

Ispitivanje otpornosti alatnih čelika prema lokalnoj korozijskoj mediji 3,5 % NaCl

Rajković, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:707905>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Marija Rajković

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Marija Rajković

ISPITIVANJE OTPORNOSTI ALATNIH ČELIKA PREMA
LOKALNOJ KOROZIJI U MEDIJU 3,5 % NaCl

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Stručni voditelj:

Sandra Brajčinović, mag. ing. met.

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić – predsjednik
2. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić – član
3. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh – član
4. prof. dr. sc. Natalija Dolić – zamjenski član

Sisak, rujan 2022.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem
sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

IME: Marija
PREZIME: Rajković
MATIČNI
BROJ: BE- 3610/16

Izjavljujem da je moj diplomski rad pod naslovom:

Ispitivanje otpornosti alatnih čelika prema lokalnoj koroziji u mediju 3,5 % NaCl

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima
osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 21. rujan 2022.g.

(vlastoručni potpis)

*Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na
ženski i na muški rod.*

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Aniti Begić Hadžipašić na uloženom trudu i vremenu, savjetima, pomoći i strpljenju ne samo pri izradi diplomskog rada, već tijekom cijelog studiranja.

Posebno se zahvaljujem stručnoj voditeljici, Sandri Brajčinović, mag. ing. met. na svom trudu, vremenu, strpljenju tijekom izrade eksperimentalnog dijela i svim savjetima.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na pruženoj podršci i strpljenju tijekom mog života i cijelog studiranja.

SADRŽAJ

SAŽETAK.....	I
ABSTRACT.....	II
POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA	III
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Mehanizmi korozijskih procesa	3
2.1.1. Kemijska korozija	3
2.1.2. Elektrokemijska korozija.....	3
2.2. Klasifikacija korozije prema izgledu korozijskog napada	4
2.2.1. Jednolika korozija	5
2.2.2. Pjegasta korozija	5
2.2.3. Jamičasta korozija	6
2.2.4. Točkasta korozija	7
2.2.5. Interkristalna korozija	7
2.2.6. Transkristalna korozija.....	8
2.3. Podjela korozije prema vrsti korozivne sredine.....	8
2.3.1. Atmosferska korozija	8
2.3.2. Korozija u tlu.....	9
2.3.3. Korozija u suhim plinovima.....	10
2.3.4. Korozija u neelektrolitičkim tekućinama	11
2.3.5. Korozija u elektrolitima	11
2.4. Zaštita materijala od korozije	11
2.4.1. Elektrokemijska zaštita	11
2.4.2. Zaštita metala obradom korozivne sredine	14
2.4.3. Zaštita prevlakama	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1. Uzorci	23
3.1.1. Alatni čelici za hladni rad.....	23
3.1.2. Alatni čelici za topli rad	23
3.1.3. Alatni čelici za cementiranje	24
3.2. Mediji za provođenje elektrokemijskih ispitivanja.....	25
3.3. Metode ispitivanja.....	25

3.3.1.	Metalografska ispitivanja	25
3.3.2.	Elektrokemijska ispitivanja	27
4.	REZULTATI I RASPRAVA	29
4.1.	Rezultati i rasprava elektrokemijskih ispitivanja.....	29
4.2.	Rezultati i rasprava metalografskih ispitivanja	32
5.	ZAKLJUČAK	37
6.	LITERATURA.....	38
	ŽIVOTOPIS	40

Ispitivanje otpornosti alatnih čelika prema lokalnoj koroziji u mediju 3,5 % NaCl

SAŽETAK

U ovom radu provedena su elektrokemijska i metalografska ispitivanja na alatnom čeliku za hladni i topli rad te na čeliku za cementiranje, a sve u svrhu dobivanja korozijskih parametara i zaključka koji od ispitanih uzoraka je otporniji na lokalnu pitting koroziju. Elektrokemijska ispitivanja su izvedena u mediju 3,5 % NaCl, a zasnivala su se na provođenju cikličke anodne polarizacije u području potencijala od -2000 mV do 200 mV vs SCE i povratno. Rezultati istraživanja su pokazali da su sva tri uzorka podložna pitting koroziji, ali se najlošijim pokazao uzorak alatnog čelika za cementiranje X19NiCrMo4 kod kojeg je registriran najniži pitting potencijal. Najboljim se pokazao uzorak alatnog čelika za topli rad oznake W600, kod kojeg je registriran najviši pitting potencijal.

Rezultati elektrokemijskih ispitivanja se podudaraju s metalografskim ispitivanjima jer su na površini uzorka W600 nakon korozije u kloridnom mediju vidljivi tek početci pitting korozije u obliku djelomičnih nakupina korozijskih produkata, dok je uzorak čelika za cementiranje oznake X19NiCrMo4 bio u potpunosti prekriven korozijskim produktima, što znači da je od tri ispitana alatna čelika najpodložniji pitting koroziji čelik za cementiranje te se isti ne preporučuje za korištenje u uvjetima gdje dolazi u kontakt s kloridnim ionima. Za vrlo nizak pitting potencijal i posljedično tome izrazitu pitting koroziju odgovorna je martenzitna mikrostruktura alatnog čelika za cementiranje. S druge strane alatni čelik oznake W600 je pokazao bolju korozijsku otpornost zbog sitnijeg zrna i ujednačene raspodjele karbida.

Ključne riječi: pitting korozija, alatni čelici, ciklička anodna polarizacija, 3,5 % NaCl, mikrostruktura

Testing of tool steel on resistance to local corrosion in 3,5% NaCl medium

ABSTRACT

In this paper, electrochemical and metallographic tests were performed on tool steel for cold and hot work and on steel for cementation, all with the purpose of obtaining corrosion parameters and concluding which of the tested samples is more resistant to local pitting corrosion. Electrochemical tests were performed in a medium of 3.5% NaCl, and were based on conducting cyclic anodic polarization in the potential range from -2000 mV to 200 mV vs SCE and vice versa. The results of the research showed that all three samples are subject to pitting corrosion, but the worst was the cementing tool steel sample X19NiCrMo4, which registered the lowest pitting potential. The W600 tool steel sample for hot work proved to be the best, with the highest pitting potential.

The results of the electrochemical tests coincide with the metallographic tests, because after corrosion in the chloride medium only the beginnings of pitting corrosion are visible on the surface of the W600 sample in the form of partial accumulations of corrosion products, while the X19NiCrMo4 cementing steel sample was completely covered with corrosion products, which means that of the three tested tool steels, cementing steel is the most susceptible to pitting corrosion and is not recommended for use in conditions where it comes into contact with chloride ions. The martensitic microstructure of cementing tool steel is responsible for the very low pitting potential and, consequently, pronounced pitting corrosion. On the other hand, the W600 tool steel showed better corrosion resistance due to its finer grain and uniform carbide distribution.

Keywords: pitting corrosion, tool steels, cyclic anodic polarization, 3.5% NaCl, microstructure

POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA

BDP - bruto domaći proizvod,
ISO - Međunarodna organizacija za normizaciju,
pH - mjera kiselosti, odnosno lužnatosti vodenih otopina,
EMF – elektromotorna sila,
HRC - tvrdoća po Rockwellu,
 E_{kor} - korozijski potencijal,
 E_{pit} - pitting potencijal,
 E_{ocp} – potencijal otvorenog strujnog kruga
 E_{rep} - potencijal repasivacije,
 E_{hist} - potencijal histereze.

POPIS SLIKA

Slika 1. Oksidni slojevi na površini čelika [3]
Slika 2. Elektrokemijska korozija čelika [5]
Slika 3. Opća korozija zasuna [8]
Slika 4. Pjegasta korozija [9]
Slika 5. Jamičasta korozija [10]
Slika 6. Točkasta korozija [11]
Slika 7. Interkristalna pukotina [7]
Slika 8. Mikrostrukturni snimak transkristalne napetosne korozije austenitnog čelika kvalitete AISI 304 [4]
Slika 9. Prikaz atmosferske korozije [13]
Slika 10. Oštećenja zbog korozije u tlu [14]
Slika 11. Zaštita žrtvovanom elektrodom - protektorom [15]
Slika 12. Anodna zaštita [16]
Slika 13. Ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora korozije željeza o koncentraciji prisutnog inhibitora [11]
Slika 14. Shematski prikaz podjele prevlaka za površinsku obradu
Slika 15. Priprema površine brušenjem [24]
Slika 16. Poliranje površine metala [25]
Slika 17. Uklanjanje nečistoća mlazom abraziva [26]
Slika 18. Nagrizanje metala [27]
Slika 19. Krivulja anodne polarizacije pri elektropoliranju metala [1]
Slika 20. Uređaj za ulaganje uzoraka u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja, (SimpliMet® 1000)
Slika 21. Automatski uređaj za brušenje i poliranje (Bühler)
Slika 22. Troelektrodna staklena ćelija za elektrokemijska ispitivanja
Slika 23. Potencijostat/galvanostat (Parstat 2273)
Slika 24. Komparativni dijagram ovisnosti mirujućeg potencijala o vremenu za ispitane alatne čelike u mediju 3,5 % NaCl
Slika 25. Ciklički voltamogram uzorka X19NiCrMo4 u mediju 3,5 % NaCl
Slika 26. Ciklički voltamogram uzorka K110 u mediju 3,5 % NaCl
Slika 27. Ciklički voltamogram uzorka W600 u mediju 3,5 % NaCl
Slika 28. Mikrostruktura alatnog čelika za hladni rad K110 nakon nagrizanja u nitalu

Slika 29. Metalografski snimak alatnog čelika K110 nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl

Slika 30. Mikrostruktura alatnog čelika za topli rad W600 nakon nagrivanja u nitalu

Slika 31. Metalografski snimak alatnog čelika W600 nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl

Slika 32. Mikrostruktura alatnog čelika za cementiranje X19NiCrMo4 nakon nagrivanja u nitalu

Slika 33. Metalografski snimak alatnog čelika X19NiCrMo4 poslije elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl

POPIS TABLICA

Tablica 1. Klasifikacija korozije [1]

Tablica 2. Kemijski sastav alatnog čelika za hladni rad oznake K110 [25]

Tablica 3. Kemijski sastav čelika za topli rad oznake W600 [25]

Tablica 4. Kemijski sastav čelika za cementiranje oznake X19NiCrMo4 [25]

Tablica 5. pH vrijednosti medija prije i poslije elektrokemijskih ispitivanja

Tablica 6. Korozijski parametri čelika X19NiCrMo4, K110 i W600 u mediju 3,5% NaCl

1. UVOD

Korozija je razaranje i uništavanje materijala i njegovih kritičnih karakteristika tijekom elektrokemijskih, kemijskih i drugih reakcija gdje je površina materijala u doticaju s okolinom [1]. Korozija metala, ali i nemetala nastaje kao interakcija s okolišem na površini materijala. Ona utječe na strukture i objekte različitih materijala, te i okolišni zrak koji je opterećen vlagom i kisikom može pokrenuti proces korozije, poznat kao hrđanje.

Mnogi čimbenici utječu na oštećenja materijala korozijom. U slučaju ukopanih objekata i cjevovoda, stopu oštećenja određuju kemija tla i vlaga. Isparavanja kiselina kao što je sumporna kiselina i prašina natrijevog hidroksida također ubrzavaju koroziju. Kod aluminija, oksidni film koji je nastao uslijed početnog korozivnog napada štiti površinu od daljnjih oštećenja. U morskim okruženjima, u kojima se kristali soli u zraku talože na brodove, dolazi do korozije potopljenih površina, kao i površina koje plutaju iznad razine vode.

Korozija utječe na mikrostrukturu, mehanička svojstva i sam fizički izgled materijala. Hrđanje i druge vrste propadanja drastično smanjuju kapacitet cjevovoda i opreme, što rezultira gubitkom proizvodnje, a samim time i gubitkom opreme.

U borbi protiv korozijskih oštećenja kritičnih konstrukcija i opreme koriste se antikorozivni premazi [2]. Električne struje mogu proizvesti pasivne filmove na metalima koji ih inače nemaju. Neki metali su stabilniji u određenim okruženjima od drugih, a znanstvenici su izumili legure poput nehrđajućeg čelika za poboljšanje svojstava u određenim uvjetima. Dio metala može se tretirati laserima kako bi im dali nekristalnu strukturu, koja je otporna na koroziju. Kod pocinčavanja, željezo ili čelik se premazuju aktivnijim cinkom, stvara se galvanska ćelija gdje cink korodira, a željezo ne. Ostali metali su zaštićeni galvanizacijom s inertnim ili pasivizirajućim metalom. Nemetalni premazi kao što su plastika, boje i ulja također mogu spriječiti koroziju.

Alatni čelik odnosi se na različite ugljične i legirane čelike koji su posebno prikladni za izradu alata. Njihova prikladnost proizlazi iz njihove prepoznatljive tvrdoće, otpornosti na habanje i deformacije i njihove sposobnosti da zadrže oštricu na povišenim temperaturama. Zbog toga su alatni čelici prikladni za upotrebu u oblikovanju drugih materijala. Postoji šest skupina alatnog čelika: alatni čelik za otvrdnjavanje vodom, alatni čelik za hladnu obradu, otporan na udarce, brzorezni čelici, čelik za vruću obradu i alatni čelik za posebne namjene/plastične kalupe. Odabir skupine ovisi o cijeni, radnoj temperaturi, potrebnoj površinskoj tvrdoći, čvrstoći, otpornosti na udarce i zahtjevima za žilavost. Što su radni uvjeti teži (viša temperatura, abrazivnost, korozivnost, opterećenje), to je veći sadržaj legure i posljedična količina karbida potrebna za alatni čelik.

U ovom radu ispitana je otpornost tri različite vrste alatnih čelika (jedan za topli rad, jedan za hladni rad i jedan za cementiranje) prema lokalnoj koroziji u mediju 3,5% NaCl. Pritom su korištene elektrokemijske tehnike pomoću kojih su dobiveni korozijski parametri poput pitting potencijala, potencijala repasivacije, potencijala histereze, kao pokazatelji otpornosti ispitanih alatnih čelika prema lokalnoj koroziji. Uz to, provedena su i metalografska ispitivanja površine uzoraka prije i nakon korozije u

navedenome mediju, a sve u cilju zaključka koji od navedenih alatnih čelika je najotporniji prema lokalnoj koroziji u u kloridnome mediju.

2. TEORIJSKI DIO

Čelik je materijal koji se najčešće primjenjuje kada se radi o konstrukcijskoj izradi u različitim veličinama i oblicima. Potrebna je antikorozivna zaštita jer je čelik osjetljiv na koroziju. Korozija utječe na konstrukcijski rok trajanja te dolazi do povećavanja troškova održavanja i samim time dolazi do velikih gospodarskih gubitaka. Kako bi se poboljšao i produžio životni vijek konstrukcija, a i samim time smanjili troškovi, koriste se tehnologije antikorozivne zaštite. Metoda koja se najviše koristi za zaštitu čeličnih konstrukcija od korozijskih razaranja je primjena zaštitnih sredstava premaza. Zbog globalnog problema s korozijom, godišnje dolazi do gubitaka velikog postotka svjetskog BDP-a. Samim time, korozija je važan čimbenik gospodarske krize svake zemlje.

Procese korozije možemo podijeliti u tri kategorije: prema mehanizmu procesa korozije, izgledu korozije i prema korozivnim sredinama (tablica 1).

Tablica 1. Klasifikacija korozije [1]

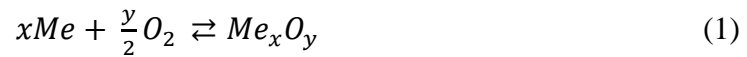
Prema korozivnim sredinama	Prema mehanizmu procesa	Prema izgledu korozijskog napada
<ul style="list-style-type: none"> ➤ korozija u tlu ➤ atmosferska korozija ➤ korozija u suhim plinovima ➤ korozija u elektrolitima ➤ korozija u neelektrolitičkim tekućinama 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ elektrokemijska ➤ kemijska 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ jednolika ➤ jamičasta ➤ pjegasta ➤ interkristalna ➤ točkasta ➤ transkristalna

No, korozija se javlja u metalnim i nemetalnim građevinskim materijalima, pa se može podijeliti na metalnu koroziju i nemetalnu koroziju. Budući da su metali osnovni materijali današnje strojarske industrije, potrebno je obratiti posebnu pozornost na njihovo korozijsko ponašanje. Prema mehanizmu procesa korozije metala razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju, koja prema obliku korozije može biti opća, lokalna, selektivna i intergranularna korozija. Korozija nemetala u svim medijima općenito je povezana s korozijom metala u neelektrolitima jer nemetali općenito nisu električni vodiči i ne mogu se pretvoriti u ione izravnim elektrokemijskim reakcijama [2].

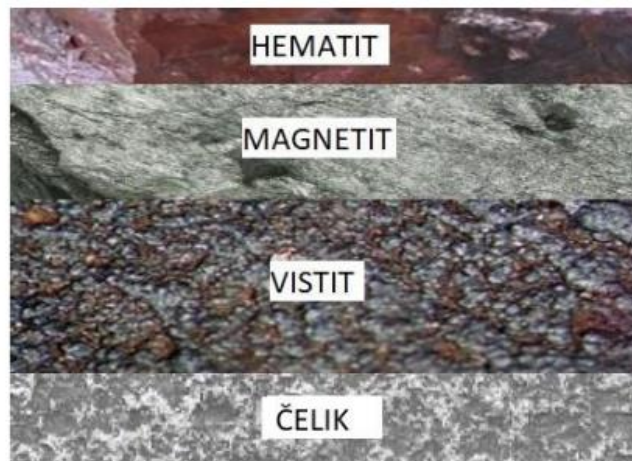
2.1. Mehanizmi korozijskih procesa

2.1.1. Kemijska korozija

Do kemijski korozije dolazi uslijed reakcije metala i okoline, a okolinu predstavljaju neelektroliti i suhi plinovi. Pritom dolazi do stvaranja metalnog oksida koji imaju ulogu zaštitnog sloja samo ukoliko su kompaktni i kemijski i fizikalno postojani [1,3]:



Najbolji primjer kemijske korozije je nastajanje okujine na čeliku. Okujina ili odgorak je površinski produkt koji se pojavljuje pri različitim postupcima prerade i obrade metala (slika 1).



Slika 1. Oksidni slojevi na površini čelika [3]

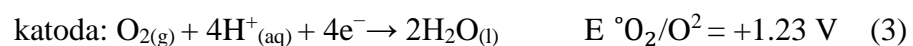
Oksidacija čelika na sobnoj temperaturi je vrlo spora te se tek na temperaturama od 200 do 400 °C počinje primjetljiva oksidacija [3]. U području od 400 do 575 °C na površini čelika nastaju oksidi magnetit i hematit. Iznad 575 °C oksidacija se ubrzava, a nastala okujina se sastoji od oksidnog trosloja: vistit+magnetit+hematit.

2.1.2. Elektrokemijska korozija

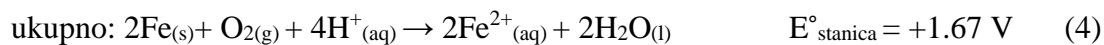
Korozijski galvanski članci nastaju djelovanjem elektrokemijske korozije te se to događa na površini metala koji je izložen elektrolitu. Anode su najplemenitiji dijelovi površine, te se na njima metal troši ionizacijom.



Drugim riječima, dolazi do otapanja u elektrolitu, gdje se istovremeno oslobađa višak elektrona, tj. dolazi do procesa elektrokemijske oksidacije. Višak elektrona odlazi prema katodama, tj. plemenitijim dijelovima površine i tamo se iz okoline veže s oksidansima, tzv. depolarizatorima, a proces se naziva elektrokemijska redukcija [4].



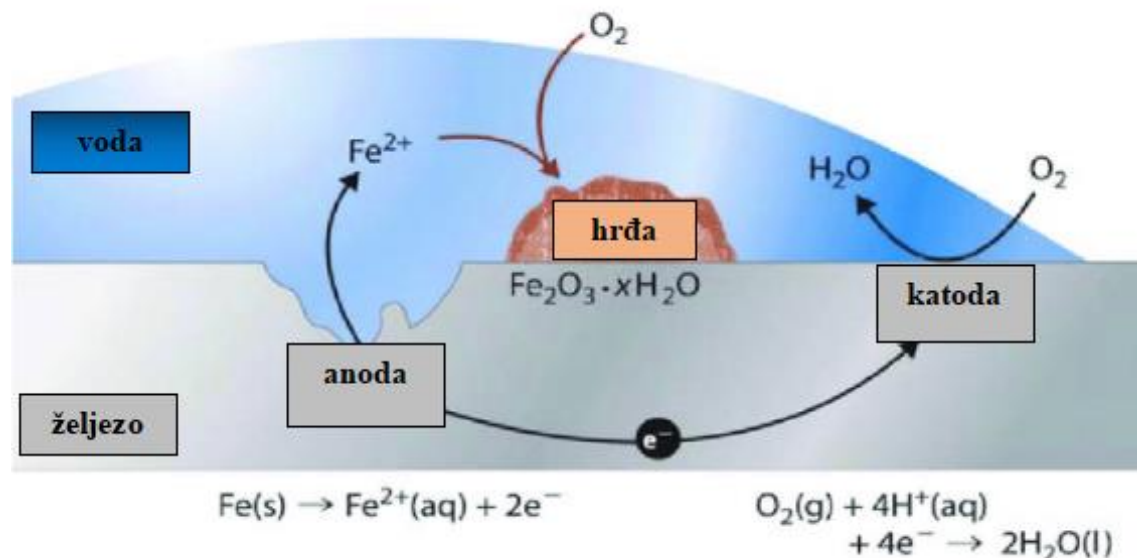
Kod vodenih elektrolita, najčešći oksidansi su vodikovi kationi i otopljeni kisik. Na elektrodama korozijskog članka događaju se primarne reakcije, te se na njih nadovezuju sekundarne reakcije. Sekundarne reakcije daju čvrste produkte. Najpoznatiji produkt je hrđa, a to je smjesa hidratiziranih željeznih oksida (slika 2).



Ono što nazivamo hrđom je hidratizirani željezov (III) oksid, koji nastaje kada ioni željeza (II) dalje reagiraju s kisikom.



Broj molekula vode je promjenjiv, pa se predstavlja s x. Za razliku od patine na bakru, stvaranje hrđe ne stvara zaštitni sloj pa se korozija željeza nastavlja jer se hrđa ljušti i izlaže svježe željezo atmosferi.



Slika 2. Elektrokemijska korozija čelika [5]

2.2. Klasifikacija korozije prema izgledu korozijskog napada

Materijalna oštećenja od korozijskog djelovanja mogu biti uzrokovana raznim okruženjima. Točnije, kombinacija materijala i okoliša uzrokuje oštećenja od korozije. Najšire shvaćena situacija je za metalnu (elektrokemijsku) koroziju u vodenim sredinama (tj. koje sadrže vodu) sa ili bez otopljenih vrsta kao što su elektroliti (tj. soli) i reaktanti (npr. otopljeni kisik). Međutim, oštećenja od korozije također su posljedica drugih kombinacija materijala i okoliša, npr. pucanje polimernih materijala otapalom, korozija aluminija u kloriranim ugljikovodicima i napad sulfata na cementne materijale kao što je beton. Oštećenja od korozije također su posljedica izlaganja materijala plinovitim atmosferama, kao što su zrak, para, itd.

2.2.1. Jednolika korozija

Jednolika ili opća korozija je vrsta korozije koja zahvaća cijelu površinu određenog materijala. Ova vrsta korozije je najčešći i najmanje štetan oblik korozivnog napada. Erozijska može biti jednolika ili neujednačena. S druge strane, neravnomjerna korozija je opasnija jer se na tim dijelovima materijala može pojaviti nekoliko vrsta korozije sa znatno većom ukupnom čvrstoćom i ozbiljnijim oštećenjima [6,7]. Slika 3 prikazuje opći profil korozije ventila koji se koriste u cjevovodima za prijenos kemikalija. U tom slučaju, vodena otopina može uzrokovati opsežnu, jednoliku koroziju ventila. Korozija je smanjila debljinu klina pričvršćenog na ventil, vrata su pala na dno ventila, a klin više nije mogao poduprijeti vrata [8].



Slika 3. Opća korozija zasuna [8]

2.2.2. Pjegasta korozija

Najraširenija pojava lokalne korozije je pjegasta korozija. Ona napada samo neke dijelove izložene površine materijala, što možemo vidjeti na slici 4. Ova vrsta korozije zahvaća samo plitka anodna mjesta na metalnoj površini, te ostavlja karakteristične pjege na površini metala što rezultira lošim estetskim izgledom konstrukcije [1].



Slika 4. Pjegasta korozija [9]

2.2.3. Jamičasta korozija

Jamičasta ili pitting korozija utječe na legure i metale kao npr. čelik, željezo, aluminij i još mnoge druge. Obično je ograničena na određena područja. Brzo prodire i napada te ju je teško otkriti. Najčešće se javlja tamo gdje je sloj pasivnog premaza fizički oštećen ili kemijski napadnut. To stvara slabu točku gdje voda ili korozivne otopine napadaju podlogu. Jamičasta korozija je šupljina, rupa ili jama koja se stvara na malom području. Jame ili rupe su zaklonjene malom količinom proizvoda korozije na površini. Kada katodna reakcija na velikom području (prevlaka) održava anodnu reakciju na malom području (izloženi metal), formirat će se jama, šupljina ili mala rupa. Oksidacija se događa u metalu čak i kada nema opskrbe kisikom. Najčešći uzroci pitting korozije su pukotine u zaštitnom premazu, ogrebotine i sitni komadići, nejednoliko naprezanje, neispravna metalna podloga, turbulentno strujanje tekućine, neujednačeni zaštitni premaz i kemijski napad na zaštitni premaz. Metali podložni pitting koroziji su nehrđajući čelik, krom, pasivno željezo, kobalt, aluminij, bakar i povezane legure [1]. Na slici 5 se nalazi primjer jamičaste korozije.



Slika 5. Jamičasta korozija [10]

2.2.4. Točkasta korozija

Točkasta korozija je vrsta neujednačene korozije. Kod točkaste, kao i korozije u obliku saća, metal je duboko uništen. To su najnepoželjnije vrste korozije, jer čak i beznačajan gubitak metala može uzrokovati kvar opreme. Kod ove vrste napada, korozija metalne površine je ograničena na točku ili malo područje koje ima oblik šupljina (slika 6). Točkasta korozija najviše utječe na metale kao što su željezo, aluminij, magnezij, bakar, cink te njihove legure, koji su u kontaktu najčešće s kloridnim ionima [1].



Slika 6. Točkasta korozija [11]

2.2.5. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je tip korozije u kojoj se materijal razara cijelom granicom zrna kristala. Do širenja korozije dolazi na taj način da ona ide u dubinu. Interkristalna korozija je najopasniji oblik korozije zbog toga što može ostati dugo neprimjećena te tada dolazi do smanjenja mehaničkih svojstava materijala, kao što su čvrstoća i žilavost. Posljedica interkristalne korozije je lom te postoji mogućnost raspada materijala po zrnima. Na slici 7 je prikazana interkristalna pukotina na napregnutom dijelu cijevi koja je savijena pod kutem od 90° kod nelegiranog čelika. Interkristalna korozija je vrsta korozije koja najčešće prevladava na nehrđajućim čelicima te legurama koje su na bazi aluminijske i nikla [1,12].



Slika 7. Interkristalna pukotina [7]

2.2.6. Transkristalna korozija

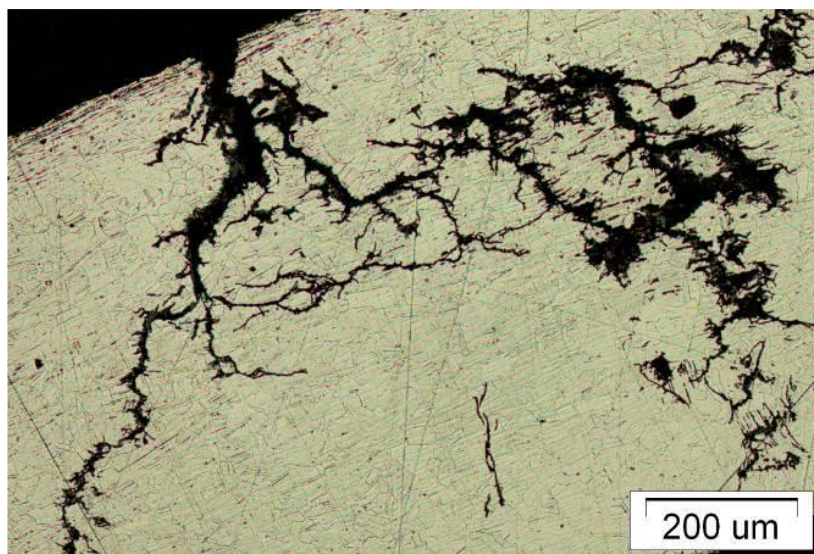
Transkristalna korozija je rezultat kombiniranog djelovanja različitih komponenti, uključujući specifičan okoliš ili kemijske vrste i ranjivi material (slika 8) [1]. Na primjer, legure bakra, kao i sam bakar, osjetljive su na spojeve amonijaka, dok su nehrđajući čelici osjetljivi na kloride, a blagi čelici su osjetljivi na lužine.

Transkristalna korozija povezana je s različitim modelima i mehanizmima kao što je adsorpcija, gdje se određene vrste kemikalija adsorbiraju u napuknutim područjima. Ponekad, transkristalna korozija također nastaje kada se pasivni filmovi podijele i formiraju aktivno-pasivnu ćeliju. Novonastala ćelija se lomi drugi put i ciklus se nastavlja sve dok ne dođe do pucanja zbog korozije ili potpunog kvara.

To je također rezultat već postojećih granica zrna i drugih puteva na kojima se spojevi razvijaju. Konačno, to može biti rezultat vodikove krhkosti gdje atomi vodika difundiraju do vrha pukotine, što slabi metal i dovodi do loma materijala.

Budući da transkristalna korozija može biti toliko štetna, industrije provode mjere za sprječavanje njezine pojave, kao što su [1]:

- izbjegavanje okoline koja uzrokuje koroziju,
- korištenje materijala koji su otporni na koroziju u određenom okruženju i
- upravljanje elektrokemijskim potencijalom i radnim temperaturama legura.



Slika 8. Mikrostrukturni snimak transkristalne napetosne korozije austenitnog čelika kvalitete AISI 304 [4]

2.3. Podjela korozije prema vrsti korozivne sredine

2.3.1. Atmosferska korozija

Atmosferska korozija spada u najrašireniji oblik korozije. Ona nastaje zbog djelovanja dva čimbenika, a to su kisik i vlaga. U slučaju da nedostaje jedan od ta dva čimbenika, neće doći do korozije. Atmosferska korozija se najviše javlja u primorskim predjelima i industrijskim zonama. Dijeli se na suhu, vlažnu i mokru. Suhu atmosfersku koroziju

karakterizira potpuna odsutnost vlage, dok mokra nastaje pri relativnoj vlazi zraka od 100% i neposredno nakon padanja oborina. Vlažna atmosferska korozija pojavljuje se pri relativnoj vlažnosti zraka $< 100\%$ pri čemu se stvara nevidljivi film vlage. ISO je razvio sustav klasifikacije atmosferske korozije u svrhu predviđanja stopa korozije i pružanja osnove za odabir zaštitnih metoda. Ovaj se sustav temelji na vremenu procjene vlažnosti i količini sumporovog dioksida i klorida u okolišu. Metode unutarnje klasifikacije još su u razvoju. Ispitivanje atmosferske izloženosti standardizirano je i široko se prakticira u svrhu ispitivanja novih materijala, premaza i zaštitnih metoda. Također se koristi za procjenu štete od onečišćenja i predviđanje ekonomskih koristi za kontrolu onečišćenja.

Dostupan je širok raspon mjera za sprječavanje ili smanjenje atmosferske korozije. To uključuje barijere kao što su metalni premazi, anorganski premazi i organski premazi. Druge metode uključuju inhibitore i modifikaciju okoliša korištenjem odvlaživača i adsorbensa za unutarnje situacije. Na slici 9 je prikaz atmosferske korozije [13].



Slika 9. Prikaz atmosferske korozije [13]

Metode zaštite od atmosferske korozije uključuju:

- razne metalne i nemetalne prevlake,
- prevođenje površine metala u okside koji imaju zaštitna svojstva,
- utjecaj na kontrolirajuće procese,
- smanjenje elektroprovodljivosti sloja vlage na površini metala i
- korištenje kontaktnih i hlapljivih inhibitora korozije.

2.3.2. Korozija u tlu

Korozija u tlu je geološka opasnost koja utječe na zakopane metale i beton koji je u izravnom kontaktu s tlom ili stijenom. Korozija u tlu je složena pojava koja uključuje mnoštvo varijabli. Točkasta korozija je posljedica korozije u tlu, što dovodi do kvarova podzemnih transportnih cjevovoda nafte i plina (slika 10).

Tri uobičajena pokazatelja sklonosti tla korodiranju metala su [1]:

- električna otpornost,

- sadržaj klorida i
- pH razina.

Korozivna tla sadrže kemijske sastojke koji mogu reagirati s građevinskim materijalima, kao što su beton i crni metali, što može oštetiti temelje i ukopane cjevovode. Elektrokemijski procesi korozije koji se odvijaju na metalnim površinama u tlu javljaju se u podzemnoj vodi koja je u kontaktu s korodirajućom strukturom. Na sastav podzemnih voda utječu i tlo i klima [1,14].



Slika 10. Oštećenja zbog korozije u tlu [14]

Korozivna aktivnost tla ovisi o [1,4,12]:

- električnoj vodljivosti tla (smanjenjem električnog otpora raste korozivna aktivnost tla),
- vlažnosti tla (porastom vlage korozivna aktivnost tla raste do određene kritične vrijednosti, a s daljnjim povećanjem vlage korozivna aktivnost opada),
- pH i solnom sastavu tla (smanjenjem vrijednosti pH raste korozivna aktivnost tla, a određivanje solnog sastava tla samo za sebe nije mjerodavan parametar za donošenje zaključka o korozivnoj aktivnosti tla),
- aeriranosti (prozračnosti) tla (slabo aerirana tla povećavaju brzinu korozije, ali ima i obrnutih slučajeva) i
- temperaturi (temperatura tla ovisi o geografskoj širini i klimatskim uvjetima, a njezina ovisnost izražava se Arrheniusovom jednačinom).

2.3.3. Korozija u suhim plinovima

Korozija u suhim plinovima je kemijska korozija kod koje pri djelovanju plinova i visokih temperatura na metalima nastaju oksidi te prateći kemijski spojevi, što ovisi o atmosferi u kojoj se oni nalaze. Suhu koroziju podržava kisik, ali i atmosferski plinovi kao što su vodik, dušik, halogeni plinovi ili bezvodne anorganske tekućine. U vrućim uvjetima, suha korozija se događa mnogo brže nego u normalnim uvjetima. Međutim, legure s oksidacijskim reakcijama razvijaju zaštitne ljuske protiv daljnje korozije, uključujući sulfidizaciju i naugličenje te druge napade visoke temperature [1].

2.3.4. Korozija u neelektrolitičkim tekućinama

Korozija u neelektrolitičkim tekućinama spada u skupinu kemijske korozije, te je možemo pronaći u raznim organskim otapalima i u nafti. Kada je velika prisutnost vlage i anorganskih soli, tada kemijska korozija prelazi u elektrokemijsku koroziju [1].

2.3.5. Korozija u elektrolitima

Elektrolitička korozija je proces ubrzane korozije. U tom procesu, metalnu površinu kontinuirano korodira drugi metal s kojim je u kontaktu, zbog elektrolita i strujanja električne struje između dva metala, uzrokovane vanjskim izvorom elektromotorne sile (EMF). Ovaj oblik korozije uzrokuje široka oštećenja kritične opreme, a razvijeni su i implementirani načini i sredstva praćenja, kontrole i sprječavanja korozivnih oštećenja. Prevencija ovog oblika korozije uključuje uređaje koji prekidaju kontinuitet strujnog kruga ili osiguravaju alternativni put niskog otpora za spajanje struje curenja izravno na tlo [1].

2.4. Zaštita materijala od korozije

Procesi korozije s kojima se svakodnevno susrećemo predstavljaju pretvorbu velikih količina korisnih metala u beskorisne spojeve, pa čak i štetne produkte korozije, a u biti su spontani procesi između metala i komponenti okoliša. Štetu uzrokovanu stvarnom korozijom teško je izračunati i dramatično se povećava upotrebom skupih metala koji su osjetljivi na koroziju.

Istraživanja su pokazala da se jedna četvrtina svih oštećenja od korozije može spriječiti primjenom suvremenih tehnika zaštite. Najčešći načini zaštite materijala od korozije su:

- elektrokemijska zaštita,
- zaštita metala obradom korozivne sredine te
- zaštita premazima [1].

2.4.1. Elektrokemijska zaštita

Ove se metode temelje na održavanju metala u pasivnom stanju (na području potencijala pasivacije) ili imunom stanju (pri potencijalu ispod mirovanja) kada ne korodira. Metode elektrokemijske zaštite koriste se kao zaštita od korozije čeličnih konstrukcija uglavnom za ukopane i potopljene konstrukcije (cijevi, brodovi, lučki objekti, rezervoari, kondenzatori, izmjenjivači topline itd.) Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna [2].

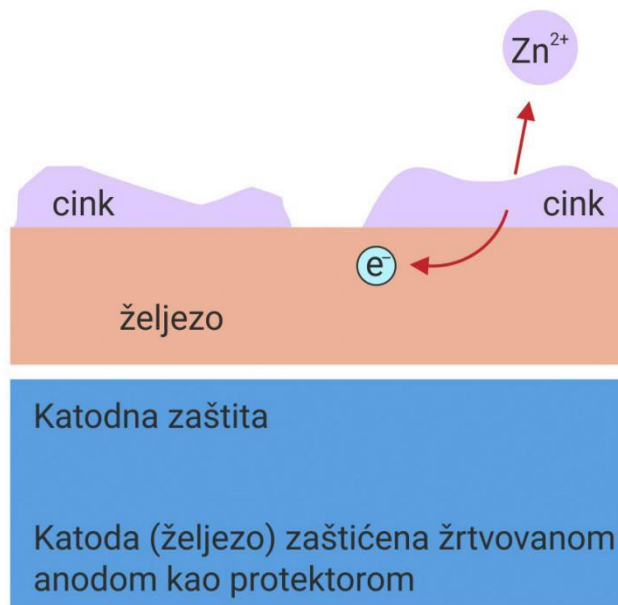
2.4.1.1. Katodna zaštita

Za katodnu zaštitu kažemo da je elektrokemijsko sredstvo za kontrolu korozije u kojem se reakcija oksidacije događa u galvanskoj ćeliji te je koncentrirana na anodi i suzbija koroziju katode u istoj ćeliji [1,3,4]. To se postiže postavljanjem metala koji lakše korodira da djeluje kao anoda elektrokemijske ćelije u kontaktu s metalom koji se štiti. Katodna zaštita je široko korištena metoda za kontrolu korozije metalnih

konstrukcija u kontaktu s većinom oblika elektrolitski vodljivih okoliša kao što su tlo, morska voda i prirodne vode. Katodna zaštita u biti smanjuje stopu korozije metalne strukture smanjujući njezin potencijal korozije, tj. približavajući metal imunološkom stanju. Katodnu zaštitu možemo postići na dva načina [3]:

- upotrebom žrtvovanih (galvanskih) anoda i
- vanjskim izvorom, tj. djelovanjem istosmjerne struje.

Galvanski anodni sustavi koriste reaktivne metale kao pomoćne anode koje su izravno električni spojene na čelik koji se štiti. Sustavi s istosmjernom strujom koriste inertne anode i koriste vanjski izvor istosmjerne struje za provođenje struje s vanjske anode na površinu katode. Katodna zaštita omogućuje ekonomičnost i siguran rad uzemljenih i potopljenih metalnih konstrukcija. Relativno je jednostavna, dokazano učinkovita i njezina se učinkovitost može kontinuirano pratiti. Katodna zaštita ključ je zaštite i produljenja vijeka trajanja metalne opreme. Katodna zaštita je jedna od rijetkih metoda kontrole korozije koja se može učinkovito koristiti za kontrolu korozije postojećih ukopanih ili potopljenih metalnih površina. Sustavi katodne zaštite najčešće se koriste za zaštitu željeza, cjevovoda za vodu ili gorivo, spremnika za skladištenje, čeličnih stupova, brodova, naftne platforme na moru i kopnenih kućišta naftnih bušotina [4,6]. Katodna zaštita može biti, u nekim slučajevima, učinkovita metoda sprječavanja pucanja od korozije pod naprežanjem. Negativna strana katodne zaštite je da prekomjerni negativni potencijali mogu uzrokovati ubrzanu koroziju olovnih i aluminijskih konstrukcija zbog alkalnog okruženja stvorenog na katodi. Razvijanje vodika na površini katode može, na čelicima visoke čvrstoće, rezultirati vodikovom krhkošću čelika, s naknadnim gubitkom čvrstoće [15]. To može dovesti do katastrofalnih kvarova. Također može uzrokovati odvajanje premaza te bi tada premaz djelovao kao izolacijski štitič za struje katodne zaštite. Ne može se koristiti za sprječavanje atmosferske korozije na metalima. Na slici 11 je prikazana katodna zaštita žrtvovanom elektrodom. Kod ove zaštite, metal štitič reaktivnijim metalom, tj. metalom negativnijeg elektrodnog potencijala. Katoda je zaštićeni metal, a anoda je žrtvovana elektroda i ona u slučaju da dođe do oštećenja prevlake, korodira. Tijekom zaštite metala metalom pozitivnog elektrodnog potencijala, ako dođe do oštećenja prevlake doći će i do korozije štitičenog metala [15].



Slika 11. Zaštita žrtvovanom elektrodom - protektorom [15]

2.4.1.2. Anodna zaštita

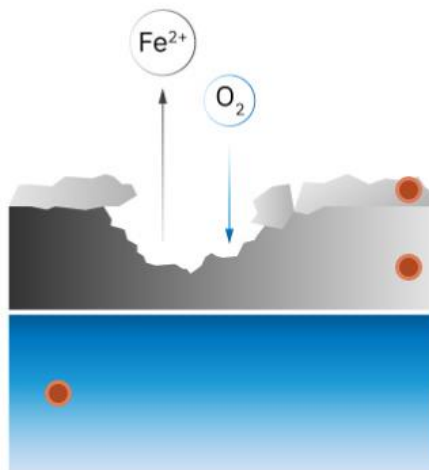
Anodna zaštita temelji se na ublažavanju korozije anodnom polarizacijom metala, tj. pomicanjem elektrokemijskog potencijala metala u pozitivnom smjeru. U praksi se koriste dvije metode anodne zaštite [1]:

- izvorom istosmjerne struje (spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje),
- protektorom (spajanjem s elektro pozitivnijim metalom).

Anodna zaštita istosmjernim napajanjem smanjuje koroziju čelika održavanjem pasiviziranih područja. Anodna zaštita djeluje unutar ovog ograničenog raspona potencijala, stoga je najvažnije odrediti raspon potencijala u kojem se metal nalazi u pasivnom stanju. To se obično radi 15-60 minuta pomoću posebnih ispravljača, generatora ili punjivih baterija, a zatim se prelazi na normalni način anodne zaštite, gdje je gustoća struje znatno niža od katodne zaštite [1].

Zaštita metala zaštitnim sredstvom postiže se pričvršćivanjem metala s pozitivnijim potencijalom od metala koji se štiti. Elektro pozitivniji metal naziva se katodni protektor. Ako je korozijski potencijal zaštitnog sloja pozitivniji od potencijala pasivacije metala, metal se može zaštititi nanošenjem sredstva za katodnu zaštitu. Za čelik se kao sredstva za katodnu zaštitu mogu koristiti plemeniti metali (platina, paladij, srebro, bakar) ili grafit. Prije anodne zaštite potrebno je u laboratoriju odrediti gustoću pasivacijske struje i područje pasivacije (pH, temperaturu, sastav i koncentraciju, protok elektrolita itd.) prema korozivnim uvjetima okoline. Anodna zaštita ima i dobre karakteristike, kao što su smanjenje brzine korozije koje može biti čak do 100 000 puta, te mala gustoća struje (15-100 mA/m²). No, anodna zaštita se ne upotrebljava često zbog svojih ograničenja, metal je sklon pasivaciji te su samim time skupe instalacije (potenciostati) [1].

Metal negativnijeg redukcijskog potencijala, željezo, štiti se metalom elektro pozitivnijeg redukcijskog potencijala, primjerice kositrom. Anodna zaštita prikazana je na slici 12, a takva zaštita funkcionira dok se ne ošteti premaz kositra, nakon čega počinje korozija željeza.



Slika 12. Anodna zaštita [16]

2.4.2. Zaštita metala obradom korozivne sredine

Stope korozije metalnih konstrukcija u otopinama koje se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju mogu se smanjiti obradom korozivnog sredstva. Ove metode se uglavnom koriste za zaštitu izmjenjivača topline, parnih kotlova, kondenzatora, spremnika za kiseljenje i raznih transportnih rješenja [17]. Na brzinu korozije utječe nekoliko čimbenika kao što su relativna vlažnost, povećanje stope onečišćenja u atmosferi i koncentracija soli u kondenzatu zbog prisutnosti prašine i drugih agresivnih sredstava kao što su onečišćujuće tvari. Bitno je dobro projektirati zaštitu od korozije prilikom radova u kojima metal dolazi u dodir s vanjskim prostorima u morskim, industrijskim i urbanim područjima gdje postoji prisutnost različitih agresivnih agensa [1,17].

Smanjenje korozivnosti vanjskog okruženja na metale i legure može se postići na dva načina [17]:

- uklanjanjem aktivatora korozije i
- uvođenjem inhibitora korozije u korozivne sredine.

Aktivatori korozije i sastojci koji povećavaju agresivnost korozivnih sredina mogu se ukloniti na više načina [17]:

- uklanjanjem soli iz vode,
- nižom relativnom vlažnošću,
- neutralizacijom kiseline,
- uklanjanjem čvrstih čestica,
- uklanjanjem kisika iz vode.

Kiseline u vodenim otopinama neutraliziraju se vapnom ili natrijevim hidroksidom. Soli u vodi uklanjaju se ionskim izmjenjivačem. Silikagel se koristi za uklanjanje vlage iz zraka u malim zatvorenim prostorima (kao što je sušenje zraka u instrumentima). Relativnu vlažnost okolnog zraka skladišnog prostora možemo smanjiti podizanjem temperature za 6 - 7 °C od vanjske temperature. Za uklanjanje čvrstih čestica iz zraka, dima ili vode koristi se proces filtracije [17].

Za smanjenje brzine korozije od tehnološki prihvatljivih vrijednosti koristimo inhibitore, a to su tvari organskog ili anorganskog porijekla. Inhibitori korozije imaju

široku primjenu u suzbijanju ili barem ublažavanju procesa korozije metala u različitim područjima, koji se proteže od industrijskih sektora preko građevinskog materijala do površinskih obrada kulturne baštine. Inhibitore korozije možemo definirati kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala [1,17]. Prema sastavu i svojstvima, inhibitori se tako mogu svrstati u više kategorija:

- hlapljivi i nehlapljivi,
- kiselinski, alkalni i neutralni,
- anorganski i organski,
- oksidirajući i neoksidirajući itd.

Hlapljivi inhibitori korozije (VCI, engl. volatile corrosion inhibitor) su organske tvari u čvrstom stanju te čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosfere korozije. Djeluju na način da svojim visokim tlakom para procesom sublimacije stvore okolni zrak nekoroziivnim. Koriste se u obliku praha ili se njihovom otopinom natapaju papiri i slično [18].

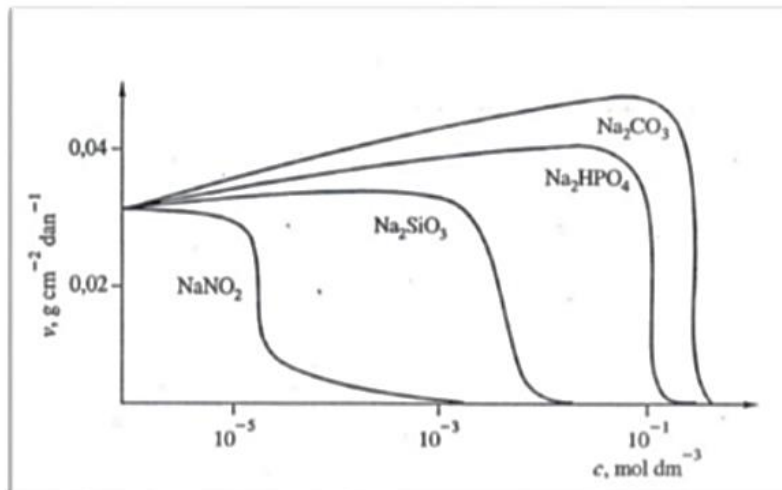
Hlapljivi inhibitori korozije primjenjuju se u vojnoj i automobilskoj industriji, nuklearnim i petrokemijskim postrojenjima, za zaštitu kirurške opreme i elektroničkih komponenti itd. [19].

U novije vrijeme zbog otrovnosti sintetičkih inhibitora sve se više koriste ekološki prihvatljivi organski inhibitori na osnovi biljaka i njihovih ekstrakata, kao što su: narančina kora, lišće hibiskusa, ekstrakt Aloe vere, đumbir itd. [20,21].

S obzirom na mehanizam djelovanja mogu se podijeliti na [1,22]:

- anodne
- katodne i
- mješovite.

Anodni inhibitori su kemijske tvari koje tvore zaštitni sloj oksidnog filma na površini metala, uzrokujući otpornost na koroziju. Ovi inhibitori posebno mijenjaju anodne reakcije u kemijskoj stanici, prisiljavajući metalnu površinu na pasivaciju. Anodni inhibitori su također poznati kao pasivatori. Kod ove vrste inhibitora treba voditi računa o njihovoj koncentraciji, jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju neke oblike korozije pa su stoga klasificirani kao “opasni” i “nesigurni” inhibitori. Na slici 13 prikazana je ovisnost djelovanja različitih anodnih inhibitora na koroziju željeza o koncentraciji prisutnog inhibitora. Dodatak karbonata, fosfata i silikata povećava brzinu korozije pri koncentracijama nižim od one koja je potrebna za kompletnu inhibiciju.



Slika 13. Ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora korozije željeza o koncentraciji prisutnog inhibitora [11]

Tijekom procesa korozije, katodni inhibitori korozije sprječavaju pojavu katodne reakcije metala. Ovi inhibitori imaju metalne ione koji mogu proizvesti katodnu reakciju zbog lužnatosti, stvarajući tako netopljive spojeve koji se selektivno talože na katodnim mjestima. Katodni inhibitori stvaraju barijeru od netopljivih taloga preko metala, pokrivajući ga. Na taj način ograničavaju kontakt metala s okolinom, čak i ako je on potpuno uronjen u elektrolit, sprječavajući pojavu reakcije korozije. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni.

Mješoviti inhibitori usporavaju i anodne i katodne procese uključene u proces korozije i stoga se nazivaju mješovitim inhibitorima. To su obično spojevi koji stvaraju film i na taj način uzrokuju stvaranje taloga na površini koji neizravno blokiraju i anodna i katodna mjesta. Mješoviti inhibitori manje su opasni od čistih anodnih inhibitora. Najčešći inhibitori ove kategorije su silikati i fosfati. Djelotvornost ove vrste inhibitora ovisi o veličini i vrsti metalne površine na kojoj su adsorbirani, sustavu i strukturi organskog spoja, prirodni funkcionalnih grupa te o veličini adsorbirane molecule [1,12].

2.4.3. Zaštita prevlakama

Ako se pretpostavlja da odabrani konstrukcijski materijal neće imati zadovoljavajuću postojanost pri predviđenim uvjetima, potrebno je promijeniti uvjete ili nanijeti zaštitnu prevlaku. Nanošenje zaštitne prevlake na površinu proizvoda najraširenija je metoda zaštite materijala od korozije, kao i od nekih drugih vrsta oštećivanja (npr. od abrazijskog trošenja). Pri tom je potrebno osigurati dovoljnu postojanost same prevlake, jer se u suprotnom neće postići trajnost i pouzdanost prevučenog proizvoda. Na slici 14 je shematski prikaz podjele prevlaka za površinsku obradu. Prema karakteru tvari koja čini povezani sloj na površini podloge razlikuju se s jedne strane metalne, nemetalne i kemijske, a s druge strane organske i anorganske prevlake. Sa stanovišta zaštite od korozije, metalne prevlake mogu biti plemenite prevlake ili katodne, te žrtvovane prevlake, tj. anodne [17].



Slika 14. Shematski prikaz podjele prevlaka za površinsku obradu

Plemenitim prevlakama smatraju se metalne prevlake gdje je elektrodni potencijal veći, tj. pozitivniji od elektrodnog potencijala metala kojeg se zaštićuje. U ovu skupinu spadaju npr. prevlake od kroma, nikla, srebra, olova i bakra na čeliku [17]. Kada imamo prevlaku metala gdje je elektrodni potencijal u određenim uvjetima negativniji od elektrodnog potencijala metala kojeg želimo zaštititi, tada koristimo žrtvovanu prevlaku. To su npr. prevlake cinka, aluminijska i kadmija na čeliku. Za zaštitu metala od korozije koristimo još i organske prevlake koje su na bazi polimera. Metalne konstrukcije izložene atmosferskom djelovanju često se zaštićuju organskim premazima. U nemetalne prevlake ubrajaju se još metalni oksidi i keramike. Na površini metala nastaju konverzijske prevlake, koje nastaju kao rezultat elektrokemijskih ili kemijskih reakcija. Najčešće se koriste fosfatne i organske prevlake. U otopini u kojoj se nalaze fosforna kiselina i metalni fosfati, dolazi do korodiranja metala te dolazi do stvaranja netopljivih fosfata i korozivnih produkata koji štite od korozije tako što čvrsto prijanjaju uz metal.

Prevlake od oksida na metalu nastaju oksidacijom, tako da se uranjaju u određene otopine, npr. lužine. Prevlake mogu još nastati elektrokemijski, tj. anodnom oksidacijom, npr. kod aluminijska. Tijekom nastajanja oksidnih prevlaka, dolazi do pasiviranja metala te on posjeduje kemijsku otpornost i to traje sve dok konverzijske prevlake drže metal u pasivnom stanju. Prevlake veće debljine često se nazivaju oblogama, a tanje prevlake filmovima ili opnama. Iako je osnovna zadaća prevlake zaštita podloge, to ne mora biti jedina, pa čak ni glavna svrha prevlačenja.

Pri izboru prevlake s gledišta zaštitnog učinka potrebno je voditi računa o primjenjivosti materijala u određenom korozivnom mediju, a za dekorativne, funkcionalne i reparaturne prevlake treba voditi računa o posebnim zahtjevima zbog kojih se i nameće potreba prevlačenja. Kvaliteta prevlaka ovisi o njihovoj debljini i kompaktnosti, čvrstoći prijanjanja na podlogu, o stanju površine podloge itd. Budući da na svojstva prevlake u velikoj mjeri utječe tehnologija nanošenja, potrebno je

pažljivo odabrati postupak nanošenja koji se sastoji od pripreme podloge, prevlačenja u užem smislu te eventualne naknadne obrade prevlake. Na izbor postupka značajno utječu veličina i oblik predmeta koji se prevlači [19,22].

Zaštitni premazi su jednostavan način smanjenja korozije, ograničavanjem izloženosti metala korozivnom okruženju. Boja je vrlo čest zaštitni premaz, ali se također koriste katran, smola, bitumen i plastika. Važno je uzeti u obzir da je kod nanošenja zaštitnih premaza važno osigurati da premaz dobro prijanja uz metal i da ostane netaknut ili da se redovito popravlja/prekriva. Daljnji oblik zaštitnog premaza je nanošenje sloja drugog metala na površinu metala koji želite zaštititi. Jedna vrsta ovog premaza poznata je kao galvanizacija, gdje se npr. postupak nanošenja cinka na željezo ili čelik naziva pocinčavanjem. U slučaju pocinčavanja, cink djeluje kao anoda i korodira preferirano u odnosu na željezo ili čelik.

Zaštita metala prevlakama nužna je iz razloga što su metali podložni koroziji - nenamjernom razaranju konstrukcijskih materijala uzrokovanom: fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Korozija se ne može spriječiti, ali se može usporiti i to upravo korištenjem prevlaka. Zaštita metala prevlakama podijeljena je na postupke modificiranja i postupke presvlačenja. Za postupke modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine i širi se prema unutrašnjosti metala, a za postupke presvlačenja karakteristično je da se na polaznoj površini stvara površinski sloj. Mogućnosti prevlaka su: metalne prevlake, anorganske nemetalne i organske prevlake.

Kvalitetna zaštita metala moguća je samo ako s površine koju treba zaštititi uklonimo sve nečistoće i korozijske produkte koji onemogućuju vezivanje zaštitnog sredstva s osnovnim metalom. S površine metala potrebno je ukloniti okside metala (hrđa s čelika, patina s bakra), ulja i masti (sredstva za hlađenje i podmazivanje metala), sredstva za konzerviranje, pijesak, prašinu i druge nečistoće. Prema načinu izvođenja priprema se dijeli na mehaničku, kemijsku i elektrokemijsku [1].

Postoji više načina mehaničke pripreme površine, a jedno od njih je brušenje. Brušenje je postupak kojim se abrazivnim sredstvima uklanjaju produkti korozije. Abrazivna sredstva su postavljena na rotirajuću plohu s kolutom i to su najčešće brusni papir, korund, glinica i dr. Sam postupak brušenja može se odvijati ručno i strojno te se često koristi za površinsku pripremu odljevaka na osnovi bakra, željeza, aluminijska i cinka. Na slici 15 je prikaz ručnog brušenja metala [20].



Slika 15. Priprema površine brušenjem [24]

Sljedeći od postupaka mehaničke pripreme površine je poliranje (slika 16). Poliranje je finija obrada površine od brušenja te se provodi tako da je na rotirajućim kolutima postavljen filc uz obaveznu primjenu paste za poliranje.



Slika 16. Poliranje površine metala [25]

Četkanje također spada pod mehaničku pripremu površine. Površina se obrađuje pokretnim četkama koje se sastoje od tanke čelične ili mjedene žice koje se okreću. Čekićanje je postupak obrade površine ručnim ili pneumatskim čekićima raznih dimenzija i oblika udarnih vrhova [1].

Nečistoće se još mogu uklanjati mlazom abraziva. Razlikujemo dvije vrste abraziva, sačmanje i pjeskarenje (slika 17). Prema konstrukciji izvedbe razlikuju se uređaji s okretnim stolom, dugačke trake, rotor s lopaticama, tunelski i komorni uređaji.

Skidanje kore lijeva mlazom abraziva najrasprostranjeniji je i najefikasniji način čišćenja odljevaka. Tijekom ovog postupka čišćenja razvijaju se velike količine opasne prašine te je potrebno odsisavanje prašine i ventilacija [1].



Slika 17. Uklanjanje nečistoća mlazom abraziva [26]

Toplinskom obradom, žarenjem se u žarnim pećima oksidiraju i reduciraju korozijski produkti, a masne tvari izgaraju u zaštitnoj atmosferi ili bez nje. Žarenje se koristi kod zaštite limova, žica, cijevi, traka i dr.

Kemijska se priprema površine sastoji od odmašćivanja i nagrivanja. Osnova postupka svodi se na uklanjanje masnih tvari s površine uzorka, koje su često prisutne u rashladnim emulzijama, mineralnim uljima, mazivima za konzerviranje i spojevima za poliranje. Odmašćivanje površine metala prije bojenja mora se provesti kako bi se uklonili ostaci od ispiranja i dekapiranja, tragovi znoja i prstiju. Svi ovi zagađivači mogu negativno utjecati na kvalitetu vlaženja površine bojama i lakovima, kao i na stvaranje filmova i drugih svojstava premaza [1].

Kako je prikazano na slici 18, nagrivanje ili dekapiranje je kemijsko-tehnološka operacija pri kojoj se metalni predmeti uranjaju u tekućine kako bi se očistili od oksidnih slojeva nastalih korozijom (hrđa). Kao sredstva za nagrivanje metala upotrebljavaju se uglavnom solna i sumporna kiselina različitih koncentracija, zatim fosforna, fluorovodična i druge kiseline. Kako bi se spriječilo prekomjerno otapanje metalne površine, kupeljima za dekapiranje dodaju se zaštitna sredstva (inhibitori) [1].



Slika 18. Nagrivanje metala [27]

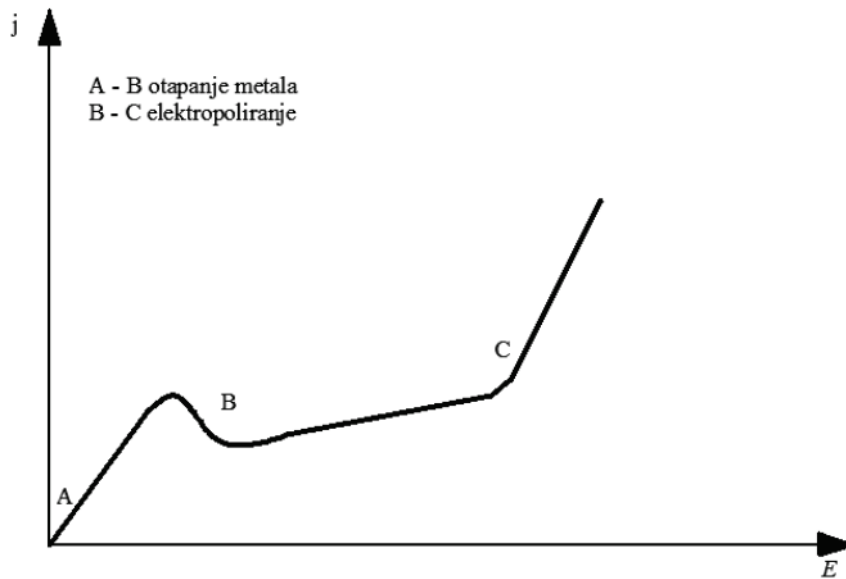
Pod elektrokemijsku pripremu površina ubrajamo elektrokemijsko odmašćivanje, elektrokemijsko nagrivanje te elektrokemijsko i kemijsko poliranje.

Elektrokemijsko odmašćivanje može biti katodno, anodno ili kombinirano. Kod katodnog odmašćivanja predmeti koje treba odmastiti nalaze se u kadi s lužnatom otopinom elektrolita i spojeni su kao katode. Anode moraju biti napravljene od čelika ili nikla koji su stabilni u lužnatim otopinama. Mjehurići vodika koji nastaju procesom elektrolize mehanički s površine predmeta sa sobom odnose nečistoće i masnoće, koje kasnije u lužnatoj otopini emulgiraju. Najveći nedostatak ovog postupka je vodikova krhkost pa se kombiniraju anodno i katodno odmašćivanje. Kod anodnog odmašćivanja predmeti koje treba odmastiti spojeni su kao anode. Anodno odmašćivanje slabije je od katodnog pa se stoga i rjeđe koristi. Kisik koji se prilikom postupka izdvaja na anodi slabije odvaja masnoću s površine predmeta od vodika [1].

Elektrokemijskim nagrivanjem uklanjaju se oksidi i produkti korozije s površine metala. Nagrivanje se izvodi tako da se predmet koji se želi očistiti od oksida i produkata korozije uroni u elektrolit i spoji na izvor istosmjernje struje. Elektrokemijsko nagrivanje može biti anodno ili katodno. Anodno nagrivanje je ono kod kojeg je metal spojen kao anoda (+ pol), a alat kao katoda (– pol). Oksidi i produkti korozije odvajaju se od metala i talože se na alat [1]. Najefikasnija primjena je kod predmeta koji nemaju velikih izbočenja ili udubljenja jer se kod takvih predmeta gustoća struje ravnomjerno raspoređuje. Katodno nagrivanje je ono kod kojeg je metal spojen kao katoda (– pol), a alat kao anoda (+ pol) te je metal uronjen u otopini kiseline. Okside s površine metala mehanički odstranjuje vodik koji se razvija pri katodnom nagrivanju na metalu [20]. Najpoznatiji primjer elektrokemijskog nagrivanja je u arheologiji gdje se ono primjenjuje za skidanje produkata korozije i raznih nakupina nastalih tijekom stoljeća na predmetima potonulih brodova u moru. Također, ova metoda pogodna je pri procesu restauracije i konzerviranja kod osjetljivih i vrijednih kulturnih, povijesnih i umjetničkih predmeta [1].

Kod elektrokemijskog poliranja, za razliku od mehaničkog poliranja, ne dolazi do promjene metalne strukture zbog oslobođene topline prilikom trenja. Predmeti koji se poliraju spojeni su kao anoda u elektrolit određenog sastava i koncentracije. Smjese koje se najčešće upotrebljavaju kao elektrolit su H_3PO_4 i $HClO_4$ uz dodatak H_2SO_4 i H_2CrO_4 , dok se kao katode upotrebljavaju grafit ili olovo.

Na slici 19 je prikaz krivulje anodne polarizacije pri elektropoliranju metala. U početku se metal otapa na makroskopski izdignutim dijelovima površine (područje A – B na krivulji) te kasnije započinje poliranje čitave površine predmeta (područje B – C na krivulji) [1].



Slika 19. Krivulja anodne polarizacije pri elektropoliranju metala [1]

Metalne prevlake se mogu nanositi na više načina. Neki od načina su uranjanje, metalizacija, difuzija, platiniranje i najviše korišten način galvanizacija.

Galvanizacija (elektroplatiniranje) je dobivanje metalnih prevlaka oblika legura, oksida i drugih nemetala elektrolitičkim putem na metalnim i nemetalnim površinama. U elektrolitu (otopina soli metala) uz prolaz istosmjerne struje odvijaju se reakcije redukcije (katodna prevlaka) i oksidacije (anodna prevlaka). Prevlake dobivene galvanizacijom imaju sposobnost prijanjanja, glatkoću, sjaj, tvrdoću, otpornost prema koroziji, elastičnost i dr. Kvaliteta prevlake ovisi o sastavu, temperaturi i miješanju kupelji, zatim o materijalu, obliku anode i gustoći struje. Debljina prevlake regulira se vremenom reakcije u elektrolitu i gustoćom struje. Brzina nastajanja legura prilično je malena – obično manja od 1 mikrometra u minuti. U industriji široku primjenu imaju prevlake cinka, kositra, nikla, kroma, bakra, srebra, donekle olova i slitina olovo – bakar. Za specijalne svrhe služe prevlake plemenitih metala, posebno srebra, zlata, platine, paladija i rodija. Zaštita galvanskim prevlakama obavlja se radi zaštite, dekoracije i dobivanja izvornih oblika predmeta. Kvaliteta galvanskih prevlaka ovisi o kvaliteti tehnološke izvedbe i permanentnoj kontroli sastava elektrolita i radnih uvjeta [1].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Uzorci

U eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada ispitana su tri uzorka alatnih čelika: alatni čelik za hladni i topli rad te alatni čelik za cementiranje.

3.1.1. Alatni čelici za hladni rad

Alatni čelici za hladni rad uključuju skupinu čelika za oblikovanje i obradu na temperaturama do 200°C [28,29]. Mogu biti nelegirani ili niskolegirani. Hladno djelujući nelegirani čelici imaju udio C od 0,5-1,3%, manju kaljivost i bolju žilavost od ostalih alatnih čelika, a koriste se za izradu alata manjeg presjeka i jednostavnijih oblika. Niskolegirani čelici za hladnu obradu imaju značajno bolja svojstva koja se postižu dodavanjem legirajućih elemenata: kroma, volframa, vanadija i molibdena. Svrha legiranja je dobivanje vatrostalnih karbida koji osiguravaju dobru žilavost, visoku tvrdoću i dimenzijsku stabilnost pri povišenim radnim temperaturama [23]. Ova skupina alatnih čelika koristi se za proizvodnju alata koji su skloni koroziji, a krom ostvaruje svrhu otpornosti na koroziju. Osim kroma, prisutni su još neki legirajući elementi kao npr. V, Mo i W. Alatni čelici za rad u hladnom stanju moraju biti otporni na udarce i na trošenje [30].

U tablici 2 je prikaz kemijskog sastava ispitanog alatnog čelika za hladni rad.

Tablica 2. Kemijski sastav alatnog čelika za hladni rad oznake K110 [31]

C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W	Co	Fe
1,55	0,30	0,30	11,30	0,75	-	0,75	-	-	ostatak

Od pratećih elemenata ispitani čelik sadrži silicij te legirajuće elemente: krom, molibden i mangan. Krom se dodaje čeliku jer povećava njegovu prokaljivost i snižava temperaturu nastanka martenzita. Molibden u kombinaciji s drugim legirajućim elementima povećava prokaljivost te kod popuštanja sprječava pojavu krhkosti. Mangan djeluje dezoksidirajuće. U kombinaciji s kromom, molibden povećava otpornost na koroziju [32]. Sastav prikazan u prethodnoj tablici zadovoljava propisane kvalitete koje se odnose na proizvodnju [33].

3.1.2. Alatni čelici za topli rad

Ova vrsta alatnih čelika primjenjuje se kod izrade alata koji su tijekom rada zagrijani na temperaturu višu od 200 °C [28,29]. Otpornost na popuštanje je najvažnije svojstvo ove vrste čelika. Otpornost na popuštanje obuhvaća pojave koje se mogu javiti tijekom izloženosti povišenim temperaturama (npr. smanjenje tvrdoće, mikrostrukturne promjene).

Pored otpornosti na popuštanje, alatni čelici moraju zadovoljiti dodatne zahtjeve kao što su otpornosti na [32]:

- pojavu plastičnih deformacija,
- trošenje,
- visokotemperaturnu koroziju,

- zadovoljavajuće udarno opterećenje (žilavost).

Postizanje povoljnih svojstava postiže se legiranjem (npr. karbidotvorcima: W, Mo, Cr i V) i niskim udjelom ugljika. Nikal se dodaje radi povećanja žilavosti i prokaljivosti, a silicij radi poboljšanja dinamičke izdržljivosti.

U tablici 3 prikazan je kemijski sastav ispitanog alatnog čelika za topli rad.

Tablica 3. Kemijski sastav alatnog čelika za topli rad oznake W600 [32]

C	S	Si	Cr	Ni	V	W	Co	Al	Fe
0,32	0,001	0,12	0,11	2,1	0,01	1,9	0,01	0,009	ostatak
Cu	Mn	Mo	P	Sn	Ti	Nb	B	N	
0,01	0,23	3,2	0,005	0,005	0,01	0,01	0,001	0,008	

Ispitani čelik od pratećih elemenata sadrži silicij, a od neželjenih elemenata fosfor i sumpor, koji nisu u prevelikim količinama te se njih nikada ne može skroz ukloniti. Od legirajućih elemenata imamo krom, nikal, aluminij, mangan i molibden. Alatni čelici za topli rad omogućuju toplo oblikovanje radnih komada od željeza i obojenih metala, kao i derivata legura na visokim temperaturama. Koriste se u procesima kao što su lijevanje pod pritiskom, ekstruzija i kovanje, kao i u proizvodnji cijevi i stakla [28,29].

Alati izrađeni od čelika za alate za vruću obradu nisu samo podložni stalno visokim temperaturama kada se koriste, već i fluktuirajućim toplinskim opterećenjima koja se javljaju tamo gdje površine alata dolaze u kontakt s materijalima koji se obrađuju. U kombinaciji s trošenjem uzrokovanim abrazijom ili udarcem, toplinska opterećenja predstavljaju vrlo specifične zahtjeve za alatne čelike za vruću obradu. Ključni zahtjevi su visoka otpornost na kaljenje, temperaturna čvrstoća, otpornost na toplinski udar, otpornost na visoke temperature i otpornost na trošenje [27].

3.1.3. Alatni čelici za cementiranje

Čelici za cementiranje spadaju u grupu konstrukcijskih čelika. Njima se nakon obrade odvajanjem čestica pougljičava rubni sloj. Poslije pougljičavanja dolazi kaljenje, zbog toga da bi se povisila žilavost nepougljičene jezgre i da bi se dobila visoka otpornost na trošenje rubnih slojeva [33]. Prije pougljičavanja, ova vrsta alatnih čelika sadrži 0,1 – 0,2 % ugljika te oni mogu biti niskolegirani ili nelegirani. Poslije pougljičenja rubni sloj sadrži 0,8 – 0,9% ugljika pa se zakaljivanjem postiže tvrdoća 61 – 64 HR_C [30].

U tablici 4 je prikazan kemijski sastav alatnog čelika za cementiranje oznake X19NiCrMo4.

Tablica 4. Kemijski sastav alatnog čelika za cementiranje oznake X19NiCrMo4 [31]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe
0,170	0,27	0,41	0,009	0,002	1,18	0,19	3,90	ostatak

Ispitani čelik od pratećih elemenata sadrži silicij, a od nepoželjnih elemenata sadrži fosfor i sumpor u dozvoljenim količinama. Ispitani čelik sadrži i legirajuće elemente

kao što su mangan, krom, nikal i molibden. Nikal ima dobra svojstva, pa ga dodajemo kako bi se povećala žilavost čelika i kako bi se povećala korozivna otpornost [28,29]. Krom se dodaje čeliku jer povećava njegovu prokaljivost i snižava temperaturu nastanka martenzita. Molibden se dodaje u kombinaciji s drugim legirajućim elementima i povećava prokaljivost te sprječava pojavu krhkosti kod popuštanja. Mangan djeluje dezoksidirajuće. Molibden u kombinaciji s kromom povećava otpornost na koroziju [32]. Kemijski sastav iz tablice zadovoljava propisane vrijednosti kvalitete za proizvodnju [33].

3.2. Mediji za provođenje elektrokemijskih ispitivanja

Medij koji se u ovom diplomskom radu koristio u svrhu elektrokemijskog ispitivanja otpornosti alatnih čelika prema lokalnoj koroziji je 3,5 % otopina NaCl. 3,5 % otopina NaCl je odabrana u svrhu simulacije primjene alatnih čelika u realnim uvjetima, tj. uvjetima sličnima otopini morske vode. Otopina 3,5 % NaCl je pripremljena tako da se u 250 ml destilirane vode dodalo 8,75 g NaCl. Otopina se promiješala te se ostavila da odstoji. Pomoću laboratorijskog pH-metra i konduktometra izmjerena je pH vrijednost prije i poslije elektrokemijskih ispitivanja (tablica 5).

Iz podataka u tablici 5 moguće je uočiti kako su sva tri ispitivana uzorka prije mjerenja imala istu pH vrijednost, tj. sva tri uzorka prije ispitivanja su bila neutralna. Nakon ispitivanja i dalje ostaju u neutralnom mediju, ali su se pH vrijednosti nešto malo povisile. Najveća razlika u pH vrijednosti prije i poslije mjerenja uočena je kod trećeg uzorka. pH mu se promijenio sa 6,80 na 7,10.

Tablica 5. pH vrijednosti medija prije i poslije elektrokemijskih ispitivanja

Uzorak	pH (prije mjerenja)	pH (nakon mjerenja)
K110	6,80	6,96
W600	6,80	6,89
X19NiCrMo4	6,80	7,10

3.3. Metode ispitivanja

Tijekom ovog ispitivanja korištena su metalografska i elektrokemijska ispitivanja.

3.3.1. Metalografska ispitivanja

Radi lakšeg rukovanja uzorcima, kao i zbog metalografskih ispitivanja uzoraka, izrezana su po 2 uzorka od svakog ispitivanog alatnog čelika. Uzorci su u tu svrhu pripremljeni vrućim ulaganjem u konduktivnu masu pomoću uređaja za ulaganje u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja (SimpliMet® 1000, slika 20). Nakon toga uzorci su brušeni i polirani na automatskom uređaju za brušenje i poliranje (Büehler, slika 21) u trajanju od 5 minuta pri sili od 10 N.

Uzorci su brušeni pomoću vodootpornih brusnih papira gradacija No. 240, 400, 600 i 800 te polirani na Microclouth filcu pomoću suspenzije Al₂O₃ u vodi. Nakon poliranja uzorci su isprani u destiliranoj vodi i odmašćeni u etanolu. Nakon navedene pripreme uzoraka, po jedan predstavnik od svakog alatnog čelika korišten je za elektrokemijska

ispitivanja i promatranje površine uzoraka nakon korozije, a drugi uzorak od svakog uzetog alatnog čelika je bio namijenjen za metalografska ispitivanja. Metalografska ispitivanja su prvo provedena „na bijelo” u svrhu promatranja čistoće samog materijala, tj. prisutnosti uključaka ili pukotina. Nakon toga su uzorci nagriženi u 3 % - tnom nitalu u svrhu isticanja njihove mikrostrukture. Sve je registrirano pomoću optičkog mikroskopa s digitalnom kamerom Olympus DP27 i sustavom za automatsku obradu slike (Steram Motion).



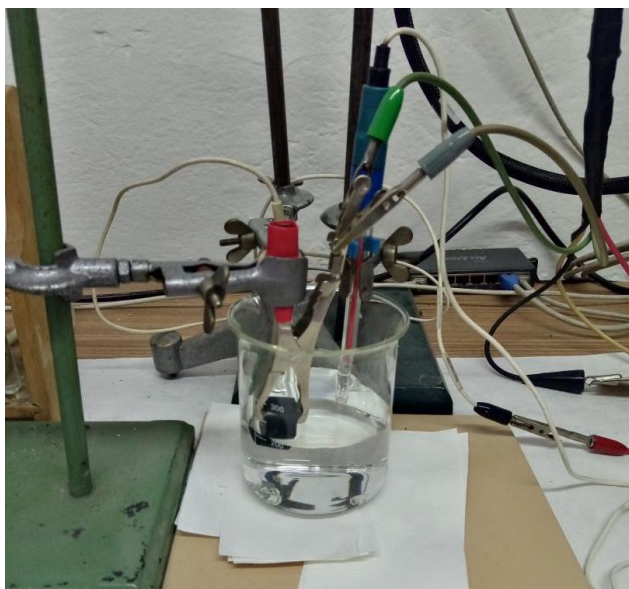
Slika 20. Uređaj za ulaganje uzoraka u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja, (SimpliMet® 1000)



Slika 21. Automatski uređaj za brušenje i poliranje (Büehler)

3.3.2. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja su se zasnivala na provođenju cikličke anodne polarizacije ispitanih uzoraka u području od -2000 mV do 200 mV vs SCE i povratno, uz brzinu potencijala $dE/dt = 5$ mV s⁻¹. Ovo ispitivanje je provedeno u troelektrodnoj staklenoj ćeliji prikazanoj na slici 22, pri sobnoj temperaturi u mediju 3,5 % NaCl. Radnu elektrodu predstavlja uzorak, protuelektrodu predstavlja Pt elektroda, a referentna elektroda je zasićena kalomel elektroda (SCE). Referentnom elektrodom se mjeri potencijal radne elektrode, a Pt elektroda predstavlja vodič koji zatvara strujni krug.



Slika 22. Troelektrodna staklena ćelija za elektrokemijska ispitivanja

Radna površina ispitivanih uzoraka je $0,98$ cm², što je određeno mjerenjem stranica a ($1,4$ cm) i b ($0,7$ cm) uzoraka i njihovim množenjem. Određena radna površina uzoraka označena je crnom trakicom.

Nakon metalografske pripreme, uzorci su odmaščeni u etanolu i osušeni. Najprije se radni medij dodaje u čašu (čaša nam predstavlja ćeliju), zatim se urone referentna elektroda i protuelektroda i na kraju se uroni uzorak, u našem slučaju radna elektroda do crne trakice. Mjerni parametri se zadaju na računalu. Elektrode su spojene na računalom kontroliranom potenciostatu/galvanostatu koji je prikazan na slici 23.



Slika 23. Potenciostat/galvanostat (Parstat 2273)

Prilikom mjerenja najprije se mora uspostaviti stabilizacija uzorka koji je uronjen u medij i to traje oko 30 minuta ili 1800 sekundi. Kada je uzorak u stacionarnom stanju, tada se očitava mirujući potencijal, odnosno potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ocp} . Time je završen prvi dio mjerenja.

U nastavku mjerenja provedena je ciklička anodna polarizacija uzorka u rasponu -2000 mV do 200 mV u odnosu na SCE i povratno uz brzinu potencijala $dE/dt = 5$ mV s^{-1} . Potenciodinamička mjerenja snimljena su na dvokoordinatnom dijagramu na računaru pomoću softvera PowerCore™. Nakon toga su iz polarizacijskih krivulja očitani korozijski parametri E_{kor} , E_{pit} , E_{rep} i E_{hist} , koji su pokazatelji otpornosti ispitanih alatnih čelika prema lokalnoj koroziji. Elektrokemijska ispitivanja provedena su u mediju 3,5 % NaCl, najmanje dva puta za svaki uzorak. Ako su dva mjerenja bila različita, provedeno je i treće mjerenje u svrhu reproducibilnosti rezultata.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati i rasprava elektrokemijskih ispitivanja

Tijekom ispitivanja dogodili su se anodni i katodni procesi. Anodni proces javlja se na ispitivanom uzorku, tijekom kojeg se metal otapa i stvaraju se elektroni. Katodni proces je depolarizacija vodika ili kisika, a to ovisi o mediju u kojem se provodi mjerenje. Svrha provođenja elektrokemijskih ispitivanja je dobivanje sljedećih parametara otpornosti prema lokalnoj koroziji:

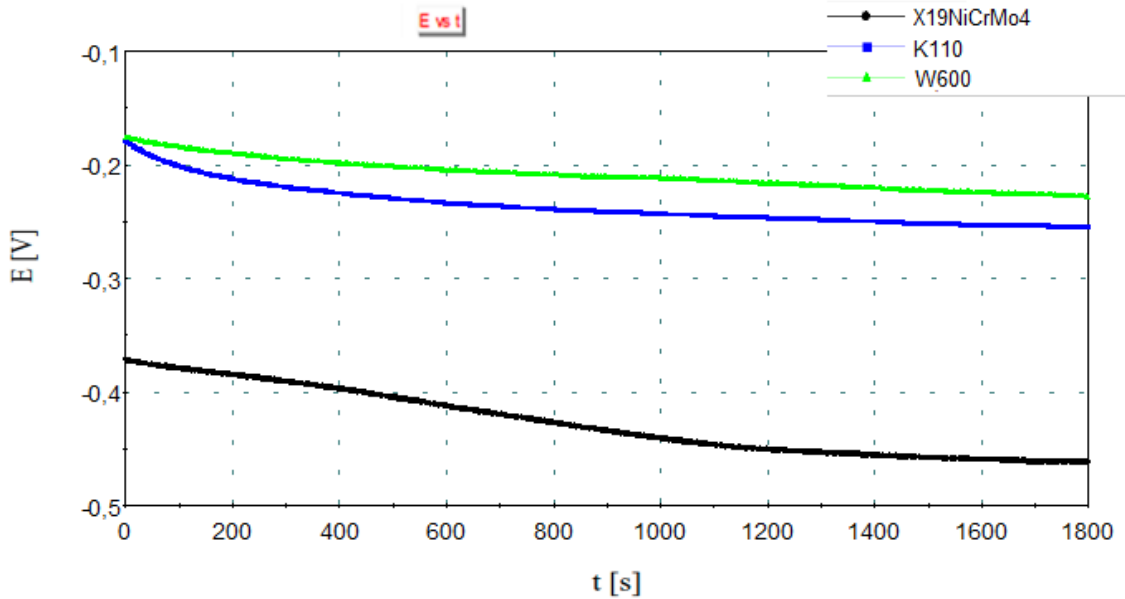
- E_{kor} - korozijski potencijal,
- E_{pit} - pitting potencijal,
- E_{rep} - potencijal repasivacije i
- E_{hist} - potencijal histereze.

Korozijski potencijal, E_{kor} , otvorenog strujnog kruga očitava se nakon što se uzorak uronjen u medij (elektrolit) stabilizira. Vrijeme stabilizacije trajalo je 30 minuta. Piting potencijal zajedno s potencijalom repasivacije se koristi za procjenu otpornosti metala na pitting koroziju.

Piting potencijal, E_{pit} , može se očitati na način da se povuku tangente na oba dijela polazne krivulje te se na njihovom sjecištu očitava vrijednost na x-osi, tj. pitting potencijal se određuje prema kriteriju izrazitog porasta struje na polaznim polarizacijskim krivuljama [22,23]. Pitting potencijal je zapravo kritični potencijal pri kojem se pasivna elektrodna površina aktivira te dolazi do proboja pasivnog sloja. Što je E_{pit} niži, tj. negativniji, materijal je podložniji lokalnoj koroziji, tj. pitting koroziji. Potencijal repasivacije, E_{rep} , može se očitati na prvom sjecištu polazne i povratne krivulje, odnosno na mjestu gdje se anodna histerezna petlja zatvara. Potencijal histereze, E_{hist} računa se onda prema izrazu [1]:

$$E_{hist} = E_{pit} - E_{rep} \quad (5)$$

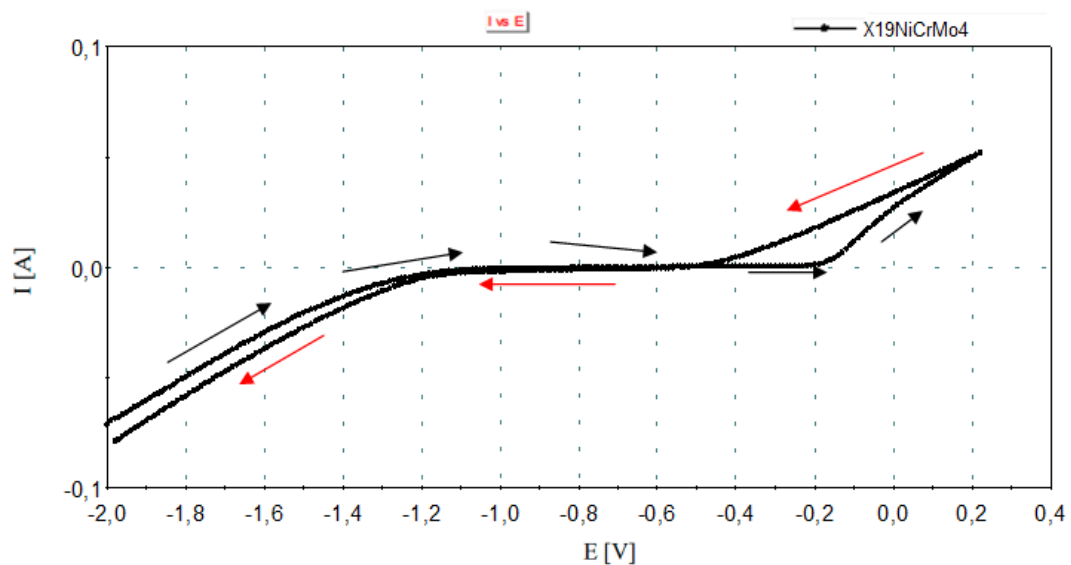
Na slici 24 prikazan je dijagram ovisnosti mirujućeg potencijala o vremenu za ispitane uzorke alatnih čelika u mediju 3,5 % NaCl.



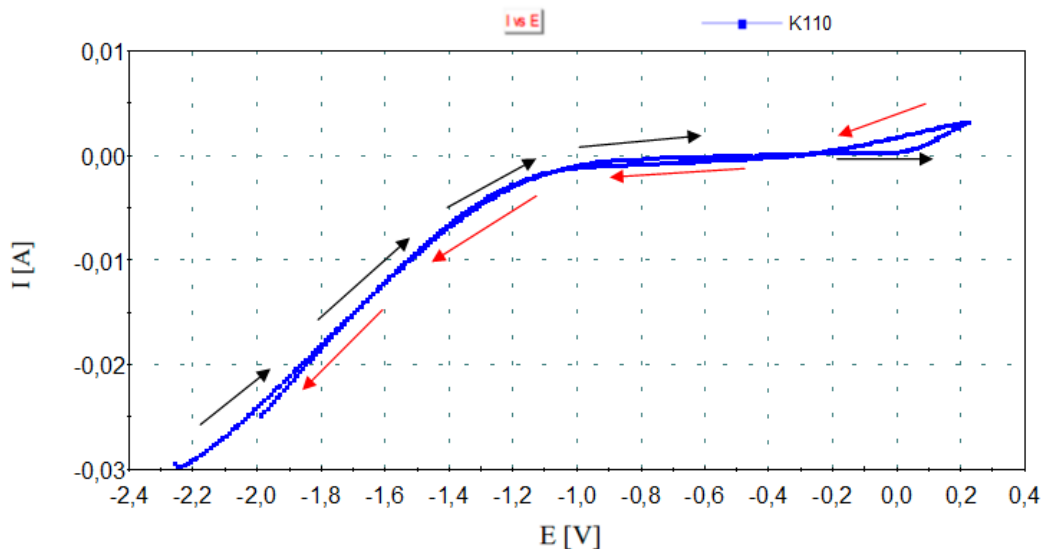
Slika 24. Komparativni dijagram ovisnosti mirujućeg potencijala o vremenu za ispitane alatne čelike u mediju 3,5 % NaCl

Na dijagramu možemo vidjeti da alatni čelici W600 i K110 u mediju 3,5 % NaCl svoj mirujući korozijski potencijal postižu u vremenu od 1150 sekundi. Potencijal teži pozitivnijoj vrijednosti mirujućeg potencijala. Za razliku od njih korozijski potencijal čelika X19NiCrMo4 teži negativnijoj vrijednosti, što upućuje na otapanje uzorka.

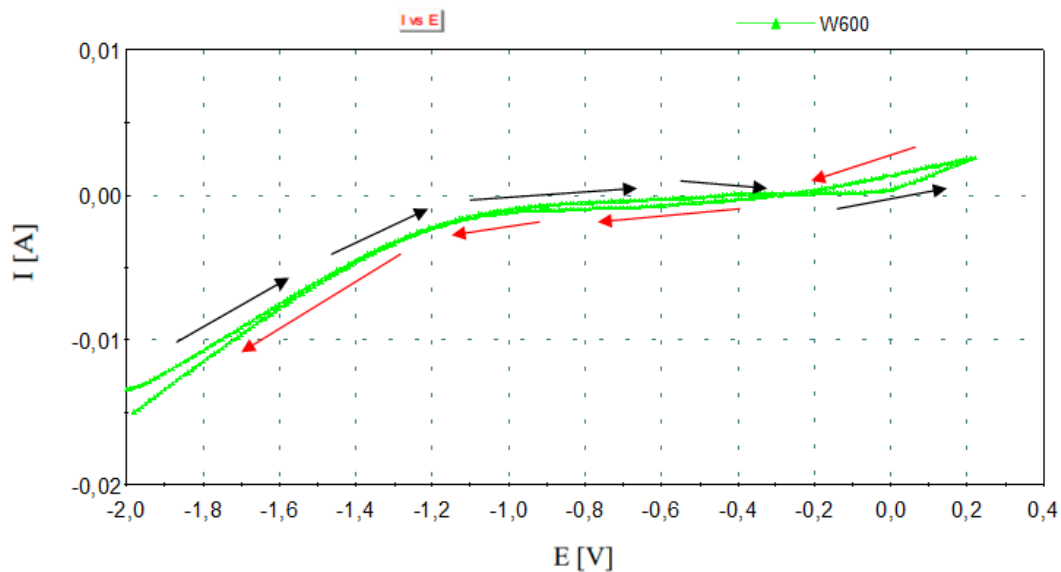
Na slikama 25 do 27 prikazani su ciklički voltamogrami ispitanih uzoraka u mediju 3,5 % NaCl. Iz prikazanih voltamograma može se uočiti kako je pik koji ukazuje na pitting vidljiv u ispitanoj kloridnoj mediju, što znači da se pitting korozija pojavljuje u kloridnoj mediju kod sva tri ispitana uzorka alatnih čelika.



Slika 25. Ciklički voltamogram uzorka X19NiCrMo4 u mediju 3,5 % NaCl



Slika 26. Ciklički voltamogram uzorka K110 u mediju 3,5 % NaCl



Slika 27. Ciklički voltamogram uzorka W600 u mediju 3,5 % NaCl

U tablici 6 su prikazani dobiveni korozijski parametri čelika X19NiCrMo4, K110 i W600 u mediju 3,5% NaCl. Ako imamo negativne vrijednosti korozijskog potencijala, to nam pokazuje izraženiji proces otapanja, tj. izraženiju koroziju u ispitanome kloridnom mediju.

Iz tablice 6 je vidljivo da je vrijednost korozijskog potencijala najniža kod čelika X19NiCrMo4, a najviša kod čelika W600. Što se tiče vrijednosti pitting potencijala on je najniži (najnegativniji) kod čelika X19NiCrMo4, a najviši (najpozitivniji) kod čelika W600, što upućuje na činjenicu da je čelik W600 najotporniji prema lokalnoj koroziji u ispitanome kloridnom mediju. S druge strane, važno je zamijetiti da se

pitting potencijali uzoraka K110 i W600 ne razlikuju vrlo mnogo, što dovodi do zaključka da je i čelik K110 približno dobar kao i čelik W600 u borbi protiv lokalne korozije u kloridnom mediju. Ako pogledamo vrijednosti potencijala repasivacije vidimo da se čelici K110 i W600 opet puno ne razlikuju, ali zato čelik X19NiCrMo4 ima znatno niži potencijal repasivacije.

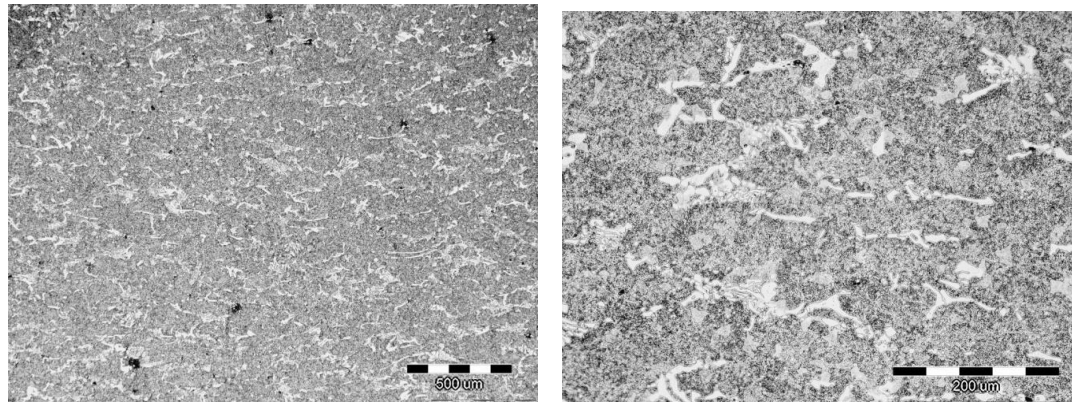
Tablica 6. Korozijski parametri čelika X19NiCrMo4, K110 i W600 u mediju 3,5% NaCl

Čelici	E_{kor} vs SCE [mV]	E_{pit} vs SCE [mV]	E_{rep} vs SCE [mV]	E_{hist} vs SCE [mV]
X19NiCrMo4	- 461	-180	- 500	320
K110	- 254	50	- 280	330
W600	- 227	60	- 260	320

Što se tiče potencijala histereze, pravilo je da je čelik s užom histereznom petljom otporniji na lokalnu koroziju. Međutim, mjerodavniji parametar za određivanje korozijske otpornosti je ipak pitting potencijal.

4.2. Rezultati i rasprava metalografskih ispitivanja

Na slici 28 prikazane su metalografske snimke alatnog čelika za hladni rad oznake K110 nakon nagrizanja u nitalu.



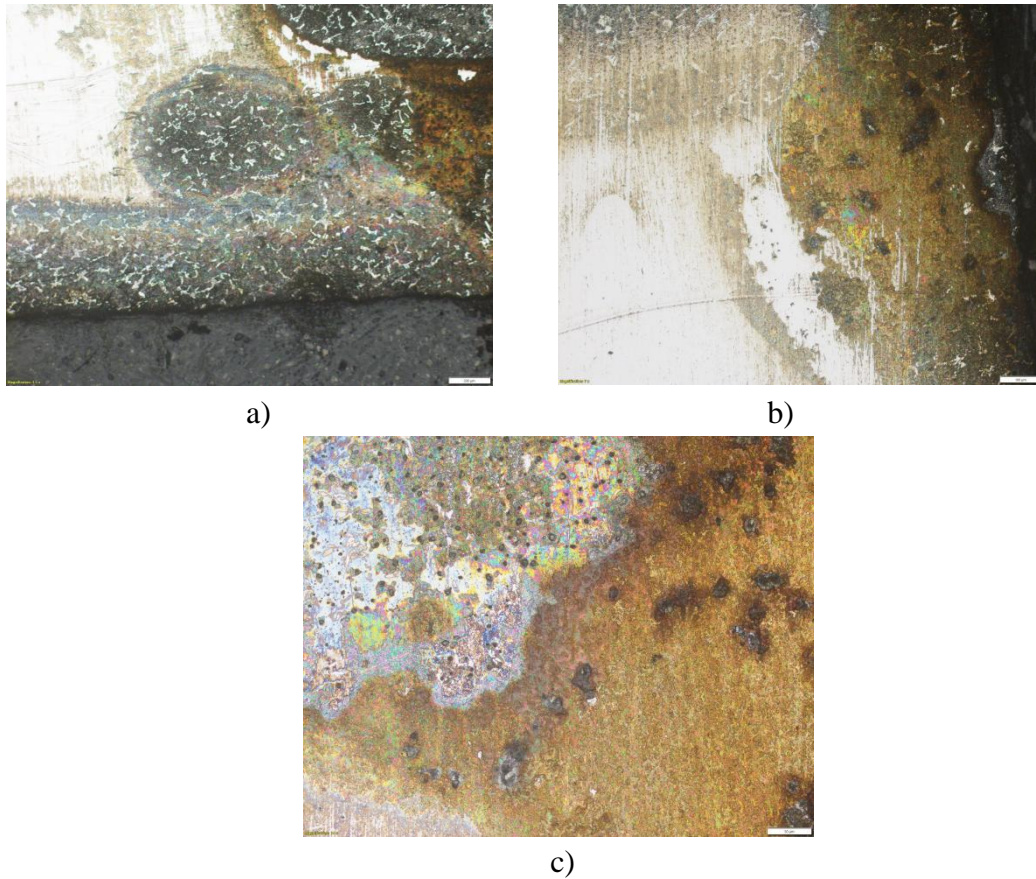
a)

b)

Slika 28. Mikrostruktura alatnog čelika za hladni rad K110 nakon nagrizanja u nitalu:

a) povećanje 50x; b) povećanje 200x

Na slici 29 prikazane su metalografske snimke ispitivanog alatnog čelika za hladni rad K110 nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3,5% NaCl.



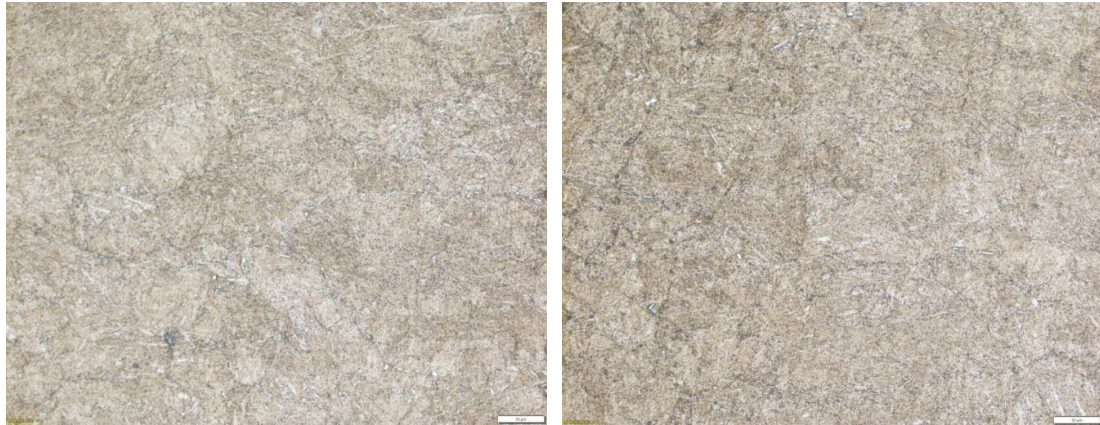
Slika 29. Metalografski snimak alatnog čelika K110 nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl:

a) povećanje 50x; b) povećanje 100x; c) povećanje 200x

Ova vrsta čelika spada u skupinu polunehrđajućih alatnih čelika. Ima visoki udio kroma i ugljika. Zbog svojih jako dobrih svojstava kao što su izvanredna tvrdoća i čvrstoća te otpornost na habanje koristi se za izradu ručnih alata i oštrica [31,32]. Na slici 27 je vidljivo da je primarna struktura čelika K110 za hladni rad ledeburit koji poslije kaljenja i niskog popuštanja postiže strukturu martenzit + sekundarni karbidi. Na slici se karbidi ističu bijelom bojom, a matrica čelika tamnom bojom. Nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3,5% NaCl možemo uočiti da je površina ispitivanog čelika djelomično prekrivena korozivskim produktima i to najviše na rubnim dijelovima uzorka. Također, primjećeno je da pritom kloridni ioni agresivnije napadaju matricu čelika, a ne izlučene karbide.

Na slici 30 prikazane su metalografske snimke čelika za topli rad oznake W600 nakon nagrizanja u nitalu.

Na slici 31 prikazane su metalografske snimke alatnog čelika za topli rad W600 nakon elektrokemijskih ispitivanja u 3,5% NaCl.



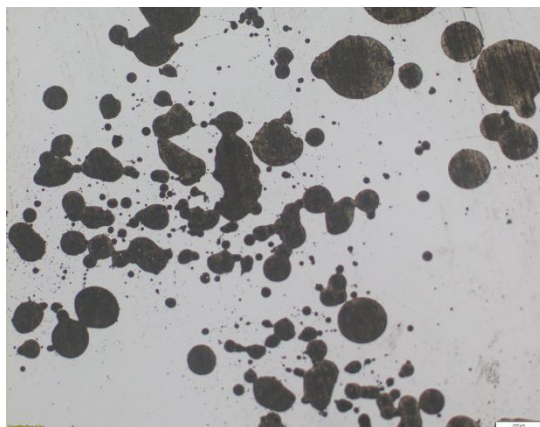
a)

b)

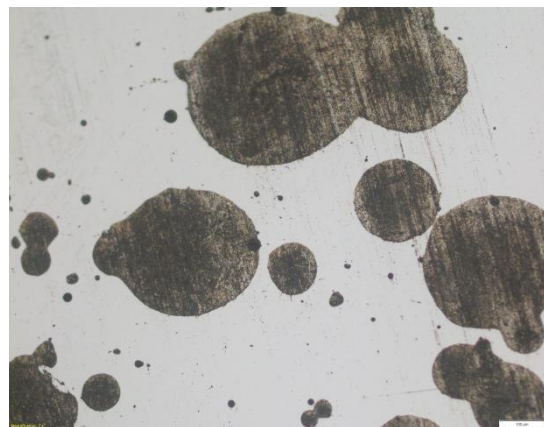
Slika 30. Mikrostruktura alatnog čelika za topli rad W600 nakon nagrizanja u nitalu:
a) povećanje 50x; b) povećanje 200x

Iz slike 30 je vidljivo da je mikrostruktura alatnog čelika za topli rad W600 martenzitna, ali je struktura sitnozrnata s ujednačenom raspodjelom karbida.

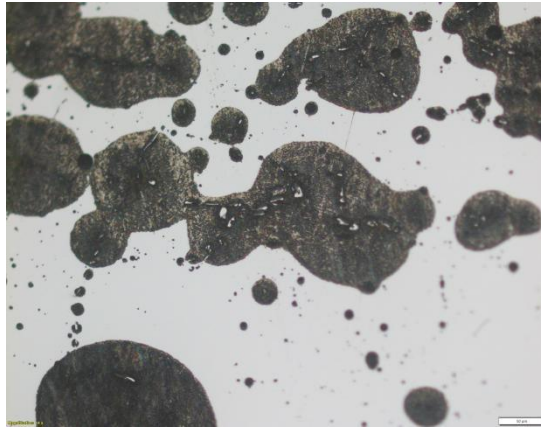
Na slici 31 može se vidjeti da površina uzorka koji je bio izložen u mediju od 3,5 % NaCl nije u cijelosti prekrivena korozijskim produktom već samo djelomično. Uzorak W600 se pokazao najboljim, jer su na površini mjestimično vidljive točkaste crne mrlje, što upućuje na činjenicu da se radi o početku pitting korozije. Najčešće se javlja tamo gdje je sloj pasivnog premaza fizički oštećen ili kemijski napadnut. Naime, prilikom ponovnog brušenja uzorka, korozijski produkti s površine su se lako skidali, što znači da korozijsko oštećenje nije prošireno u dubinu. Ispitivani alatni čelik sadrži veliku količinu nikla te zbog toga ima veliku otpornost na koroziju te se samim time pokazao kao najbolji među tri ispitivana čelika. Također, njegova sitnozrnata struktura i ujednačena raspodjela karbida odigrali su presudnu ulogu u otpornosti na pitting koroziju.



a)



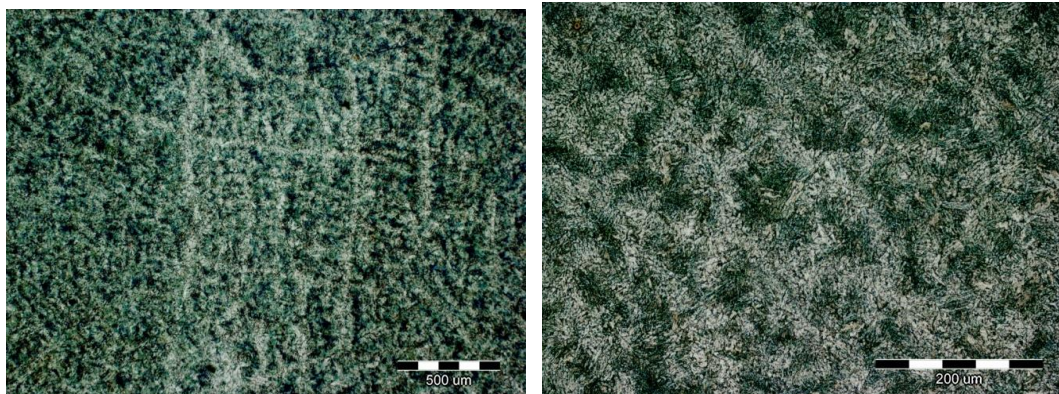
b)



c)

Slika 31. Metalografski snimak alatnog čelika W600 nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl:
a) povećanje 50x; b) povećanje 100x; c) povećanje 200x

Na slici 32 prikazane su metalografske snimke čelika za cementiranje oznake X19NiCrMo4 nakon nagrizanja u nitalu.



a)

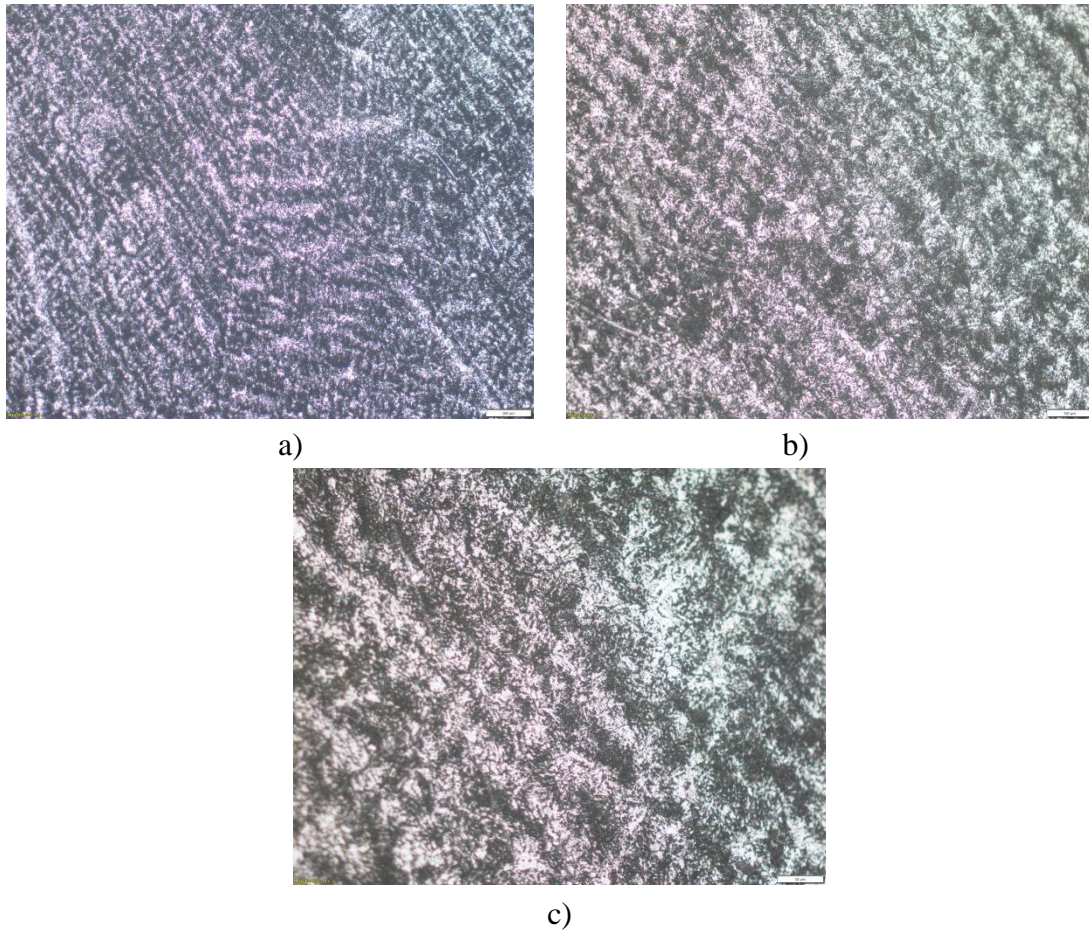
b)

Slika 32. Mikrostruktura alatnog čelika za cementiranje X19NiCrMo4 nakon nagrizanja u nitalu:
a) povećanje 50x; b) povećanje 200x

Kao što je na slici 31 vidljivo X19NiCrMo4 alatni čelik za cementiranje ima martenzitnu strukturu. Martenzit nastaje pretvorbom iz austenita pri brzom hlađenju ispod temperature početka nastajanja martenzita. Obično se izlučuje u obliku pločica, ali može biti i u obliku letvica od čelika s niskim udjelom ugljika. Martenzitna mikrostruktura zbog svojih karakteristika je izrazito nepovoljna po pitanju korozijske otpornosti, što se pokazalo i u istraživanjima u ovom diplomskom radu. X19NiCrMo4 je u kloridnom mediju pokazao vrlo nizak, tj. najnegativniji pitting potencijal između ispitanih alatnih čelika [33,34].

Poslije provedenih elektrokemijskih ispitivanja na čeliku X19NiCrMo4 u kloridnom mediju možemo vidjeti da je korozija vrlo brzo napredovala te da je ispitani čelik u cijelosti prekriven korozijskim produktima (slika 33). Ovakvo stanje površine je u

skladu s dobivenim korozivskim parametrima zbog čega se ispitani alatni čelik za cementiranje nikako ne može preporučiti za primjenu u kontaktu s kloridnim ionima.



Slika 33. Metalografski snimak alatnog čelika X19NiCrMo4 poslije elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl:
a) povećanje 50x; b) povećanje 100x; c) povećanje 200x

5. ZAKLJUČAK

Na kraju provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- ispitana je otpornost alatnih čelika za hladni i topli rad oznake K110 i W600 te čelika za cementiranje oznake X19NiCrMo4 prema lokalnoj koroziji i to metalografskim i elektrokemijskim metodama.
- provedena je ciklička anodna polarizacija navedenih čelika u mediju 3,5% NaCl u području potencijala -2000 mV do 200 mV vs SCE i povratno, a sve u svrhu dobivanja korozijskih parametara kao pokazatelja otpornosti ispitanih uzoraka prema lokalnoj koroziji.
- otpornost prema lokalnoj koroziji određena je pomoću parametra piting potencijala E_{pit} . S obzirom da je kod sva tri ispitana uzorka registriran piting potencijal evidentno je da su sva tri uzorka alatnog čelika podložna pitting koroziji u kloridnom mediju. Najniži E_{pit} dobiven je za uzorak čelika X19NiCrMo4, dok je najviši E_{pit} registriran kod čelika W600, što upućuje na činjenicu da je čelik W600 najotporniji prema lokalnoj koroziji između ispitanih čelika. Međutim, zbog vrlo male razlike u iznosima piting potencijala, jednako otpornim se može smatrati i čelik K110.
- metalografska ispitivanja su potvrdila rezultate elektrokemijskih mjerenja, gdje je kod uzorka X19NiCrMo4 uočeno da je površina nakon korozije prekrivena u cijelosti korozijskim produktima, a za tako rapidno širenje pitting korozije odgovorna je martenzitna mikrostruktura ispitanog čelika.
- za razliku od uzorka X19NiCrMo4 uzorak W600 je nakon korozije u kloridnom mediju bio djelomično prekriven korozijskim produktima, a za slabiju podložnost pitting koroziji zaslužni su sitnozrnata martenzitna mikrostruktura i ujednačena raspodjela karbida.
- na kraju se može zaključiti da iako podložni pitting koroziji, trajnost ispitanih čelika u kloridnome mediju može se nešto produljiti adekvatnim izborom antikorozijske zaštite.

6. LITERATURA

- [1] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [2] T. Levanić, Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [3] S. Brajčinović, A. Begić Hadžipašić, Vježbe iz korozije i zaštite metala, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2020. (1.6.2022.)
- [4] V. Alar, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015. (1.6.2022.)
- [5] https://www.researchgate.net/figure/Electrochemical-corrosion-showing-rusting-of-Steel_fig1_290559312 (7.6.2022.)
- [6] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Korozija i metode zaštite od korozije, Skripta, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [7] E. Durning, Corrosion Atlas - a collection of illustrated case history country, Elsevier, 1997.
- [8] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/uniform-corrosion> (7.6.2022.)
- [9] R. Hrgar, Difuzijska metalizacija, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [10] <https://www.corrosionpedia.com/all-about-pitting-corrosion/2/6590> (7.6.2022.)
- [11] <https://www.r-techmaterials.com/news-and-blog/epicfail-sulphuric-acid-dew-paint-corrosion/> (8.6.2022.)
- [12] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije 1, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
- [13] <https://www.dreamstime.com/photos-images/atmospheric-corrosion.html> (9.6.2022.)
- [14] <https://corrosion-doctors.org/SoilCorrosion/Introduction.htm> (9.6.2022.)
- [15] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m05/j05/index.html> (9.6.2022.)
- [16] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/4d903566-3e87-45ae-9299-e35942520b45/korozija-i-nacini-zastite-od-korozije-1.html> (9.6.2022.)
- [17] <https://www.promozioneacciaio.it/cms/it/7449-la-corrosione-i-trattamenti-protettivi-e-la-durabilita.asp#:c~:text=Per%20contrastare%20il%20fenomeno%20della%20corrosione%20si%20pu%C3%B2,patine%20di%20prodotti%20compatti%20e%20protettivi%20ancorch%C3%A9%20sottili> (19.9.2022.)
- [18] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2006.
- [19] D. M. Bastidas, E. Cano, E. M. Mora, Volatile corrosion inhibitors: a review, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 52 (2005) 2, pp. 71-77.
- [20] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metal in corrosion media – a review, *Materials Letters*, 62 (2008), pp 113-116.
- [21] L. R. Chauhan, G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corrosion Science*, 49 (2007) pp. 1143-1161.
- [22] S. Mladenović, Korozija materijala, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1978.

- [23] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [24] <https://skveranka.com/priprema-uzoraka-za-metalografiju-brusenje-uzoraka/?amp> (19.9.2022.)
- [25] <https://images.app.goo.gl/1PEfD49cQUF8DhZTA> (19.9.2022.)
- [26] <https://www.youtube.com/watch?v=ejs5dkBiCbc> (19.9.2022.)
- [27] <https://www.savokusic.com/blog/majstorisanje-hemikalijama-i-poliplastima/na-grizanje-oksidacija-odmascivanje-metalnih-povrsina-prevlacenje-metalala> (19.9.2022.)
- [28] G. Roberts, G. Krauss, R. Kennedy, Tool steels, 5th ed, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998.
- [29] S. Brajčinović, A. Begić Hadžipašić, J. Medved, Alatni čelici - podjela i osnovna svojstva, Proceedings Book 17th International Foundrymen Conference Hi-tech casting solution and knowledge based engineering, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, Hrvatska, 2018., str. 113-124.
- [30] <http://pierre.fkit.hr/korozija/korozija1.php> (19.9.2022.)
- [31] S. Brajčinović, A. Begić Hadžipašić, Lj. Slokar Benić, Influence of medium on corrosion and microstructural properties of K110 tool steel for cold work, Metal, 29th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, Brno, Češka, 2020., str. 816-821.
- [32] S. Kožuh, Specijalni čelici, Skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [33] S. Brajčinović, A. Begić Hadžipašić, Corrosion resistance of cementing steel X19NiCrMo4 in medium of 5 % NaOH and 5 % H₂SO₄, Proceedings Book of 19th International Foundrymen Conference, University of Zagreb Faculty of Metallurgy, 16- 18.06.2021, Split, Croatia, pp. 249-259.
- [34] <https://omnimerkur.hr/prodajni-program/crna-metalurgija/celici-za-cementiranje/> (9.6.2022.)

ŽIVOTOPIS:

Ime i prezime: Marija Rajković

Datum i mjesto rođenja: 09. rujan 1997., Sisak

Adresa: Kutinska cesta 106, 44202 Topolovac

Telefon: 095/829 9128

E-mail: marija.rajkovic09@gmail.com

OBRAZOVANJE:

2012.-2016. Osnovna škola „Budaševo - Topolovac - Gušće“ Sisak

2016.-2020. Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

2020.-2022. Metalurški fakultet Sisak, diplomski sveučilišni studij Metalurgija

OSOBNJE VJEŠTINE:

Poznavanje i vladanje radom na računalu

Strani jezik: engleski

Vozački ispit: B kategorija