III te prikazani u Microsoft Excel-u.



Slika 21. Potenciostat/Galvanostat model 273A

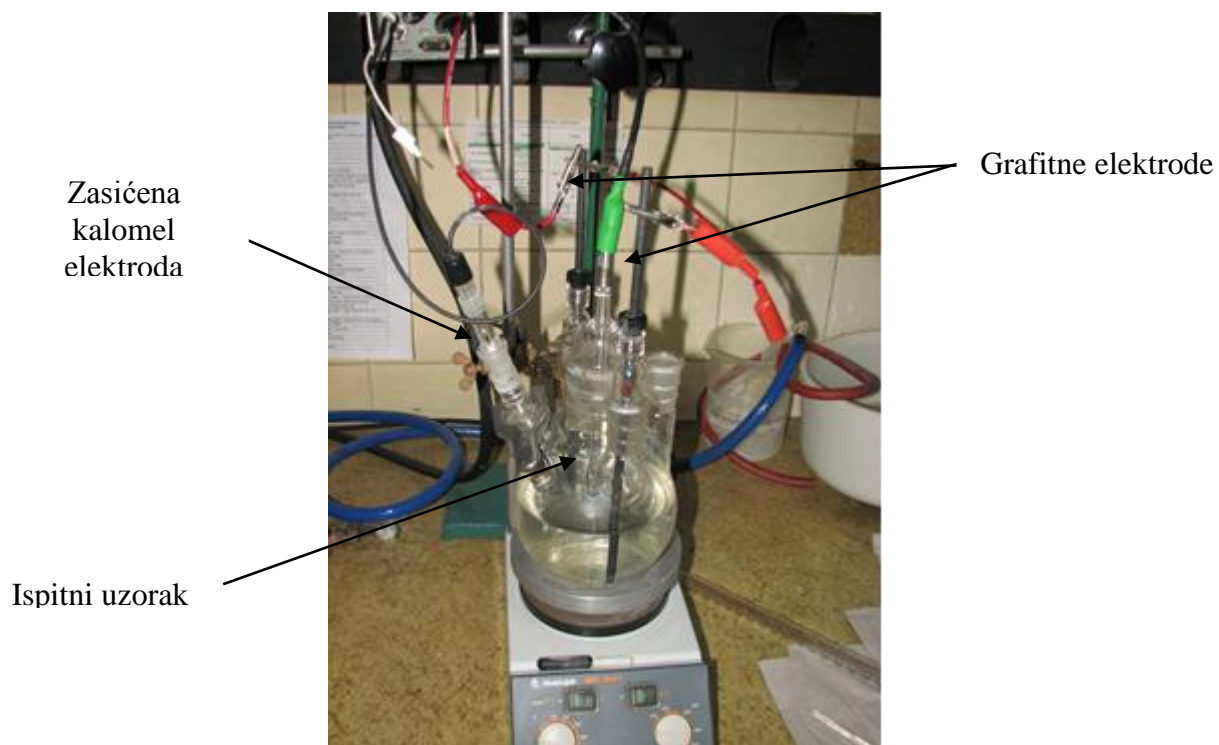
Prije elektrokemijskih ispitivanja ispitni uzorci nehrđajućeg čelika brušeni su pomoću brusnog papira različitih granulacija. Prvo brušenje je bilo izvedeno sa granulacijom 200, nakon toga 420 te na kraju 600. Nakon brušenja svi ispitni uzorci su bili odmašćeni sa etanolom, isprani s destiliranom vodom i osušeni papirnatim ručnicima. Takvi pripremljeni uzorci pojedinačno su postavljeni u radnu elektrodu koja je smještena u elektrokemijsku ćeliju (slika 22) u kojoj se nalazilo 600 ml pripremljenog elektrolita. Kao protuelektroda korištene su dvije grafitne elektrode, a kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) potencijala + 0,242 V prema vodikovoj elektrodi. Kalomel elektroda je pomoću Luggin-ove kapilare smještena blizu radne elektrode.

Elektrode su isprane u destiliranoj vodi prije umetanja u elektrokemijsku ćeliju. Zatim su spojene na modul potenciostata.



Slika 22. Uzorak postavljen u radnu elektrodu

Na slici 23 prikazana je elektrokemijska ćelija sa svim elektrodama koje su potrebne za izvođenje ispitivanja.



Slika 23. Elektrokemijska ćelija

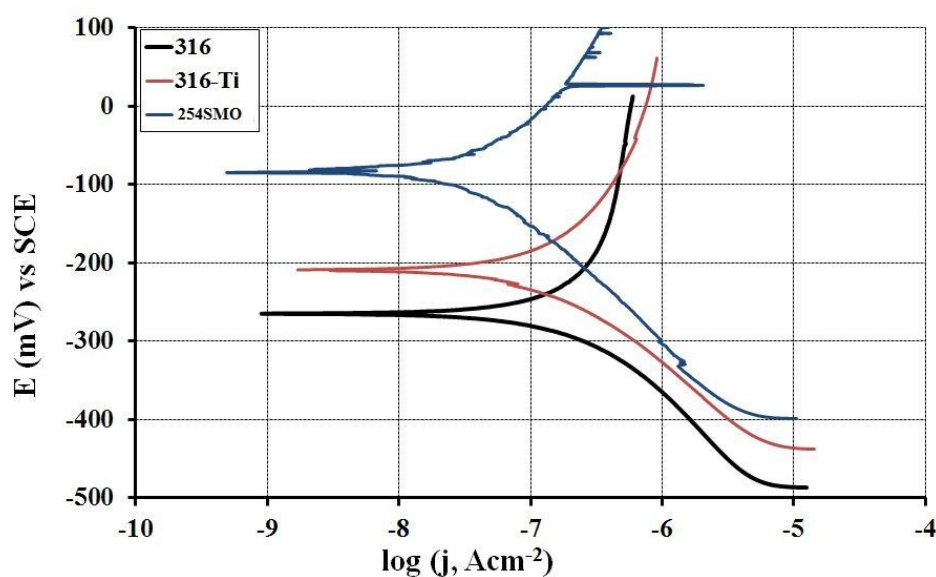
Nakon svakog elektrokemijskog mjerenja ispitana je površina svakog uzorka kako bi se utvrdilo postojanje tragova korozije. Za promatranje površine ispitnih uzoraka koristio se stereomikroskop model Leica MZ6 koji je prikazan na slici 24.



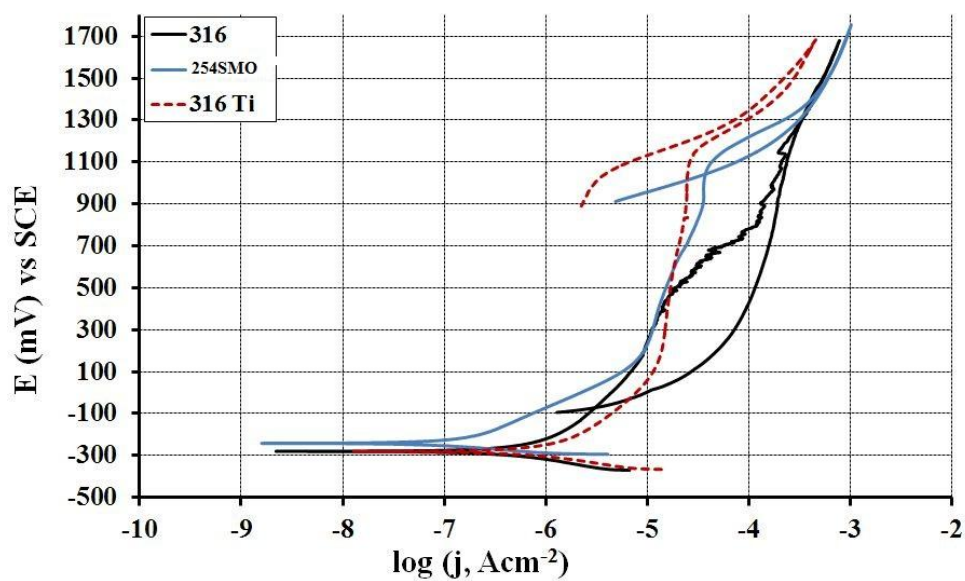
Slika 24. Stereomikroskop model Leica MZ6

3.2. Rezultati ispitivanja

Rezultati provedenih ispitivanja Tafelove i cikličke polarizacije za navedene ispitne uzorke u vodovodnoj vodi prikazani su na slikama 25, 26, a izračunati parametri korozije prikazani su u tablici 2.



Slika 25. Tafelove krivulje polarizacije – voda

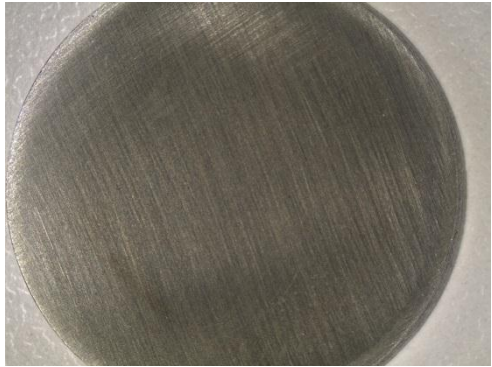


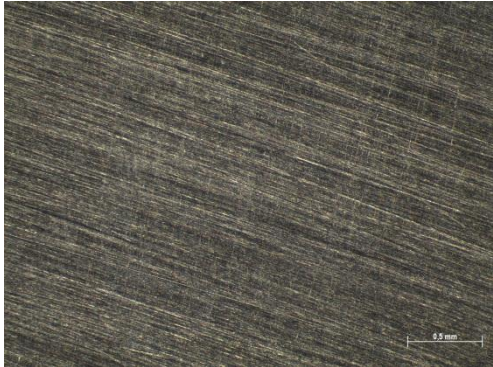
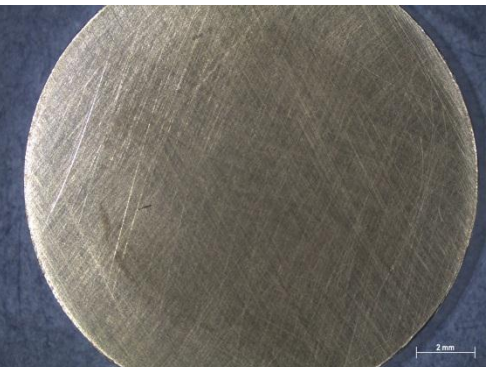



Slika 26. Krivulje cikličke polarizacije - voda

Tablica 2: Parametri korozije u vodovodnoj vodi

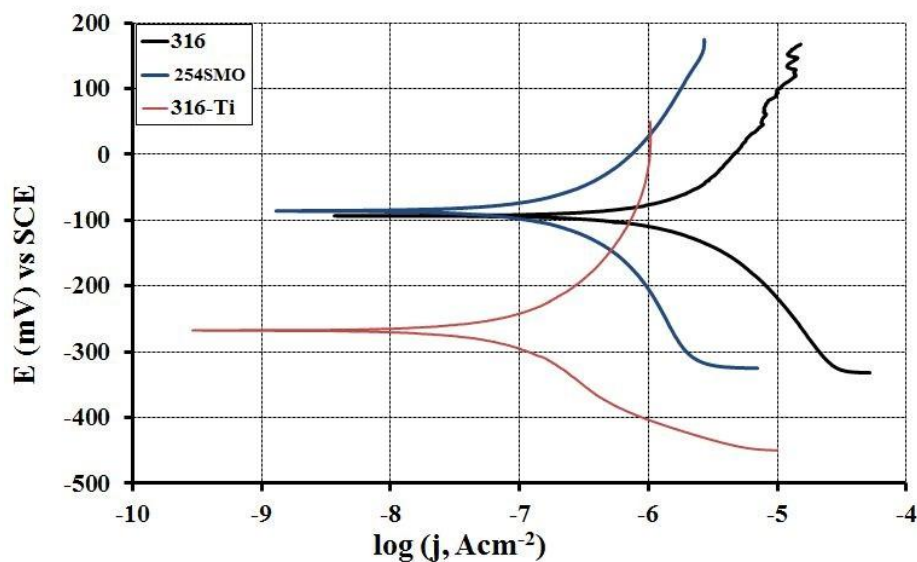
Vrsta čelika	E_{kor} (mV)	β_a (V/dek)	β_k (V/dek)	j_{kor} (nA)	v_{kor} (mm/god)	E_p (mV)	E_{pp} (mV)	E_{pit} (mV)	Komentar
316	-286,5	4,749	0,2142	509,4	0,005287	-170	650	700	Sklon pitingu
316 Ti	-287,5	0,5584	0,1596	199,9	0,002143	-200	1000	1140	Nije sklon pitingu
254SMO	-261,2	0,1581	0,1585	44,36	0,00047	-140	950	1100	Sklon pitingu

Na slici 27 prikazan je izgled površine nakon provedenih ispitivanja cikličke polarizacije u vodovodnoj vodi.

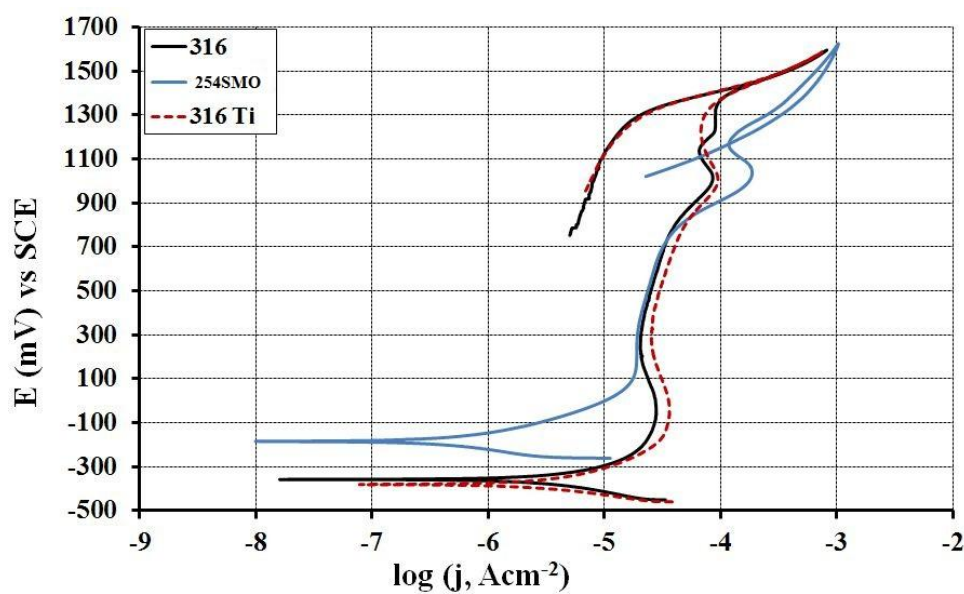
IZGLED POVRŠINE NAKON ISPITIVANJA		
POVEĆANJE 7,8 x	POVEĆANJE 40 x	KOMENTAR
		Vidljivi znakovi korozije
(316)X5 CrNiMo 17-12-2 – vodovodna voda		
		Nema vidljivih znakova korozije
(316Ti) X6 CrNiMoTi 17-12-2 – vodovodna voda		
		Vidljivi znakovi korozije
(254SMO) X1 CrNiMoCu F44 20-18-7 – vodovodna voda		

Slika 27. Makrostruktura ispitanih čelika u vodovodnoj vodi

Rezultati provedenih ispitivanja Tafelove i cikličke polarizacije za navedene ispitne uzorke u bijelom vinu prikazani su na slikama 28, 29, a izračunati parametri korozije prikazani su u tablici 3.



Slika 28. Tafelove krivulje polarizacije – bijelo vino

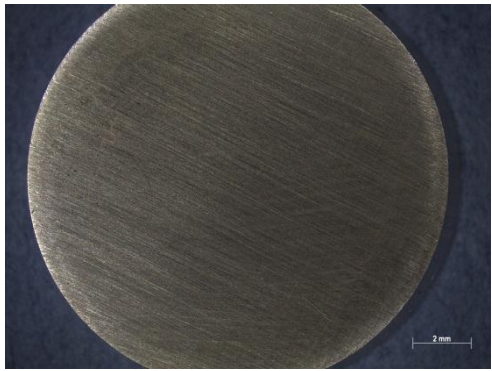

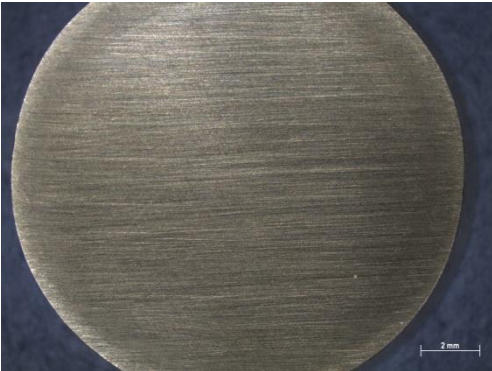



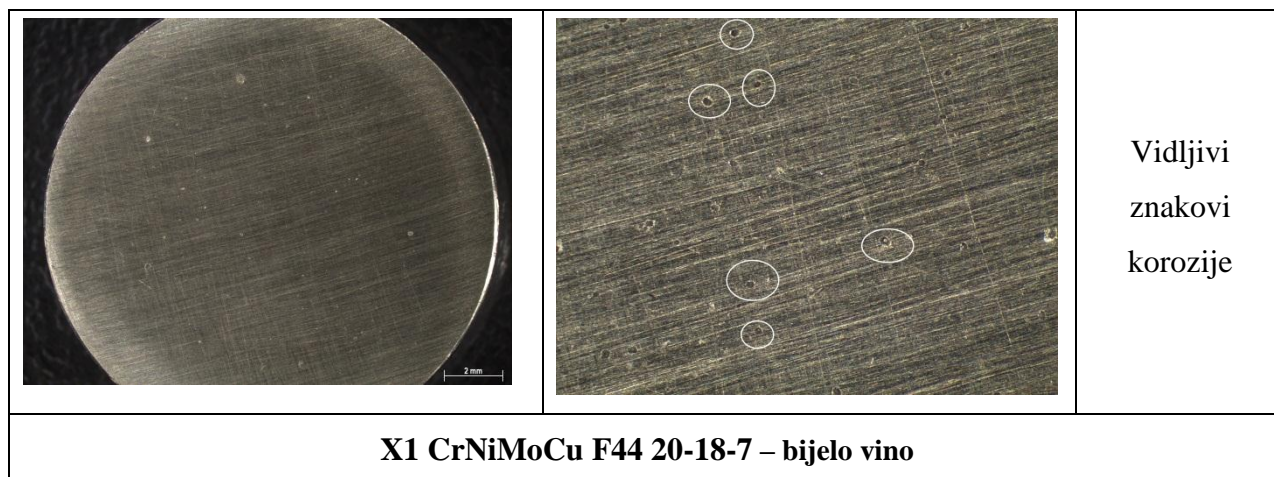
Slika 29. Krivulje cikličke polarizacije – bijelo vino

Tablica 3: Parametri korozije u bijelom vinu

Vrsta čelika	E_{kor} (mV)	β_a (V/dek)	β_k (V/dek)	j_{kor} (μA)	v_{kor} (mm/god)	E_p (mV)	E_{pp} (mV)	E_{pit} (mV)	Komentar
316	-352,6	0,6433	0,3193	5,506	0,05854	-301	870	900	Nije sklon pitingu
316 Ti	-369,8	0,3619	0,1559	0,203	0,02184	-305	847	875	Nije sklon pitingu
254SMO	-141,3	0,4607	0,5020	0,857	0,0911	-100	700	750	Sklon pitingu

Na slici 30 prikazan je izgled površine nakon provedenih ispitivanja cikličke polarizacije.

IZGLED POVRŠINE NAKON ISPITIVANJA		
POVEĆANJE 7,8 x	POVEĆANJE 40 x	KOMENTAR
		Nema vidljivih znakova korozije
X5 CrNiMo 17-12-2 – bijelo vino		
		Nema vidljivih znakova korozije
X6 CrNiMoTi 17-12-2 – bijelo vino		



Slika 30. Makrostruktura ispitanih čelika u bijelom vinu

3.3. Analiza rezultata ispitivanja

Prilikom ispitivanja određen je korozijski potencijala u otvorenom strujnom krugu te su snimljeni dijagrami anodno-katodne i cikličke polarizacije. Na svakom uzorku snimljeno je stanje površine nakon ispitivanja

X5 CrNiMo 17-12-2

Korozijski potencijal ovisno o vremenu, mijenja se od negativnije vrijednosti prema pozitivnijim neovisno o elektrolitu u kojem je provedeno ispitivanje, što znači da taj materijal ima tendenciju prema stvaranju zaštitnog pasivnog filma. Iz dijagrama cikličke polarizacije materijal prikazuje sklonost prema pitingu uz moguću repasivaciju.

Iz makrostrukturnih slika površine nakon ispitivanja (slika 27 i slika 30) vidljiva su manja oštećenja površine u vodovodnoj vodi dok u bijelom vinu nije bilo sklonosti lokalnoj koroziji.

X6 CrNiMoTi 17-12-2

Korozijski potencijal ovisno o vremenu, mijenja se od negativnije vrijednosti prema pozitivnijim neovisno o elektrolitu u kojem je provedeno ispitivanje, što znači da taj i materijal ima tendenciju prema stvaranju zaštitnog pasivnog filma.

Iz makrostrukturnih slika površine nakon ispitivanja (slika 27 i slika 30) nisu vidljiva nikakava oštećenja površine. Također anodno – katodna i ciklička polarizacija pokazuje široko područje pasivnosti u oba medija.

X1 CrNiMoCu F44 20-18-7

Korozijski potencijal ovisno o vremenu, mijenja se od negativnije vrijednosti prema pozitivnijim neovisno o elektrolitu u kojem je provedeno ispitivanje, što znači da taj i materijal ima tendenciju prema stvaranju zaštitnog pasivnog filma. Iz dijagram cikličke polarizacije očitava se velika sklonost rupičastoj koroziji u oba medija.

Iz makrostrukturnih slika površine nakon ispitivanja (slika 27 i slika 30) vidljiva su oštećenja nakon ispitivanja u oba medija.

4. ZAKLJUČAK

Elektrokemijskim polarizacijskim metodama moguće je istražiti korozijsko ponašanje nehrđajućih čelika. Analizom elektrokemijskih parametara, korozijskih potencijala iz polarizacijskih krivulja te vizualnim promatranjem može se istražiti razlika korozijske otpornosti različitih tipova nehrđajućih čelika. Na temelju obavljenih mjerenja došli smo do zaključka kako se ponašaju ispitni uzorci X5 CrNiMo 17-12-2, X6 CrNiMoTi 17-12-2 i X1 CrNiMoCu F44 20-18-7 u određenim medijima. Konkretno za naša mjerenja korištena je vodovodna voda i bijelo vino pri sobnoj temperaturi.

U vodovodnoj vodi:

X5 CrNiMo 17-12-2 – čelik je nije postojan u vodovodnoj vodi te ima tendenciju prema stvaranju lokalne korozije.

X6 CrNiMoTi 17-12-2 – čelik je postojan u vodovodnoj vodi te nema tendenciju stvaranju lokalne korozije.

X1 CrNiMoCu F44 20-18-7 – čelik nije postojan u vodovodnoj vodi te ima sklonost prema stvaranju lokalne korozije.

U bijelom vinu:

X5 CrNiMo 17-12-2 – čelik je postojan u bijelom vinu te nema tendenciju stvaranju korozije

X6 CrNiMoTi 17-12-2 – čelik je postojan u bijelom vinu te nema tendenciju stvaranju korozije

X1 CrNiMoCu F44 20-18-7 – čelik nije postojan u bijelom vinu te su se pojavili tragovi rupičaste korozije.

Područje pasivnosti za X5 CrNiMo 17-12-2 u vodovodnoj vodi kreće se od -170 do 650 mV, a u vinu od -301 do 870 mV .

Područje pasivnosti za X6 CrNiMoTi 17-12-2 u vodovodnoj vodi kreće se od -200 do 1000, a u vinu od -305 do 847 mV.

Područje pasivnosti za X1 CrNiMoCu F44 20-18-7 u vodovodnoj vodi kreće se od -140 do 950 mV, a u vinu od -100 do 700.

Na temelju navedenoga zaključeno je da najveće područje pasivnosti ima materijal X5 CrNiMo 17-12-2 u vodovodnoj vodi.

5. LITERATURA

- [1] Gojić, Mirko: Metalurgija čelika, Metalurški fakultet u Sisku, Sisak, 2005.
- [2] Podaci sa interneta, www.wikipedia.org, dostupno 5.9.2013.
- [3] ASM Handbook; Volume 6., Welding, brazing and soldering, ASM International, Ohio 1993.
- [4] Podaci sa interneta, www.euro-inox.org, dostupno 5.9.2013.
- [5] Esih, Ivan; Dugi, Zvonimir: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [6] M. Serdar, I. Stipanović Oslaković, D. Bjegović: Primjena nehrđajućih čelika kao armature u betonu, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
- [7] Filetin, Tomislav; Kovačićek, Franjo; Indof, Janez: Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2002.
- [8] E. Supnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2007.
- [9] Dostupno na: www.pfst.hr/data/materijali/skriptaFSB.pdf 15. svibnja 2013.
- [10] Obradba površina zavarenih konstrukcija od nehrđajućih čelika, seminar, Zagreb, 2002.
- [11] Roberge, R. Pierre: Handbook of Corrosion Engineering, 2000.
- [12] Brkić, S.: Priručnik: Nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, Zagreb, MDMT, 2007.
- [13] Seminar, „Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici)“, Pula, 2007.
- [14] Sedriks, A. John: Corrosion of Stainless steels; Second edition, CMS, 1996.
- [15] Internacional Molybdenum Association, Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels, 2001.
- [16] Priručnik, „Nehrđajući čelici, potreba njihove naknadne obrade“, Zagreb, 2000.
- [17] www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis dostupno 15.09.2014.