

# Utjecaj klorida na korozijsku postojanost nehrđajućih čelika u vodi

---

**Mandić, Krešimir**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*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:235:744866>

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

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

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Krešimir Mandić**

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

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

Student:

Krešimir Mandić

Zagreb, 2018.

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

Zahvaljujem se svojoj obitelji, pogotovo ženi Antoniji i sinu Jakovu, te svojim roditeljima koji su mi bili najveća podrška za vrijeme studija. Također zahvaljujem svome šefu i mentoru u Rafineriji nafte Sisak koji su imali razumijevanja za moje odlaske na faks.

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću. na pomoći savjetima, utrošenom vremenu i trudu, te ustupljenoj literaturi. Zahvaljujem se svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na stručnoj pomoći i korisnim savjetima.

Krešimir Mandić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

### DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **KREŠIMIR MANDIĆ** Mat. br.: 0035189220

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj klorida na korozivnu postojanost nehrđajućih čelika u vodi**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of chlorides on corrosion resistance of stainless steels in water**

Opis zadatka:

Nehrđajući Cr-Ni čelici čine važnu skupinu konstrukcijskih materijala čija se primjena sve više širi u različitim područjima. U posljednjih dvadesetak godina ovi materijali sve veću primjenu imaju u području vodnog gospodarstva, bilo da se radi o postrojenjima za pripremu i distribuciju vode za piće, obradu otpadnih voda ili u elektroenergetskim postrojenjima koja koriste vodu za svoje tehnološke potrebe. Razlog tome visoka su svojstva korozivne otpornosti ovih čelika, a koja se temelje na spontanom nastanku tankog pasivnog filma kromovih oksida na površini, koji su barijera za odvijanje korozivnih procesa. Ipak, nerijetko se uslijed cijelog niza čimbenika mogu pokrenuti lokalni korozivni procesi, najčešće u obliku rupičaste korozije. Pri tom na intenzitet pojave korozije, osim vrste nehrđajućeg čelika i stanja površine, dominantan štetan utjecaj ima prisustvo klorida u vodi.

U teorijskom dijelu rada potrebno je obraditi svojstva korozivne postojanosti nehrđajućih čelika, a posebno njihovu otpornost u vodama. Detaljno opisati karakteristične pojavne oblike korozije te utjecajne čimbenike kao i mogućnosti izbjegavanja. Posebno se osvrnuti na mehanizam rupičastog korozivnog oštećivanja te utjecaj klorida u vodi. Izučiti metode ispitivanja rupičaste korozije nehrđajućih čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti odgovarajuća elektrokemijska korozivna ispitivanja utjecaja udjela klorida u vodi na svojstva korozivne otpornosti različitih vrsta nehrđajućih čelika. Analizom dobivenih rezultata izvesti zaključke.


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

Zadatak zadan:  
27. rujna 2018.

Rok predaje rada:  
29. studenog 2018.

Predviđeni datum obrane:  
05. prosinca 2018.  
06. prosinca 2018.  
07. prosinca 2018.

Zadatak zadao:  
  
doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednica Povjerenstva:  
  
prof. dr. sc. Biserka Runje

**SADRŽAJ**

POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY .....	IX
1 UVOD.....	1
1.1 Povijest nastanka nehrđajućih čelika.....	2
2 METALURGIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA.....	3
2.1 Korozijska postojanost nehrđajućih čelika.....	4
2.1.1 <i>Općenita korozijska svojstva glavnih legirnih elemenata koje sadrže nehrđajući čelici</i>	5
2.2 Schaefflerov dijagram .....	7
3 VRSTE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA .....	8
3.1 Austenitni nehrđajući čelici.....	8
3.2 Feritni nehrđajući čelici.....	11
3.3 Martezitni nehrđajući čelici.....	12
3.4 Duplex čelici.....	14
3.5 Precipitacijski očvrnuti čelici.....	16
4 KOROZIJA METALA .....	18
4.1 Opća korozija .....	19
4.2 Rupičasta korozija(piting) .....	20
4.2.1 <i>Faktori koji utječu na rupičastu koroziju</i> .....	22
4.2.2 <i>Utjecaj legirnih elemenata na rupičastu koroziju</i> .....	24
4.2.3 <i>Ekvivalent otpornosti rupičastoj koroziji</i> .....	25
4.2.4 <i>Metode ispitivanja rupičaste korozije nehrđajućih čelika</i> .....	26
4.3 Korozija u procijepu.....	29
4.4 Napetosna korozija.....	31
4.5 Interkristalna korozija.....	33
4.6 Galvanska korozija .....	34
5 MEHANIZMI ZAŠTITE OD KOROZIJE .....	35
5.1 Zaštitne prevlake .....	35
5.2 Konstrukcijsko – tehnološke mjere zaštite .....	36
5.3 Elektrokemijske metode zaštite.....	37

5.3.1	<i>Katodna zaštita</i> .....	37
5.3.2	<i>Anodna zaštita</i> .....	38
5.4	Zaštita promjenom okolnosti – inhibitori korozije .....	39
6	KOROZIJA U VODENIM MEDIJIMA .....	40
6.1	Čimbenici koji utječu na korozivnost u vodi .....	40
6.1.1	<i>Koncentracija klorida o otopini</i> .....	41
6.1.2	<i>Koncentracija kisika</i> .....	42
6.1.3	<i>Utjecaj pH vrijednosti</i> .....	43
6.1.4	<i>Utjecaj temperature</i> .....	43
6.1.5	<i>Utjecaj protoka vode</i> .....	44
6.1.6	<i>Mikroorganizmi</i> .....	44
7	ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA .....	45
7.1	Elektrokemijska korozivna ispitivanja istosmjernom strujom .....	45
7.1.1	Određivanje korozivnog potencijala .....	46
7.1.2	Metoda Tafelove ekstrapolacije .....	47
7.1.3	Metoda linearne polarizacije .....	49
7.2	Ciklička polarizacija .....	50
8	EKSPERIMENTALNI DIO .....	53
8.1	Određivanje kemijskog sastava uzoraka .....	53
8.2	Vrste ispitnih otopina .....	56
8.3	Priprema uzoraka za ispitivanje .....	57
8.4	Elektrokemijsko DC ispitivanje .....	57
8.4.1	<i>Određivanje korozivnog potencijala <math>E_{kor}</math></i> .....	58
8.4.2	<i>Određivanje polarizacijskog otpora <math>R_p</math> metodom linearne polarizacije</i> .....	59
8.4.3	<i>Određivanje brzine korozije <math>v_{kor}</math> metodom Tafelove ekstrapolacije</i> .....	62
8.4.4	<i>Određivanje piting potencijala <math>E_{pit}</math> i zaštitnog potencijala <math>E_{zpit}</math> metodom cikličke polarizacije</i> .....	70
9	ZAKLJUČAK .....	80
	LITERATURA .....	81

## POPIS SLIKA

Slika 1. FCC i BCC kristalne rešetke [4] .....	3
Slika 2. Formiranje zaštitnog filma nakon oštećenja [5].....	4
Slika 3. Polarizacijska krivulja metala [6] .....	5
Slika 4. Schaefflerov dijagram [8] .....	7
Slika 5. Mikrostruktura austenitnih čelika [9].....	8
Slika 6. Mikrostruktura feritnih čelika [9] .....	11
Slika 7. Mikrostruktura martezitnih čelika [11] .....	13
Slika 8. Položaj duplex čelika u Schaefflerovom dijagramu [9].....	15
Slika 9. Mikrostruktura duplex čelika [12] .....	16
Slika 10. Shematski prikaz elektrokemijske korozije [13].....	18
Slika 11. Primjeri opće korozije nelegiranih čelika [15].....	19
Slika 12. Mehanizam nastanka pitinga [16] .....	20
Slika 13. Primjeri djelovanja rupičaste korozije na razne vrste čelika [17].....	21
Slika 14. Ovisnost CPT o razini klorida u mediju za austenitne i duplex čelike [18].....	22
Slika 15. Ovisnost CPT o korozijskom potencijalu kod austenitnog čelika AISI 316l [18]..	23
Slika 16. Utjecaj pH vrijednost na CPT za različite vrste čelika [18].....	24
Slika 17. Vrijednost PREN za različite vrste nehrđajućih čelika [20] .....	26
Slika 18. Vrijednost CPT za razne vrste nehrđajućih čelika prema ASTM G 48 [21] .....	27
Slika 19. CPT za austenitne i duplex čelike prema ASTM G 150 [22] .....	28
Slika 20. Mehanizam nastajanja korozije u procjepu [23] .....	29
Slika 21. Primjer korozije u procjepu kod cijevi nehrđajućeg čelika AISI 304L [24].....	30
Slika 22. Načini širenja pukotina kod napetosne korozije [25].....	31
Slika 23. Primjer napetosne korozije nehrđajućeg čelika AISI 316[25] .....	32
Slika 24. Transkristalna napetosna korozija AISI 316 čelika[25].....	32
Slika 25. Interkristalna korozija na području zavarenog spoja nehrđajućeg čelika [26].....	33
Slika 26. Galvanska korozija između bakrenog vijka i čelične matice [27] .....	34
Slika 27. Električne metode zaštite [28].....	37
Slika 28. Krivulja anodne polarizacije [29].....	38
Slika 29. Korozija ugljičnih i nehrđajućih čelika u vodenoj okolini [31] .....	40
Slika 30. Ovisnost brzine korozije legiranih čelika o udjelu NaCl [32] .....	42
Slika 31. Utjecaj udjela kisika otopljenog u vodi na brzinu korozije čelika [9] .....	42
Slika 32. Utjecaj pH vrijednosti na brzinu korozije u otopini 5.5% NaCl [33] .....	43
Slika 33. Utjecaj temperature na brzinu korozije u otopini 5.5%NaCl [33] .....	43
Slika 34. Elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [34] .....	46
Slika 35. Metoda Tafelove ekstrapolacije [21] .....	49
Slika 36. Određivanje polarizacijskog otpora [21].....	50
Slika 37. Dijagram cikličke polarizacije [35].....	51
Slika 38. Uređaj XRF- Olympus .....	53
Slika 39. Prikaz kemijskog sastava materijala na računalu.....	54
Slika 40. Uzorak pripremljen za ispitivanje .....	57
Slika 41. Oprema za elektrokemijsko DC ispitivanje .....	58
Slika 42. Izgled dijagrama kod određivanja korozijskog potencijala .....	58
Slika 43. Dijagram linearne polarizacije za AISI 316 u sve tri otopine .....	59
Slika 44. Dijagrami linearne polarizacije za AISI 321 u sve tri otopine.....	60
Slika 45. Dijagrami linearne polarizacije za UNSS31050 u sve tri otopine .....	60
Slika 46. Dijagrami linearne polarizacije za AISI 2304 u sve tri otopine.....	61
Slika 47. Dijagrami linearne polarizacije ispitanih uzoraka AISI 2507 u sve tri otopine .....	61



Slika 48.	Krivulje Tafelove polarizacije ispitanih uzoraka AISI 316L u sve tri otopine .....	62
Slika 49.	Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 316L nakon ispitivanja linearnom polarizacijom i Tafelovom ekstrapolacijom .....	63
Slika 50.	Krivulje Tafelove polarizacije ispitanih uzoraka AISI 321 u sve tri otopine .....	64
Slika 51.	Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 321 nakon ispitivanja linearnom polarizacijom i Tafelovom ekstrapolacijom .....	64
Slika 52.	Detaljnija stereomikroskopska snimka površine uzorka AISI 321 nakon ispitivanja po Tafelu u vodi s 19000 ppm Cl <sup>-</sup> .....	65
Slika 53.	Krivulje Tafelove polarizacije ispitanih uzoraka UNS S31050 u sve tri otopine ....	66
Slika 54.	Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika UNSS31050 nakon ispitivanja linearnom polarizacijom i Tafelovom ekstrapolacijom .....	66
Slika 55.	Krivulje Tafelove polarizacije ispitanih uzoraka AISI 2304 u sve tri otopine .....	67
Slika 56.	Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 2304 nakon ispitivanja linearnom polarizacijom i Tafelovom ekstrapolacijom .....	68
Slika 57.	Krivulje Tafelove polarizacije ispitanih uzoraka AISI 2507 u sve tri otopine .....	69
Slika 58.	Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 2507 nakon ispitivanja linearnom polarizacijom i Tafelovom ekstrapolacijom .....	69
Slika 59.	Dijagram cikličke polarizacije za AISI 316L u vodi s 50ppm Cl <sup>-</sup> usporedno sa ostale dvije otopine .....	70
Slika 60.	Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 316L nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom .....	71
Slika 61.	Detaljnije stereomikroskopske snimke površine uzoraka od čelika AISI 316L nakon cikličke polarizacije u vodi s 19000 ppm Cl <sup>-</sup> .....	71
Slika 62.	Dijagram cikličke polarizacije za AISI 321 u 50 ppm Cl <sup>-</sup> usporedno sa ostale dvije otopine .....	72
Slika 63.	Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 321 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom .....	73
Slika 64.	Stereomikroskopska snimka površine uzorka AISI 321 nakon cikličke polarizacije u vodi s 19000 ppm Cl <sup>-</sup> .....	73
Slika 65.	Dijagram cikličke polarizacije za UNSS31050 u vodi s 50ppm Cl <sup>-</sup> usporedno sa ostale dvije otopine .....	74
Slika 66.	Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika UNS S31050 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom .....	75
Slika 67.	Dijagram cikličke polarizacije za AISI 2304 u vodi sa 50 ppm Cl <sup>-</sup> usporedno sa ostale dvije otopine .....	76
Slika 68.	Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 2304 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom .....	76
Slika 69.	Dijagram cikličke polarizacije za AISI 2507 u vodi s 50ppm Cl <sup>-</sup> usporedno sa ostale dvije otopine .....	77
Slika 70.	Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 2507 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom .....	78
Slika 71.	Dijagrami cikličke polarizacije u vodi s 50 ppm Cl <sup>-</sup> .....	78
Slika 72.	Dijagrami cikličke polarizacije u vodi s 1900 ppm Cl <sup>-</sup> .....	79
Slika 73.	Dijagrami cikličke polarizacije u vodi s 19000 ppm Cl <sup>-</sup> .....	79

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Udio legiranih elemenata u austenitnom čeliku [9] .....	9
Tablica 2. Karakteristike i područja primjene pojedinih austenitnih čelika [10] .....	10
Tablica 3. Udio legiranih elemenata u pojedinim vrstama feritnih čelika [9].....	11
Tablica 4. Korozivna postojanost i područja primjene pojedinih martenzitnih čelika [9] .....	13
Tablica 5. Redukcijski potencijali pri sobnoj temperaturi [14].....	19
Tablica 6. Kemijski sastav uzorka čelika AISI 316 .....	54
Tablica 7. Kemijski sastav uzorka čelika AISI 321 .....	55
Tablica 8. Kemijski sastav uzorka čelika AISI 2304 .....	55
Tablica 9. Kemijski sastav uzorka čelika AISI 2507 .....	55
Tablica 10. Kemijski sastav uzorka čelika UNS S31050.....	56
Tablica 11. Vrijednosti pH i elektro vodljivosti za korištene otopine .....	56
Tablica 12. Vrijednosti $E_{kor}$ [mV] za sve ispitane uzorke .....	58
Tablica 13. Polarizacijski otpor uzoraka, $R_p$ [ $k\Omega$ ].....	59
Tablica 14. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije AISI 316L.....	62
Tablica 15. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije AISI 321 .....	63
Tablica 16. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije UNS S31050.....	65
Tablica 17. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije AISI 2304 .....	67
Tablica 18. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije AISI 2507 .....	68
Tablica 19. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije, AISI 316L.....	70
Tablica 20. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije AISI 321 .....	72
Tablica 21. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije UNSS31050.....	74
Tablica 22. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije AISI 2304 .....	75
Tablica 23. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije, AISI 2507 .....	77

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
<i>AISI</i>	–	Američki institut za željezo i čelike
$a_a$	–	Odsječak na osi y anodnog pravca
$a_k$	–	Odsječak na osi y katodnog pravca
<i>ASTM</i>	–	American Society for Testing and Materials
<i>Cl</i>	–	Kloridni ion
<i>CPT</i>	-	Kritična temperatura pitinga
$Cr_{ekv}$	-	Ekvivalent kroma
$E_{rav}$	-	Ravnotežni potencijal
$E_p$	V	Potencijal početka pasiviranja
$E_{pp}$	V	Početak potpunog pasiviranja
$E_{tp}$	V	Potencijal transpasiviranja.
$E_{rav}$	-	Ravnotežni potencijal
$E_p$	V	Potencijal početka pasiviranja
$E_{pp}$	V	Početak potpunog pasiviranja
$E_{tp}$	V	Potencijal transpasiviranja.
$f$	Hz	Frekvencija
$I'$	A	Realna komponenta strujnog vala
$I''$	A	Imaginarna komponenta strujnog vala
$I_{kor}$	A	Jakost korozivne struje
$I_{uk}$	A	Ukupna struja
$j_{kor}$	A/m <sup>2</sup>	Gustoća korozivne struje
$j_o$	A/m <sup>2</sup>	Gustoća struje izmjene
$Ni_{ekv}$	-	Ekvivalent nikla
<i>PH</i>	-	Precipitacijski očvrnuti čelici

---

$pH$	-	Snaga vodika
$PREN$	-	Ekvivalent otpornosti rupičastoj koroziji
$ppm$	-	Parts per million
$R_m$	$N/mm^2$	Vlačna čvrstoća
$R_p$	$\Omega$	Polarizacijski otpor
$v_{kor}$	$mm/god$	Brzina korozije
$Z'$	$\Omega m^2$	Realna komponenta impedancije
$Z''$	$\Omega m^2$	Imaginarna komponenta impedancije
$Z_{uk}$	$\Omega m^2$	Ukupna impedancija
ZKE	-	Zasićena kalomel elektroda
$\omega$	$rad/s$	Kutna brzina
$\varphi$	$^\circ$	Fazni kut

## SAŽETAK

Korozijski postojani čelici imaju iz dana u dan sve veću primjenu u suvremenoj proizvodnji, jer se područje njihove uporabe sve više proširuje. Koriste se sve više i u građevinarstvu, nautici, brodogradnji, itd. Predstavljaju jednu od najvažnijih skupina konstrukcijskih postojanih materijala. Istodobno ovi konstrukcijski materijali u određenim uvjetima postaju vrlo skloni posebno lokalnim korozijskim oštećenjima.

U teorijskom dijelu prikazana je podjela nehrđajućih čelika. Također je opisana korozijska postojanost nehrđajućih čelika te čimbenici koji utječu na korozijsku postojanost. Opisani su svi mehanizmi korozije, a posebno je obrađena problematika nastanka rupičaste korozije, te utjecaj vanjskih faktora na mehanizam rupičaste korozije. Poseban naglasak je dan na utjecaj promjene udjela klorida u vodenim otopinama na pojavu rupičaste korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su elektrokemijska korozijska ispitivanja utjecaja klorida na korozijsku postojanost nehrđajućih čelika. U ispitivanjima su korišteni austenitni nehrđajući čelici AISI 321, AISI 316L i UNS S31050, te duplex čelik AISI 2304 i superduplex nehrđajući čelik AISI 2507 koji su ispitivani u vodama sa različitim udjelima klorida (50 ppm Cl<sup>-</sup>, 1900 ppm Cl<sup>-</sup> te 19000 ppm Cl<sup>-</sup>) te su određeni elektrokemijski korozijski parametri. Nakon eksperimentalnog dijela analizirani su rezultati, te je na temelju rezultata izveden zaključak.

Ključne riječi: nehrđajući čelici, rupičasta korozija, kloridi

## **SUMMARY**

Corrosion resistant steels have been increasingly used in modern manufacturing day by day, as their use area is increasingly expanding. They are increasingly used in construction, nautical, shipbuilding, etc. They represent one of the most important groups of structure corrosion resistant materials. At the same time these materials become very prone to local corrosion damage in certain conditions.

The theoretical part shows the various types of stainless steels. The corrosion resistance of stainless steel and the factors that influence corrosion resistance are also described as well as corrosion mechanisms. Special emphasis was given on the problems of the pitting corrosion, as well as the influence of external factors on the perforation corrosion mechanism. Particular emphasis was given to the effect of changing the chloride content in aqueous solutions on occurrence of pitting corrosion.

In the experimental part, electrochemical corrosion tests have been carried out on chloride corrosion on the corrosion resistance of stainless steels. Austenitic stainless steels AISI 321 and AISI 316L, super-austenitic stainless steel UNS S31050, duplex stainless steel AISI 2304 and superduplex stainless steel AISI 2507 steel were tested in waters with different chloride contents (50 ppm Cl<sup>-</sup>, 1900 ppm Cl<sup>-</sup> and 19000 ppm Cl<sup>-</sup>) and electrochemical corrosion parameters were defined. After the experimental part, the results were analyzed and based on the results the conclusion was drawn.

Key words: stainless steels, pitting corrosion, chlorides

## 1 UVOD

Nehrđajući čelici predstavljaju veliku grupu korozijski postojanih legura, od kojih je najvažniji element željezo (Fe) i koja mora imati barem 10,5% kroma (Cr) i najviše 1,2% ugljika (C). Kombinacija visoke korozijske postojanosti, povoljne cijene i visokog stupnja obradivosti je učinila nehrđajuće čelike najčešće korištenom legurom sa širokim spektrom upotrebe. Iako bi se po nazivu dalo naslutiti da su nehrđajući čelici potpuno otporni na koroziju, to nije u potpunosti točno. Razlog tome je često pogrešan izbor materijala, te nepoštivanje radne i tehnološke discipline što pridonosi slabljenju korozijske postojanosti tih materijala [1].

Riječ korozija dolazi od latinske riječi *corrodere*, što znači nagrasti. Korozija predstavlja razaranje metala ili legura zbog njihove interakcije s vanjskim medijem. Uvjeti međudjelovanja i svojstva medija određuju vrstu korozije. Prema načinu razaranja metala postoje slijedeći oblici korozije: opća, rupičasta, interkristalna, napetosna itd. Voda je jedan od najjačih korozivnih medija jer sadrži kloridne ione koji vrlo lako probija zaštitni sloj na površini nehrđajućih čelika. Najvažniji čimbenici koji utječu na razinu korozije nehrđajućih čelika u vodi su koncentracija klorida, temperatura, korozijski potencijal i pH vrijednost medija. Postoje razne metode ispitivanja korozije i utjecaja pojedinih faktora na intenzitet korozije. Korozija uzrokuje goleme materijalne štete, a često i nesreće s katastrofalnim posljedicama, stoga je potrebno koristiti neke od metoda zaštite od korozije [2].

Oštećivanje konstrukcijskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti postupcima njihove zaštite koji se obično nazivaju površinskom zaštitom jer štetne pojave i procesi većinom počinju na površini materijala. Postupci zaštite materijala od korozije obuhvaćaju primjenu korozijski postojanih materijala, konstrukcijsko-tehnološke mjere zaštite, elektrokemijske metode zaštite (katodna i anodna zaštita), zaštitu inhibitorima korozije te zaštitu prevlakama [2].

## 1.1 Povijest nastanka nehrđajućih čelika

Dobru otpornost na koroziju legura željeza sa kromom prvi je prepoznao francuski industrijalac Pierre Berthier 1821. godine. On je zabilježio njihovu dobru otpornost na određene kiseline i polako ih uveo u upotrebu. Metalurzi iz 19. stoljeća nisu bili u stanju proizvesti kombinaciju niskih udjela ugljika i visokog kroma koji se nalaze u najsuvremenijim nehrđajućim čelicima, a legure s visokim udjelom kroma koje bi mogle proizvesti bile su previše krhke da bi bile praktične [3].

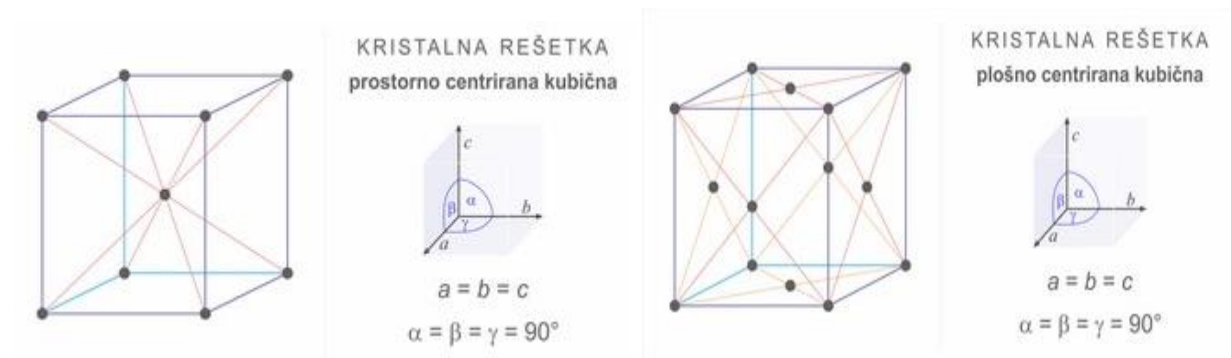
Godine 1872. Englezi John T. Woods i John Clark patentirali su leguru "Water Resistant" u Velikoj Britaniji koja će danas biti smatrana pretečom nehrđajućim čelicima. Francuski znanstvenik Leon Gillet dokumentirao je konstituciju nehrđajućeg čelika 1904. godine. Dok je Gillet zabilježio sastav i svojstva svoje legure, nikada nije prepoznao korozijsku otpornost materijala. Godine 1911. Philip Monnartz iz Njemačke objavio je prvi detaljni rad o otpornosti na koroziju nehrđajućeg čelika [1].

1913. godine engleski metalurg Harry Brearley otkrio je da se dodatkom kroma u kombinaciji sa vrlo niskim postotkom ugljika značajno poboljšava otpornost na koroziju kod čelika. Njegov čelik je sadržavao 12,8% kroma i 0.24% ugljika i predstavio ga je u svojoj tvornici u Engleskoj. U isto vrijeme Gustav Krupp je otkrio čelik sa visokom udjelom kroma ili krom-nikla može 'preživjeti' mjesecima u agresivnom okolišu bez propadanja. Taj materijal je mogao opstati u agresivnim kiselinama kao što su ocat i limunska kiselina. Danas postoje stotine različitih vrsta nehrđajućih čelika dostupnih za različitu upotrebu [1, 3].



## 2 METALURGIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Nehrđajući čelici sastoje se, kao i sve vrste metala od atoma. Ti atomi se slažu po određenom uzorku i kad se taj uzorak ponavlja formira mikroskopsko zрно, kao neka vrsta cigle. Ukoliko se to ponavlja dobivamo strukturu, završni metal. Gledajući golim okom različite strukture izgledaju slično, ali pod mikroskopom postoje velike razlike i upravo o tim razlikama ovise svojstva samog čelika. Kod nehrđajućih čelika postoje dvije najvažnije vrste mikrostrukture, prostorno centrirana kristalna rešetka (BCC) i plošno centrirana kristalna rešetka (FCC). FCC kristalna rešetka ima po jedan čvor kristalne rešetke u svakom uglu jedinične ćelije plus po jedan dodatni čvor u sredini svake stranice jedinične ćelije. Kristalografski vektori jedinične ćelije su  $a = b = c$ , a kutovi među njima  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . BCC kristalna rešetka ima po jedan čvor kristalne rešetke u svakom uglu jedinične ćelije plus jedan dodatni čvor u sredini jedinične ćelije. Kristalografski vektori jedinične ćelije su  $a = b = c$  a kutovi među njima  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [1]. Na slici 1 prikazane su FCC i BCC kristalna rešetka.

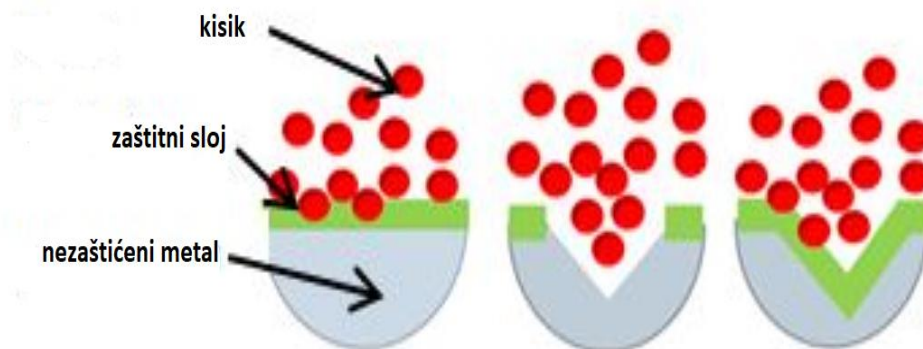


Slika 1. FCC i BCC kristalne rešetke [4]

Struktura čelika određena je sastavom legiranih elemenata, jer određeni elementi stabiliziraju čelik u feritnoj fazi, dok ga drugi stavljaju u austenitnu fazu. Uz željezo kao osnovni element najvažniji za tvorbu feritne faze su krom, molibden i silikon, dok titan i niobij služe kao feritni stabilizatori vezujući ugljik koji stvara austenit. Najvažniji elementi za tvorbu austenita su nikel, mangan i dušik. Rezultat velikog broja legiranih elemenata u relativno velikoj koncentraciji znači da legirani čelici mogu istovremeno imati više stabilnih faza. Ipak naknadnom obradom možemo mijenjati faznu strukturu legiranog čelika. Poznavanjem termodinamičkih procesa moguće je odrediti koja faza će nastati pri određenoj temperaturi [1].

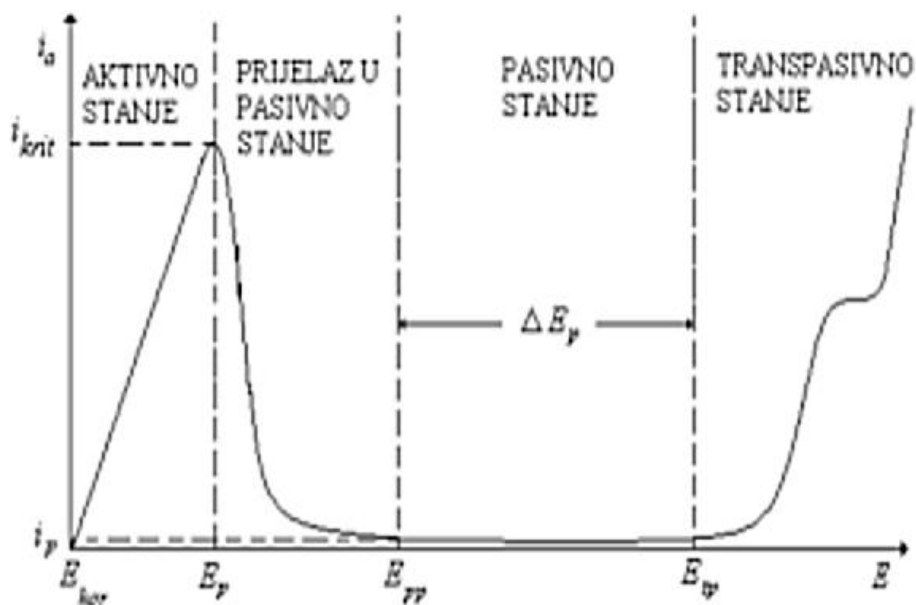
## 2.1 Korozijska postojanost nehrđajućih čelika

Korozijska postojanost je sposobnost materijala da se suprotstavi korozijskoj agresiji medija, većim ili manjim usporenjem njegova djelovanja. Glavni "krivac" za korozijsku postojanost legiranih čelika je krom, čiji maseni udio mora biti minimalno 12%. Krom mora biti u potpunosti otopljen u metalnoj strukturi, a nikako ne smije biti sastavni dio drugih strukturnih tvorevina. Otopljeni krom sa kisikom iz zraka na površini formira stabilni oksidni sloj koji sprječava daljnju koroziju u normalnim uvjetima. Također je bitno da čelik posjeduje monofaznu mikrostrukturu jer je time izbjegnuta opasnost od nastanka galvanskog članka. O masenom udjelu kroma ovisi koliko će čelik biti otporan na koroziju pri povišenim temperaturama. Neke legure sa visokim udjelom kroma posebno su otporne na koroziju pri temperaturama oko 900°C. Nehrđajući čelici ne pripadaju u skupinu plemenitih materijala kao npr. zlato ili platina. Zapravo nehrđajuću čelici dobivaju korozijsku postojanost preko tankog, nevidljivog i netopljivog sloja kroma, željeznog oksida i hidroksida tzv. pasivnog filma, koji je debljine samo par nanometara. Taj pasivni sloj se može formirati spontano ukoliko okoliš sadrži dovoljno oksidanta. Ukoliko dođe do mehaničkog oštećenja tog sloja dolazi do repasivacije [1,2]. Na slici 2 prikazan je mehanizam zaštite nehrđajućih čelika te njegova ponovna repasivacija u slučaju oštećenja.



Slika 2. Formiranje zaštitnog filma nakon oštećenja [5]

Rijetko će doći do oštećenja kompletne površine metala, češće dolazi do lokalne korozije određenih dijelova gdje je oštećena površina. Sastavi debljina zaštitnog sloja jako ovise o potencijalu metala i okolini. [2]. Na slici 3 prikazana je krivulja polarizacije za pasivne legure u ovisnosti o brzini korozije kao funkcije potencijala.



Slika 3. Polarizacijska krivulja metala [6]

Iz prikaza polarizacijske krivulje vidljivo je da se potencijal mijenja linearno u vremenu, a logaritam brzine korozije se ponaša kao funkcija potencijala. Pri niskom potencijalu metala javlja se velika brzina korozije i nakon toga slijedi nagli pad sve dok ne postigne neznatnu vrijednost kad se pojavi zaštitni sloj. Pri jako velikim potencijalima javlja se opet velika brzina korozije jer je već prijeđena vrijednost potrebna za razvoj kisika i metal oksidira na višem stanju valencije pri kojem ne formira zaštitni sloj [2].

### 2.1.1 Općenita korozijska svojstva glavnih legirnih elemenata koje sadrže nehrđajući čelici

#### 2.1.1.1 Krom

Čisti se krom upotrebljava jedino kao prevlaka, a služi za zaštitu čelika od korozije ili za dobivanje tvrde i mehanički otporne površine. Brzo se pasivira, pa je otporan u atmosferi i raznim plinovima pri visokim temperaturama (do oko 980 °C). Sumporni spojevi na njega ne djeluju korozivno, pa se upotrebljava u rafinerijama nafte. Neotporan je prema kloridnoj kiselini i lužnatim otopinama i u prisutnosti aktivirajućih iona ( $Cl^-$  i dr.), kao i u reduktivnoj sredini. Ima veliku tvrdoću, pa je otporan prema abraziji i eroziji [7].

### 2.1.1.2 Nikal

Nikal je korozivno prilično otporan. Vodi, lužinama i mnogim organskim tvarima dobro odolijeva, ali ga kloridna, sulfatna i nitratna kiselina otapaju, osobito pri povišenoj temperaturi. Na nikal ne djeluju korozivno prirodna i morska voda što je posebno važno jer je voda najčešći uzročnik korozije, problem je jedino ukoliko se na površini stvori sloj mikroorganizama, doći će do korozije u kloridnoj atmosferi [7].

### 2.1.1.3 Bakar

Bakar je prilično otporan prema utjecaju atmosferske korozije, jer na njegovoj površini nastane zaštitni film (patina) korozivnih produkata, koji sadrže bakreni bazni sulfat. U blizini mora zaštitni se sloj sastoji od bakrenog baznog klorida. U tvrdoj vodi stvara se na bakru zaštitni sloj bakrenog oksida i hidroksida, dok u mekanj vodi korodira, naročito ako sadrži CO<sub>2</sub>. U morskoj vodi bakar korodira neznatno i njegovi ioni sprečavaju obraštanje metala organizmima. U kondenziranoj vodi bakar je postojan prema koroziji. Bakar korodira u aeriranim kiselinama bez oksidacijskih svojstava, zatim u otopinama koje sadrže amonijeve, sulfidne i željezne ione. Kontakt bakra s čelikom, cinkom, aluminijem i magnezijem prouzrokuje jaku koroziju tih metala. Bakar je neotporan i prema organskim sumpornim spojevima koji se nalaze u gumi i nafti [7].

### 2.1.1.4 Molibden

Molibden značajno poboljšava otpornost prema općoj i lokalnoj koroziji. Povećavaju mehaničku čvrstoću čelika, ali postoji opasnost od nastanka sekundarne faze u feritnim, austenitnim i duplex čelicima. Kod martenzitnih čelika povećat će tvrdoću pri povišenim temperaturama zbog utjecaja na očvršćivanje karbida [2].

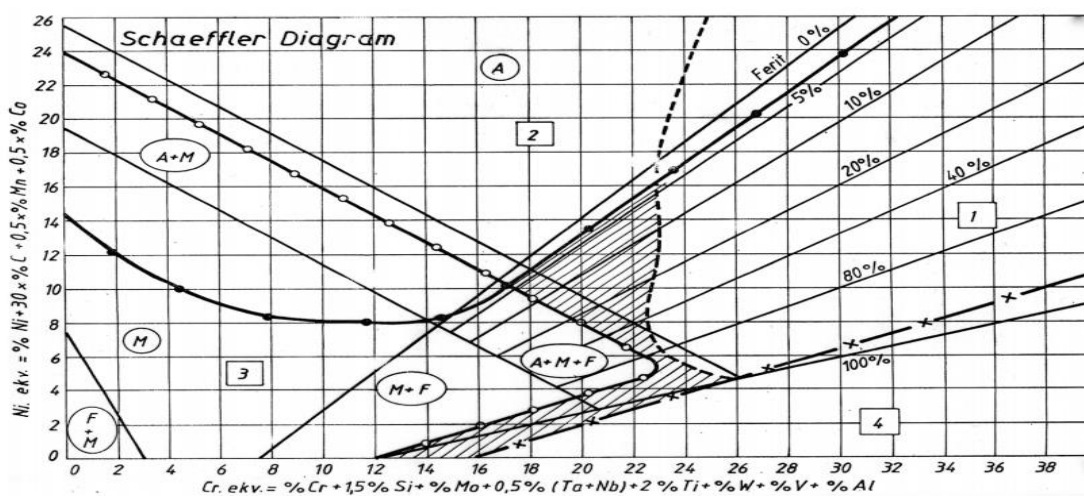
## 2.2 Schaefflerov dijagram

Hoće li čelik postati 100% feritni, 100% austenitni ili nešto između može se predvidjeti gledajući sastav čelika. Tome služi Schaefflerov dijagram koji pokazuje strukturu u ovisnosti o postotku nikla i kroma. Ekvivalenti za nikel i krom mogu se izračunati i matematičkim putem pomoću formula [1]:

$$Ni_{ekv} = \%Ni + 30 \%C + 0,5 \%Mn + 0,5 \%Co \quad (1)$$

$$Cr_{ekv} = \%Cr + 1,5 \%Si + \%Mo + 0,5 \%(Ta + Nb) + 2 \%Ti + \%W + \%V + \%Al \quad (2)$$

Najzanimljivija linija na dijagramu je linija koja pokazuje 0% ferita. Ukoliko želimo da čelik bude 100% austenitni potrebno je balansirati postotak kroma i nikla da bi bili u austenitnom području. Iz dijagrama na slici 4 vidljivo je da je povećanjem postotka nikla omogućen prijelaz u austenitnu fazu. Područje označeno lijevo na dijagramu je takozvano martenzitna faza. To je termodinamički nestabilna faza, koja se može dobiti jedino kaljenjem. Osnova za dobivanje martenzitnog čelika je feritni čelik sa velikim udjelom ugljika koji se mora zagrijati na temperaturu od oko 1000°C, pri kojoj čelik mijenja strukturu iz feritne u austenitnu. Tada se zagrijani čelik naknadno naglo ohladi kako se ne bi mogao vratiti u početnu feritnu fazu nego će tvoriti novu martenzitnu fazu. Dobiveni martenzit se ne smije naknadno zagrijavati jer bi mogao izgubiti svoji tvrdoću. To je razlog zašto se martenzit ne smije zavarivati bez naknadne toplinske obrade. Nedostatak ove faze je u tome što s malim postotkom kroma u sastavu ima lošu otpornost na koroziju [1].



Slika 4. Schaefflerov dijagram [8]

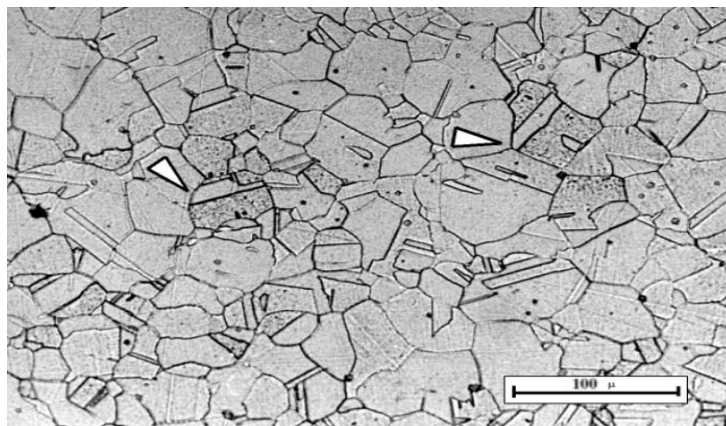
### 3 VRSTE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Kao što je ranije navedeno krom je osnovni legirani element u nehrđajućem čeliku. On je odgovoran za formiranje zaštitnog pasivnog sloja, iako nehrđajući čelik još može sadržavati širok spektar više ili manje korisnih legiranih elemenata kao što su nikal, mangan i molibden. Kao svi drugi metali nehrđajući čelik ima kristalnu strukturu. Gledajući prema mikrostrukturi, nehrđajući čelici mogu biti podijeljeni u 5 osnovnih grupa [1]:

- austenitni nehrđajući čelici
- martezitni nehrđajući čelici
- feritni nehrđajući čelici
- duplex nehrđajući čelici
- precipitacijski očvrnuti nehrđajući čelici.

#### 3.1 Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući čelici su karakteristični po svojoj plošno centriranoj kubičnoj rešetki (FCC). U pravilu FCC kristalna rešetka nije magnetska, što objašnjava krivo shvaćanje da su sve vrste nehrđajućih čelika nemagnetične. Činjenica je da austenitni čelici jedini nemaju magnetska svojstva. Sve ostale vrste su više ili manje magnetske [1]. Na slici 5 prikazana je mikrostruktura austenitnih čelika.



Slika 5. Mikrostruktura austenitnih čelika [9]

Austenitni nehrđajući čelici su karakteristični po tome da sadrže visok udio kroma (barem 16%Cr) i visok udio nikla (>8%Ni). Također imaju nizak udio ugljika (<0,10%C) te sadrže određenu primjesu molibdena (Mo) [1]. U tablici 1 je prikazan maseni udio glavnih elemenata kod austenitnih čelika.

**Tablica 1. Udio legirnih elemenata u austenitnom čeliku [9]**

Element	Maseni udio, %
krom	16 do 26
nikal	8 do 35
mangan	1 do 2 (4 do 15,5)
silicij	0,5 do 3
molibden	do 2
dušik	do 0,15
titan i niobij	do 0,2
ugljik	0,02 do 0,08 (0,1)

Sa mehaničkog gledišta, austenitni čelici su karakteristični po visokoj elongaciji, što im omogućava visok stupanj žilavosti. Minimalna granica razvlačenja na sobnoj temperaturi iznosi oko 210 N/mm<sup>2</sup>. Austenitni čelici ne mogu se toplinski očvrnuti, iako putem hladnog oblikovanja postaju čvršći i snažniji. Ne postaju lomljivi na niskim temperaturama. U usporedbi sa nelegiranim čelicima, austenitni čelici pokazuju relativno visok stupanj toplinskog širenja i nizak stupanje toplinske provodljivosti. Stoga se ova vrsta čelika može jako dobro iskoristiti pri procesima zavarivanja. Austenitni čelici primjenjuju se u vrlo različitim područjima, od nosivih konstrukcija i primjene u arhitekturi, preko kuhinjskih uređaja do medicinske opreme. Široko područje primjene imaju ne samo zbog dobre korozijske postojanosti već i zbog dobre zavarljivosti [1,9].

Najpoznatiji (osnovni) austenitni nehrđajući čelik je AISI 304 ili uobičajenog naziva 18/8. To je legura na osnovi željeza koja sadrži nominalno 18% Cr i 8.5% Ni, uključujući manje količine C, N, Mn i Si. Najčešće primjenjivanje vrste austenitnih nehrđajućih čelika su čelici tipa 304, 316, 321 i 347 te njihove varijacije [1, 9]. Tablica 2 prikazuje osnovne vrste austenitnih čelika, njihove karakteristike i područja primjene.

Tablica 2. Karakteristike i područja primjene pojedinih austenitnih čelika [10]

LEGURA	KARAKTERISTIKE	PODRUČJE KORIŠTENJA
AISI 304	Najpoznatija i najviše korištena legura inoxa. Vrlo otporna na oksidaciju do 400 Co te sadržava vrlo dobra mehanička svojstva.	Posuđe za kućanstva i industriju, alati, kemijska i petrokemijska industrija, prehrambena i auto industrija, bojleri i različiti izmjenjivači topline...
AISI 304L	Verzija legure 304 koja sadržava manje ugljika (C).	Papirna, mliječarska, kemijska industrija, industrija kože, naftna industrija, bojleri i različiti izmjenjivači topline...
AISI 321	Nudi izvrsnu otpornost na koroziju zbog dodatka Titana (T) te je izuzetno stabilna na visokim temperaturama.	Ispušne cijevi, oprema za grijanje, aeronautika, pivarska industrija, kemijska industrija...
AISI 316	Postojan na zagrijavanje do 600 Co. Nudi odličnu zaštitu protiv korozije te je otporan na veliku količinu kiselina.	Kemijska i petrokemijska industrija, bojleri na paru, izmjenjivači topline...
AISI 316L	Verzija legure 316 koja sadržava manje Ugljika (C). Postojan na zagrijavanje do 400 Co.	Kemijska i petrokemijska industrija, mliječarska industrija, papirna i nuklearna industrija...
AISI 316Ti	Verzija legure 316 koja sadržava Titan (T). Nudi još veću postojanost na zagrijavanje.	Kemijska i petrokemijska industrija, dijelovi za pumpe i kompresore, bojleri i različiti izmjenjivači topline...
AISI 309S	Nudi vrlo visoku zaštitu protiv korozije i postojana na temperaturama do 1050 Co.	Sve vrste opreme otporne na visoke temperature...
AISI 310	Nudi vrlo visoku zaštitu protiv korozije i postojana na temperaturama do 1100 Co.	Sve vrste opreme otporne na visoke temperature...
AISI 310S	Nudi vrlo visoku zaštitu protiv korozije i postojana na temperaturama do 1100 Co.	Sve vrste opreme otporne na visoke temperature...
AISI 430	Nudi vrlo lijep izgled, može biti magnetičan jer sadržava vrlo malo ili nikako nikela.	Dekorativna upotreba za interijere i bilo kakve sjajne površine...

Ovi čelici imaju visok stupanj otpornosti na koroziju u većini medija, osim u kloridnoj okolini gdje dolazi do nastanka pukotina, posebno pri visokim temperaturama. Jako su dobro otporni na opću koroziju pri sobnoj temperaturi. Na povišenoj temperaturi otpornost nije potpuna i s vremenom dolazi do razaranja materijala. Otpornost na opću koroziju u morskoj vodi je prilično visoka. Brzina korozije iznosi oko  $2,5 \times 10^{-5}$  mm/god. ili manje. Unatoč tome što imaju jako dobru korozijsku postojanost, austenitni čelici u određenim uvjetima mogu postati osjetljivi na interkristalnu, rupičastu, napetosnu, galvansku i koroziju u procijepu te mikrobiološki poticanu koroziju kao i erozijsku koroziju (tribokoziju) [1,9].



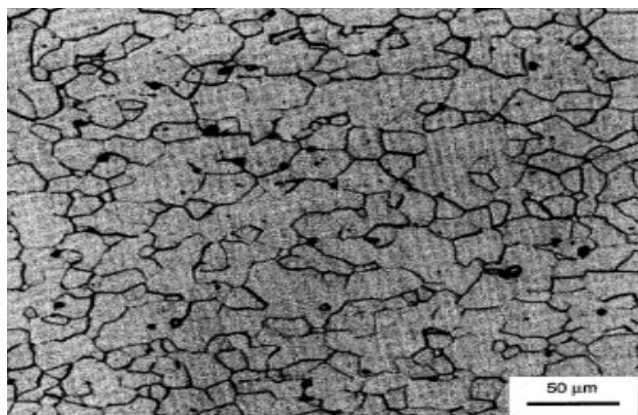
### 3.2 Feritni nehrđajući čelici

Struktura feritnih nehrđajućih čelika je u obliku prostorno centrične kubične rešetke (BCC). Što se tiče postotka legiranih elemenata u strukturi on je sličan kao i kod martezitnih čelika. Sadržaj kroma (Cr) je između 11 i 18%. Također feritni čelici su karakteristični po jako niskom sadržaju nikla (ponekad i 0%) te najviše 2% molidbena [1]. Tablica 3 prikazuje udio legiranih elemenata u najvažnijim vrstama feritnih čelika.

**Tablica 3. Udio legiranih elemenata u pojedinim vrstama feritnih čelika [9]**

Naziv čelika	Oznaka čelika	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Mo	Ni	Ostalo
AISI 410S	1.4003	0,030	1,00	1,50	0,040	0,015	0,030	10,5/12,5	-	0,30/1,00	-
AISI 409	1.4512	0,030	1,00	1,00	0,040	0,015	-	10,5/12,5	-	-	Ti: 6(C+N)/0,65
EN 1.4516	1.4516	0,08	0,70	1,50	0,040	0,015	-	10,5/12,5	-	0,50/1,50	Ti: 0,05/0,35
EN 1.4000	1.4000	0,08	1,00	1,00	0,040	0,015	-	12,0/14,0	-	-	-
EN 1.4002	1.4002	0,08	1,00	1,00	0,040	0,015	-	12,0/14,0	-	-	Al: 0,10/0,30
AISI 430	1.4016	0,08	1,00	1,00	0,040	0,015	-	16,0/18,0	-	-	-
AISI 430T	1.4510	0,05	1,00	1,00	0,040	0,015	-	16,0/18,0	-	-	Ti: 4(C+N)+0,15/0,80
EN 1.4511	1.4511	0,05	1,00	1,00	0,040	0,015	-	16,0/18,0	-	-	Nb :12C/1,00
AISI 434	1.4113	0,08	1,00	1,00	0,040	0,015	-	16,0/18,0	0,90/1,40	-	-
EN 1.4521	1.4521	0,025	1,00	1,00	0,040	0,015	0,030	17,0/20,0	1,80/2,50	-	Ti: 4(C+N)+0,15/0,80

Najveća razlika između martezitnih i feritnih čelika je u sadržaju ugljika. Dok martezitni čelici sadrže 0,12-1,2% C, feritni sadrže tek nešto manje od 0,05% C. To im omogućava korištenje na visokim temperaturama bez straha od austenitizacije [1]. Na slici 6 prikazana je mikrostruktura feritnih čelika.



**Slika 6. Mikrostruktura feritnih čelika [9]**

Feritni čelici su toplinski i mehanički puno bliže nelegiranim čelicima nego austenitnim, upravo zbog niskog stupnja toplinske širenja i visokog stupnja toplinske provodljivosti. Ipak najveći pokazatelj povezanosti sa nelegiranim čelicima je rastezljivost koja je kod feritnih čelika oko 20% (kod austenitnih je 40-45%). Feritni čelici mogu postati krhki kao rezultat duge izloženosti temperaturi između 400 i 550°C tzv. "krhkost 475°C" [1].

Feritni čelici sa najmanjim postotkom legiranih elemenata posjeduju mali stupanj otpornosti na koroziju, posebno u kiselim uvjetima. To je povezano sa niskim sadržajem nikla (Ni). Ipak nedostatak nikla daje im dobru otpornost na napetosnu koroziju u kloridnim medijima. Također imaju nizak stupanj otpornosti na piting ili rupičastu koroziju, a razlog je nizak sadržaj kroma (Cr) i potpuni nedostatak molibdena. Veliki problem kod feritnih čelika predstavlja interkristalna korozija. Na pojavu interkristalne korozije teško je utjecati osobito ako se primjenjuje zavarivanje. Mehanizam nastanka je sličan kao kod austenitnih čelika. Ako se po granicama kristalnih zrna izluče karbidi i/ili nitridi i smanji se udio kroma uz granicu zrna ispod granične vrijednosti, stvoreni su uvjeti za nastanak interkristalne korozije. Pošto imaju nizak udjel legiranih elemenata cijena im je vrlo povoljna, te se stoga povećala upotreba feritnih čelika u sustavima gdje nije potreba za austenitnim [1,9].

### 3.3 Martezitni nehrđajući čelici

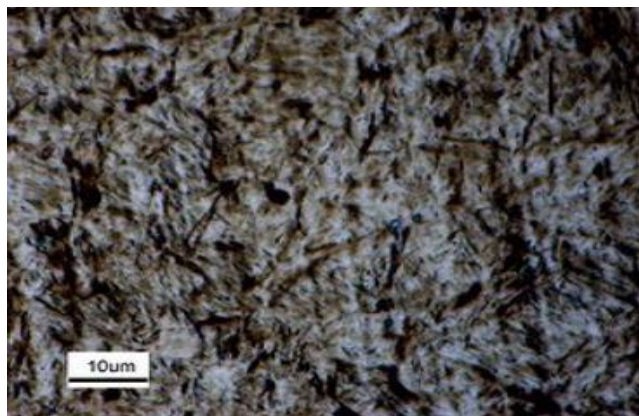
Martenzitni nehrđajući čelici su jedna od najstarijih vrsta nehrđajućih čelika. Martenzitna mikrostruktura postiže se alatropskom transformacijom austenita. Dovoljno brzim hlađenjem austenita na temperaturi  $M_S$  počinje, a na temperaturi  $M_F$  završava transformacija austenita u martenzit. U protivnom će doći do stvaranja bainita ili ferita [1].

Za ovu vrstu čelika karakterističan je relativno nizak udio kroma (negdje između 12 i 16%), nizak udio nikla i relativno visok udio ugljika (0,12-1,2%). Ukoliko se zagrijava, martezitni čelik će postati feritni, ali zbog visokog sadržaja ugljika može se vratiti u martezitnu fazu zagrijavanjem i naglim gašenjem [1]. U tablici 4 prikazana je korozijska postojanost i područja primjene pojedinih martezitnih čelika.

**Tablica 4. Korozijska postojanost i područja primjene pojedinih martezičnih čelika [9]**

čelik	posebno postojan	primjeri primjene
AISI 420	- na vodu i vodenu paru, na organske kiseline: octenu, mliječnu, voćnu	- kirurški instrumenti (klijesta, pincete) - pribor za jelo: vilice, žlice - strojni dijelovi: osovine, stapalice, ventilni stošci, sapničke igle, turbinske lopatice, "holandski" noževi (za papir)
EN 1.4120	- povišena postojanost u odnosu na AISI 420 (posebno toplinska)	- kao AISI 420 ali za radne temperature i do 500°C, za toplinski napregnute opruge
AISI 430	- na organske kiseline kojese javljaju u industriji namirnica, octene kiseline i sapuna, na oksidirajuću razrijeđenu HNO <sub>3</sub> , postojan na morsku vodu	- osovine, ventili, dijelovi pumpa, dijelovi uređaja u mljekarama, u industriji papira, u proizvodnji kvasca i škroba, za dijelove kompresora
AISI 420F	- na vodu i paru (samo u kaljenom stanju)	- opruge, vijci (za rad u agresivnoj atmosferi), škare, mjerni alat
EN 1.2316	- u atmosferi aminokiselina, octene kiseline, pa i solne kiseline (PVC)	- dijelovi kalupa za preradbu polimera, kirurški reznj alat, zubarski alat
EN 1.2083	- kao EN 1.2316	- kao EN 1.2316 posebno za aminoplaste
EN 1.4116	- otporan do 500°C	- različiti reznj alati, kirurški skalpeli
AISI 440B	- istovremeno vrlo otporan na trošenje i koroziju	- noževi za meso, skalpeli, korozijski postojani kotrljajući ležajevi, sapnice, pribor za jelo otporan na abrazijske praške za čišćenje, britve, žileti

Nakon kaljenja martezični čelici se ne mogu niti zavariti jer metal postaje krhak poput stakla i ukoliko se zagrije na visoke temperature pretvorit će se u feritni čelik. Ne koriste se na temperaturama višim od 650 °C zbog pada mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti. Imaju najlošiju zavarljivost od svih nehrđajućih čelika zato što pri hlađenju nakon zavarivanja u mikrostrukturi ostaje nepopušteni martenzit. Zbog toga martezični čelici nisu predviđeni da budu konstrukcijski čelici [1]. Na slici 7 prikazana je mikrostruktura martezičnih čelika.

**Slika 7. Mikrostruktura martezičnih čelika [11]**

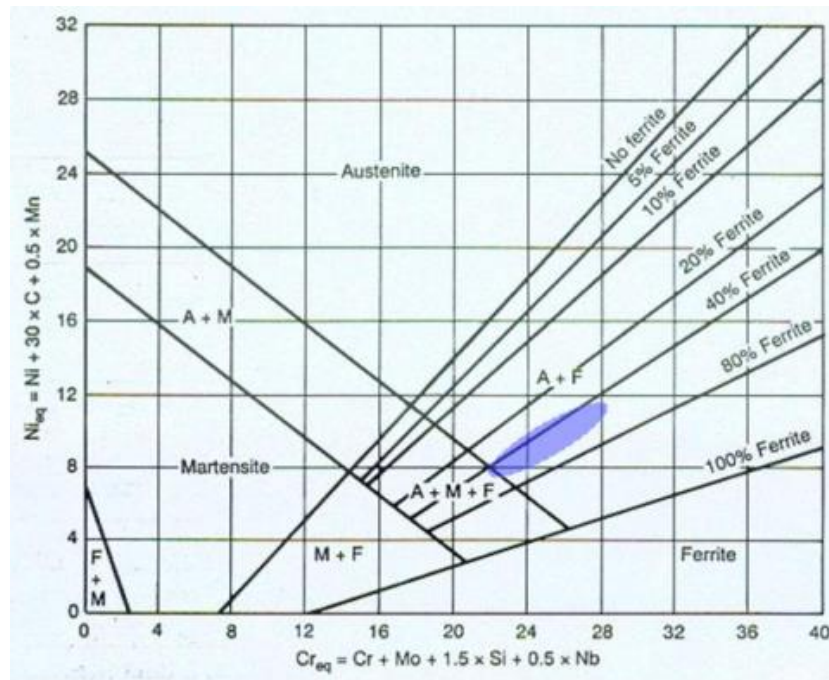
Nizak postotak kroma rezultira relativno niskom stupnjem otpornosti na koroziju. Da bi martenzitni čelik imao povišenu postojanost prema koroziji i zadovoljavajuća mehanička svojstva potrebno je povisiti sadržaj kroma na 17 – 18%. Međutim, porast sadržaja kroma neizbježno dovodi do proširenja područja delta ferita. To se može izbjeći [1,9]:

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

Najčešće se koriste kao alati za rezanje, kuhinjski noževi i osovine jer zahtijevaju čvrstoću i trajnost sa određenom razinom otpornosti na koroziju. Također većina medicinskih i stomatoloških instrumenata su napravljeni od martenzitnih čelika [1,9].

### 3.4 Duplex čelici

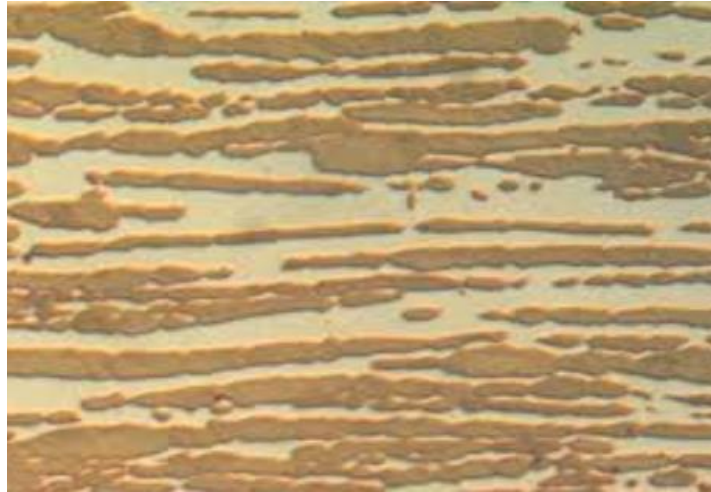
Duplex čelici se sastoje od dvije faze, pomiješane strukture austenita i ferita. U mikrostrukturi duplex čelika austenitna faza čini "otoke" u feritnoj matrici. Karakterizira ih visok udio kroma (20-25%) i srednji udio nikla (1-7%). U tragovima se mogu naći još dušik (oko 0,5%) i ugljik (0,03%). Najčešće se duplex čelici sastoje od otprilike 55% ferita i 45% austenita. Feritna faza na sebe veže veći udio kroma nego austenitna. U sebi također sadrže i molibden (1-4,5%) koji se također veže za feritnu fazu, pritom pogoršavajući razliku između dvije faze. Dodatkom dušika koji se potpuno koncentrira u austenitnoj fazi, te uz sebe veže i krom koji potpuno stabilizira austenitnu fazu, držeći duplex čelik stabilnim pri promjeni temperature. Najveća opasnost tih legura je ukoliko se austenit formira iz ferita pri toplinskoj obradi ili zavarivanju. Tada će austenit sadržavati mali postotak dušika i nazivamo ga sekundarni austenit [1,9]. Slika 8 prikazuje položaj duplex čelika u Schaefflerovom dijagramu.



**Slika 8. Položaj duplex čelika u Schaefflerovom dijagramu [9]**

Gledajući mehanička i toplinska svojstva duplex čelici su negdje u sredini između austenitnih i feritnih čelika, što je i logično s obzirom na njihovu mikrostrukturu. Dobrim kombiniranjem osobina, mogu davati najbolja svojstva od austenita i ferita. Magnetičnost im je upola manja nego kod nelegiranih čelika. Rastezljivost im je više sličnija feritnom čeliku i iznosi oko 20-25%. Duplex čelici ne mogu se očvrnuti zagrijavanjem i naglim gašenjem, ali zbog njihove dvofazne strukture imaju veću tvrdoću od austenitnih i feritnih čelika. Dupleks čelici posjeduju visoku čvrstoću, i unatoč tomu, dobru istezljivost i dobru žilavost. Prijelaz iz žilavog u krhko područje je vrlo postupan, a dobru žilavost zadržavaju do  $-40^{\circ}\text{C}$ . Dupleks čelici posjeduju izvanrednu korozivsku postojanost što u kombinaciji s dobrim mehaničkim svojstvima predstavlja njihovu glavnu komparativnu prednost pred drugim nehrđajućim čelicima [1,9]. Na slici 9 prikazana je mikrostruktura duplex čelika.





**Slika 9. Mikrostruktura duplex čelika [12]**

Veliku opasnost predstavlja pojava intermetalnih faza koje su vrlo krhke tijekom zagrijavanja. Najčešće se javljaju pri zavarivanju, tijekom kojeg mogu nastati štetne Cr-Mo faza (' $\sigma$ ') i Cr-Fe faza (' $\alpha'$ ').  $\alpha$  faza nastaje kao kada se ferit podvrgne spinodalnoj razgradnji pri kojoj nastaje  $\alpha$  faza bogata željezom i kromom koja ima za posljedicu veliku krhkost. Rizik je veći što je sadržaj kroma i molibdena viši. Zbog toga nije preporučljivo zagrijavanje iznad 300°C. Druga faza koja je štetna je  $\sigma$  faza. To je tetragonalna faza bogatija kromom i molibdemom od ferita iz kojeg je nastala. Jako je krhka i formira granice zrna, tako da njezino taloženje ima za posljedicu opadanje žilavosti. Hladna obrada ubrzava proces taloženja[1].

### **3.5 Precipitacijski očvrnuti čelici**

Precipitacijski očvrnuti nehrđajući čelici (PH) spadaju u posebnu skupinu ne zbog svoje mikrostrukture, već zbog svojih mehaničkih svojstava. Ova vrsta čelika sadrži 15-17% kroma, 4-8% nikla i mali postotak molibdena, ali razlikuje se od ostalih vrsta jer sadrži bakar i to 3-5% i aluminij. Upravo bakar i aluminij sudjeluju u stvaranju intermetalnih dijelova po kojima je ovaj čelik dobio ime. U procesu žarenja, atomi bakra su ravnomjerno raspoređeni u čeliku, ali tijekom zagrijavanja na temperature između 480 i 620°C u razdoblju od 2-4 sata, bakar difundira formirajući 'otoke' u središnjoj matrici. Ti 'otoci' zatim sprječavaju kretanja ostalih atoma unutar čelika i povećavaju čvrstoću. Čvrstoća ove vrste čelika je i dalje manja od čvrstoće martezitnih čelika, ali mnogo veća od duplex čelika. PH legure nisu zavarljive bez

naknadne toplinske obrade i ne bi se smjele koristiti na temperaturama većim od 300°C. Također postaje vrlo krhak pri niskim temperaturama [1,9].

Svi precipitacijski očvrtnuti čelici mogu se podijeliti u tri skupine [1,9]:

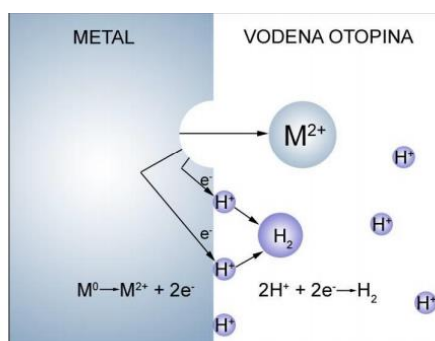
- martenzitni,
- semiaustenitni i
- austenitni PH čelici.

Podjela je napravljena prema položaju temperature početka i temperaturi završetka transformacije austenita u martenzit ( $M_S$  i  $M_F$ ) u odnosu na temperaturu okoliša [1].

Precipitacijski očvrtnuti nehrđajući čelici mogu imati vlačnu čvrstoću višu od 1520 N/mm<sup>2</sup>. Unatoč tako visokoj vrijednosti čvrstoće, zadržavaju dobru duktilnost i žilavost. Maksimalna temperatura primjene ovisi o mikrostrukturi metalne osnove. Austenitni PH čelici mogu se primijeniti za kontinuirani rad do minimalno 650 °C, a semiaustenitni i martenzitni do oko 315°C. Korozijska postojanost PH vrijednost čelika ovisna je o toplinskoj obradi i postignutoj mikrostrukturi nakon očvrtnuća. Izlučivanje precipitata druge faze općenito rezultira blagim smanjenjem korozijske postojanosti. Zavarivanje općenito loše djeluje na korozijsku postojanost. Zbog velikog unosa topline narušava se osnovna mikrostruktura čelika, a to loše djeluje na korozijska i druga svojstva. Negativan učinak zavarivanja smanjuje se ako se dozrijevanje izvede nakon zavarivanja [1,9].

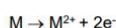
## 4 KOROZIJA METALA

Korozija metala je elektrokemijski proces u kojem metali reagiraju sa okolinom. Rezultirajuća degradacija metala dovodi do gubljenja svojstva materijala kao što su mehanička čvrstoća i nepropusnost za tekućine i plinove. Uzrok korozije je razlika u energiji između metala i njihovih prirodnih ruda. Elektrokemijski gledajući korozija je otpuštanje elektrona [2]. Na slici 10 prikazan je shematski proces elektrokemijske korozije. Korozijski proces se sastoji od anodnog procesa (stvaranje elektrona) i katodnog procesa (primanje elektrona).



### ANODNI PROCES:

IONIZACIJA METALA (OTAPANJE) I STVARANJE ELEKTRONA



### KATODNI PROCES:

PRIMANJE ELEKTRONA:



iii



**KATODNI + ANODNI PROCES = PROCES KOROZIJE (REDOKS PROCES)**

**Slika 10. Shematski prikaz elektrokemijske korozije [13]**

Reakcija kojom metal otpušta elektrone naziva se oksidacija. Međutim ti elektroni trebaju negdje otići i taj proces prihvaćanja elektrona naziva se redukcija. Kod korozije u vodenoj okolini, najčešća katodna reakcija je redukcija otopljenog kisika ili razvoj vodika. Ne oksidiraju svi metali jednako i metali koji lakše oksidiraju su poznati kao neplemeniti metali, dok se otporniji metali nazivaju plemeniti. Koliko je metal sposoban oksidirati pokazuje nam standardni potencijal. Što je veći potencijal, metal je plemenitiji [2]. U tablici 5 prikazan je redukcijski potencijal najvažnijih elemenata. Potencijal vodikove elektrode je 0 V. Elementi na vrhu su elektropozitivniji i mogu reducirati elektronegativnije elemente.



Tablica 5. Redukcijski potencijali pri sobnoj temperaturi [14]

	Reakcija		$E^{\circ}/V$
	oksidirani oblik	reducirani oblik	
porast oksidirajućeg djelovanja	$Li^+ + e^-$	$\longrightarrow$ Li(s)	-3,045
	$K^+ + e^-$	$\longrightarrow$ K(s)	-2,925
	$Na^+ + e^-$	$\longrightarrow$ Na(s)	-2,714
	$Mg^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$ Mg(s)	-2,363
	$Al^{3+} + 3e^-$	$\longrightarrow$ Al(s)	-1,66
	$2H_2O + 2e^-$	$\longrightarrow$ $H_2(g) + 2OH^-$	-0,83
	$Zn^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$ Zn(s)	-0,76
	$Fe^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$ Fe(s)	-0,44
	$Ni^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$ Ni(s)	-0,250
	$Sn^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$ Sn(s)	-0,136
	$Pb^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$ Pb(s)	-0,126
	$Fe^{3+} + 3e^-$	$\longrightarrow$ Fe(s)	-0,04
	$2H^+ + 2e^-$	$\longrightarrow$ $H_2(g)$	0,000
	$Cu^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$ Cu(s)	+0,337
	$I_2(s) + 2e^-$	$\longrightarrow$ $2I^-$	+0,536
	$Fe^{3+} + e^-$	$\longrightarrow$ $Fe^{2+}$	+0,771
	$Ag^+ + e^-$	$\longrightarrow$ Ag(s)	+0,799
	$Br_2(l) + 2e^-$	$\longrightarrow$ $2Br^-$	+1,065
	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	$\longrightarrow$ $2H_2O$	+1,229
	$Cl_2(g) + 2e^-$	$\longrightarrow$ $2Cl^-$	+1,36
$Au^{3+} + 3e^-$	$\longrightarrow$ Au(s)	+1,50	
$\nabla F_2(g) + 2e^-$	$\longrightarrow$ $2F^-$	+3,06	

#### 4.1 Opća korozija

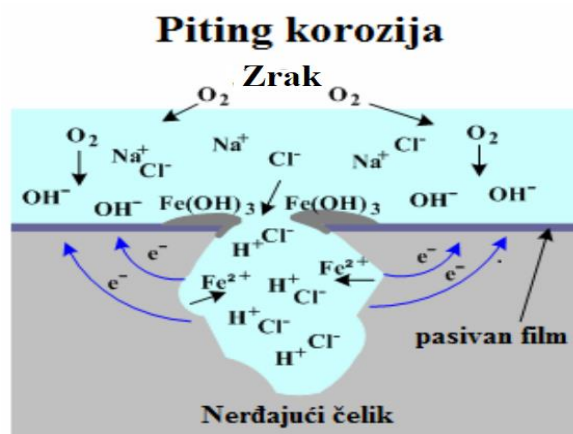
Opća korozija javlja se kad je zaštitni sloj uništen u velikom dijelu površine materijala. Kod nehrđajućih čelika najčešće se događa u kiselim ili vruće lužnatim medijima. U okolini sa konstantnom temperaturom i kemijskim sastavom, opća korozija napada površinu podjednako. Brzina korozije najčešće se izražava kao gubitak debljine površine tijekom vremena. Opća korozija se javlja kao najčešći oblik korozije kod nelegiranih čelika, dok je kod nehrđajućih čelika dosta rijetko pojavljuje. Nehrđajući čelici pokazuju dobru otpornost na koroziju u oksidirajućim kiselinama kao što je dušična kiselina, ali su osjetljivi prema neoksidirajućim kiselinama [2]. Slika 11 pokazuje djelovanje opće korozije na nelegirane čelike.



Slika 11. Primjeri opće korozije nelegiranih čelika [15]

## 4.2 Rupičasta korozija (piting)

Dok opća korozija uzrokuje oštećenje zaštitnog sloja po cijeloj površini, piting je uzrokovan lokalnim pucanjem pasivnog sloja. U mnogim slučajevima korozija nehrđajućih čelika se češće javlja kao rezultat lokalnog propadanja nego opće korozije. U tom slučaju, galvanški članak je formiran lokalno na površini nehrđajućih čelika što dovodi do ubrzanog širenja korozije. Nehrđajući čelici su posebno osjetljivi na piting u okolini bogatoj kloridnim ionima stoga je to posebno vidljivo ukoliko je materijal izložen morskoj vodi. Ukoliko je pH okoline bogate kloridima ili previsok ili prenizak, vrlo je vjerojatno da će doći prije do opće nego lokalne korozije [2]. Slika 12 pokazuje nam mehanizam nastajanja pitinga na površini nehrđajućeg čelika u okolini bogatoj kloridima.



Slika 12. Mehanizam nastanka pitinga [16]

Rupičastu koroziju javlja se na malim, diskretnim područjima na površini metala na kojima je došlo do oštećenja zaštitnog pasivnog sloja, te pri tome metal reagira sa okolinom. Ponekad se rupičasta korozija može javiti i na naizgled zaštićenoj površini, stoga mehanizam nastanka ove vrste korozije nije sasvim jasan. Najčešće se javlja u atmosferi bogatoj kloridom. Kloridni ion jedan je od najjačih aniona u prirodi pritom napadajući mala nezaštićena područja metala. Ti dijelova postaju anode, a okolina se ponaša kao katoda te je uspostavljen lokalni galvanški članak. Brzina korozije tada dostiže veliki iznos. U nekim slučajevima zaštitni pasivni sloj se može ponovno stvoriti tijekom reakcije sprječavajući daljnju koroziju. Takva područja na metalu nazivaju se metastabilne rupice. No ukoliko ne dođe do repasivacije dolazi do nastavka korozije i pada pH vrijednosti kao rezultat hidrolize otopljenih iona metala kao što su  $Fe^{3+}$  i  $Cr^{3+}$ . Kloridni ioni ulaze u oštećeni dio da bi se uspostavila ravnoteža naboja. Posljedica toga je mala veličina rupice na površini metala, dok u unutrašnjosti dolazi do njenog izrazitog

povećanja [2]. Slika 13 prikazuje oštećenja na nehrđajućem čeliku djelovanjem rupičaste korozije.



**Slika 13. Primjeri djelovanja rupičaste korozije na razne vrste čelika [17]**

Katodna reakcija je od velikog značaja za nastajanje i širenje pitinga. Stoga potpuno uklanjanje kisika iz okoline će zaustaviti ovu vrstu korozije. Topljivost kisika ovisit će o temperaturi i koncentraciji soli u otopini. Nečistoće poput sulfata i nitrata koje ne oksidiraju mogu se ponašati kao inhibitori korozije. Međutim, količina tih nečistoća mora biti puno veća nego količina klorida da bi imali neki učinak. Najvažniji legirni elementi koji smanjuju rizik od pitinga su krom, molibden i dušik. Kao najvažniji legirni element u zaštitnom sloju visok sadržaj kroma je ključan za otpornost prema pitingu. Molibden ima još pozitivniji učinak na piting jer smanjuje količinu kloridnih iona u zaštitnom sloju. Visok udio nemetalnih dodataka, posebno sulfida može smanjiti otpornost nehrđajućih čelika na piting. Piting se češće javlja u stajaćim otopinama nego u protočnim medijima [2].

#### 4.2.1 Faktori koji utječu na rupičastu koroziju

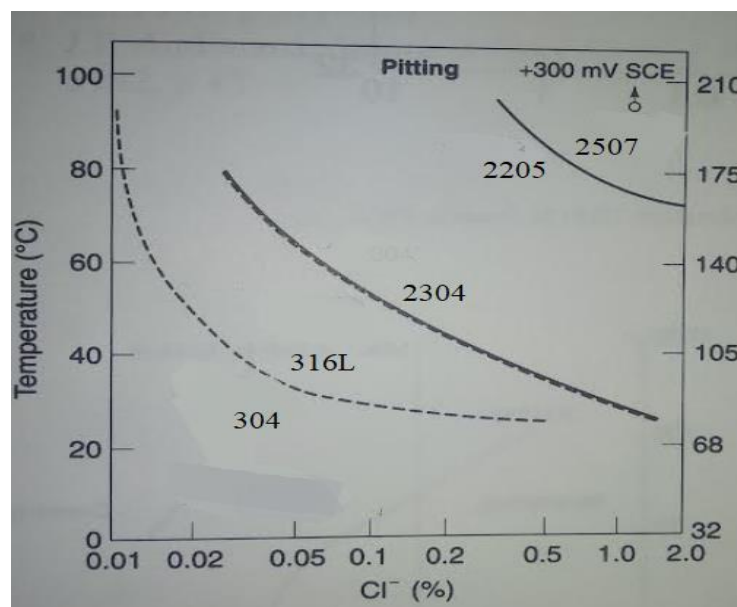
Za razliku od opće korozije koja se javlja gotovo uvijek, rupičasta korozija se javlja samo ukoliko za nju postoje idealni uvjeti. Faktori koji utječu na nastanak rupičaste korozije su [1]:

- količina klorida u atmosferi
- temperatura
- korozijski potencijal
- pH

U teoriji opasnost od nastanka pitinga raste sa porastom koncentracije klorida, povećanjem temperature, povećanjem korozijskog potencijala i smanjenjem pH vrijednosti.

##### 4.2.1.1 Kritična temperatura rupičaste korozije

Povezanost između količine klorida i temperature može se prikazati koristeći kritičnu temperaturu rupičaste korozije (eng. CPT - Critical pitting temperature). To je temperatura iznad koje će doći do pojave pitinga. CPT se u praksi mjeri tako da se čelična elektroda izloži nekom mediju. Temperatura se polagano povećava, temperatura pri kojoj dolazi do pojave pitinga je definirana kao CPT. [18]

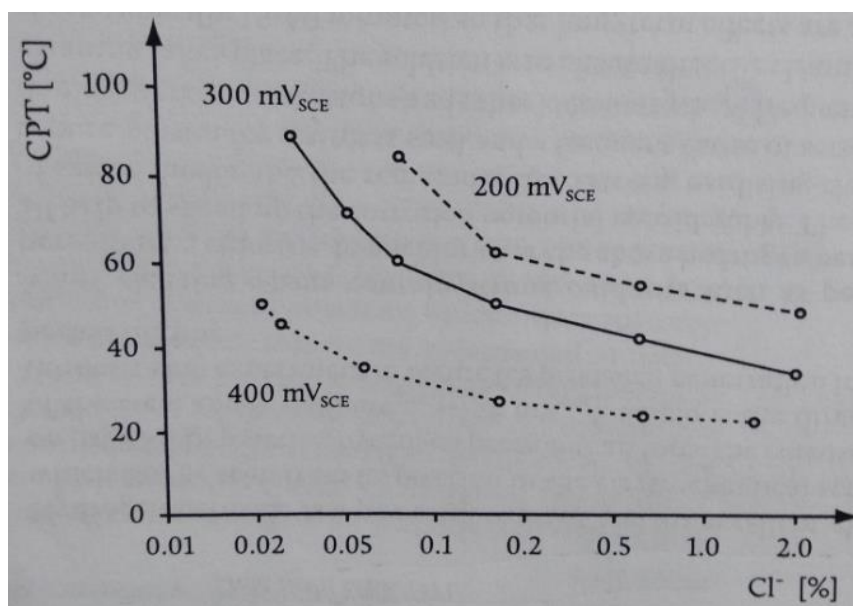


Slika 14. Ovisnost CPT o razini klorida u mediju za austenitne i duplex čelike [18]

Iz slike 14 koja prikazuje ovisnost CPT kod austenitnih i duplex čelika o udjelu klorida u mediju je vidljivo da je oblik krivulje za svaki čelik isti. Temperatura i količina klorida su obrnuto proporcionalne. Što je veća količina klorida, manja je temperatura. Pomoću toga dolazimo do zaključka da povećana temperatura i razina klorida daju negativan učinak na otpornost čelika na koroziju.

#### 4.2.1.2 Korozijski potencijal i pH

Značaj katodne reakcije se očituje preko korozijskog potencijala. Što je veći korozijski potencijal, više će katoda primiti elektrona, te će čelik lakše korodirati. Na slici je prikazan dijagram ovisnosti CPT o korozijskom potencijalu. Austenitni čelik AISI 316 je izložen trima različitim korozijskim potencijalima [18]. Na slici 15 prikazan je dijagram ovisnosti CPT o korozijskom potencijalu za austenitni čelik AISI 316L. Iz dijagrama se zaključuje da čelik izložen  $200\text{mV}_{\text{SCE}}$  nalazi iznad onoga izloženom  $300\text{mV}_{\text{SCE}}$  i  $400\text{mV}_{\text{SCE}}$  što znači da povećanjem korozijskog potencijala prije će doći do pojave rupičaste korozije.

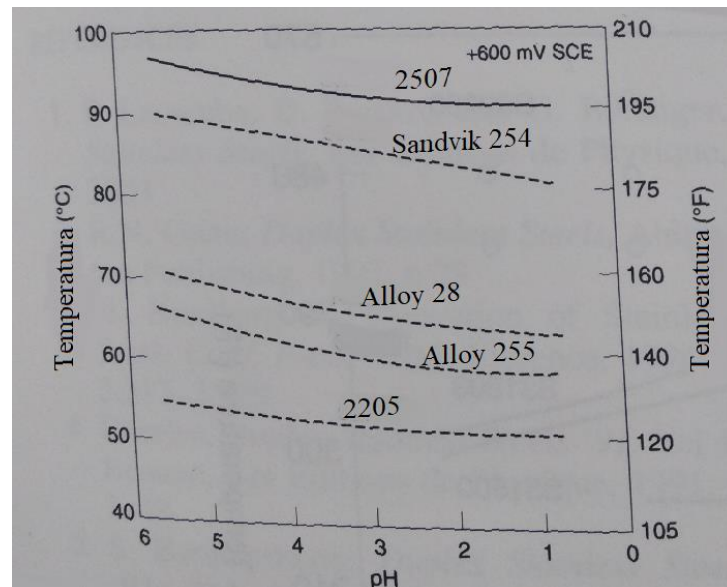


Slika 15. Ovisnost CPT o korozijskom potencijalu kod austenitnog čelika AISI 316L [18]

Zadnji faktor koji utječe na korozivnost je pH vrijednost. Ima mali utjecaj na čelik, ali ima određeni utjecaj na uvjete korozije [18]. Na slici 16 je prikazan dijagram ovisnosti CPT sa promjenom pH vrijednosti. Zaključujemo da povećanjem pH vrijednosti raste CPT. Dakle, što



je manji udio  $H^+$  iona u otopini brže će doći do pojave korozije. Zaključno, veći pH daje nam bolju otpornost na koroziju u određenom mediju.



Slika 16. Utjecaj pH vrijednost na CPT za različite vrste čelika [18]

#### 4.2.2 Utjecaj legirnih elemenata na rupičastu koroziju

Jasno je da nemaju sve vrste nehrđajućih čelika jednaku otpornost na rupičastu koroziju. To uvelike ovisi o udjelima[1]:

- kroma
- molibdena
- dušika
- nečistoća

Krom je osnovni legirni element i zbog njegovog utjecaja na stvaranje zaštitnog sloja vrlo je dobar zaštitnik od rupičaste korozije. Dakle, ukoliko čelik sadrži veći postotak kroma, bolja mu je otpornost na piting [1].

Molibden također sudjeluje u stvaranju zaštitnog sloja i njegov je utjecaj još jači nego kod kroma. Zaključak je da čelici sa većim udjelom molibdena imaju bolju otpornost na piting.

Postoje razlike u djelovanju kroma i molibdena. Dok molibden djeluje bolje na zaštitni sloj u kiseloj okolini, krom je učinkovitiji u oksidirajućem okolišu [19].

Utjecaj dušika na 'pasivnost' čelika je pozitivna, te je poželjno ukoliko čelik sadrži dušik. Također, dušik služi kao stabilizator austenita[1].

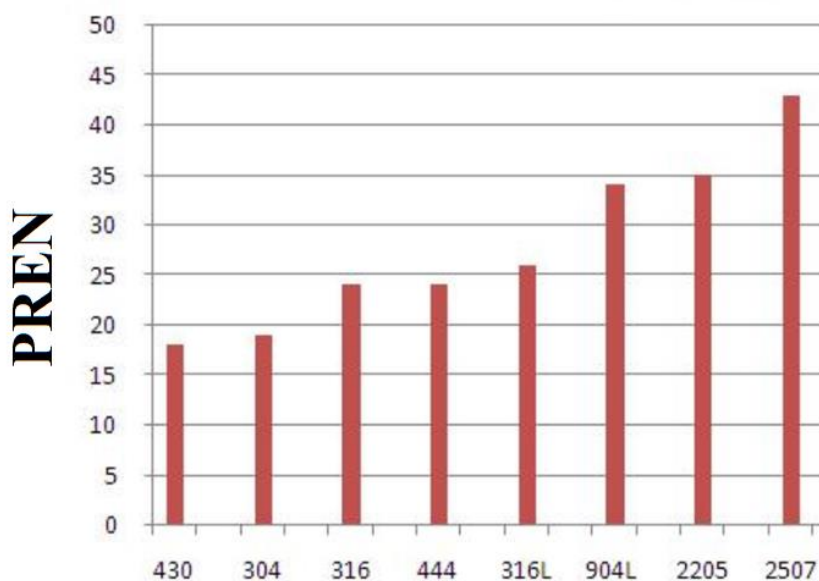
Zadnji faktor koji utječe na piting su nečistoće. Nehrđajući čelici nisu 100% homogeni, nego u sebi znaju sadržavati određene nečistoće. Mjesta na kojima se skupljaju nečistoće, znaju najčešće biti najizloženija koroziji. Jedna od opasnosti je sumpor, jer u kombinaciji sa manganom tvori manganov sulfid, koji smanjuje otpornost na koroziju. Mjesta na kojima dođe do stvaranja manganovog sulfida podložna su nastanku svih vrsta korozije [1].

#### **4.2.3 Ekvivalent otpornosti rupičastoj koroziji**

Kao što je navedeno ranije, krom, molibden i dušik djeluju pozitivno na otpornost koroziji. Potrebno je znati djeluju li jednako u postotcima na otpornost koroziji i koji element je najdjelotvorniji. Tu pomaže vrijednost ekvivalenta otpornosti rupičastoj koroziji (eng. PREN - Pitting resistance equivalent number). Ako je udio kroma osnovna mjera, laboratorijska istraživanja su pokazala da 1%Mo štiti ekvivalentno kao i 3,3%Cr, a 1% N štiti ekvivalentno kao 16% Cr. Tako da osnovna jednadžba glasi [1]:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N} \quad (3)$$

Dvije vrste nehrđajućih čelika sa jednakim iznosom PREN imat će jednaku otpornost prema inicijaciji rupičaste korozije. Veća vrijednost PREN daje bolju otpornost. Veći postotak legirnih elemenata zahtjeva veći trošak. Stoga je potrebno naći balans između korozijske otpornosti i cijene. [1] Na slici 17 je prikazan dijagram vrijednosti PREN za različite vrste nehrđajućih čelika. Vidimo da najlošiju vrijednost PREN ima feritni čelik 430, nakon njega idu austenitni čelici, a najveću vrijednost PREN imaju duplex i superduplex čelici.



Slika 17. Vrijednost PREN za različite vrste nehrđajućih čelika [20]

#### 4.2.4 Metode ispitivanja rupičaste korozije nehrđajućih čelika

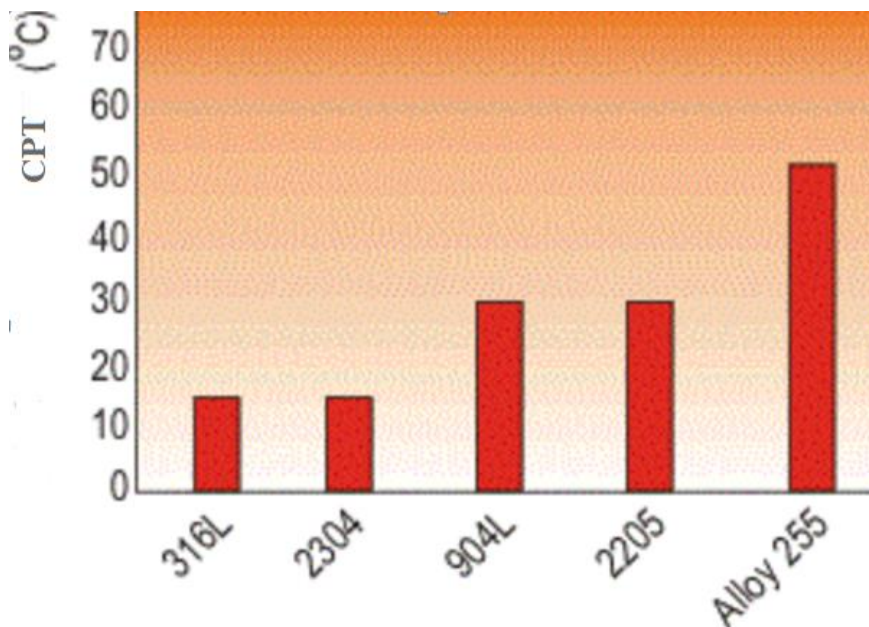
##### 4.2.4.1 Ispitivanje pomoću željeznog klorida ( $FeCl_3$ ) prema standardu ASTM G 48

ASTM G 48 je jedna od najpoznatijih metoda ispitivanja rupičaste korozije nehrđajućih čelika. Metoda se vrši ispitivanjem uzorka u 6% otopini  $FeCl_3$  u trajanju od 72 sata pri određenoj temperaturi. Iako je to najčešće korištena metoda za ispitivanje korozije, ona ima svojih mana. Koristeći ovu metodu kompletna površina uzorka je uronjena u otopinu, uključujući i rubove ili nagle prijelaze. Ti rubovi su više podložni rupičastoj koroziji nego ravna površina te prije dolazi do inicijacije i propagacije materijala. Ova metoda je vrlo dobra za testiranje zavarenih spojeva pošto su temperature pri kojima nastaje piting manje nego kod uzoraka gdje nema zavora [2].

Prema ovom standardu može se pomoću određene metode odrediti kritična temperatura pitinga (CPT). Ta metoda uključuje ispitivanje uzorka u kiselj otopini željeznog klorida (6%  $FeCl_3$  + 1% HCl). Ispitivanje se ponavlja u istim uvjetima na novim uzorcima, samo pri povećanoj temperaturi (otprilike oko 5°C), dok ne nastane dubina rupice > od 0.022mm. Temperatura pri kojoj je došlo do te pojave je CPT [2]. Na slici 18 je prikazan dijagram vrijednosti CPT za razne vrste nehrđajućih čelika prema ASTM G 48. Vidljivo je e vidi da austenitni čelici imaju



najnižu vrijednost CPT. Nakon njih dolaze duplex čelici, a najvišu vrijednost CPT ima superduplex čelik. Zaključuje se da je superduplex najotporniji na piting prema ovoj metodi.

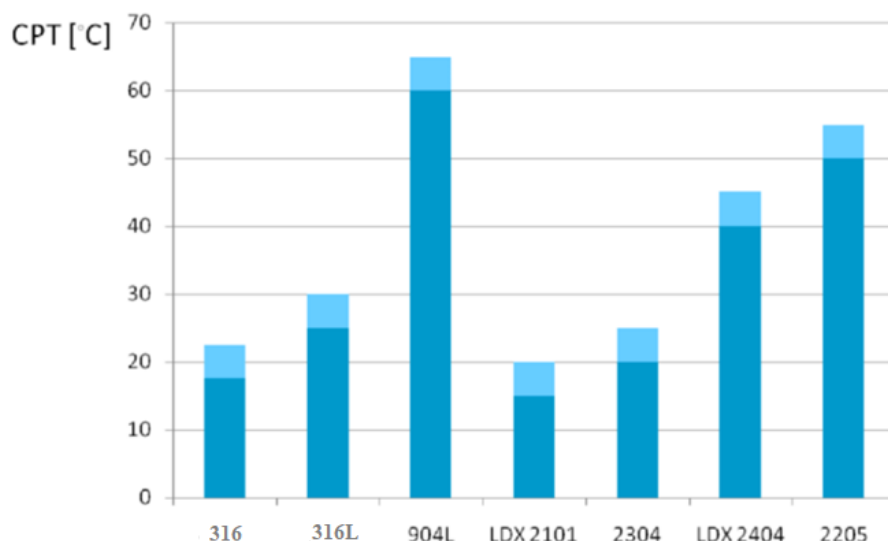


Slika 18. Vrijednost CPT za razne vrste nehrđajućih čelika prema ASTM G 48 [21]

Važno je naglasiti da vrijednost CPT služe samo za rangiranje otpornosti nehrđajućih čelika, ovisno o vrsti čelika, a pomoću toga ne može potpuno točno predvidjeti kako će se neki čelik ponašati u određenim uvjetima [2].

#### 4.2.4.2 Određivanje CPT prema standardu ASTM G 150

Prednost ove metode je u tome što se kao uzorak uzima samo relevantno područje bez oštih rubova. Ova metoda nam također daje vrijednost CPT, ali pomoću potencioštata. Uzorak se uranja u 1M otopinu NaCl pri temperaturi od 0°C i drži se na konstantnom potencijalu od 700mV. Referentna elektroda je zasićena kalomel elektroda SCE (Saturated Calomel Electrode). Uzorak je tada zagrijava intenzitetom od 1°C/min. Tada se mjeri gustoća, a CPT je definiran pri temperaturi gdje gustoća iznosi 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Ova metoda je vrlo brza pošto se vrijednost CPT postigne nakon otprilike 2-3 sata ovisno o vrsti čelika. Minimalna i maksimalna CPT koje se mogu postići ovom metodom su 10°C i 90°C [2]. Na slici 19 prikazan je dijagram ovisnosti CPT o vrsti nehrđajućeg čelika. Vidljivo je da najveću vrijednost CPT ima AISI 904L i duplex AISI 2205, dok najmanju vrijednost CPT ima AISI 316 i duplex čelik LDX 2101.



**Slika 19. CPT za austenitne i duplex čelike prema ASTM G 150 [22]**

#### 4.2.4.3 Ispitivanje uzoraka pomoću standarda ASTM A 923

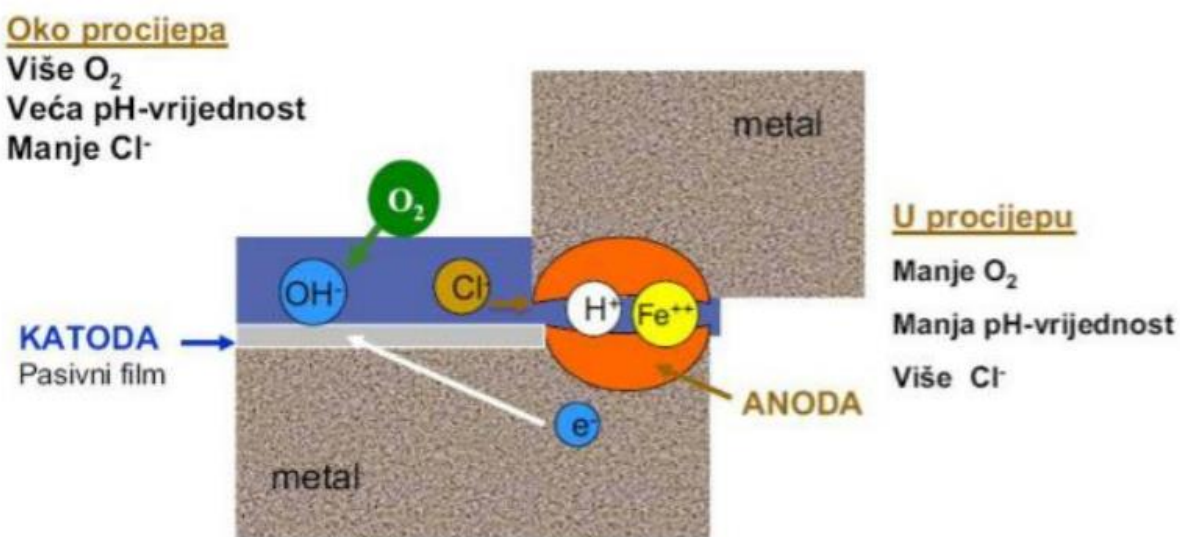
Svrha ove metode je korozijsko ispitivanje duplex čelika sa ciljem otkrivanja intermetanih faza u tim čelicima, te njegova otpornost na rupičastu koroziju. Vršiti se u 6% otopini  $\text{FeCl}_3$  u kojoj uzorak miruje 24 sata pri sobnoj temperaturi. Kriterij otpornosti je da je brzina korozije manja od  $10\text{mg}/\text{dm}^3$ . [2]

#### 4.2.4.4 Ispitivanje uzoraka pomoću standarda ASTM B 117

Ispitivanje uzoraka pomoću standarda ASTM B 117 danas je vrlo popularna metoda za ispitivanje otpornosti rupičastoj koroziji, posebno u automobilske industriji. Uzorci se u slanoj komori izlažu djelovanju slane magle (5% NaCl). Temperatura ispitivanja je  $35^\circ\text{C}$ . Iako se često koristi, ima i svojih nedostataka. Veliki nedostatak je taj, što je sadržaj klorida veći nego u okruženju morske vode. Okolina u komori je stoga agresivnija nego u prirodi, stoga se rezultati ne mogu primijeniti u stvarnim uvjetima. Drugi nedostatak je taj što je mehanizam korozije različit za različite materijale, npr. ukoliko imamo ugljični čelik sa premazom, ugljični čelik će pri ispitivanju ostati neporozan, dok nehrđajući čelik može biti izložen napadu lokalne površinske korozije. Zaključuje se da će ugljični čelik sa premazom imati bolju otpornost na koroziju pri kratkotrajnom ispitivanju, a nehrđajući čelik pri dugotrajnom ispitivanju [2].

### 4.3 Korozija u procijepu

Kako i samo ime govori ova vrsta korozije nastaje u pukotinama, procjepima i u ostalim zatvorenim prostorima. U uskim procjepima utjecaj kapilarnih sila je velik i stoga je gotovo nemoguće spriječiti protok kapljevine. Do kemijske reakcije najčešće dolazi u vlažnom okolišu zbog nedostatka kisika. Zaostala tekućina u procjepu tako neće moći primiti oksidans, što dovodi do razlike u kemijskom sastavu između otopine u procjepu i vanjske otopine te povećavanje rizika od korozije. Hidrolizom malog udjela otopljenog metala u procjepu uzrokuje se smanjenje pH otopine, te kloridni ioni ulaze u zonu procjepa da bi se postigla stabilnost [2]. Slika 20 prikazuje mehanizam nastajanja korozije u procjepu između dva ista metala.



Slika 20. Mehanizam nastajanja korozije u procjepu [23]

Pojava korozije u procjepu naročito je povezana s oblikovanjem konstrukcije i tehnologijom izrade. Loša konstrukcijsko-tehnološka rješenja najčešći su uzrok iniciranja ovog korozijskog oblika. Korozija u procjepu javlja se i ispod naslaga, nečistoća, na mjestima gdje se dugotrajno zadržava agresivni medij, odnosno tamo gdje je lošim konstrukcijskim rješenjima to omogućeno. Stoga, svako konstrukcijsko rješenje koje ima za posljedicu nastanak procjepa treba izbjegavati radi onemogućivanja iniciranja ovog korozijskog fenomena [2,13]. Na slici 21 prikazana je korozija u procjepu sustava cijevi od austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 304.

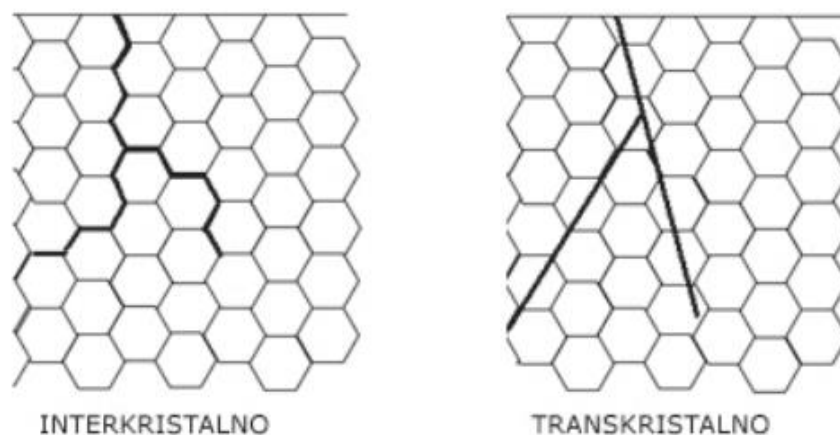


**Slika 21. Primjer korozije u procjepu kod cijevi nehrđajućeg čelika AISI 304L [24]**

Dodatno, procjepi ponekad predstavljaju i povoljno mjesto za nastanjivanje različitih mikroorganizama koji su u njemu zaštićeni od vanjskih nepovoljnih uvjeta, a superponiranje kemijskih i bioloških procesa koji se u tom slučaju odvijaju dovodi do vrlo intenzivnih i izuzetno brzih razornih korozivskih oštećenja [2].

#### 4.4 Napetosna korozija

Napetosna korozija je selektivni oblik korozije na materijalu koji nastaje istodobnim djelovanjem mehaničkih naprezanja i korozijskih reakcija. Napetosnu koroziju izazivaju vlačna naprezanja koja su češće unutarnja (zaostala) nego vanjska, a uglavnom su posljedica zaostalih naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja u okolini povišene temperature, tlaka i opasnih otopina [2,25]. Pukotine mogu biti interkristalne i transkristalne kako je to prikazano slikom 22.



**Slika 22. Načini širenja pukotina kod napetosne korozije [25]**

Korozijski procesi teško su uočljivi, a rezultiraju velikim gubitkom mehaničke čvrstoće, kasnije i lomom, a sve to uz mali gubitak mase materijala. Za pojavu i nastanak napetosne korozije moraju biti ispunjena tri uvjeta [25]:

- materijal sklon napetosnoj koroziji
- agresivni medij koji u kombinaciji s materijalom pogoduje nastanku napetosne korozije
- naprezanje

Ukoliko jedan od ta tri uvjeta nije zadovoljen, neće doći do napetosne korozije. Mnogo je mehanizama koji utječu na nastanak i razvoj napetosne korozije. Važno je istaknuti tri koja su najčešća [25]:

- aktivno područje razaranja
- vodikova krhkost
- raspucavanje površinskog sloja (filma)

Spomenuti mehanizmi zasebno nisu dovoljni za nastanak i propagaciju napetosne korozije. Oni zahtijevaju međudjelovanje s raznim kemijskim procesima i reakcijama koji direktno utječu na brzinu širenja pukotine. Pojavom većeg broja mehanizama te procesa i reakcija koje pogoduju napetosnoj koroziji, brzina propagacije napetosne korozije bit će veća neovisno o postojećem naprežanju. Najizravniji način kontrole napetosne korozije je kontrola agresivnog okruženja. To je i metoda koja je vrlo rijetko moguća jer često same konstrukcije služe za transport agresivnih medija ili se nalaze u agresivnom okruženju koje ne možemo izbjeći. U tom slučaju moguća je primjena prevlaka na materijalima, izmjena elektrodnog potencijala, a vrlo učinkovita može biti primjena inhibitora korozije [25]. Na slici 23 prikazan je primjer napetosne korozije austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316, dok je na slici 24 prikazan primjer transkristalne napetosne korozije austenitnog čelika AISI 316.



**Slika 23. Primjer napetosne korozije nehrđajućeg čelika AISI 316[25]**



**Slika 24. Transkristalna napetosna korozija AISI 316 čelika[25]**



#### 4.5 Interkristalna korozija

Interkristalna korozija predstavlja koroziju koja se javlja na granicama zrna u materijalu. Ova vrsta korozije je predstavljala puno veću opasnost u prošlosti jer su nehrđajući čelici imali puno veći postotak ugljika. Međutim u moderno vrijeme proizvodnja nehrđajućih čelika je pronašla metode za smanjenje postotka ugljika, a najpoznatija je AOD (eng. argon oxygen deacarbonisation). Tako da je u današnje vrijeme interkristalna korozija postala rijetkost. Interkristalna korozija posebno je bila česta kod austenitnih nehrđajućih Cr-Ni čelika jer uslijed difuzijskih procesa i velike sklonosti ugljika prema kromu, pri temperaturama od 400 do 800°C, na granicama zrna kod ovih materijala formiraju se kromovi karbidi  $Cr_{23}C_6$ . Udio kroma u karbidima je visok, a s obzirom da je difuzija kroma u austenitu niska okolna područja postaju siromašna kromom te im je smanjena korozijska otpornost. Također čelici sa velikim postotkom ugljika postaju otporni na ovu vrstu korozije ukoliko sadrže titan ili niobij jer ugljik ima velik afinitet prema Ti i Nb, te dolazi do stvaranja Ti i Nb karbida pri čemu krom ostaje netaknut [2]. Na slici 25 prikazana je interkristalna korozija na površini zavarenog spoja nehrđajućeg čelika.



**Slika 25.** Interkristalna korozija na području zavarenog spoja nehrđajućeg čelika [26]

## 4.6 Galvanska korozija

Kada su dva različita materijala povezana električno i uronjena u provodnu tekućinu, tj. elektrolit, njihova korozijska svojstva se značajno razlikuju nego kada ti metali nisu povezani. Manje plemenitiji metal, anoda, je izložena koroziji, dok je plemenitiji metal (katoda) zaštićen od korozije [2].

Korozija najčešće nastaje na mjestu gdje se dva metala spajaju. Jakost galvanske korozije ovisi o jačini elektrokemijske korozije, ali i o drugim faktorima kao što su [2]:

- razlika u plemenitosti između dva metala
- veličina dodirne površine između dva metala
- vodljivost otopine

Stoga je, kao osnovna mogućnost izbjegavanja ovakvih pojava uvijek nužno voditi računa o položaju pojedinih konstrukcijskih elemenata u galvanskom nizu i odabirati materijale koji su bliski. Osim pravilnog odabira materijala prilagođenog uvjetima eksploatacije, kako bi se spriječio nastanak kontaktne bimetalne korozije vrlo bitan čimbenik je pravilno konstrukcijsko oblikovanje, kao i sprječavanje direktnog kontakta raznorodnih materijala u električni vodljivim i agresivnim medijima [2]. Slika 26 prikazuje galvansku koroziju između bakrenog vijka i željezne matice. Vidimo da je zbog lošijeg redukcijskog potencijala željezna matica korodirala, dok je bakreni vijak ostao netaknut.



Slika 26. Galvanska korozija između bakrenog vijka i čelične matice [27]



## 5 MEHANIZMI ZAŠTITE OD KOROZIJE

Sve veća upotreba konstrukcijskih čelika zahtjeva dobra korozijsku postojanost istih uz dobra mehanička svojstva i stupanj obradljivosti. Ukoliko sam materijal ne može ispuniti dobra korozijska svojstva potrebno je primijeniti neku od metoda za zaštitu od korozije. Najvažnije su [28]:

- zaštitu od korozije nanošenjem prevlaka,
- konstrukcijsko - tehnološke mjere,
- električne metode zaštite i
- zaštita promjenom okoline

### 5.1 Zaštitne prevlake

Zaštitne prevlake su najčešća metoda za zaštitu od korozije. Koriste se za dugotrajnu zaštitu različitih konstrukcija u širokom nizu korozijski agresivnih okoliša, počevši od atmosferskog izlaganja, pa sve do najzahtjevnijih eksploatacijskih uvjeta u postrojenjima kemijske industrije. Iako su to najčešće vrlo tanki premazi na površini materijala, upravo oni štite kompletan materijal od vanjskog utjecaja. Zaštitne prevlake možemo podijeliti u tri vrste [28]:

- metalne (npr. prevlake nikla, zlata, cinka, itd.),
- nemetalne anorganske (npr. konverzijske prevlake, anodizacijske prevlake, keramičke prevlake i prevlake emajla, itd.) i
- organske (npr. premazi, tj. boje i lakovi, polimerne prevlake, itd.)

Iako im je osnovna funkcija zaštita od korozije, mogu poslužiti i za postizanje boljih fizičkih svojstava materijala i bolje zaštite od mehaničkog trošenja. Ovisno u okolnom mediju potrebno je odabrati pogodnu vrstu premaza sa ciljem što bolje zaštite. Nerijetko se ova metoda može kombinirati sa drugim metodama zaštite (električne, zaštita inhibitorima, konstrukcijske mjere i sl. [28])

## 5.2 Konstrukcijsko – tehnološke mjere zaštite

Pravilnim oblikovanje konstrukcije i odabir materijala, prvi je korak u zaštiti materijala od korozije. Prema tome o oblikovanju uvelike ovise vrsta, oblik, intenzivnost i tok korozije, jednom riječju, karakter korozije, i to pogotovo ako ono djeluje i na vanjske čimbenike oštećivanja, što je u praksi čest slučaj. Mnoge konstrukcijske i tehnološke mjere mogu znatno usporiti korozijski proces i produžiti vijek trajanja opreme. Najopćenitije pravilo je da se mora izbjeći bilo koja heterogenost (lokalna naprezanja, temperaturne razlike, mjesta gdje se vlaga nakuplja, i sl.). Neke od najvažnijih konstrukcijskih mjera su [28]:

1. Što jednostavnije oblikovati konstrukciju kako bi se mogla lako čistiti i kvalitetno zaštititi prevlakama.

To se najviše odnosi na dijelove konstrukcija gdje se nalaze oštri rubovi jer kod tih područja teže je zaštititi materijal sa površinskim premazom. Zato je bolje rješenje ukoliko je to moguće uvoditi skošenja umjesto oštih rubova.

2. Onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina, osigurati da one mogu lako otjecati pri eksploataciji i pranju.

Voda je jedan od najčešćih uzročnika korozije. Stoga njezino nakupljanje i zadržavanje jedan je od problema s kojim se može susresti u industriji. Radi korozijske otpornosti i trajnosti konstrukcije, potrebno je oblikovati konstrukciju tako da se na njoj ne zadržava voda, odnosno nužno je osigurati njezino otjecanje, te je potrebno spriječiti nastanak različitih naslaga. Treba izbjegavati oštre uglove u kojima se mogu zadržavati naslage. Također je naročito važno pravilno postaviti otvor za istjecanje [28].

3. Izbjegavati spajanje metala različitih stupnjeva plemenitosti s ciljem izbjegavanja pojave bimetalne korozije.

Ukoliko nije moguće koristiti konstrukcijske materijale istog ili sličnog potencijala, potrebno je spriječiti njihov međusobni kontakt pomoću izolacije. Na taj način sprečavamo galvansku koroziju između dva metala različitih potencijala.

U mnogim okolinama korištenje izolacije često nije izvedivo jer bi bila uništena. U takvim slučajevima treba koristiti plemenitiji metal za spajanje dijelova manje plemenitog metala, jer

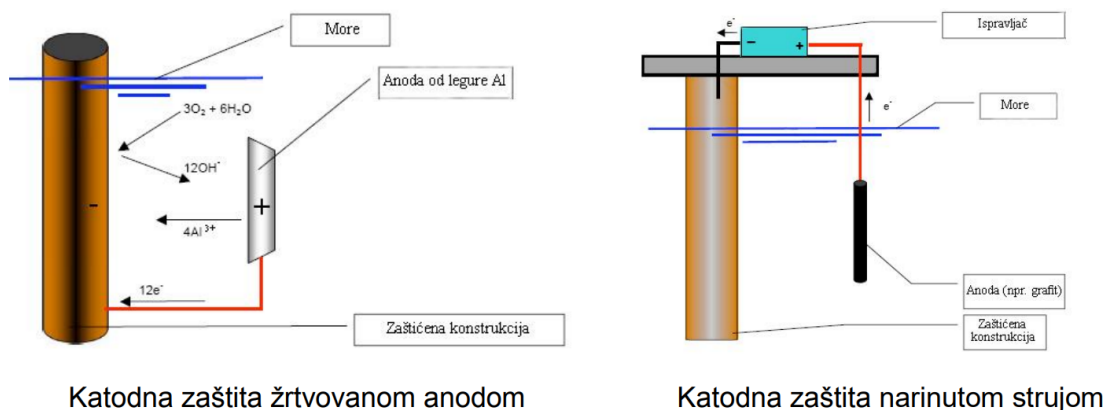
u suprotnom, intenzivno razaranje spojnog elementa (npr. zavarenog spoja) može dovesti do izuzetno ozbiljne korozije. [28]

### 5.3 Elektrokemijske metode zaštite

Danas se elektrokemijska zaštita upotrebljava kao zaštita metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje zaštite premazima. Ovisno o stupnju polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna. Elektrokemijska zaštita pruža izvanredne tehničke mogućnosti, veliku sigurnost i ekonomičnu zaštitu metala od korozije ukoliko se provede [28].

#### 5.3.1 Katodna zaštita

Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala. Postupak se temelji na privođenju elektrona metalu pomoću dva načina. Prvi je privođenje elektrona iz negativnoga pola istosmjerne struje (narinuta struja), a drugi iz neplemenitijeg metala (žrtvovana anoda), sve dok potencijal objekta ne padne ispod zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnom potencijalu anode korozijskoga članka, čime nestaje afinitet za koroziju, tj. metal postaje imun. Zaštita žrtvovanom anodom se provodi spajanjem konstrukcije s neplemenitijim metalom u galvaniski članak, u kojem je zaštitnik anoda. Anoda se počinje otapati, a na konstrukciji se uspostavlja elektroodni potencijal pri kojem se odvija katodna reakcija. Za zaštitu čeličnih konstrukcija rabe se protektori od Zn, Mg, Al i njihovih legura. Slika 27 prikazuje metode električne zaštite [28].



Slika 27. Električne metode zaštite [28]

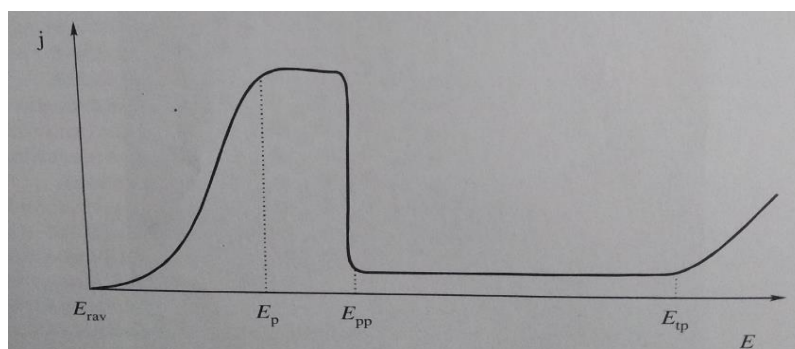
Zaštita narinutom strujom temelji se na privođenju elektrona metalu iz negativnog pola istosmjerne struje (DC). U ovom slučaju metal koji ima ulogu anode, ne mora imati niži potencijal od metala kojeg štiti, već prirodni polaritet mijenja narinuta struja u zatvorenom strujnom krugu. Anode kod ovog oblika zaštite mogu biti topljive (ugljični čelik) i netopljive (ferosilicij, grafit, ugljen, nikal, itd.). Zaštita narinutom strujom koristi se za šticeenje različitih ukopanih i uronjenih konstrukcija, a posebno se često koristi i u za zaštitu brodskih konstrukcija [28].

### 5.3.2 Anodna zaštita

Anodnom polarizacijom metala koji se mogu pasivirati postiže se tzv. anodna zaštita Slično katodnoj zaštiti i anodna zaštita se provodi na dva načina [29]:

- izvorom istosmjerne struje (spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje)
- protektorom (spajanjem s elektropozitivnijim metalom)

Kod prvog načina anodna zaštita djeluje samo u ograničenom području potencijala (od  $E_{pp}$  do  $E_{tp}$ ) pa je kod ove izvedbe najvažnije određivanje područja potencijala pri kojem se metal nalazi u pasivnom stanju. Anodnom polarizacijom preko vanjskog izvora istosmjerne struje korozija metala se smanjuje održavanjem u području pasiviranja. Pri anodnoj zaštiti se koristi potenciostat, da bi se izbjeglo nepoželjno pomicanje potencijala. Anodna zaštita nije djelotvorna u prisustvu klorida u elektrolitu, jer oni sprječavaju stvaranje kompaktnog zaštitnog sloja i dovode do nastanka pitinga. Na slici 28 prikazana je krivulja anodne polarizacije s jasno vidljivim područjem pasivnosti metala, gdje je  $j$  – gustoća struje,  $E_{rav}$  – ravnotežni potencijal,  $E_p$  potencijal početka pasiviranja,  $E_{pp}$  – početak potpunog pasiviranja i  $E_{tp}$  – potencijal transpasiviranja. Vidi se da je djelovanje anodne zaštite u području ( $E_{pp} \rightarrow E_{tp}$ ).



Slika 28. Krivulja anodne polarizacije [29]

Zaštita metala protektorom postiže se spajanjem s metalom čiji je potencijal pozitivniji od potencijala metala koji se zaštićuje. Elektropozitivniji metal naziva se katodni protektor. Za anodnu zaštitu nije dovoljno spajanjem s katodnim protektorom učiniti korozijski potencijal pozitivnijim, nego ga pomaknuti u područje pasivnog stanja. Prije izvođenja postupka potrebno je odrediti gustoću struje pasiviranja i područje pasiviranja u ovisnosti o faktorima korozijske sredine. Ukoliko se dobro provede, može mnogostruko smanjiti brzinu korozije metala. Usprkos dobrim karakteristikama, zbog svojih ograničenja s obzirom na sklonost metala pasivaciji i skupoće ne upotrebljava se često [29].

#### 5.4 Zaštita promjenom okolnosti – inhibitori korozije

Inhibitori korozije su tvari anorganskoga ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Najčešća je podjela inhibitora na anodne, katodne i miješane u ovisnosti o tome koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba ta procesa [28].

Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju metala. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , nitriti,  $\text{NO}_2^-$ , molibdati,  $\text{MoO}_4^{2-}$  prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje (snažno kočenje procesa korozije = spora korozija). Takvi se inhibitori često nazivaju "opasnima" jer uz nedovoljnu koncentraciju ne zaštićuju čitavu metalnu površinu, osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu površinu, što izaziva rupičastu koroziju [28].

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika). Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije  $\text{H}^+$  i izlučivanja vodika (npr., spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni [28].

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi i sulfidi. [28]

## 6 KOROZIJA U VODENIM MEDIJIMA

Voda je jedan od najvažnijih faktora bez koje život ne bi bio moguć. Kao takva često se smatra potpuno bezopasnom. Međutim voda je jedan od najagresivnijih medija za sve metalne konstrukcije uključujući i nehrđajuće čelike. Kada govorimo o vodi najčešće se spominje obična voda iz slavine (tj. voda za piće), ali kemijski gledajući postoje različite vrste vode kao što su: morska voda, kišnica, bazenska voda, destilirana voda, itd. Različite vrste vode sadrže mikroorganizme, dodane kemikalije ili kontaminante koji u mnogim slučajevima imaju utjecaj na koroziju u vodi [2]. Na slici 29 prikazane su korozija ugljičnih čelika i nehrđajućih čelika izloženih vodi.



**Slika 29. Korozija ugljičnih i nehrđajućih čelika u vodenoj okolini [31]**

### 6.1 Čimbenici koji utječu na korozivnost u vodi

Postoje razni čimbenici koji utječu na korozivnost u vodenim medijima od kojih su najvažniji: [2,30]:

- koncentracija klorida
- temperatura
- koncentracija kisika
- vrijednost pH
- protok vode
- mikroorganizmi

### 6.1.1 Koncentracija klorida o otopini

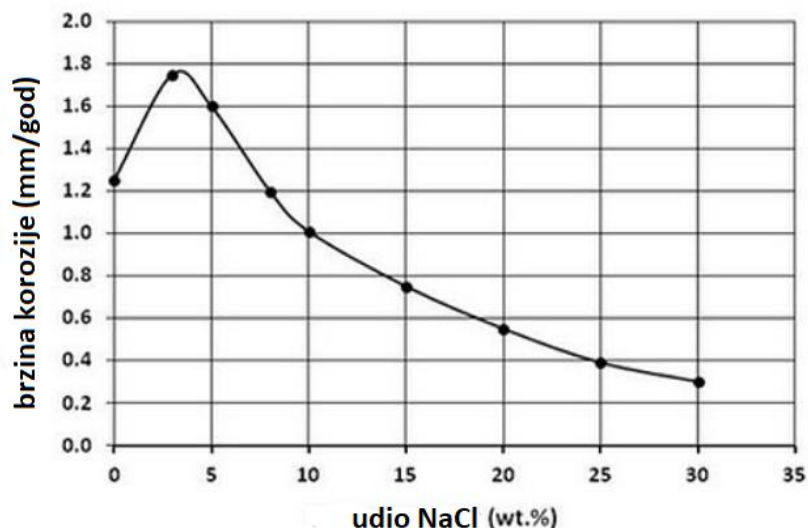
Jedan od najvažnijih faktora korozije je kloridni ion pošto je prisutan u svim vrstama vode. Razina klorida varira ovisno o vrsti vode, pa su tako dane određene vrijednosti za različite vrste vode [2]:

- svježa voda 10-300ppm
- slankasta voda >300ppm
- morska voda 18000-30000ppm
- Mrtvo more 200 000 ppm

Glavni utjecajni konstituenti na sastav i svojstva morske vode smatraju se oni koji imaju udjel veći od 1 mg/L i na koje znatno ne utječu biološki procesi. Sadržaj soli u morskoj vodi se najčešće izražava kao salinitet, koji izražava ukupni sadržaj soli u gramima po kilogramu morske vode. Radi lakoće kojom se može odrediti sadržaj klorida, često se izražava klorinitet (Cl) morske vode, koji se prema salinitetu odnosi [30]:

$$\text{Salinitet} = 1.8 \times \text{klorinitet}$$

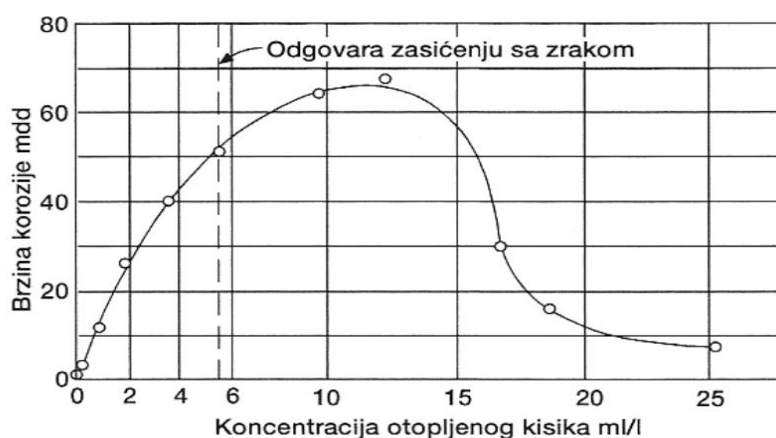
Salinitet se, kao i klorinitet, najčešće izražava u promilima. Ova relativno dogovorna konverzija u većini slučajeva je zadovoljavajuća, jer je varijacija saliniteta na otvorenim morima relativni mala i kreće se između 33 i 37 promila. Lokalni uvjeti mogu bitno utjecati na salinitet morske vode. Proces koji utječu na salinitet su isparavanje, padaline i utjecanje riječnih tokova u more. Salinitet morske vode je najvažniji faktor koji utječe na korozijske procese u morskoj vodi. Otopljene soli djeluju na električnu vodljivost vode. Što je vodljivost bolja, lakše će doći do elektrokorozijskih procesa. Salinitet od 33 – 37 ‰, što je uobičajena vrijednost saliniteta morske vode, je koncentracija koja daje najveću korozivnost. Sljedeća pojava vezana uz salinitet koja djeluje na korozijske procese je svojstvo kloridnih iona da djeluju na razaranje pasivnog filma. Povećanjem koncentracije kloridnih iona, prije će doći do proboja pasivnog filma i stvaranja lokalne korozije. Za održavanje stabilnog pasivnog sloja potreban je stalan i obilan dotok kisika. Na slici 30 je prikazan ovisnosti brzine korozije o udjelu NaCl u vodi. Vidi se da je korozijsko djelovanje najjače pri 3,5% NaCl u vodi i nakon toga opada [2,30].



Slika 30. Ovisnost brzine korozije legiranih čelika o udjelu NaCl [32]

### 6.1.2 Koncentracija kisika

Kako je redukcija kisika u vodi katodna reakcija, otopljeni kisik je važan faktor koji utječe na agresivnost medija. U prisustvu jakih oksidanata, otvoreni potencijal kruga uzorka čelika bit će polariziran na anodi i njegova vrijednost može premašiti vrijednost potencijala pri kojem nastaje piting. Tako da na mjestima gdje je oksidant dodan u vodu može doći do nastanka pitinga [30]. Na slici 31 je prikazan dijagram utjecaja udjela otopljenog kisika u vodi na brzinu korozije nehrđajućih čelika. Iz dijagrama se vidi da povećanjem razine kisika raste brzina korozije.

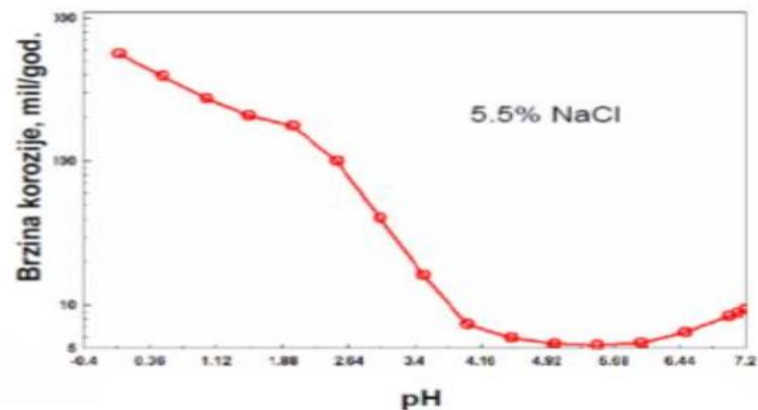


Slika 31. Utjecaj udjela kisika otopljenog u vodi na brzinu korozije čelika [9]



### 6.1.3 Utjecaj pH vrijednosti

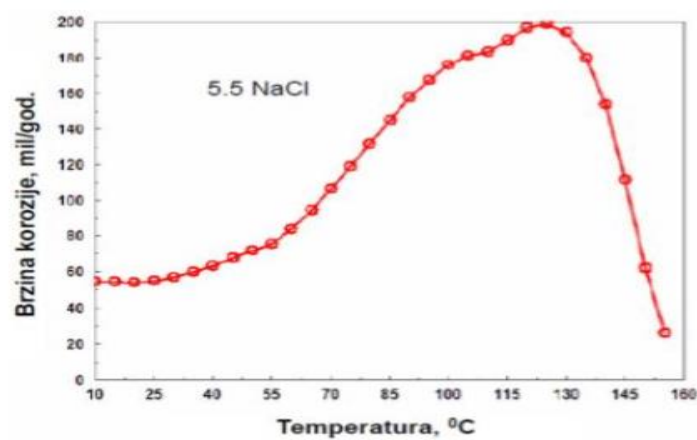
Hoće li doći do korozije u vodenim medijima također ovisi o pH vrijednosti tekućine. Na slici 32 iz dijagrama vidljivo je da se porastom pH vrijednosti smanjuje brzina korozije metala. Iznimka od pravila su visoko lužnate otopine gdje dolazi opet do rasta brzine korozije [2].



Slika 32. Utjecaj pH vrijednosti na brzinu korozije u otopini 5.5% NaCl [33]

### 6.1.4 Utjecaj temperature

Iz dijagrama na slici 33 vidljivo je da se korozivnost vode uobičajeno povećava sa povećanjem temperature, osim kada je prisutan biofilm. U takvim uvjetima zagrijavanje vode može biti djelotvorno jer biofilm gubi svoja svojstva pri temperaturama između 15 i 40°C [33].



Slika 33. Utjecaj temperature na brzinu korozije u otopini 5.5%NaCl [33]

### **6.1.5 Utjecaj protoka vode**

Utjecaj protoka vode na proces korozije je drugačiji za drugačije materijale. Za materijale kod kojih se otpornost koroziji temelji na zaštitnom oksidnom sloju, kao kod nehrđajućih čelika, povećani protok najčešće poboljšava pasivnost jer je pristup kisiku poboljšan. Nehrđajući čelici su tolerantni na protok vode do 30m/s [33].

### **6.1.6 Mikroorganizmi**

Kada nehrđajući čelici dođu u kontakt sa vrstom vode koja sadrži mikroorganizme može doći do nastanka biofilma na površini. Djelovanje mikroorganizama u korozivskom sustavu uzrokuje nastanak mikrobiološke korozije. Ukoliko taj proces traje duže vrijeme doći će do rasta sloja što ima za posljedicu moguću ispod slojnu koroziju materijala. Nakupljanje biofilma na površini također ima za posljedicu galvanski pomak (tzv. oplemenjivanje). Biofilm ima katalitički efekt na proces redukcije kisika, što za posljedicu ima plemenitije korozivske potencijale i veći utjecaj na katodnu polarizaciju. Zbog toga su galvanska i korozija u procjepu korozija puno češće u prirodnoj vodi nego u sterilnoj [2].

## 7 ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

U kemijskoj kinetici određuju se brzine reakcije i red reakcije. U elektrokemijskoj kinetici dopunska mogućnost proizlazi iz činjenice da su reaktanti nabijene čestice, pa na brzinu reakcije direktno utječe razlika potencijala u elektrokemijskom dvosloju. Promjenom potencijala, može se utjecati na brzinu elektrokemijske reakcije. Povezanost između brzine reakcije, struje i potencijala karakteristična je za određene reakcije predstavlja dragocjen podatak u analizi procesa na elektrodama. Zato je u analizi elektrodnih procesa značajno eksperimentalno određivanje međusobne ovisnosti između jakosti struje i elektrodnog potencijala [34].

### 7.1 Elektrokemijska korozivna ispitivanja istosmjernom strujom

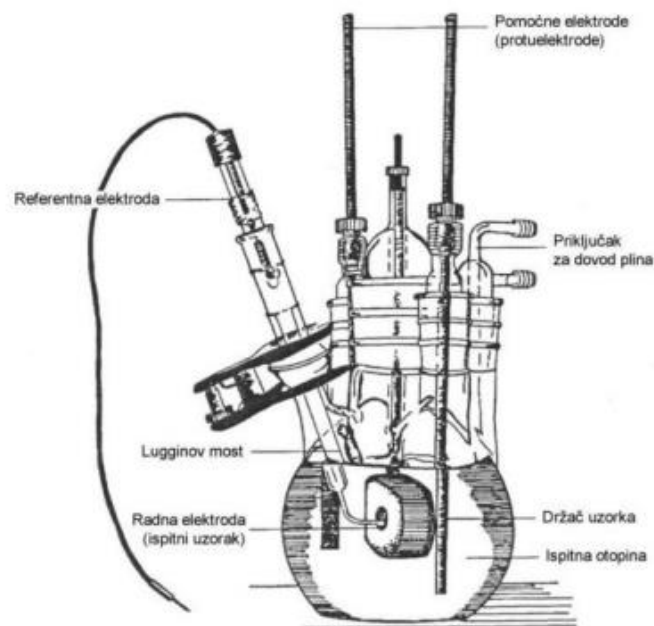
Kod elektrokemijskog ispitivanja korozije upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja. Razlikujemo potenciostatska i galvanostatska mjerenja. Potenciostatska polarizacija provodi se pomoću potencioštata. Potenciostat je uređaj pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustav. Kod galvanostata je obrnut slučaj. Na mjernoj elektrodi uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Karakteristika polarizacijskih mjerenja je djelovanje na sustav nekim vanjskim signalom, te praćenje odziva sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja – napon, te se na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva slika o korozivnom ponašanju određenog materijala. Kod elektrokemijskih mjerenja najčešće koristimo tri elektrode [34]:

- radna (ispitivani uzorak)
- referentna (Ag/AgCl, Cu/CuSO<sub>4</sub>)
- pomoćna elektroda (grafit ili platina)

Radna elektroda je elektroda kojoj se mjeri potencijal. Potrebno ju je uvijek pripremiti za mjerenje. Mjerna površina je najčešće 1cm<sup>2</sup>, dok se ostatak mora zaštititi, te ne smije doći u kontakt sa medijem.

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala, te ona ne sudjeluje u strujnom krugu, već se pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode. Najčešći je primjer zasićena kalomel elektroda (ZKE). Ona ima elektrodni potencijal  $+0.242$  V s obzirom na vodikovu elektrodu.

Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Najbolji materijal za izradu protuelektrode je grafit zbog svojih korozivnih svojstava i dobre vodljivosti [34]. Slika 34 prikazuje raspored elektroda pri elektrokemijskom ispitivanju.



**Slika 34. Elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [34]**

### 7.1.1 Određivanje korozijskog potencijala

Kod elektrokemijskog ispitivanja mjeri se vremenska promjena potencijala između elektroda galvanskog članka pomoću uređaja s velikim električnim otporom kroz koji prolazi minimalna struja. Za određivanje elektrodnog potencijala potrebno je mjerenje elektromotorne sile između radne elektrode i neke referentne elektrode poznatog potencijala. Kao osnova za mjerenje potencijala služi nam vodikova elektroda čiji potencijal iznosi nula volta kod svih temperatura. Međutim ova se elektroda zbog složenosti izrade ne upotrebljava kao referentna, već je praktičnija upotreba drugih elektroda (npr. kalomel). Mjerenjem razlike potencijala utvrđuje se je li korozija upravljana anodno ili katodno i mijenja li se njezin

mehanizam ovisno o vremenu. Nedostatak je što na temelju dobivenih rezultata nije moguće dobiti kvantitativne podatke o brzini korozije [34].

### 7.1.2 Metoda Tafelove ekstrapolacije

Tafelovu ekstrapolaciju opisuje temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike (Butler – Volmerova jednadžba) i ona kaže da je ukupna opisana struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se zbivaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a nisu pod difuzijskom kontrolom, a glasi [34]:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (4)$$

gdje je:

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

$j_0$  - gustoća struje izmjene

$\eta$  - prenapon,  $\eta = E - E_0$  [mV]

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

$R$  – opća plinska konstanta,  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$T$  – Termodinamička temperatura [K]

$\alpha$  – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije, struja se također može zanemariti, a jednadžba poprima slijedeći oblik (5):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (5)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik (6):

$$\eta = \frac{-2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (6)$$

koja se može pisati i u slijedećem obliku (7):

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (7)$$

gdje su:

$$a_k = \frac{2,303RT}{azF} \log j_0 \quad (8) \quad a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad (9)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (10) \quad b_k = \frac{2,303RT}{azF} \quad (11)$$

$a_a$  – odsječak na osi y anodnog pravca

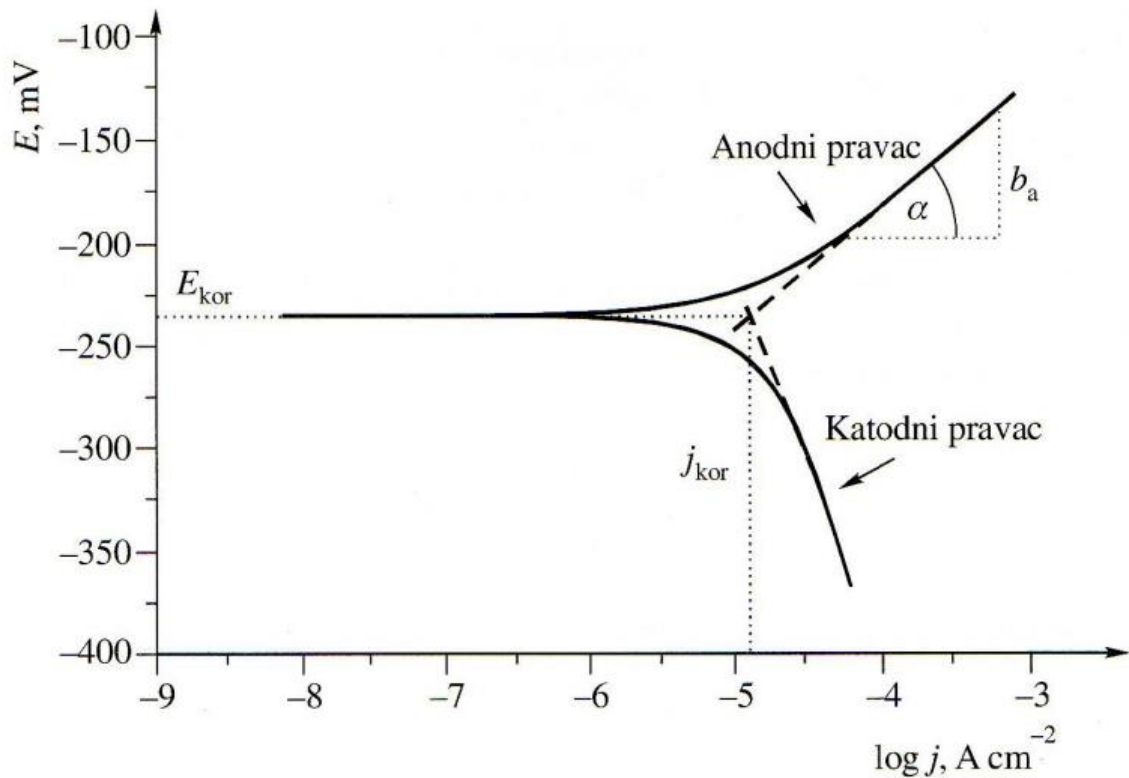
$a_k$  – odsječak na osi y katodnog pravca

$b_a$  – nagib anodnog Tafelovog pravca

$b_k$  – nagib katodnog Tafelovog pravca

Analogan izraz dobiva se i u slučaju visokog katodnog prenapona. Dobivene jednadžbe nazivaju se jednadžbe anodnog i katodnog Tafelovog pravca.

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ( $E = E_{kor} \pm 250$  mV) prikazuju se grafički u polu logaritamskom obliku ( $E - \log j$ ). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje  $j_{kor}$  i korozijskog potencijala [34]. Na slici 35 prikazan je dijagram Tafelove ekstrapolacije.



Slika 35. Metoda Tafelove ekstrapolacije [21]

### 7.1.3 Metoda linearne polarizacije

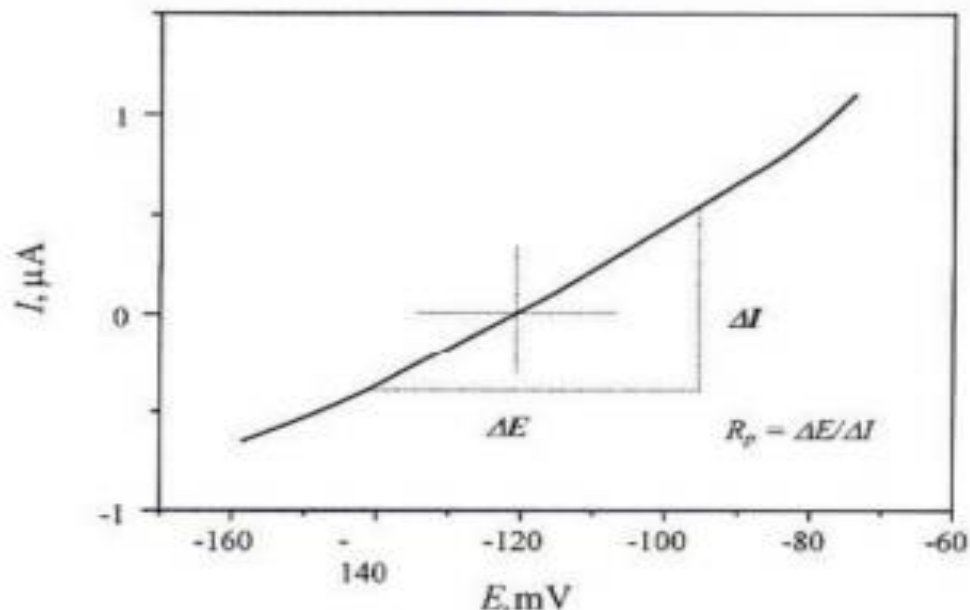
Metoda linearne polarizacije služi nam kako bi se pratile vrijednosti polarizacijskih otpora. Ova metoda je nedestruktivna, što znači da formirani zaštitni sloj nije oštećen tokom mjerenja. Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji ( $R_p$ ) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto. Prema F. Mansfeldu je odnos struje i potencijala u blizini korozijskog potencijala linearan, a polarizacijski otpor ( $R_p$ ) se određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi (12) [34]:

$$R_p = \frac{S \Delta E}{\Delta I} \quad (12)$$

gdje je:

$R_p$  – polarizacijski otpor,  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$   
 $S$  – površina radne elektrode,  $\text{cm}^2$   
 $E$  – potencijal, mV  
 $I$  – jakost struje, A

Na slici 36 prikazan je dijagram linearne polarizacije iz kojeg je vidljiv postaoak određivanja polarizacijskog otpora.



**Slika 36. Određivanje polarizacijskog otpora [21]**

Pošto se polarizacijski otpor određuje prema potencijalu otvorenoga strujnoga kruga ( $E_{ok}$ ) u području polarizacije  $\pm 20$  mV, tako da ova metoda također spada u nedestruktivne metode i omogućuje mjerenja polarizacijskog otpora uzoraka u vremenu [34].

## 7.2 Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija je vrsta polarizacije koja se obavlja na ciklički način. Potencijal je prekinut u jednom ciklusu (ili nešto manje od jednog ciklusa), a veličina histereze se ispituje zajedno s razlikama između vrijednosti početnog potencijala korozije otvorenog kruga i potencijala povratne pasivizacije. Postojanje histereze obično je indikativno za piting, dok je veličina petlje često povezana s količinom pitinga [36].

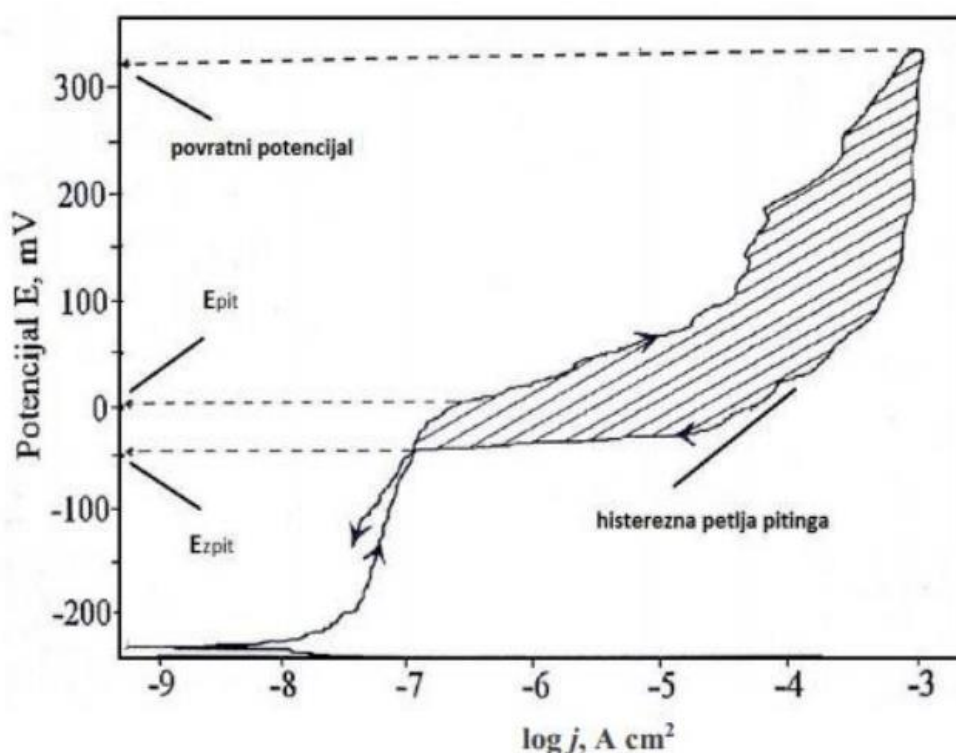
Materijali koji pokazuju veće vrijednosti potencijala pitinga ( $E_{pit}$ ) i potencijal ponovne repasivacije ( $E_{zpit}$ ) otporniji su na piting koroziju. U oksidirajućem okruženju ili za materijal vrlo osjetljiv na piting, potencijal otvorenog kruga, koji je određen sjecištem polarizacijskih



krivulja povezanih s anodnim i katodnim parcijalnim reakcijama, bit će iznad vrijednosti  $E_p$  [36].

Konačna mjera osjetljivosti na piting je razlika između  $E_p$  i  $E_{zpit}$ , koja se odnosi na opseg histereze u cikličkoj polarizacijskoj krivulji. Općenito, legure koje su osjetljive na piting koroziju pokazuju veliku histerezu.

Primjećuje se da kod malih gustoća, što odgovara većim veličinama pora, štetni učinak pore je malen i postupan. Kod većih gustoća postaje vrlo izražen, stvarajući vrlo nisku otpornost na koroziju ili vrlo veliku histerezu [35]. Na slici 37 prikazan je dijagram cikličke polarizacije.



**Slika 37. Dijagram cikličke polarizacije [35]**

Dijagram cikličke polarizacije prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protiče između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode. Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pitinga  $E_{pit}$ , raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu. Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava pitinga evidentna, nastaje histerezno odstupanje vrijednosti

struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala, u povratnom smjeru javlja veća struja, što formira tzv. histereznu petlju. Potencijal pri kojem se histerezna petlja zatvara (mjesto ponovnog izjednačavanja struja, tj. presjeka katodnog i anodnog pravca), predstavlja potencijal repasivacije ili, kako se još zove, zaštitni potencijal za piting koroziju,  $E_{zpit}$ . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći piting koroziji u primijenjenoj sredini. Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pitinga i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, tendencija ispitivanog uzorka u primijenjenom elektrolitu ka nastajanju piting korozije je mala. Ako je zaštitni potencijal ( $E_{zpit}$ ), pozitivniji od potencijala pitinga ( $E_{pit}$ ), tendencija ka pingu ne postoji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala pitinga, u primijenjenom elektrolitu će doći do pojave pitinga na ispitivanom uzorku. U ovom slučaju, grubo se može procijeniti da veće histerezno odstupanje na dijagramu cikličke polarizacije ukazuje veću sklonost ka piting koroziji uzorka u datom elektrolitu. Pri potencijalima koji se nalaze između potencijala pitinga i potencijala repasivacije, piting korozija i korozija u procjepu će se razvijati (ukoliko je počela), ali novi pitovi neće nastajati [35].

## 8 EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su elektrokemijska ispitivanja različitih vrsta nehrđajućeg čelika u medijima sa različitim udjelom kloridnih iona. Ispitivanja su napravljena u zgradi Katedre za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Ispitana je otpornost na koroziju austeninih čelika AISI 316 i AISI 321, superaustenitnog čelika UNS S31050 te duplex čelika AISI 2304 i superduplex AISI 2507. Kao medij korištene su voda sa 50 ppm Cl<sup>-</sup>, voda s 1900 ppm Cl<sup>-</sup> i voda s 19 000 ppm Cl<sup>-</sup>. Metodom Tafelove ekstrapolacije određena je brzina korozije  $v_{kor}$ , snimanjem E-t dijagrama određen je korozijski potencijal  $E_{kor}$ , dok je snimanjem polarizacijskih krivulja određena otpornost materijala  $R_p$ . Metodom cikličke polarizacije određeno je područje pasivacije te piting potencijal  $E_{pit}$  ispitivanog čelika.

### 8.1 Određivanje kemijskog sastava uzoraka

Prije početka ispitivanja određen je kemijski sastav analiziranih materijala. Kvantitativna kemijska analiza uzoraka provedena je nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF) na uređaju XRF- Olympus, proizvođač: Innov-X Systems, Inc., USA, model: DS 2000-C u Laboratoriju za zaštitu materijala FSB-a. Na slici 38 prikazan je korišteni uređaj XRF – Olympus. Na slici 39 prikazani su obrađeni rezultati na računalu.



Slika 38. Uređaj XRF- Olympus



**Slika 39. Prikaz kemijskog sastava materijala na računalu**

AISI 316L (EN 1.4401) je austentni nehrđajući čelik, legiran s molibdenom, visoko otporan na koroziju. Zbog niskog sadržaja ugljika ima dobru otpornost na interkristalnu koroziju. Primjenjuje se u kemijskoj industriji, industriji papira, celuloze, filmskoj i foto industriji, kao i za kirurške i medicinske instrumente [37]. U tablici 6 prikazan je kemijski sastav uzorka čelika AISI 316.

**Tablica 6. Kemijski sastav uzorka čelika AISI 316**

Uzorak	Cr,%	Mn,%	Si,%	Ni,%	Cu,%	Mo,%	Fe,%
AISI 316	16,51	1,91	0,38	10,52	0,29	2,13	ostatak

AISI 321 (EN 1.4541) je austenitni nehrđajući čelik koji je stabiliziran dodatkom titana. Zbog toga je nakon zavarivanja i kod većih debljina interkristalno postojan bez naknadne toplinske obrade. Za tlačne posude čelik je dozvoljen za radne temperature do 400°C. Zbog dodataka titana čelik se ne može polirati do visokog sjaja. Ima dobro oblikovanje dubokim vučenjem, obrezivanjem oštrih rubova i valjanjem. Čelik je otporan na vodu, vodenu paru, vlažnost zraka, konzumne kiseline, kao i na slabe organske i anorganske kiseline i ima mnogostrane mogućnosti primjene, npr. u prehrambenoj industriji, u proizvodnji pića, u mljekarstvu,

pivarstvu i podrumarstvu, u farmakološkoj i kozmetičkoj industriji [37]. U tablici 7 prikazan je kemijski sastav uzorka AISI 321.

**Tablica 7. Kemijski sastav uzorka čelika AISI 321**

Uzorak	Cr,%	Mn,%	Si,%	Ni,%	Ti,%	Mo,%	Fe,%
AISI 321	16,84	1,23	0,5	9,10	0,38	0,064	ostatak

AISI 2304 nehrđajući čelik je duplex nehrđajući čelik tipa s strukturom koja sadrži podjednak udio ferita i austenita. Ima visoku čvrstoću i žilavost, otpornost na napetosnu koroziju, visoku toplinsku provodljivost, nisku toplinsku ekspanziju i jednostavnu proizvodnju. AISI 2304 koristi se za različite industrije, uključujući papirnu industriju, industriju hrane i pića, te otpadne vode [38]. U tablici 8 prikazan je kemijski sastav uzorka čelika AISI 2304.

**Tablica 8. Kemijski sastav uzorka čelika AISI 2304**

Uzorak	Cr,%	Mn,%	Si,%	Ni,%	Cu,%	Mo,%	Fe,%
AISI 2304	22,36	1,34	0,21	4,80	0,31	0,327	ostatak

AISI 2507 nehrđajući čelik je dizajniran za zahtjevne primjene koji zahtijevaju iznimnu čvrstoću i otpornost na koroziju, kao što su kemijski procesi, petrokemijska i oprema za morsku vodu. Kombinira najpoželjnije karakteristike feritnih i austenitnih čelika. Posjeduje visoku čvrstoću, izvrsnu otpornost na napetosnu koroziju u kloridnoj okolini, visoku toplinsku vodljivost i niski koeficijent toplinske ekspanzije. Osim toga, visoka razina kroma, molibdena i dušika pruža izvrsnu otpornost na piting, pukotinu i opću koroziju [39]. U tablici 9 prikazan je kemijski sastav uzorka čelika AISI 2507.

**Tablica 9. Kemijski sastav uzorka čelika AISI 2507**

Uzorak	Cr,%	Mn,%	Si,%	Ni,%	Cu,%	Mo,%	Fe,%
AISI 2507	24,43	0,92	0,32	6,59	0,17	3,73	ostatak

UNS S31050 je super austenitni nehrđajući čelik s vrlo niskim sadržajem ugljika i nečistoća. Odlikuju ga sljedeća svojstva [40]:

- Izvrsna otpornost na koroziju u amonijevom karbamatu i dušičnoj kiselini
- Izvrsna otpornost na intergranularnu koroziju
- Visoka otpornost na podešavanje i koroziju pukotina
- Dobra zavarljivost

U tablici 10 prikazan je kemijski sastav uzorka čelika UNS S31050.

**Tablica 10. Kemijski sastav uzorka čelika UNS S31050**

Uzorak	Cr,%	Mn,%	Si,%	Ni,%	Cu,%	Mo,%	Fe,%
S31050	25,28	1,74	0,37	22,37	0,17	2,06	ostatak

## 8.2 Vrste ispitnih otopina

Ispitivanja su provedena pri 20°C u vodama s različitim udjelima klorida (Cl<sup>-</sup>) u otopinama:

- Voda sa 50 ppm Cl<sup>-</sup>
- voda sa 1900 ppm Cl<sup>-</sup> (voda kontaminirana kloridima)
- voda sa 19000 ppm Cl<sup>-</sup>

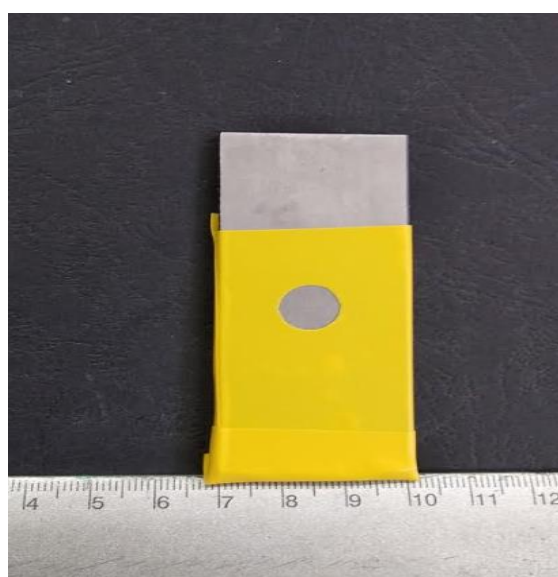
U tablici 11 su date vrijednosti pH i elektro vodljivosti korištenih otopina.

**Tablica 11. Vrijednosti pH i elektrovodljivosti za korištene otopine**

Svojstva otopine	50 ppm Cl <sup>-</sup>	1900 ppm Cl <sup>-</sup>	19000 pp Cl <sup>-</sup>
elektrovodljivost [μS/cm]	1034	8640	53100
pH	7,158	5,907	6,248

### 8.3 Priprema uzoraka za ispitivanje

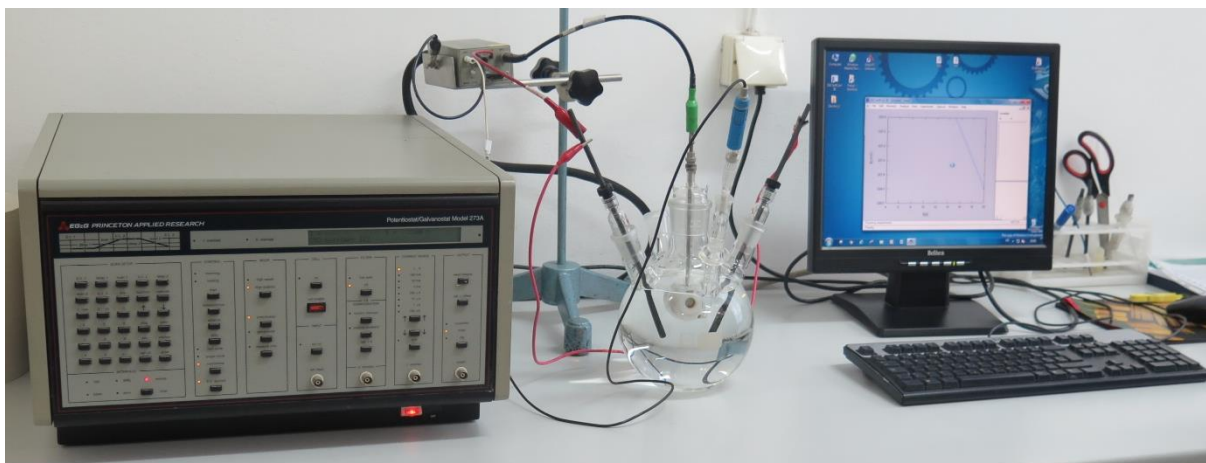
Ispitni uzorci su pripremljeni na način da su omotani ljepljivom trakom radi zaštite, na kojoj je izrezan krug površine 1 cm<sup>2</sup>. Svi uzorci su brušeni brusnim papirima, postepeno sa različitom granulacijom, kako bi se dobila što čišća površina, što omogućuje brže i kvalitetnije ispitivanje. Na kraju je proveden postupak odmaščivanja, svi uzorci su oprani sa destiliranom vodom i etanolom prije i nakon ispitivanja. Na slici 40 je prikazan uzorak pripremljen za elektrokemijsko ispitivanje.



Slika 40. Uzorak pripremljen za ispitivanje

### 8.4 Elektrokemijsko DC ispitivanje

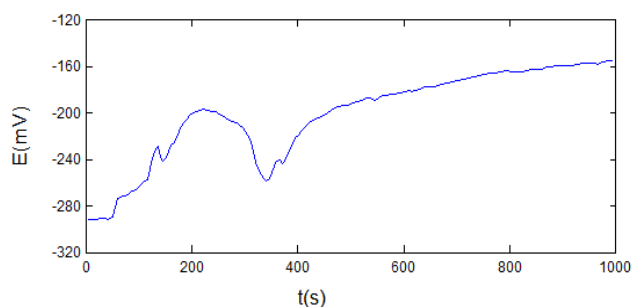
Elektrokemijska korozivna DC ispitivanja provedena su na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E uz primjenu programa SoftCorr III, u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Na slici 41 prikazana je oprema za elektrokemijsko DC ispitivanja koja obuhvaća Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E, troelektrodnu elektrokemijsku ćeliju (referentna, radna i protuelektroda) i računalo (program SoftCorr III). Mjerenja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) poznatog potencijala + 0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi.



Slika 41. Oprema za elektrokemijsko DC ispitivanje

#### 8.4.1 Određivanje korozivnog potencijala $E_{kor}$

Određivanje korozivnog ili ravnotežnog potencijala provedeno je u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu u vremenu od 16 min. Kao korozivni potencijal uzeta je konačna vrijednost. Korozivni potencijal se naziva još i potencijalom otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$ , jer je za vrijeme mjerenja strujni krug otvoren. Na slici 42 prikazan je dijagram određivanja potencijala otvorenog kruga.



Slika 42. Izgled dijagrama kod određivanja korozivnog potencijala

Tablica 12 prikazuje vrijednosti  $E_{kor}$  za sve ispitane materijale u sva tri medija.

Tablica 12. Vrijednosti  $E_{kor}$  [mV] za sve ispitane uzorke

Otopina/Uzorak	AISI 316	AISI 321	UNS S31050	AISI2304	AISI2507
50 ppm Cl <sup>-</sup>	-242	-125	-205	-44	-205
1900 ppm Cl <sup>-</sup>	-234	-196	-138	-261	-288
19000 ppm Cl <sup>-</sup>	-185	-210	-182	-1	-167

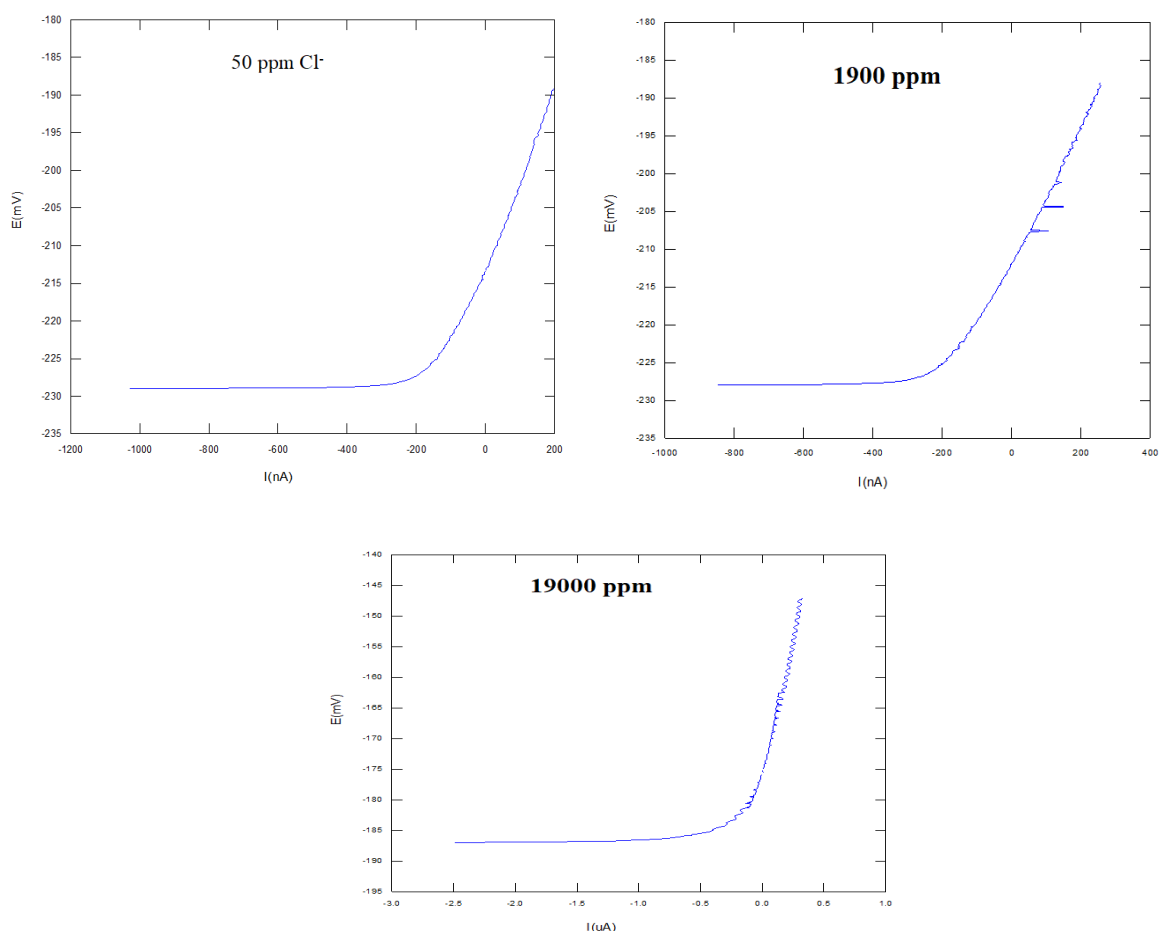


### 8.4.2 Određivanje polarizacijskog otpora $R_p$ metodom linearne polarizacije

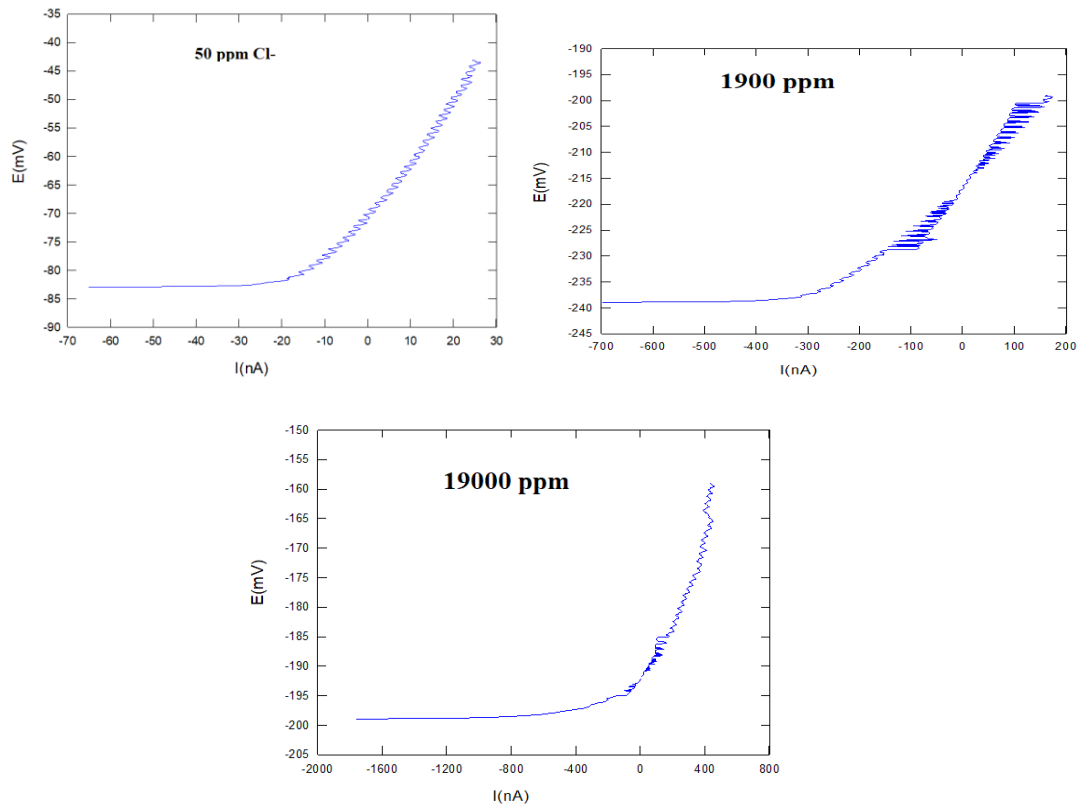
Za sve ispitane materijale provedena je postupak linearne polarizacije odnosno polarizacija  $\pm 20$  mV u odnosu na korozijski potencijal  $E_{kor}$ . Dijagram linearne polarizacije dobivenih ispitivanja nakon ispitivanja su prikazani na slikama 43, 44, 45, 46 i 47 ovisno o vrsti materijala. U tablici 13 prikazani su rezultati mjerenja polarizacijskog otpora za sve vrste materijala u sva tri medija. Vidljivo je da s porastom udjela klorida u otopini opadaju vrijednosti  $R_p$ .

**Tablica 13. Polarizacijski otpor uzoraka,  $R_p$  [k $\Omega$ ]**

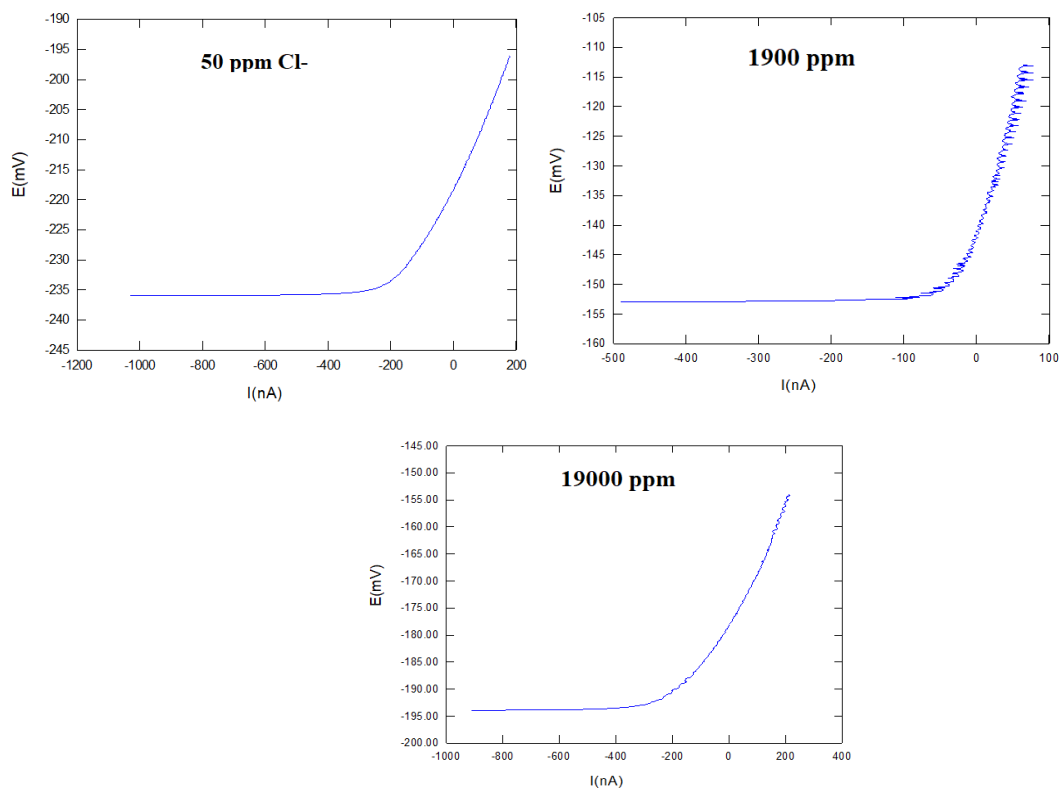
Otopina/Uzorak	AISI 316	AISI 321	S31050	AISI2304	AISI2507
50 ppm Cl <sup>-</sup>	89,64	898,8	106,2	147,1	198,3
1900 ppm Cl <sup>-</sup>	74,07	97,43	370,4	112,2	7,75
19000 ppm	44,23	56,81	103,2	20,03	7,03



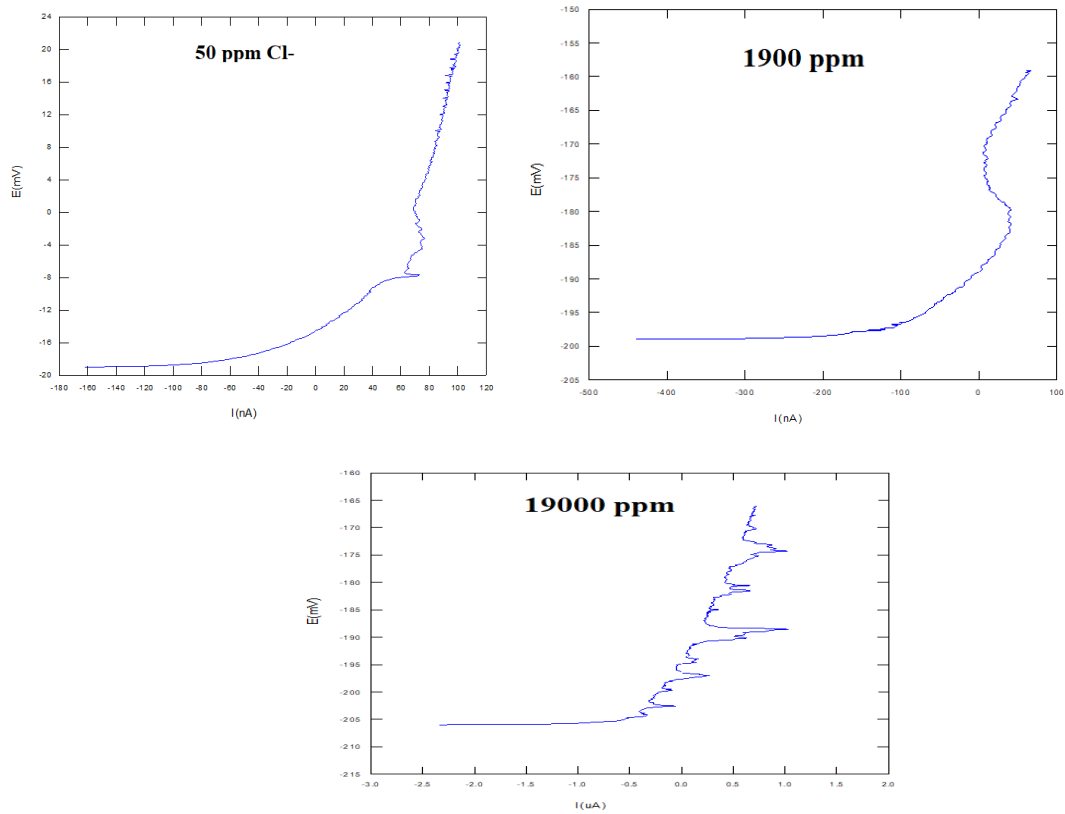
**Slika 43. Dijagram linearne polarizacije za AISI 316 u sve tri otopine**



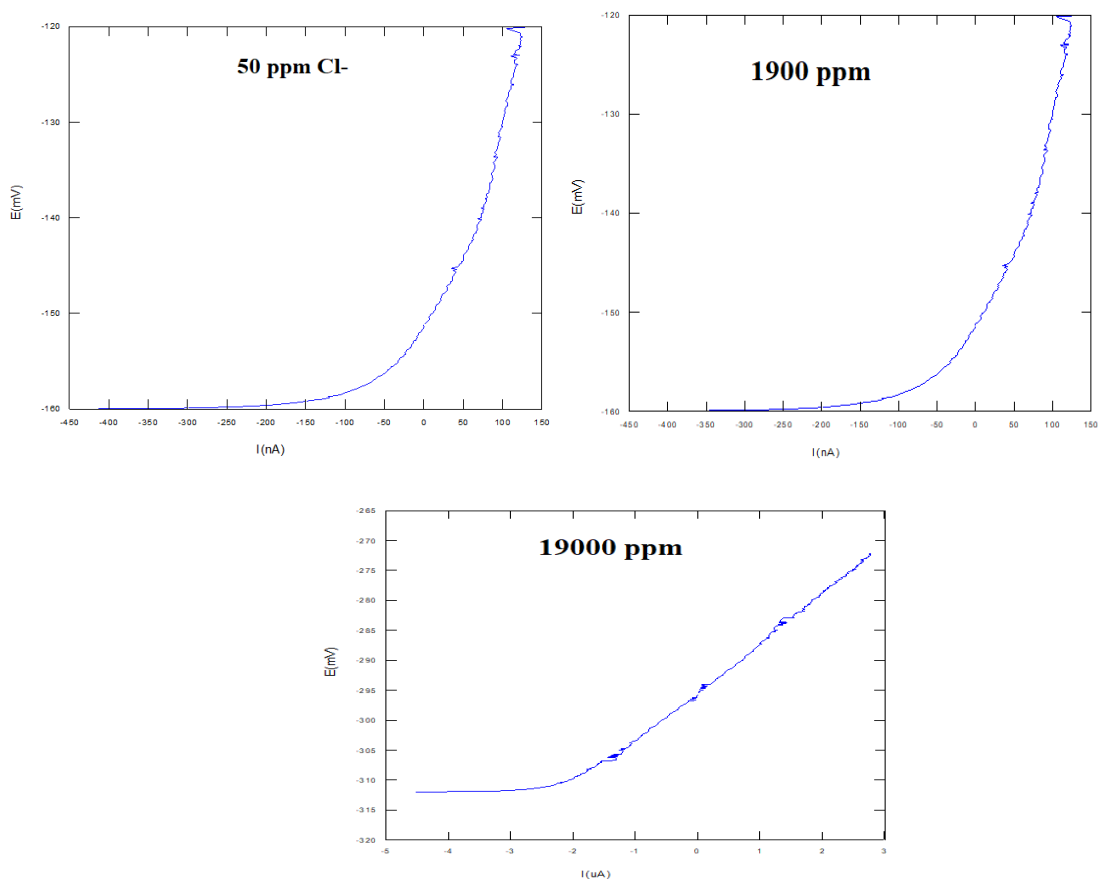
Slika 44. Dijagrami linearne polarizacije za AISI 321 u sve tri otopine



Slika 45. Dijagrami linearne polarizacije za UNS31050 u sve tri otopine



Slika 46. Dijagrami linearne polarizacije za AISI 2304 u sve tri otopine



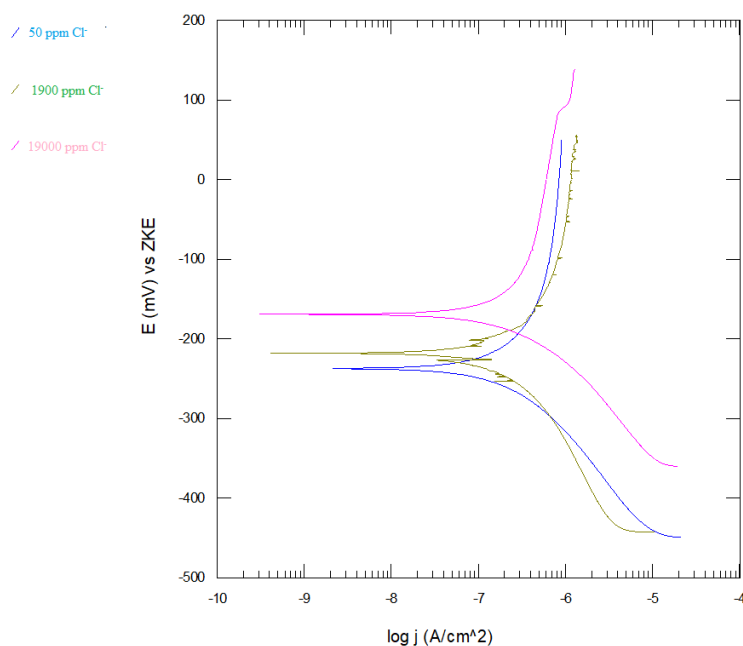
Slika 47. Dijagrami linearne polarizacije ispitanih uzoraka AISI 2507 u sve tri otopine

### 8.4.3 Određivanje brzine korozije $v_{kor}$ metodom Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije je provedena kako bi se ustanovila brzina korozija ispitnih uzoraka. Ispitivanje je provedeno na različitim uzorcima u vodi sa 50 ppm Cl<sup>-</sup>, vodi sa 1900 ppm Cl<sup>-</sup> i vodi sa 19000 ppm Cl<sup>-</sup> pri sobnoj temperaturi. Osim brzine korozije  $v_{kor}$  određeni su slijedeći parametri: gustoća korozijske struje  $j_{kor}$ , nagib anodnog  $b_a$  i nagib katodnog Tafelovog pravca  $b_k$ . Tablica 14 prikazuje rezultate ispitivanja čelika AISI 316L. Vidljivo je da porastom udjela klorida u otopini raste brzina korozije. Na slici 48 prikazani su preklopljeni dijagrami Tafelove ekstrapolacije za materijal AISI 316L u sve tri otopine.

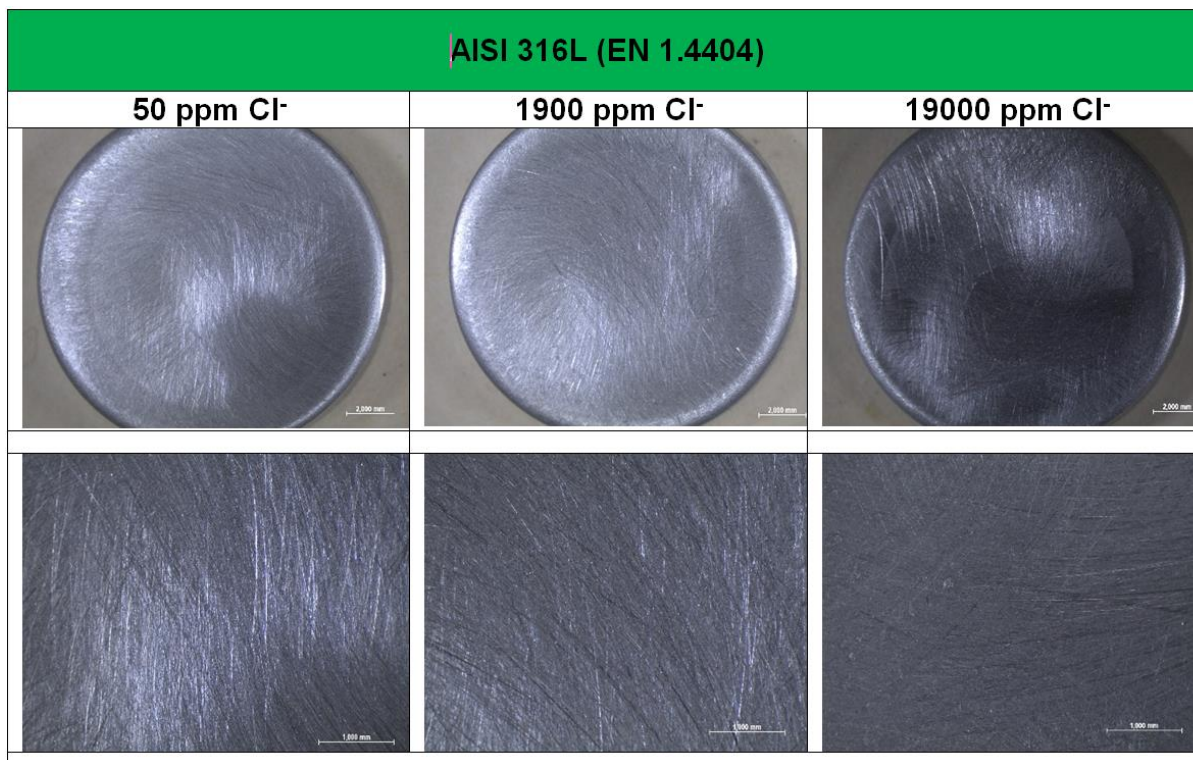
**Tablica 14. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije AISI 316L**

Udjeli klorida u vodi	$v_{kor}$ [mm/god]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$b_a$ [V/dek]	$b_c$ [V/dek]
50 ppm Cl <sup>-</sup>	$4,19 \times 10^{-3}$	395,6	$462,4 \times 10^{-3}$	$158,3 \times 10^{-3}$
1900 ppm Cl <sup>-</sup>	$9,92 \times 10^{-3}$	955,8	1,097	$401,7 \times 10^{-3}$
19000 ppm Cl <sup>-</sup>	$13,31 \times 10^{-3}$	1257	$106,2 \times 10^{-3}$	$62 \times 10^{-3}$



**Slika 48. Krivulje Tafelove polarizacije ispitanih uzoraka AISI 316L u sve tri otopine**

Na slici 49 prikazani su stereomikroskopske snimke uzoraka čelika AISI 316L nakon ispitivanja Tafelovom ekstrapolacijom pri različitim povećanjima. Vidljivo je da nema nikakvih oštećenja na površini čelika.



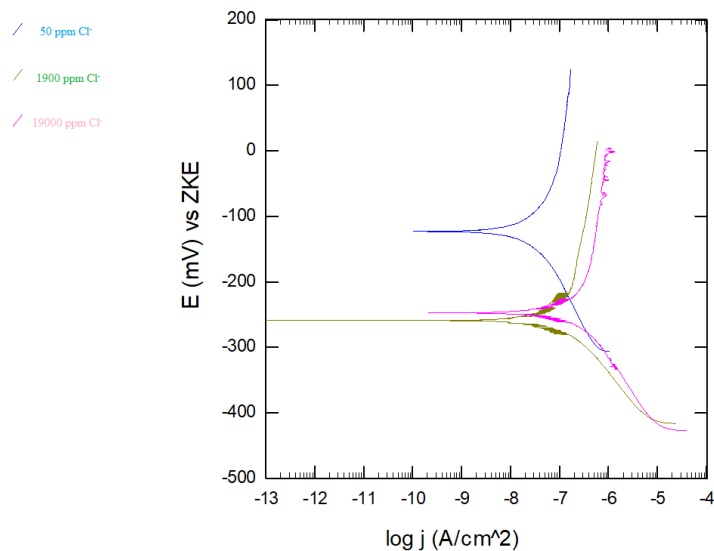
**Slika 49. Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 316L nakon ispitivanja linearnom polarizacijom i Tafelovom ekstrapolacijom**

Tablica 15 prikazuje rezultate ispitivanja čelika AISI 321 metodom Tafelove ekstrapolacije. Vidljivo je da sa porastom razine klorida u otopini raste brzina korozije materijala.

**Tablica 15. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije AISI 321**

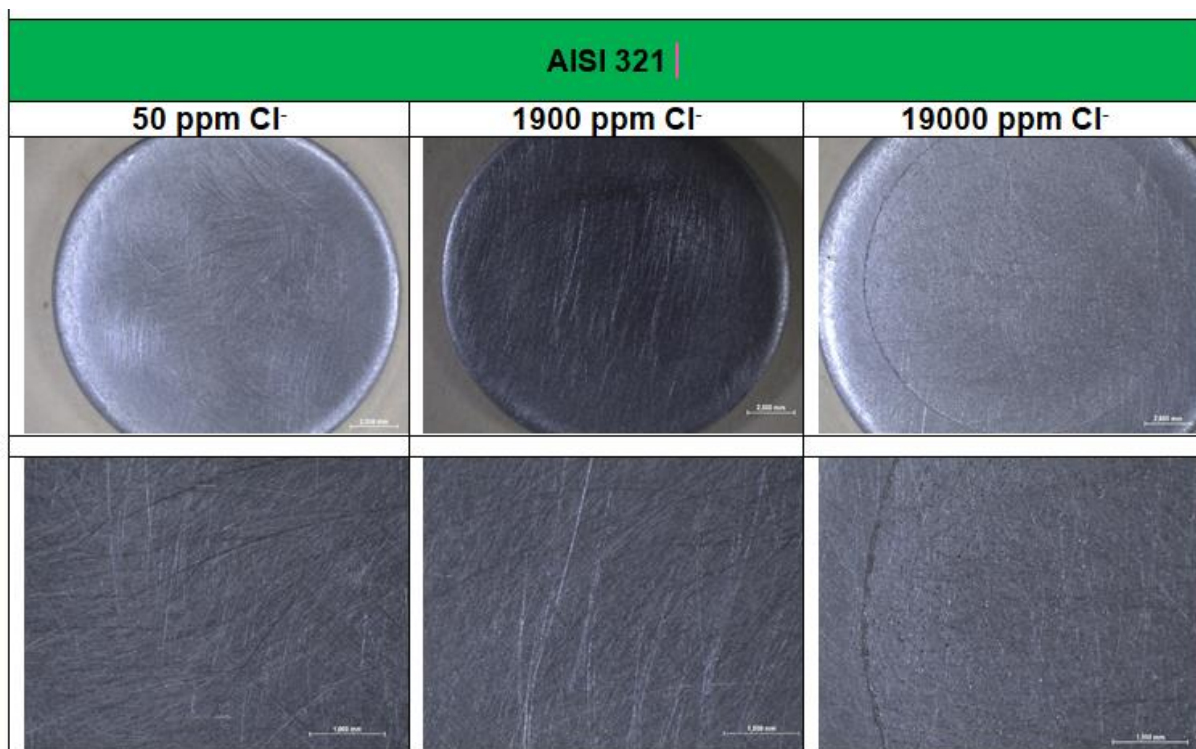
Udjeli klorida u vodi	$v_{kor}$ [mm/god]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$b_a$ [V/dek]	$b_c$ [V/dek]
50 ppm Cl <sup>-</sup>	$6,519 \times 10^{-3}$	635	1,374	$174,4 \times 10^{-3}$
1900 ppm Cl <sup>-</sup>	$12,24 \times 10^{-3}$	1209	$118,4 \times 10^{-3}$	$88,74 \times 10^{-3}$
19000 ppm Cl <sup>-</sup>	$13,56 \times 10^{-3}$	1304	$63,3 \times 10^{-3}$	$99,11 \times 10^{-3}$

Na slici 50 prikazani su preklapljeni dijagrami Tafelove ekstrapolacije za materijal AISI 321 u sve tri otopine.

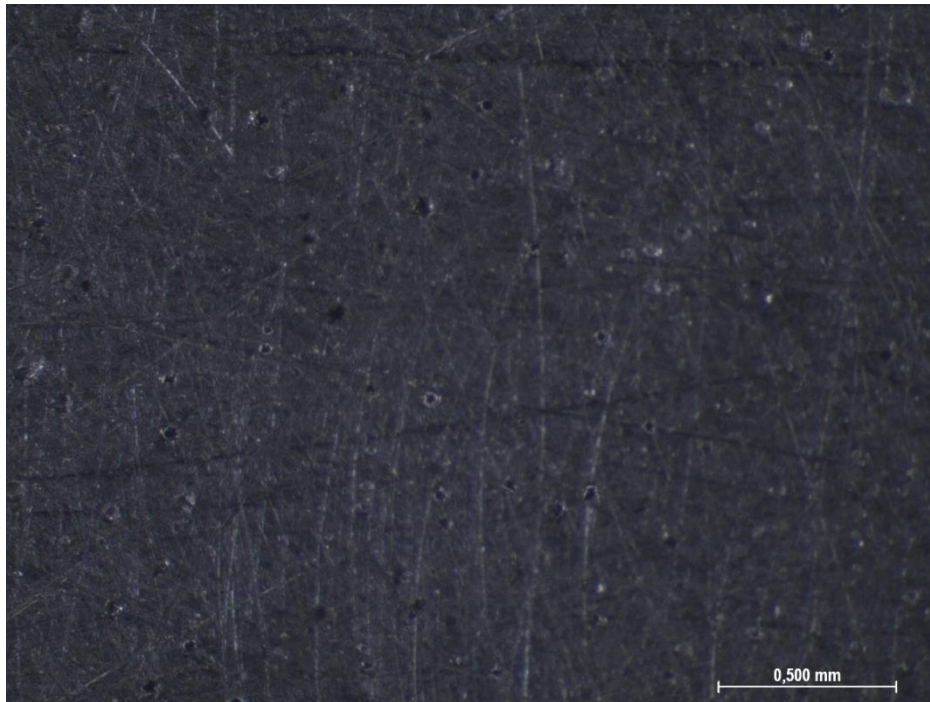


**Slika 50. Krivulje Tafelove polarizacije ispitanih uzoraka AISI 321 u sve tri otopine**

Na slici 51 prikazani su stereomikroskopske snimke uzoraka čelika AISI 321 nakon ispitivanja Tafelovom ekstrapolacijom pri različitim povećanjima. Iz slike je vidljivo da postoje oštećenja na površini materijala nakon ispitivanja u otopini s 19000 ppm Cl<sup>-</sup>. Detaljniji pogled na površinu oštećenu pitingom daje slika 52.



**Slika 51. Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 321 nakon ispitivanja linearnom polarizacijom i Tafelovom ekstrapolacijom**



**Slika 52. Detaljnija stereomikroskopska snimka površine uzorka AISI 321 nakon ispitivanja po Tafelu u vodi s 19000 ppm Cl<sup>-</sup>**

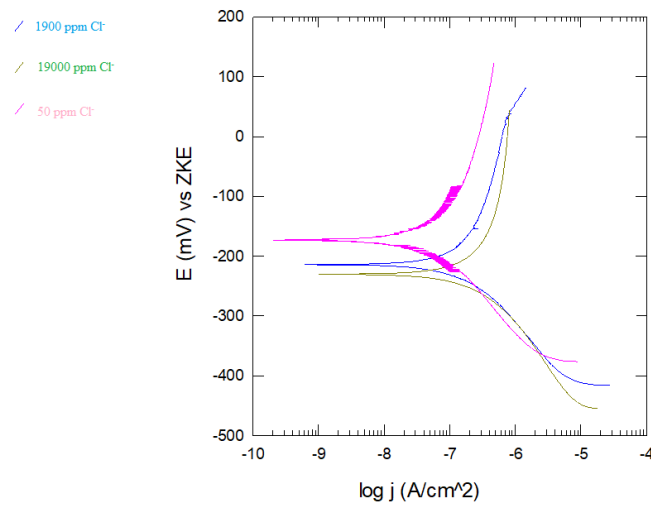
Tablica 16 prikazuje rezultate ispitivanja čelika UNS S31050 metodom Tafelove ekstrapolacije. Vidljivo je neznatno povećanje brzine korozije s obzirom na povećanje udjela klorida u otopini. Zaključak je da porastom razine klorida u otopini neznatno raste brzina korozije materijala.

**Tablica 16. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije UNS S31050**

Udjeli klorida u vodi	$v_{kor}$ [mm/god]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$b_a$ [V/dek]	$b_c$ [V/dek]
50 ppm Cl <sup>-</sup>	$1,395 \times 10^{-3}$	133	96,8	$46,5 \times 10^{-3}$
1900 ppm Cl <sup>-</sup>	$4,397 \times 10^{-3}$	419,9	$183,2 \times 10^{-3}$	$68,25 \times 10^{-3}$
19000 ppm Cl <sup>-</sup>	$4.525 \times 10^{-3}$	432,1	$269,3 \times 10^{-3}$	$82,24 \times 10^{-3}$

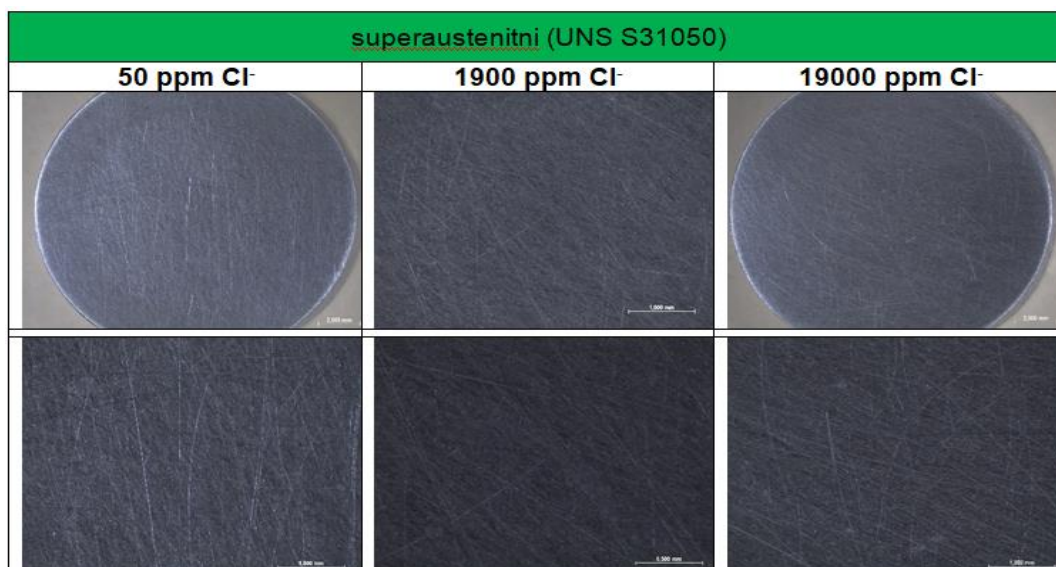


Na slici 53 prikazani su preklapljeni dijagrami Tafelove ekstrapolacije za materijal UNS S31050 u sve tri otopine.



**Slika 53. Krivulje Tafelove polarizacije ispitanih uzoraka UNS S31050 u sve tri otopine**

Na slici 54 prikazani su stereomikroskopske snimke uzoraka čelika UNS S31050 nakon ispitivanja Tafelovom ekstrapolacijom pri različitim povećanjima. Iz slike je vidljivo da ne postoje oštećenja na površini materijala uzrokovanog pitingom nakon ispitivanja u sve tri otopine.



**Slika 54. Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika UNS S31050 nakon ispitivanja linearnom polarizacijom i Tafelovom ekstrapolacijom**

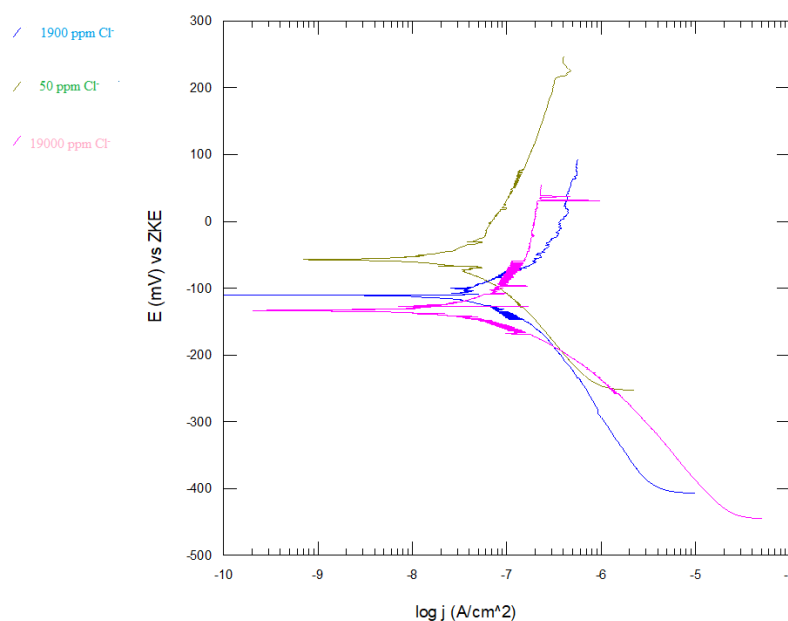


Tablica 17 prikazuje rezultate ispitivanja čelika AISI 2304 metodom Tafelove ekstrapolacije. Vidljivo je neznatno povećanje brzine korozije s obzirom na povećanje udjela klorida u otopini. Zaključak je da porastom razine klorida u otopini neznatno raste brzina korozije materijala.

**Tablica 17. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije AISI 2304**

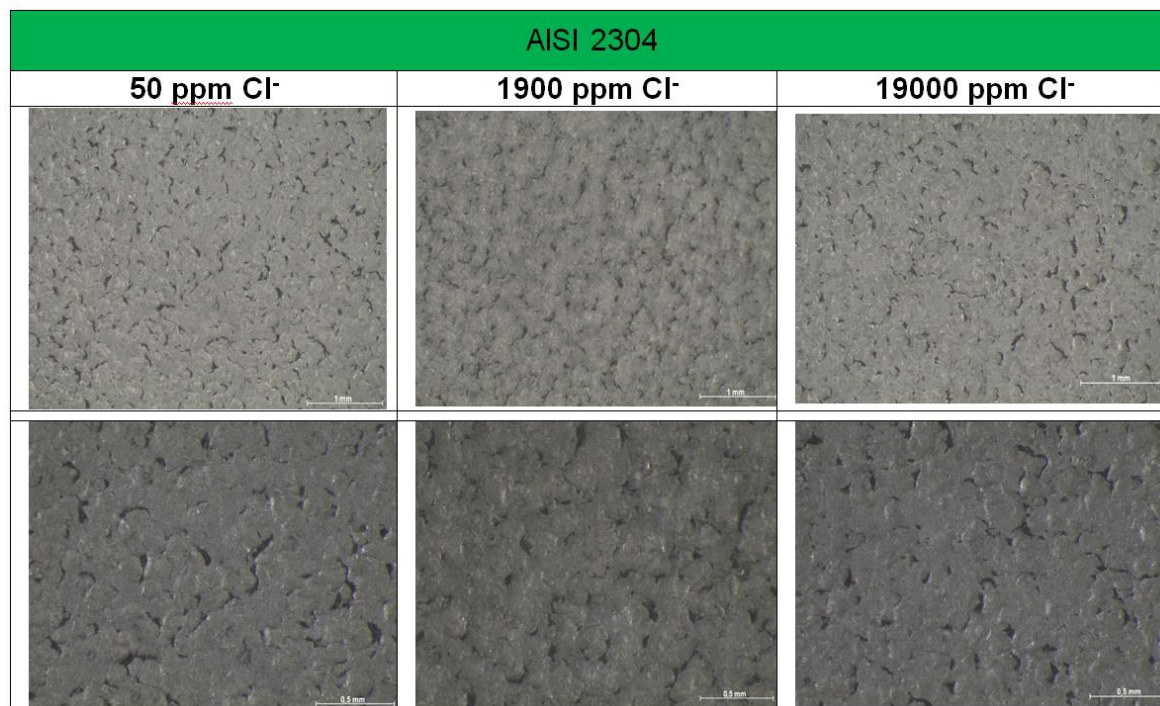
Udjeli klorida u vodi	$v_{kor}$ [mm/god]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$b_a$ [V/dek]	$b_c$ [V/dek]
50 ppm Cl <sup>-</sup>	$1,052 \times 10^{-3}$	95,72	$504,8 \times 10^{-3}$	$208,9 \times 10^{-3}$
1900 ppm Cl <sup>-</sup>	$1,99 \times 10^{-3}$	181,2	$246,3 \times 10^{-3}$	$233,4 \times 10^{-3}$
19000 ppm Cl <sup>-</sup>	$2,236 \times 10^{-3}$	203,5	39,12	$139,5 \times 10^{-3}$

Na slici 55 prikazani su preklapljeni dijagrami Tafelove ekstrapolacije za materijal AISI 2304 u sve tri otopine.



**Slika 55. Krivulje Tafelove polarizacije ispitanih uzoraka AISI 2304 u sve tri otopine**

Na slici 56 prikazani su stereomikroskopske snimke uzoraka čelika AISI 2304 nakon ispitivanja Tafelovom ekstrapolacijom pri različitim povećanjima. Iz slike je vidljivo da ne postoje oštećenja na površini materijala uzrokovanog pitingom nakon ispitivanja u sve tri otopine.



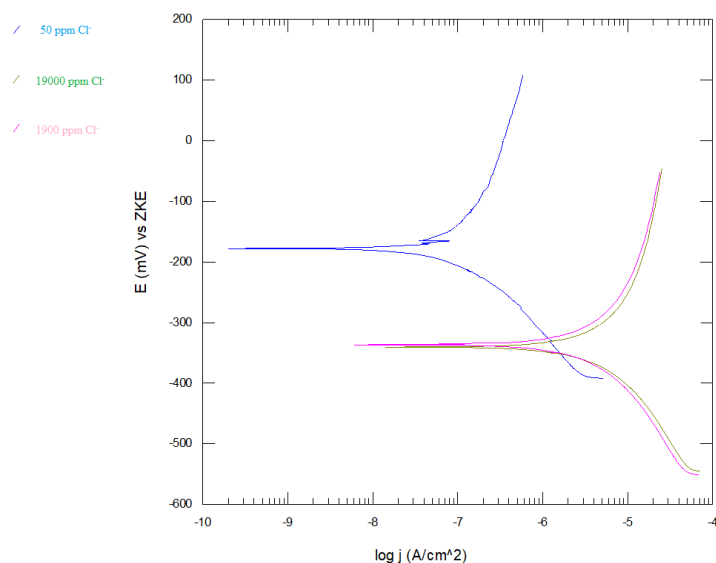
**Slika 56.** Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 2304 nakon ispitivanja linearnom polarizacijom i Tafelovom ekstrapolacijom

Tablica 18 prikazuje rezultate ispitivanja čelika AISI 2507 metodom Tafelove ekstrapolacije. Vidljivo je neznatno povećanje brzine korozije s obzirom na povećanje udjela klorida u otopini. Zaključak je da porastom razine klorida u otopini neznatno raste brzina korozije materijala.

**Tablica 18.** Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije AISI 2507

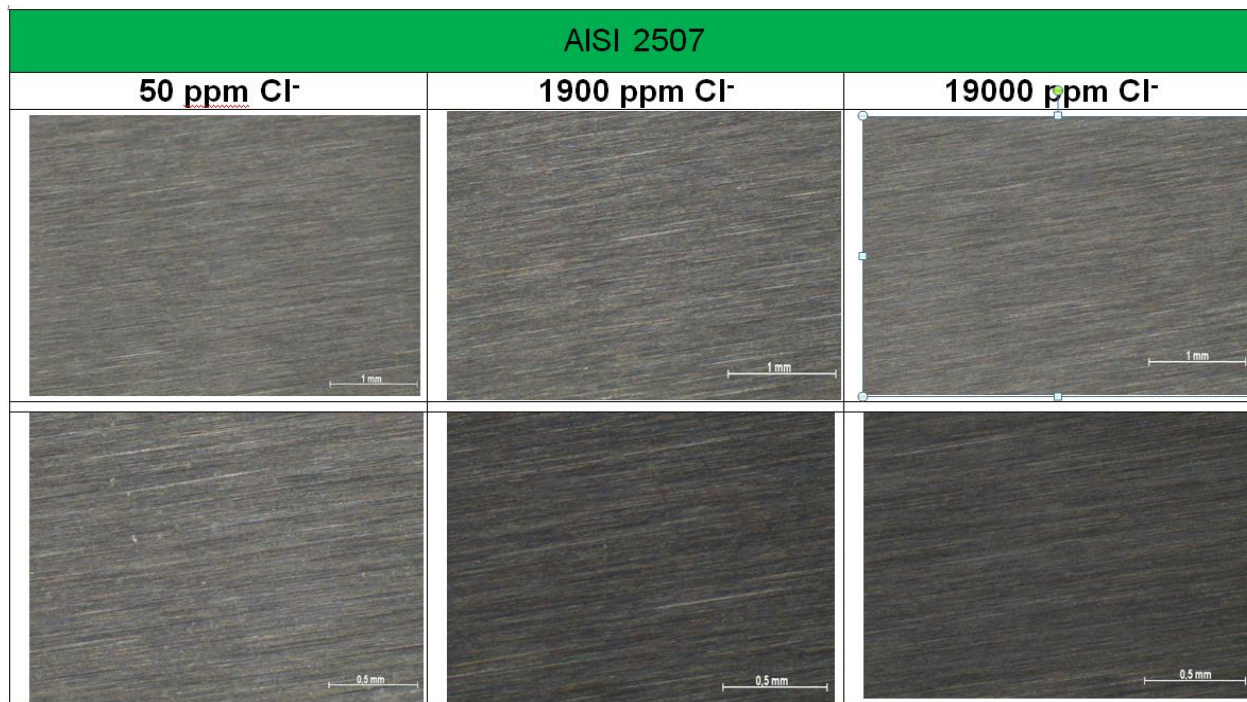
Udjeli klorida u vodi	$v_{kor}$ [mm/god]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$b_a$ [V/dek]	$b_c$ [V/dek]
50 ppm Cl <sup>-</sup>	$1,886 \times 10^{-3}$	180,6	$580,9 \times 10^{-3}$	$176,4 \times 10^{-3}$
1900 ppm Cl <sup>-</sup>	$8,656 \times 10^{-3}$	828,7	$190,3 \times 10^{-3}$	$60,05 \times 10^{-3}$
19000 ppm Cl <sup>-</sup>	$9,153 \times 10^{-3}$	876,3	$324 \times 10^{-3}$	$157,6 \times 10^{-3}$

Na slici 57 prikazani su preklopljeni dijagrami Tafelove ekstrapolacije za materijal AISI 2507 u sve tri otopine.



**Slika 57. Krivulje Tafelove polarizacije ispitanih uzoraka AISI 2507 u sve tri otopine**

Na slici 58 prikazani su stereomikroskopske snimke uzoraka čelika AISI 2507 nakon ispitivanja Tafelovom ekstrapolacijom pri različitim povećanjima. Iz slike je vidljivo da ne postoje oštećenja na površini materijala uzrokovana pitingom nakon ispitivanja u sve tri otopine.



**Slika 58. Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 2507 nakon ispitivanja linearnom polarizacijom i Tafelovom ekstrapolacijom**

#### 8.4.4 Određivanje piting potencijala $E_{pit}$ i zaštitnog potencijala $E_{zpit}$ metodom cikličke polarizacije

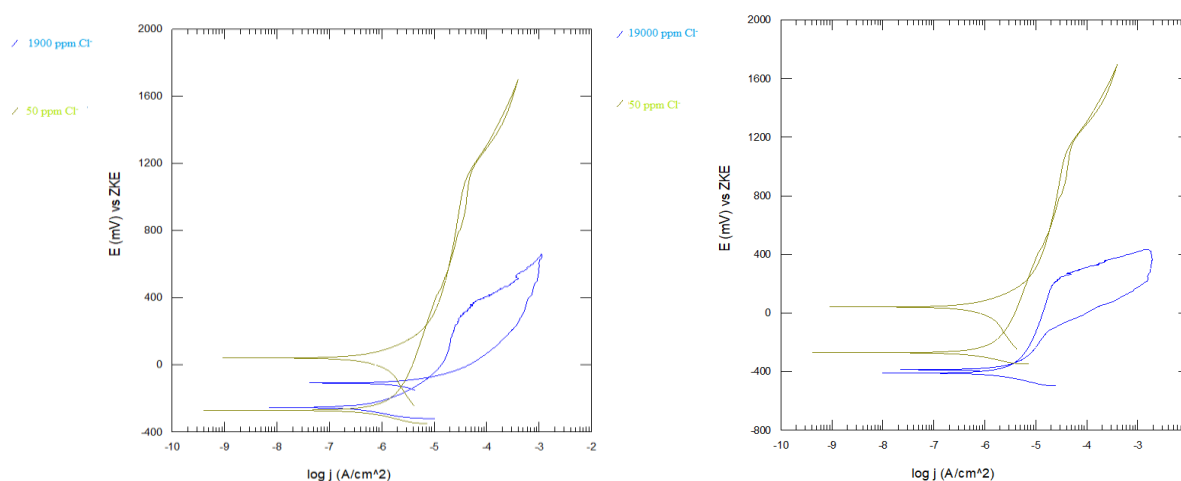
Metoda cikličke polarizacije se provodi kako bi se odredila tendencija materijal prema nastanku pitinga u primjerenj korozivnoj sredini. Ispitivanje je provedeno u običnoj vodi, otopini sa 1900 ppm  $Cl^-$  te otopini sa 19000 ppm  $Cl^-$  pri sobnoj temperaturi. Ispitivanjem su dobiveni slijedeći parametri: piting potencijal  $E_{pit}$  te zaštitni potencijal  $E_{zpit}$ .

Tablica 19 prikazuje vrijednosti ispitivanja čelika AISI 316L metodom cikličke polarizacije. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako uzorak AISI 316L ima izrazitu veliku sklonost rupičastoj koroziji u otopinama sa povećanim udjelom klorida.

**Tablica 19. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije, AISI 316L**

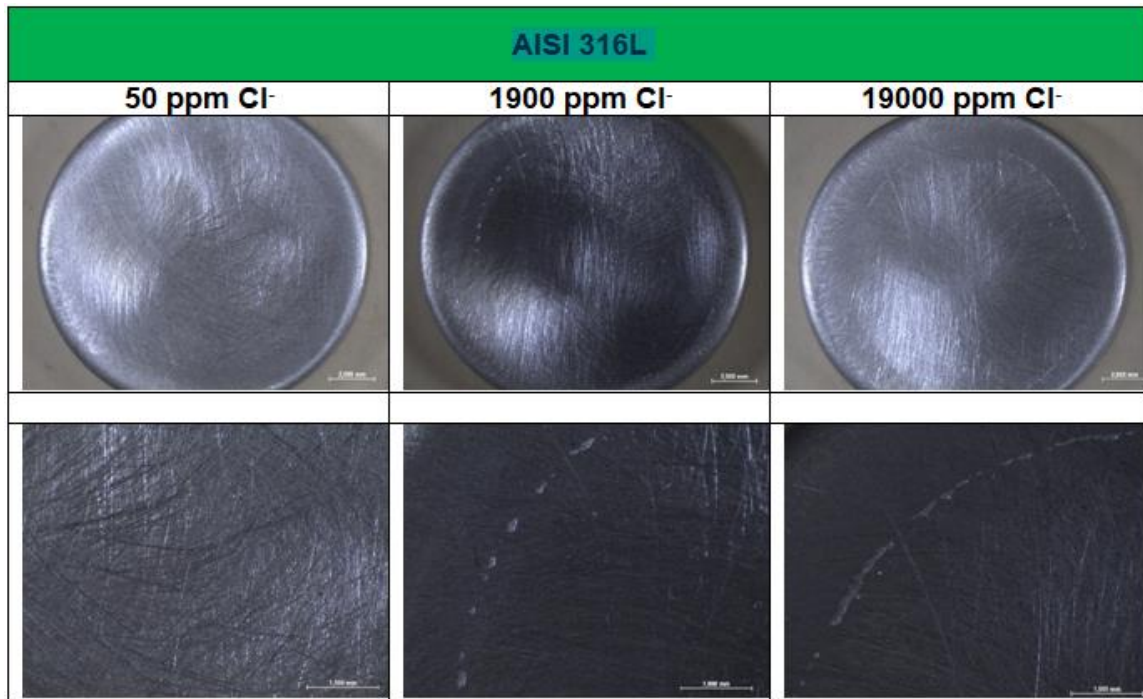
Udjeli klorida u vodi	$E_{pit}$ vs ZKE [mV]	$E_{zpit}$ vs ZKE [mV]
50 ppm $Cl^-$	1140	1220
1900 ppm $Cl^-$	370	-80
19000 ppm $Cl^-$	252	-344

Na slici 59 prikazani su preklapljeni dijagrami cikličke polarizacije za materijal AISI 316L u običnoj vodi sa 1900 ppm  $Cl^-$  te 19000 ppm  $Cl^-$ .



**Slika 59. Dijagram cikličke polarizacije za AISI 316L u vodi s 50ppm  $Cl^-$  usporedno sa ostale dvije otopine**

Na slici 60 prikazane su stereomikroskopske snimke uzoraka čelika AISI 316L nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom sa različitim povećanjima. Iz slike je vidljivo da postoje oštećenja na površini materijala uzrokovano pitingom nakon ispitivanja u otopinama sa 1900 ppm Cl<sup>-</sup> i 19000 ppm Cl<sup>-</sup>. Detaljniji pogled na površinu oštećenu pitingom daje slika 61.



**Slika 60.** Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 316L nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom



**Slika 61.** Detaljnije stereomikroskopske snimke površine uzorka od čelika AISI 316L nakon cikličke polarizacije u vodi s 19000 ppm Cl<sup>-</sup>

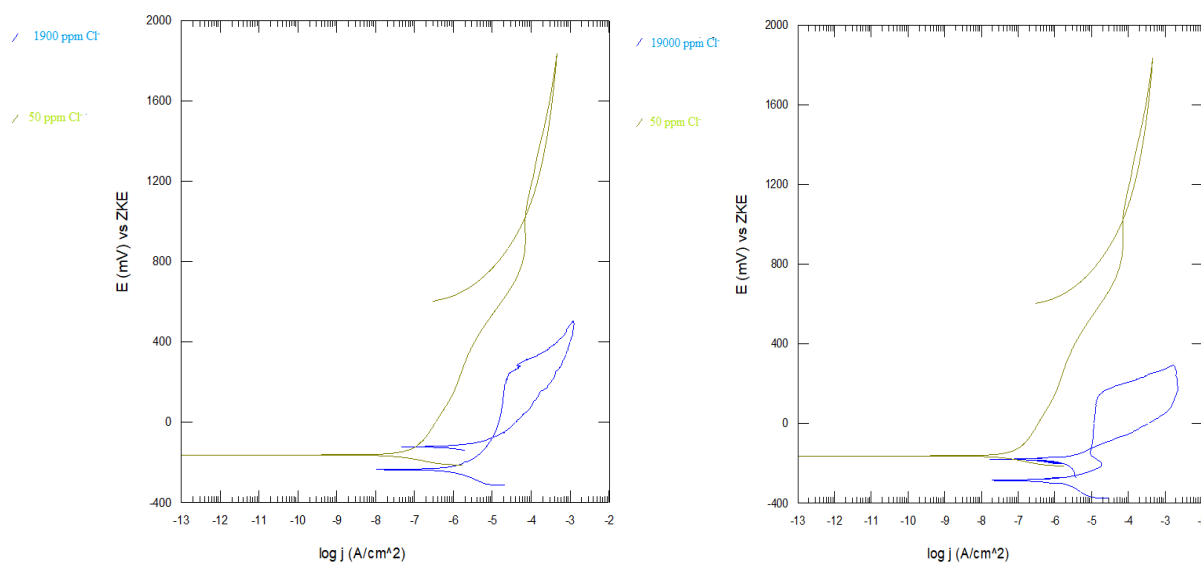


Tablica 20 prikazuje vrijednosti ispitivanja čelika AISI 321 metodom cikličke polarizacije. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako uzorak AISI 321 ima izrazitu veliku sklonost rupičastoj koroziji u otopinama sa povećanim udjelom klorida.

**Tablica 20. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije AISI 321**

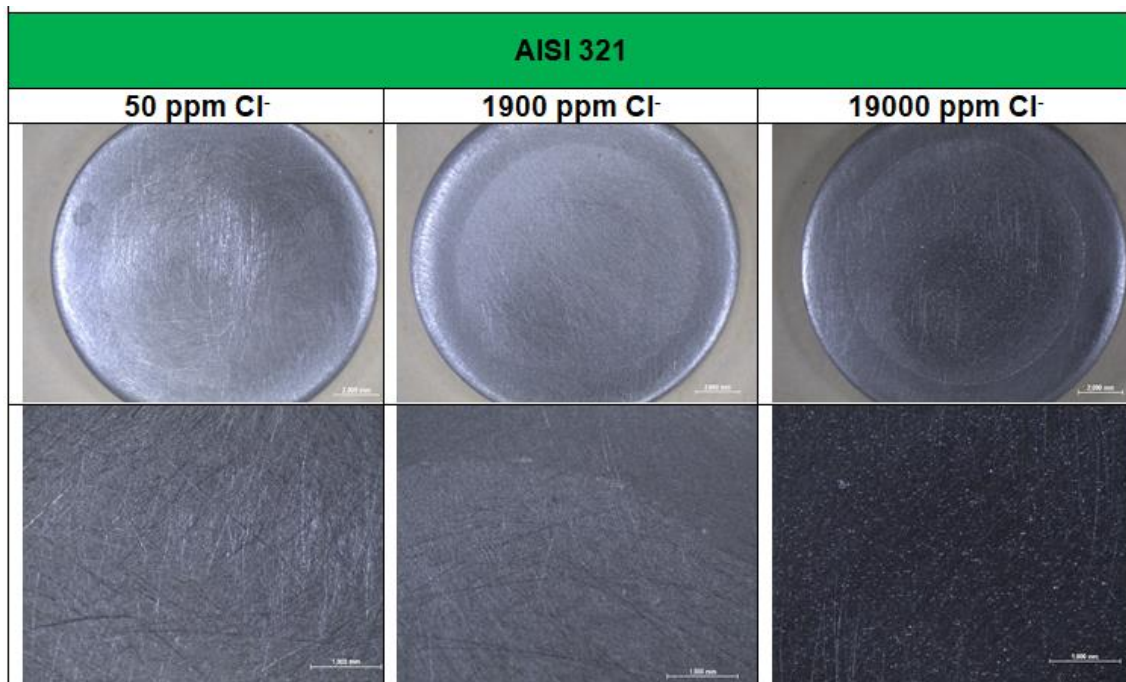
Udjeli klorida u vodi	$E_{pit}$ vs ZKE [mV]	$E_{zpit}$ vs ZKE [mV]
50 ppm Cl <sup>-</sup>	1160	1020
1900 ppm Cl <sup>-</sup>	241	-75
19000 ppm Cl <sup>-</sup>	160	-125

Na slici 62 prikazani su preklopljeni dijagrami cikličke polarizacije za materijal AISI 321 u vodi sa 50 ppm Cl<sup>-</sup>, sa 1900 ppm Cl<sup>-</sup> te 19000 ppm Cl<sup>-</sup>.



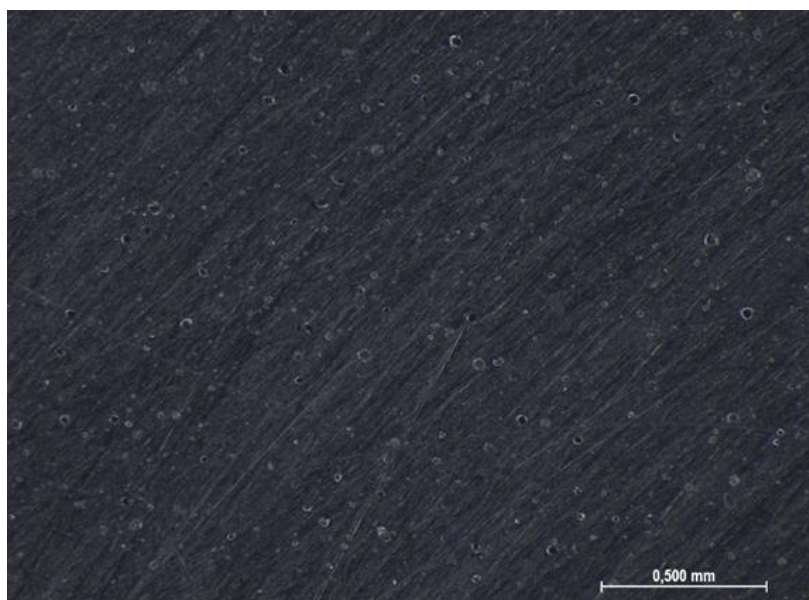
**Slika 62. Dijagram cikličke polarizacije za AISI 321 u 50 ppm Cl-usporedno sa ostale dvije otopine**

Na slici 63 prikazani su stereomikroskopske snimke uzoraka čelika AISI 321 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom pri različitim povećanjima. Iz slike je vidljivo da postoje oštećenja na površini materijala uzrokovana pitingom nakon ispitivanja u otopinama sa 1900 ppm Cl<sup>-</sup> i 19000 ppm Cl<sup>-</sup>.



**Slika 63. Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 321 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom**

Na slici 64 vidljiva je rupičasta korozija na površini čelika AISI 321 u 19000 ppm Cl<sup>-</sup>. Zaključak je da se rupičasta korozija kod austenitnih nehrđajućih čelika javlja pri povišenim udjelima klorida u otopini.



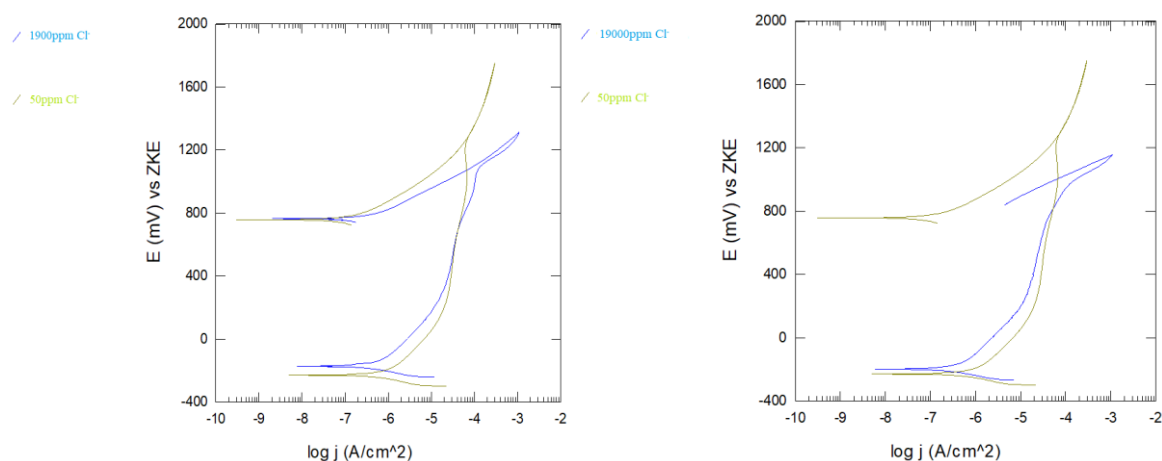
**Slika 64. Stereomikroskopska snimka površine uzorka AISI 321 nakon cikličke polarizacije u vodi s 19000 ppm Cl<sup>-</sup>**

Tablica 21 prikazuje vrijednosti ispitivanja čelika UNS S31050 metodom cikličke polarizacije. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je kod materijala UNS S31050 utjecaj udjela klorida u otopini neznatan, tj. povećanje razine klorida ne utječe na stvaranje rupičaste korozije

**Tablica 21. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije UNSS31050**

Udjeli klorida u vodi	$E_{pit}$ vs ZKE [mV]	$E_{zpit}$ vs ZKE [mV]
50 ppm Cl <sup>-</sup>	1250	1380
1900 ppm Cl <sup>-</sup>	1090	1210
19000 ppm Cl <sup>-</sup>	954	1070

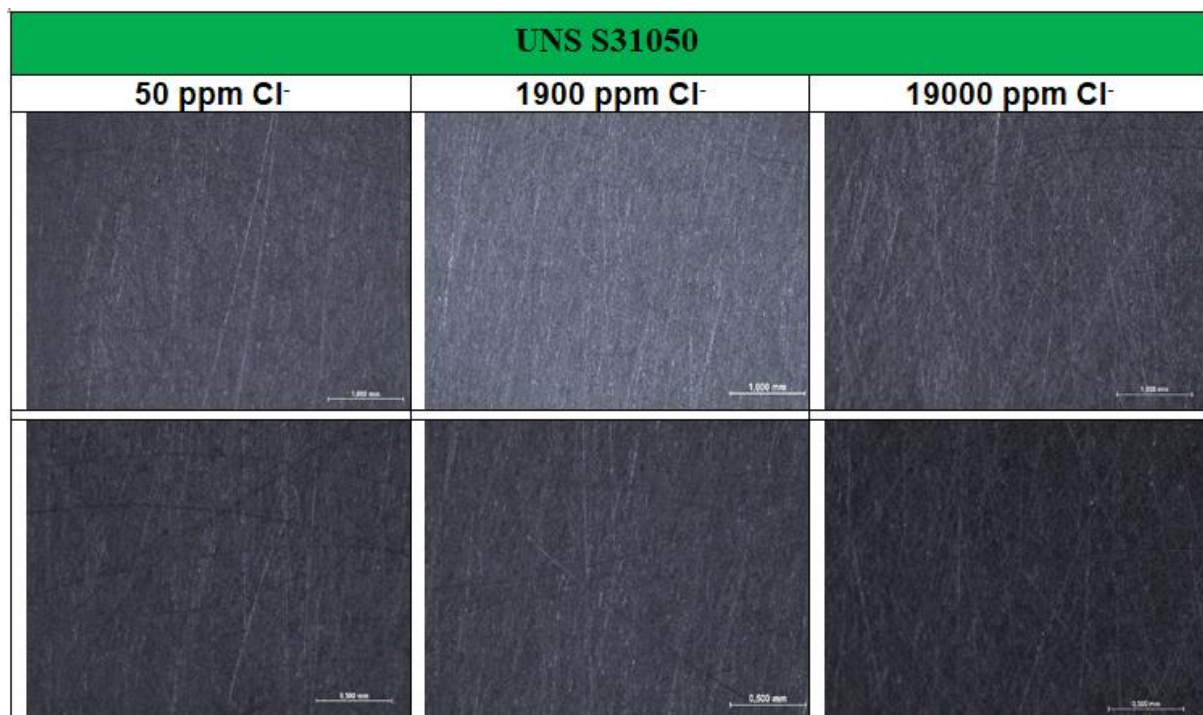
Na slici 65 prikazani su preklopljeni dijagrami cikličke polarizacije za materijal UNS S31050 u vodi sa 50 ppm Cl<sup>-</sup>, sa 1900 ppm Cl<sup>-</sup> te 19000 ppm Cl<sup>-</sup>.



**Slika 65. Dijagram cikličke polarizacije za UNSS31050 vodi s 50ppm Cl<sup>-</sup> usporedno sa ostale dvije otopine**

Na slici 66 prikazani su stereomikroskopske snimke uzoraka čelika UNS S31050 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom sa povećanjem od 25x i 50x. Iz slike je vidljivo da ne postoje oštećenja na površini materijala uzrokovana pitingom nakon ispitivanja u svim otopinama.





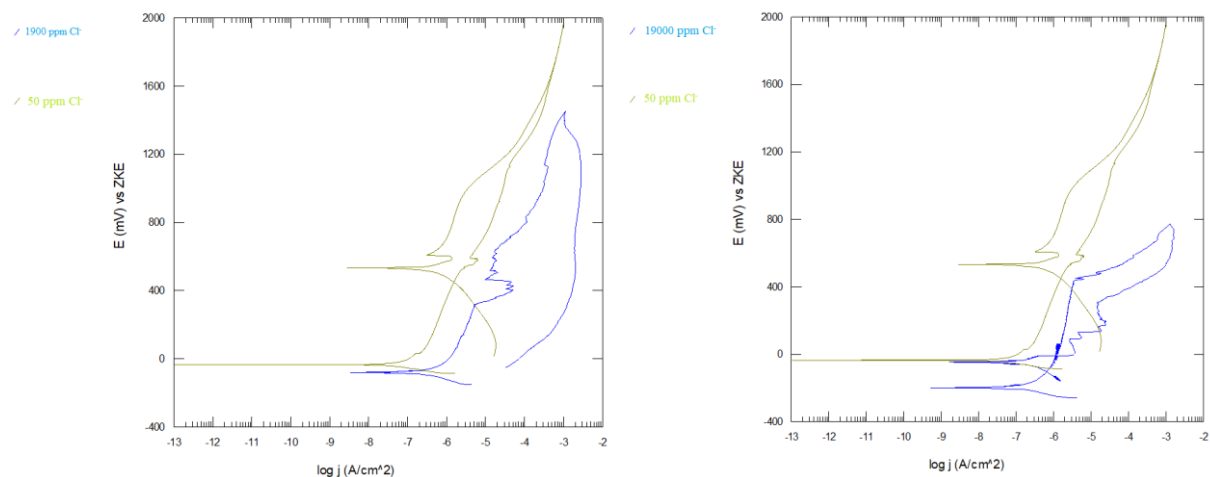
**Slika 66. Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika UNS S31050 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom**

Tablica 22 prikazuje vrijednosti ispitivanja čelika AISI 2304 metodom cikličke polarizacije. Iz rezultata se može očitati da s porastom razine klorida u otopini povećava se sklonost prema nastanku rupičaste korozije.

**Tablica 22. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije AISI 2304**

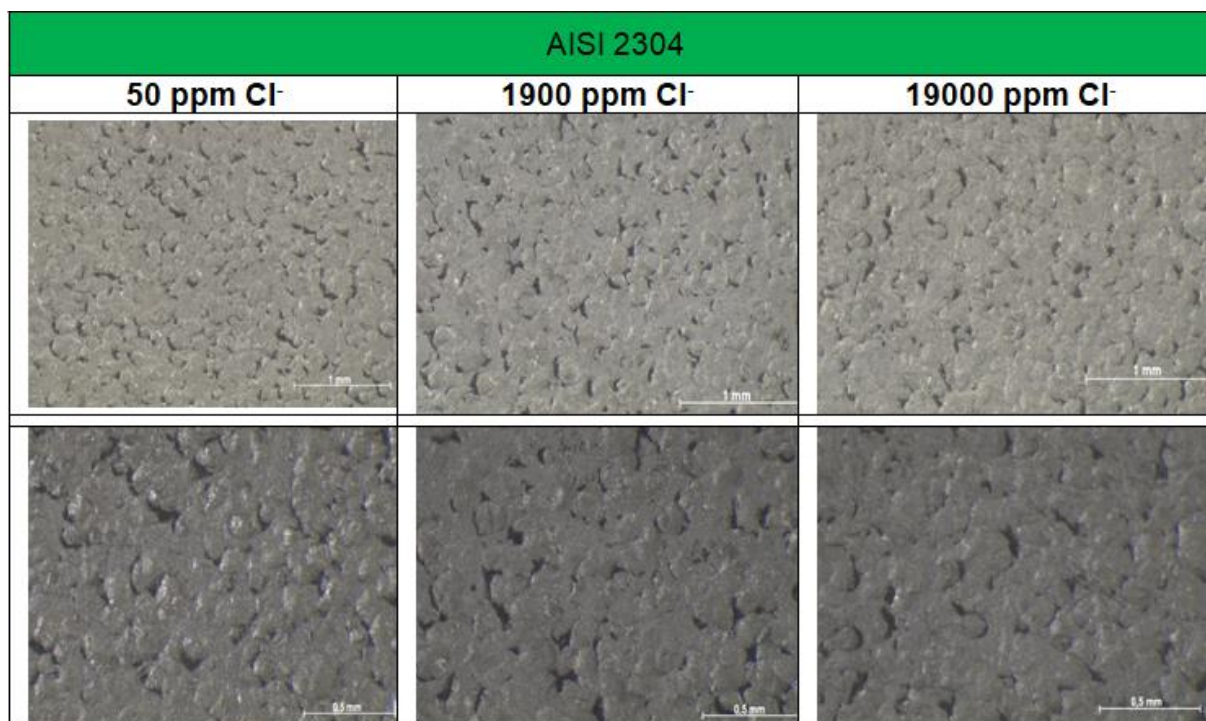
Udjeli klorida u vodi	$E_{pit}$ vs ZKE [mV]	$E_{zpit}$ vs ZKE [mV]
50 ppm Cl <sup>-</sup>	1130	1420
1900 ppm Cl <sup>-</sup>	638	nema
19000 ppm Cl <sup>-</sup>	436	-7.82

Na slici 67 prikazani su preklapljeni dijagrami cikličke polarizacije za materijal AISI 2304 u vodi sa 50 ppm Cl<sup>-</sup>, sa 1900 ppm Cl<sup>-</sup> te 19000 ppm Cl<sup>-</sup>.



**Slika 67. Dijagram cikličke polarizacije za AISI 2304 u vodi sa 50 ppm Cl<sup>-</sup> usporedno sa ostale dvije otopine**

Na slici 68 prikazane su stereomikroskopske snimke uzoraka čelika AISI 2304 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom pri različitim povećanjima. Iz slike je vidljivo da ne postoje oštećenja na površini materijala uzrokovana pitingom nakon ispitivanja u svim otopinama.



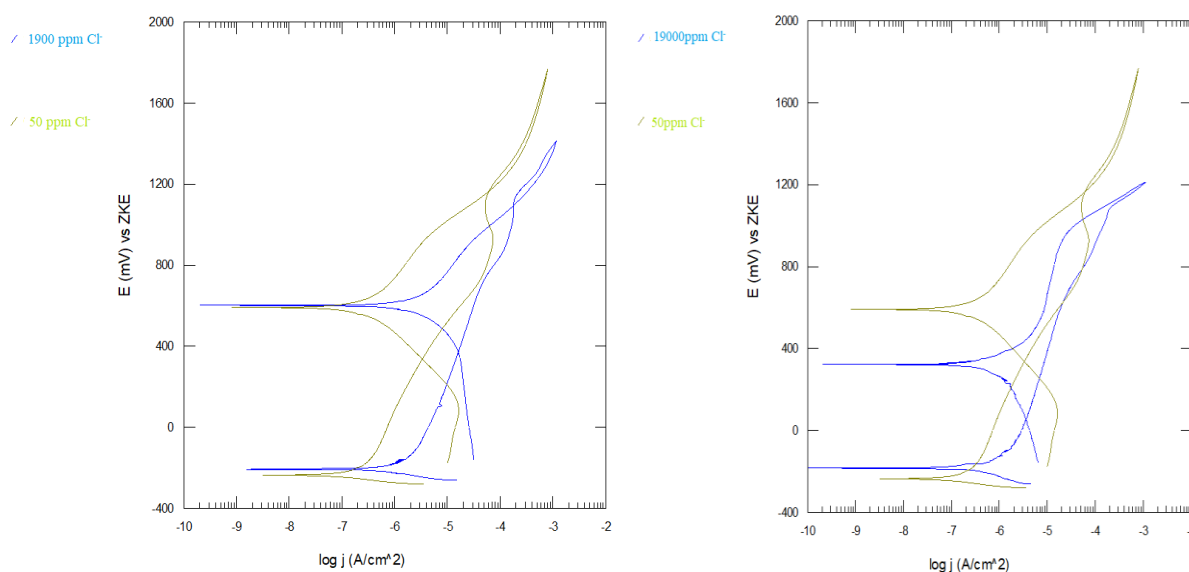
**Slika 68. Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 2304 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom**

Tablica 23 prikazuje vrijednosti ispitivanja čelika AISI 2507 metodom cikličke polarizacije. Vidljivo je da je čelik AISI 2507 izrazito otporan na mehanizam rupičaste korozije neovisno o promjeni udjela klorida u otopini.

**Tablica 23. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije, AISI 2507**

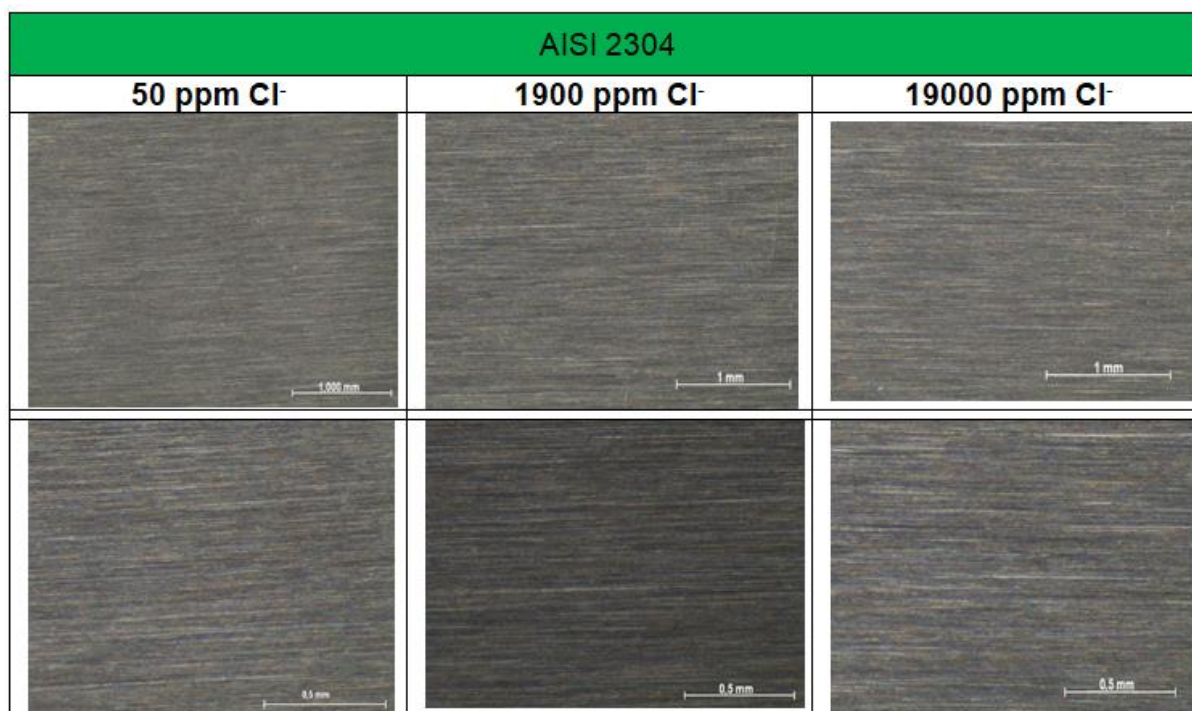
Udjeli klorida u vodi	<i>Epit vs ZKE</i> [mV]	<i>Ezpit vs ZKE</i> [mV]
50 ppm Cl <sup>-</sup>	1210	1180
1900 ppm Cl <sup>-</sup>	1160	1080
19000 ppm Cl <sup>-</sup>	1090	1130

Na slici 69 prikazani su preklapljeni dijagrami cikličke polarizacije za materijal AISI 2507 u vodi sa 50 ppm Cl<sup>-</sup>, sa 1900 ppm Cl<sup>-</sup> te 19000 ppm Cl<sup>-</sup>.



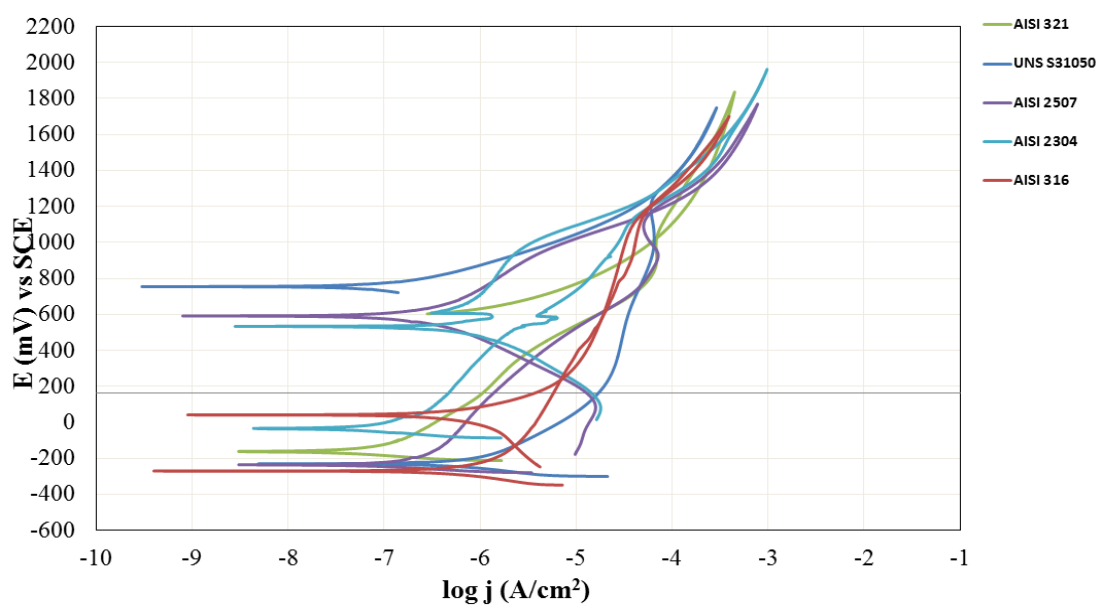
**Slika 69. Dijagram cikličke polarizacije za AISI 2507 vodi s 50ppm Cl<sup>-</sup> usporedno sa ostale dvije otopine**

Na slici 70 prikazane su stereomikroskopske snimke uzoraka čelika AISI 2507 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom pri različitim povećanjima. Iz slike je vidljivo da ne postoje oštećenja na površini materijala uzrokovana pitingom nakon ispitivanja u svim otopinama .



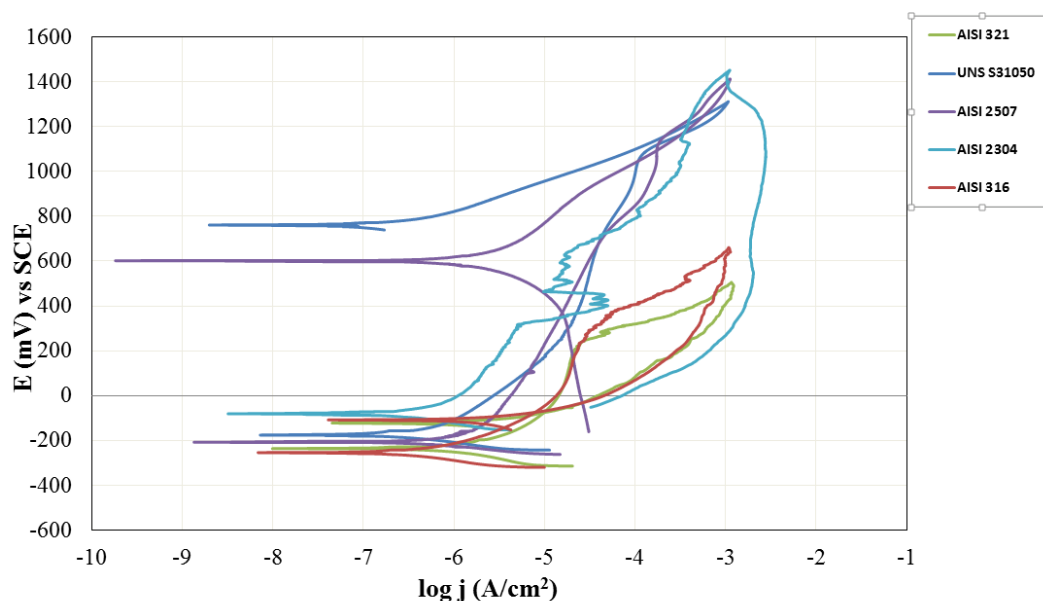
**Slika 70.** Stereomikroskopske snimke površine ispitnih uzoraka od čelika AISI 2507 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom

Slikama 71, 72 i 73 prikazani su preklopljeni dijagrami cikličke polarizacije svih ispitivanih nehrđajućih čelika u tri ispitna medija (50 ppm Cl<sup>-</sup>, 1900 ppm Cl<sup>-</sup> i 19000 ppm Cl<sup>-</sup>) iz kojih je dodatno zorno vidljiva sklonost ili otpornost pojedinih nehrđajućih čelika ovisno o udjelima klorida u vodi. Iz dijagrama na slici 71 vidljivo je da su svi ispitani čelici otporni na piting u vodi 50 ppm Cl<sup>-</sup>



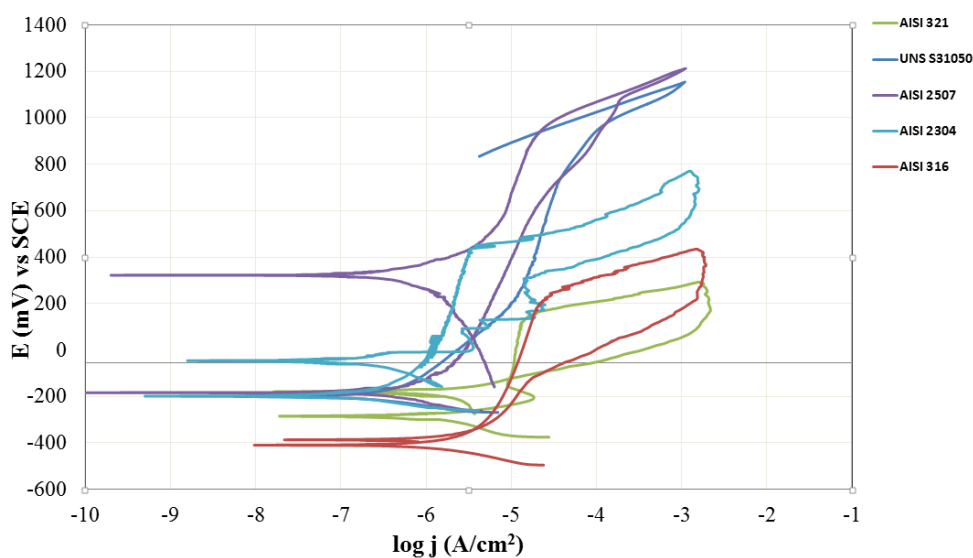
**Slika 71.** Dijagrami cikličke polarizacije u vodi s 50 ppm Cl<sup>-</sup>

Iz dijagrama na slici 72 uočeno je da superaustenitni UNS S31050 čelik, te duplex AISI 2304 i superduplex AISI 2507 nisu pokazali nikakvu sklonost pojavi pitinga u vodi s 1900 ppm Cl<sup>-</sup>, dok se kod austenitnih čelika AISI 316L i AISI 321 javlja tendencija prema pitingu.



**Slika 72. Dijagrami cikličke polarizacije u vodi s 1900 ppm Cl<sup>-</sup>**

Iz dijagrama na slici 73 vidljivo je da superaustenitni UNS S31050 čelik te superduplex AISI 2507 nisu pokazali nikakvu sklonost pojavi pitinga u vodi 19000 ppm Cl<sup>-</sup>. Kod duplex čelika AISI 2304 vidljiva je tendencija prema pojavi pitinga, dok su austenitni čelici AISI 316L i AISI 321 jako sklorni pojavi pitinga.



**Slika 73. Dijagrami cikličke polarizacije u vodi s 19000 ppm Cl<sup>-</sup>**

## 9 ZAKLJUČAK

U teoretskom dijelu ovog rada opisana su osnovna svojstva i vrste nehrđajućih čelika. To su čelici koji osim željeza imaju u sebi i legirne elemente od kojih su najvažniji krom i nikel. Za razliku od nelegiranih čelika imaju puno bolja korozijska svojstva. Upravo zbog toga nehrđajući čelici imaju vrlo široko područje primjene u kemijskoj, petrokemijskoj, procesnoj, industriji papira i drugim granama industrije, kao i za različite komercijalne proizvode poput kućanskih uređaja, dijelova automobila i slično. Koriste se puno u farmaceutskoj industriji i postrojenjima za preradu hrane. Korozijska oštećenja, osim što dovode do smanjenja trajnosti uzrokuju i nastanak velikih šteta. Upravo zbog tolike štetnosti i gubitaka zbog korozije istražuju se i usavršavaju različite metode zaštite od korozije. Jedna od bitnih su i konstrukcijske i tehnološke mjere koje ujedno i ukazuju kakav materijal odabrati da bi bio najpovoljniji što se tiče otpornosti na koroziju u različitim uvjetima primjene. To je pogotovo važno prilikom odabira odgovarajućeg nehrđajućeg čelika za pojedine eksploatacijske uvjete.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedeno je ispitivanje u svrhu određivanja utjecaja razine kloridnih iona na jamičastu koroziju nehrđajućih čelika. Provedena su elektrokemijska korozijska ispitivanja austenitnih čelika oznake AISI 316L i AISI 321 te superaustenitnog čelika UNS S31050. Također su ispitana svojstva duplex čelika AISI 2304 te superduplex čelika AISI 2507. Kao medij korištena je voda različitih udjela klorida (50 ppm Cl<sup>-</sup>, 1900 ppm Cl<sup>-</sup> te 19000 ppm Cl<sup>-</sup>). Kod određenih ispitanih uzoraka utvrđeno je smanjenje korozijske postojanosti s porastom udjela klorida. Vidljiva oštećenja nastala su na austenitnim čelicima AISI 316L i AISI 321 gdje je došlo do stvaranja pitinga pri ispitivanju u otopini sa 1900 ppm Cl<sup>-</sup>. Za duplex čelik AISI 2304 utvrđeno je da pokazuje tendenciju prema pitingu u otopini sa 19000 ppm Cl<sup>-</sup>. Superaustenitni UNS S31050 čelik i superduplex čelik AISI 2507 nisu pokazali nikakvu sklonost pojavi pitinga kod povećanje razine klorida u otopini.

Rezultati provedenih ispitivanja potvrdili su velik utjecaj Cl<sup>-</sup> na iniciranje i intenzitet pojave korozijskih oštećenja te je time potvrđena važnost pravilnog odabira pojedine vrste nehrđajućeg čelika ovisno o udjelima klorida u vodi.



## LITERATURA

- [1] Claus Quist Jessen.: Stainless steel and corrosion, Damstahl, 2011.
- [2] Outokumpu Corrosion Handbook 11<sup>th</sup> edition, 2015.
- [3] Dostupno na: <http://www.estainlesssteel.com/historyofstainlesssteel.shtml> [15.9.2018.]
- [4] Dostupno na:  
<https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=pl%C5%A1no+centrirana+kubi%C4%8Dna+re%C5%A1etka> [15.9.2018.]
- [5] Dostupno na: <http://sanimag.sanimarc.com/oxygene-on-stainless-steel/> [19.11.2018.]
- [6] D. Žuljević: Diplomski rad: Pобољшanje korozijske otpornosti nehrđajućeg čelika primjenom fosfonskih kiselina, FKIT, Zagreb, 2015.
- [7] Alar, V: Kemijska postojanost materijala, Zagreb, 2015.
- [8] Mateša, B., Samardžić i., Dunder, M: Zavarljivost raznovrsnih čelika i primjena Schaeffler-ovog dijagrama, Slavonski Brod, 2011.
- [9] Rede, V: Nehrđajući čelici, FSB Zagreb, 2017.
- [10] Dostupno na: [http://www.konimb.hr/blog/sto\\_je\\_inox.html](http://www.konimb.hr/blog/sto_je_inox.html) [17.9.2018.]
- [11] Dostupno na: <http://core.materials.ac.uk/search/detail.php?id=1800> [15.9.2018]
- [12] V. Rede, I. Žmak: Analiza osnovne mikrostrukture i mikrostrukturnih promjena u dupleks-čeliku, University of Zagreb fFaculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, Croatia
- [13] Alar V: Skripta - Korozijska postojanost metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [14] Dostupno na: [http://www.ss-medicinska-ri.skole.hr/dokumenti?dm\\_document\\_id=6241&dm\\_det=1](http://www.ss-medicinska-ri.skole.hr/dokumenti?dm_document_id=6241&dm_det=1) [15.9.2018.]
- [15] Dostupno na: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija> [15.9.2018.]

- [16] Dostupno na: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting\\_corrosion](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion)  
[15.9.2018.]
- [17] Dostupno na: <http://www.amteccorrosion.co.uk/stainlesssteel.html> [15.9.2018.]
- [18] McGuire F. M.: Stainless steels for design engineers, 2008.
- [19] Outokunpu Stainless steel Handbook, 2013.
- [20] Dostupno na: <http://www.ajei.org.tw/en/news/20> [22.11.2018.]
- [21] Dostupno na: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1177> [15.11.2018.]
- [22] Dostupno na: [https://www.researchgate.net/figure/CPT-values-according-to-ASTM-G150-for-ground-surface-320-mesh-of-Outokumpu-stainless\\_fig6\\_318860897](https://www.researchgate.net/figure/CPT-values-according-to-ASTM-G150-for-ground-surface-320-mesh-of-Outokumpu-stainless_fig6_318860897) [15.11.2018.]
- [23] Dostupno na: <https://www.slideserve.com/nhung/korozija-2> [15.9.2018.]
- [24] Dostupno na: <http://www.ssina.com/corrosion/crevice-pitting.html> [15.9.2018.]
- [25] M. Horvat, I. Samardžić, V. Kondić: Napetosna korozija, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2011.
- [26] Dostupno na: [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1446804512-0-im\\_vkorozija15compatibilitymode.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1446804512-0-im_vkorozija15compatibilitymode.pdf) [15.9.2018.]
- [27] Dostupno na: <https://www.quora.com/Some-coins-are-made-of-two-metals-Why-dont-the-metals-react-with-each-other>[15.9.2018.]
- [28] Juraga, Šimunović, Stojanović, Alar: Mehanizmi zaštite od korozije, Zagreb, 2012.
- [29] Stupnišek – Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [30] J.R. Davis : ASM HANDBOOK, Volume 13 Corrosion,1996.
- [31]Dostupno na: <http://nem.org.uk/rust2.htm> [16.11.2018.]
- [32] Dostupno na: <https://www.corrosionpedia.com/2/1432/corrosion-101/an-intro-to-pipeline-corrosion-in-seawater> [15.11.2018.]
- [33] Dostupno na: <https://www.slideserve.com/tillie/elektrokemijska-korozija> [15.9.2018]
- [34] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I., Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.



- [35] Stojanović I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, FSB Zagreb, 2011.
- [36] Dostupno na: <https://www.corrosionpedia.com/2/1432/corrosion-101/an-intro-to-pipeline-corrosion-in-seawater> [15.11.2018.]
- [37] Dostupno na: <http://www.serto-bel.hr/inox-opcenito/glavne-karakteristike-najznacajnijih-nehrdjajucih-celika-inox.html> [22.11.2018.]
- [38] Dostupno na: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8277> [23.11.2018.]
- [39] Dostupno na: <http://www.doubleeaglealloys.com/products/stainless-products/stainless-super-duplex-2507/> [23.11.2018.]
- [40] Dostupno na: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8281> [23.11.2018.]