

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Nikolina Kelava

Zagreb, 2022. godina

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Vesna Alar

Student:

Nikolina Kelava

Zagreb, 2022. godina

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

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar za utrošeno vrijeme i trud. Također se zahvaljujem svim djelatnicima Katedre za zaštitu materijala na njihovoj pomoći i stručnim savjetima.

Posebna zahvala mojoj obitelji te svim prijateljima i kolegama na strpljenju i podršci tijekom studiranja.

Nikolina Kelava



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	602-04/22-6/1
Ur. broj:	15-1703-22-

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **NIKOLINA KELAVA** Mat. br.: 0035210115

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Elektrokemijska svojstva superaustenitnog čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Electrochemical properties of superaustenitic steel**

Opis zadatka:

Velika korozivna otpornost nehrđajućih čelika može se pripisati stvaranju pasivnog oksidnog filma na površini čelika, bogatog prvenstveno kromovim oksidom. Otpornost takvog pasivnog filma ovisi o korozivnim uvjetima kojima je nehrđajući čelik izložen te o vrsti nehrđajućeg čelika kao i samom sastavu i debljini oksidnog filma. U prisutnosti dovoljne količine agresivnih iona, posebice kloridnih aniona, dolazi do proboja pasivnog filma te do pojave lokaliziranih oblika korozije - jamičaste korozije i korozije u procjepu.


Sukladno normama za elektrokemijska ispitivanja potrebno je izraditi uzorke superaustenitnog čelika te AC i DC elektrokemijskim tehnikama odrediti korozivni potencijal, piting potencijal te zaštitni potencijal kao i otpor čelika. Ispitivanja je potrebno provesti u 0,9 % i 3,5 %-tnoj otopini NaCl pri 20 °C i 50 °C. Analizirati rezultate te dati zaključak.


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

Zadatak zadan:
11. studenog 2021.

Rok predaje rada:
13. siječnja 2022.

Predviđeni datum obrane:
17. siječnja do 21. siječnja 2022.

Zadatak zadao: 
prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Visokolegirani čelici	2
2.1. Korozivna postojanost	2
2.2. Austenitni nehrđajući čelici	6
2.3. Feritni nehrđajući čelici	9
2.4. Dupleks nehrđajući čelici	11
2.5. Martenzitni nehrđajući čelici	12
2.6. Precipitacijski očvrtnuti nehrđajući čelici (PH čelici)	14
2.7. Označavanje visokolegiranih čelika	14
3. Legirni elementi i nečistoće	15
3.1. Utjecaj i svojstva korisnih legirnih elemenata	15
3.1.1. Krom	15
3.1.2. Nikal	16
3.1.3. Molibden	16
3.1.4. Silicij	16
3.1.5. Mangan	17
3.2. Utjecaj i svojstva nečistoća	17
3.2.1. Dušik	17
3.2.2. Kisik	17
3.2.3. Fosfor	17
3.2.4. Sumpor	18
3.2.5. Vodik	18
4. Primjena superaustenitnih i austenitnih čelika	19
4.1. AISI 304	21
4.2. AISI 316	22
4.3. AISI 330	23
4.4. 254 SMO	24
4.5. AISI 904L	25

5. Korozijska visokolegiranih čelika	26
5.1. Opća korozijska	26
5.2. Rupičasta korozijska.....	27
5.3. Korozijska u procjepu.....	30
5.4. Napetosna korozijska.....	32
5.5. Interkristalna korozijska	34
5.6. Mikrobiološki poticana korozijska	35
5.7. Galvanska korozijska.....	35
6. Elektrokemijska korozijska ispitivanja.....	36
6.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja s istosmjernom strujom.....	36
6.1.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga	38
6.1.2. Linearna polarizacija.....	39
6.1.3. Tafelova ekstrapolacija	40
6.1.4. Ciklička polarizacija.....	41
6.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja s izmjeničnom strujom.....	43
7. Eksperimentalni dio	46
7.1. Kemijski sastav ispitivanih materijala	46
7.2. Priprema uzoraka za ispitivanje	48
7.3. Elektrokemijska DC ispitivanja	49
7.3.1. Određivanje korozijskog potencijala.....	50
7.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora	53
7.3.3. Određivanje brzine korozijske.....	54
7.3.4. Određivanje potencijala pitinga i zaštitnog potencijala	56
7.4. Stereomikroskopsko snimanje površine.....	58
8. Zaključak	61
9. Literatura.....	62

POPIS SLIKA

Slika 1. Prikaz mehanizma samoobnavljanja pasivnog filma [6].....	3
Slika 2. Prikaz određenih elemenata u određenoj strukturi čelika [7].....	4
Slika 3. Schaefflerov strukturni dijagram [9].....	5
Slika 4. Mikrostruktura austenita [12].....	6
Slika 5. Prikaz kromovih karbida na granicama zrna [7].....	7
Slika 6. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [8].....	9
Slika 7. Utjecaj kroma, dušika i ugljika na otpornost prema interkristalnoj koroziji [7].....	10
Slika 8. Promjena udjela ferita i austenita u dupleks čelicima s obzirom na temperaturu [8] .	11
Slika 9. Martenzitna mikrostruktura [17].....	12
Slika 10. Shematski prikaz žarenja martenzita [8].....	13
Slika 11. Primjena čelika 1.4301: a) posuđe, b) kuglični ležaj [23, 24].....	21
Slika 12. Primjena čelika 1.4571: a) proizvodnja papira, b) oblaganje zgrade [25, 2].....	22
Slika 13. Oblici čelika 330: a) limovi, b) cijevi, c) šipke, d) žica [27].....	23
Slika 14. Fontana <i>God our father, on the Rainbow</i> od čelika 254 SMO [2].....	24
Slika 15. Rolex s kućištem i narukvicom od legure 904L [30].....	25
Slika 16. Opća korozija nehrđajućeg čelika uzrokovana sumpornom kiselinom [2].....	27
Slika 17. Oblici jama rupičaste korozijske [31].....	28
Slika 18. Rupičasta korozija kod nehrđajućeg čelika [2].....	29
Slika 19. Utjecaj temperature i potencijala na rupičastu koroziju [33].....	29
Slika 20. Korozija u procjepu čelika AISI 316L [34].....	30
Slika 21. Mehanizam nastanka korozije u procjepu [35].....	31
Slika 22. Čimbenici koji uvjetuju nastanak napetosne korozije [36].....	32
Slika 23. Načini širenja pukotina kod napetosne korozije [36].....	32
Slika 24. a) Interkristalna napetosna korozija AISI304, b) Transkristalna napetosna korozija AISI 316 [36].....	33
Slika 25. Interkristalna korozija Cr-Ni čelika [3].....	34
Slika 26. Proces stvaranja biofilma [3].....	35
Slika 27. Raspored elektroda kod elektrokemijskih ispitivanja [38].....	37
Slika 28. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [38].....	38
Slika 29. Određivanje polarizacijskog otpora [39].....	39

Slika 30. Tafelova ekstrapolacija [38].....	41
Slika 31. Dijagram nakon provedene cikličke polarizacije za uzorak sklon pitingu [39].....	42
Slika 32. Randlesov ekvivalentni krug [38]	44
Slika 33. Nyquistov dijagram koji odgovara jednostavnom Randlesovom krugu [37]	45
Slika 34. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [38].....	45
Slika 35. Uređaj XRF Olympus	46
Slika 36. Kemijski sastav čelika 904L	47
Slika 37. Pripremljeni uzorak	48
Slika 38. Prikaz svih ispitnih mjesta na čeliku 904L.....	48
Slika 39. Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E	49
Slika 40. Elektrokemijska ćelija	50
Slika 41. Dijagrami određivanja korozijskog potencijala za čelik 904L.....	51
Slika 42. Dijagrami određivanja korozijskog potencijala za čelik 316L.....	52
Slika 43. Krivulje polarizacijskog otpora za čelik 316L	53
Slika 44. Krivulje Tafelove ekstrapolacije za čelik 904L	54
Slika 45. Krivulje Tafelove ekstrapolacije za čelik 316L pri 20 °C.....	55
Slika 46. Dijagrami cikličke polarizacije za čelik 316L.....	56
Slika 47. Rezultati cikličke polarizacije za čelik 904L	57
Slika 48. Stereomikroskop Leica MZ6.....	58
Slika 49. Čelik 904L nakon Tafelove ekstrapolacije pri 20 °C i u otopini 0,9 % NaCl.....	58
Slika 50. Čelik 904L nakon Tafelove ekstrapolacije (lijevo) i cikličke polarizacije (desno) pri 20 °C u 3,5 % NaCl otopini.....	59
Slika 51. Čelik 904L nakon Tafelove ekstrapolacije (lijevo) i cikličke polarizacije (desno) pri 50 °C u 0,9 % NaCl otopini.....	59
Slika 52. Čelik 904L nakon Tafelove ekstrapolacije (lijevo) i cikličke polarizacije (desno) pri 50 °C u 3,5 % NaCl otopini.....	60

POPIS TABLICA

Tablica 1. AISI sustav oznaka [19]	14
Tablica 2. Sastav nekih superaustenitnih čeličnih ljevova [20]	19
Tablica 3. Austenitni čelici s udjelima legirnih elemenata [21]	20
Tablica 4. Mehanička svojstva čelika 1.4301 [22]	21
Tablica 5. Mehanička svojstva čelika 316Ti [22]	22
Tablica 6. Mehanička svojstva čelika 1.4864 [26]	23
Tablica 7. Mehanička svojstva superaustenitnog čelika 254 SMO [28]	24
Tablica 8. Mehanička svojstva 904L [29]	25
Tablica 9. Kemijski sastav ispitivanih materijala	47
Tablica 10. Korozijski potencijal za leguru 904L	51
Tablica 11. Korozijski potencijal za leguru 316L	52
Tablica 12. Iznosi polarizacijskog otpora za čelik 316L	53
Tablica 13. Iznosi polarizacijskog otpora za leguru 904L	53
Tablica 14. Podaci dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom za čelik 904L	54
Tablica 15. Podaci dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom za čelik 316L	55
Tablica 16. Rezultati cikličke polarizacije za čelik 316L	56
Tablica 17. Rezultati cikličke polarizacije za čelik 904L	57

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
PREN		Ekvivalentni otpor prema rupičastoj koroziji
bcc		Prostorno centrirana kubična rešetka
fcc		Plošno centrirana kubična rešetka
R_m	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
R_{po2}	N/mm^2	Granica razvlačenja
E_{pit}	mV	Potencijal nastanka rupičaste korozije
T_{pit}	°C	Kritična temperatura pitinga
DC	A	Istosmjerna struja
AC	A	Izmjenična struja
E_{kor}	mV	Korozijski potencijal
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
j_{kor}	A/m^2	Gustoća korozijske struje
E_{zpit}	mV	Zaštitni potencijal
ω	Hz	frekvencija
Z	Ω	Faradayeva impedancija
R_{el}	Ω	Otpor elektrolitu
C_{dl}	F	Kapacitet dvosloja
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije
b_c	V/dek	Nagib katodnog pravca
b_a	V/dek	Nagib anodnog pravca
ZKE		Zasićena kalomel elektroda
I_k	A	Katodna struja redukcije
I_a	A	Anodna struja otapanja

SAŽETAK

Visokolegirani čelici danas predstavljaju nezamjenjivu skupinu materijala. Zbog svoje odlične otpornosti na koroziju i dobrih mehaničkih svojstava imaju jako široko područje upotrebe. Primjenu pronalaze u industrijama poput prehrambene, kemijske i petrokemijske te u mljekarama i pivovarama. Koriste se za kućanske uređaje, alate te kao konstrukcijski materijal.

U teorijskom djelu rada prikazana je podjela nehrđajućih čelika, njihova glavna svojstva i karakteristike te legirni elementi i nečistoće koje se pojavljuju u tim čelicima. Detaljnije je opisana upotreba superaustenitnih čelika koji se posebno ističu svojim svojstvima. Obradene su vrste lokalne korozije kojima su nehrđajući čelici skloni, poput rupičaste, interkristalne, korozije u procjepu te napetosne korozije. Objašnjen je princip elektrokemijskih ispitivanja kojima se pokazuje postoji li tendencija za nastanak korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada su ispitivana korozijska svojstva austenitnog čelika AISI 316L i superaustenitnog čelika AISI 904L. Čelici su se ispitivali na 20 °C i 50 °C u ispitnoj otopini od 0,9 % i 3,5 % NaCl.

Ključne riječi: nehrđajući čelik, korozijska postojanost, rupičasta korozija, elektrokemijska ispitivanja

SUMMARY

High-alloy steels today represent an irreplaceable group of materials. Due to their excellent corrosion resistance and good mechanical properties, they have a very wide range of applications. They are used in food, chemical and petrochemical industries, as well as in dairies and breweries. They are used for household appliances, tools and as a construction material.

The theoretical part of the paper presents the division of stainless steels, their main properties and characteristics, as well as alloying elements and impurities that occur in these steels. The use of superaustenitic steels, which stand out for their properties, is described in more detail. The types of local corrosion, to which stainless steels are prone, are explained, such as pitting, intergranular, crevice and stress corrosion. The principle of electrochemical tests is described, which shows whether there is a tendency for corrosion.

The corrosion properties of austenitic steel AISI 316L and superaustenitic steel AISI 904L were investigated in the experimental part of the paper. Steels were tested at 20 °C and 50 °C in a solution of 0,9 % and 3,5 % NaCl.

Key words: stainless steel, corrosion resistance, perforation corrosion, electrochemical tests

1. Uvod

Razvoj nehrđajućih čelika započinje početkom 20.-og stoljeća, a ne prestaje ni danas. Zadnjih 20 godina upotreba ovih čelika bilježi sve veći rast te oni uistinu postaju "globalni hit". Da bi se čelik mogao nazvati nehrđajućim mora imati barem 12 % kroma u kristalnoj rešetki te homogenu monofaznu strukturu. Uz krom, najčešće korišteni legirni elementi su nikal, molibden i mangan. Ono što visokolegirane čelike čini boljim od ostalih je pasivni sloj na površini metala. Krom s kisikom iz okoliša spontano tvori pasivni film, a ukoliko dođe do manjeg lokalnog oštećenja, film će se samoobnoviti. Zbog pasivnog filma, nehrđajući čelici imaju puno bolju otpornost na koroziju nego ostali čelici. Upravo zahvaljujući odličnoj otpornosti na koroziju, dobrim mehaničkim svojstvima, mogućnosti poliranja površine te relativno pristupačnoj cijeni, ovi materijali imaju jako širok raspon upotrebe. Koriste se u velikim industrijama poput kemijske, elektrokemijske i prehrambene. Odlično služe i kao konstrukcijski materijali pa ih se može pronaći u građevini i arhitekturi, gdje se koriste za izgradnju nebodera ili čak skulptura. Njihova upotreba seže i do kućanskih aparata, medicinskog pribora te reznih alata.

Iako se iz naziva naslućuje da ove legure nikada ne hrđaju, to nije tako. Pogrešno ophođenje s materijalom u lošim uvjetima može biti pogubno. Pasivni sloj se pokazao nestabilnim kada se materijal nalazi u jako oksidirajućim kiselinama, poput kromne, te snažno reducirajućim kiselinama, kao što su fluorovodična i klorovodična kiselina. Tada je mogućnost repasivacije jako mala i dolazi do značajnog rasta brzine korozije. Jedna od najvažnijih korozija koja se javlja kod nehrđajućih čelika je rupičasta korozija. Izazvana je najčešće kloridima u otopini, a sam proces je autokatalitički što predstavlja još veći problem. Pravilnom zaštitom materijala poput premaza, elektrokemijskim metodama zaštite te inhibitorima korozije je moguće smanjiti vjerojatnost pojave korozije ili ju barem odgoditi.

2. Visokolegirani čelici

Visokolegirani čelici su skupina metalnih materijala koji se nazivaju i nehrđajućim čelicima. Naziv su dobili zahvaljujući svojoj odličnoj otpornosti na koroziju.. Koriste se u granama kao što su strojarstvo i građevinarstvo, petrokemijska industrija i rafinerije pa sve do farmaceutskih i kemijskih industrija te domaćinstva. Tako široka primjena nije slučajnost jer nehrđajući čelici zadovoljavaju uvjete visoke otpornosti na koroziju i jednostavnog održavanja, a njihov izgled može biti uistinu atraktivan ukoliko se površina ispolira. Visokolegirani nehrđajući čelici su najbliže tome da postanu univerzalni materijal koji se može koristiti za sve, od noževa pa do izgradnje nebodera [1].

2.1. Korozijska postojanost

Korozija je nepoželjno postepeno trošenje materijala izazvano kemijskim ili elektrokemijskim reakcijama s okolišem. Kemijske reakcije se javljaju u nevodenim tekućinama koje ne provode električnu struju te u vrućim plinovima. Posljedica takve korozije najčešće su oksidni ili sulfidni filmovi na površini metala. Elektrokemijsku koroziju susrećemo češće od kemijske, a ona se javlja u prirodnoj i tehničkoj vodi, atmosferi, u vodenim otopinama lužina, kiselina, soli, itd. Rezultat korozije se očituje kao gubitak svojstava materijala kao što je mehanička čvrstoća, izgled te nepropusnost za plinove i tekućine. Nehrđajući čelici se vrlo često biraju zbog svoje visoke otpornosti na koroziju, no to ne znači da su oni apsolutno otporni na nju. Hoće li nehrđajući čelik biti otporan na koroziju u određenom okolišu ovisi o kemijskom sastavu samog čelika te o agresivnosti medija [2,3].

Korozijska postojanost je sposobnost materijala da se suprotstavi korozijskom djelovanju medija, usporavanjem ili potpunim sprečavanjem njegova djelovanja. Čelik se legira s određenim legirajućim elementima, koji služe za usporavanje razarajućih reakcija na površini čelika, da bi se postigla kemijska postojanost. Mehanizam i brzina korozije su jako podložni utjecajima vanjskih i unutarnjih čimbenika. Anizotropija, prisutnost nečistoća i uključaka te neujednačen kemijski sastav su neki od unutarnjih čimbenika koji utječu na koroziju. Vanjski čimbenici koji utječu na koroziju su: temperatura, tlak medija, brzina protoka medija, kavitacija, erozija, promjena pH, itd [4].

Da bi nehrđajući čelici bili usitinu korozijski postojani, moraju zadovoljiti dva uvjeta.

Prvi uvjet je pasivnost čelika. Čelik mora sadržavati minimalno 12 % kroma koji je otopljen u metalnoj osnovi (kristalna rešetka), nikako sastavni dio karbida. Udio kroma može ići čak i do 30 %. Krom se u čeliku spaja s kisikom iz atmosfere i tvori zaštitni oksidni sloj. Taj oksidni sloj se uglavnom sastoji od kromovih oksida Cr_2O_3 i nazvan je pasivnim filmom. Vrlo je tanak te njegova debljina iznosi 1 – 5 nanometra, stoga je oku nevidljiv. Iako tanak, odlično prijanja uz metal, vrlo je stabilan te štiti čelik od utjecaja okoliša. Ono što taj sloj čini posebnim je njegova sposobnost samoobnavljivosti. Ukoliko dođe do lokalnog oštećenja pasivnog filma, bilo mehaničkom obradom ili utjecajem vanjskih čimbenika, krom će spontano s kisikom ponovno tvoriti kromov oksid te formirati novi pasivni film, kao što je prikazano na slici 1. Da bi se tvorili kromovi oksidi, nužno je da u okolišu u kojem se čelik nalazi ima kisika, ako nema kisika, nema ni mogućnosti za stvaranje novog pasivnog filma [5].



Slika 1. Prikaz mehanizma samoobnavljanja pasivnog filma [6]

Drugi uvjet da bi se postigla korozijska postojanost je homogena monofazna struktura. Korozijski postojani čelici bi trebali imati potpuno austenitnu (A), feritnu (F) ili martenzitnu (M) strukturu koja ne sadrži okside, karbide ili druge intermetalne faze da bi se izbjegla mogućnost nastanka galvanskih članaka u strukturi. Galvanski članak u strukturi znači da postoji lokalitet čiji se elektropotencijal razlikuje od potencijala osnovnog čelika koji, ukoliko je u vodljivom mediju, može prouzročiti korozijsko trošenje materijala [5].

Osim kroma, na intenzivnost pasivacije utječu i drugi elementi, kao što su Ni, Mo, Al, Ti i W koji također moraju biti otopljeni u kristalu mješancu. Što je veći udio ugljika u čeliku, postoji veća opasnost od stvaranja karbida, osobito kromovih, što rezultira osiromašenom čvrstom otopinom na legirnim elementima.

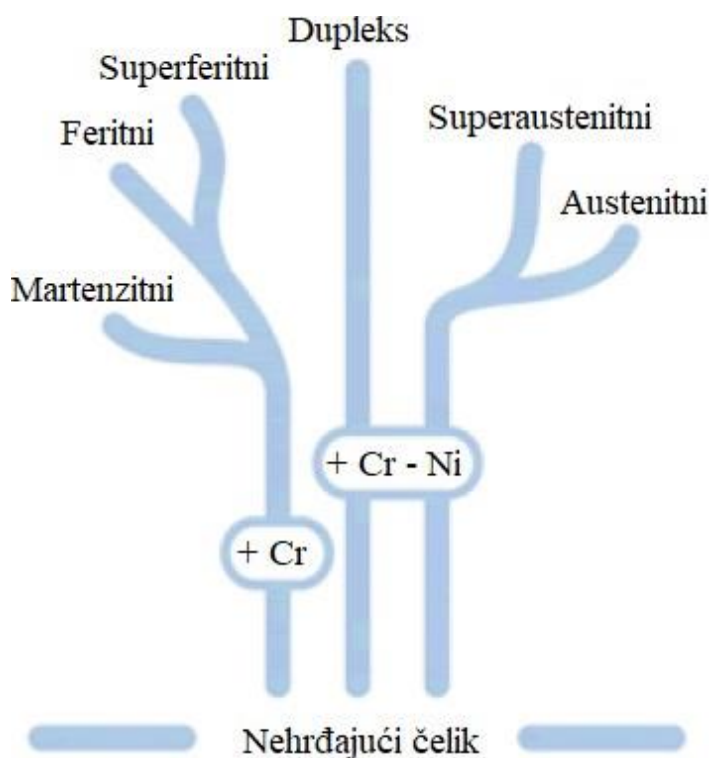
Visokolegirani čelici se najčešće svrstavaju prema mikrostrukтури, ali se mogu svrstati i prema kemijskom sastavu.

Prema mikrostrukтури visokolegirane čelike dijelimo na [7]:

- austenitne
- feritne
- martenzitne
- dupleks
- precipitacijski očvrsnute.

Austenitni čelici imaju svoju podvrstu superaustenitnih čelika. Feritni čelici također imaju svoju podvrstu superferitnih čelika. Precipitacijski očvrsnute čelike dijelimo na: martenzitne, semi-austenitne i austenitne čelike.

U mikrostrukturama nehrđajućih čelika se nalaze određeni elementi kao što je prikazano na slici 2.

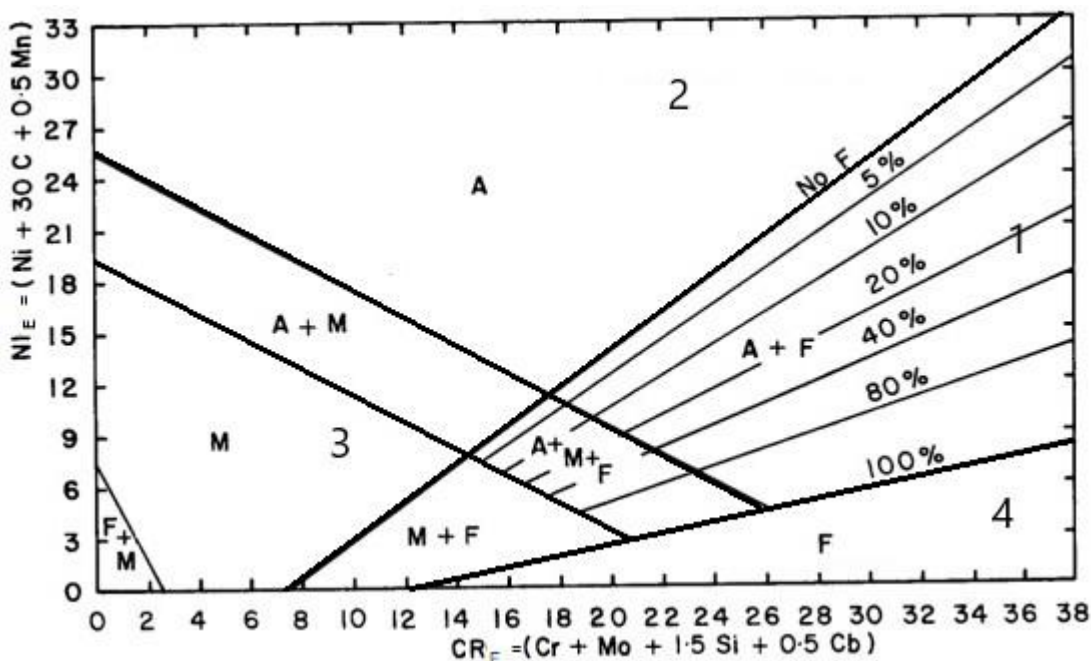


Slika 2. Prikaz određenih elemenata u određenoj strukturi čelika [7]

Prema kemijskom sastavu ih dijelimo na [7]:

- Cr – čelici
- Cr-Ni – čelici
- Cr-Ni-Mo – čelici
- Cr-Mn – čelici.

Strukturni dijagrami nam daju uvid u točno postizivu mikrostrukturu čelika na sobnoj temperaturi pri određenom sastavu. Na slici 3. je prikazan Schaefflerov strukturni dijagram. Schaeffler je nikal ekvivalentom izrazio utjecaj γ elementata (pospješuju stvaranje austenita), a krom ekvivalentom je izrazio utjecaj α elemenata (pospješuju stvaranje ferita).



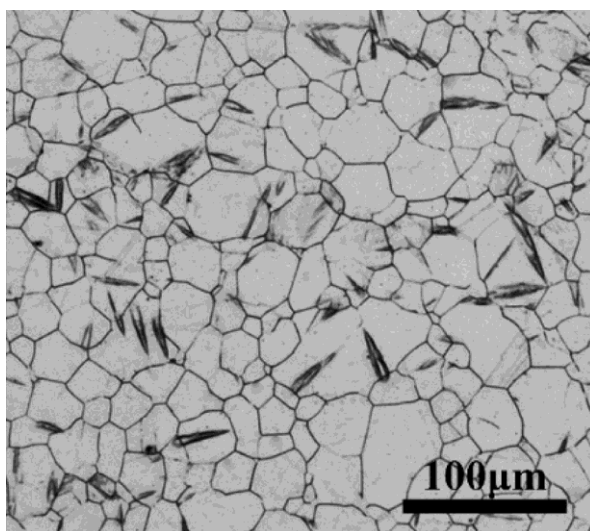
Slika 3. Schaefflerov strukturni dijagram [9]

Osnovna strukturna područja u dijagramu su razgraničena pravcima i označena početnim slovima naziva strukture koja nastaje (austenit, martenzit, ferit). Osnovni i dodatni materijal koji se nalazi u polju 1 je na temperaturama od 500 °C do 900 °C sklon pojavi krhke faze. Austenitno – feritni čelici koji imaju više od 10 % α faze su naročito skloni krhkosti. Materijali koji se nalaze u polju 2 su skloni stvaranju toplinskih pukotina iznad 1250 °C. U polju 3 se nalaze krhka austenitno – martenzitna i martenzitno – feritna struktura koje su sklone pojavi hladnih pukotina ispod 400 °C. Polje 4 obuhvaća korozijski postojeće čelike s vrlo malim udjelom ugljika. Kod takvih čelika dolazi do rasta zrna iznad 1100 °C [10].

2.2. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni čelici su najčešća i najpoznatija vrsta visokolegiranih čelika. Vrlo lako se prepoznaju zbog svoje nemagnetičnosti. Izuzetno su oblikovljivi i zavarljivi i može ih se koristiti od kriogenih temperatura pa sve do usijanih temperatura peći i mlaznih motora.

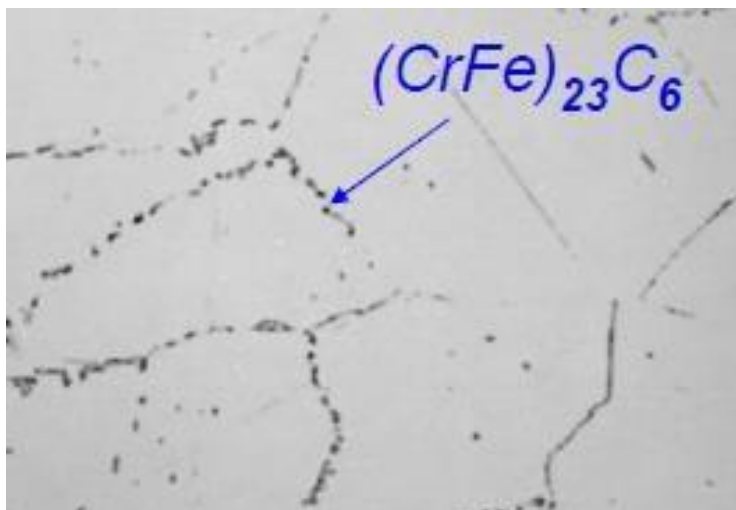
Sadrže između 16 % i 25 % udjela kroma. Udio ugljika bi trebao biti što niži, od 0,03 % do 0,08 %. Austenitni čelici se legiraju molibdenom i kromom da bi se poboljšala otpornost na koroziju, ponekad i dušikom da bi otpornost bila što bolja. Nikal je glavni element za stabiliziranje austenitne strukture, a da nije toliko skup, upotreba ovog čelika bi bila još rasprostranjenija. Silicij je element koji se koristi za veću otpornost prema oksidaciji, dok se bakar koristi za veću otpornost prema sumpornim kiselinama. Niobij povećava otpornost na puzanje, a sumpor i selenij povećavaju obradljivost [11]. Na slici 4. je prikazana mikrostruktura austenita.



Slika 4. Mikrostruktura austenita [12]

Mikrostrukturna promjena do koje može doći je precipitacija karbida po granicama zrna, tj. senzibilizacija. Ugljik se uglavnom smatra nepoželjnim elementom u austenitnom nehrđajućem čeliku. Iako stabilizira austenitnu strukturu, ima veliki termodinamički afinitet prema kromu. Upravo zbog tog afiniteta se stvaraju kromovi karbidi ($M_{23}C_6$), prikazani na slici 5., kada dođe do prezasićenja ugljika u austenitu, a brzina difuzije je dovoljna da bi došlo do segregacije kroma i ugljika u precipitate. Do toga dolazi duljim zadržavanjem na temperaturi između 425 °C i 870 °C. Topljivost ugljika u austenitu je preko 0,4 % pri skućivanju, ali opada sa smanjenjem temperature [11].

Formiranje karbida smanjuje sadržaj kroma u području oko granice zrna. Ukoliko dođe do pada kroma ispod 12 %, moguća je pojava interkristalne korozije. Senzibilizacija također utječe i na smanjenu otpornost prema rupičastoj, napetosnoj i koroziji u procjepu te smanjuje mehanička svojstva [7].



Slika 5. Prikaz kromovih karbida na granicama zrna [7]

Postoje dva načina kojima se može spriječiti precipitacija. Prvi način je smanjenjem ugljika ispod 0,03 % jer kod udjela od 0,06 % dolazi do precipitacije i ispod 850 °C. Ispod te temperature zasićenje raste eksponencijalno, dok brzina difuzije pada eksponencijalno. Drugi način kojim se senzibilizacija može spriječiti je dodavanje elemenata kao što su titan i niobij. Titan i niobij su jači karbidovorci od kroma, zato dodavanje tih elemenata rezultira stvaranjem titanovih i niobijevih karbida umjesto kromovih. No ne smije se zanemariti njihov afinitet prema oksidima i sulfidima, stoga je potrebna dovoljna količina tih elemenata da bi se spriječila precipitacija. Ukoliko je senzibilizacija već nastupila, mikrostruktura se može poboljšati dugotrajnim žarenjem na nižim temperaturama ili kratkotrajnim žarenjem na višim temperaturama s naglim hlađenjem [11].

Duljim zadržavanjem austenitnih čelika između 540 °C i 900 °C rezultira pojavom σ faze. To je krhka faza koja smanjuje otpornost na rupičastu i koroziju u procjepu te uzrokuje pad lomne žilavosti i istežljivosti, a porast tvrdoće. Uglavnom se formira na granici austenitnog zrna. Precipitati koji također dovode do osiromašenja kroma su α i χ faze. Te faze dovode do smanjenja otpornosti na koroziju i snižavanja mehaničkih svojstava. Sve navedene faze se mogu rastvoriti žarenjem iznad 1050 °C [7].

Zone na granicama zrna gdje je došlo do precipitacije kromovih karbida imaju najveću tendenciju pretvorbe u martenzit. Martenzit može biti prisutan u dva oblika: α' oblik koji dolazi u bcc magnetičnoj rešetki i ε oblik nemagnetične hcp rešetke. Do te pretvorbe dolazi hladnom deformacijom austenitnih čelika koji imaju više od 7 % nikla, s manje od 2 % mangana [11].

Superaustenitni nehrđajući čelici imaju visok udio kroma (20 % do 27 %), nikla (18 % do 21 %) i molibdena (4 % do 6 %). Zahvaljujući tako visokim udjelima legiranih elemenata, to su jako stabilni austenitni čelici. U njih se ubrajaju austenitni čelici koji imaju PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) više od 40. Tako visoki PREN se postiže legiranjem sa dušikom i ograničavanjem radne temperature na 400 °C. Imaju visoku žilavost i čvrstoću, izvanrednu otpornost na koroziju te odličnu zavarljivost i oblikovljivost [13, 14].

ELC (Extra Low Carbon) austenitni čelici su superaustenitni čelici sniženog udjela ugljika koji iznosi manje od 0,03 %. Imaju odličnu otpornost na pojavu interkristalne korozije jer je manja vjerojatnost stvaranja kromovih karbida na granicama zrna. Svojstva zavarljivosti i oblikovljivosti su takvim čelicima poboljšana upravo zbog manjeg udjela ugljika [5].

Glavna svojstva austenitnih čelika su [15]:

- visoka otpornost na koroziju
- oblikovljivost
- zavarljivost
- nisu krhki pri kriogenim temperaturama
- veći raspon temperature na kojoj su stabilni u odnosu na druge nehrđajuće čelike
- nemagnetičnost, u slučaju hladne deformacije srednja magnetičnost
- lošija toplinska vodljivost nego kod martenzitnih čelika
- otpornost na lužine i soli, organske i anorganske kiseline.

Primjena austenitnih čelika [7]:

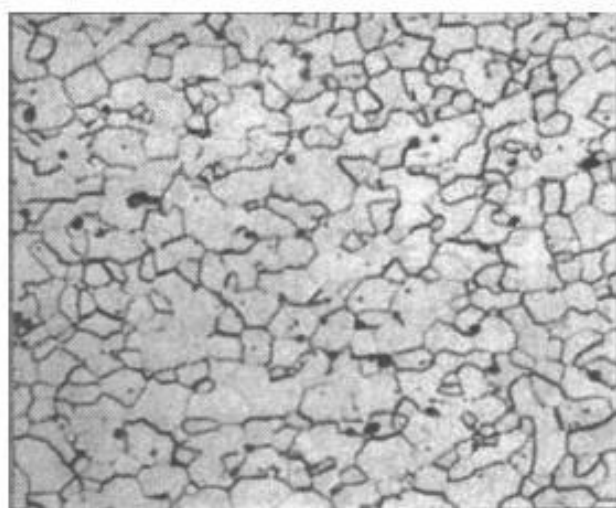
- uređaji u prehrambenoj industriji, pivovarama i mljekarama
- tlačni spremnici
- uređaji u ortopediji i medicini
- dijelovi opreme koji su u kontaktu sa fosfornom i sumpornom kiselinom
- industrija tekstila, papira, umjetnih vlakana te boja, ulja, sapuna, kemikalija.

2.3. Feritni nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici sadrže manje od 0,1 % C te uglavnom između 13 % i 17 % Cr. Imaju feritnu mikrostrukturu, prikazanu na slici 6., bez mogućnosti fazne transformacije i usitnjenja zrna. Zbog niskog sadržaja legirnih elemenata jeftiniji su od austenitnih čelika.

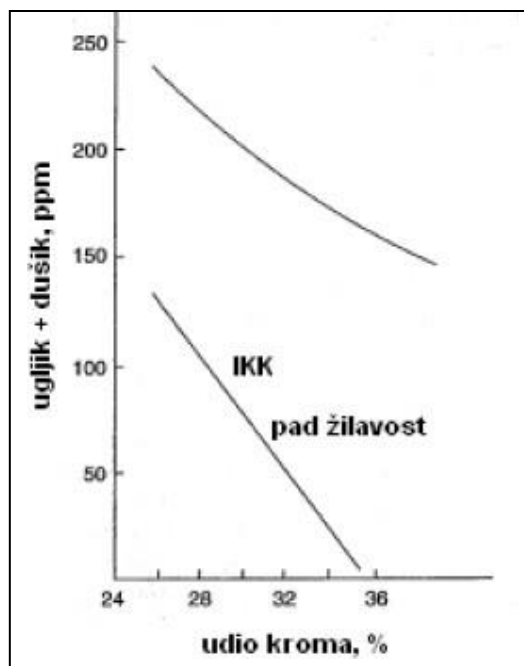
Feritne čelike prema sadržaju kroma dijelimo na [7]:

- legure s nižim udjelom kroma (10,5 % do 14 % Cr)
- legure sa srednjim udjelom kroma (14 % do 18 % Cr)
- legure s visokim udjelom kroma (18 % do 30 % Cr).



Slika 6. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [8]

Dušik je i u feritnim čelicima, kao i u ostalima, smatran više nečistoćom nego legirnim elementom, no proširuje područje austenita, kao i ugljik. Titan već pri malim udjelima promiče feritnu fazu zbog svog afiniteta prema ugljiku i dušiku. Aluminij neutralizira dušik, a poboljšava otpornost na oksidaciju i na povišenim temperaturama, dok molibden poboljšava otpornost na koroziju. Pojava martenzita u mikrostrukturi feritnih čelika loše utječe na korozijsku otpornost. Budući da u svome sastavu nemaju nikla, otporni su na napetosnu koroziju, no podložni su rupičastoj, interkristalnoj te koroziji u procjepu. Na rupičastu i koroziju u procjepu se može utjecati izborom čelika koji ima optimalni kemijski sastav i strukturu. Na interkristalnu koroziju je teško utjecati, osobito ako se primjenjuje zavarivanje. Krom i intersticijski elementi direktno utječu na otpornost prema interkristalnoj koroziji kao što je prikazano na slici 7 [7].



Slika 7. Utjecaj kroma, dušika i ugljika na otpornost prema interkristalnoj koroziji [7]

Postoje i superferitni čelici koji se dobivaju povišenjem čistoće sastava, smanjenjem udjela ugljika, pročišćavanjem u vakuumskim pećima te legiranjem s Ti i Ni, Mo ili Nb. Tako povećavaju otpornost na kloridnu napetosnu koroziju i interkristalnu koroziju te povisuje žilavost pri niskim temperaturama [5].

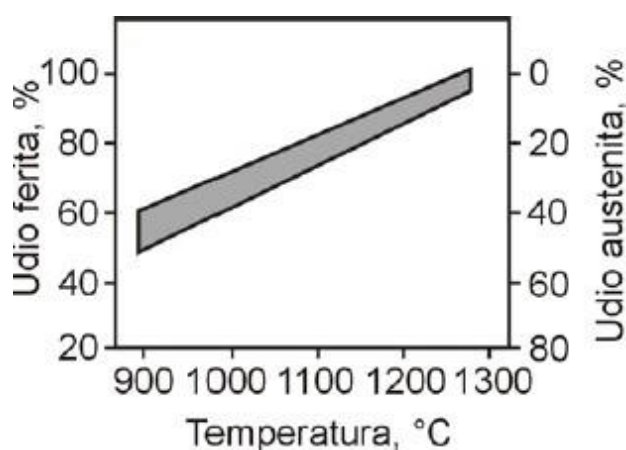
Osnovna svojstva feritnih nehrđajućih čelika [5]:

- relativno su mekani
- magnetični
- otporni su prema oksidirajućim kiselinama, ali nisu prema kloridnim otopinama
- skloni su lomljivosti pri nižim temperaturama
- relativno slabo zavarljivi
- uz dodatak molibdena otporniji na jamičastu koroziju
- relativno otporni na napetosnu koroziju.

Najčešće se koriste kao dijelovi u mljekarama, pivovarama i u industrijama za proizvodnju boja, sapuna. Koriste se kao dijelovi kućanskih aparata, za auto dijelove, okvire prozora, kvake te okvire retrovizora [8].

2.4. Dupleks nehrđajući čelici

Dupleks čelici se sastoje od dvofazne austenitno feritne mikrostrukture u kojima udio ferita iznosi između 40 % i 60 %. Njihova mikrostruktura se sastoji od *bcc* rešetke (ferit) i *fcc* rešetke (austenit). Osnovni legirni elementi su krom i nikel. Razvija se sve veći interes za ove legure jer imaju veću čvrstoću, odličnu otpornost na koroziju, a jeftiniji su zbog manjeg udjela nikla (4 % – 7%) u usporedbi sa austenitnim čelicima. Kod ovih čelika je ponuđena atraktivna kombinacija otpornosti na koroziju i mehaničkih svojstava pri temperaturama od 50 °C do 250 °C. Na višim i nižim temperaturama od navednih, dupleks čelici nisu dobar odabir zbog krhkosti ferita. Na slici 8. je prikazano ponašanje udjela dupleks čelika s obzirom na temperaturu [16].



Slika 8. Promjena udjela ferita i austenita u dupleks čelicima s obzirom na temperaturu [8]

U temperaturnom rasponu od 300 °C do 1000 °C javlja se opasnost od pojave neželjenih sekundarnih faza. Jedna od njih je sigma faza. Do stvaranja te faze dolazi u svim dupleks čelicima koji imaju veće udjele kroma i molibdena. Molibden čak povećava stabilnost σ faze pri višim temperaturama. Stvaranje sigma faze uvelike utječe na smanjenu duktilnost. Kod legiranja dupleks čelika s dušikom, pri dužem držanju čelika na 700 °C – 900 °C ili naglim hlađenjem s visoke temperature dolazi do precipitacije nitridnih karbida. Izlučivanje tih karbida utječe na smanjenu otpornost prema jamičastoj koroziji. Držanje na višim temperaturama rezultira i pojavom χ faze koja je također intermetalna faza. Pojava te faze ima loš učinak na žilavost i otpornost na koroziju, no teško je razdvojiti utjecaje χ i σ faze budući da one koegzistiraju. Precipitacija karbida također utječe na svojstva dupleks čelika. Javljaju se dva tipa karbida M_7C_3 i $M_{23}C_6$ [16].

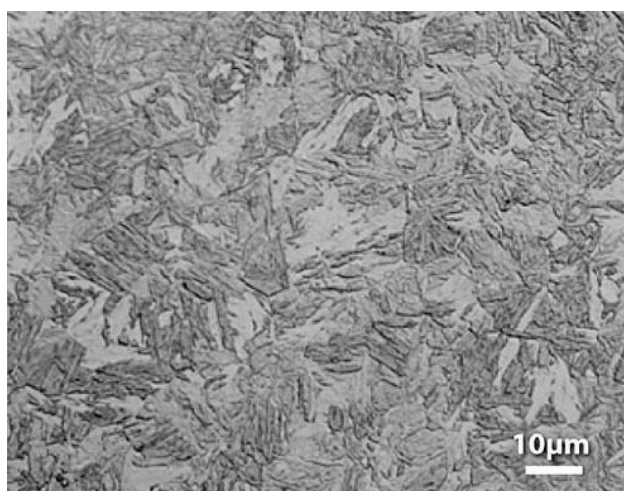
Glavna svojstva dupleks čelika su [16]:

- visoka čvrstoća
- otpornost na interkristalnu koroziju
- primjena je moguća od 50 °C do 250 °C
- povećana otpornost na napetosnu i rupičastu koroziju izazvanu kloridima.

Primjena dupleks čelika je najčešće u industriji nafte i plina, u vodenim i kloridnim otopinama, petrokemijskoj industriji, brodogradnji, industriji papira te tankerima za prijevoz kemikalija [8].

2.5. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni čelici moraju imati povišeni udio ugljika (0,2 % – 1 %) da bi se mogli zakaliti te više od 13 % kroma. Mogu sadržavati do 2,5 % nikla i 1,3 % molibdena te manji udio vanadija. Legiraju se i nekim drugim elementima koji se dodaju radi postizanja željenog svojstva. Martenzitne čelike dijelimo u dvije skupine: konstrukcijski i alatni čelici. Konstrukcijski čelici sadrže manje ugljika i kod njih je važnija korozijska postojanost, dok alatni čelici imaju veći udio ugljika te uz martenzit mogu sadržavati i karbide. Dvofazna mikrostruktura kod alatnih čelika je tražena zbog zahtjeva na veću otpornost prema abraziji, i zbog toga im je korozijska otpornost manja nego kod jednofaznih martenzitnih čelika. Martenzitna mikrostruktura (bct) postiže se bezdifuzijskom transformacijom austenita (fcc) i prikazana je na slici 9 [7, 8].

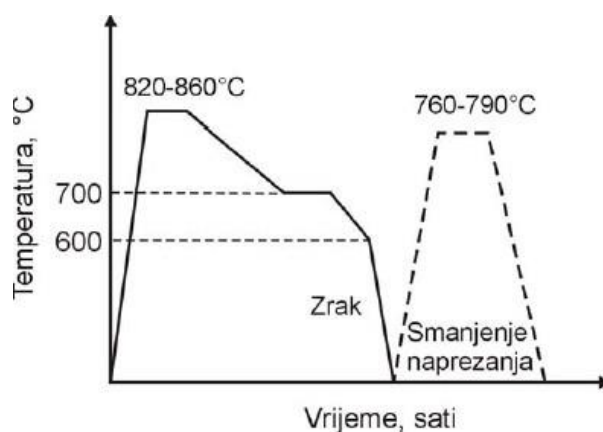


Slika 9. Martenzitna mikrostruktura [17]

Glavna svojstva martenzitih čelika [7]:

- lošija korozijska postojanost od ostalih nehrđajućih čelika
- jeftiniji od ostalih zbog manjeg sadržaja legirnih elemenata
- širok raspon vrijednosti za čvrstoću i granicu razvlačenja
- feromagnetični su
- koriste se na temperaturama do 650 °C zbog pada otpornosti na koroziju i mehaničkih svojstava.

Toplinski procesi martenzita su redom: žarenje, austenitizacija, gašenje, popuštanje, duboko hlađenje (po potrebi), višestruko popuštanje. Na slici 10. je prikazan shematski prikaz dijagrama žarenja martenzita. Nakon žarenja na 820 °C – 860 °C se preporuča provođenje dodatnog žarenja na malo nižoj temperaturi radi smanjenja naprezanja [7].



Slika 10. Shematski prikaz žarenja martenzita [8]

Mekomartenzitni čelici pripadaju u visokočvrste čelike. Udio ugljika iznosi između 0,03 % i 0,05 %, a granica tečenja čak 1000 N/mm². Nisu izrazito otporni na rupičastu koroziju, ali su više postojani prema općoj koroziji. Takvi čelici se najčešće upotrebljavaju za dijelove koji su izloženi agresiji nečiste vode i zraka [5].

Martenzitni nehrđajući čelici svoju primjenu najčešće nalaze kao: kirurški instrumenti, pribor za jelo, strojni dijelovi (turbinske lopatice, stapajice, osovine), britve, žilete, opruge, vijke, mjerni te razni rezni alat [8].

2.6. Precipitacijski očvrnuti nehrđajući čelici (PH čelici)

To su čelici kojima su glavne karakteristike visoka vlačna čvrstoća ($860 \text{ N/mm}^2 - 1520 \text{ N/mm}^2$) i visoka granica razvlačenja ($515 \text{ N/mm}^2 - 1415 \text{ N/mm}^2$). Tako visoke vrijednosti se postižu precipitacijskim očvrnućem, tj. izlučivanjem precipitata u matrici. Matrica može biti austenitna ili martenzitna, a precipitati su intermetalni spojevi (nitridi), bakrom bogate faze, Lavesova faza i slično [7].

Dijelimo ih na:

- austenitne – viša korozivna otpornost nego kod ostalih PH čelika, nemagnetičnost, dobra lomna žilavost na niskim temperaturama, precipitirane čestice su Ti-Ni intermetalni spojevi
- martenzitne – primjenjuju se u petrokemijskoj, zrakoplovnoj, kemijskoj industriji, precipitirane čestice su čisti bakar, potpuna je transformacija austenita u martenzit
- semiaustenitne – u gašenom stanju austenitno-feritna mikrostruktura, dobra obradljivost odvajanjem čestica, precipitati su Ni-Al intermetalni spojevi u martenzitu.

2.7. Označavanje visokolegiranih čelika

Najčešće oznake visokolegiranih se koriste prema EN (europska norma) i AISI (američka norma). Europska oznaka jednog visokolegiranog čelika je X10CrNi18-8, gdje X označava da se radi o visokolegiranom čeliku, 10 da je prisutan udio ugljika od 0,1 % (10/100), udio kroma od 18 %, a nikla od 8 %. Prema AISI oznaka tog istog čelika je 301, gdje 3 označava da se radi o Cr-Ni čeliku i udjelu ugljika od 0,1 %. U tablici 1. su dane oznake AISI sustava, s početnim oznakama.

Tablica 1. AISI sustav oznaka [19]

AISI oznaka	Vrsta
1xxx	Ugljični čelik
2xxx	Ni čelik
3xxx	Ni - Cr čelik
4xxx	Mo čelik
5xxx	Cr čelik
6xxx	Cr - V čelik
7xxx	W čelik
8xxx	Ni - Cr - V čelik
9xxx	Si - Mn čelik

3. Legirni elementi i nečistoće

Legirni elementi se dodaju čeliku kako bi se postiglo određeno željeno svojstvo. Maseni udio željeza u nehrđajućim čelicima iznosi između 50 % i 88 %, a ostatak čine legirni dodaci nečistoća i primjesa. Za sve nehrđajuće čelike, najvažniji legirni element je krom, dok je nikal jednako važan za sve dupleks i austenitne čelike. Svaki nehrđajući čelik sadrži mangan i silicij, a kisik, sumpor, fosfor i dušik su nepoželjne primjese ili nečistoće. Legirni elementi i nečistoće, kako pojedinačno tako i u sinergiji s drugima, mijenjaju nehrđajućim čelicima karakteristike i svojstva [7].

Legirajući elementi se u čeliku pojavljuju [8]:

- otopljeni u α ili γ željezu
- kao spojevi (intermetalni spojevi, karbidi)
- kao nemetalni uključci (oksidi, nitridi, sulfidi, fosfidi).

3.1. Utjecaj i svojstva korisnih legirnih elemenata

Korisne legirne elemente s obzirom na afinitet prema ugljiku možemo podijeliti na [8]:

- karbidotvorce (krom, volfram, molibden, vanadij, titan, niobij, tantal)
- nekarbidotvorce (nikal, mangan, kobalt).

Nekarbidotvorci su elementi koji proširuju područje austenita pa se nazivaju i gamagenim elementima. Karbidotvorci proširuju područje ferita pa se nazivaju alfagenim elementima, a to su najčešće krom, volfram, molibden i vanadij [8].

3.1.1. Krom

Krom (Cr) je osnovni legirni element svih nehrđajućih čelika, nužan je maseni udio od 12 % da bi se čelik mogao zvati nehrđajućim. Zaslužan je za odličnu korozijsku postojanost pri povišenim temperaturama zbog brzog stvaranja zaštitnog pasivnog filma, no ukoliko dođe do doticaja s aktivnim ionima i reducensima, zaštitni film se razara. Neosjetljiv je na sumporne spojeve, stoga se takvi čelici koriste u rafinerijama nafte. Čisti krom služi jedino kao prevlaka kojom se čelik štiti od korozije ili se dobiva tvrda i mehanički otporna površina na abraziju i eroziju. Krom je feritotvorac ili alfageni element te je uz to i jak karbidotvorac. Ključan je za formiranje različitih intermetalnih faza i kao supstitucijski atom ulazi u *fcc* ili *bcc* kristalnu rešetku željeza izazivajući određeni stupanj očvrnuća. Legiranje s kromom poboljšava

mehanička svojstva kao što su viša čvrstoća, manja žilavost i istežljivost [3, 5, 7].

3.1.2. Nikal

Nikal (Ni) je gamageni element koji osigurava austenitnu mikrostrukturu u dupleks i austenitnim čelicima. Legura treba sadržavati dovoljni maseni udio nikla da bi se austenitna struktura zadržala kako na sobnoj, tako i na puno nižoj temperaturi. On nije karbidotvorac zbog svog slabog afiniteta prema ugljiku i ne potiče formiranje intermetalnih faza. Korozivno je vrlo otporan. Na njega ne djeluju lužine, prirodna i morska voda, osim u slučaju kada na površini postoje nataloženi mikroorganizmi, tada dolazi do korozije u kloridnom okolišu. Do korozije će doći i u kloridnoj, sulfatnoj ili nitratnoj kiselini, pogotovo na povišenim temperaturama. Povećava otpornost na opću koroziju u feritnim čelicima u medijima koji sadrže sumpornu kiselinu, no smanjuje otpornost na napetosnu koroziju. Zaslužan je za veću čvrstoću nehrđajućih čelika te višu žilavost martenzitnih i feritnih čelika [3, 7].

3.1.3. Molibden

Molibden (Mo) je čest legirni element u nehrđajućim čelicima i tvori feritnu mikrostrukturu. Feritnim, dupleks i austenitnim čelicima se dodaje u većem udjelu od 6 % da bi se poboljšala otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu. U kombinaciji s kromom povećava otpornost prema jamičastoj i općoj koroziji. Kod austenitnih čelika povećava čvrstoću na povišenoj temperaturi što bi moglo stvarati probleme pri toplinskoj obradi. Molibden je karbidotvorac pa povećava otpornost na trošenje i utječe na sitnozrnatost čelika. Neki martenzitni nehrđajući čelici sadrže molibden upravo zbog formiranja karbida. Povećava prokaljivost i sprječava pojavu visokotemperaturne krhkosti popuštanja [7, 8].

3.1.4. Silicij

Silicij (Si) je prisutan u svim korozijski postojanim čelicima. Njega ne možemo svrstati niti u alifagene niti u gamagene elemente. Kod austenitnih čelika promiče ferit ako ga ima više od 1 % te slično djeluje i kod martenzitnih i feritnih nehrđajućih čelika. Legure sa silicijem imaju odlična korozivna svojstva. Otporne su prema čistoj fosfornoj kiselini, vodi, očetnoj, mravljoj, dušičnoj i sumpornoj kiselini zbog sloja silicijevog oksida na površini, no nije otporna u vodenim otopinama broma i klora, u fluorovodičnoj i sumporastoj kiselini te vrućim koncentriranim lužinama. Silicij se često koristi kao sredstvo za dezoksidaciju i povećava otpornost na trošenje [3, 7].

3.1.5. Mangan

Mangan (Mn) je gamageni element i stabilizira austenitnu fazu osobito na nižoj temperaturi gdje sprječava transformaciju austenita u martenzit. Njega sadrže gotovo svi čelici, ne samo nehrđajući. Dodavanjem mangana se stvara managnov sulfid koji sprječava stvarnje štetnog željezovog sulfida. Njegovo djelovanje na višim temperaturama ovisi o udjelu ostalih legiranih elemenata, a utjecaj na mehanička svojstva je zanemariv. Povećuje topljivost dušika te služi kao jeftinija zamjena za određenu količinu nikla [7].

3.2. Utjecaj i svojstva nečistoća

3.2.1. Dušik

Dušik (N) iako u većini slučajeva predstavlja nečistoću, ponekad se kontrolirano dodaje kao legirani element. Samo 0,01 % dušika povećuje granicu razvlačenja i čvrstoću, no smanjuje žilavost čelika i deformabilnost. Kod austenitnih nehrđajućih čelika predstavlja legirajući element jer proširuje područje austenita i uvelike povećava granicu razvlačenja. Dušik povećava otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu. Legiranjem s dušikom možemo zamijeniti dio količine skupog nikla [8].

3.2.2. Kisik

Kisik (O) znatno povećava sklonost starenju čelika. Ovisno o sadržaju i raspodjeli može utjecati čak i na smanjenje žilavosti. Ukoliko je povišen maseni udio kisika može doći do prisutnosti štetnih oksida željeza i željezovih sulfida. Kisik iz taline se može ukloniti dezoksidacijom čelika pri čemu nastaju Al_2O_3 i SiO_2 [8].

3.2.3. Fosfor

Fosfor (P) je nepoželjna nečistoća u čeliku i njegov maseni udio treba biti što je moguće niži, manji od 0,06 %. Tijekom skrućivanja fosfor u čeliku izaziva pojavu primarnih segregacija te spora difuzija fosfora u čeliku dovodi do nejednolike raspodjele. Fosfor je zaslužan za smanjenu krhkost kod čelika, koja je još izraženija većim udjelom ugljika i višom temperaturom austenitizacije. Ponekad se austenitnih nehrđajućim čelicima dodaje udio fosfora do 0,1 % jer povećuje granicu razvlačenja efektom precipitacije. Segregacije fosfora su nepoželjne jer uzrokuju štetnu nehomogenost strukture [8].

3.2.4. Sumpor

Sumpor (S) je uvijek prisutan u čelicima, a njegov udio varira između 0,005 % i 0,006 % ovisno o načinu proizvodnje. On je glavni krivac za pojavu segregacija, tj. sulfida u čeliku. Sulfid željeza uzrokuje pojavu "crvenog" i "bijelog loma" zbog kojih se čelici s višim sadržajem sumpora ne mogu toplo deformirati. Dodatkom mangana i stvaranjem manganovog sulfida se uklanja štetan utjecaj željezovog sulfida [8].

3.2.5. Vodik

Vodik (H) također spada u štetne elemente koji se javljaju u sastavu čelika. Pripada skupini elemenata koji imaju najmanji promjer atoma, stoga je brzina difuzije vodika u željezu viša od brzine difuzije ugljika. Vodik snižava granicu žilavosti, a čvrstoća i granica razvlačenja pritom ne rastu. Može dovesti i do razugljičenja površine čeličnog proizvoda, ukoliko proдре u čelik. Vodik razara stabilne karbide i metalnu vezu između kristalnih zrna [8].

4. Primjena superaustenitnih i austenitnih čelika

Superaustenitni čelici imaju u potpunosti austenitnu mikrostrukturu zbog visoke djelotvorne sume legirnih elemenata, koja uključuje visok udio kroma, molibdena i nikla. Radi velikog primarnog austenitnog zrna, postoji mogućnost pojave toplih napuklina pri skrućivanju ovih čelika. Za razliku od običnih austenitnih čelika, superaustenitni imaju višu granicu razvlačenja, do 300 N/mm², zahvaljujući većem udjelu ugljika i molibdena te dodacima dušika. Koristeći određene postupke sekundarne metalurgije dobiva se superaustenitni čelik koji ima smanjen udio štetnih elemenata poput fosfora, sumpora, silicija. U superaustenitne čelike se ubrajaju austenitni čelici čiji PREN (Pitting Resistance Number Equivalent Number – djelotvorna suma legirnih elemenata) veći od 40, a računa se prema formuli (1) [20]. U tablici 2. su navedeni udjeli elemenata u nekim superaustenitnim čelicima visoke korozijske otpornosti, no još nisu normirani u Europi.

$$PREN = \% Cr + 3,3 \cdot \% Mo + 16 \cdot \% N \quad (1)$$

Tablica 2. Sastav nekih superaustenitnih čeličnih ljevova [20]

Oznaka lijeva	% Cr	% Ni	% Mo	% N	% Cu	PREN	Proizvođač
254 SMO	20	18	6,1	0,2	0,7	43	Avesta
Cor 50 (IN 822)	21	24	5,1			38	+GF+
Uranus SB 8	25	25	5,5	0,2		46	Manoir Ind.
Maresist K 133	25	24	6,5	0,2		45	Schmidt & Clemens
A 27 MKN	20	25	6,1	0,2		43	Junker
CN-3 NM	21	24	6,5	0,22		45	ASTM A-743
CK-33MCuN	20	18,5	6,5	0,22	0,7	44	ASTM A-743

Austenitni čelici se često označavaju prema američkom standardu za označavanje čelika AISI (American Iron and Steel Institute). Glavna podskupina austenitnih čelika koja se najčešće koristi, a ujedno je i najstarija, označava se kao serija 300, legirana kromom i niklom. Druga podskupina austentnih čelika pripada seriji 200 koja je uz krom i nikal legirana manganom. U toj skupini se udio nikla smanjio, a austenitnu strukturu održava veći udio mangana uz vodik. Austenitni čelici koji u svojoj oznaci sadrže slovo L imaju udio ugljika do 0,03 % (304L i 316L). Interkristalna korozija se javlja ukoliko postoji dovoljna količina ugljika iz koje bi se razvili štetni karbidi, s obzirom da takvi čelici imaju nizak udio ugljika, neće doći do interkristalne korozije. Oznaka H ukazuje na povišen udio ugljika do 0,1 %. Legure s oznakom H se iskazuju s višom vrijednosti čvrstoće na povišenim temperaturama. Povećan udio dušika u leguri do 0,2 % se iskazuje slovom N. Dušik povisuje otpornost na rupičastu koroziju te povoljno djeluje na čvrstoću. Ukoliko se javi potreba za većim udjelom dušika, čelik mora sadržavati dovoljnu količinu mangana koji povisuje topljivost dušika u austenitu [2]. U tablici 3. su navedeni neki austenitni čelici s odgovarajućim udjelima legirnih elemenata.

Tablica 3. Austenitni čelici s udjelima legirnih elemenata [21]

Brojčana oznaka EN	Oznaka AISI	% C	% Mn	% N	% Cr	% Mo	% Ni
1.4372	201	≤ 0,15	5,5 - 7,5	0,05 - 0,25	16 - 18		3,5 - 5,5
1.4373	202	≤ 0,15	7,5 - 10,5	0,05 - 0,25	17 - 19		4 - 6
1.4310	301	0,05 - 0,15	≤ 2	≤ 0,11	16 - 19	≤ 0,8	6 - 9,5
1.4301	304	≤ 0,07	≤ 2	≤ 0,11	17,5 - 19,5		8 - 10,5
1.4307	304L	≤ 0,03	≤ 2	≤ 0,11	17,5 - 19,5		8 - 10,5
1.4571	316Ti	≤ 0,08	≤ 2		16,5 - 18,5	2 - 2,5	10,5 - 13,5
1.4404	316L	≤ 0,03	≤ 2	≤ 0,11	16,5 - 18,5	2 - 2,5	10 - 13
1.4864	330	≤ 0,015	≤ 2	≤ 0,11	15 - 17		33 - 37

4.1. AISI 304

AISI 304 je predstavnik austenitnih čelika, poznatiji kao 18/10 Cr-Ni. Prema europskoj normi njegova je oznaka 1.4301 ili X5CrNi18-10. Ova legura pokriva 70 % proizvodnje i uporabe austenitnog čelika, i prema njoj se razvilo još desetak različitih legura. Zbog niskog udjela ugljika, ovaj čelik je otporan na interkristalnu koroziju. Dopuštena je uporaba do 300 °C, uz otpornost na temperaturu do -200 °C. AISI 304 nije podoban za toplinsku obradu, no zato ima dobru sposobnost preoblikovanja valjanjem i dubokim vučenjem. Prilikom rezanja potrebno je upotrijebiti alate brzoreznog čelika ili tvrdog metala koji su oštro brušeni zbog tendencije metala prema hladnom očvršćenju. U tablici 4. su navedene prosječne vrijednosti mehaničkih svojstava pri 20 °C [22].

Tablica 4. Mehanička svojstva čelika 1.4301 [22]

	Vlačna čvrstoća R_m (N/mm ²)	Granica razvlačenja $R_{p0.2}$ (N/mm ²)	Izduženje %	Tvrdoća HRB
1.4301	700	195	35 - 45	55 - 85

Zbog svoje otpornosti na vodu, vlažnost zraka te slabe organske i anorganske kiseline, čelik 1.4301 pronalazi svoju primjenu u prehrambenoj industriji, industriji pića, mljekarama i pivovarama jer neće doći do zagađenja. Često se koriste pri izradi kućanskih aparata i predmeta (prikazano na slici 11. a), u brodogradnji, automobilskoj i kozmetičkoj industriji te za strojne dijelove (prikazano na slici 11. b).



a)



b)

Slika 11. Primjena čelika 1.4301: a) posuđe, b) kuglični ležaj [23, 24]

4.2. AISI 316

AISI 316 (1.4401/X5CrNiMo17-12-2) je austenitni čelik koji ima više svojih podvrsta. AISI 316L je čelik koji sadrži manji udio ugljika od ostalih 316 čelika, stoga je naročito dobro otporan na interkristalnu koroziju i polira se na visoki sjaj. AISI 316Ti (1.4571) je dodatno stabiliziran titanom te zbog toga nije potreba toplinska obrada nakon zavarivanja većih debljina i ne može se postići visoki sjaj upravo zbog dodatka titana. Dopuštena je upotreba ovih čelika do 400 °C. U tablici 5. su navedena mehanička svojstva čelika 316Ti pri 20 °C, vrijednost vlačne čvrstoće i granice razvlačenja je nešto veća od ostalih 316 čelika [22].

Tablica 5. Mehanička svojstva čelika 316Ti [22]

	Vlačna čvrstoća R_m (N/mm ²)	Granica razvlačenja $R_{p0.2}$ (N/mm ²)	Izduženje %	Tvrdoća HRB
1.4571	500 - 730	210	26 - 40	45 - 85

Zbog dodatka molibdena, ovi čelici su prikladni za rad u industriji celuloze, tekstila i papira (slika 12. a), umjetnih materijala i goriva te kao konstrukcijski čelici (prikazano na slici 12. b).



a)



b)

Slika 12. Primjena čelika 1.4571: a) proizvodnja papira, b) oblaganje zgrade [25, 2]

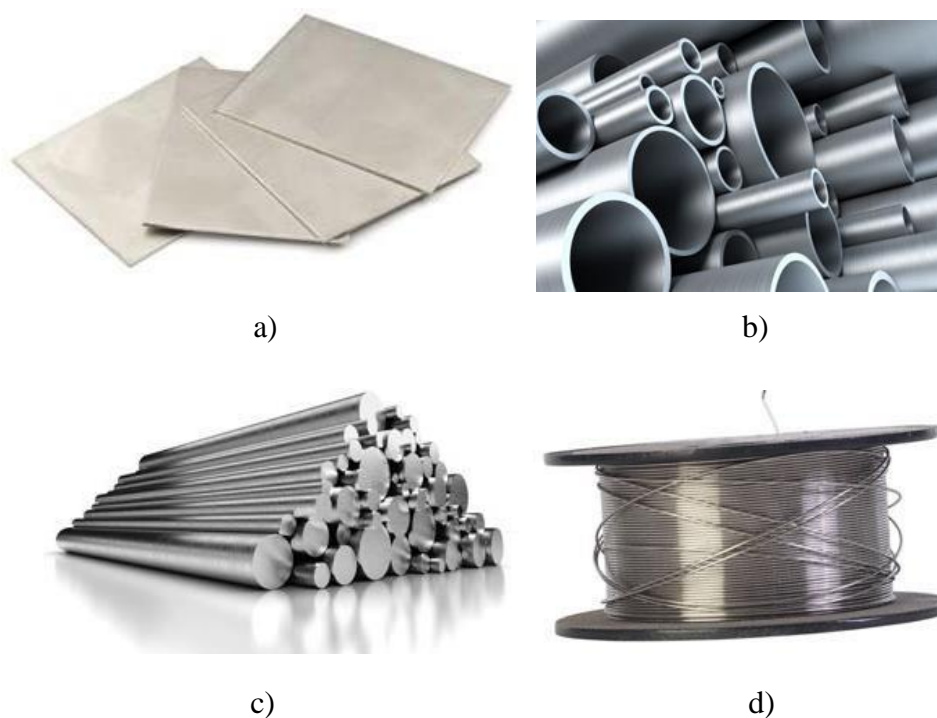
4.3. AISI 330

AISI 330 je čelik europskih oznaka 1.4864 koji pruža odličnu otpornost na karburiranje i oksidirajuću atmosferu pri povišenim temperaturama. Zbog visokog udjela nikla od 34 % do 37 %, ova legura je otporna na koroziju izazvanu kloridima te krhkost zbog stvaranja sigma faze. Legura se također dobro ponaša u uvjetima cikličkog zagrijavanja i hlađenja [26]. U tablici 6. se nalaze mehanička svojstva čelika 1.4864 pri sobnoj temperaturi.

Tablica 6. Mehanička svojstva čelika 1.4864 [26]

	Vlačna čvrstoća R_m (N/mm ²)	Granica razvlačenja $R_{p0.2}$ (N/mm ²)	Izduženje %	Tvrdoća HRB
1.4864	550 - 750	207 - 296	40 - 45	70 - 85

Zbog svoje odlične stabilnosti na visokim temperaturama i otpornosti prema oksidirajućim atmosferama često se koriste kao dijelovi bojlera i peći za toplinsku obradu, izmjenjivači topline, komponente plinskih turbina te kod kemijskih i petrokemijskih procesa. Na slici 13. su prikazani najčešći oblici čelika 330.



Slika 13. Oblici čelika 330: a) limovi, b) cijevi, c) šipke, d) žica [27]

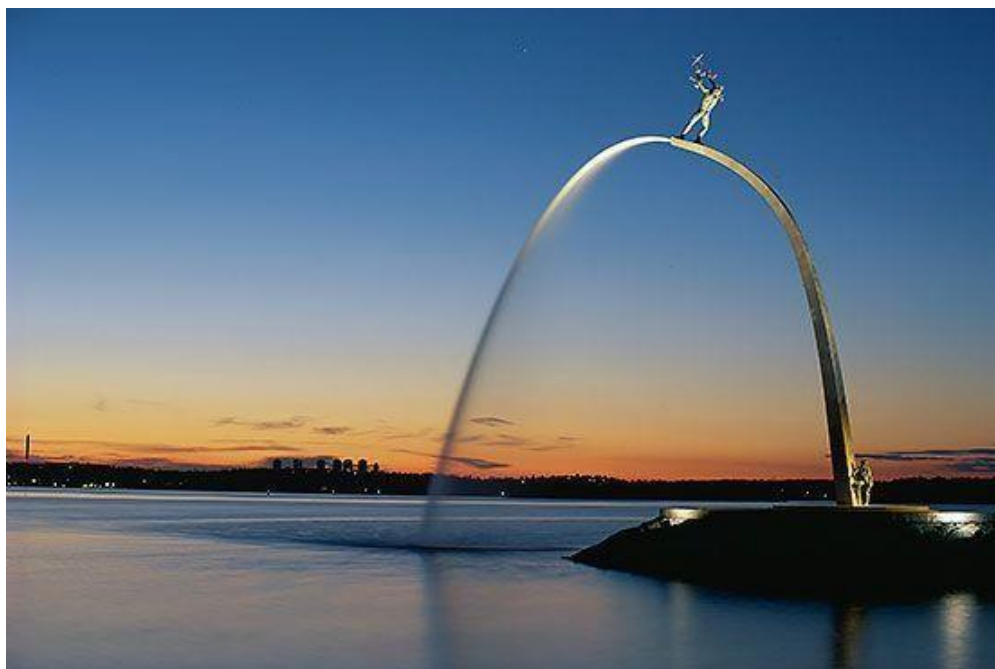
4.4. 254 SMO

254 SMO je vrsta superaustenitnog čelika koji sadrži visoke udjele kroma (20 %), nikla (18 %) i molibdena (6 %) te stoga ima ekstremno dobru otpornost na opću i lokalnu koroziju. Odlikuje ga odlična zavarljivost i ima višu čvrstoću od ostalih konvencionalnih austenitnih čelika [28]. U tablici 7. su navedena mehanička svojstva čelika 254 SMO.

Tablica 7. Mehanička svojstva superaustenitnog čelika 254 SMO [28]

	Vlačna čvrstoća R_m (N/mm ²)	Granica razvlačenja $R_{p0.2}$ (N/mm ²)	Izduženje %	Tvrdoća HRB
254 SMO	735	375	60	96

Ova legura je posebno razvijena za potrebe naftne i plinske morske platforme te industriju celuloze i papira. Razvijena je za rad u morskoj vodi te ostalim agresivnim medijima koji sadrže kloride. Osim platformi i kemijske industrije, ova legura je svoje mjesto pronašla i u arhitekturi. Na slici 14. je fontana u Švedskoj napravljena od superaustenitnog čelika 254 SMO.



Slika 14. Fontana *God our father, on the Rainbow* od čelika 254 SMO [2]

4.5. AISI 904L

904L je superaustenitni čelik koji poput 254 SMO također ima vrlo visok udio kroma (20 %), nikla (24 %) te molibdena (4,3 %). Upravo zbog povišenog udjela molibdena ima veću otpornost na lokalnu koroziju poput pitinga i korozije u procjepu. Dodatak bakara posebno povećava otpornost na sumporne kiseline. Nizak udio ugljika ga čini otpornim na interkristalnu koroziju i preosjetljivost kod zavarivanja [29]. U talici 8. se nalazi prikaz mehaničkih svojstava čelika 904L.

Tablica 8. Mehanička svojstva 904L [29]

	Vlačna čvrstoća R_m (N/mm ²)	Granica razvlačenja $R_{p0.2}$ (N/mm ²)	Izduženje %	Tvrdoća HRB
904L	655	340	55	70 - 90

Upotreba ove legure je široko razvijena u industriji kemijskih procesa, uključujući proizvodnju gnojiva na bazi fosfata. O odličnim karakteristikama ovog materijala govori i činjenica da je Rolex zamijenio dugo korištenu leguru 316L za 904L. Na slici 14. je prikazan sat marke Rolex sa izrađenim kućištem i narukvicom od čelika 904L.



Slika 15. Rolex s kućištem i narukvicom od legure 904L [30]

5. Korozija visokolegiranih čelika

Korozija je postupna degradacija metala kemijskom, a vrlo često i elektrokemijskom, reakcijom s okolišem. Posljedice korozije su gubitak mase ili gubitak svojstava materijala kao što su mehanička čvrstoća, nepropusnost za tekućine i plinove te izgled. Koroziju možemo podijeliti na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Do kemijske korozije dolazi zbog reakcije čelika sa zrakom ili drugim plinovima koji sadržavaju kisik pri visokim temperaturama. Elektrokemijska korozija je rezultat reagiranja čelika u tekućinama ili vlažnim sredinama, uključujući atmosfersku koroziju. Visokolegirani čelici svoju odličnu otpornost na koroziju imaju zahvaljujući površinskom pasivnom filmu koji se spontano formira u oksidirajućim atmosferama ukoliko čelik sadrži barem 12 % kroma. Dodatna pasivacija površine nije potrebna jer ukoliko dođe do lokalnog oštećenja površine, recimo grebanjem, film ima sposobnost spontane repasivacije u oksidirajućoj sredini. Svi oblici korozije koji utječu na nehrđajuće čelike povezani su sa uništavanjem pasivnog filma, bilo to lokalno ili potpuno uništenje. Temperatura, pH, dizajn proizvoda, način održavanja te kemijsko okruženje su čimbenici koji direktno utječu na korozijsko ponašanje čelika te vrstu korozije koja se može razviti [2].

5.1. Opća korozija

Opća korozija nastaje kada se pasivni sloj uništi na velikom ili cijelom dijelu površine čelika. Posljedica opće korozije je ravnomjerno uništenje metala na nezaštićenoj površini. Iako su visokolegirani metali puno otporniji na opću koroziju nego nelegirani, u medijima poput kiselina ili vrućih alkalnih otopina će doći do pojave korozije. S porastom temperature raste agresivnost okoline, a time i intenzivnija pojava korozije. S obzirom na konstantnu temperaturu i kemijski sastav, kod opće korozije možemo mjeriti stopu korozije, za razliku od rupičaste i korozije u procjepu. Brzina korozije se mjeri kao gubitak debljine površine tijekom nekog perioda, npr. mm/god. Nehrđajući čelik se smatra otpornim na opću koroziju ukoliko stopa korozije ne prelazi iznos od 0,1 mm/god. U oksidirajućim kiselinama poput dušične, visokolegirani čelici zadržavaju svoj pasivni sloj. Međutim, u jako oksidirajućim kiselinama poput kromne i vruće koncentrirane dušične kiseline, pasivni sloj postaje nestabilan. Mediji snažno reducirajućih kiselina kao što su fluorovodična i klorovodična kiselina, uništavaju pasivni sloj s malom vjerojatnošću za repasivaciju. Povećanje udjela nikla, kroma i molibdena pozitivno djeluje na otpornost prema koroziji, izuzev u jako oksidirajućim okruženjima kada se

molibden pokazao štetnim za otpornost. Opću koroziju je lakše predvidjeti nego lokalnu te se čak može i tolerirati određeni stupanj gubitka materijala, dok se bilo koji oblik lokalne korozije izbjegava u potpunosti [2]. Na slici 15. je prikazana opća korozija na vanjskoj strani parne cijevi od nehrđajućeg čelika uzrokovana sumpornom kiselinom.



Slika 16. Opća korozija nehrđajućeg čelika uzrokovana sumpornom kiselinom [2]

5.2. Rupičasta korozija

Rupičasta korozija (pitting) je oblik lokalne korozije koji se najčešće događa kod nehrđajućih čelika, uz koroziju u procjepu. Piting je elektrokemijsko razaranje uzrokovano lokalnom depasivacijom metala i rezultira stvaranjem rupica, šupljina koje se protežu od površine u metal. Mala površina čelika nezaštićena pasivnim slojem postaje anoda. Katoda je velika površina neoštećenog pasivnog filma te zbog razlike u veličini anode i katode, stopa korozije postaje visoka i nastaje rupa. Kada nastane rupica, dolazi do promjene u mediju unutar nje - postaje osiromašen katodnim reaktantima (otopljeni kisik) te obogaćen metalnim kationima i kloridima. Koncentracija klorida u rupi raste zbog kloridnih iona koji unutar rupe pokušavaju uravnotežiti pozitivan naboj metalnih iona. Zbog hidrolize otopljenih metalnih iona (Fe^{2+} i Cr^{3+}), pH u jami postaje niži od pH okoline. Kloridni ioni u vodenim otopinama često su glavni uzrok pojave pittinga kod nehrđajućih čelika jer su anioni jake kiseline. Uz kloridne ione, jednak negativan utjecaj imaju halogenidni ioni (F^- i Br^-). Takav kloridni medij je vrlo agresivan, potiče daljnju propagaciju rupe u jedan od oblika prikazan na slici 16. te onemogućuje obnavljanje pasivnog sloja. Zbog toga rupičastu koroziju smatramo autokatalitičkim procesom [2, 3].



Slika 17. Oblici jama rupičaste koroziije [31]

Rupičasta koroziija kod nehrđajućih čelika ima tri faze [32]:

- inkubacija – razdoblje u kojem se još nisu pojavila rupičasta oštećenja
- inicijacija (nukleacija) – razdoblje pojava klica na mjestima oštećenog pasivnog filma, iz klica se razvijaju rupice
- propagacija – rast rupica koje mogu biti trajne ili privremene.

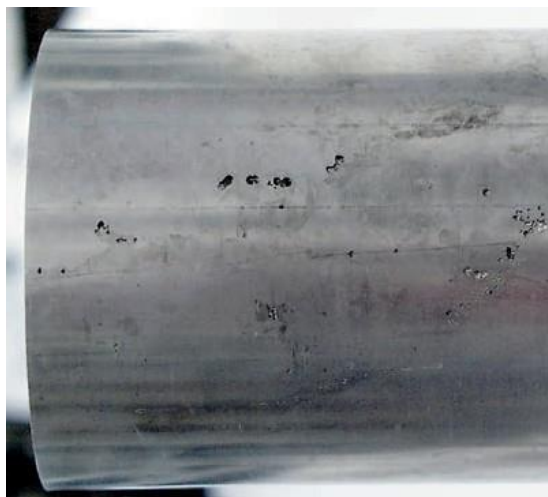
Povećanje otpornosti nehrđajućeg čelika na rupičastu koroziiju postiže se [2, 32]:

- povećanjem udjela kroma, molibdena i nikla (povećavaju otpornost na rupičastu koroziiju)
- smanjenjem udjela klorida u korozivnom okolišu
- inhibicijom
- katodnom zaštitom
- smanjenjem hrapavosti površine te završnom obradom zavarenih spojeva
- mehaničkim, kemijskim ili elektrokemijskim čišćenjem površine.

Otpornost na rupičastu koroziiju (prikazanu na slici 17.) može se procijeniti prema vrijednosti PREN, tj. ekvivalentnoj otpornosti prema pitingu [2]:

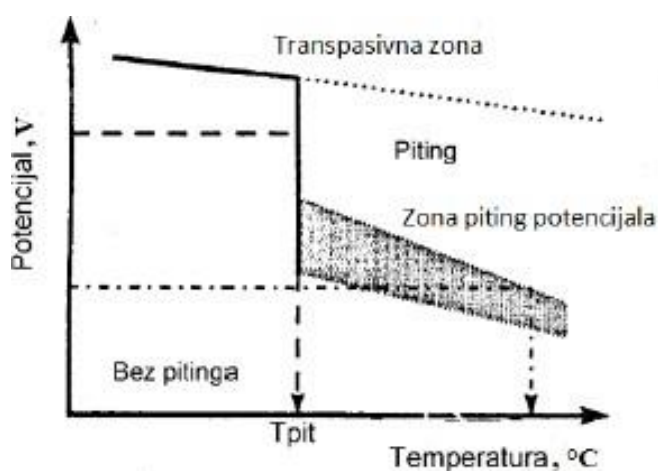
- feritni nehrđajući čelici $PREN = \% Cr + 3,3 \cdot \% Mo$
- austenitni i dupleks nehrđajući čelici $PREN = \% Cr + 3,3 \cdot \% Mo + 16 \cdot \% N$.

Veliku otpornost na koroziiju pokazuju čelici čiji je PREN veći od 35, a umjerenu otpornost oni čiji je PREN veći od 25. Bitno je ukazati na to da vrijednost PREN samo iskazuje otpornost čelika prema koroziiji, a ne daje informacije o tome kako će se čelik ponašati u stvarnom okruženju. Stoga ga treba koristiti samo za grubu usporedbu otpornosti na koroziiju različitih vrsta nehrđajućeg čelika [2].



Slika 18. Rupičasta korozija kod nehrđajućeg čelika [2]

S porastom temperature raste i sklonost nehrđajućeg čelika prema nastanku rupica. Ukoliko je temperatura niža od kritične vrijednosti (kritična temperatura pitinga T_{pit}), neće doći do oštećenja. Pri dostizanju kritične temperature nastaju pitovi, a vrijednost E_{pit} naglo pada, prikazano na slici 18. Kod nehrđajućih čelika E_{pit} pada za 500 mV u području između 0 °C i 75 °C. Iznad kritične T_{pit} može doći do nastanka rupica, ovisno o potencijalu. U području niskog potencijala ne nastaju rupice, dok u području visokog potencijala nastaju trenutno. U zoni koja se nalazi između ova dva potencijala, nastanak rupica ovisi i o temperaturi i o visini potencijala. Kritična temperatura pitinga se određuje u koncentriranim otopinama klorida i na tu vrijednost mogu utjecati drugi anioni koji su prisutni u tim otopinama [33].



Slika 19. Utjecaj temperature i potencijala na rupičastu koroziju [33]

5.3. Korozija u procjepu

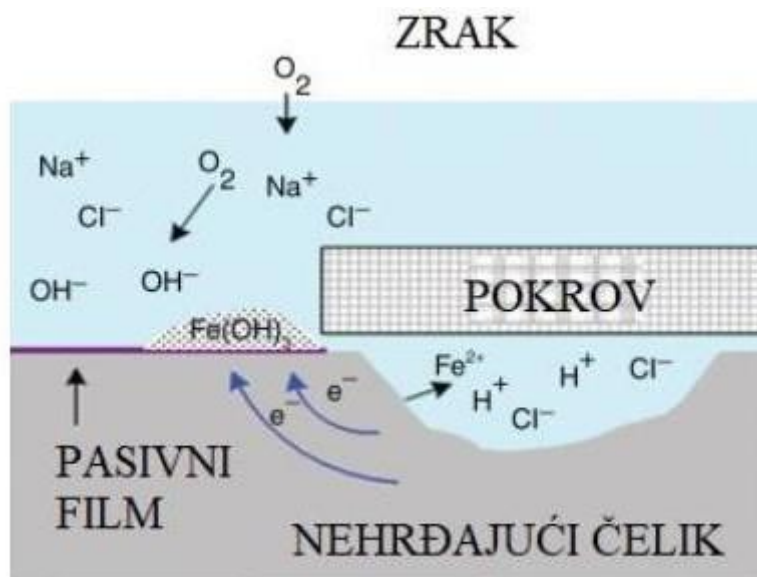
Korozija u procjepu je prema svojim svojstvima vrlo slična rupičastoj koroziji, te je jedna od najčešćih korozija koje pogađaju nehrđajuće čelike. Prikazana je na slici 19. Javlja se u blizini pukotina i procjepa, a može biti inicirana nakupljanjem medija u pukotini iako je okolna površina suha. Ukoliko je cijeli dio uronjen u tekućinu, u unutarnjem dijelu procjepa se mijenjaju uvjeti kao rezultat elektrokemijske reakcije. Unutarnji dio u procjepu postaje anodno područje zbog povećanja kiselosti otopine, smanjenja pH i povećanja koncentracije agresivnih čimbenika, dok vanjski dio procjepa postaje katodno područje. U početnoj fazi korozije pretpostavlja se homogen sastav elektrolita, generiranje pozitivnih metalnih iona uravnoteženo je sa stvaranjem negativnih hidroksid iona. Uslijed odvijanja reakcija unutar procjepa troši se otopljeni kisik, a zbog same konstrukcije njegova difuzija u procjep je otežana. Tada dolazi do sprečavanja odvijanja katodnog procesa unutar procjepa i posljedično se smanjuje intenzitet stvaranja hidroksid iona. Izvan procjepa pristup kisika je dostupan, stoga se katodni proces odvija neometano. Dolazi do razdvajanja anodnog i katodnog procesa, katodni se nalazi izvan procjepa, a anodni unutar te omogućava daljnje korozijsko razaranje. Zbog nastanka suviška pozitivnih iona u procjepu, povećava se koncentracija kloridnih aniona da bi se potencijalna energija minimizirala. U procjepu nastaje koncentrirana kloridna otopina koja je vrlo korozivna. Uslijed takve situacije proces napreduje autokatalitički. U procjep se privlači sve više klorida koji potiču daljnju hidrolizu i snižavaju pH vrijednost, čineći okoliš u procjepu sve korozivnijim [3]. Na slici 20. je prikazan mehanizam nastanka korozije u procjepu.



Slika 20. Korozija u procjepu čelika AISI 316L [34]

Korozija u procjepu se može dogoditi na [34]:

- mehaničkim spojevima između metalnih dijelova
- između metalnih dijelova i nevodljivog tijela (brtvila, odstojnici...)
- na metalnim dijelovima koji su zaštićeni vanjskim tvarima poput čađe, naslaga pijeska.



Slika 21. Mehanizam nastanka korozije u procjepu [35]

Povećanje temperature pridonosi stvaranju korozije u procjepu. Viša temperatura pogoduje kinetici stvaranja produkata korozije, a poteškoće u izmjeni topline stvaraju lake okidačke točke. Temperatura je važan parametar u izmjenjivačima topline, u kojima vapnenačke naslage koje se stvaraju na površini uzrokuju lokalno pregrijavanje koje potiče ovu vrstu korozije. Miješanje otopine ima različitu ulogu ovisno o uvjetima korozije i geometriji zazora. Ako otvor ima geometriju takvu da miješanje otopine potiče difuziju kisika unutar otvora, tada mehanizam za miješanje ima pozitivnu stranu na otpornost na koroziju. Ako umjesto toga miješanje otopine potiče reakciju kisikove katode, tada ovaj čimbenik ima negativan aspekt u otpornosti na koroziju u procjepu [34].

Metode prevencije ove vrste korozije su [34]:

- izbjegavanje praznina i uskih prostora pri konstruiranju
- odabir odgovarajućih materijala s većim udjelom Cr, Mo, N i Cu
- izbjegavanje naslaga te njihovo redovito čišćenje
- omogućavanje drenaže.

5.4. Napetosna korozija

Napetosna korozija je lokalni korozijski proces koji, uz piting, koroziju u procjepu i interkristalnu koroziju, najčešće pogađa nehrđajuće čelike. Korozijski procesi koji dovode do napetosne korozije su teško uočljivi te se najčešće jave tijekom eksploatacije. Ukoliko se napetosna korozija ne sankcionira na vrijeme, razmjeri štete koju mogu napraviti su jako veliki. Pojava napetosne korozije uzorkuje velike gubitke mehaničke čvrstoće kod čelika, što dovodi do loma.

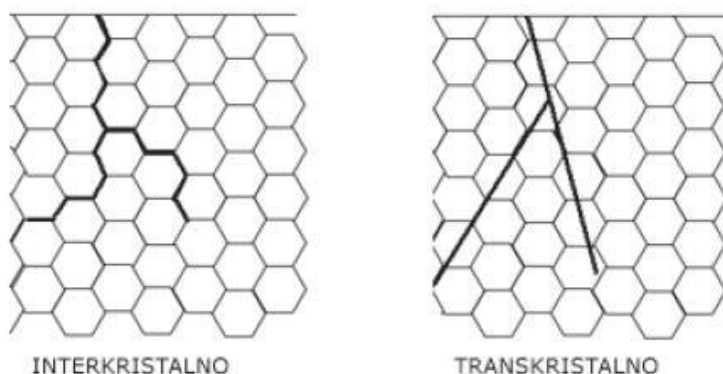
Za nastanak napetosne korozije moraju biti istodobno ispunjena 3 uvjeta (slika 21.) [36]:

- materijal koji je sklon napetosnoj koroziji
- agresivni medij koji, ovisno o materijalu, pogoduje nastanku napetosne korozije
- naprezanje.



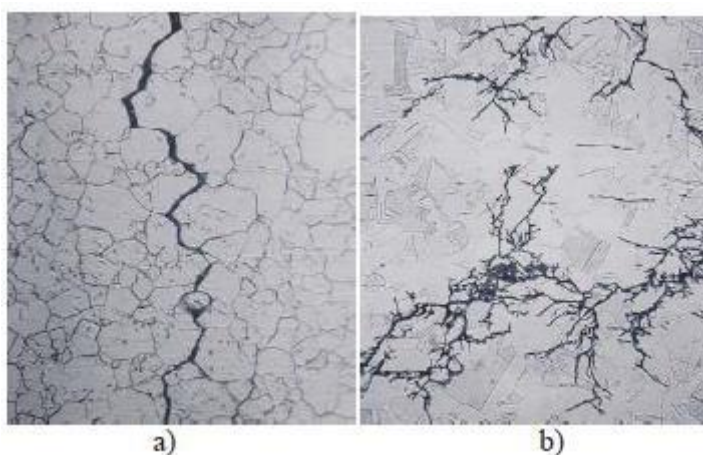
Slika 22. Čimbenici koji uvjetuju nastanak napetosne korozije [36]

Naprezanja koja izazivaju napetosnu koroziju najčešće su unutarnja (zaostala) vlačna naprezanja, a ne vanjska. Javljuju se kao posljedica zaostalih naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja u okolini povišene temperature te halogenih, kloridnih, alkalnih otopina. Pukotine se šire transkristalno i interkristalno (slika 22. i 23.), a napreduju okomito na smjer vlačnog naprezanja [36].



Slika 23. Načini širenja pukotina kod napetosne korozije [36]

Proces napetosne korozije se može podijeliti u 4 faze: inkubacija, inicijacija pukotine, propagacija pukotine te lom. Mehanizmi koji u interakciji s metalom i međudjelovanjem s kemijskim reakcijama uzrokuju napetosnu koroziju, a time i lom, mogu biti: apsorpcija medija u materijal, reakcija površine materijala, reakcije u pukotini materijala te površinski slojevi i filmovi materijala. Parametri koji utječu na te mehanizme i na samu napetosnu koroziju su: temperatura, tlak, vrsta i koncentracija otopine, elektrodni potencijal, pH vrijednost, viskoznost otopine. Mijenjajući ove parametre cijeli proces je moguće ubrzati ili usporiti [36].



Slika 24. a) Interkristalna napetosna korozija AISI304, b) Transkristalna napetosna korozija AISI 316 [36]

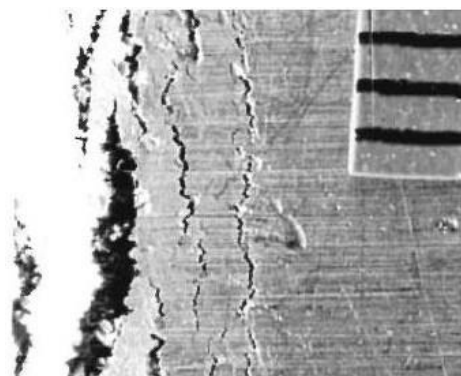
Napetosna korozija kod nehrđajućih čelika najčešće se javlja u sredinama koje sadrže klorid, ali i koncentrirane alkalne otopine poput natrijevog hidroksida. Korozija uzrokovana kloridima najčešće je transkristalna i javlja se na temperaturama višim od 60 °C. Legiranje niklom i molibdenom povećava otpornost na koroziju, stoga su superaustenitni čelici izuzetno otporni na napetosnu koroziju izazvanu kloridima. Sulfidna napetosna korozija je prva vrsta korozije izazvana vodikovom krhkosti, gdje su pukotine uzrokovane vlačnim naprezanjem i prisutstvom vode i sumorovodika. Ova vrsta korozije je posebno važna za industriju nafte i plina budući da sirova nafta i prirodni plin mogu sadržavati značajne količine sumporovodika. Druga vrsta korozije koja zahvaća naftnu industriju je korozija izazvana vodikom. Kada se materijal nalazi pod katodnom zaštitom u morskoj vodi, vodik dolazi kao rezultat povećane katodne reakcije, redukcije vodikovih iona na površini čelika. Feritna faza je osjetljivija na vodikovu krhkost u odnosu na austenitnu fazu. Što znači da će kod feritnih, martenzitnih i dupleks čelica doći do pojave napetosne korozije uzrokovane pucanjem vodika na temperaturama okoline ili nižim [2].

5.5. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija, poznatija i kao intergranularna, je korozija graničnih područja zrna koja može nastati kao posljedica taloženja krom karbida i intermetalnih faza. Ova vrsta korozije je prije bila potencijalni rizik za nehrđajući čelik zbog visokog sadržaja ugljika (0,05 % - 0,15 %). Suvremene metode izrade čelika, a posebno primjena dekarburizacije kisikom u argonu, omogućile su niži sadržaj ugljika pa je interkristalna korozija danas manji problem. Ipak, može doći do korozije ukoliko su nehrđajući čelici izloženi temperaturama u rasponu od 550 °C – 850 °C. Kromovi karbidi s vrlo visokim sadržajem kroma na tim se temperaturama talože duž granica zrna, uzrokujući da je materijal u blizini granice zrna osiromašen kromom i time manje otporan na koroziju. Za nehrđajući čelik koji je toplinski obrađen na način koji rezultira stvaranjem kromovih karbida na granicama zrna i osiromašuje susjedne zone kromom kaže se da je senzibilan. Senzibilizacija može biti posljedica zavarivanja ili vrućeg oblikovanja na neprikladnoj temperaturi. U korozivnom okruženju, područja osiromašena kromom mogu biti napadnuta, a nepovoljan omjer površine anode (zone bez kroma) i katode ubrzava napad duž granica zrna. Za izazivanje intergranularne korozije (slika 24.) često su potrebni jaki oksidacijski uvjeti. Međutim, senzibilizacija također može povećati osjetljivost na druge oblike korozije, poput rupičaste i napetosne korozije te korozije u procjepu [2].

Spriječiti pojavu precipitata koji uzrokuju interkristalnu koroziju može se [2]:

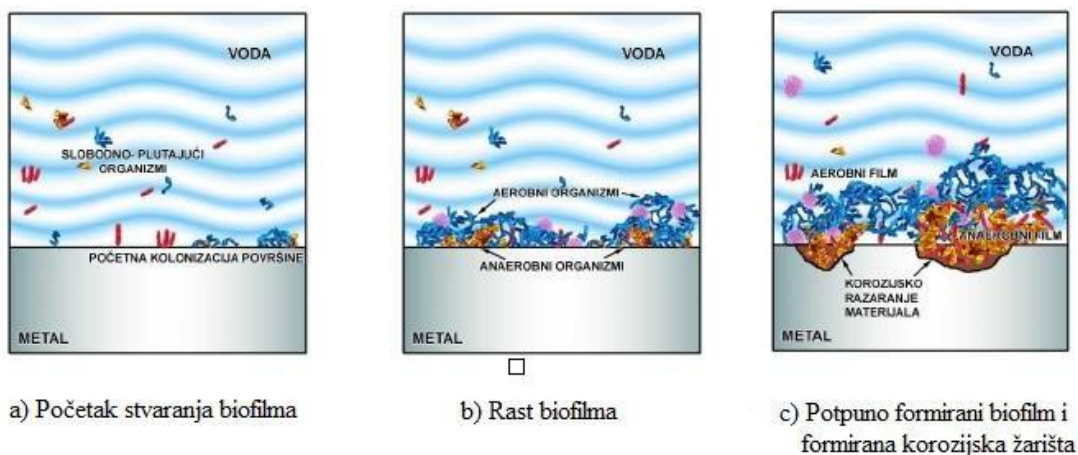
- korištenjem niskougljičnog nehrđajućeg čelika
- korištenjem čelika koji je stabiliziran s titanom ili niobijem
- najkraćim mogućim vremenom zadržavanja u temperaturnom rasponu 550 °C – 850 °C
- žarenjem pri 1000 °C – 1200 °C kada se otapaju kromovi karbidi te hlađenjem u vodi ili na zraku.



Slika 25. Interkristalna korozija Cr-Ni čelika [3]

5.6. Mikrobiološki poticana korozija

Mikrobiološki poticana korozija, eng. *Microbially Influenced Corrosion (MIC)*, je proces korozijskog razaranja uz aktivno sudjelovanje mikroorganizama koji potiču razvitak korozije. To nije novi oblik korozije, nego proces kada se biološkim putem stvaraju pogodni uvjeti za odvijanje standardnih korozijskih procesa. Kod mikrobiološki poticane korozije dvokomponentni sustav prerasta u agresivni trokomponentni sustav koji uz metal i medij sadrži biofilm (slika 25.). *MIC* uglavnom ima karakteristike rupičaste korozije te korozije u procjepu, stoga se taj oblik korozije može javiti kod nehrđajućih čelika. Elektrokemijski članci mogu nastati zbog biološke aktivnosti, lokalne promjene u sastavu elektrolita ili promjenom pH. Probleme s ovom vrstom korozije imaju ukopane i uronjene konstrukcije, naftne industrije, spremnici za vodu te druge konstrukcije koje omogućavaju razvoj biofilma [3].



Slika 26. Proces stvaranja biofilma [3]

5.7. Galvanska korozija

Do galvanske korozije dolazi ukoliko su dva metala električno povezana i izložena korozivnom okolišu. Metal s visokim potencijalom korozije plemenitiji je od metala s nižim potencijalom. Što je veća razlika u potencijalu između dva različita metala, to je veći rizik od pojave galvanske korozije na manje plemenitom metalu. Povećanje korozivnog napada na manje plemeniti metal smanjuje ili sprječava koroziju na plemenitijem metalu. Ako je površina manje plemenitog metala manja od površine plemenitijeg metala, stopa korozije može biti vrlo visoka. Nehrđajući čelici su u svom pasivnom stanju plemenitiji od većine metala, stoga galvansko spajanje na ugljični čelik, pocinčani čelik ili bakar može uzrokovati koroziju na tim metalima. Odličan primjer je korištenje vijaka od ugljičnog čelika za pričvršćivanje limova od nehrđajućeg čelika, što rezultira ozbiljnom galvanskom korozijom na ugljičnim vijcima [2].

6. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Elektrokemijski signal je jedan od primarnih izvora informacija koje se odnose na ponašanje potencijala, struje i električnog naboja korodirajuće elektrode. Nastaje iz procesa koji uzorkuju korozijsku i druge elektrokemijske reakcije. U kliznom kontaktu u ionskom elektrolitu vjerojatnije je da će elektrokemija utjecati na tribološko ponašanje tribokorozijskih sustava. Elektrokemijskim metodama se pokušava kontrolirati gubitak materijala te su takve tehnike vrlo pogodne za mjerenje brzine korozijske metalne. Mogu se koristiti na različite načine za procjenu njihove sposobnosti zaštite materijala (kao inhibitori, zaštitni slojevi, premazi) [37].

Razlikuju se dvije glave grane tehnika:

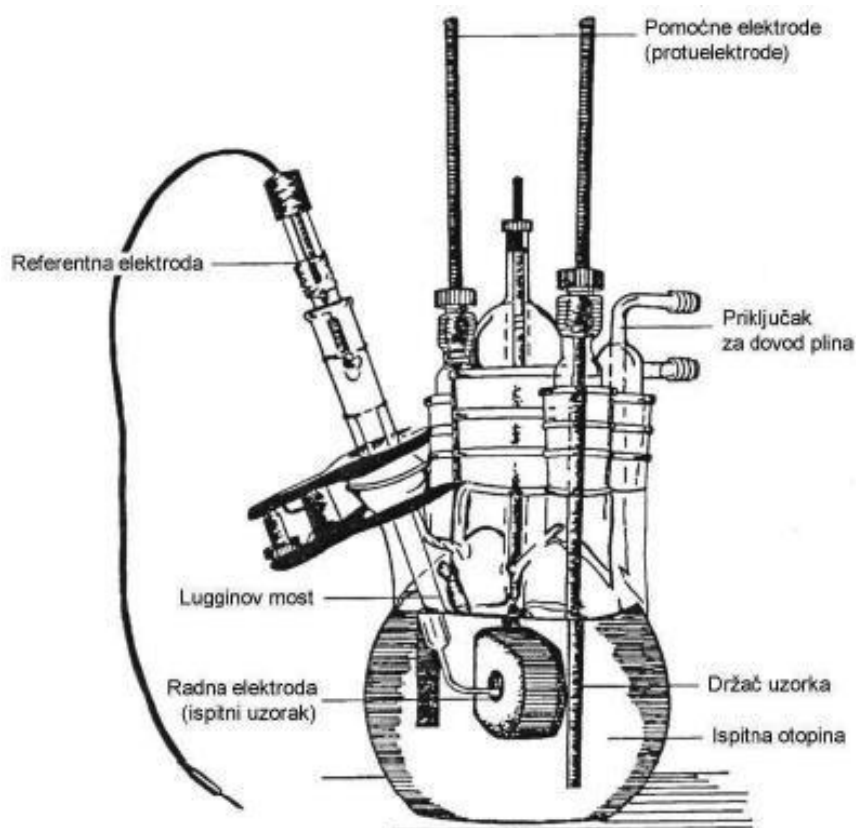
- s istosmjernom strujom (DC tehnike, engl. *direct current*)
- s izmjeničnom strujom (AC tehnike, engl. *alternating current*).

6.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja s istosmjernom strujom

Kod elektrokemijskih korozijskih ispitivanja s istosmjernom strujom koriste se dvije glavne polarizacijske metode mjerenja – galvanostatička i potencioštatička polarizacija. Kod galvanostatičke polarizacije se na mjernoj elektrodi uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava pomoću uređaja galvanostata. Dok se potencioštatičkom polarizacijom uspostavlja određeni potencijal na mjernoj elektrodi, a mjeri se struja odziva sustava. Potencioštat je uređaj pomoću kojeg se provodi potencioštatička polarizacija. Uspostavljenju struju, tj. potencijal je moguće kontinuirano mijenjati i pratiti odziv. U tom slučaju se radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima. Karakteristika navedenih mjerenja je djelovanje na sustav signalom izvana i praćenjem odziva sustava. Praćenjem polarizacije se dobiva krivulja polarizacije struja – napon te se na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva slika koja govori o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju [38].

Elektrokemijska mjerenja se provode u elektrokemijskoj ćeliji (slika 26.) koja se sastoji od 3 elektrode koje se spajaju na potenciostat ili galvanostat [38]:

- radna elektroda – ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka promjera 16 mm da bi odgovarao veličini držača radne elektrode, elektrolitu se izlaže površina od 1 cm^2
- referentna elektroda – elektroda poznatog potencijala, ne sudjeluje u strujnom krugu nego se samo pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode, uglavnom se koristi zasićena kalomel elektroda standardnog elektrodnog potencijala $+ 242 \text{ mV}$ u odnosu na vodikovu elektrodu, nije direktno uronjena u elektrolit nego se pomoću *Lugginovog mosta* približava radnoj elektrodi, koristi se još i srebro/srebrov klorid elektroda
- pomoćna ili protuelektroda – vodič koji zatvara stujni krug, izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji treba biti dobre vodljivosti poput grafita ili platine, u strujnom krugu su dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda.

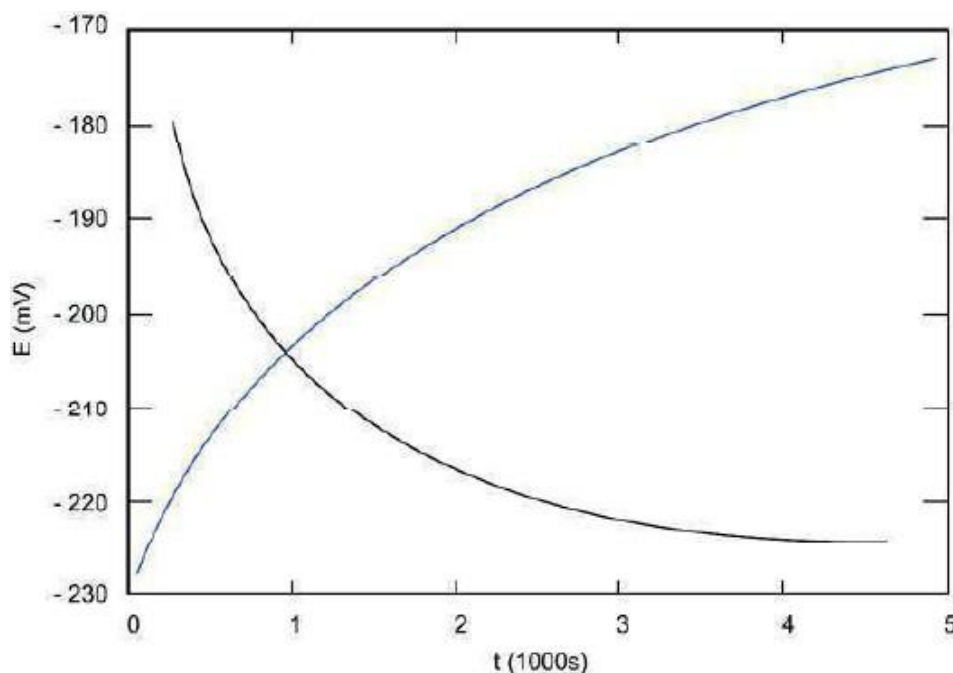


Slika 27. Raspored elektroda kod elektrokemijskih ispitivanja [38]

6.1.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga

Da bi se provelo polarizacijsko mjerenje potrebna je stabilizacija sustava. Nakon uranjanja u elektrolit, strujni krug između radne i protuelektrode se ostavlja otvorenim, a razlika potencijala između radne i referentne elektrode se prati kao funkcija vremena. Oblici krivulja ovise o vrsti materijala koji se ispituje, a prikazani su u dijagramu E-t na slici 27 [38].

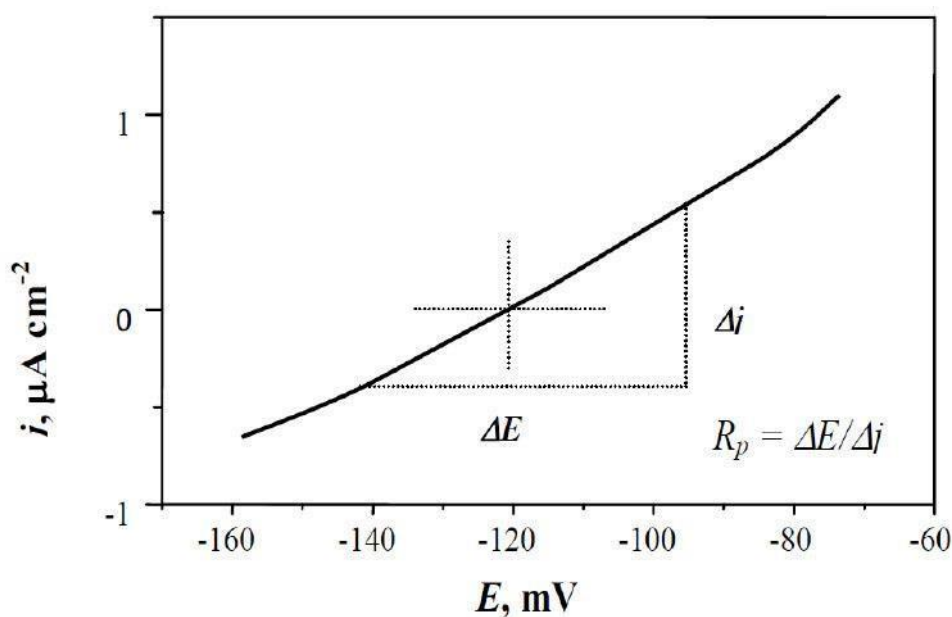
Nakon određenog vremena, na nekoj vrijednosti potencijala se uspostavlja približno stacionarno stanje na površini metala uronjenog u elektrolit. To je vrijednost korozijskog potencijala E_{kor} koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} . Katodna struja redukcije (I_k) i anodna struja otapanja metala (I_a) su istog iznosa, ali suprotnog smjera te označavaju struju korozije I_{kor} . Praćenjem promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga ovisno o vremenu, mogu se dobiti informacije o korozijskom ponašanju ispitivanog metala u određenom mediju. Negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost, što znači da će doći do otapanja, tj. korozije. Ukoliko E_{ok} ima pozitivne vrijednosti, neće doći do korozije jer je uzorak imun u ispitnom mediju. U slučaju da se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim, dolazi do spontane pasivacije. Ako na granici faza metala i otopine nije uspostavljeno stacionarno stanje, razlika potencijala se razlikuje od korozijskog potencijala za iznos napona koji se naziva prednaponom [38].



Slika 28. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [38]

6.1.2. Linearna polarizacija

Polarizacijski otpor R_p predstavlja otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu fazu (elektrolit) i obratno. Polarizacijski otpor se određuje u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga u području polarizacije do ± 20 mV. Naziv linearna polarizacija je nastao zbog linearnog odnosa struje i potencijala u tom području. Na slici 28. je prikazan dijagram pomoću kojeg se određuje polarizacijski otpor [37].



Slika 29. Određivanje polarizacijskog otpora [39]

Vrijednosti polarizacijskog otpora R_p se određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi [39]:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

Što je veća vrijednost polarizacijskog otpora R_p , to je veća otpornost materijala na medij, tj. elektrolit [39].

6.1.3. Tafelova ekstrapolacija

Tafelova ekstrapolacija je potenciodinamička polarizacijska metoda koja se koristi za određivanje gustoće korozivne struje. Temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike je *Butler – Volmerova* jednadžba i ona predstavlja ovisnost gustoće korozivne struje o primijenjenom naponu [39].

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

i – gustoća korozivne struje (Am^{-2})

i_0 – gustoća struje izmjene (Am^{-2})

α – koeficijent prijenosa

F – Faradayeva konstanta ($9,648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$)

z – broj izmijenjenih elektrona

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

η – prenapon (V)

T – temperatura (K)

Reakcija oksidacije se ubrzava, a reakcija redukcije usporava kada se poveća prenapon. U slučaju kada je prenapon toliko velik da se struja redukcije može zanemariti *Butler – Volmerova* jednadžba poprima oblik [39]:

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

Logaritmiranjem navedenog izraza dobiva se Tafelova jednadžba [38]:

$$\eta = a + b \cdot \log \cdot i$$

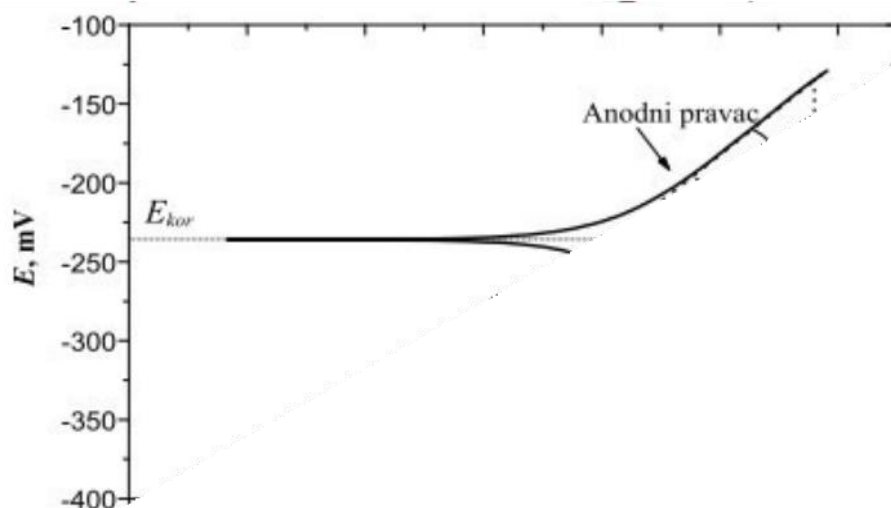
Ispitivana elektroda se polarizira u katodnom i anodnom smjeru do prethodno izmjerenog potencijala otvorenog kruga. Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom prikazuju se grafički u širokom području potencijala ($E = E_{kor} \pm 250 \text{ mV}$) u polulogaritamskom obliku. Ekstrapolacijom katodnih i anodnih pravaca se u njihovom sjecištu određuju vrijednosti gustoće korozivne struje (j_{kor}) i korozivnog potencijala (E_{kor}). Na slici 29. su prikazani parametri pomoću dijagrama [38].

Brzina korozije se određuje izrazom [39]:

$$v_{kor} = \frac{3,3 \cdot 10^{-3} \cdot j_{kor} \cdot EW}{\rho}$$

EW – ekvivalentna masa materijala

ρ – gustoća materijala (g/cm^3)



Slika 30. Tafelova ekstrapolacija [38]

6.1.4. Ciklička polarizacija

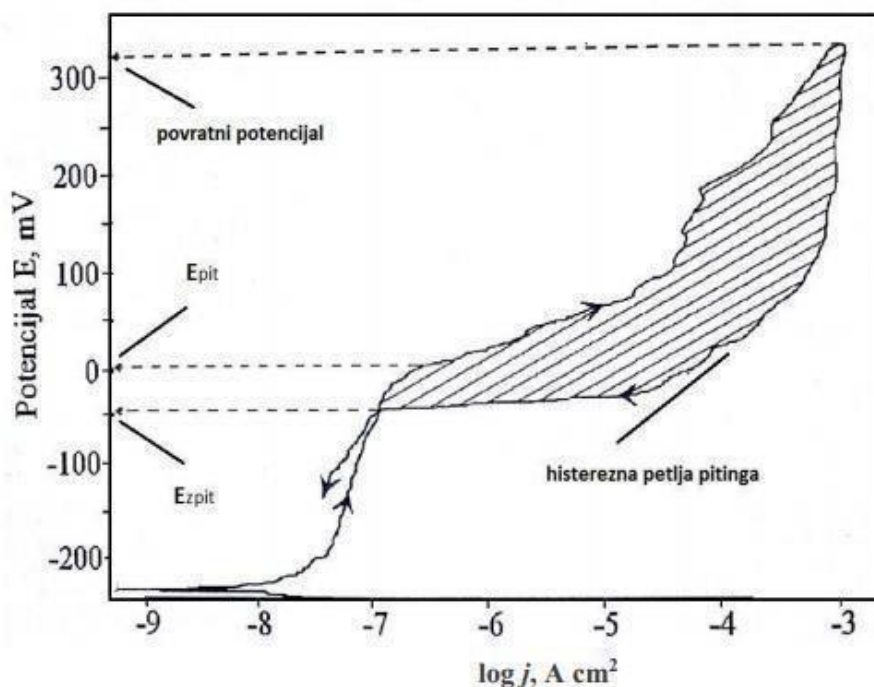
Ciklička polarizacija je dinamička metoda elektrokemijskog ispitivanja korozije istosmjernom strujom. Tom metodom se ispituje postoji li sklonost ispitivanog materijala prema jamičastoj koroziji u korozivnom mediju i mogu li se međusobno uspoređivati određene zaštite od korozije poput inhibitora korozije. Postupak eksperimenta jest da se potencijal uzorka kontinuirano jednoliko kreće u anodnom smjeru dok se ne postigne određena jakost struje, uobičajno je 1,1 mV, između radne i protuelektrode. Nakon postignute jakosti struje, potencijal se vraća u katodnom smjeru do kraja anodnog područja. Takvo gibanje potencijala elektrode i logaritma struje koja protiče između protuelektrode i radne elektrode u dijagramu ima kružni oblik. Dijagram ima specifičan oblik ako se ispituje materijal koji je sklon pojavi jamičaste korozije. Pri kretanju potencijala u anodnom smjeru nastaje nagli skok vrijednosti struje pa se na tome mjestu može očitati određena vrijednost potencijala pitinga E_{pit} . Također, tijekom kretanja

potencijala u katodnom smjeru dolazi do histereznog odsupanja u odnosu na anodni pravac. Specifičan oblik dijagrama i odstupanje nastaju samo u slučaju kada je ispitivani materijal sklon rupičastoj koroziji. Do odstupanja dolazi jer za iste vrijednosti potencijala nastaje veća struja u katodnom, tj. povratnom smjeru. Potencijal u kojem se petlja zatvara naziva se zaštitni potencijal za rupičastu koroziju E_{zpit} [39].

Pri promatranju odnosa vrijednosti potencijala pitinga i zaštitnog potencijala za piting koroziju postoje tri slučaja [39]:

- $E_{zpit} > E_{pit}$ – ne postoji sklonost koroziji jer je zaštitni potencijal pozitivniji od potencijala pitinga
- $E_{zpit} = E_{pit}$ – u određenom mediju postoji mala sklonost ispitivanog materijala prema koroziji jer su potencijali iste vrijednost
- $E_{zpit} < E_{pit}$ – dolazi do pojave korozije jer je zaštitni potencijal negativniji od potencijala pitinga.

Na slici 25. je prikazan dijagram koji se dobije nakon provedenog ispitivanja cikličkom polarizacijom za materijale koji su skloni nastanku jamičaste korozije.



Slika 31. Dijagram nakon provedene cikličke polarizacije za uzorak sklon pitingu [39]

6.2. Elektrokemijska korozivna ispitivanja s izmjeničnom strujom

Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) je elektrokemijska metoda određivanja polarizacijskog otpora pomoću izmjenične struje. EIS se jako razvio unazad zadnjih 30-ak godina kao alat u istraživanju zaštite od korozije te se pokazao kao jedna od najkorisnijih elektrokemijskih tehnika trenutno dostupnih. Koristi se za predviđanje korozije i široku primjenu je našao u temeljnim i primijenjenim laboratorijskim istraživanjima. Smatra se naprednijom od tehnika s istosmjernom strujom jer ima sposobnost proučavanja sustava visoke impedancije, gdje se DC tehnika pokazala nestabilnom, kao što su premazi i obloge, voda visoke čistoće, organske prevlake/metalni sustavi ili korozija u niskovodljivoj otopini. Također, ova je tehnika vrlo korisna za procjenu inhibitora korozije, analizu mehanizama korozije i sl [37].

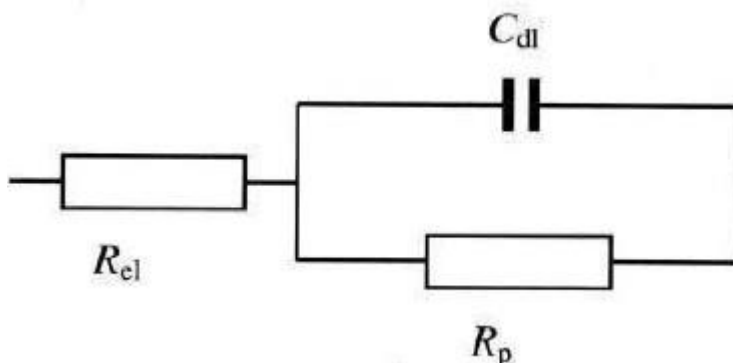
EIS metoda koristi elektrokemijsku ćeliju s tri elektrode kontrolirane potenciostatom, sličnu onoj kod DC tehnike. Za razliku od prethodnih tehnika gdje je trenutni odziv sustava bio uglavnom posljedica preturbacije potencijala, kod EIS metode je moguće primjenom malih promjenjivih preturbacija u rasponu frekvencija ispitati puni odziv elektrokemijskog sustava, a ne samo otporne komponente. Na elektrodu se dovodi mali izmjenični potencijal, obično sinusnog vala amplitude ± 10 mV, u širokom rasponu frekvencija (od 10^5 Hz do 10^{-3} Hz). Odziv izmjenično promjenjive struje se mjeri na svakoj frekvenciji (ω). Za linearni sustav će trenutni odziv sustava biti sinusni val iste frekvencije kao i pobuda signala, ali pomaknut u fazi. Signal se dalje prenosi na analizator frekvencijskog odziva ili na zaključno pojačalo radi izračunavanja impedancije i faznog pomaka. Impedancija ovisna o frekvenciji je određena izrazom [37]:

$$E(\omega) = Z(\omega) \cdot i(\omega)$$

gdje E predstavlja potencijal, i predstavlja izmjeničnu struju, a Z Faradayevu impedanciju koje je ekvivalentna otporu kod istosmjerne struje.

Ćelija elektroda/elektrolit karakterizira razdvajanje naboja što rezultira stvaranjem paralelnih ravnina električnih naboja čije je ponašanje slično električnom krugu koji se sastoji od paralelno postavljenog otpornika i nesavršenog kondenzatora. Struja koja teče u savršenom kondenzatoru prestala bi teći kada bi potonji bio potpuno napunjen, stoga je potrebno dodati otpornik kako bi tekla slabija struja. Elektrokemijska ćelija se može promatrati kao električni krug ili nazivati ekvivalentnim krugom, koji se sastoji od niza elemenata poput otpora (R), kapaciteta (C) i induktivnosti (L). Objašnjenja rezultata EIS se uglavnom temelje na korištenom ekvivalentnom

krugu. Nisu svi dostupni ekvivalentni sklopovi za modeliranje elektrokemijskih ćelija dovoljno dobri da prikažu ono što se uistinu događa u sustavu koji slobodno korodira. U većini slučajeva, impedancija koja odgovara jednostavnom procesu korozije može se dobro predstaviti Randlesovim ekvivalentnim krugom (RC krug), prikazanim na slici 31 [37].

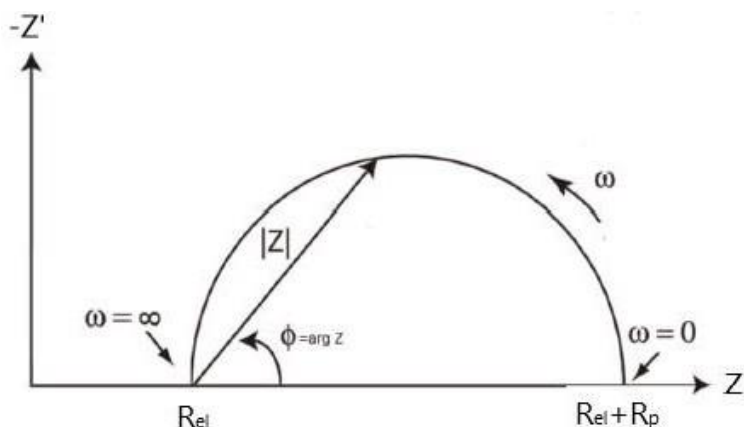


Slika 32. Randlesov ekvivalentni krug [38]

R_{el} predstavlja otpor elektrolitu, R_p ili R_{ct} otpor prijenosu naboja/polarizacijski otpor, a C_{dl} kapacitet dvojsloja. Kapacitet je povezan s odvajanjem naboja u elektrokemijskoj ćeliji kao u slučaju radne elektrode koja ima površinski film, npr. nehrđajući čelik AISI 304 uronjen u 0,5 M sulfatne kiseline. Tada se kapacitet ekvivalentnog kruga može povezati s kapacitetom pasivnog oksidnog površinskog filma, a otpornik paralelan s kondenzatorom smatra se otporom prijenosa naboja, dok je omski otpor u elektrolitu između radne i referentne elektrode. Ako je amplituda signala perturbacije dovoljno mala (npr. potencijal manji od 20 mV), R_{ct} se može smatrati ekvivalentnim linearnom polarizacijskom otporu (R_p). Ponašanje takve elektrokemijske ćelije može se opisati slijedećom jednačinom [37]:

$$Z(\omega) = R_{el} + \frac{R_p}{1 + (j\omega R_p C_{dl})^\beta}$$

R_p ili R_{ct} mogu se odrediti na nekoliko načina. Prikladan način je korištenje Nyquistovog dijagrama. Za Randlesov ekvivalentni krug prikazan na slici 31., odgovarajući Nyquistov dijagram je prikazan na slici 32. koji predstavlja ovisnost imaginarne komponente Z'' u odnosu na realnu komponentu Z' za svaku pobudnu frekvenciju. Da bi se odredila komponenta R_{el} koristi se visokofrekventivni odziv. R_{el} se može očitati izravno s apscise kada kutna frekvencija ω ($= 2\pi f$) teži da bude beskonačna (f_{max}). Ukupni otpor ($R_{el} + R_p$) također se može očitati iz apscise kada se ω približi nuli (f_{min}).

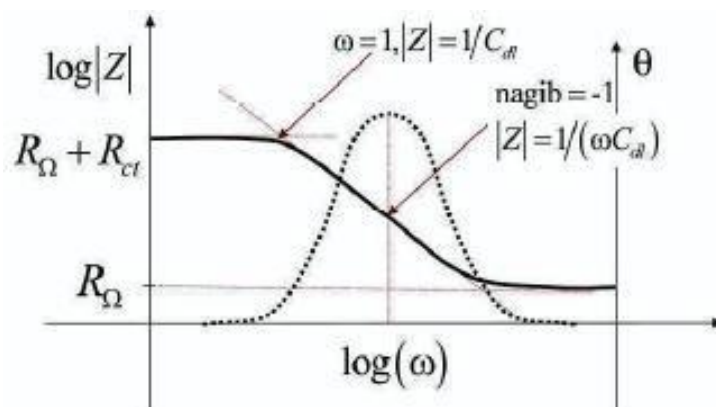


Slika 33. Nyquistov dijagram koji odgovara jednostavnom Randlesovom krugu [37]

Dvoslojni kapacitet se također može odrediti za sustav koji pokazuje ponašanje slično ponašanju savršenog RC kruga iz vrijednosti R_p i f_{max} [37]:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p}$$

Drugi način kojim se prikazuju impedancijski spektri je Bodeov dijagram (slika 33.). On prikazuje kako fazni kut (φ) i logaritam apsolutne vrijednosti impedancije ($\log|Z|$) o logaritmu frekvencije (ω). Omski otpor je dominantna komponenta impedancije kod viših frekvencija, dok je to kod nižih otpor prijenosu naboja. Pri srednjim frekvencijama krivulja se ponaša kao pravac s nagibom -1 . Ekstrapolacijom pravca kada je $\omega = -1$ može se dobiti vrijednost C_{dl} . Pri najvišim i najnižim vrijednostima frekvencije fazni kut teži nuli, dok se pri srednjim vrijednostima povećava kao i imaginarna komponenta impedancije [38].



Slika 34. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [38]

7. Eksperimentalni dio

U Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje je proveden eksperimentalni dio ovog diplomskog rada. Ispitivan je superaustenitni čelik oznake AISI 904L i austenitni čelik oznake AISI 316L. Za čelik 904L ispitivanja otpornosti na koroziju su provedena pri temperaturama od (20 ± 2) °C i (50 ± 2) °C u otopinama 0,9 % NaCl i 3,5 % NaCl, dok je čelik 316L ispitan pri temperaturama od 20 °C i 50 °C u 0,9 %-tnoj otopini NaCl. Cikličkom polarizacijom je utvrđeno postoji li tendencija za nastanak pitinga za obje legure.

DC elektrokemijskim tehnikama je određen:

- potencijal otvorenog strujnog kruga (korozijski potencijal E_{kor})
- polarizacijski otpor materijala R_p
- brzina korozije v_{kor}
- zaštitni i piting potencijal, E_{zpit} i E_{pit} .

Za izračun brzine korozije je korištena Tafelova ekstrapolacija, snimanjem polarizacijskih krivulja je dobiven otpor materijala, metodom cikličke polarizacije je određen zaštitni i piting potencijal, a korozijski potencijal je dobiven snimanjem $E-t$ krivulja.

7.1. Kemijski sastav ispitivanih materijala

Prije početka eksperimenta uzorci su ispitani da bi se odredio njihov kemijski sastav. Metodom nerazorne rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF) je određen kemijski sastav. Uređaj koji se koristio za ispitivanje je XRF- Olympus, proizvođač: Innov-X Systems, Inc., USA, model: DS 2000-C, prikazan na slici 34.



Slika 35. Uređaj XRF Olympus

Na slici 35. su prikazani rezultati ispitivanja kemijskog sastava za 904L.



Slika 36. Kemijski sastav čelika 904L

U tablici su dani podatci za kemijski sastav legura 316L i 904L dobiveni XRF ispitivanjem.

Tablica 9. Kemijski sastav ispitivanih materijala

Čelik	Si %	Ti %	Cr %	Mn %	Fe %	Ni %	Mo %	Cu %
316L	0,27	0,4	16,36	1,25	68,48	11	2,04	/
904L	0,53	/	19,74	1,39	48,44	24,02	4,32	1,54

Iz priloženog je vidljivo da uređaj XRF Olympus nema mogućnost mjerenja ugljika, ali sama oznaka L u nazivu čelika govori da je udio ugljika maksimalno 0,03 %.

7.2. Priprema uzoraka za ispitivanje

Pločice na kojima se provelo ispitivanje su najprije brušene različitim granulacijama, završno sa P800, kako bi se dobila što čišća površina koja daje bolje rezultate. Proveden je i postupak odmašćivanja. Pločice su dobro isprane destiliranom vodom i etanolom. Nakon što je čišćenje površine pločica završeno, pločica je omotana zaštitnom trakom i izbušen je krug površine 1 cm^2 , slika 37. Izrezani krug je služio kao površina za ispitivanje.



Slika 37. Pripremljeni uzorak

Na prvom izbušenog krugu se određivao korozijski potencijal, otpor materijala i Tafelova ekstrapolacija. Za provođenje cikličke polarizacije se otvarao novi krug na kojem se ispitivalo, a prijašnji je zatvoren. Također se za ispitivanje cikličke polarizacije stavljao novi nekoristeni elektrolit. Za svaku promjenu temperature ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ ili $50 \text{ }^\circ\text{C}$) ili elektrolita ($0,9 \%$ ili $3,5 \%$ NaCl) je bilo potrebno otvarati novo ispitno mjesto (slika 38.).



Slika 38. Prikaz svih ispitnih mjesta na čeliku 904L

7.3. Elektrokemijska DC ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom su se provodila na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E (slika 39.), a rezultati ispitivanja su obrađeni u programu SoftCorr III.

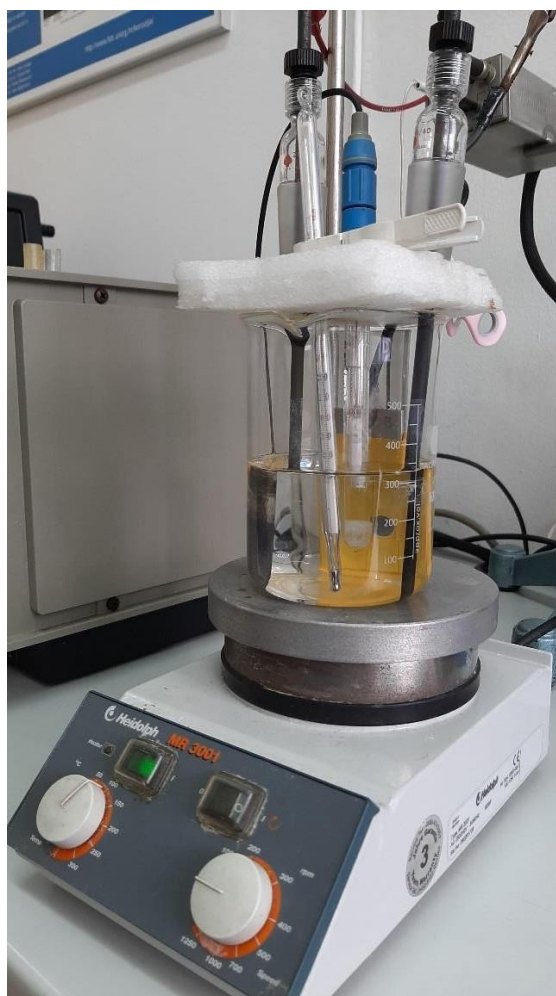


Slika 39. Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E

Elektrokemijska ćelija koja se koristila za ispitivanje je sadržavala:

- dvije grafitne protuelektrode
- radnu elektrodu – uzorak s površinom ispitivanja 1 cm^2
- referentnu elektrodu – zasićena kalomel elektroda potencijala $+ 242 \text{ mV}$ prema standardnoj vodikovoj elektrodi.

Na slici 40. je prikazana elektrokemijska ćelija na grijaču koji se koristio za ispitivanje pri 50 °C.

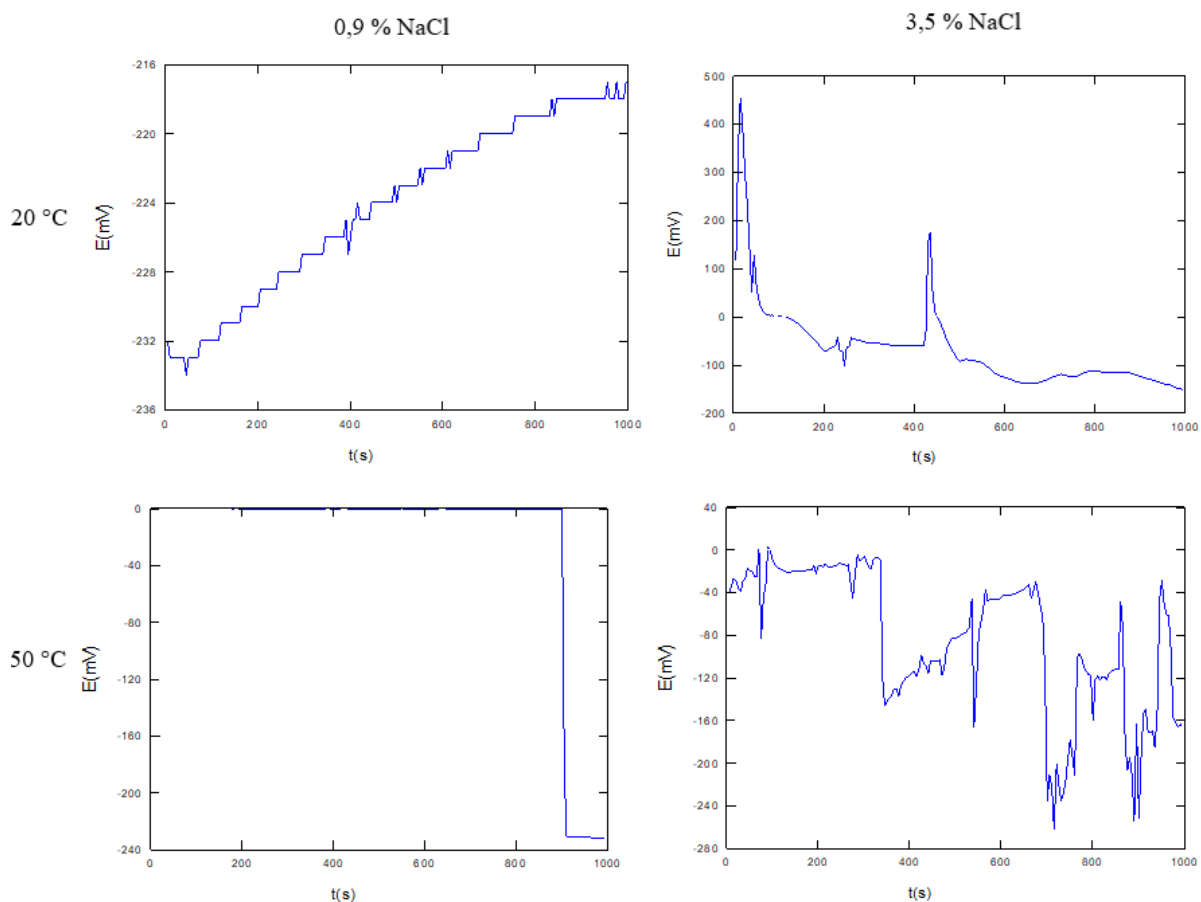


Slika 40. Elektrokemijska ćelija

7.3.1. Određivanje korozivnog potencijala

Na početku se provodi stabilizacija sustava, uzorak se uranja u elektrolit i strujni krug se ostavlja otvorenim. Tada započinje mjerenje korozivnog potencijala koji se još naziva i potencijalom otvorenog kruga. $E-t$ krivulja se snimala 16 min, a iz nje se iščitao korozivni potencijal u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu.

Na slikama 41. su prikazani dijagrami korozivnog potencijala za određenu temperaturu i koncentraciju NaCl otopine za čelik 904L.



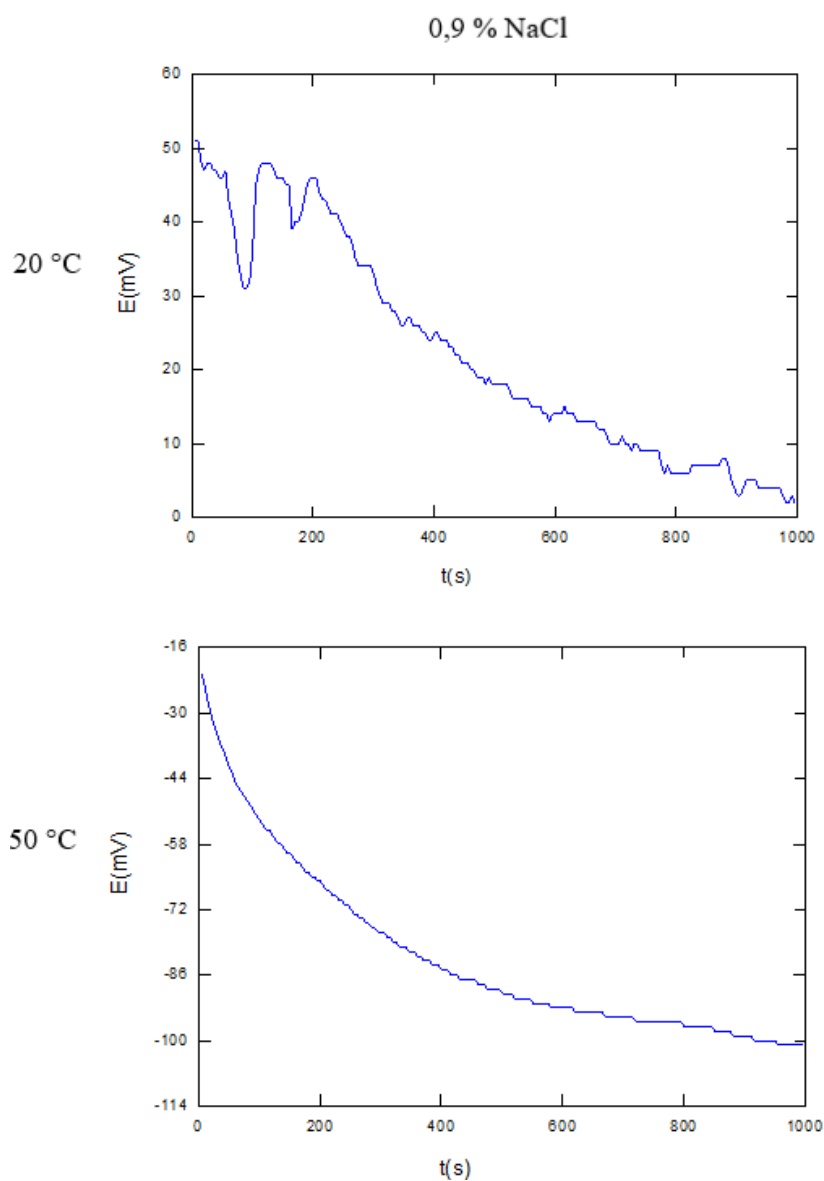
Slika 41. Dijagrami određivanja korozivnog potencijala za čelik 904L

U tablici 10. su prikazani rezultati mjerenja korozivnog potencijala za obje temperature i koncentracije otopine za čelik 904L.

Tablica 10. Korozivni potencijal za leguru 904L

	0,9 % NaCl		3,5 % NaCl	
	20 °C	50 °C	20 °C	50 °C
E_{kor} [mV]	-217	-235	-150	-170

Na slici 42. su prikazani dijagrami mjerenja korozijskog potencijala za leguru 316L u otopini 0,9 % NaCl pri 20 °C i 50 °C, a u tablici 11. su prikazani rezultati mjerenja.



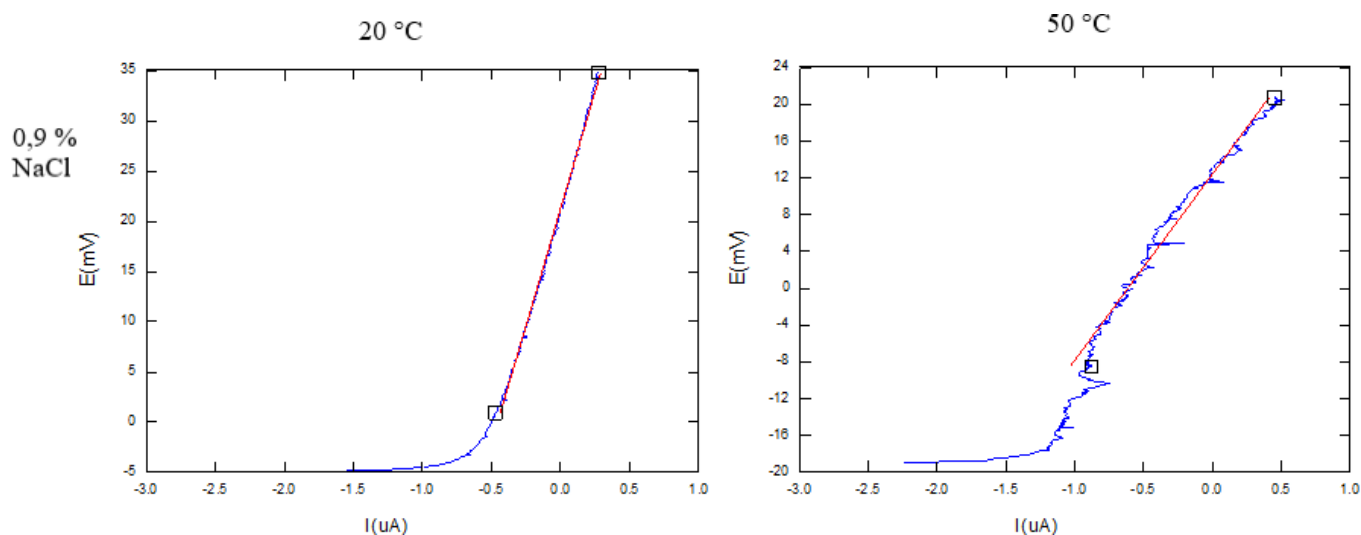
Slika 42. Dijagrami određivanja korozijskog potencijala za čelik 316L

Tablica 11. Korozijski potencijal za leguru 316L

	0,9 % NaCl	
	20 °C	50 °C
E_{kor} [mV]	3	-102

7.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora

Polarizacijski otpor R_p se odredio metodom linearne polarizacije u odnosu na korozijski potencijal E_{kor} u području od ± 20 mV. Na slici 43. su prikazani dijagrami linearne polarizacije za čelik 316L. Tablice 12. i 13. prikazuju dobivene rezultate za polarizacijski otpor legura 904L i 316L. Vidljivo je i za jednu i za drugu leguru da s porastom temperature i koncentracije NaCl otopine pada polarizacijski otpor materijala.



Slika 43. Krivulje polarizacijskog otpora za čelik 316L

Tablica 12. Iznosi polarizacijskog otpora za čelik 316L

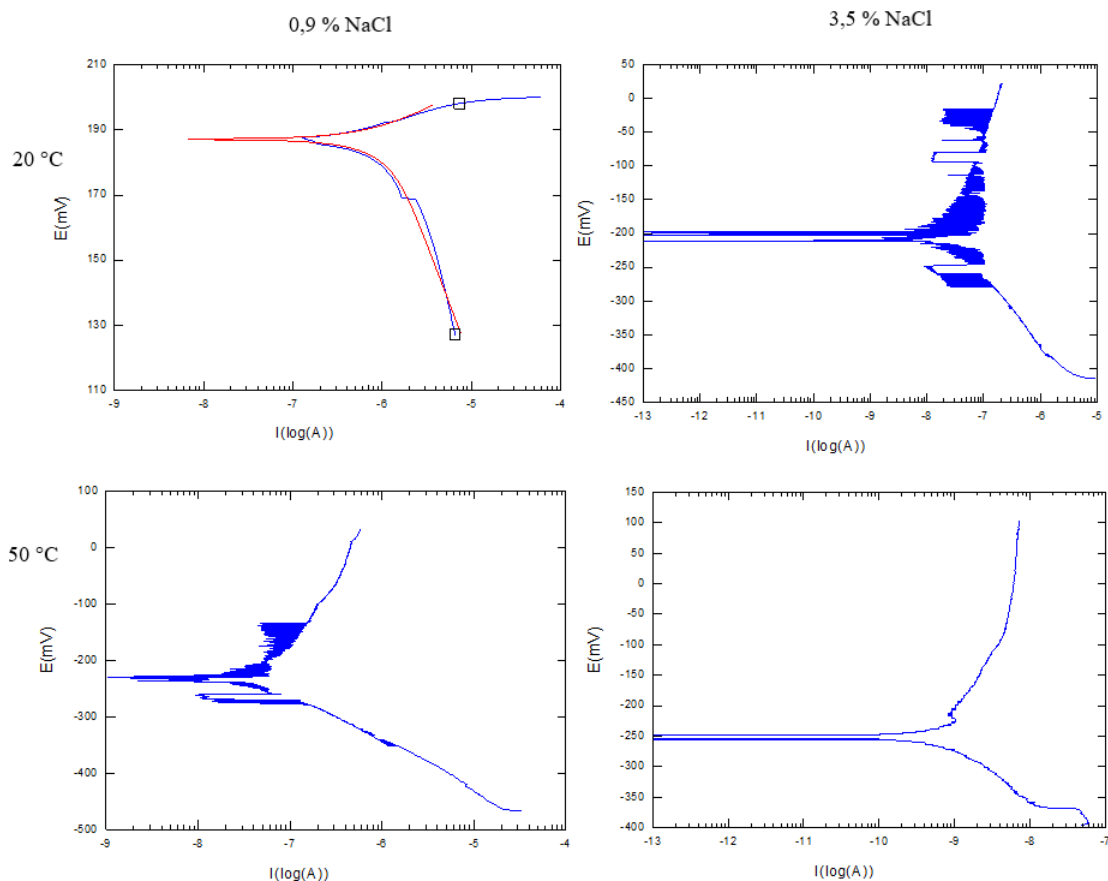
	0,9 % NaCl	
	20 °C	50 °C
R_p [k Ω]	46,62	20,23

Tablica 13. Iznosi polarizacijskog otpora za čelik 904L

	0,9 % NaCl		3,5 % NaCl	
	20 °C	50 °C	20 °C	50 °C
R_p [k Ω]	11450	74,51	227,2	51,3

7.3.3. Određivanje brzine korozije

Brzina korozije v_{kor} je određena metodom Tafelove ekstrapolacije. Uz brzinu korozije određena je i gustoća korozijske struje j_{kor} , nagib katodnog b_c i nagib anodnog b_a Tafelovog pravca. Na slici 44. su prikazane Tafelove krivulje za čelik 904L, a u tablici 14. navedeni podatci.

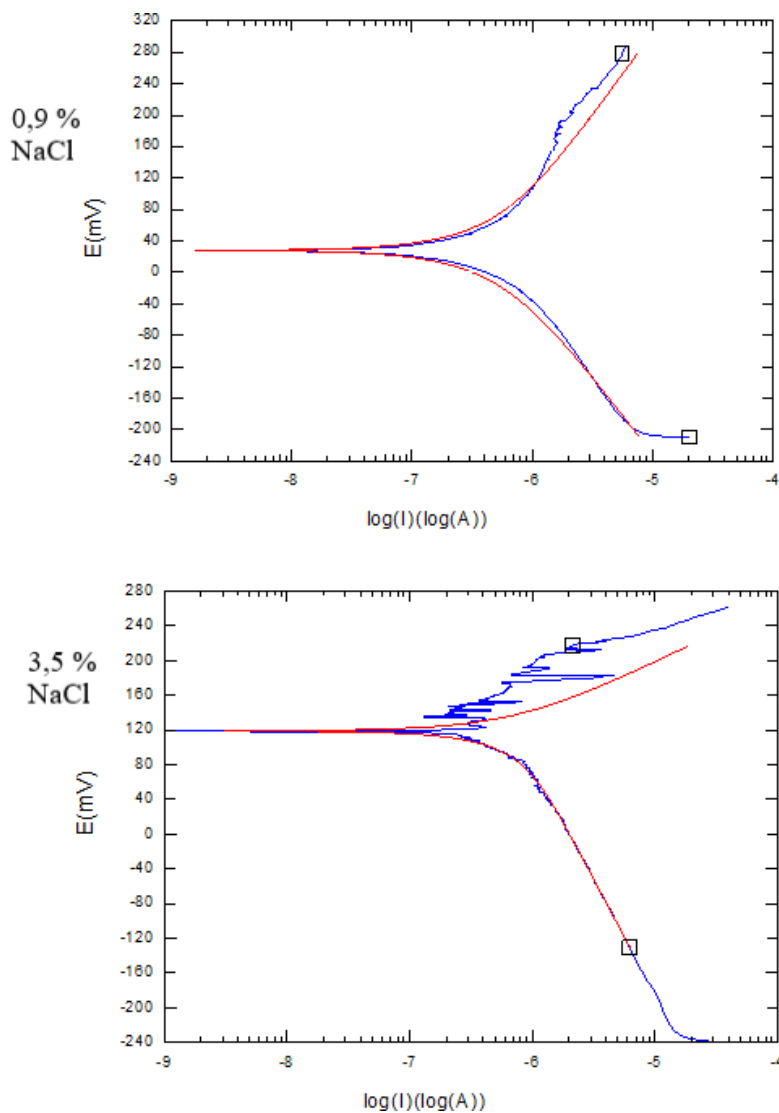


Slika 44. Krivulje Tafelove ekstrapolacije za čelik 904L

Tablica 14. Parametri korozije dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom za čelik 904L

temperatura	otopina	v_{kor} [mm/god]	j_{kor} [nA/cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]
20 °C	0,9 % NaCl	$1,19 \times 10^{-4}$	18,02	$17,63 \times 10^{-3}$	$72,38 \times 10^{-3}$
	3,5 % NaCl	$2,12 \times 10^{-4}$	19,91	$296,6 \times 10^{-3}$	$90,29 \times 10^{-3}$
50 °C	0,9 % NaCl	$7,78 \times 10^{-4}$	73,04	$286,5 \times 10^{-3}$	$90,87 \times 10^{-3}$
	3,5 % NaCl	$8,23 \times 10^{-4}$	91,23	$219,7 \times 10^{-3}$	$50,63 \times 10^{-3}$

Na slici 45. su prikazane krivulje Tafelove ekstrapolacije za čelik 316L, a u tablici 15. pripadajući podaci za taj čelik. Za oba materijala se vidi porast brzine korozije s porastom temperature i većom koncentracijom NaCl otopine.



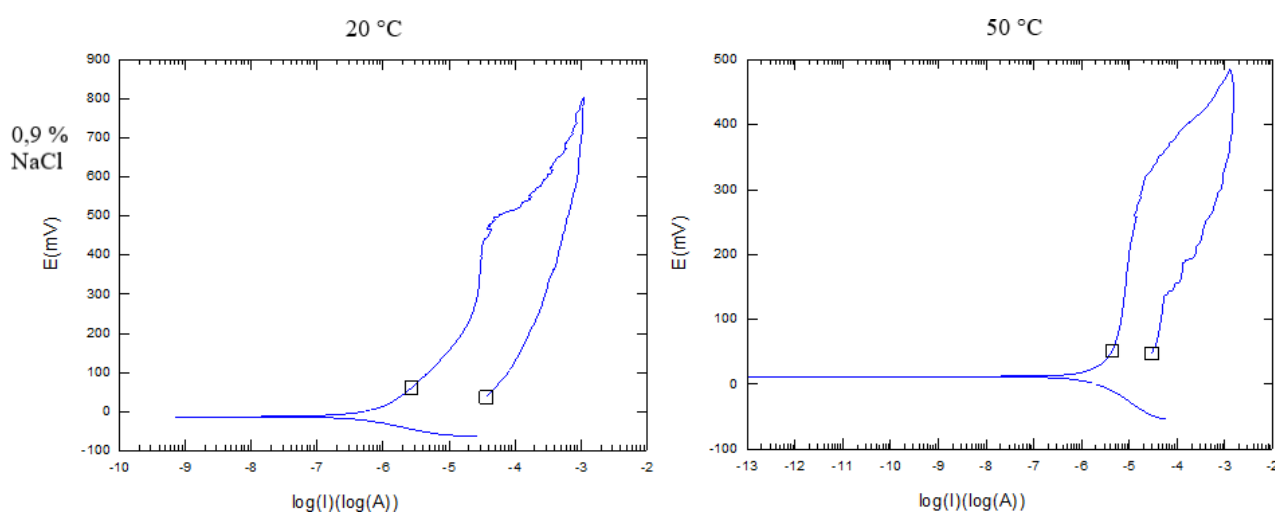
Slika 45. Krivulje Tafelove ekstrapolacije za čelik 316L pri 20 °C

Tablica 15. Parametri korozije dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom za čelik 316L

otopina	temperatura	v_{kor} [mm/god]	j_{kor} [nA/cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]
0,9 % NaCl	20 °C	$5,16 \times 10^{-3}$	$486,7 \times 10^{-3}$	211×10^{-3}	$197,3 \times 10^{-3}$
	50 °C	$7,446 \times 10^{-3}$	$714,7 \times 10^{-3}$	$68,9 \times 10^{-3}$	$265,7 \times 10^{-3}$

7.3.4. Određivanje potencijala pitinga i zaštitnog potencijala

Potencijal pitinga E_{pit} , zaštitni potencijal E_{zpit} i površinu histerezne petlje A dobivamo iz metode cikličke polarizacije. Tom metodom se utvrđuje tendencija ispitivanog materijala prema nastanku pitinga u ispitnoj otopini. Kada je ispitivani materijal sklon pitingu, dijagram ima specifičan oblik. Na slici 46. su prikazani dijagrami cikličke polarizacije za čelik 316L, a u tablici 16. su dobiveni podatci. Legura 316L nema zaštitni potencijal te je jako sklona piting koroziji.

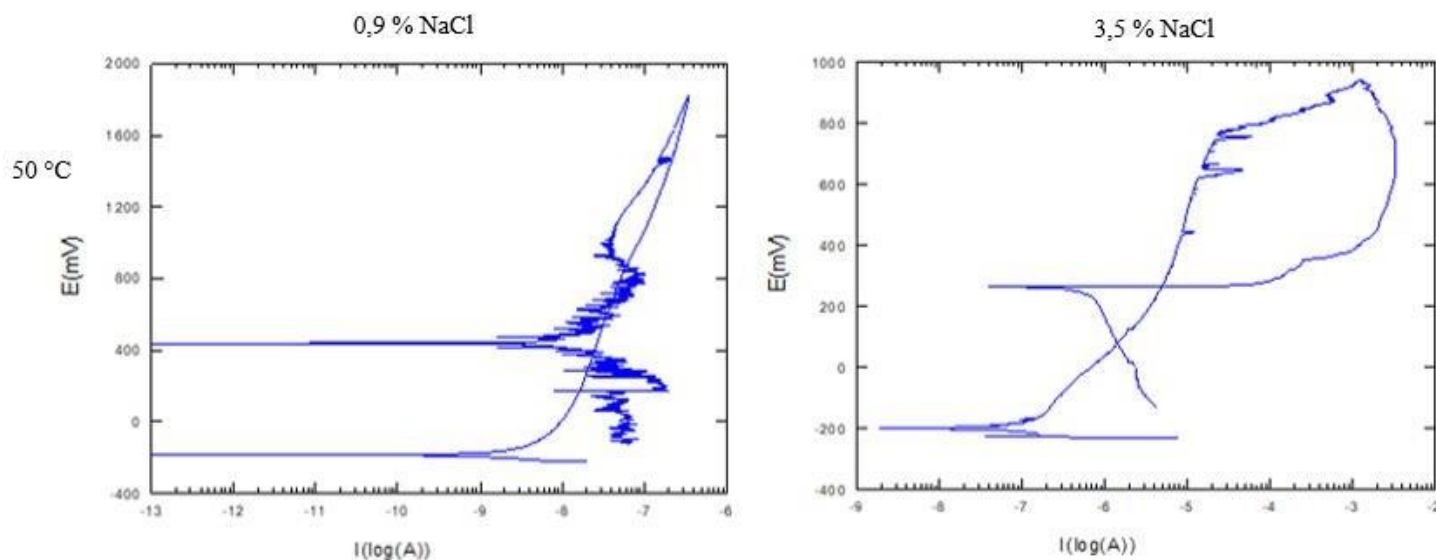


Slika 46. Dijagrami cikličke polarizacije za čelik 316L

Tablica 16. Rezultati cikličke polarizacije za čelik 316L

otopina	temperatura	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]	A [mC]
0,9 % NaCl	20 °C	530	/	113,7
	50 °C	380	/	69,73

Na slici 47. su prikazani dijagrami cikličke polarizacije za čelik 904L, a u tablici 17. rezultati. U ispitanim otopinama i legura 904L pokazuje tendenciju prema pitingu.



Slika 47. Rezultati cikličke polarizacije za čelik 904L

Tablica 17. Rezultati cikličke polarizacije za čelik 904L

temperatura	otopina	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]	A [mC]
50 °C	0,9 % NaCl	/	- 360	-
	3,5 % NaCl	800	360	37,27

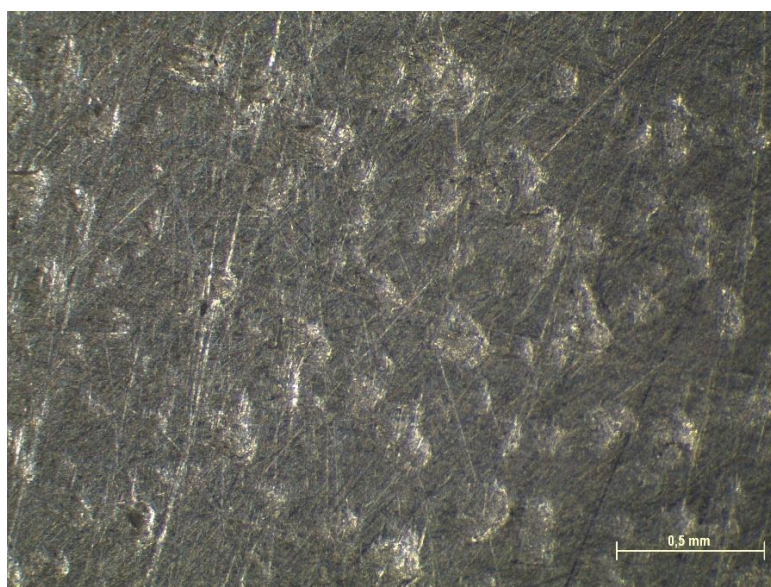
7.4. Stereomikroskopsko snimanje površine

Nakon provedenih ispitivanja površina je snimljena stereomikroskopom Leica MZ6, slika 48.

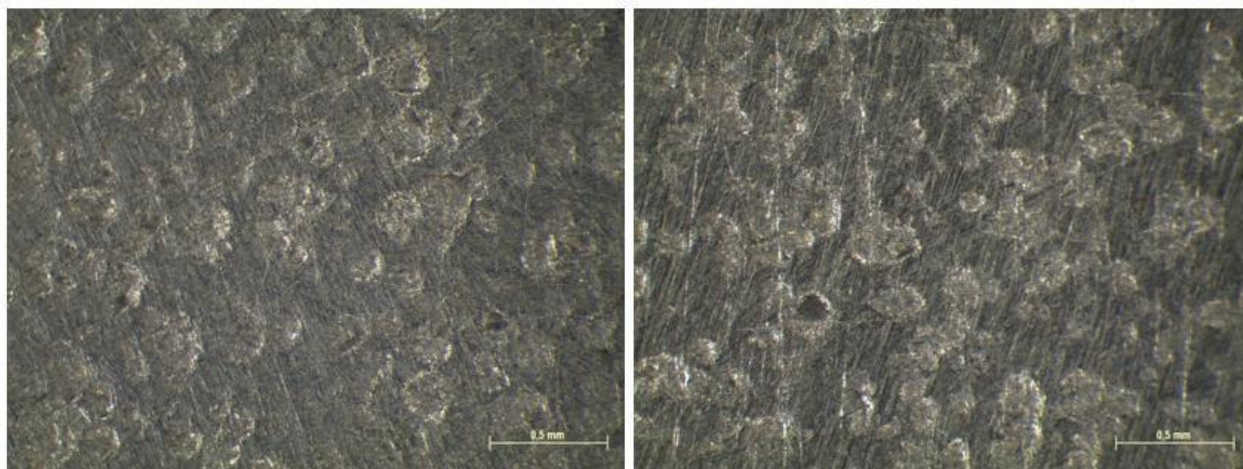


Slika 48. Stereomikroskop Leica MZ6

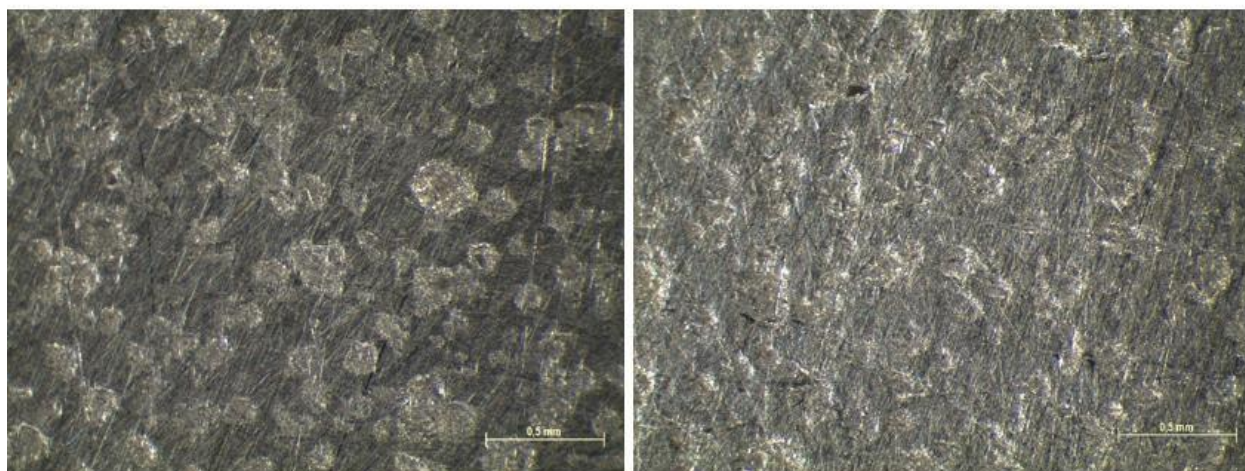
Na slikama 49., 50., 51. i 52. su prikazane površine čelika 904L nakon provedenih ispitivanja. Kako su prijašnji rezultati pokazali, pri 50 °C u obje otopine je postojala tendencija za nastanak pitinga koji se može primijetiti na slikama. Također i pri 50 °C u 3,5 % NaCl otopini se vidi nastanak blagog pitinga.



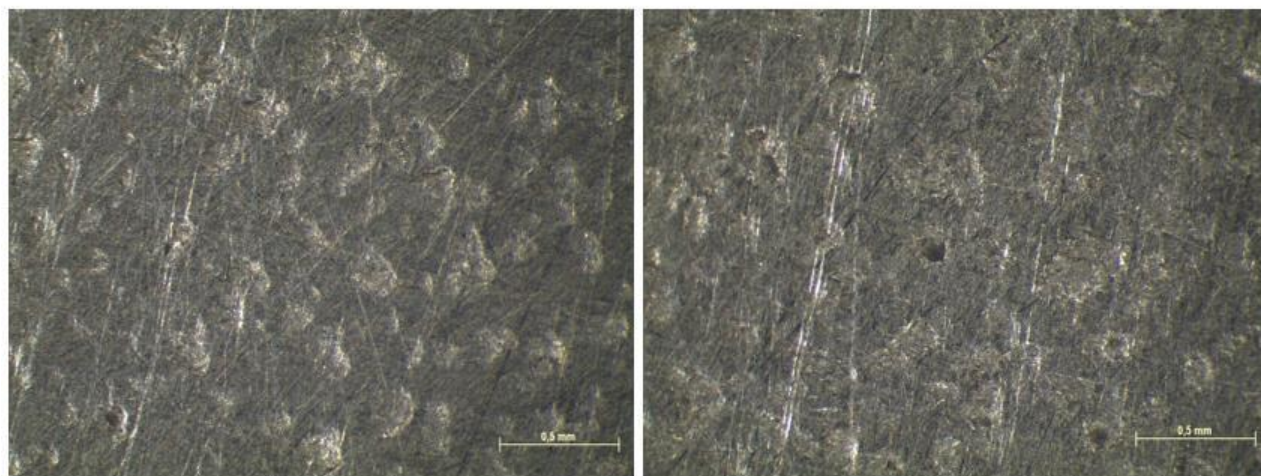
Slika 49. Čelik 904L nakon Tafelove ekstrapolacije pri 20 °C i u otopini 0,9 % NaCl



Slika 50. Čelik 904L nakon Tafelove ekstrapolacije (lijevo) i cikličke polarizacije (desno) pri 20 °C u 3,5 % NaCl otopini



Slika 51. Čelik 904L nakon Tafelove ekstrapolacije (lijevo) i cikličke polarizacije (desno) pri 50 °C u 0,9 % NaCl otopini



Slika 52. Čelik 904L nakon Tafelove ekstrapolacije (lijevo) i cikličke polarizacije (desno) pri 50 °C u 3,5 % NaCl otopini

8. Zaključak

Cilj eksperimentalnog dijela rada je bio utvrđivanje utjecaja temperature i koncentracije otopine natrijevog klorida na pojavu rupičaste korozije. Elektrokemijska DC ispitivanja su provedena na austenitnom čeliku 316L i superaustenitnom čeliku 904L. Čelici su ispitani pri temperaturama od 20 °C i 50 °C. Kao medij se koristila otopina natrijevog klorida u koncentracijama od 0,9 % i 3,5 % pri navedenim temperaturama.

Utvrđeno je da s porastom temperature i većom koncentracijom NaCl kod obje legure pada polarizacijski otpor te raste brzina korozije i gustoća korozijske struje. Legura 316L je kroz cijelo ispitivanje pokazala lošiju otpornost na koroziju od legure 904L. Razlog je veći udio legirnih elemenata kod legure 904L poput kroma, nikla i molibdena koji osiguravaju bolju otpornost na koroziju. Rezultati cikličke polarizacije ukazuju na pojavu pitinga kod legure 316L pri obje temperature. Za leguru 904L postoji tendencija za pojavu pitinga na višoj temperaturi i većoj koncentraciji otopine, ali u puno manjoj količini nego kao kod 316L. Stereomikroskopskim snimanjem površine je utvrđena pojava pitova kod legure 904L pri svim temperaturama i koncentracijama. Jačina pita raste razmjerno s temperaturom i koncentracijom otopine.

Rezultati ispitivanja su potvrdili negativan utjecaj klorida na nehrđajuće čelike. Razmjerno rastu temperature i koncentracije otopine će slabiti korozijska otpornost čelika. Iako se legura 904L ponaša bolje u takvim uvjetima od legure 316L, bez potrebne zaštite će doći do korozijskih oštećenja.

9. Literatura

- [1] Jessen., C.: Stainless steel and corrosion, Damstahl, 2011.
- [2] Outokumpu Corrosion Handbook 11th edition, 2015.
- [3] Alar, V.: Kemijska postojanost metala, skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [4] Brkić, S.: Nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007.
- [5] Filetin, T., Kovačićek, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [6] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I.: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, 4. Seminar: Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula, 2007.
- [7] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1352739925-0-pmm_i_pred.pdf
(preuzeto 6.5.2021.)
- [8] Kožuh, S.: Skripta - Specijalni čelici, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [9] <https://www.welderdestiny.com/dissimilar-metals-welding.html> (preuzeto 13.5.2021.)
- [10] Mateša, B., Samardžić, I., Dunder, M.: Zavarljivost raznovrsnih čelika i primjena Schaeffler-ovog dijagrama, 6. Međunarodno znanstveno-stručno savjetovanje, SBZ 2011 SUVREMENE TEHNOLOGIJE I POSTUPCI PRI IZRADI TLAČNE OPREME, ZAVARENIH METALNIH KONSTRUKCIJA I PROIZVODA, str. 233 – 243., Slavonski Brod, 26. – 28. listopad 2011.
- [11] Stainless Steels for Design Engineers: Austenitic Stainless Steels, Chapter 6, ASM International, 2008.
- [12] Chengshuai, L.: Mechanical properties and strain hardening behavior of phase reversion-induced nano/ultrafine Fe-17Cr-6Ni austenitic structure steel, 2016.
- [13] Singh, R.: Applied Welding Engineering, 2020.
- [14] Bäßler, R., Sobetzki, J., Le Manchet, S.: Corrosion Resistance of the Super-Austenitic Stainless Steel UNS S31266 for Geothermal Applications, New Orleans, 2017.
- [15] <https://www.reliance-foundry.com/blog/austenitic-stainless-steel> (pristupljeno 14.5.2021.)
- [16] Nilsson, J.-O.: Super duplex stainless steels, Materials Science and Technology, 8, 1992., str. 685 – 686.

- [17] <https://www.industrialheating.com/articles/90008-martensite> (preuzeto 15.5.2021.)
- [18] <https://www.theprocesspipng.com/introduction-sae-aisi-steel-numbering-system/>
(pristupljeno 15.5.2021.)
- [19] <https://www.theprocesspipng.com/introduction-sae-aisi-steel-numbering-system/>
(preuzeto 18.5.2021.)
- [20] Filetin, T.: Svojstva i primjena superaustenitnih i duplex čeličnih ljevova
<https://docplayer.org/83379486-Svojstva-i-primjena-superaustenitnih-i-duplex-celicnih-ljevova.html> (preuzeto 26.10.)
- [21] https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiCv6_VpuzjAhUqi8MKHTJxD9AQFnoECAIQAAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.worldstainless.org%2Ffiles%2Ffissf%2Fnon-image-files%2FPDF%2FEuro_Inox%2FTables_TechnicalProperties_EN.pdf&usg=AOvVaw1lz_yh-JXObxqDh3rj3RVfw (preuzeto 26.10.2021.)
- [22] <https://strojopromet.com/inox/> (pristupljeno 28.10.2021.)
- [23] <https://www.theworldmaterial.com/type-304-grade-stainless-steel/> (preuzeto 28.10.2021.)
- [24] https://www.sca-shinyei.com/ballbearing/bearing_aisi304 (preuzeto 28.10.2021.)
- [25] <https://www.unifiedalloys.com/blog/stainless-steel-pulp-paper-industry/>
(preuzeto 28.10.2021.)
- [26] <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwi76fLo7-zzAhUxposKHTK4Cj0QFnoECCcQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.sandmeyersteel.com%2Fimages%2FAlloy-330-Spec-Sheet.pdf&usg=AOvVaw0SKTemKgabaBnM-yezm7rd> (preuzeto 28.10.2021.)
- [27] <http://www.metalcor.de/en/datenblatt/63/> (preuzeto 28.10.2021.)
- [28] <https://secure.outokumpu.com/steelfinder/properties/GradeDetail.aspx?OKGrade=254%2OSMO&Category=Ultra> (pristupljeno 28.10.2021.)
- [29] <https://secure.outokumpu.com/steelfinder/properties/GradeDetail.aspx?OKGrade=904L&Category=Ultra> (pristupljeno 28.10.2021.)
- [30] <https://www.fratellowatches.com/difference-between-316l-and-904l-stainless-steel/#gref>
(pristupljenp 28.10.2021.)
- [31] Jelić Mrčelić, G.: Korozija i zaštita materijala, skripta, PFST, Split, 2010.

- [32] Esih, I., Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V.: Zavarivanje i sklonost nehrđajućih čelika lokalnoj koroziji, Zbornik radova savjetovanja Kormat 2006., Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2006.
- [33] Bobić, B., Jegedić, B.: Zaštita Materijala 46, Vojno tehnički institut SCG, Beograd 2005.
- [34] <https://www.nitty-gritty.it/de/crevice-corrosion/> (pristupljeno 2.11.2021.)
- [35] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=crevice_corrosion (preuzeto 2.11.2021.)
- [36] Horvat, M., Samardžić, I., Kondić, V.: Napetosna korozija, Tehnički glasnik, Vol. 5, No. 2, 2011.
- [37] Berradja, A.: Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates, Leuven, 2019.
- [38] Stojanović, I.: Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [39] Dorocić, D.: Utjecaj kloridnih iona na napetosnu koroziju Al-legure, Završni specijalistički rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2020.