

Oksidacijsko ponašanje modernih višefaznih konstrukcijskih čelika pri visokim temperaturama

Bobinac, Desimir

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:115:837043>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Desimir Bobinac

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Desimir Bobinac

OKSIDACIJSKO PONAŠANJE MODERNIH VIŠEFAZNIH KONSTRUKCIJSKIH
ČELIKA PRI VISOKIM TEMPERATURAMA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

prof. dr. sc. Damir Hršak – predsjednik
izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić – članica
izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh – član
izv. prof. dr. sc. Natalija Dolić – zamjenska članica

Sisak, rujan 2017.



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

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Oksidacijsko ponašanje modernih višefaznih konstrukcijskih

čelika pri visokim temperaturama

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

Sisak,

(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 profesorici izv. prof. dr. sc. Aniti Begić Hadžipašić na mentorstvu, tehničkoj suradnici gđi. Ljiljani Srećec na operativnoj pomoći i Sandri Brajčinović, mag. ing. met. na stručnom vodstvu. Zahvalu upućujem i ostalim djelatnicima Metalurškog fakulteta čije je preneseno znanje uneseno u ovaj rad.

OKSIDACIJSKO PONAŠANJE MODERNIH VIŠEFAZNIH KONSTRUKCIJSKIH ČELIKA PRI VISOKIM TEMPERATURAMA

SAŽETAK

U ovom radu ispitano je oksidacijsko ponašanje višefaznih konstrukcijskih čelika pri $T = 650$ °C, kao i korozijska otpornost u 3,5% otopini NaCl termički tretiranih uzoraka. Elektrokemijska mjerenja su pokazala da termički tretirani uzorci poprimaju pozitivniji korozijski potencijal i pokazuju manju brzinu korozije od termički netretiranih uzoraka. Analizom EIS – spektara ustanovljeno je da termički tretirani uzorci pokazuju veći otpor prijenosu naboja, što znači da nastali oksidni sloj ima zaštitnu ulogu u korozijskom procesu i dovodi do smanjenja brzine korozije. Metalografska ispitivanja su pokazala da su ispitani konstrukcijski čelici izrazito sitnozrnate mikrostrukture koja se sastoji od ferita, bainita i zaostalog austenita. Manji sadržaj zaostalog austenita po granicama zrna kod uzoraka J i K doveo je do bolje korozijske otpornosti u 3,5% otopini NaCl, budući da su mogućnosti za formiranje korozijskih članaka bitno smanjene.

Ključne riječi: TRIP – čelici, visokotemperaturna korozija, brzina korozije, elektrokemijska ispitivanja, mikrostruktura

OXIDATION BEHAVIOR OF ADVANCED MULTIPHASE STRUCTURAL STEELS AT HIGH TEMPERATURES

SUMMARY

In this paper oxidation behavior of advanced multiphase structural steels at $T = 650$ °C was studied, so as corrosion resistance in 3,5% NaCl solution of heat treated samples. Electrochemical measurements have shown that heat treated samples adopt more positive corrosion potentials and show lower corrosion rate than not heat treated samples. By analysis of EIS spectrum was found that heat treated samples have higher charge transfer resistance which means that formed oxide layers have protective role in corrosion process leading to decrease in corrosion rate. Metallographic examinations have shown that samples have very fine grain microstructure consisted of ferrite, bainite and residual austenite. Residual austenite situated at grain boundaries in samples J and K lead to better corrosion resistance in 3,5% NaCl solution because the probabilities of formation of local galvanic cells were decreased.

Key words: TRIP – steels, high temperature corrosion, corrosion rate, electrochemical measurements, microstructure

Popis oznaka

A – površina
 $A_{p,T}$ – afinitet za koroziju pri konstantnom tlaku i temperaturi
 A – Arrheniusov predeksponencijalni faktor
 a_i – aktivitet komponente i
 b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca
 b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca
 c – koncentracija
 D – difuzijski koeficijent
 E – električni potencijal
 E_a – energija aktivacije
 E_{kor} – elektrokemijski korozijski potencijal
 E_{ocp} – potencijal uzorka pri otvorenom strujnom krugu
 G – Gibbsova slobodna energija
 \bar{G} – parcijalna molarna Gibbsova slobodna energija
 H – entalpija
 \bar{h} – prosječna dubina prodiranja korozije
 J – difuzijski tok
 j – gustoća struje
 j_{kor} – gustoća korozijske struje
 K – konstanta ravnoteže reakcije
 K_p – konstanta ravnoteže pri konstantnom tlaku
 K_{sp} – konstanta produkta topljivosti
 k_c – parabolička konstanta brzina korozije utroška metala
 k_l – linearna konstanta brzine korozije
 k_p – parabolička konstanta ravnoteže
 M_{kp} – molarna masa korozijskog produkta
 M_m – molarna masa metala
 m – masa
 N_i – molni udio komponente
 $N_{Ni}^{(o)}$ – molni udio komponente (Ni) u leguri
 $N_{Ni,i}$ – molni udio komponente (Ni) u površini legure
 N_O – molni udio otopljenog kisika u metalu
 $N_O^{(s)}$ – molni udio otopljenog kisika u površini legure
 n – broj molova
 n – mjera heterogenosti površine uzorka
 n_i – broj molova komponente i
 n_M – broj molova metala
 n_{O_2} – broj molova kisika
 p – tlak
 p_{O_2} – parcijalni tlak kisika
 Q_{dl} – konstantno fazni element dvosloja
 R – opća plinska konstanta
 R_{el} – električni otpor elektrolita
 R_{ct} – električni otpor prijenosa naboja
 R_p – polarizacijski otpor
 S – entropija

T – termodinamička temperatura
 t – vrijeme
 U – unutarnja energija
 V – volumen
 V_{AB} – volumen legure AB
 V_{NiO} – volumen oksida (NiO)
 v_{kor} – prosječna brzina korozije
 $\overline{v_p}$ – prosječna brzina prodiranja korozije u materijal
 X – debljina oksidnog sloja
 x – broj atoma metala u formulskoj jedinki korozijskog produkta
 Z – impedancija
 Z' – realna komponenta impedancije
 Z'' – imaginarna komponenta impedancije
 α – koeficijent linearnog toplinskog širenja
 γ_i – koeficijent aktiviteta komponente i
 δ – debljina podpovršinske zone
 δ' – debljina podpovršinske zone trošenja legirajućeg elementa
 ρ_{kp} – gustoća korozijskog produkta
 ρ_m – gustoća metala koji korodira
 μ_i^0 – standardni kemijski potencijal komponente i
 μ_i – kemijski potencijal komponente i
 ξ – doseg reakcije
 Ω – volumen oksida

Popis slika

Slika 1. a) Visokotemperaturna korozija čeličnih slabova [2] i b) lopatica plinske turbine	1
Slika 2. Richardson – Ellinghamov dijagram [10]	8
Slika 3. Presjek željeznih oksida s ucrtanim difuzijskim putem na faznom dijagramu [9]	10
Slika 4. Unutarnji precipitati Cr ₂ O ₃ u leguri Fe – 5Cr nastali korozijom u atmosferi Ar – H ₂ – H ₂ O pri 1000 °C [9]	12
Slika 5. Ternarni ravnotežni dijagram faza sustava Fe – Cr – O pri 1200 °C [9]	16
Slika 6. Trošenje kroma u površini Fe – 32Cr legure (T = 977 °C) [9]	17
Slika 7. a) Unutarnja oksidacija aluminijskog sloja i vanjski sloj oksida Cr ₂ O ₃ na 60HT vatrootpornom čeliku pri T = 1250 °C i p _{O₂} = 3,37 Pa i b) korozija na granicama zrna Ni – 22Cr legure (precipitacija Cr ₂ O ₃) [9]	18
Slika 8. Procesi na graničnoj površini i transportni proces visokotemperaturne oksidacije: a) mobilnost kationa i b) mobilnost aniona [11]	19
Slika 9. a) Kinetika oksidacije kroma [9] i b) parabolička kinetika oksidacije različitih Fe – Al i Fe – Cr – Al legura [12]	20
Slika 10. a) Utjecaj hladne obrade na brzinu korozije nikla [9] i b) utjecaj veličine zrna na brzinu korozije (oksidacije) željeza [13]	23
Slika 11. Promjena morfologije oksida Fe – Cr legura različitog sastava u atmosferi Ar – H ₂ – H ₂ O pri 1000 °C [9]	25
Slika 12. Koncentracijski profil reaktanata u slučaju unutarnje (a) i vanjske (b) oksidacije c _O – koncentracija kisika, c _B – koncentracija legirajućeg elementa [1]	26
Slika 13. Difuzijski koeficijenti Fe i O u Fe – oksidima [9]	26
Slika 14. a) Prosječna veličina zrna NiO kao funkcija vremena [9] i b) interferencija svjetlosti na uzorku oksidiranog čelika [15]	27

Slika 15. a) Vanjski sloj oksida Cr_2O_3 nastao na Fe – 28Cr leguri u kisiku pri 900 °C i b) željezom bogata okujina nastala na Fe – 7,5Cr leguri u kisiku pri 850 °C [9]	28
Slika 16. Shematski prikaz pokrivenosti površine metala oksidom za različite PB omjere	28
Slika 17. Utjecaj parcijalnog tlaka na brzinu korozije Ni – Pt legura različitog sastava [14]	31
Slika 18. Utjecaj temperature na brzinu korozije: a) Ni – Pt legure različitog sastava [14] i b) Fe – 10Cr – 25Mn – 3Al legure kroz 6 sati u atmosferi He – 1% O_2 [12]	31
Slika 19. Suvremeni elektronski pretražni mikroskop (SEM)	35
Slika 20. Promjena potencijala mirovanja nekih metala u rastaljenom elektrolitu [12]	36
Slika 21. a) Princip Tafelove ekstrapolacije i b) Nyquistov prikaz impedancije za jednostavni strujni krug [20]	37
Slika 22. Sloj spinela MCr_2O_4 i Cr_2O_3 zajedno s unutarnjim oštećenjem na HP35 vatrootpornom lijevanom čeliku oksidiranom u pari pri 1000 °C [9]	40
Slika 23. a) Mikroskopske snimke korozije nepresvučene i b) presvučene Co – Cr – Ni legure nakon 300 sati u plinovima izgaranja temperature 1200 °C [12]	41
Slika 24. Snimak mikrostrukture modernog TRIP čelika [21]	42
Slika 25. Staklena troelektrodna ćelija za elektrokemijska ispitivanja korozije metala u elektrolitu	44
Slika 26. Površinski prirast mase uzoraka J u ovisnosti o vremenu ispitivanja	47
Slika 27. Brzina korozije uzoraka J u ovisnosti o vremenu ispitivanja	47
Slika 28. Površinski prirast mase uzoraka K u ovisnosti o vremenu ispitivanja	48
Slika 29. Brzina korozije uzoraka K u ovisnosti o vremenu ispitivanja	48
Slika 30. Površinski prirast mase uzoraka VA u ovisnosti o vremenu ispitivanja	49
Slika 31. Brzina korozije uzoraka VA u ovisnosti o vremenu ispitivanja	49
Slika 32. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu u 3,5% otopini NaCl za ispitane TRIP – čelike	50
Slika 33. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu u 3,5% otopini NaCl za termički tretirane TRIP – čelike	50
Slika 34. Komparativni dijagram ovisnosti mirujućeg potencijala o vremenu u 3,5% otopini NaCl za ispitane TRIP – čelike	51
Slika 35. Polarizacijske krivulje netretiranih uzoraka TRIP – čelika dobivene u mediju 3,5% NaCl	52
Slika 36. Polarizacijske krivulje termički tretiranih uzoraka TRIP – čelika dobivene u mediju 3,5% NaCl	52
Slika 37. Komparativni prikaz polarizacijskih krivulja ispitanih uzoraka TRIP – čelika dobivenih u mediju 3,5% NaCl	53
Slika 38. Nyquistov impedancijski prikaz u mediju 3,5% NaCl za netretirane uzorke TRIP - čelika	55
Slika 39. Nyquistov impedancijski prikaz u mediju 3,5% NaCl za termički tretirane uzorke TRIP - čelika	55
Slika 40. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za netretirani TRIP – čelik oznake J	56
Slika 41. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za netretirani TRIP – čelik oznake K	56
Slika 42. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za netretirani TRIP – čelik oznake VA	57

Slika 43. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za termički tretirani TRIP – čelik oznake J	57
Slika 44. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za termički tretirani TRIP – čelik oznake K	58
Slika 45. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za termički tretirani TRIP – čelik oznake VA	58
Slika 46. Mikrostruktura uzorka J: a) netretiran uzorak [21] i b) termički tretiran pri temperaturi 650 °C i vremenu od 5 sati (povećanje 500 x)	61
Slika 47. Mikrostruktura uzorka K: a) netretiran uzorak [21] i b) termički tretiran pri temperaturi 650 °C i vremenu od 5 sati (povećanje 500 x)	62
Slika 48. Mikrostruktura uzorka VA: a) netretiran uzorak [21] i b) termički tretiran pri temperaturi 650 °C i vremenu od 5 sati (povećanje 500 x)	63
Slika 49. Oksidni slojevi na uzorku J (povećanje 200 x)	64
Slika 50. Oksidni slojevi na uzorku K (povećanje 200 x)	64
Slika 51. Oksidni slojevi na uzorku VA (povećanje 200 x)	65

Popis tablica

Tablica 1. Tipični uporabni vijek nekih industrijskih uređaja [1]	2
Tablica 2. Standardne slobodne energije reakcija oksidacije čistih metala [9]	6
Tablica 3. Vrijednosti otapanja kisika u Fe i Ni [9]	12
Tablica 4. Načini visokotemperaturne oksidacije binarne legure [1]	19
Tablica 5. Glavni uvjeti koji promoviraju unutarnju ili vanjsku oksidaciju legure [1]	19
Tablica 6. Paraboličke konstante k_p za neke čiste metale [9]	21
Tablica 7. Kinetički parametri nekih legura [9]	24
Tablica 8. Minimalne koncentracije legirajućih elemenata koje održavaju rast vanjskog sloja oksida [9]	24
Tablica 9. Vrijednosti pokretljivosti kisika za internu oksidaciju [9]	24
Tablica 10. Pilling – Bedworthovi omjeri za neke sustave metal – metalni oksid [8]	29
Tablica 11. Koeficijenti toplinskog širenja nekih metala i oksida [8]	30
Tablica 12. Klasifikacija postojanosti materijala s obzirom na brzinu korozije [8]	38
Tablica 13. Kemijski sastavi nekih industrijskih feritnih i austenitnih čelika [1]	39
Tablica 14. Sastav nekih vakuumski deponiranih prevlaka [12]	41
Tablica 15. Kemijski sastav ispitanih uzoraka [21]	43
Tablica 16. Mehanička svojstva ispitanih uzoraka [21]	43
Tablica 17. Rezultati mjerenja uzoraka J	46
Tablica 18. Rezultati mjerenja uzoraka K	46
Tablica 19. Rezultati mjerenja uzoraka VA	46
Tablica 20. Korozijski parametri termički netretiranih uzoraka TRIP-čelika dobiveni u mediju 3,5% NaCl	53
Tablica 21. Korozijski parametri termički tretiranih uzoraka TRIP – čelika dobiveni u mediju 3,5% NaCl	53
Tablica 22. Parametri impedancije netretiranih uzoraka TRIP – čelika dobiveni u mediju 3,5% NaCl	59
Tablica 23. Parametri impedancije termički tretiranih uzoraka TRIP – čelika dobiveni u mediju 3,5% NaCl	59
Tablica 24. Debljina oksidnih slojeva na termički tretiranim TRIP – čelicima pri temperaturi 650 °C i vremenu od 5 sati	65

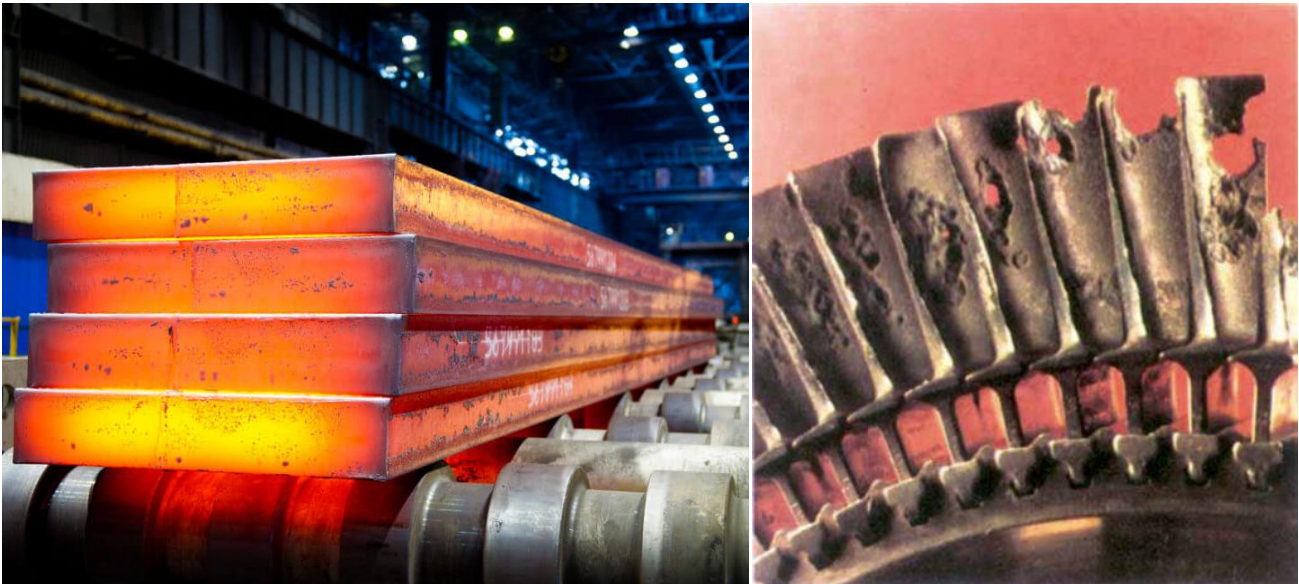
Sadržaj

Sažetak	
Summary	
Popis oznaka	
Popis slika	
Popis tablica	
Sadržaj	
1 UVOD	1
2 TEORIJSKI DIO	3
2.1 TERMODINAMIČKI ASPEKT VISOKOTEMPERATURNE OKSIDACIJE METALA I NJIHOVIH LEGURA	4
2.1.1 Kemijska ravnoteža čistog metala i oksida	5
2.1.2 Kemijska ravnoteža čistog metala i više njegovih oksida	10
2.1.3 Topljivost kisika u metalu	12
2.1.4 Kemijska ravnoteža legure i jednog oksida	13
2.1.5 Kemijska ravnoteža legure i više oksida	16
2.2 KINETIČKI ASPEKT VISOKOTEMPERATURNE OKSIDACIJE METALA I NJIHOVIH LEGURA	18
2.2.1 Mehanizam visokotemperaturne oksidacije	18
2.2.2 Kinetička zakonitost visokotemperaturne oksidacije	20
2.2.2.1 Linearna kinetika	21
2.2.2.2 Parabolička kinetika	21
2.2.3 Utjecaj difuzije	22
2.2.4 Utjecaj korozivskih produkata	27
2.2.5 Utjecaj temperature i parcijalnog tlaka kisika	30
2.3 METODE ISPITIVANJA VISOKOTEMPERATURNE KOROZIJE	32
2.3.1 Metoda gubitka mase	32
2.3.2 Metoda prirasta mase	34
2.3.3 Vizualne metode	34
2.3.4 Elektrokemijske metode	35
2.4 IZBOR I ZAŠTITA METALA OD VISOKOTEMPERATURNE OKSIDACIJE	37
3 EKSPERIMENTALNI DIO	42
3.1 Uzorci	42
3.2 Metode ispitivanja	44
3.2.1 Metoda prirasta mase	44
3.2.2 Elektrokemijske metode	44
3.2.3 Metalografska ispitivanja	45
4 REZULTATI I RASPRAVA	46
5 ZAKLJUČAK	66
6 LITERATURA	67
Životopis	69

1 UVOD

U uvjetima visoke temperature, agresivne, vruće i suhe (električki neprovodljive) plinske atmosfere, metalni konstrukcijski materijali više ili manje podliježu visokotemperaturnoj koroziji što je jedan tip korozije. To je kemijski proces degradacije materijala uslijed toplinski pobuđenih spontanijeh kemijskih reakcija metala i okoline. Taj proces može biti oksidacija (najčešće), sulfidizacija, nitiranje itd. [1].

Općenito se prihvaća da korozija godišnje ošteti 25% proizvedenog čelika, ali tek manji dio tog postotka zauzima visokotemperaturna korozija. Međutim, ona se odvija tehnologijama u kojima njene posljedice mogu uzrokovati znatne proizvodne, financijske, ekološke ili ljudske gubitke [1]. Primjeri visokotemperaturne korozije prikazani su na slici 1.



a)

b)

Slika 1. a) Visokotemperaturna korozija čeličnih slabova [2] i b) lopatica plinske turbine

U tablici 1 navedeni su neki primjeri industrijskih uređaja koji rade na visokim temperaturama s njihovom maksimalnom temperaturom primjene i očekivanim vijekom trajanja. Očekivano uporabno vrijeme konstrukcijskog materijala postiže se dobrim poznavanjem njegovog korozijskog ponašanja.

Tablica 1. Tipični uporabni vijek nekih industrijskih uređaja [1]

Vrijeme uporabe	Primjena	T _{max} (°C)
Nekoliko minuta	Raketna industrija	2400
	Toplinski štit svemirskih brodova	1650
10 – 20 h	Površinska prevlaka svemirskih brodova	1750
100 – 200 h	Kalupi ingota u industriji čelika	1350 – 1500
1000 h	Niti žarulja	2500
2000 – 3000 h	Benzinski motori	600 – 800
10000 – 20000 h	Dizelski motori	800 – 900
	Otporni grijajući u industrijskim pećima	1300 – 1600
	Mlazni motori putničkih aviona	1050 – 1100
40000 h	Nuklearna industrija	300 – 350
100000 h	Industrijske plinske turbine	1000
300000 h	Parne turbine	650

Studija visokotemperaturne korozije ima dugu povijest. Osnove su postavljene tijekom 20 – ih i 30 – ih godina 20. st. Fokus je tada bio na kinetici (Tammann), svojstvima oksida (Pilling i Bedworth) i mjerenjima naprezanja (Evans) [4]. Carl Wagner pridonio je objašnjenjem defekata u strukturi oksida i difuzije tijekom korozije [2]. Od 50 – ih godina uveden je interdisciplinarni pristup brojnim modernim analitičkim metodama. Tako je do 2005. g. u svijetu objavljeno 3956 radova i 45562 patenata na temu visokotemperaturne korozije [4].

Alinger i suradnici [5] su proučavali dodatak uključaka Y – Ti – O nanočestica Fe – Cr feritnoj leguri, što je dovelo do izuzetnog poboljšanja stabilnosti legure pri visokim temperaturama [5]. Druga istraživanja dodatka Si – praha austenitnom nehrđajućem čeliku [5] pokazala su da se stvaranjem duplex mikrostrukture značajno povećava otpornost takvih čelika prema elektrokemijskoj koroziji. Međutim, točni mehanizmi odgovorni za termičku stabilnost materijala nisu poznati [5].

Zbog sve strožih zahtjeva automobilske industrije za dizajniranjem konstrukcijskih čelika koji će istovremeno biti visoke čvrstoće i velike duktilnosti, razvila se nova generacija tzv. *AHSS* naprednih visokočvrstih čelika (eng. Advanced High – Strength Steels) u koje se ubrajaju dvofazni *DP* čelici (eng. Dual Phase), trofazni *TRIP* – čelici (eng. Transformation Induced Plasticity) i *TWIP* – čelici (eng. Twinning Induced Plasticity) [6]. Budući da nema mnogo istraživanja otpornosti takvih čelika pri radu na visokim temperaturama, u ovom radu ispitana je otpornost višefaznih konstrukcijskih *TRIP* – čelika prema visokotemperaturnoj koroziji. Također je ispitan i utjecaj termičke obrade navedenih čelika na brzinu korozije u 3,5% otopini NaCl.

2 TEORIJSKI DIO

Većina metala u Zemljinoj kori pojavljuje se u obliku oksidnih i sulfidnih ruda u kojima se nalaze u višem oksidacijskom stanju, što je rezultat fizikalno kemijskih uvjeta trošenja u gornjim slojevima Zemljine kore [7]. Metali se dobivaju ekstrakcijom iz rude pri čemu im se povećava slobodna Gibbsova energija. Tako dobiven metal predstavlja metastabilno stanje i nastoji gubiti višak energije dobiven ekstrakcijom iz rude prelazeći u stabilni oblik – korozijske produkte.

Korozija općenito je spontani heterogeni kemijski proces u kojem kao reaktanti sudjeluju konstrukcijski materijal, tj. njegova faza ili komponenta i bar jedna faza ili komponenta okoline koja može biti tekuća, čvrsta ili plinovita. Ovaj proces odvija se samo ako između reaktanata postoji *afinitet* kojim se kvantitativno izražava želja reaktanata da spontano reagiraju [6].

Korozija se može podijeliti prema nekoliko mehanizama [6]:

1. Prema mehanizmu djelovanja:
 - a. Kemijska i
 - b. Elektrokemijska
2. Prema izgledu korozijskog napada:
 - a. Jednolika,
 - b. Pjegasta,
 - c. Jamičasta,
 - d. Točkasta (*Pitting*),
 - e. Interkristalna i
 - f. Transkristalna
3. Prema korozivnim sredinama:
 - a. Atmosferska,
 - b. Korozija u tlu,
 - c. Korozija u suhim plinovima (visokotemperaturna korozija),
 - d. Korozija u neelektrolitima,
 - e. Korozija u elektrolitima,
 - f. Kontaktna korozija,
 - g. Korozija zbog lutajućih struja,
 - h. Korozija uz naprezanje i
 - i. Biokorozija i dr.

Jedan od najčešćih oblika korozije je *elektrokemijska korozija* koja nastaje elektrokemijskim reakcijama između metala i okoline, a javlja se na metalima i legurama u dodiru s elektrolitima (kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli) pri čemu se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije [7, 8].

Transformacija i destrukcija metala počinje na njegovoj površini i neposredno ispod nje. Ako je površina metala stabilna, stabilna je i njegova unutrašnjost, a sva događanja na površini imaju u većoj ili manjoj mjeri, prije ili kasnije odlučujući utjecaj na svojstva metala u unutrašnjosti [8].

U nekim slučajevima, korozija se odvija veoma polako premda između reaktanata postoji veliki afinitet. Razlog tome su *otpori* koji se suprotstavljaju odvijanju spontane reakcije. Postoje dvije glavne skupine otpora koroziji i to: *kinetički* (aktivacijski) koji energetski koče reakciju i *difuzijski* (transportni) koji usporavaju prijenos reaktanata iz okoline do metala, odnosno uklanjanje produkata s njegove površine [8].

Teorija korozije stoga ima dva aspekta – *termodinamički* u kojem se proučava afinitet u ovisnosti o termodinamičkim veličinama i *kinetički* u kojem se proučava brzina i tok korozije koji su, uz dani afinitet, uvjetovani otporima spontanom odvijanju reakcije [8].

Budući je tema ovog diplomskog rada proučavanje oksidacijskog ponašanja višefaznih konstrukcijskih TRIP – čelika te utjecaj termičke obrade na brzinu korozije u 3,5% vodenoj otopini NaCl, naglasak će biti na termodinamici i kinetici visokotemperaturne korozije.

2.1 TERMODINAMIČKI ASPEKT VISOKOTEMPERATURNE OKSIDACIJE METALA I NJIHOVIH LEGURA

Uz uvjet da se korozija odvija pri konstantnom tlaku i temperaturi, što je u praksi česta pojava, onda je mjera za *afinitet* A maksimalni korisni rad koji sustav može izvršiti u tom korozijskom procesu [8]. Taj rad jednak je negativnoj promjeni Gibbsove slobodne energije:

$$A_{p,T} = -(\Delta G)_{p,T} = T\Delta S - \Delta H \quad (1)$$

gdje je T termodinamička temperatura, ΔS promjena entropije reakcije i ΔH promjena entalpije reakcije.

Jednadžba (1) pokazuje da je afinitet kemijskih procesa to veći što je pozitivnija (manje negativna) reakcijska entropija ΔS i što je negativnija reakcijska entalpija ΔH . To znači da porast stupnja nereda i egzotermni toplinski učinak pogoduje odvijanju tih procesa. Također se povećanjem temperature afinitet povećava ako je ΔS pozitivan, a smanjuje ako je ΔS negativan. Sustav u kojem postoji afinitet između reaktanata nije u kemijskoj ravnoteži i upravo korozijom teži prema njoj.

Kemijska ravnoteža proučava se u termodinamičkom aspektu. Na temelju ravnoteže moguće je npr. utvrditi postoji li afinitet za koroziju i koji je najstabilniji oksid nastao korozijom u danim uvjetima. To se provodi [1, 9]:

- analitičkim metodama, tj. računanjem termodinamičkih veličina iz poznatih parametara,
- grafičkim metodama, tj. upotrebom faznih i Richardson - Ellingamovih dijagrama,
- računalnim modeliranjem (npr. programom *Thermo – Calc*) i
- ekperimentalnim tehnikama u termodinamici materijala.

2.1.1 Kemijska ravnoteža čistog metala i oksida

Na pitanje hoće li doći do oksidacije po općenitoj jednadžbi:



može se odgovoriti utvrđivanjem najstabilnijeg stanja u korozivskom sustavu primjenom zakona kemijske ravnoteže [9]. Stabilnost sustava se pri konstantnom tlaku i temperaturi mjeri Gibbsovom slobodnom energijom. Ona se u sustavu u kojem dolazi do promjene sastava kemijskom reakcijom može definirati kao:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3)$$

gdje je H entalpija, S entropija, V volumen sustava, μ_i kemijski potencijal komponente i , p ukupni tlak, n_i broj molova komponente i .

Kemijski potencijal može se definirati preko promjene unutarnje energije U sustava kao [9]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{i \neq j}} \quad (4)$$

Izotermički i izobarni sustav je u ravnoteži gdje je G minimum, tj. $dG = 0$. Pod tim okolnostima parcijalna molarna slobodna energija komponente jednaka je njenom potencijalu [9]:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{i \neq j}} = \mu_i \quad (5)$$

gdje povlaka nad simbolom označava parcijalnu molarnu veličinu. Iz gornjih jednadžbi može se izvesti *Gibbsova jednadžba* koja je uvjet za kemijsku ravnotežu [9]:

$$\sum_i n_i \mu_i = 0 \quad (6)$$

Može se pokazati da u stanju ravnoteže za jednadžbu (3) vrijedi [9]:

$$\mu_{MO}^o - \mu_M^o - \frac{1}{2}\mu_{O_2}^o - \frac{1}{2}RT \ln p_{O_2} = 0 \quad (7)$$

gdje su vrijednosti μ_M i μ_{MO} varijable sastava, tlaka i temperature. Ako su metal i metalni oksid čiste, nepomiješane tvari, tada su njihove μ varijable neovisne o sastavu, a kemijski potencijali neovisni o tlaku. Tako su potencijali μ_{MO} i μ_M ovisni samo o temperaturi i u tom slučaju se jednadžba (7) može napisati kao [9]:

$$\Delta G^o = \mu_{MO}^o - \mu_M^o - \frac{1}{2}\mu_{O_2}^o = \frac{1}{2}RT \ln p_{O_2} \quad (8)$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^o}{RT}\right) = \frac{1}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (9)$$

U tako definiranoj temperaturnoj ovisnoj vrijednosti p_{O_2} koegzistiraju metal i metalni oksid te su u ravnoteži. Ta vrijednost zove se *tlak disocijacije* $p_{O_2}(MO)$ i može se izračunati iz tablice 2 pomoću koeficijenata A i B jednadžbi ovisnosti standardnih slobodnih energija oksidacija čistih metala o temperaturi T [9]. Afinitet za reakciju metala s kisikom postoji ako je *parcijalni tlak kisika* u okolini veći od *ravnotežnog tlaka kisika* [8].

Tablica 2. Standardne slobodne energije reakcija oksidacije čistih metala [9]

Reakcija	$\Delta G^\circ = A + BT$ [$Jmol^{-1}$]	
	A	B
$4Al(l) + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$	- 565900	128,0
$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$	- 451040	86,8
$2Mn + O_2 \rightarrow 2MnO$	- 412304	72,8
$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$	- 356190	107,9
$4Cr + 3O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3$	- 373420	86,0
$Fe + O_2 \rightarrow 2FeO$	- 312210	125,1
$6FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4$	- 249450	140,7
$2Fe + S_2 \rightarrow 2FeS$	- 150247	52,6
$2Co + O_2 \rightarrow 2CoO$	- 233886	70,7
$6CoO + O_2 \rightarrow 2Co_3O_4$	- 183260	148,1
$2Ni + O_2 \rightarrow 2NiO$	- 234345	84,3
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	- 246440	54,8
$2H_2 + S_2 \rightarrow 2H_2S$	- 180580	98,8
$2O_2 + S_2 \rightarrow 2SO_2$	- 362420	72,4
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	- 282420	86,8
$2CO \rightarrow CO_2 + C$	- 170700	174,5

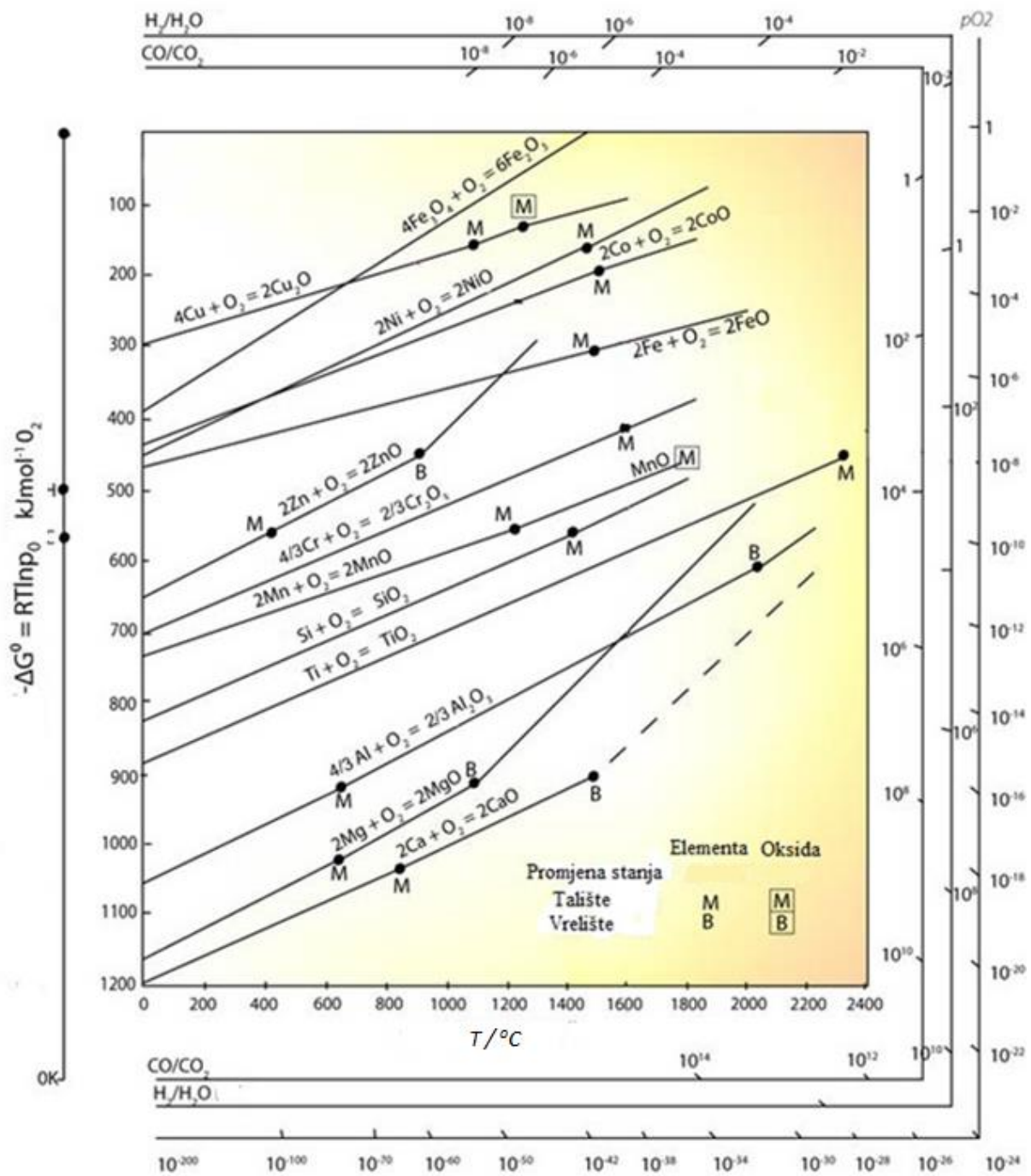
Standardne slobodne energije reakcija oksidacije sažete su u Richardson – Ellinghamovom dijagramu, slika 2 [9, 10]. Na njima je ΔG^o prikazana u ovisnosti o temperaturi. Pošto su reakcije svedene na 1 mol O_2 , one prate $\Delta G^o = RT \ln p_{O_2}$ i moguća je dodatna os p_{O_2} . Pomoću tih dijagrama moguće je predvidjeti oksidaciju ovisno o tlaku kisika i temperaturi.

Dodatne osi, omjeri CO/CO_2 i H_2/H_2O , odnose se na ravnotežu u plinskoj fazi po reakcijama:



Ravnotežni iznos p_{O_2} reakcije pri zadanoj temperaturi određuje se povlačenjem ravne linije iz točke $\Delta G^o = 0$ kroz liniju reakcije pri traženoj temperaturi do osi tlaka p_{O_2} na desnoj strani dijagrama gdje se očitava.

Grafovi slobodnih energija gotovo su ravne i međusobno paralelne linije (promjene nagiba su posljedica promjene stanja). Na temelju jednadžbe (1) i linearnosti grafova može se zaključiti da su ΔH^o i ΔS^o konstantni. Pritom pozitivni nagibi grafova odgovaraju negativnoj promjeni entropije. To je posljedica činjenice da je entropija plinova mnogo veća od one za krutine. Tako je najveća komponenta ΔS^o u reakciji (2) povezana uklanjanjem 1 mola plinske faze [8, 9].



Slika 2. Richardson – Ellinghamov dijagram [10]

Osim grafičke, postoji i analitička metoda proračunavanja ravnoteže [9]. Primjer takvog proračuna može dati oksidacija željeza u wüstit (FeO) pri 1000 °C po reakciji:



U tablici 2 se za reakciju može naći podatak slobodne Gibbsove energije:

$$\Delta G^o = -264890 + 65,4T \text{ Jmol}^{-1} \quad (13)$$

$$\Delta G_{1273}^o = -264890 + 65,4 \times 1273K = -181640 \text{ Jmol}^{-1} \quad (14)$$

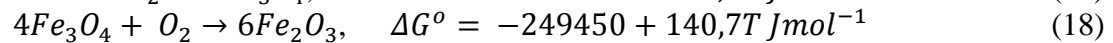
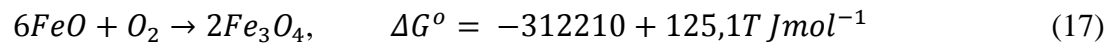
Izračunata negativna vrijednost slobodne Gibbsove energije ukazuje na mogućnost spontane reakcije. Konstanta ravnoteže i parcijalni tlak izračunavaju se po jednadžbi (9) [9]:

$$K_p = e^{\left(\frac{-\Delta G_{1273}^o}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{181640}{1273 \times 8,314}\right)} = 3,6 \times 10^{-6} \quad (15)$$

$$p_{O_2}(FeO) = e^{\left(\frac{2\Delta G_{1273}^o}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{-2 \times 181640}{1273 \times 8,314}\right)} = 0,37 \text{ Pa} \quad (16)$$

Dakle, pri parcijalnom tlaku 0,04 Pa u ravnoteži su Fe i FeO. Pri nižem parcijalnom tlaku kisika od izračunatog površina Fe ne oksidira, a eventualni FeO se reducira u Fe, dok se pri višem tlaku oksidacija Fe odvija do nestanka reaktanata [9].

U stvarnosti željezo tvori i više okside, Fe₂O₃ (hematit) i Fe₃O₄ (magnetit).



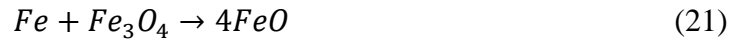
Ravnotežni tlakovi kisika za ove reakcije proračunato po jednadžbama (15 i 16) pri T = 1000 °C iznose [9]:

$$p_{O_2}(Fe_3O_4) = 6,41 \text{ Pa} \quad (19)$$

$$p_{O_2}(Fe_2O_3) = 4269,71 \text{ Pa} \quad (20)$$

2.1.2 Kemijska ravnoteža čistog metala i više njegovih oksida

U prethodnom poglavlju zaključeno je kako se održavanjem nivoa $p_{O_2} = 0,37$ Pa omogućuje stvaranje dva oksida: FeO (wüstit) i Fe₃O₄ (magnetit), ali ne i trećeg, Fe₂O₃ (hematit). S vremenom svo željezo prelazi u magnetit koji je potom u ravnoteži s plinom u atmosferi [9]. No, zanima nas ranija faza dok preostaje željeza pitajući se hoće li se odviti reakcija:

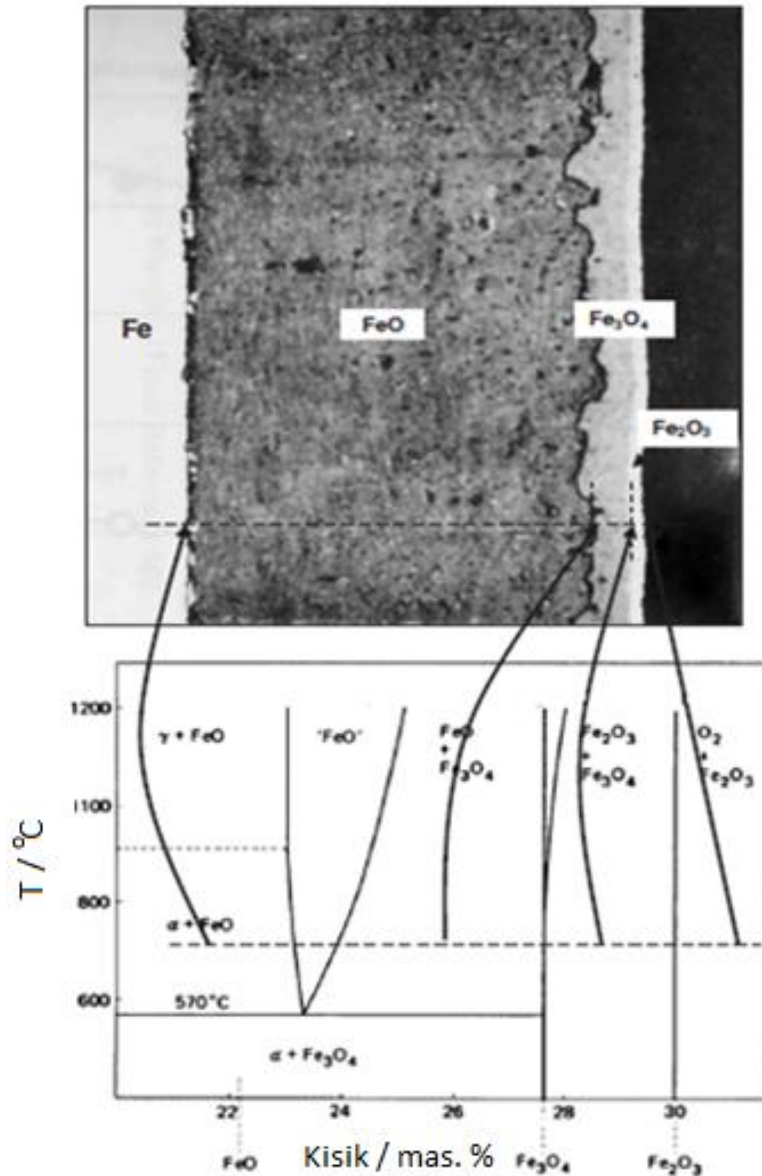


Pri T = 1000 °C promjena Gibbsove energije reakcije (21) računa se iz promjene Gibbsove slobodne energije stvaranja FeO i Fe₃O₄ [9]:

$$\Delta G_{1273}^o(21) = 4\Delta G_{1273}^o(14) - \Delta G_{1273}^o(18) = -57360 \text{ Jmol}^{-1} \quad (22)$$

Rezultat pokazuje da je wüstit koji se formira između željeza i magnetita stabilniji te se predviđaju dva sloja oksida.

Do sličnog zaključka može se doći promatranjem Fe – O faznog dijagrama, slika 3 [9]. Taj dijagram sastava i temperature pokazuje područja postojanja različitih mogućih faza. Može se vidjeti da wüstit nije zapravo „FeO“, već metalni oksid deficitaran kisikom Fe_{1-x}O, gdje x varira u ovisnosti o temperaturi. Magnetit također odstupa od stehiometrije pri visokim temperaturama, a najviši oksid, hematit je blizu stehiometrije pri svim temperaturama. Dijagram također otkriva da je wüstit nestabilan ispod 570 °C [9]. Odstupanje oksida od stehiometrije je nepovoljno s antikorozijskog stajališta.



Slika 3. Presjek željeznih oksida s ucrtanim difuzijskim putem na faznom dijagramu [9]

Fazni dijagrami sažimaju eksperimentalna opažanja ravnoteže. Fe – O dijagram informira nas da je pri $1370 > T > 570$ °C željezo u ravnoteži s $Fe_{1-x}O$ [9]. Pri višim sadržajima kisika wüstit može postojati s magnetitom, magnetit s hematitom i hematit s plinovitim O_2 . Taj redoslijed je onaj kojim su oksidni slojevi raspoređeni na izotermički oksidiranom željezu kako je prikazano na slici 3. Sastav slojeva po debljini, od željeza do kisika, može se također ucrtati u fazni dijagram. Rezultirajuća linija je *difuzijski put* i pokazuje promjene koncentracije koja pokreće difuziju unutar reakcijskog sustava.

Primjenom *Gibbsovog pravila faza* na dvokomponentni sustav Fe – O može se zaključiti da su jednofazna područja nulvarijantna, tj. da njihov sastav može varirati [9].

To je slučaj u $Fe_{1-x}O$ i Fe_3O_4 pri visokim temperaturama i vrlo malo u Fe_2O_3 , što i nije vidljivo na faznom dijagramu. To je stupanj slobode koji omogućava stvaranje *koncentracijskog gradijenta* čime se pokreće difuzija, a time i rast oksidnog sloja. Dvofazna područja su, međutim, fiksno sastava. U odsutnosti bilo kakvih koncentracijskih gradijenata, disperzna dvofazna područja ne mogu rasti i tako nisu pronađena u sloju okujine [9]. Umjesto toga, dvofazna područja sastoje se od oštih graničnih površina, što se vidi na slici 3. Iz istog razloga se wüstit ne može formirati kao čestica unutar željeza.

2.1.3 Topljivost kisika u metalu

U proučavanju formiranja unutarnjih precipitata oksida (slika 4) potrebno je razmotriti otapanje kisika po jednadžbi:



gdje podcrtan simbol označava otopljenu tvar u čvrstoj tvari (metal) [9]. Obično se koncentracija izražava u molnim udjelima, N_i i može se pisati:

$$N_O = K_{23} p_{O_2}^{1/2} \quad (24)$$

što predstavlja *Sievertsovu jednadžbu* [9]. To je eksperimentalna demonstracija kojom se dokazalo da se plinoviti kisik, dušik i sumpor u metalu otapaju u atomarnom obliku.

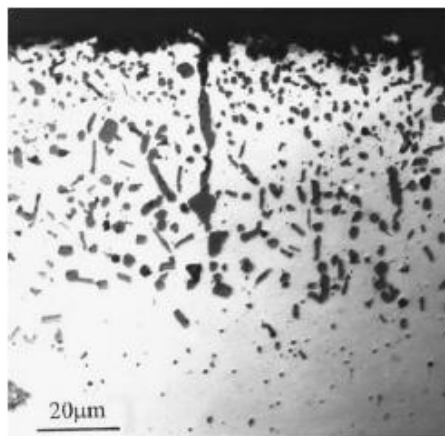
Vrijednost K_{23} je povezana sa ΔG° u jednadžbi (23) sljedećim načinom:

$$\Delta G(23) = \overline{\Delta H}_O - T\Delta\bar{S}^{xs} + RT\ln N_O - \frac{1}{2}RT\ln p_{O_2} \quad (25)$$

gdje je $\overline{\Delta H}_O$ promjena entalpije otapanja kisika, T termodinamička temperatura, $\Delta\bar{S}^{xs}$ promjena entropije otapanja, N_O molni udio kisika u metalu i p_{O_2} parcijalni tlak kisika. Podaci za topljivost kisika u željezu i niklu navedeni su u tablici 3. Maksimalni tlak p_{O_2} primjenjiv u jednadžbi (25) je ravnotežni tlak formiranja najnižeg oksida. Računajući K_{23} iz tablice 3 nalazi se da je odgovarajući limit topljivost kisika u austenitnom željezu ispod oksida $3,7 \times 10^{-6}$ molnih udjela [9]. Ako je u slučaju legure prisutno dovoljno otopljenog kisika i ako je oksid iznimno stabilan, on može reagirati s otopljenim metalom u leguri tvoreći precipitate oksida što je nepovoljno za konstrukcijski materijal.

Tablica 3. Vrijednosti otapanja kisika u Fe i Ni [9]

Metal	$\overline{\Delta H}_O$ (kJmol ⁻¹)	$\overline{\Delta S}_O^{xs}$ (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
Ni	-182,0	-107,6
α - Fe	-156,6	-81,0
γ - Fe	-175,1	-98,8



Slika 4. Unutarnji precipitati Cr₂O₃ u leguri Fe – 5Cr nastali korozijom u atmosferi Ar – H₂ – H₂O pri 1000 °C [9]

2.1.4 Kemijska ravnoteža legure i jednog oksida

Legure su čvrste otopine u kojima je potrebno uračunati *aktivitete* komponenti, odnosno mjeru odstupanja od čiste tvari [9]. Analogno pristupu idealnim plinovima, aktivitet komponente u otopini može se definirati kao [9]:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln a_i = \bar{G}_i - \bar{G}_i^o \quad (26)$$

gdje mjera aktiviteta odgovara standardnom stanju u kojem je $\mu_i = \mu_i^o$ (čista tvar). U tom slučaju se idealna otopina definira kao ona u kojoj su potencijali svih komponenti povezani s vlastitim molnim udjelima (N_i) [9]:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln N_i \quad (27)$$

Realne otopine odstupaju od idealnih te se s njima postupa uvođenjem *koeficijenta aktiviteta*, γ , ovisnog o sastavu, temperaturi i tlaku [9]:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \gamma_i N_i \quad (28)$$

Uvid u termodinamiku realnih otopina može pružiti entalpija i entropija miješanja tako da je [9]:

$$RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i^{xs} = \bar{H}_i^{xs} - T \bar{S}^{xs} \quad (29)$$

gdje je \bar{G}_i^{xs} slobodna energija miješanja komponente i , \bar{H}_i^{xs} entalpija miješanja komponente i , T termodinamička temperatura i \bar{S}^{xs} entropija miješanja. Korisni podaci o vrijednostima \bar{G}^{xs} , \bar{H}^{xs} i \bar{S}^{xs} za binarne legure mogu se pronaći u tablicama Kubaschewskog i Alcocka [9].

Razmotrimo binarnu leguru A – B u reakciji s kisikom gdje je $\Delta G^o(\text{AO}) \neq \Delta G^o(\text{BO})$, tj. jedan oksid je stabilniji od drugog. Legure Fe – Ni i Fe – Cr su od posebnog interesa jer su brzine rasta NiO i Cr₂O₃ puno sporije od FeO. Postavlja se pitanje kolika je potrebna koncentracija nikla ili kroma u leguri da bi se dobili željeni oksidi. Ta situacija može se formulirati reakcijom [9]:



Stanje za kemijsku ravnotežu može se izraziti kao [9]:

$$\Delta G^o = \mu_{\text{Fe}}^o + \mu_{\text{NiO}}^o - \mu_{\text{FeO}}^o - \mu_{\text{Ni}}^o = -RT \ln \frac{a_{\text{NiO}} a_{\text{Fe}}}{a_{\text{FeO}} a_{\text{Ni}}} \quad (31)$$

Uz pretpostavku čistih i nepomiješanih tvari tako da je $a_{\text{NiO}} = 1 = a_{\text{FeO}}$, procjenjena promjena ΔG^o za jednadžbu (30) pri $T = 1000$ °C iznosi [9]:

$$\Delta G^o(30) = \Delta G^o(\text{NiO}) - \Delta G^o(\text{FeO}) = +55760 \text{ Jmol}^{-1} \quad (32)$$

U ravnoteži je [9]:

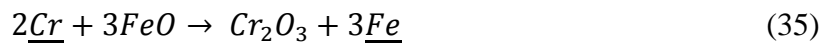
$$\frac{a_{Ni}}{a_{Fe}} = 194 \quad (33)$$

i potrebni su visoki sadržaji nikla u leguri. Aproksimirajući leguru kao idealnu otopinu te preformulacijom jednadžbe (33) kao:

$$\frac{N_{Ni}}{1 - N_{Ni}} = 194 \quad (34)$$

nalazi se rješenje da je $N_{Ni} = 0,995$. Iz toga proizlazi da legiranje niklom ne može biti metoda za postizanje oksidacijske otpornosti čelika [9].

S druge strane, za Fe – Cr leguru formuliramo reakciju kao [9]:



Ravnoteža te reakcije izražava se kao [9]:

$$\frac{a_{Cr_2O_3} a_{Fe}^3}{a_{FeO}^3 a_{Cr}^2} = \exp \left[-\frac{\Delta G^o(35)}{RT} \right] \quad (36)$$

Uz ponovnu pretpostavku čistih i nepomiješanih oksida, promjena slobodne Gibbsove energije procjenjuje se iz jednadžbe [9]:

$$\Delta G^o(35) = \Delta G^o(Cr_2O_3) - 3\Delta G^o(FeO) \quad (37)$$

i iznosi $-244590 \text{ Jmol}^{-1}$ pri $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ što odgovara [9]:

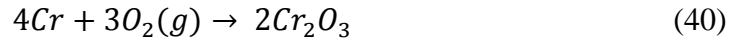
$$\frac{a_{Cr}^2}{a_{Fe}^3} = 9 \times 10^{-11} \quad (38)$$

Pretpostavljajući da je u tako razrijeđenoj otopini $a_{Fe} = N_{Fe} \approx 1$, može se naći da je $a_{Cr} \approx 1 \times 10^{-5}$. Tablice Kubaschewskog i Alcocka za feritne Fe – Cr legure pokazuju da kada $N_{Cr} \rightarrow 0$, $\overline{\Delta H}_{Cr} = +25100 \text{ Jmol}^{-1}$ i $\overline{\Delta S}_{Cr}^{xs} = +10,25 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ [9]. Uvrštenje tih vrijednosti u jednadžbu (29) dovodi do vrijednosti $\gamma_{Cr} = 3,1 \times 10^{-6}$ pri $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Tako potreban aktivitet kroma od 1×10^{-5} je ekvivalentan $N_{Cr} \approx 3 \times 10^{-6}$ i upotreba kroma kao legirnog elementa za zaštitu od oksidacije, barem termodinamički, čini se vrlo privlačnom [9].

Na pitanje formiraju li se oksidi kao vanjski slojevi ili interni precipitati može se odgovoriti tek kinetičkom analizom. Pretpostavljajući da se interna oksidacija odvija unutar razrijeđene legure, može se vidjeti kako se ona odvija između otopljenih vrsta [9]:



Vrijednost ΔG reakcije (39) može se naći iz promjene slobodne Gibbsove energije u reakcijama [9]:



$$\Delta G^o(40) = -1\,120\,270 + 259,83T \text{ Jmol}^{-1} \quad (43)$$

$$\overline{\Delta G}_{Cr}(41) = 25\,100 - 10,25T + RT \ln N_{Cr} \text{ Jmol}^{-1} \quad (44)$$

$$\overline{\Delta G}_O(42) = -175\,100 - 98,8T + RT \ln N_O \text{ Jmol}^{-1} \quad (45)$$

Iz jednadžbe:

$$\Delta G(39) = \Delta G^o(40) - 2\overline{\Delta G}_{Cr}(41) - 3\overline{\Delta G}_O(42) \quad (46)$$

može se naći da je u ravnoteži:

$$0 = \Delta G^o(39) = -645\,170 - 16,07T - 2RT \ln N_{Cr} - 3RT \ln N_O \quad (47)$$

i da je pri $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$N_{Cr}^2 N_O^3 = K_{sp} = 4 \times 10^{-28} \quad (48)$$

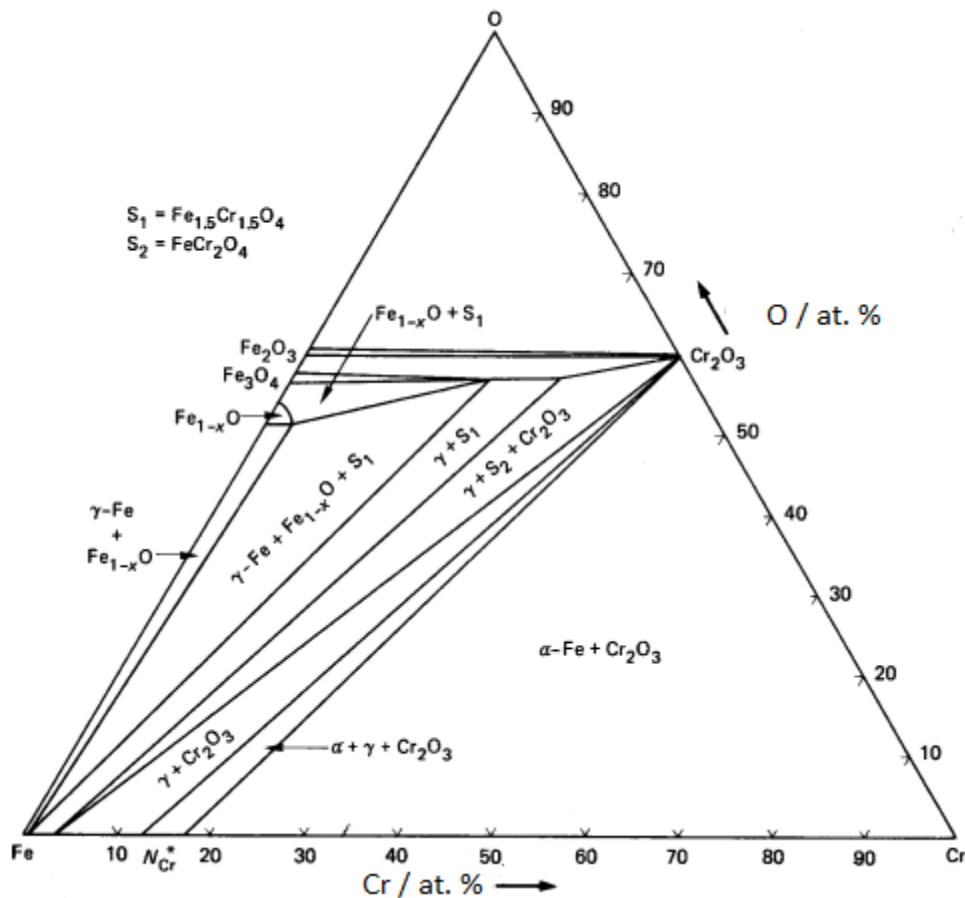
gdje je ravnotežna konstanta K_{sp} poznata kao *konstanta produkta topljivosti* [9].

Maksimalna vrijednost p_{O_2} dostupna razrijeđenoj Fe – Cr leguri je nivo postavljen Fe – FeO ravnotežom koja za čisto željezo iznosi 0,37 Pa pri 1000 °C i rezultira sa $N_O = 3,1 \times 10^{-6}$. Iz jednadžbe (48) proizlazi da je $N_{Cr} = 2,8 \times 10^{-5}$ te da bilo koja Fe – Cr legura koja sadrži više od 28 ppm kroma može formirati unutarnje Cr_2O_3 precipitate [9]. Međutim, formiranje vanjskog Cr_2O_3 sloja ne može se predvidjeti samo termodinamičkim načinom. Uz to pretpostavka čistih i nepomiješanih tvari nije uvijek točna.

2.1.5 Kemijska ravnoteža legure i više oksida

Binarna legura koja reagira s kisikom tvori ternarni sustav. Skup faza koje mogu koegzistirati u lokalnoj ravnoteži pri fiksnoj temperaturi predstavljaju se izotermičkim presjekom ternarnog faznog dijagrama [9].

Na primjer, na slici 5 prikazan je sustav Fe – Cr – O kao *Gibbsov trokut sastava* u kojem je $N_{Fe} + N_{Cr} + N_O = 1$. Dvije faze legure su označene na Fe – Cr binarnoj strani dijagrama: austenit sa $N_{Cr} < 0,13$ i ferit sa $N_{Cr} > 0,17$. Tri željezna oksida su prikazana na Fe – O strani i jedan oksid kroma na Cr – O strani.



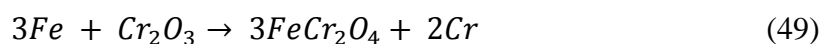
Slika 5. Ternarni ravnotežni dijagram faza sustava Fe – Cr – O pri 1200 °C [9]

Na slici se vidi da $Fe_{1-x}O$ otapa značajne količine kroma i topljivost ovisi o stehiometriji wüstita. Spinelna faza Fe_3O_4 otapa značajne količine kroma do terminalnog sastava $FeCr_2O_4$, a strukturno slični Fe_2O_3 i Cr_2O_4 tvore kontinuiranu čvrstu otopinu pri toj temperaturi [9].

Ternarni fazni dijagrami imaju donekle mogućnost predviđanja produkta oksidacije legura, ali *difuzijski put* nije odmah vidljiv bez kinetičkih podataka [9].

Fe – Cr – O dijagram otkriva da je nužan uvjet za formiranje Cr_2O_3 na granici metal – oksidni sloj koncentracija kroma na površini metala veća od točke $N_{\text{Cr}} > 0,04$. To je puno više od one proračunate jednačbom (36) kao $a_{\text{Cr}} = 10^{-4}$ pri $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Razlika leži u zanemarivanju formiranja spinela u prethodnom razmatranju. Kao što pokazuje dijagram, stabilnost kromom bogatog spinela jednaka je onoj od Cr_2O_3 kada je $N_{\text{Cr}} \approx 0,04$ pri $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Kompetitivna reakcija može se reformulirati kao [9]:



za koju je:

$$\Delta G^\circ(49) = 56690 - 14,0T \text{ Jmol}^{-1} \quad (50)$$

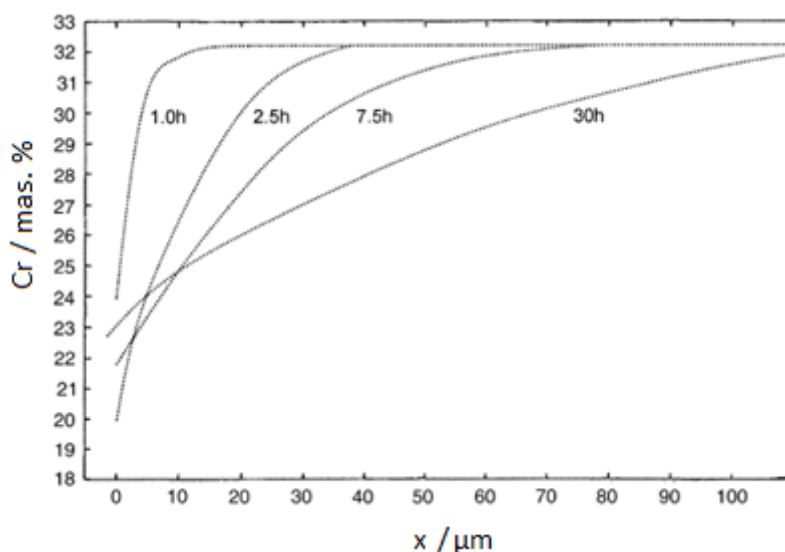
$$K = \frac{a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} a_{\text{Cr}}^{2/3}}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{4/3} a_{\text{Fe}}} \quad (51)$$

Pretpostavljajući da su oksidi čiste, nepomiješane tvari i aproksimirajući $a_{\text{Fe}} \approx N_{\text{Fe}} \approx 1$, može se naći da je:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -\frac{2}{3} \Delta \mu_{\text{Cr}} \quad (52)$$

i da je pri $1200\text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta \mu_{\text{Cr}} = -54102 \text{ Jmol}^{-1}$ [9]. Potom se korištenjem jednačbe (51) može naći da vrijednost N_{Cr} koja zadovoljava ravnotežu između spinela i Cr_2O_3 iznosi 0,03, što se razumno slaže s faznim dijagramom [9].

Treba naglasiti da samo $N_{\text{Cr}} > 0,03$ u leguri nije dovoljno za postizanje zaštitnog sloja Cr_2O_3 zbog trošenja kroma na površini legure uslijed njegove selektivne oksidacije, kako je prikazano na koncentracijskom profilu površine metala, slika 6 (x – udaljenost od površine) [9]. Stvarna koncentracija na površini određena je difuzijom kroma iz unutrašnjosti legure i njegovim odstranjivanjem u sloj. Tako eksperimentalna istraživanja pokazuju da je pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$ u kisiku potrebno najmanje 14 % Cr u leguri kako bi se održao rast vanjskog sloja Cr_2O_3 [9].



Slika 6. Trošenje kroma u površini Fe – 32Cr legure ($T = 977\text{ }^\circ\text{C}$) [9]

2.2 KINETIČKI ASPEKT VISOKOTEMPERATURNE OKSIDACIJE METALA I NJIHOVIH LEGURA

U termodinamičkom aspektu proučavala se ravnoteža u korozijskom sustavu, ali bez podataka o brzini korozije. U kinetičkom aspektu proučavaju se kinetičke zakonitosti korozije i utjecajni faktori na njenu brzinu i mehanizam poput svojstva oksida, temperature, p_{O_2} i difuzijskog toka legirajućih elemenata u metalu.

2.2.1 Mehanizam visokotemperaturne oksidacije

Reakcija metala s kisikom pri visokoj temperaturi može se zapisati kao [11]:

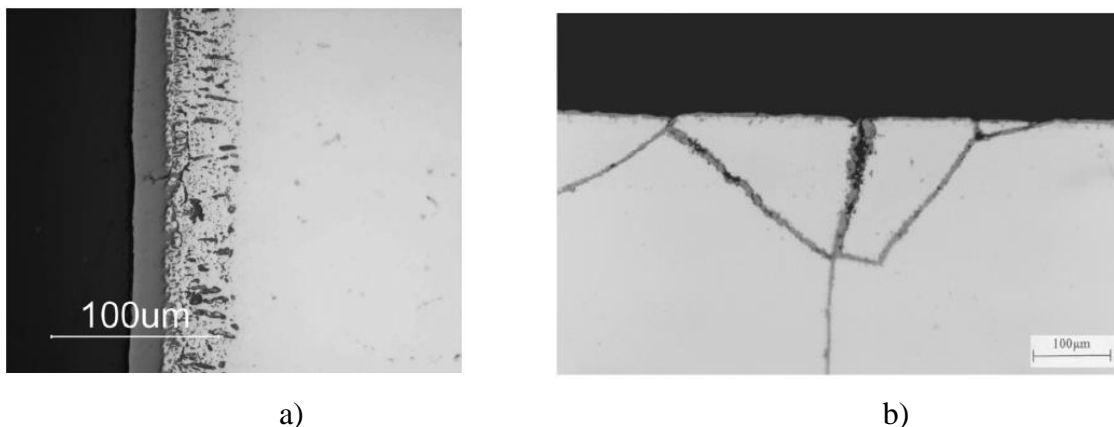


Ona dovodi do stvaranja sloja čvrstog oksida i nastavlja se samo prijenosom mase, tj. *difuzijom* metala i kisika kroz metal i oksidni sloj. Mehanizam reakcije je kompleksan, ali se može razložiti u korake kao što su [9]:

1. Dotok kisika do granične površine oksid - kisik transferom mase u plinskoj fazi,
2. Ugradnja kisika na površinu oksida,
3. Dotok reagirajućeg metala iz legure do granične površine legura – oksid,
4. Ugradnja metala iz legure u oksidni sloj i
5. Transport metala i/ili kisika kroz oksidni sloj.

Određivanje brzine tih koraka zahtijeva računanje prijenosa mase u plinskoj fazi, difuzije u oksidu i leguri te redoks reakcije na graničnim površinama faza (zanemariv utjecaj), a ukupna brzina korozije uvjetovana je najsporijim korakom [9].

Pregledom literature mogu se uočiti dva načina odvijanja korozije (unutarnja i vanjska oksidacija), ovisno o iznosu parcijalnog tlaka kisika u plinskoj atmosferi, topljivosti kisika, tlaku disocijacije oksida, koncentraciji legirajućeg elementa i difuziji u metalnoj i oksidnoj fazi, kako je prikazano na slici 7 i u tablici 4 [1, 9]. Faktori koji promoviraju unutarnju, odnosno vanjsku oksidaciju legure navedeni su u tablici 5.

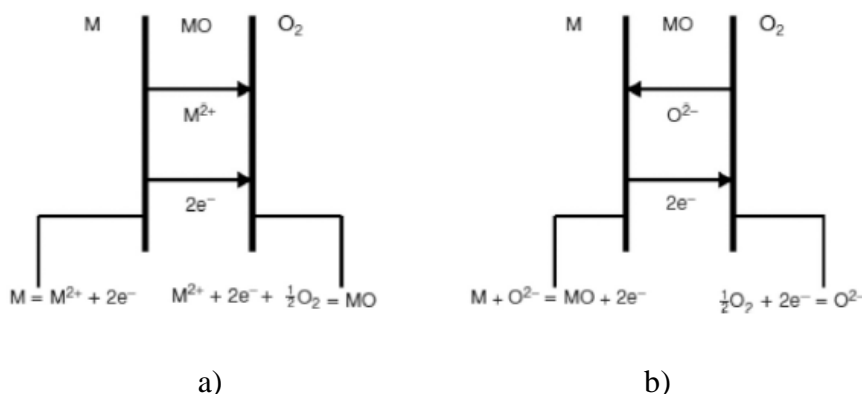


Slika 7. a) Unutarnja oksidacija aluminijskog i vanjski sloj oksida Cr₂O₃ na 60HT vatrootpornom čeliku pri $T = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ i $p_{O_2} = 3,37 \text{ Pa}$ i b) korozija na granicama zrna Ni - 22Cr legure (precipitacija Cr₂O₃) [9]

Tablica 4. Načini visokotemperaturne oksidacije binarne legure [1]

$p_{O_2} < p_{O_2}^A$	$p_{O_2} > p_{O_2}^A$
Unutarnja oksidacija komponente B (razrijeđena otopina komponente B)	Vanjska oksidacija komponente A Unutarnja oksidacija komponente B (razrijeđena otopina komponente B)
Vanjska oksidacija komponente B (koncentrirana otopina komponente B)	Vanjska oksidacija komponente B (koncentrirana otopina komponente B)
	Formiranje smjese oksida (AO + BO) (umjereno koncentrirana komponenta B)

Kako su oksidni slojevi po prirodi ionski, difuzijom se odvija prijenos nabijenih čestica - aniona, kationa i elektrona, odnosno pozitivnih i negativnih šupljina u oksidima poluvodičkih svojstava (oksidni p – ili n – tipa), što je ilustrirano na slici 8 [11]. To je objašnjeno Wagnerovom teorijom visokotemperaturne oksidacije [9]. Ionska provodnost temelji se na nestehiometrijskim kristalnim rešetkama u kojima defekti rešetke imaju ključnu ulogu u mobilnosti iona, što je opisano Frankeleovim i Schottkyjevim konceptom defekata [11]. Npr. Al₂O₃ oksid pruža bolja zaštitna svojstva od Cr₂O₃ oksida jer puno manje odstupa od stehiometrije (10⁻⁴ pri 1000 °C u odnosu na 10⁻³ pri 600 °C) i tako otežava prijenos mase (difuziju) kroz sloj [1].



Slika 8. Proces na graničnoj površini i transportni proces visokotemperaturne oksidacije: a) mobilnost kationa i b) mobilnost aniona [11]

Tablica 5. Glavni uvjeti koji promoviraju unutarnju ili vanjsku oksidaciju legure [1]

Unutarnja oksidacija	Vanjska oksidacija
Legirajući element je manje plemenit od osnovne legure	Dovoljno visok molni udio legirajućeg elementa i/ili dovoljno visok koeficijent difuzije legirajućeg elementa u leguri
Dovoljno visoka pokretljivost kisika u osnovnoj leguri	Dovoljno niska pokretljivost kisika u leguri
Otapanje kisika u leguri nije sprječeno zaštitnim slojem oksida na površini	
Dovoljno niski molni udio legirajućeg elementa	

2.2.2 Kinetička zakonitost visokotemperaturne oksidacije

Brzina visokotemperaturne korozije (oksidacije) općenite jednadžbe:



može se opisati izrazom:

$$\frac{d\xi}{dt} = f(t) \quad (55)$$

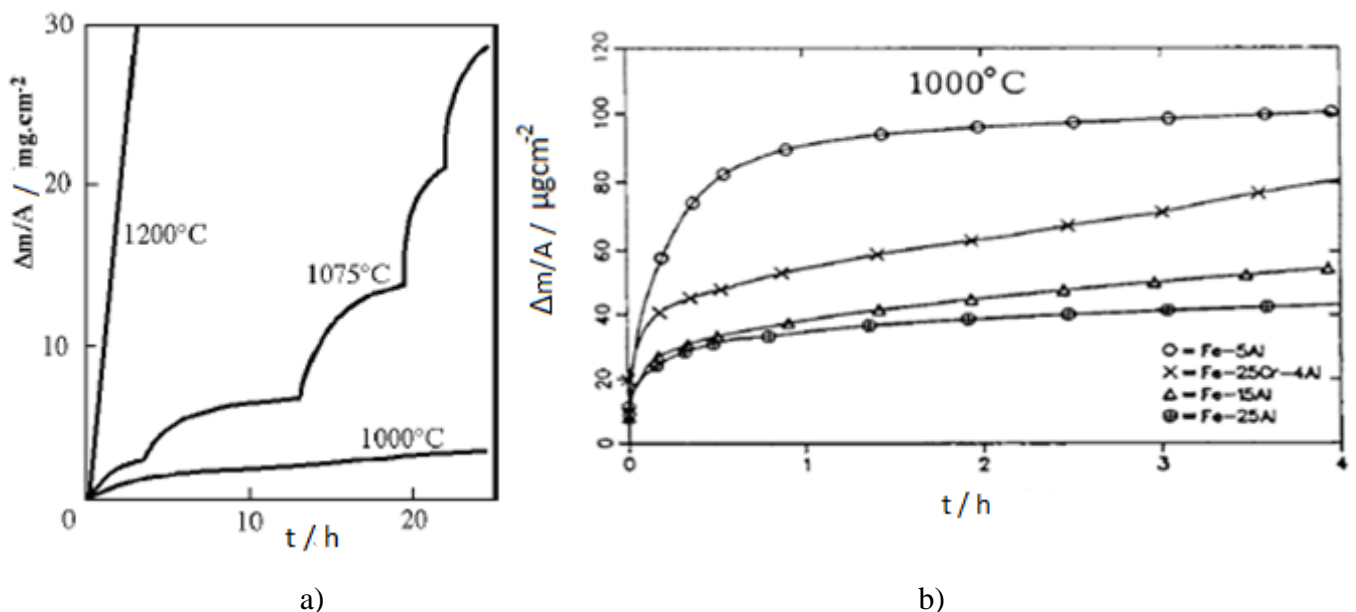
gdje je ξ mjera dosega reakcije u vremenu t [9]. Može se pokazati da je:

$$d\xi = dn_{M_xO_y} = -\frac{dn_M}{x} = -\frac{2dn_{O_2}}{y} \quad (56)$$

gdje je n_i broj molova označene vrste i . Upravo se mjerenjem nastoji odrediti funkcija $f(t)$. Ta funkcija za većinu metala poprima linearni, parabolički ili logaritamski oblik ovisno o faktoru koji kontrolira ukupnu brzinu korozije pa govorimo o *linearnoj*, *paraboličkoj* i *logaritamskoj kinetici* [9]. Međutim, ponekad je teško ili nemoguće pronaći tako jednostavnu funkciju iz eksperimentalnih opažanja [1]. S obzirom na to da se može mjeriti debljina oksidnih slojeva direktnim mikroskopskim promatranjem i da se difuzijske jednadžbe izražavaju u koordinatama položaja, jednadžba (55) može se preformulirati u

$$\frac{dX}{dt} = f(t) \quad (57)$$

gdje je X debljina korozijskog sloja. *Konstante napredovanja korozije* mogu se izraziti u različitim jedinicama, ovisno o tome kojim se veličinama ona definira (debljina oksidnog sloja, prirast mase, gubitak mase itd.). Linearna kinetika može se primijetiti na dijagramu prirasta mase oksidacije kroma pri 1200 °C (slika 9a), a parabolička na dijagramima prirasta mase oksidacije različitih Fe – Al i Fe – Cr – Al legura (slika 9b).



Slika 9. a) Kinetika oksidacije kroma [9] i b) parabolička kinetika oksidacije različitih Fe – Al i Fe – Cr – Al legura [12]

2.2.2.1 Linearna kinetika

Koraci reakcije koji se odvijaju izvan oksidnog sloja neovisni su o X , a ako oni kontroliraju ukupnu brzinu korozije tada je [9]:

$$\frac{dX}{dt} = k_l \quad (58)$$

što integriranjem daje [9]:

$$X = k_l t \quad (59)$$

gdje je k_l linearna konstanta brzine korozije, a integracijska konstanta odražava pretpostavljeno stanje $X = 0$ pri $t = 0$ [9].

Linearna kinetika očekuje se gdje god procesi na graničnoj površini faza određuju ukupnu brzinu korozije. Primjer takve situacije je oksidacija pri visokim temperaturama u razrijeđenoj mješavini kisika, u inicijalnoj fazi korozije ili u slučaju porozne okujine (konstantan mali dotok kisika). Površinski procesi poput disocijacije koje proizvode adsorbirani kisik također mogu dovesti do linearne kinetike [9].

2.2.2.2. Parabolička kinetika

Rast kompaktne okujine uglavnom je difuzijski kontroliran proces što dovodi do paraboličke kinetike kojom korodiraju brojni metali. Paraboličku kinetiku po prvi put su opisali Tammann, Pilling i Bedworth [9]:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} \quad (60)$$

$$X^2 = 2k_p t \quad (61)$$

gdje je k_p parabolička konstanta brzine korozije i $X = 0$ u $t = 0$. Takvom kinetikom korodiraju npr. nikal, krom i željezo. Paraboličke konstante za neke čiste metale upisane su u tablicu 6.

Tablica 6. Paraboličke konstante k_p za neke čiste metale [9]

Metal	Plin	T (°C)	k_p (cm ² s ⁻¹)
Fe	Zrak (101 325 Pa)	1000	2×10^{-7}
Co	O ₂ (101 325 Pa)	1000	$3,3 \times 10^{-9}$
Ni	O ₂ (101 325 Pa)	1000	9×10^{-11}
Cr	O ₂ (101 325 Pa)	1000	6×10^{-14}
Fe	S ₂ (101 325 Pa)	900	7×10^{-6}
Co	S ₂ (101 325 Pa)	1000	2×10^{-7}

2.2.3 Utjecaj difuzije

Oksidacija većine metala kontrolirana je difuzijom metala ili kisika u metalnoj ili oksidnoj fazi o čemu može ovisiti način odvijanja (unutarnja, vanjska oksidacija) i ukupna brzina korozije pa je potrebno razmotriti njene utjecajne faktore.

Stacionarna brzina difuzije u jednoj dimenziji opisana je I. Fickovim zakonom koji odražava empirijsku činjenicu da bilo koja pokretljiva vrsta „teče“ od područja više koncentracije prema području niže koncentracije do postizanja homogenizacije [8]. Parcijalna derivacija u Fickovom zakonu može se aproksimirati razlikom u graničnim vrijednostima i može se pisati:

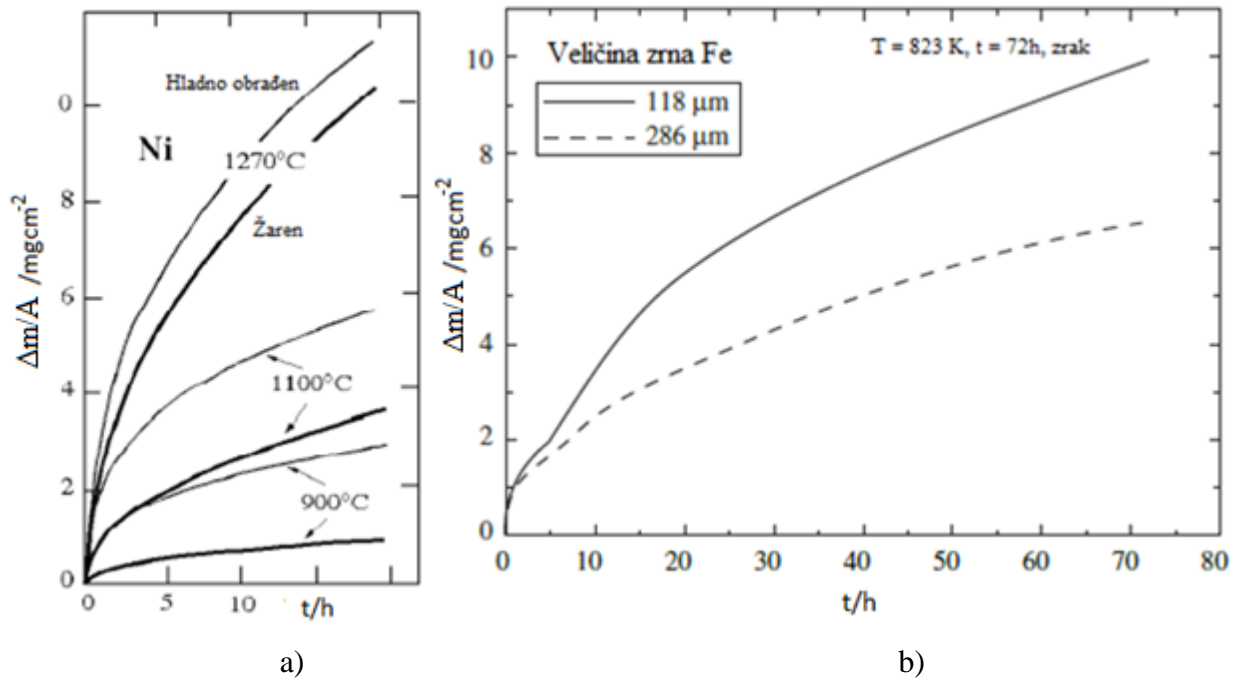
$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{-D(c_2 - c_1)}{x} \quad (62)$$

gdje su c_2 i c_1 koncentracije difundirajuće komponente na granici oksid-plin i oksid-metal, J tok, tj. neto brzina pri kojoj difundirajuća komponenta prolazi kroz jediničnu površinu okomito orijentiranu na smjer difuzije, D difuzijski koeficijent i c koncentracija komponente. Ako difuzija u oksidnom sloju kontrolira ukupnu brzinu korozije u stacionarnim uvjetima to znači da su c_2 i c_1 vremenski nepromjenjivi i može se pisati [8]:

$$k_p = \Omega D (c_2 - c_1) \quad (63)$$

gdje je Ω volumen formiranog oksida po jediničnoj množini difundirajuće komponente. Taj značajan rezultat predstavio je Wagner koji je tako pokazao da je brzina oksidacije određena svojstvima oksida: njegovim difuzijskim koeficijentom i sastavom kada je u ravnoteži s metalom i kisikom [4].

Difuziju pospješuju greške u strukturi oksida (npr. šupljine i granice zrna) i zaštitna svojstva metala pokazuju kompaktni oksidi niskog koeficijenta difuzije (npr. Cr_2O_3 koji usporava difuziju kroma) [1, 9]. Analogno vrijedi i za metal. Hladnom obradbom metala se u njegovu strukturu unose greške koje pomažu odvijanju difuzije [9]. To ilustrira dijagram na slici 10a na kojem je prikazano da hladno obrađeni nikal korodira većom brzinom od žarenog nikla, a iznad 900°C ta se razlika smanjuje zbog utjecaja povećanja zrna nikla. Povećanjem zrna metala smanjuje se brzina korozije jer se time i smanjuje broj granica zrna u metalu u kojima je olakšan transport mase što je vidljivo na slici 10b [13]. Iz tog se razloga unutarnja oksidacija radije odvija na dislokacijama i granicama zrna, slika 7b [9]. Međutim, u nekim legurama s kromom podpovršinske greške olakšavaju inicijalni rast povoljnog Cr_2O_3 i bržu uspostavu stacionarnog stanja [9].



Slika 10. a) Utjecaj hladne obrade na brzinu korozije nikla [9] i b) utjecaj veličine zrna na brzinu korozije (oksidacije) željeza [13]

Za formiranje vanjskog sloja oksida potreban je dovoljno velik *difuzijski tok* legirajućeg elementa da se održi rast vanjskog sloja oksida, tj. potreban je dovoljan *koncentracijski gradijent* što opisuje jednadžba (64) [9]. Tako je korozija npr. Ni – Pt legure s $> 40\%$ Ni kontrolirana difuzijom u oksidu Ni_{1-x}O (tj. metal – deficitarni poluvodički oksid p – tipa), a s $< 40\%$ Ni difuzijom u leguri [9, 14]:

$$\left(N_{Ni}^{(o)} - N_{Ni,i}\right) = \frac{V_{AB}}{V_{NiO}} \left(\frac{\pi k_p}{D}\right)^2 \quad (64)$$

gdje je $N_{Ni}^{(o)}$ molni udio Ni u leguri, $N_{Ni,i}$ udio Ni pri površini metala, V_{AB} volumen legure, V_{NiO} volumen oksida, D difuzijski koeficijent Ni u leguri i k_p parbolička konstanta brzine korozije [9]. Tim načinom može se aproksimativno izračunati minimalni sadržaj legirajućeg elementa koji difuzijom održava rast vanjskog sloja. Pogreška aproksimacije leži u izražavanju difuzijske konstante u leguri (npr. pri višim temperaturama aktivna je difuzija u kristalnoj rešetki, a pri nižim difuzija preko granica zrna) [9]. Kinetički podaci mogu se naći u tablici 7, 8 i 9.

Tablica 7. Kinetički parametri nekih legura [9]

Legura	$N_A^{(o)}$	T (°C)	D_{AB}	k_c (cm ² s ⁻¹)	$N_{A,i}$ (eksperimentalno)
Ni – 28Cr	0,30	1000	$4,1 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-13}$	0,24
		1200	$3,9 \times 10^{-10}$	$7,2 \times 10^{-13}$	0,26
Fe – 28Cr	0,29	1000	$4,1 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-12}$	0,24
		1200	$3,9 \times 10^{-9}$	$3,9 \times 10^{-12}$	0,26
Fe – 4,4Al	0,087	000	$8,4 \times 10^{-9}$	$2,6 \times 10^{-16}$	0,087
		1200	$2,1 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-13}$	0,087
Fe – 12Al	0,22	1000	$8,4 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-18}$	0,22
		1200	$2,1 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-16}$	0,22
Ni – 10Al	0,19	1200	1×10^{-9}	$4,0 \times 10^{-13}$	0,17

Tablica 8. Minimalne koncentracije legirajućeg elementa $N_{B,min}$ koje održavaju rast vanjskog sloja oksida [9]

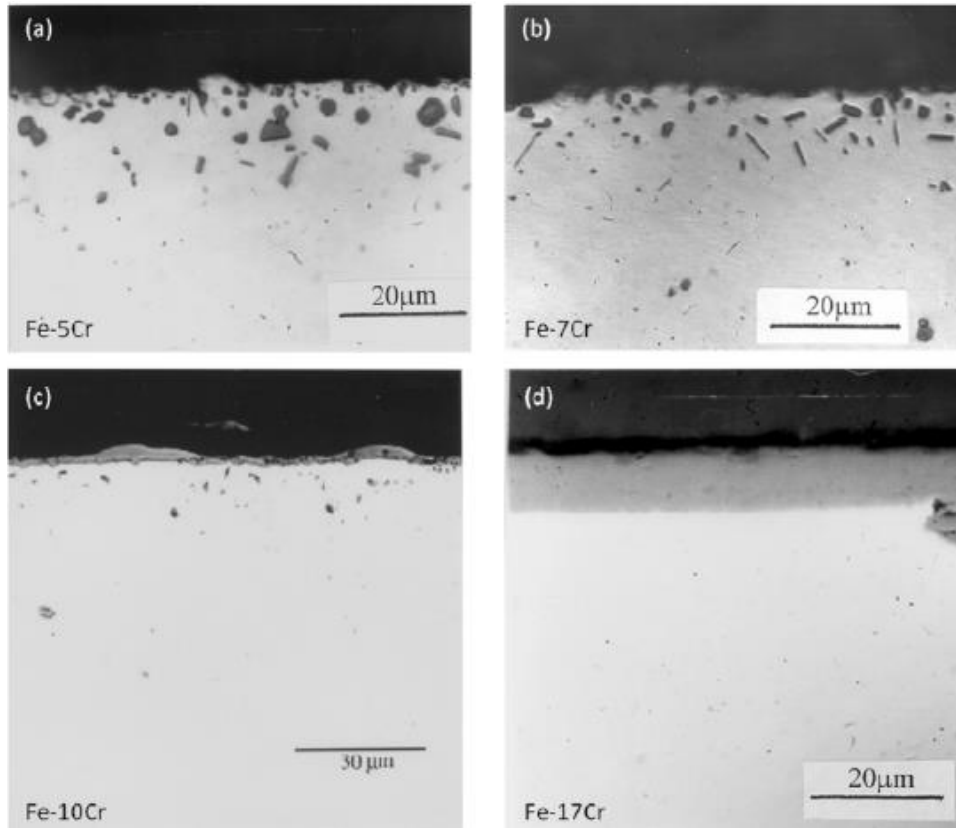
Legura	Oksid	Temperatura, °C	$N_{B,min}$
Ni – Cr	Cr ₂ O ₃	1000	0,15
Fe – Cr	Cr ₂ O ₃	1000	0,14
Ni – Al	Al ₂ O ₃	1200	0,12 – 0,24
Fe – Al *	Al ₂ O ₃	1300	0,02 – 0,04

* Opaženo na Fe – Cr – Al leguri selektivnom oksidacijom Al u Al₂O₃

Tablica 9. Vrijednosti pokretljivosti kisika D_O za internu oksidaciju [9]

Legura	T (°C)	U matrici A		U leguri AB		$N_O^{(s)} D_O / N_B^{(o)} D_B$
		$N_O^{(s)}$ (cm ² s ⁻¹)	D_O (cm ² s ⁻¹)	D_B (cm ² s ⁻¹)	$N_B^{(o)}$	
Fe – Cr	1000	$4,5 \times 10^{-6}$ (α)	$3,5 \times 10^{-6}$ (α)		0,054	
		$3,3 \times 10^{-6}$ (γ)	$7,3 \times 10^{-7}$ (γ)	$1,5 \times 10^{-11}$ (γ)		3,0
Fe – Al	1000	$4,5 \times 10^{-6}$ (α)	$3,5 \times 10^{-6}$ (α)	$4,2 \times 10^{-10}$ (α)	0,020	1,9
		$3,3 \times 10^{-6}$ (γ)	$7,3 \times 10^{-7}$ (γ)			
Fe – Si	1150	$1,5 \times 10^{-5}$ (α)	$9,3 \times 10^{-6}$ (α)	$6,3 \times 10^{-9}$ (α)	0,016	1,4
		$9,0 \times 10^{-6}$ (γ)	$3,9 \times 10^{-7}$ (γ)			
Ni – Cr	1000	$4,8 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-9}$	$7,2 \times 10^{-12}$	0,056	10,8
Ni – Al	1200	$9,4 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-9}$	0,043	1,6
Ni – Si	1000	$4,8 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-9}$	$3,9 \times 10^{-11}$	0,016	7

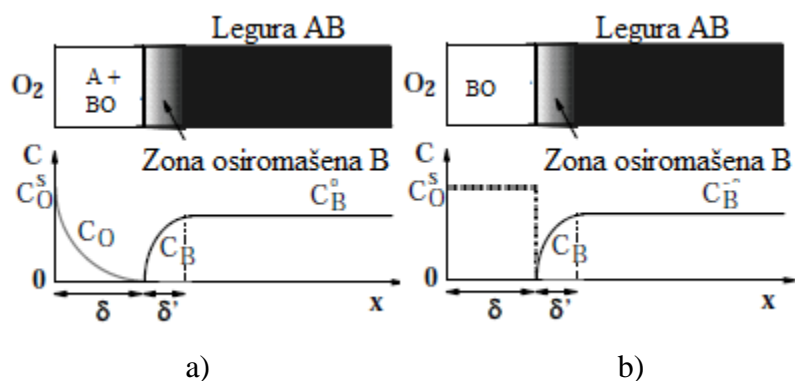
Slučaj utjecaja količine legirajućeg elementa na tok difuzije ilustrira oksidacija razrijeđene Fe – Cr legure, slika 11 a) – d). U razrijeđenoj leguri difuzijski tok kroma nije dovoljan da održi rast vanjskog sloja oksida pa je rezultat nepovoljnija unutarnja oksidacija kroma (unutarnji precipitati oksida Cr_2O_3) [9].



Slika 11. Promjena morfologije oksida Fe – Cr legura različitog sastava u atmosferi $\text{Ar} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [9]

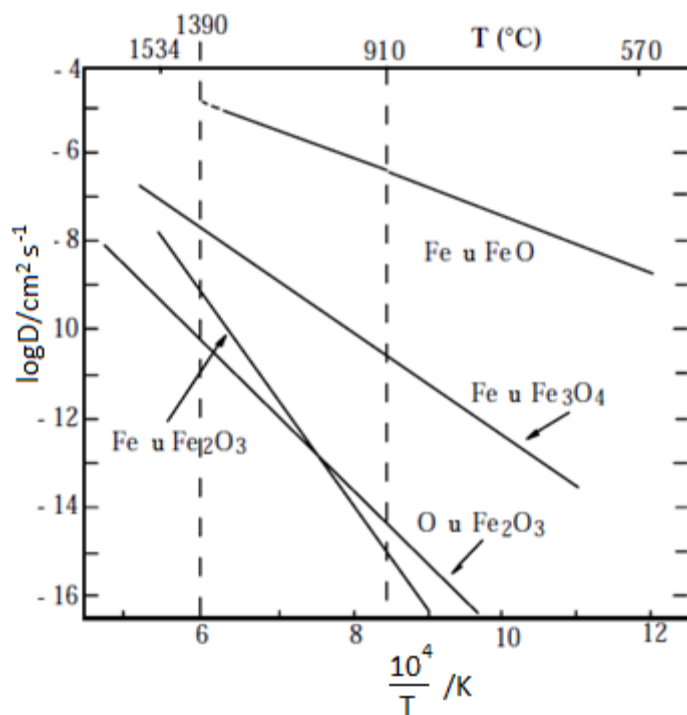
Koncentracijski profili u slučaju unutarnje i vanjske oksidacije shematski su prikazani na slici 12 [1]. U slučaju unutarnje oksidacije atomi kisika difundiraju u razrijeđenu leguru B i formiraju čestice oksida BO raspršene u matrici A u podpovršinskoj zoni debljine δ . Ako je difuzija komponente B dovoljno velika, ona difundira prema van tijekom ovog procesa unutarnje oksidacije da poveća koncentraciju konstituenta B, kao BO, unutar zone oksidacije [1]. Ispod zone oksidacije formira se zona legure osiromašene komponentom B debljine δ' . Debljina te zone oksidacije npr. Fe – 32Cr legure već je prikazana na koncentracijskom profilu na slici 6. Suprotno kromu, aluminij tvori ravan koncentracijski profil, tj. $N_{Al}^{(o)} \approx N_{Al,i}$.

Odvija li se oksidacija difuzijom metala prema van ili kisika prema unutra, može se ispitati *zlatnim markerom* kojim se prati pomicanje prvotne površine metala [7, 13, 14]. Ako se marker ne pomiče, oksidacija se odvija difuzijom metala prema van u oksidni sloj. Ako se marker nađe unutar oksidnog sloja, oksidacija se odvija difuzijom metala prema van i kisika prema unutra.



Slika 12. Koncentracijski profil reaktanata u slučaju a) unutarnje i b) vanjske oksidacije
 c_O – koncentracija kisika, c_B – koncentracija legirajućeg elementa [1]

Primjer odnosa difuzije i debljine oksida može dati oksidacija željeza pri kojoj dolazi do stvaranja tri sloja oksida pri 1000 °C relativnih debljina wüstit (FeO) : magnetit (Fe_3O_4) : hematit (Fe_2O_3) = 94 : 4 : 1. Oksidacija je difuzijski kontrolirana i to difuzijom željeza prema van pomoću kationskih šupljina u oksidu p – tipa (wüstit i magnetit) i difuzijom kisika prema unutra pomoću anionskih šupljina u oksidu n – tipa (hematit). Relativne debljine tih oksida dobro se slažu s odnosom difuzijskih koeficijenata Fe i O u tim slojevima, slika 13 [9].

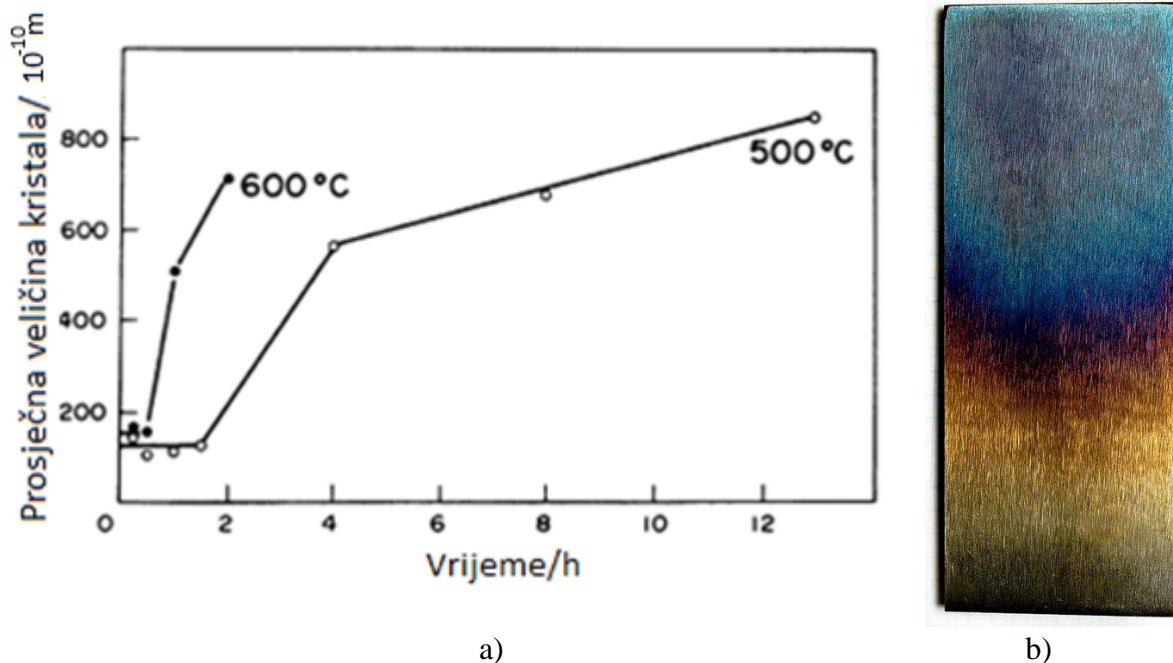


Slika 13. Difuzijski koeficijenti Fe i O u Fe – oksidima [9]

2.2.4 Utjecaj korozivskih produkata

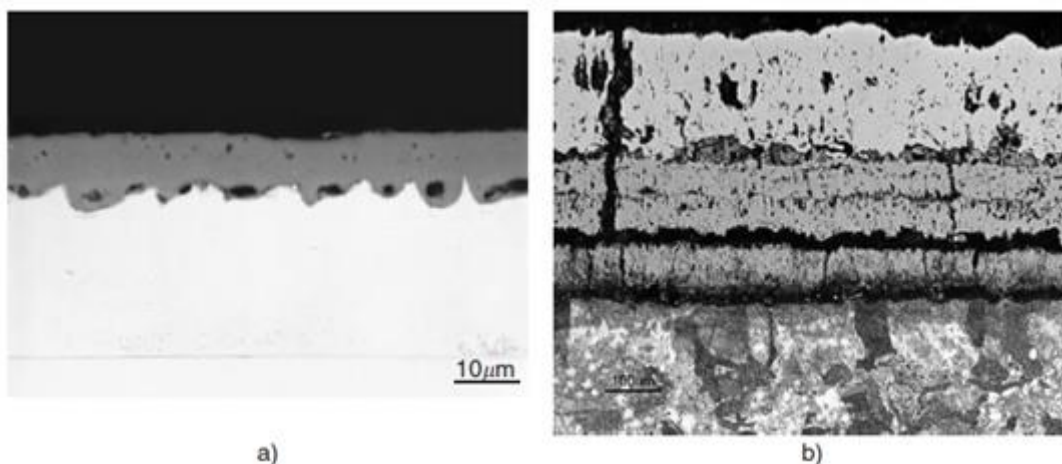
Korozivski produkt (okujina) sprječava izravan sudar reaktanata i otežava prijenos mase do mjesta reakcije čime se koči korozija. Nažalost, različite okujine ne pokazuju povoljna zaštitna svojstva, što zbog njihove prirode (kristalografska građa, specifični volumen, difuzijska konstanta), što zbog uvjeta u kojem nastaju (parcijalni tlak kiska, temperatura, protok plina, temperaturne oscilacije) [1, 4, 8, 9].

Oksidi rastu polikristaliničnom strukturom čija veličina zrna može znatno varirati [9]. Pri nižim temperaturama nastaje finija struktura sklona povećanju zrna s vremenom, temperaturom i debljinom okujine. Ovisnost veličine zrna NiO o temperaturi i vremenu prikazana je na slici 14a. Transport mase tijekom korozije odvija se kroz zrna i po granicama zrna oksida čiji odnos određuje temperatura. Slojevi tanji od 40 nm prozirni su, oni debljine 40 – 500 nm poluprozirni i na njima se opažaju boje interferencije svjetlosti (slika 14b), a još deblji slojevi su neprozirni [8].



Slika 14. a) Prosječna veličina zrna NiO kao funkcija vremena [9] i b) interferencija svjetlosti na uzorku oksidiranog čelika [15]

Utjecaj okujine na brzinu korozije predstavlja Fe – 28Cr legura koja polako formira kompaktan Cr₂O₃ oksidni sloj u reakciji s kisikom pri 900 °C [9]. Ona otežava difuziju kroma (kationski koeficijent difuzije Cr₂O₃ je reda veličine 10⁻¹² cm²s⁻¹) pa je brzina korozije malena, $k_p = 1,4 \times 10^{-9}$ cm²s⁻¹ što predstavlja dobro djelovanje okujine [9]. S druge strane, legura Fe – 7,5Cr pri 850 °C s kisikom tvori nepovoljnu brzorastuću željezom bogatu fazu jer Cr₂O₃ otapa i propušta difuziju Fe pri manjim sadržajima Cr. Ta dva slučaja prikazana su na slici 15 [9].



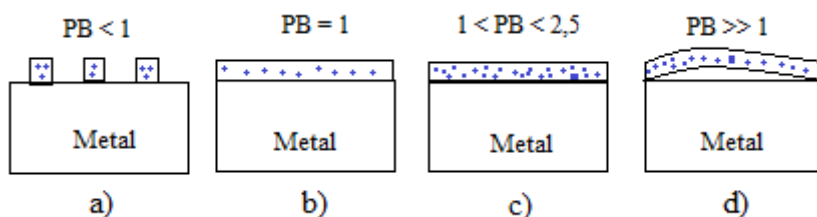
Slika 15. a) Vanjski sloj oksida Cr_2O_3 nastao na Fe – 28Cr leguri u kisiku pri 900 °C i b) željezom bogata okujina nastala na Fe – 7,5Cr leguri u kisiku pri 850 °C [9]

Jedan od osnovnih preduvjeta kompaktnosti okujine je da volumen korozivnog produkta bude jednak ili veći od volumena metala koji oksidira jer samo tada oksidni sloj može pokriti korodiranu plohu i zaštititi ju od daljnje korozije kako je shematski prikazano na slici 16. U suprotnom se pojavljuju naprezanja u sloju koja dovode do njegovog pucanja i odvajanja. Taj uvjet je po istraživačima nazvan Pilling – Bedworthov omjer (PB) [8]:

$$PB = \frac{V_{kp}}{V_m} = \frac{M_{kp}\rho_m}{xM_m\rho_{kp}} \quad (65)$$

gdje je M_{kp} molarna masa korozivnog produkta, ρ_{kp} njegova gustoća, M_m molarna masa metala, ρ_m gustoća metala i x broj atoma metala u formulskoj jedinki korozivnog produkta.

Previsok PB – omjer nije povoljan jer uzrokuje tlačna naprezanja u korozivnom produktu što dovodi do njegovog bujanja, pucanja i odvajanja. Kompaktne slojeve mogu dati korozivni produkti sa PB – omjerom 1 – 2,5. Pilling – Bedworthovi omjeri za neke metalne okside navedeni su u tablici 10.



Slika 16. Shematski prikaz pokrivenosti površine metala oksidom za različite PB omjere.

Na slici 16 a) može se vidjeti napregnut oksid koji puca pa nema zaštitnog djelovanja, dok na slici 16 b) je prikazan kompaktan sloj oksida zaštitnog djelovanja od prodora O_2 . Na slici 16 c) prikazan je vrlo kompaktan sloj oksida zaštitnog djelovanja, za razliku od oksidnog sloja koji buja i odvaja se od metala pa nema zaštitnog djelovanja, slika 16 d).

Tablica 10. Pilling – Bedworthovi omjeri za neke sustave metal – metalni oksid [8]

Metal/oksid	Talište (°C)		PB omjer
	Metal	Oksid	
Na/Na ₂ O	98	-	0,59
Ca/CaO	848	2580	0,63
Mg/MgO	651	2800	0,79
Cd/CdO	321	-	1,21
Pb/PbO	327	888	1,28
Al/Al ₂ O ₃	660	2045	1,31
Sn/SnO ₂	232	1127	1,33
Ni/NiO	1455	1990	1,52
Ag/Ag ₂ O	961	-	1,58
Zn/ZnO	419	1975	1,58
Zr/ZrO ₂	1857	2715	1,60
Cu/Cu ₂ O	1083	1235	1,67
Cu/CuO	1083	1326	1,74
Ti/TiO ₂	1800	1840	1,76
Fe/FeO	1535	1420	1,77
Cr/Cr ₂ O ₃	1800	2435	2,02
Fe/Fe ₃ O ₄	1535	-	2,09
Fe/Fe ₂ O ₃	1535	1565	2,14
V/V ₂ O ₅	1720	690	3,12
W/WO ₃	3370	1473	3,36
Mo/MoO ₃	2622	795	3,45

Drugi uvjet za kompaktnost sloja oksida je njegova fizikalna i kemijska postojanost [8]. Korozijski produkt je postojan ako je netopljiv u agresivnoj okolini, ako se ne tali, sublimira, ne tvori lako taljive smjese i ne prelazi u druge polimorfne modifikacije. Korozijski produkt je kemijski stabilan ako se ne raspada ili dalje reagira s okolinom (npr. prelazak u više okside) [8].

Prividno kompaktni slojevi ne pokazuju zaštitna svojstva ako su mikroporozni, što znači da uključuju brojne greške rešetke poput praznih mjesta, granica zrna, dislokacija itd. Karakteristika kompaktnih slojeva je specifična površina ispod $10^{-2} \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a poroznih nekoliko desetaka m^2g^{-1} [1].

No, niti potpuno kompaktni sloj ne može imati zaštitno djelovanje ako je osjetljiv na vanjske utjecaje, npr. mehanička oštećenja i temperaturne oscilacije [1, 8, 9]. Tako oksidni sloj mora dobro prijanjati uz metal, a za to je potreban povoljan omjer parametara kristalne rešetke oksida i metala kao i toplinskih koeficijenata širenja koji ne uzrokuje veća naprezanja (tablica 11).

Tablica 11. Koeficijenti toplinskog širenja nekih metala i oksida [8]

Sustav	$\alpha \times 10^6 \text{ [K}^{-1}\text{]}$		Omjer $\frac{\alpha_{oks}}{\alpha_{met}}$
	Oksida	Metala	
Fe/FeO	12,2	15,3	1,25
Fe/Fe ₂ O ₃	14,9	15,3	1,03
Ni/NiO	17,1	17,3	1,03
Co/CoO	15,0	14,0	0,93
Cr/Cr ₂ O ₃	7,3	9,5	1,30
Cu/Cu ₂ O	4,3	18,6	4,32
Cu/CuO	9,3	18,6	2,0

Primjer utjecaja okujine na napredovanje korozije prikazan je na kinetičkom dijagramu oksidacije kroma pri različitim temperaturama, slika 9a [9]. Pri 1000 °C oksidacija prati parabolički zakon, dok je krivulja pri 1075 °C karakteristična za rast kompaktnih slojeva koji pucaju pri određenoj debljini uslijed mehaničkih naprezanja između metala i rastućeg oksidnog sloja što je nepovoljno.

2.2.5 Utjecaj temperature i parcijalnog tlaka kisika

Neki od glavnih faktora koje je potrebno odrediti su ovisnosti brzine korozije o parcijalnom tlaku kisika i temperaturi što predstavlja uvjete primjene. Korozijsko ponašanje istog konstrukcijskog materijala može se bitno razlikovati u različitim uvjetima.

Za difuzijski kontroliranu oksidaciju, parabolička konstanta općenito je neovisna o tlaku kisika ako je oksidni sloj poluvodič n – tipa (npr. Zn_{1+x}O), a proporcionalna je p^{1/n} (n je prirodni broj) ako je p – tipa (Fe_{1-x}O, NiO, CoO). No, to uvijek nije vidljivo jer je p_{O₂} obično određen ravnotežom na granicama metal – oksid ili međusobnoj granici oksida [9].

Tako npr. povećanje p_{O₂} kod oksida Zn_{1+x}O (oksid n – tipa) smanjuje odstupanje od stehiometrije oksida što je povoljno, ali je p_{O₂} na granici metal – oksid određen ravnotežom na faznom dijagramu pa je brzina korozije gotovo neovisna o parcijalnom tlaku. S druge strane, legure Ni – Pt sastava > 40% Ni oksidiraju većom brzinom od čistog Ni te su izrazito ovisne o parcijalnom tlaku kisika (slika 17). Razlog za to je ovisnost koncentracije grešaka u oksidnom sloju p – tipa Ni_{1-x}O o p_{O₂} koja se s njim povećava [9, 14].

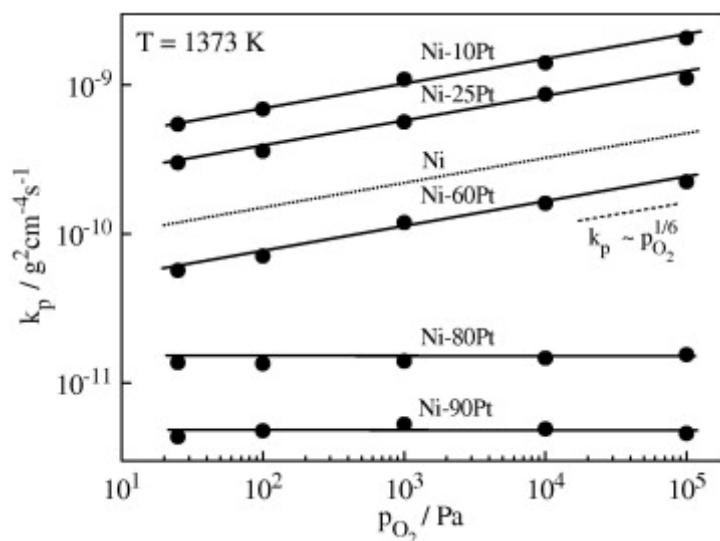
Na niveliranju p_{O₂} temelji se selektivna oksidacija čime se može postići povoljniji oksid u korozijskom sustavu i time manja brzina korozije. Na tome se temelji zaštita metala „predoksidacijom“, tj. formiranjem povoljnog oksida pri određenom p_{O₂} prije njegove upotrebe [9].

Ovisnost brzine kemijske reakcije o temperaturi može se izraziti *Arrheniusovom jednadžbom* [17]:

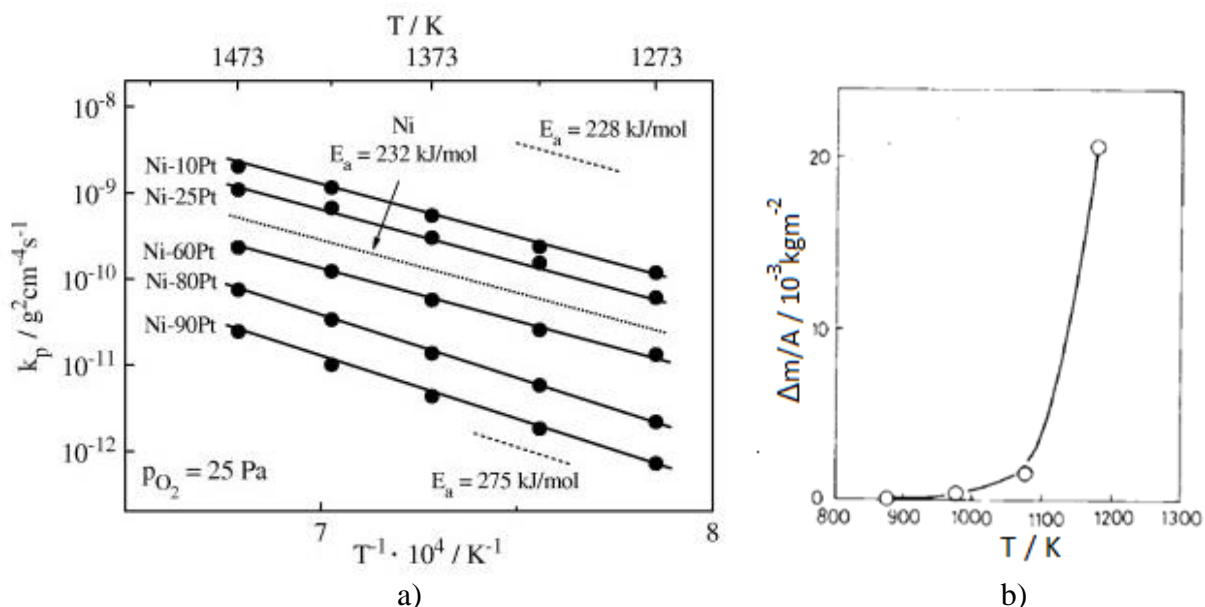
$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (66)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije, T apsolutna temperatura (K), A predeksponencijalni faktor specifičan za dotičnu reakciju, E_a energija aktivacije (Jmol^{-1}) i R opća plinska konstanta.

Na slici 18 prikazan je utjecaj temperature na brzinu korozije legura različitog sastava u *Arrheniusovom dijagramu*. Ucrтана energija aktivacije oksidacije, E_a , od 228 kJmol^{-1} približno je jednaka energiji aktivacije oksidacije čistog nikla (232 kJmol^{-1}), dok energija aktivacije od 275 kJmol^{-1} približno odgovara difuziji u metalnoj fazi (280 kJmol^{-1}) [14].



Slika 17. Utjecaj parcijalnog tlaka na brzinu korozije Ni – Pt legura različitog sastava [14]



Slika 18. Utjecaj temperature na brzinu korozije: a) Ni – Pt legure različitog sastava [14] i b) Fe – 10Cr – 25Mn – 3Al legure kroz 6 sati u atmosferi He – 1% O₂ [12]

2.3 METODE ISPITIVANJA VISOKOTEMPERATURNE KOROZIJE

Teorijski je teško sa sigurnošću proračunati brzinu i tok korozije za različite praktične slučajeve. Zato se provode eksperimentalna ispitivanja kojima se prati korozijsko ponašanje materijala, odnosno funkcija $d\zeta/dt = f(t)$ (55), a prema mjestu izvođenja dijele se na *laboratorijska*, *terenska*, i *eksploatacijska* (pogonska) ispitivanja [8, 9].

Ispitivanja se provode različitim *kvalitativnim* i *kvantitativnim* metodama.

Visokotemperaturna oksidacija može se u principu pratiti utroškom metala, kisika ili akumulacijom oksida kao funkcije vremena [9].

Utrošak kisika dn_{O_2} se u jednadžbi (54) može pratiti promjenom tlaka Δp_{O_2} pri konstantnom volumenu ili promjenom volumena koji održava p_{O_2} konstantnim.

Utrošak metala dn_M može se pratiti direktno gravimetrijskom *metodom gubitka mase* ako je oksid u plinskom stanju. Međutim, redovit je slučaj da je oksid u čvrstom stanju te se metoda primjenjuje tek poslije odstranjivanja korozijskih produkata.

Praćenje nakupljanja oksida s vremenom može se pratiti gravimetrijskom metodom prirasta mase ili mjerenjem debljine okujine.

Za ispitivanje visokotemperaturne korozije najčešće se koriste metode vaganja. To su *metode gubitka* i *prirasta mase* (kontinuirana i diskontinuirana). Također se primjenjuje i *vizualno ispitivanje* [8, 9].

Zaštitno svojstvo visokotemperaturne okujine može se ispitati elektrokemijskim metodama koje se inače primjenjuju u proučavanju korozije metala u elektrolitima. To je npr. *potenciostatska metoda* i *elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)*.

2.3.1 Metoda gubitka mase

Metoda gubitka mase je široko upotrebljavana kvantitativna metoda u kojoj se mjeri masa uzorka prije izlaganja korozivnoj agresivnoj okolini i nakon izlaganja i uklanjanja (čišćenja) čvrstih korozivnih produkata [8]. U tom je slučaju gubitak mase sveden na jedinicu izložene geometrijske površine uzorka ($\Delta m/A$) prava mjera za napredovanje korozije. Na temelju tih podataka izračunava se *prosječna brzina korozije* v_{kor} u razdoblju između vremena t_1 i t_2 po jednadžbi:

$$v_{kor} = \frac{m_1 - m_2}{A(t_2 - t_1)} = \frac{\Delta m}{A\Delta t} \quad (67)$$

gdje je m_1 masa uzorka prije ispitivanja, m_2 masa uzorka nakon ispitivanja, A izlagana površina uzorka i Δt vrijeme izlaganja koroziji.

Prosječna brzina korozije najčešće se izražava u $[\text{gm}^2\text{d}^{-1}]$ ili $[\text{mgcm}^2\text{d}^{-1}]$ i ona se obično preračunava u *prosječnu brzinu prodiranja korozije* u materijal $\overline{v_p}$ koja se redovito izražava milimetrima po godini $[\text{mma}^{-1}]$.

Odnos između \bar{v}_p i v_{kor} prikazuje jednadžba:

$$\bar{v}_p = \frac{\bar{h}}{\Delta t} = \frac{\Delta V}{A\Delta t} = \frac{\Delta m}{A\rho_m\Delta t} = \frac{v_{kor}}{\rho_m} \quad (68)$$

gdje je s \bar{h} označena prosječna dubina prodiranja korozije, ΔV smanjenje volumena uzrokovano korozijom i ρ_m gustoća materijala koji korodira [8].

Za konstrukciju svake krivulje toka korozije potrebno je ispitati nekoliko uzoraka jer se mora odrediti bar 5 do 7 točaka krivulje, a odstranjivanjem korozijskih produkata toliko se mijenja površina uzorka da se oni ne smiju ponovno izlagati.

Točnost metode gubitka mase ovisi ponajprije o načinu uklanjanja korozijskih produkata [8]. Za čišćenje služe *mehanički*, *kemijski* i *elektrolitički* postupci. Glavni uzroci pogreške su nedovoljno ili pretjerano čišćenje, a kontrola čišćenja provodi se nad slijepom probom. Također, što je korozija vremenski i lokalno neravnomjernija, manje je pouzdana ocjena metode.

Mehaničko čišćenje uključuje trljanje četkama od meke žice, brusnim papirima, strugačima, čekićarenje itd. i to redovito pod mlazom vode ili barem u vlažnom stanju [8].

Kemijsko čišćenje se izvodi u otopinama koje ne djeluju agresivno na konstrukcijski materijal, ali otapaju ili barem razrahljuju korozijske produkte. Taj postupak zove se *dekapiranje*. Obično se u otopinu dodaje *inhibitor korozije* kojim se sprječava korozija uzorka ili se uzorak štiti *katodnom zaštitom*. Kemijsko čišćenje može se ubrzati mehaničkim postupcima, miješanjem ili ultrazvukom [8].

Elektrolitičko čišćenje provodi se u elektrolitičkoj ćeliji u kojem je uzorak spojen kao katoda. Propuštanjem istosmjerne struje kroz ćeliju odvija se vodikova depolarizacija, a razvijeni vodik razrahljuje korozijske produkte [8].

Uzorci se nakon čišćenja temeljito ispiru vodom, a potom nekim lakohlapljivim otapalom te se suše na zraku, filter papirom ili u eksikatoru [8].

Konačno se uzorci važu i to najčešće analitičkom vagom osjetljivosti 1 mg. Teži uzorci važu se preciznom vagom osjetljivosti do 10 mg, a neznatne promjene mase važu se mikrovagom osjetljivosti 1 μ g [8].

2.3.2 Metoda prirasta mase

Kvantitativno ispitivanje toka korozije izvodi se i *metodom prirasta mase*, tj. kontinuiranim ili diskontinuiranim vaganjem uzorka tijekom, odnosno prije i poslije ispitivanja zajedno s nastalim čvrstim korozijskim produktima, analogno metodi gubitka mase [8, 9].

Metoda nije primjenjiva za neravnomjernu koroziju ili onečišćen uzorak (npr. pepelom).

U prvom je slučaju uzorak tijekom izlaganja korozijskoj sredini spojen na vagu kojom se registrira prirast mase u ovisnosti o vremenu ispitivanja i u tom slučaju je za jednu krivulju potreban samo jedan uzorak [8]. Ta metoda zove se *termogravimetrija (TG)*, a dijagram *termogram*. Termogravimetrijom se može pratiti oksidativno ponašanje materijala i pri kontroliranom temperaturnom programu [17]. Na slici 10b prikazan je primjer termograma oksidacije čistog željeza na kojem se vidi utjecaj veličine zrna na njegovu brzinu korozije.

U drugom slučaju krivulja toka korozije konstruira se pomoću više uzoraka koji se izlažu koroziji, a potom slijedno važu u pravilnim vremenskim intervalima [8]. Krivulja prirasta mase dobivena takvim načinom već je prikazana na slici 9b.

Na osnovu metodom dobivenih podataka izračunava se površinski prirast mase ($\Delta m/A$) i prava prosječna brzina korozije (v_{kor}), analogno jednadžbi (67) [8]:

$$v_{kor} = \frac{m_2 - m_1}{A\Delta t} = \frac{\Delta m}{A\Delta t} \quad (69)$$

gdje je m_1 masa uzorka prije ispitivanja, m_2 masa uzorka nakon ispitivanja (zajedno sa čvrstim korozijskim produktima), A izložena geometrijska površina uzorka i Δt vrijeme izlaganja [8].

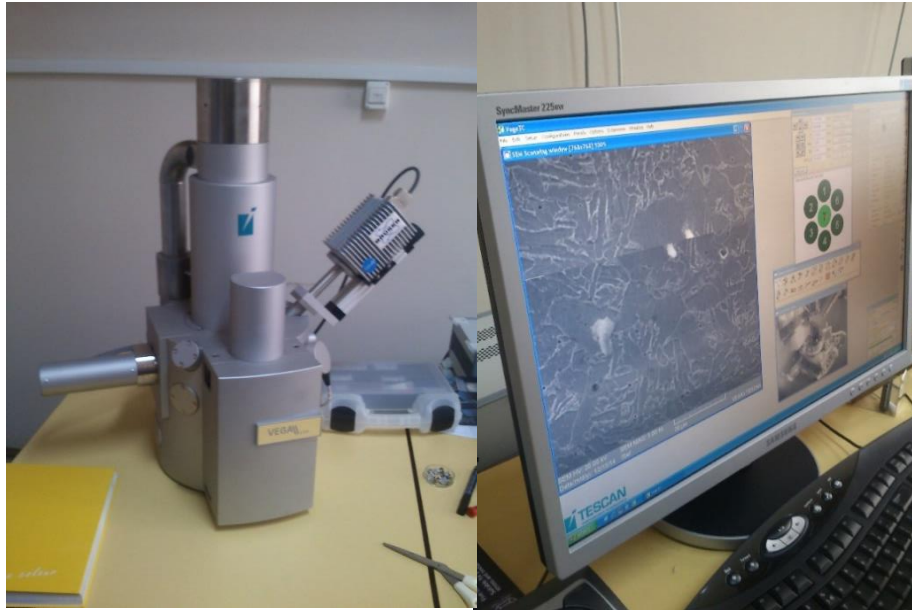
2.3.3 Vizualne metode

Vizualni pregled je kvalitativna metoda kojom se prate uočljive promjene na materijalu tijekom njegovog izlaganja koroziji [8].

Vizualnim pregledom može se ustvrditi je li uopće došlo do korozije, kakav je njen prostorni raspored, je li uzrokovala promjene oblika i izgleda površine, kakav je karakter korozijskog produkta (kompaktan, rastresit), jesu li se pojavile pukotine u materijalu itd.

Da bi vizualni pregled bio što efikasniji poželjna je sistematičnost pri njegovom provođenju.

U vizualne metode svrstava se i pregled optičkim (metalografskim) i elektronskim mikroskopom (slika 19) i to tako da se svjetlo ili elektronski snop odbija od ispitivane površine metala za što je potrebna *metalografska priprema uzorka* (brušenje, poliranje i nagrizanje). Na taj način dobivaju se morfološki podaci o korozijskom produktu, površini korodiranog materijala i debljini okujine (X) na presjeku uzorka.



Slika 19. Suvremeni elektronski pretražni mikroskop (SEM)

2.3.4 Elektrokemijske metode

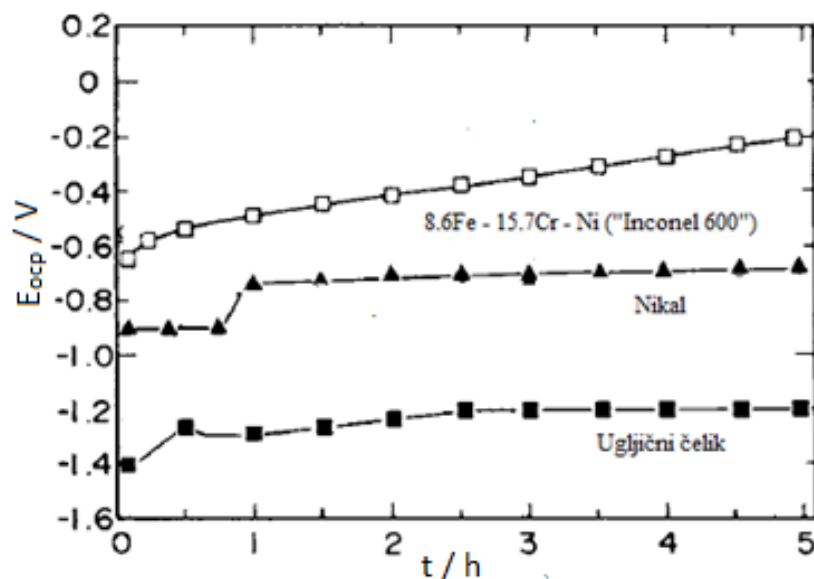
Korozija metala u elektrolitu je elektrokemijski proces analogan radu galvanskog članka u kojem je konstrukcijski materijal anoda koja korodira (oksidira, otapa se), dok se na katodi odvija suprotan proces, *depolarizacija* neke kemijske vrste [7]. Taj proces korozije može se karakterizirati električkim veličinama, strujom i potencijalom elektroda u članku, veličinama ovisnim o pojavama na granici faza metal – elektrolit.

Navedene elektrokemijske veličine mjere se npr. *potenciostatičkom metodom* i *elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS)*. Te metode integrirane su u suvremenom računalno upravljanoj *potenciostatu*, uređaju za elektrokemijska mjerenja.

Elektrokemijska mjerenja izvode se u troelektrodnoj ćeliji koja se sastoji od radne elektrode (ispitni uzorak), inertne protuelektrode (npr. Pt – mrežica, grafitni štap) i referentne elektrode (npr. zasićena kalomel elektroda, ZKE) uronjene u neki elektrolit koji može biti vodena otopina (H_2SO_4 , NaCl) ili rastaljena sol (Na_2SO_4 , $LiSO_4$) [12, 18]. Potenciostatom se u principu regulira i mjeri struja u ćeliji između elektroda te potencijali elektroda u odnosu na referentnu elektrodu.

Navedene elektrokemijske metode ispitivanja korozije u elektrolitu sastoje se od mjerenja potencijala mirovanja uzorka pri otvorenom strujnom krugu E_{ocp} , snimanja anodne i katodne polarizacijske krivulje te mjerenja parametara impedancije u strujnom krugu troelektrodne ćelije.

Potencijal mirovanja ili otvorenog strujnog kruga E_{ocp} mjeri se između uzorka (radne elektrode) i referentne elektrode kod otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu. Na tom dijagramu može se vidjeti iznos i brzina postizanja mirujućeg potencijala. Povoljne su pozitivnije vrijednosti E_{ocp} . Na primjer, na slici 20 prikazani su dijagrami mirujućeg potencijala prema ZKE u ovisnosti o vremenu za neke metale i legure u rastaljenom $LiSO_4$ i Na_2SO_4 pri 700 °C. Može se primjetiti kako veći E_{ocp} poprimaju metali veće oksidativne korozijske otpornosti.



Slika 20. Promjena potencijala mirovanja nekih metala u rastaljenom elektrolitu [12]

U potenciostatičkoj (istosmjernoj) metodi mjeri se ovisnost gustoće struje o potencijalu elektrode, odnosno anodna i katodna polarizacijska krivulja u širokom području potencijala ($E_{kor} \pm 250$ mV) [19]. Te krivulje polarizacije dobivaju se propuštanjem određene struje između radne elektrode i protuelektrode koja održava stalan potencijal između radne i referentne elektrode [7].

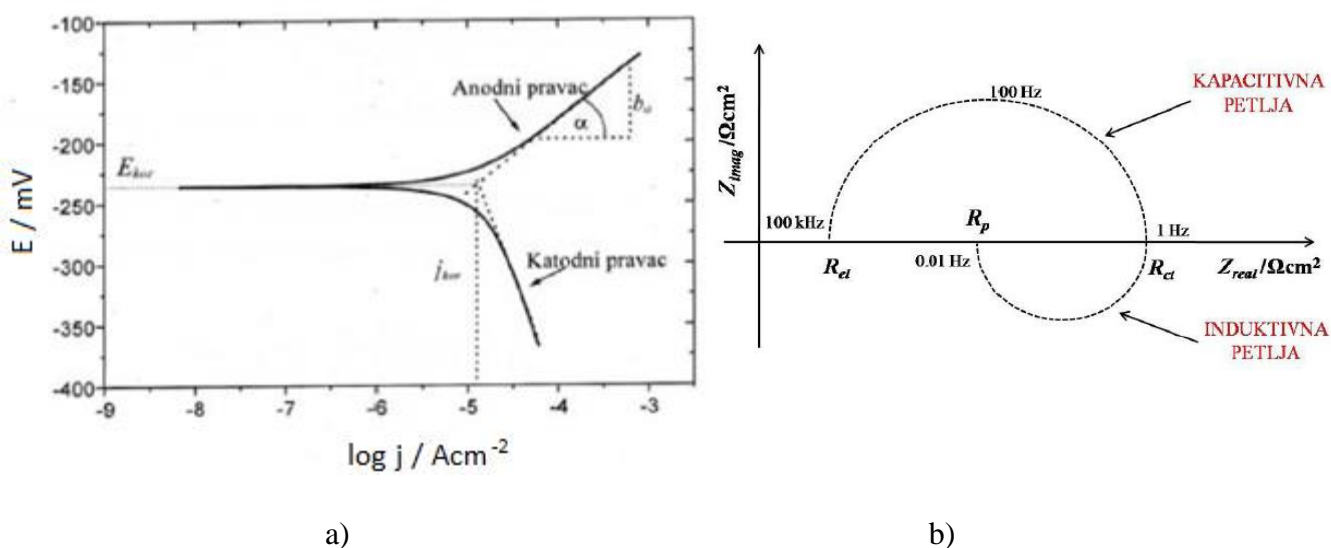
Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom ucrtavaju se potom u polulogaritamski koordinatni sustav ($\log j - E$) odakle se grafičkom ekstrapolacijom anodnog i katodnog *Tafelovog pravca* (linearni dio krivulje) u njihovom sjecištu očitava gustoća korozivne struje j_{kor} (proporcionalna brzini korozije) i korozivni potencijal E_{kor} . To su najvažniji parametri korozije u elektrolitu na temelju kojih se npr. projektira katodna zaštita [7]. Princip Tafelove ekstrapolacije je prikazan na slici 21a. *Tafelovi pravci* karakteristični su svojim nagibima b_a i b_k koji izražavaju intenzitet reakcija na katodi i anodi. Veći nagibi znače veći intenzitet odvijanja reakcija. Dakle, potenciostatičkom metodom određuju se elektrokemijski korozivni parametri E_{kor} , j_{kor} , b_a i b_k .

Za razliku od istosmjerne, izmjenična metoda ne narušava korozivni sustav te je povoljnija za istraživanje elektrokemijskih reakcija na granici faza. Ta metoda je *elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)* u kojoj se snima prijenosna karakteristika, tj. parametri impedancije Z strujnog kruga između radne elektrode i protuelektrode kao funkcija frekvencije sinusoidalne strujne ili naponske pobude [7]. Frekvencije pobude se kreću u rasponu od 0,01 – 100 kHz uz amplitudu ± 5 do 10 mV. Rezultati mjerenja grafički se prikazuju kao Bodeov ili Nyquistov prikaz.

U Nyquistovom prikazu (slika 21b) predstavlja se ovisnost imaginarne (Z'') o realnoj (Z') komponenti za svaku pobudnu frekvenciju spektra [18, 20]. Na dijagramu je pri najvišoj frekvenciji impedancija uvjetovana Ohmskim otporom, tj. otporom elektrolita R_{el} . Na nižim frekvencijama, gdje kapacitivna petlja siječe realnu os, nalazi se otpor prijenosu naboja R_{ct} koji je to veći što je deblji oksidni sloj (okujina) i predstavlja mjeru zaštitne moći okujine. Kod najnižih frekvencija, gdje induktivna petlja siječe realnu os, nalazi se polarizacijski otpor R_p . Inhibitori korozije, npr. povećavaju luk u Nyquistovom prikazu [20].

Pojave na međufaznoj granici metal – elektrolit mogu se predočiti ekvivalentnim strujnim krugom sastavljenim od otpornika, zavojnice i kondenzatora pa se dobiveni parametri impedancije računalno matematički modeliraju povezivanjem eksperimentalnih podataka s pretpostavljenim strujnim krugom kako bi se našle numeričke vrijednosti elemenata strujnog kruga i time traženi korozijski parametri: R_{ct} , R_{el} , R_p , n i Q_{dl} .

Parametar n označava mjeru heterogenosti površine uzorka, a faktor Q_{dl} konstantno fazni element dvosloja koji označava kapacitet površine. Veće vrijednosti Q_{dl} upućuju na manje kompaktan oksid zbog kojih dolazi do povećanja kapaciteta na međupovršini metal/oksid. Vrijednosti Q_{dl} i R_{ct} su obrnuto proporcionalne veličine.



Slika 21. a) Princip Tafelove ekstrapolacije i b) Nyquistov prikaz impedancije za jednostavni strujni krug [20]

2.4 IZBOR I ZAŠTITA METALA OD VISOKOTEMPERATURNE OKSIDACIJE

Jedan od najvažnijih i najsloženijih zadataka tehničara je izbor optimalnog konstrukcijskog materijala pri čemu se u obzir uzimaju brojni ekonomski i tehnički kriteriji [8]. Korozijska postojanost materijala jedan je od važnijih kriterija za izbor materijala. S obzirom na trajnost, najbolje je primijeniti imune materijale koji ne korodiraju [8]. No, konstrukcijski materijali primjenjuju se i u aktivnom stanju ako korozijska aktivnost nije posebno izražena ili se poduzimaju zaštitne mjere. U tablici 12 orijentacijski je navedena klasifikacija postojanosti materijala ovisno o njegovoj brzini koroziji [8].

Tablica 12. Klasifikacija postojanosti materijala s obzirom na brzinu korozije [8]

Postojanost materijala	Prosječna brzina prodiranja korozije, \bar{v}_p (mma ⁻¹)
Potpuno postojan	< 0,001
Vrlo postojan	0,001 do 0,01
Postojan	0,01 do 0,1
Smanjeno postojan	0,1 do 1
Slabo postojan	1 do 10
Nepostojan	> 10

Zaštita metala od korozije izvodi se promjenom unutarnjih i vanjskih faktora korozije temeljenih na teoriji na dva načina [8]:

- smanjenjem ili poništenjem afiniteta za korozijski proces i
- povećanjem otpora koroziji.

To se u praksi izvodi [4, 8]:

- legiranjem metala,
- promjenom atmosfere,
- presvlačenjem i
- konstrukcijskim mjerama.

Legiranje

Legiranje radi povećanja korozijske otpornosti provodi se elementom većeg afiniteta prema kisiku koji u danim uvjetima oksidira umjesto osnovnog konstrukcijskog metala stvarajući okujinu povoljnih zaštitnih svojstava čime se koči korozija. Za povećanje korozijske otpornosti primjenjuje se visoko (> 5 %) i nisko legiranje (< 5 %) pri čemu je prvo redovito djelotvornije [8].

Do danas su razvijene brojne legure otporne na visokotemperaturnu oksidaciju u različitim uvjetima. To su legure na bazi nikla, kroma kao i brojni čelici dizajnirani za specifične uvjete legirani kromom, aluminijem, silicijem, molibdenom, itrijem, cerijem i niobijem u različitim kombinacijama. U tablici 13 navedeni su sastavi nekih industrijskih čelika otpornih na visokotemperaturnu koroziju [1].

Tablica 13. Kemijski sastavi nekih industrijskih feritnih i austenitnih čelika [1]

	Materijal (DIN broj)	Sastav (mas. %)	Maksimalna temperatura upotrebe (°C)
Feritni čelici	1.4016	18Cr, Fe	750
	1.4512	12Cr, 0,2Ti, Fe	800
	1.4510	17Cr, 0,4Ti, Fe	815
	1.4509	18Cr, 0,4Ti, 0,2Nb, Fe	950
	1.4763	25Cr, Fe	1150
	1.4767	20Cr, 5Al, 0,005Y, Fe	1300
Austenitni čelici	1.4301	10Ni, 18Cr, Fe	850
	1.4833	14Ni, 24Cr, Fe	1000
	1.4854	35Ni, 25Cr, 0,05Ce, Fe	1170
Ni legura	2.4816	10Fe, 17Cr, 0,5Ti, Ni	1150

Legiranje radi zaštite od kemijske korozije odnosi se na kočenje ili sprječavanje oksidacije i u tom pogledu postoje dvije vrste legiranja [8]:

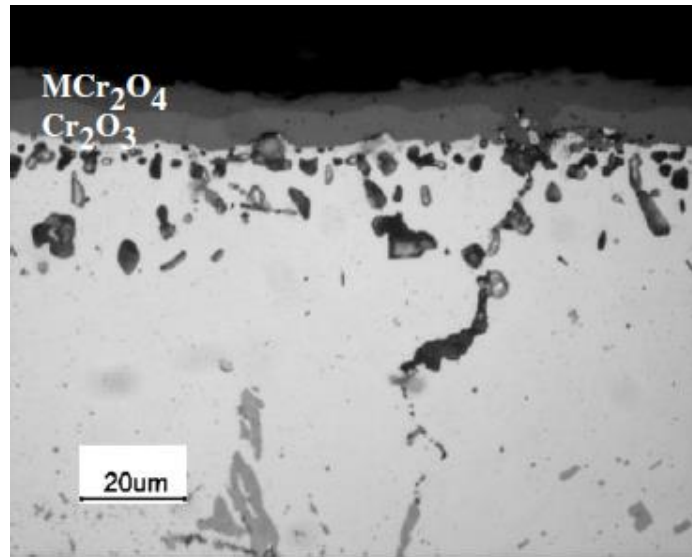
- legiranje radi smanjenja gustoće grešaka u rešetki oksidnog sloja i
- legiranje radi promjene karaktera oksidnog sloja.

Smanjenje grešaka (praznih mjesta) u rešetki oksida i time kočenje difuzije osnovnog metala može se postići niskim legiranjem elementom više ili niže valencije od osnovnog metala, ovisno je li oksid osnovnog metala poluvodič n – ili p – tipa i to samo ako dodani element ima afinitet prema kisiku i ako je njegov oksid topljiv u oksidu osnovnog metala.

Npr. gustoća grešaka rešetke ZnO (poluvodič n - tipa) može se smanjiti niskim legiranjem elementom više valencije, npr. aluminijem (dovoljno je do 0,4 mas.% Al). Suprotno tome, gustoća grešaka rešetke ZnO povećava se niskim legiranjem elementom niže valencije (npr. jednovalentnim litijem) čime se pospješuje difuzija i time brzina korozije [8].

S druge strane, gustoća grešaka rešetke NiO (poluvodič p - tipa) može se smanjiti niskim legiranjem metalom niže valencije, npr. dvovalentnim ili jednovalentnim litijem. Suprotno tome, niskim legiranjem metalom više valencije, npr. < 3% Cr povećava se gustoća grešaka oksida i time pospješuje difuzija i korozija [8].

Legiranje kojim se mijenja karakter oksida temelji se na tome da se umjesto oksida osnovnog metala dobije oksid povoljnijih zaštitnih svojstva ili miješani oksid osnovnog i dodatnog metala tipa spinela (analogno $MgAl_2O_4$) u kojem je udio legirajućeg metala bitno povećan u odnosu na njegov sadržaj u leguri [8]. Miješani oksidi tipa spinela imaju odlična zaštitna svojstva, a nastaju korozijom legura dvovalentnih i trovalentnih metala. Tako je otpornost na visokotemperaturnu koroziju karakteristična za legure Fe – Cr i Fe – Al omogućena upravo stvaranjem oksida tipa spinela formule $FeCr_2O_4$, odnosno $FeAl_2O_4$. Nastajanje Cr – spinela temelji se na većoj difuzijskoj propusnosti i topljivosti željeza u oksidu Cr_2O_3 , a može nastati i u podpovršinskoj zoni niskolegiranog željeza kromom (do 2%) [9]. Vanjski sloj spinela i Cr_2O_3 prikazani su na slici 22.



Slika 22. Sloj spinela $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ i Cr_2O_3 zajedno s unutarnjim oštećenjem na HP35 vatrootpornom lijevanom čeliku oksidiranom u pari pri 1000 °C [9]

Presvlačenje

Prevlake predstavljaju barijeru između osnovnog konstrukcijskog metala i korozivne sredine i tako otežavaju odvijanje korozije. One također predstavljaju i bazen legirajućih elemenata koji oksidiraju umjesto osnovne legure štiteći joj kemijski sastav i svojstva [15]. Do danas su razvijene brojne prevlake razvijane za specifične uvjete. Prednost presvlačenja je postizanje zaštite površine bez promjene traženih (npr. mehaničkih) svojstava konstrukcijskog materijala, a nedostatak može biti cijena izvedbe.

Zaštita presvlačenjem koristi se ako su zadovoljeni sljedeći uvjeti [2, 12]:

- toplinska i kemijska stabilnost prevlake,
- minimalna difuzija elemenata između metala i prevlake,
- podjednaki koeficijenti toplinskog širenja metala i prevlake (pucanje i ljuštenje prevlake),
- elastičnost prevlake,
- otpornost na udarce i trošenje,
- mogućnost „samoliječenja“, tj. mogućnost obnove zaštitnih svojstava u slučaju njenog oštećivanja i
- jednostavno i ekonomično izvođenje prevlake, rukovanje i eventualno popravljnje.

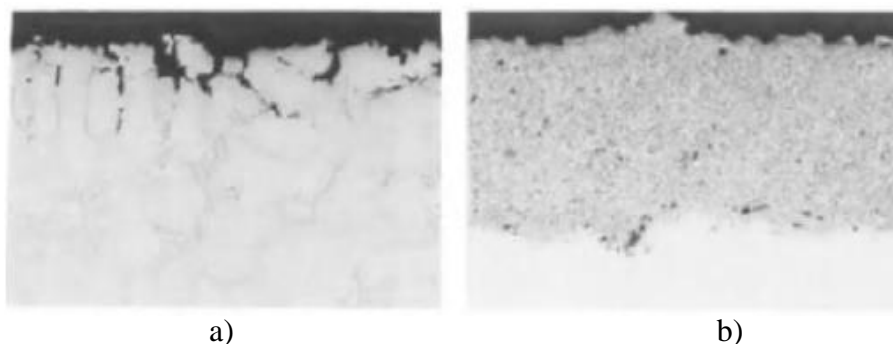
Prevlake se općenito izvode na sljedeće načine pri čemu je vrlo bitna prethodna priprema površine [2, 18]:

- vrućim uranjanjem,
- elektrodpozicijom,
- navarivanjem,
- nanošenjem u vakuumu,
- ionskom izmjenom i
- oblaganjem.

U zaštiti od visokotemperaturne korozije suvremena metoda je nanošenje u vakuumu. Na taj način ostvaruju se npr. metalne MCrAlY (M = Ni, Co) prevlake i toplinski vrlo otporne keramičke ZrO₂ prevlake. Sastav nekih metalnih prevlaka deponiranih u vakuumu popisan je u tablici 14, a njihove mikroskopske snimke na slici 23 [12]. Na tim slikama prikazana je korozija presvučene i nepresvučene Co – Cr – Ni legure kakva se upotrebljava u plinskim turbinama.

Tablica 14. Sastav nekih prevlaka nanesenih u vakuumu [12]

Prevlaka	Sastav (%)					
	Co	Cr	Ni	Al	Si	Y
CoCrAlSiY	ostatak	29	-	6,9	1,5	0,5
NiCrAlY	-	22	ostatak	10	-	0,5
CoNiCrAlY	ostatak	21	32	8,0	-	0,5



Slika 23. a) Mikroskopske snimke korozije nepresvučene i b) presvučene Co – Cr – Ni legure nakon 300 sati u plinovima izgaranja temperature 1200 °C [12]

Konstruktivske mjere

Ovisno o specifičnom slučaju primjene, konstruktivske mjere pri projektiranju mogu pridonijeti zaštiti od visokotemperaturne korozije [8]. Općenito, neke smjernice za projektiranje su:

- što jednostavnije oblikovanje konstrukcije kako bi se npr. lakše čistila, presvlačila i izolirala,
- onemogućiti nagomilavanje materijala (talina, pepeo),
- izbjegavati preveliko toplinsko ili mehaničko opterećenje,
- predvidjeti hlađenje toplinski preopterećenih dijelova,
- kontrolirati brzinu vrućih plinova (opasnost od otpadanja zaštitnog sloja oksida),
- točno odrediti uvjete primjene (parcijalni tlak kisika, temperatura),
- adekvatno izabrati konstruktivski materijal i
- pravilno pozicionirati konstrukciju, odnosno njene dijelove.

Promjena atmosfere

Zamjena oksidirajuće atmosfere nekom manje agresivnom ili inertnom uobičajen je postupak u metalurškoj praksi zaštite metala od oksidacije [8]. Ona uključuje primjenu vakuuma, argona ili nekog drugog inertnog plina te regulaciju izgaranja goriva u pećima [9].

Time se smanjuje parcijalni tlak kisika ispod razine stvaranja određenog oksida pa ne dolazi do oksidacije.

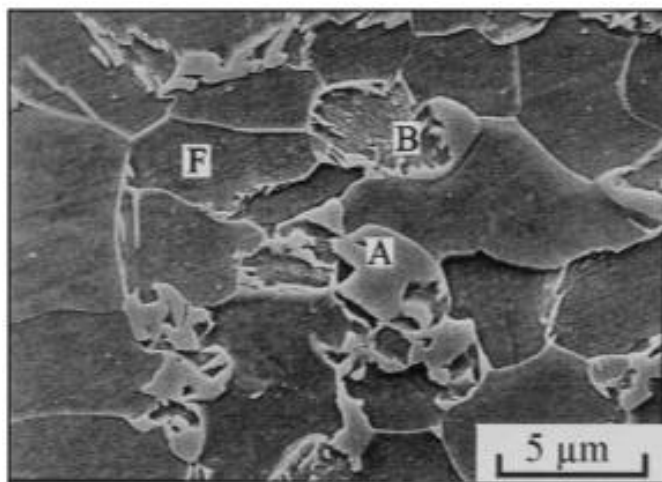
3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 UZORCI

Predmet ispitivanja visokotemperaturne oksidacije su uzorci toplovaljane trake TRIP čelika (oznake J, K i VA).

Do TRIP čelika dovela je potraga za čelikom visoke i uravnotežene čvrstoće, istežljivosti i mogućnosti oblikovanja [21]. TRIP čelici proizvode se termehaničkim postupcima, precizno su reguliranog sastava i sitnozrnate mikrostrukture, a svoja svojstva postižu efektom transformacijski inducirane plastičnosti (engl. *TRansformation Induced Plasticity*). Imaju visoku sposobnost akumuliranja udara pa se primjenjuju prvenstveno u automobilskoj industriji.

TRIP efekt predstavljen je 1980. g. na niskolegiranim čelicima sastava 0,2 % C, 1 – 2 % Mn i 1 – 2 % Si (Matsamura i ostali) [21]. Mikrostruktura tih čelika sastojala se od 50 – 60 vol.% ferita, 20 – 30 vol.% bainita bez karbida, a ostatak je bio visokouglični zaostali austenit sa ili bez martenzita (slika 24). Takvi čelici nazvani su modernim ili trofaznim TRIP čelicima. Moderni TRIP čelici isporučuju se toplovaljani ili hladnovaljni i žareni. Kemijski sastav ispitanih uzoraka TRIP čelika naveden je u tablici 15, a mehanička svojstva u tablici 16.



Slika 24. Snimak mikrostrukture modernog TRIP čelika [21]

Tablica 15. Kemijski sastav ispitanih uzoraka [21]

Kemijski element	Sadržaj (mas. %)		
	Uzorak J	Uzorak K	Uzorak VA
C	0,2285	0,11	0,21
Mn	1,625	1,56	1,73
Si	0,178	1,18	0,34
P	0,017	0,009	0,010
S	0,0024	0,001	0,0009
Al	1,427	0,054	1,030
N	0,0035	-	-
Cu	0,021	0,01	-
Nb	0,003	0,003	0,017
Ti	0,009	0,007	0,005
Mo	0,006	0,001	0,005
V	0,003	0,003	0,001
Cr	0,043	0,03	0,018
Ni	0,017	0,01	-
Sn	0,005	0,002	-
B	0,0003	-	0,0002
As	0,006	0,003	-
Sb	0,012	-	-
Zr	0,003	-	-
Ca	0,0018	-	-

Tablica 16. Mehanička svojstva ispitanih uzoraka [21]

Uzorak	Granica razvlačenja R _e , MPa	Vlačna čvrstoća R _m , MPa	Istezljivost A, %	Kontrakcija Z, %
J	405	693	22,8	63,9
K	398	644	45,7	62,5
VA	512	734	25,5	58,5

Iz tablice 15 vidljivo je da se radi o niskougličnim čelicima visoke čistoće, budući da imaju mali udio fosfora i sumpora u svom kemijskom sastavu što omogućava manju vjerojatnost pojave uključaka.

Iz tablice 16 vidljivo je da se radi o visokočvrstim čelicima s povećanim vrijednostima istezljivosti što je posljedica TRIP – efekta. Drugim riječima, dizajniranjem ovakvih čelika po prvi put je istovremeno dobivena povećana vlačna čvrstoća i sposobnost oblikovanja.

3.2 METODE ISPITIVANJA

3.2.1 Metoda prirasta mase

Metodom prirasta mase mjerila se izlagana površina uzorka A i prirast mase uzorka Δm u ovisnosti o vremenu t izlaganja korozivskoj atmosferi.

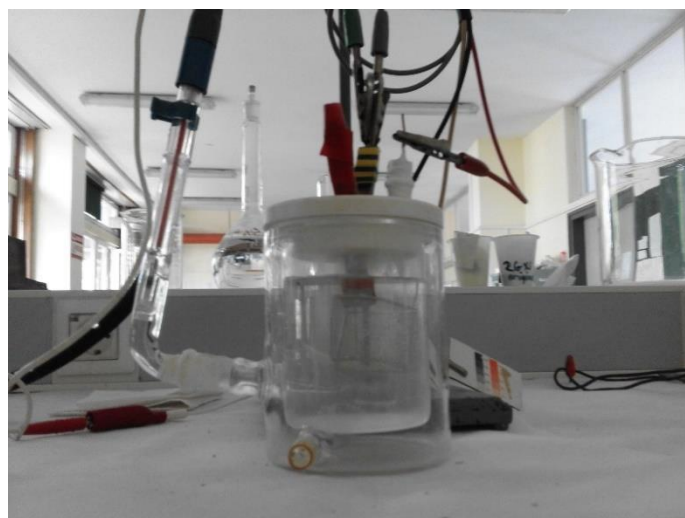
Za ispitivanje otpornosti uzoraka prema visokotemperaturnoj koroziji izrezano je po 8 uzoraka od svake trake TRIP – čelika. Znači, ukupno je bilo 24 uzorka dimenzija cca. (20 x 10) mm.

Uzorci su za ispitivanje pripremljeni dekapiranjem u otopini tiouree uz dodatak inhibitora, nakon čega je uslijedilo ručno brušenje brusnim papirima gradacija 200, 400, 500 i 600. Uzorcima su pomičnim mjerilom izmjerene dimenzije te su na kraju odmašćeni otopinom etanola. Tako pripremljeni uzorci su postavljeni u porculanske lončiče koji su prethodno žareni 2 sata na temperaturi 700 °C radi uklanjanja vlage.

Uzorci u porculanskim lončićima umetnuti su u visokotemperaturnu peć i držani pri temperaturi 650 °C, odakle su u vremenskim intervalima (1, 3, 5 i 7 sati) vađena po dva uzorka svakog čelika (radi prosjeka). Nakon hlađenja na zraku pri sobnoj temperaturi uzorci su ponovno izvagani zajedno s lončićima, kako bi se odredio prirast mase.

3.2.2 Elektrokemijske metode

Za ispitivanje korozivske otpornosti termički tretiranih uzoraka korišteni su uzorci termički tretiranih čelika u vremenu od 5 sati pri 650 °C. Za usporedbu korišteni su i netretirani uzorci koji su prije ispitivanja izrezani iz svake trake TRIP- čelika na dimenzije cca. (20 x 10) mm (ukupno 3 uzorka), dekapirani otopinom tiouree s inhibitorom, ručno izbrušeni brusnim papirima gradacija 200, 400, 500 i 600 i na kraju odmašćeni u otopini etanola. Svim uzorcima je izlagana površina ljepljivom trakom ograničena na 1 cm² te su pojedinačno umetani u troelektrodnu staklenu ćeliju ispunjenu 3,5% vodenom otopinom NaCl, slika 25.



Slika 25. Staklena troelektrodna ćelija za elektrokemijska ispitivanja korozije metala u elektrolitu

U toj ćeliji uzorak je služio kao radna elektroda, protuelektroda je bila Pt – mrežica, a kao referentna elektroda poslužila je zasićena kalomel elektroda. Sva elektrokemijska mjerenja izvedena su pomoću računalno upravljanoj potencioštata/galvanostata *Parstat 2273*.

Elektrokemijska mjerenja počinjala su s mjerenjem elektrokemijskog potencijala u ovisnosti o vremenu, što se još naziva stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga, E_{ocp} , u trajanju od 10 min.

Nakon stabilizacije potencijala, a u svrhu istraživanja granica faza elektroda/elektrolit, izvedena su impedancijska mjerenja EIS u frekvencijskom spektru 0,1Hz – 100kHz amplitudom pobude ± 5 mV. Parametri impedancije su potom analizirani modeliranjem pretpostavljenim ekvivalentnim strujnim krugom pomoću računalnog programa *ZSIMPWin 3.21*.

Potencioštatičkom metodom snimljene su anodne i katodne polarizacijske krivulje u rasponu potencijala $E_{kor} \pm 250$ mV uz brzinu promjene potencijala 1 mV/s. Iz dobivenih polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri primjenom Tafelove metode ekstrapolacije u programu *PowerCorrTM*, dok je brzina korozije v_{kor} određena primjenom Faradayevih zakona pomoću gustoće korozijske struje j_{kor} .

3.2.3 Metalografska ispitivanja

Za metalografska ispitivanja korišteni su uzorci TRIP - čelika izlagani visokotemperaturnoj koroziji 5 sati pri 650 °C, kako bi se dobio uvid u debljinu i kvalitetu nastalog oksidnog sloja.

Uzorci su za metalografska ispitivanja pripremljeni vrućim prešanjem u konduktivnu masu (*SimpliMet[®] 1000*) nakon čega su strojno izbrušeni (uređajem *Buehler*) brusnim papirima gradacije 200, 400 i 1000 i ispolirani u suspenziji glinice. Kontrola poliranja provodila se optičkim mikroskopom povećanja 40 x. Uvid u mikrostrukturu dobiven je nakon nagrizanja nitalom na računalno podržanom svjetlosnom mikroskopu s digitalnom kamerom (*Olympus GX 51*) i sustavom za automatsku obradu slike (*AnalySIS[®] Materials Research Lab*).

4 REZULTATI I RASPRAVA

Obrađeni rezultati ispitivanja korozijskog ponašanja uzoraka metodom prirasta mase navedeni su u tablicama 17 - 19. Brzina korozije v_{kor} izračunata je pomoću jednadžbe (69).

Tablica 17. Rezultati mjerenja uzoraka J

UZORCI J						
Broj uzorka	Δm	A	$\Delta m/A$	$\frac{\Delta m}{A}$	t	v_{kor}
	g	cm ²	gcm ⁻²	gcm ⁻²	h	gcm ⁻² h ⁻¹
1	0,0077	4,9905	0,00154	0,00141908	1	0,00141908
2	0,0066	5,0956	0,00130			
3	0,0168	5,0044	0,00336	0,00329195	3	0,00109732
4	0,0142	4,4006	0,00323			
5	0,0237	4,5318	0,00523	0,00518749	5	0,0010375
6	0,0241	4,6839	0,00515			
7	0,0349	4,1142	0,00848	0,00732604	7	0,00104658
8	0,0313	5,0736	0,00617			

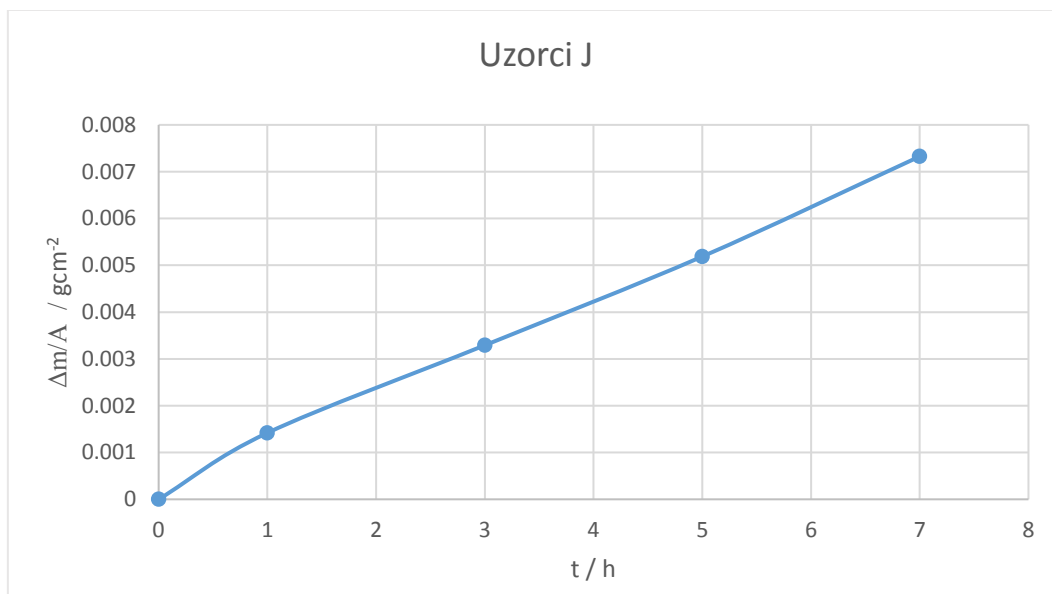
Tablica 18. Rezultati mjerenja uzoraka K

UZORCI K						
Broj uzorka	Δm	A	$\Delta m/A$	$\frac{\Delta m}{A}$	t	v_{kor}
	g	cm ²	gcm ⁻²	gcm ⁻²	h	gcm ⁻² h ⁻¹
1	0,0027	4,1911	0,0006	0,0007	1	0,000709658
2	0,0034	4,3865	0,0008			
3	0,0132	4,5004	0,0029	0,0029	3	0,000953567
4	0,0133	4,7699	0,0028			
5	0,0222	4,8693	0,0046	0,0045	5	0,000909645
6	0,0212	4,6724	0,0045			
7	0,0251	4,7910	0,0052	0,0050	7	0,000720861
8	0,0238	4,9041	0,0049			

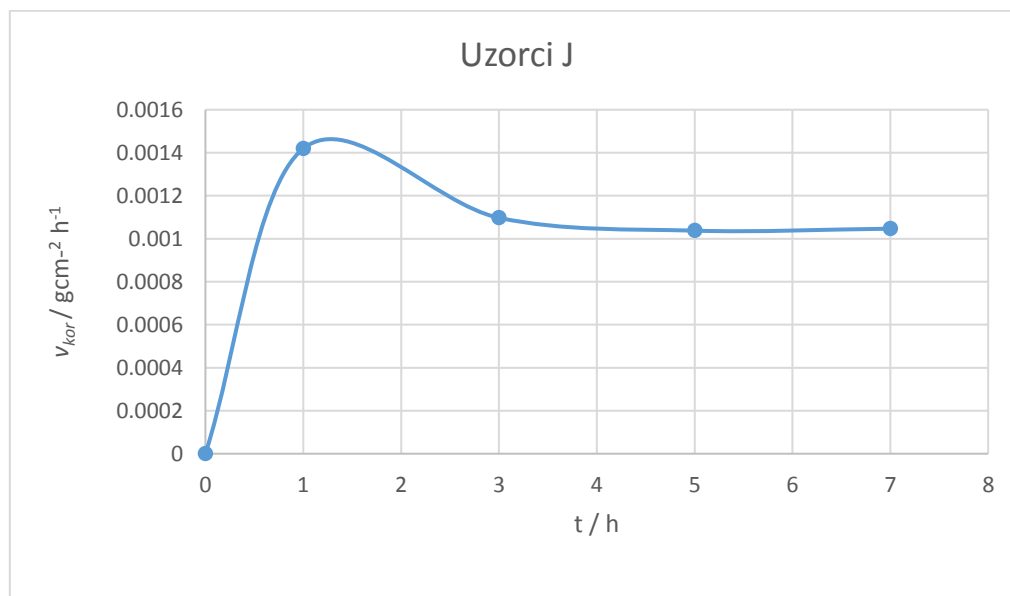
Tablica 19. Rezultati mjerenja uzoraka VA

UZORCI VA						
Broj uzorka	Δm	A	$\Delta m/A$	$\frac{\Delta m}{A}$	t	v_{kor}
	g	cm ²	gcm ⁻²	gcm ⁻²	h	gcm ⁻² h ⁻¹
1	0,0049	2,7537	0,0018	0,0015	1	0,00145451
2	0,0059	5,2232	0,0011			
3	0,0129	4,7759	0,0027	0,0028	3	0,000925395
4	0,0140	4,9101	0,0029			
5	0,0222	4,9381	0,0045	0,0349	5	0,006980508
6	0,3232	4,9488	0,0653			
7	0,0222	4,5859	0,0048	0,0055	7	0,000779955
8	0,0298	4,9026	0,0061			

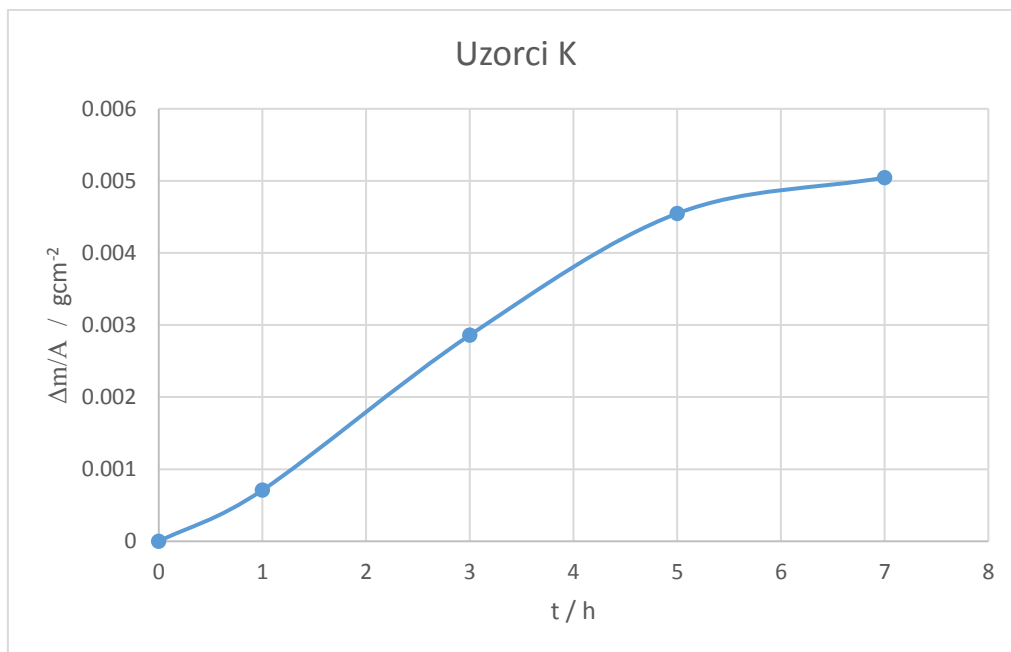
Površinski prirast mase u ovisnosti o vremenu ispitivanja za termički tretirane uzorke TRIP – čelika pri 650 °C prikazan je na slikama 26, 28, 30, dok je na slikama 27, 29 i 31 prikazana vremenska ovisnost brzine korozije uzoraka tijekom njihovog izlaganja visokotemperaturnoj koroziji (oksidaciji).



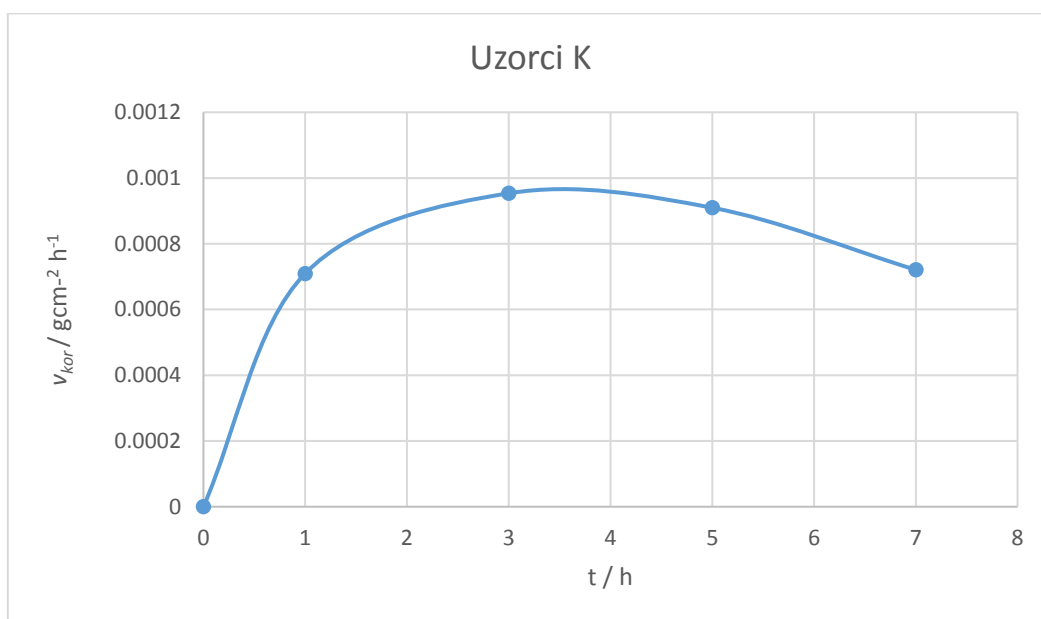
Slika 26. Površinski prirast mase uzoraka J u ovisnosti o vremenu ispitivanja



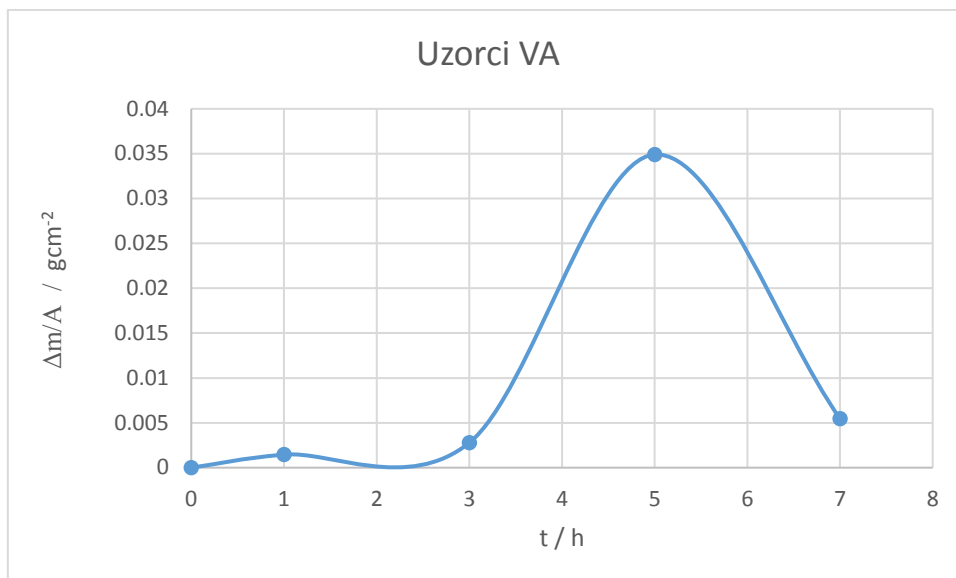
Slika 27. Brzina korozije uzoraka J u ovisnosti o vremenu ispitivanja



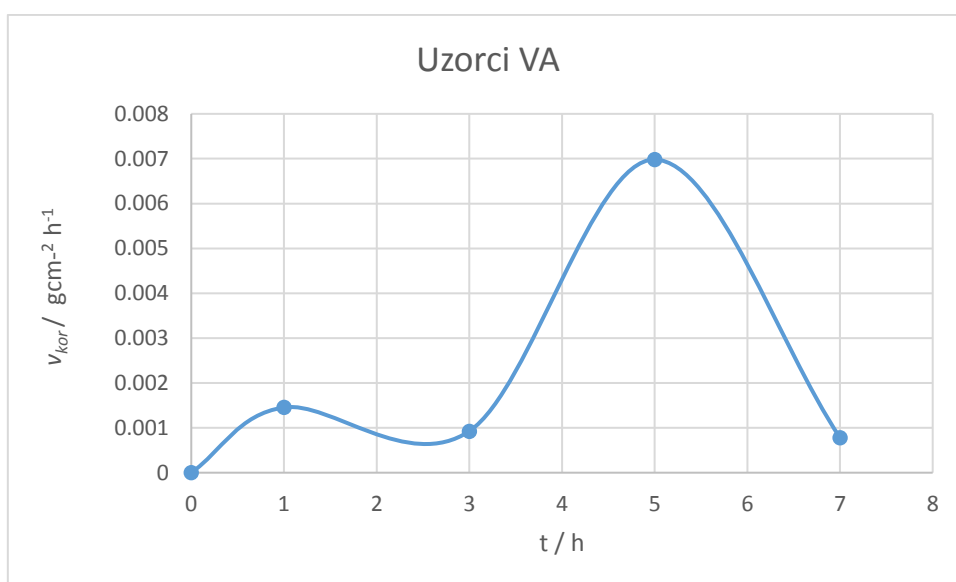
Slika 28. Površinski prirast mase uzoraka K u ovisnosti o vremenu ispitivanja



Slika 29. Brzina korozije uzoraka K u ovisnosti o vremenu ispitivanja



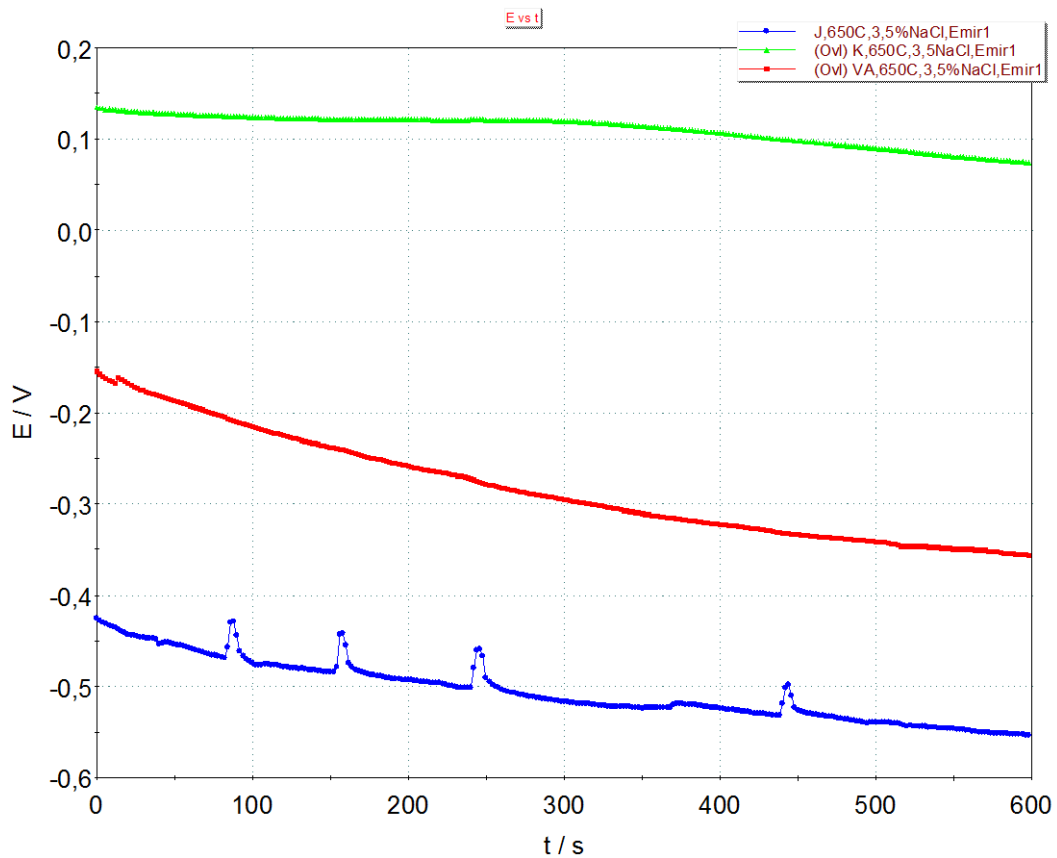
Slika 30. Površinski prirast mase uzoraka VA u ovisnosti o vremenu ispitivanja



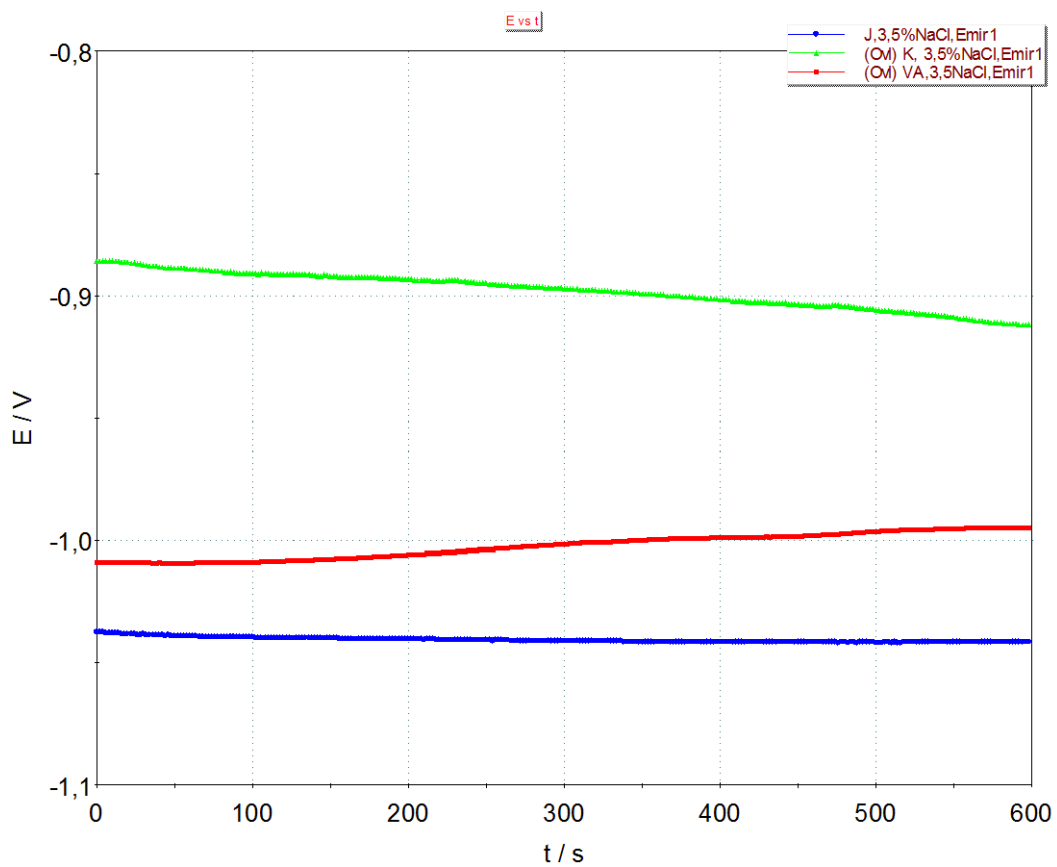
Slika 31. Brzina korozije uzoraka VA u ovisnosti o vremenu ispitivanja

Usporedbom tablica i dijagrama prirasta mase vidljivo je da generalno uzorak J ima najveći prirast mase, a potom slijede uzorci K i VA. Međutim, promatrajući grafičke prikaze, vidljivo je da je kod uzorka J površinski prirast mase linearan, dok je kod uzorka K prirast mase u početku linearan s prijelazom u parabolni oblik. Kod uzorka VA prirast mase u početku je vrlo malen pri čemu nakon 3 sata počinje s porastom i poprima najveći intenzitet kod vremena od 5 sati. Analizirajući grafičke prikaze na slikama 27, 29 i 31 može se uočiti da kod uzorka J brzina korozije u početku naglo raste te nakon vremena od 1 sata počinje opadati i poprima skoro konstantnu vrijednost. Kod uzorka K brzina korozije postepeno raste do 3 sata nakon čega opada smanjenim intenzitetom, dok kod uzorka VA dolazi do dvostrukog porasta i opadanja brzine korozije (kod vremena od 1 i 5 sati) zbog pucanja i obnavljanja oksidnog sloja.

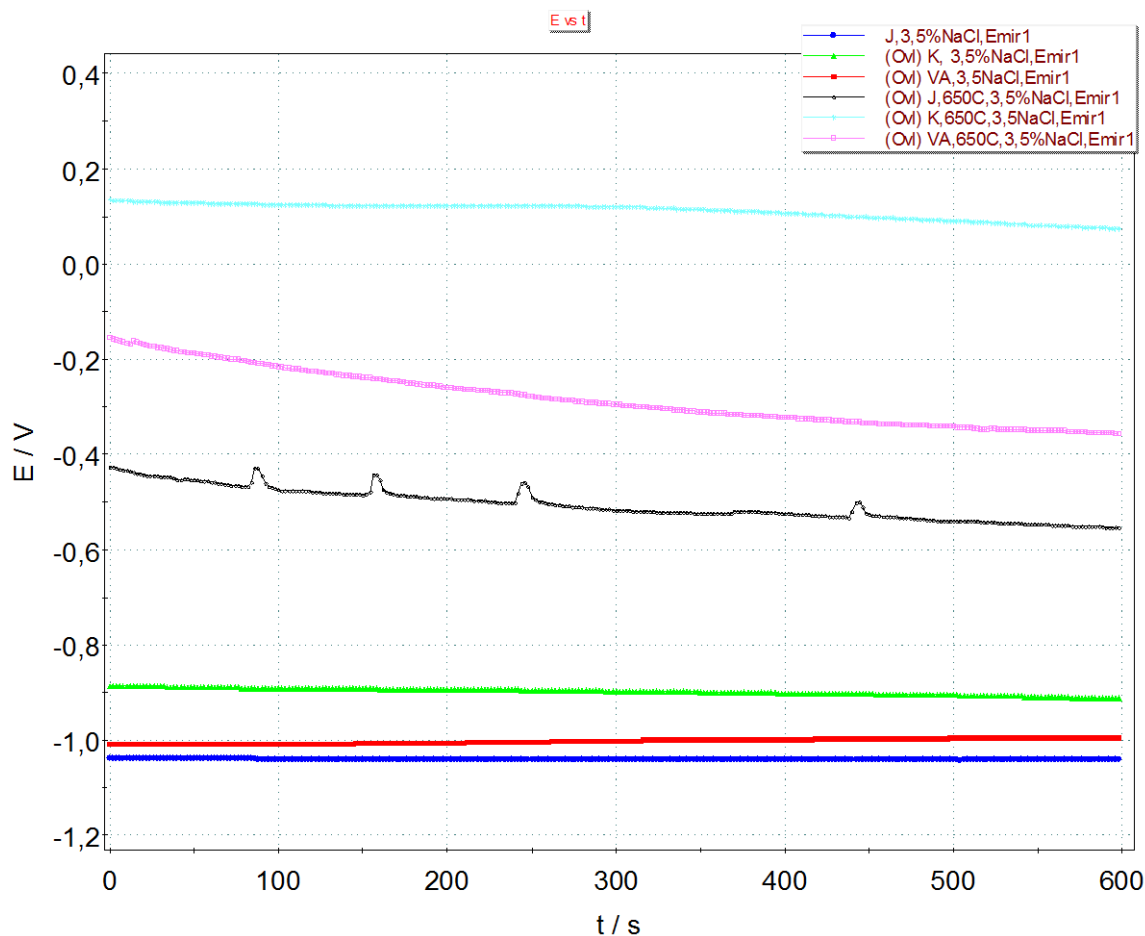
Ovisnosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu u mediju 3,5% NaCl za termički tretirane i netretirane uzorke TRIP – čelika prikazane su na slikama 32 – 34.



Slika 32. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu u 3,5% otopini NaCl za ispitane TRIP – čelike



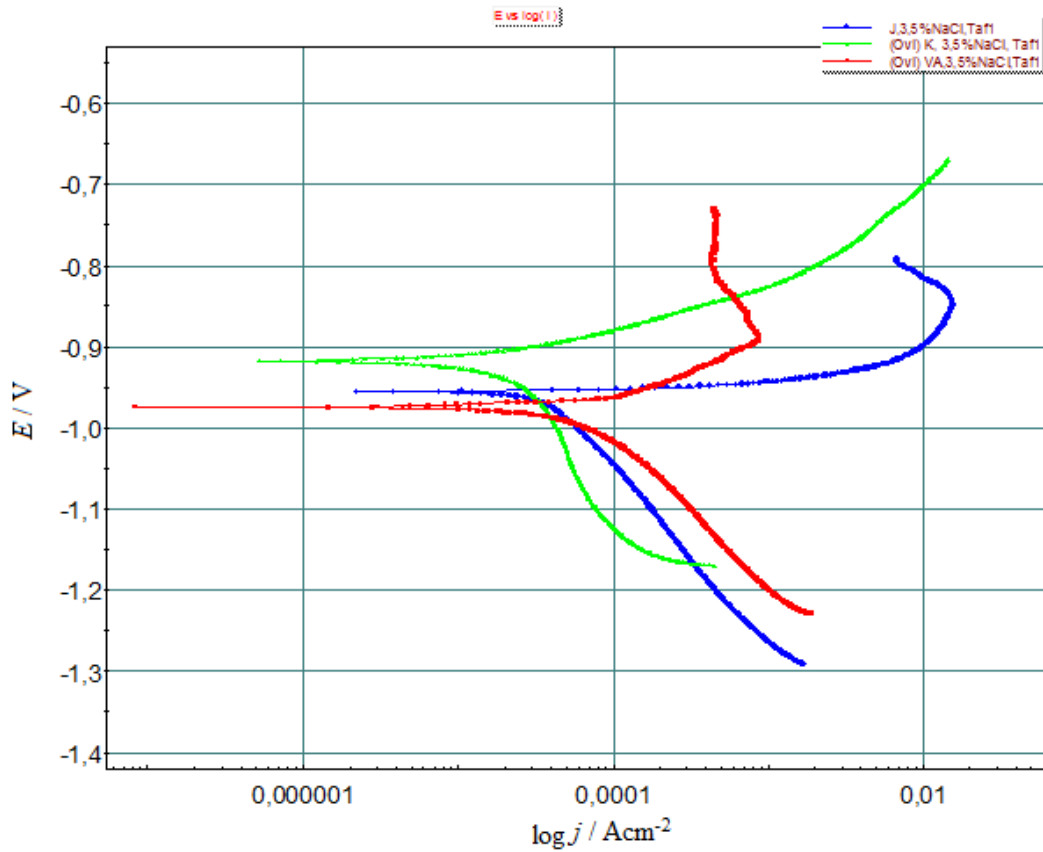
Slika 33. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu u 3,5% otopini NaCl za termički tretirane TRIP – čelike



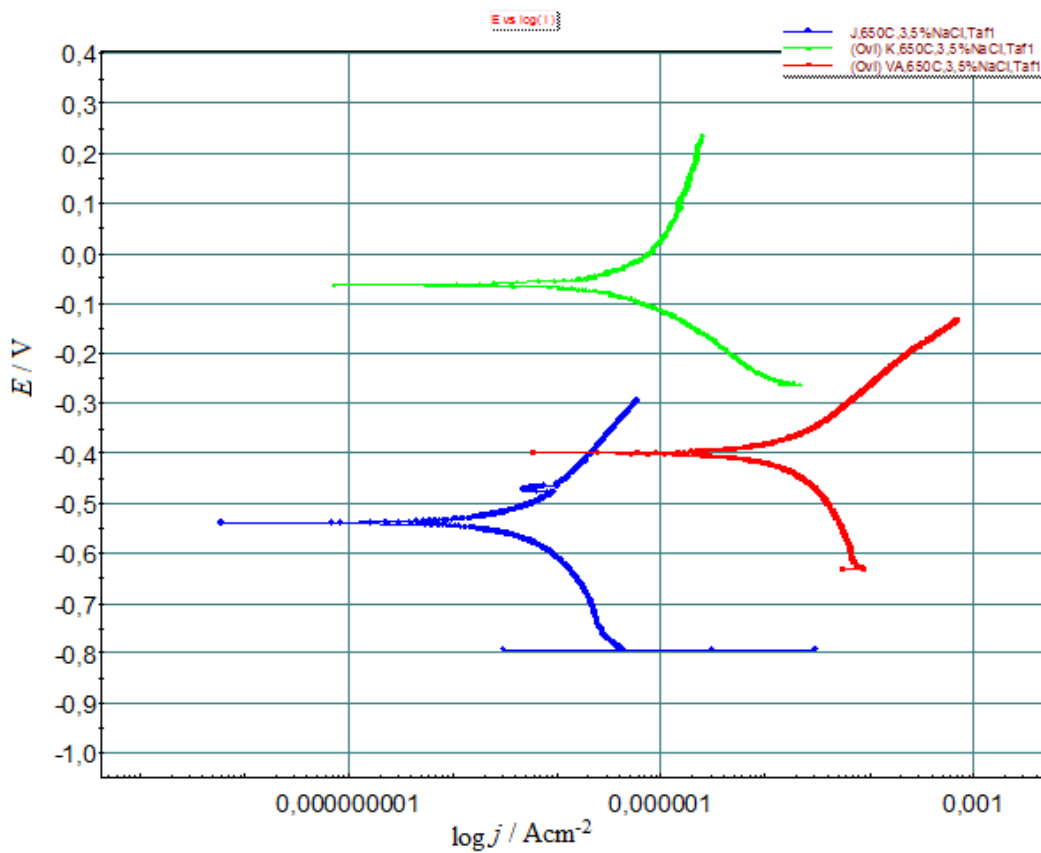
Slika 34. Komparativni dijagram ovisnosti mirujućeg potencijala o vremenu u 3,5% otopini NaCl za ispitane TRIP – čelike

Iz slike 32 i 33 je vidljivo da svi ispitani TRIP – čelici kroz 10 min postižu svoj mirujući potencijal u 3,5% otopini NaCl. Na slici 34 može se uočiti da su mirujući potencijali termički netretiranih TRIP – čelika skoro jednakog intenziteta u okviru vremena od 10 min. Može se konstatirati da je to vrlo povoljno, međutim, može se uočiti da su ti mirujući potencijali negativniji od onih termički tretiranih TRIP – čelika, što će imati za posljedicu i veće vrijednosti brzine korozije, koje će nam otkriti metoda potenciostatske polarizacije (*Tafelova metoda ekstrapolacije*) [19, 20, 21].

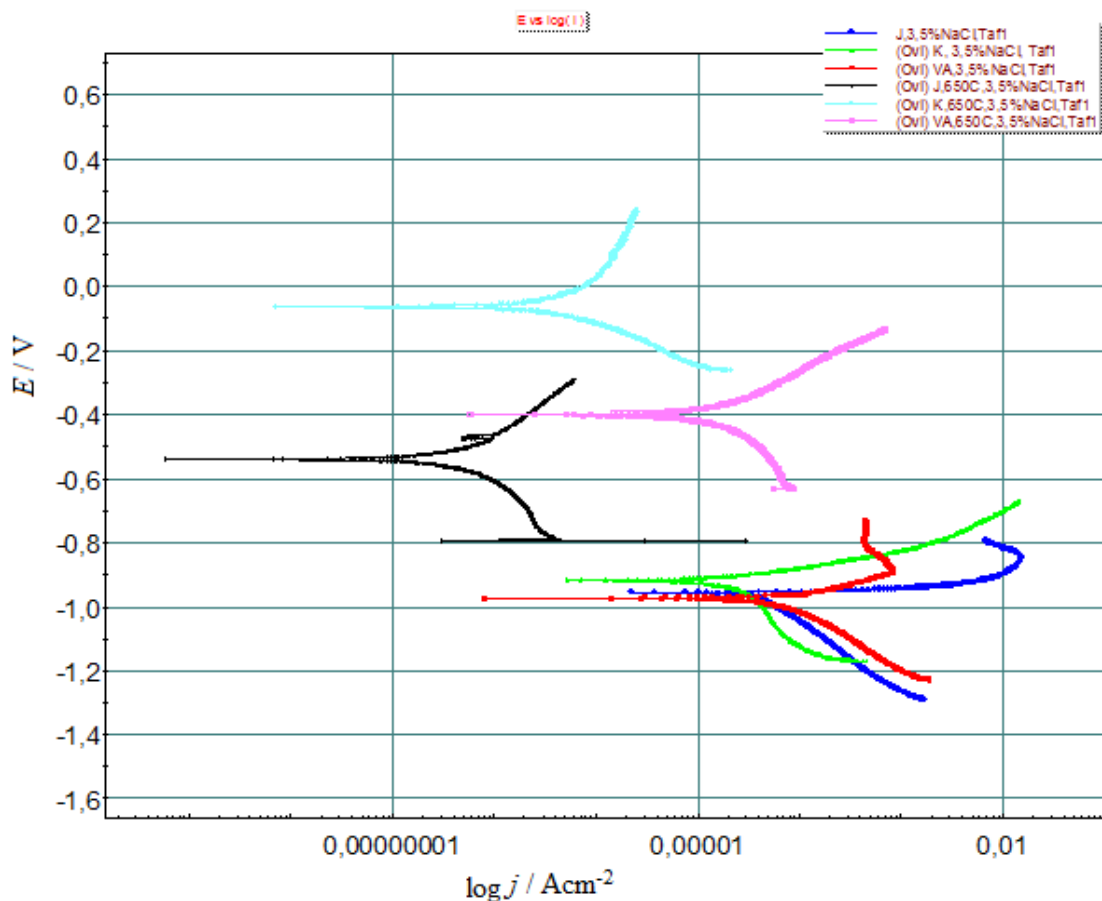
Stoga, potenciostatska polarizacija TRIP - čelika u području potencijala $E_{kor} \pm 250$ mV izvedena je u svrhu određivanja korozijskih parametara: korozijski potencijal E_{kor} , brzina korozije v_{kor} , anodni nagib b_a i katodni nagib b_k . Polarizacijske krivulje u mediju 3,5% NaCl za termički tretirane i netretirane čelike prikazane su na slikama 35 – 37, dok su korozijski parametri navedeni u tablicama 20 i 21.



Slika 35. Polarizacijske krivulje netretiranih uzoraka TRIP – čelika dobivene u mediju 3,5% NaCl



Slika 36. Polarizacijske krivulje termički tretiranih uzoraka TRIP – čelika dobivene u mediju 3,5% NaCl



Slika 37. Komparativni prikaz polarizacijskih krivulja ispitanih uzoraka TRIP – čelika dobivenih u mediju 3,5% NaCl

Tablica 20. Korozijski parametri termički netretiranih uzoraka TRIP – čelika dobiveni u mediju 3,5% NaCl

Oznaka TRIP - čelika	E_{kor} vs. ZKE mV	b_a mVdek ⁻¹	b_k mVdek ⁻¹	v_{kor} mma ⁻¹
J	- 954,19	116,0	290,05	0,61
K	- 917,54	91,11	892,32	0,55
VA	- 975,86	78,92	203,65	0,91

Tablica 21. Korozijski parametri termički tretiranih uzoraka TRIP – čelika dobiveni u mediju 3,5% NaCl

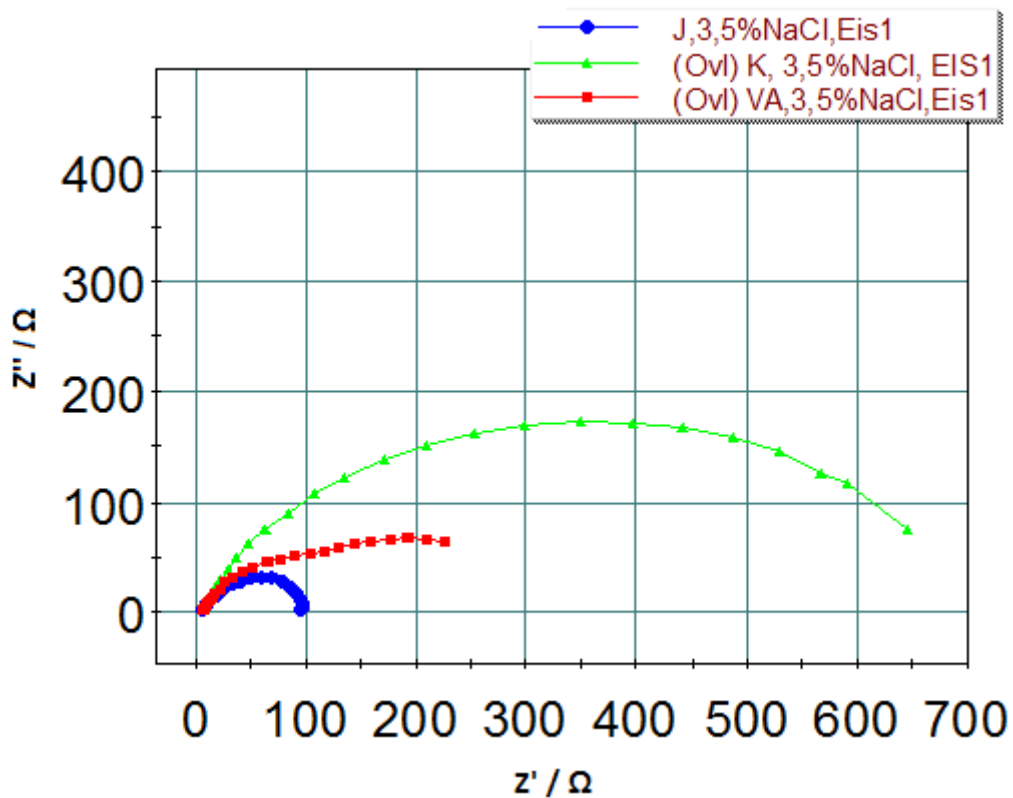
Oznaka TRIP – čelika	E_{kor} vs. ZKE mV	b_a mVdek ⁻¹	b_k mVdek ⁻¹	v_{kor} mma ⁻¹
J	- 537,08	220,78	264,30	0,00056
K	- 66,12	396,46	148,14	0,00660
VA	- 398,39	158,73	278,61	0,16700

Iz podataka u tablici 20 vidljivo je da su brzine korozije v_{kor} termički netretiranih čelika malene pri čemu se korozijski najotpornijim pokazao uzorak K dok je kod uzorka VA registrirana najveća brzina korozije pa time i najmanja korozijska otpornost. Važno je primijetiti da je kod elektrokemijske korozije ispitanih čelika u 3,5% NaCl više izražena katodna reakcija o čemu svjedoče veći iznosi katodnih nagiba. Naime, iz literature je poznato da elektrokemijsku koroziju čelika u kloridnim otopinama karakteriziraju anodna i katodna reakcija. Pritom, na anodi se odvija reakcija oksidacije, tj. otapanje metala, dok se na katodi odvija reakcija redukcije na način da željezo reagira s kloridnim ionima dajući željezo (III) klorid koji u kontaktu s vodom prelazi u željezni hidroksid (hrđu), slobodni vodik i ponovno kloridni ion koji djeluje kao katalizator u korozijskoj reakciji [22].

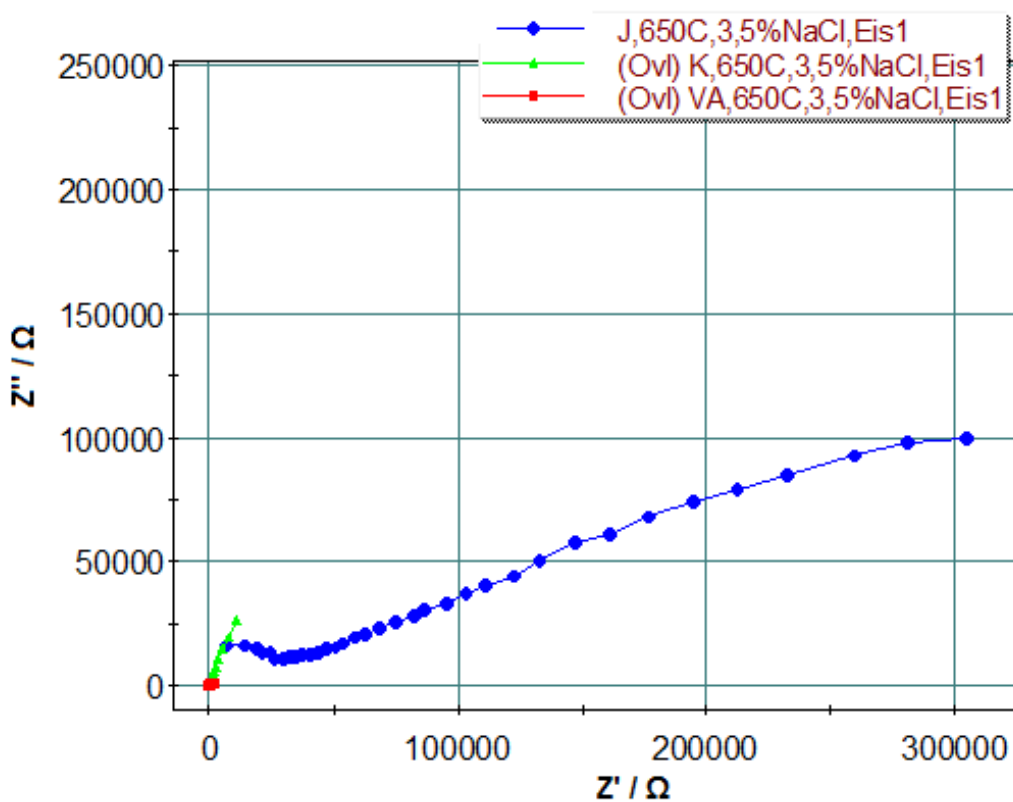
Iz podataka u tablici 21 vidljivo je da su brzine korozije termički tretiranih čelika bitno manje od termički netretiranih čelika, što upućuje na činjenicu da nastali oksidni slojevi na termički tretiranim čelicima imaju zaštitnu ulogu u korozijskom procesu. Također, može se uočiti da je poredak čelika prema korozijskoj otpornosti nešto drugačiji. Naime, uzorak J se pokazao boljim od uzorka K, dok se uzorak VA opet pokazao najneotpornijim na koroziju, o čemu svjedoče registrirane vrijednosti za brzinu korozije. Međutim, za razliku od termički netretiranih uzoraka, uzorak K se pokazao manje korozijski otpornim od uzorka J, o čemu svjedoči i veći anodni nagib b_a registriran kod uzorka K. To znači da je kod uzorka K bila više izražena reakcija oksidacije, tj. reakcija otapanja čelika.

Rezultati potenciostatske polarizacije ispitanih čelika u 3,5% otopini NaCl mogu se povezati i s rezultatima dobivenim metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. EIS metoda izvedena je u svrhu određivanja sljedećih impedancijskih parametara: otpor elektrolita R_{el} , konstantno fazni element dvosloja Q_{dl} , mjera heterogenosti površine n , otpor oksidnog sloja R_{oks} i otpor prijenosu naboja R_{ct} .

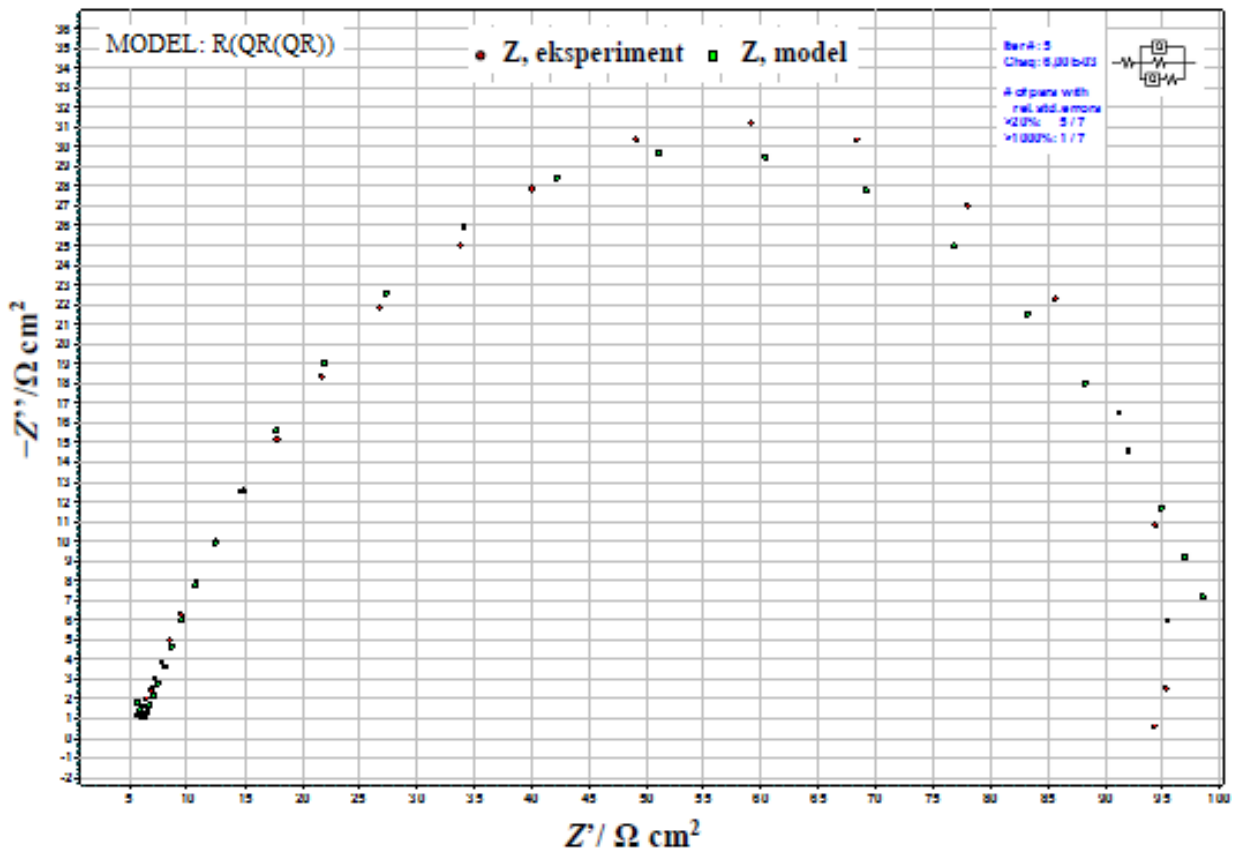
Dobiveni Nyquistovi dijagrami za ispitane čelike u 3,5% otopini NaCl prikazani su na slikama 38 i 39, a njihove analize provedene primjenom odgovarajućeg modela električnog kruga mogu se vidjeti na slikama 40 – 45. Modeliranjem dobiveni parametri impedancije navedeni su u tablicama 22 i 23.



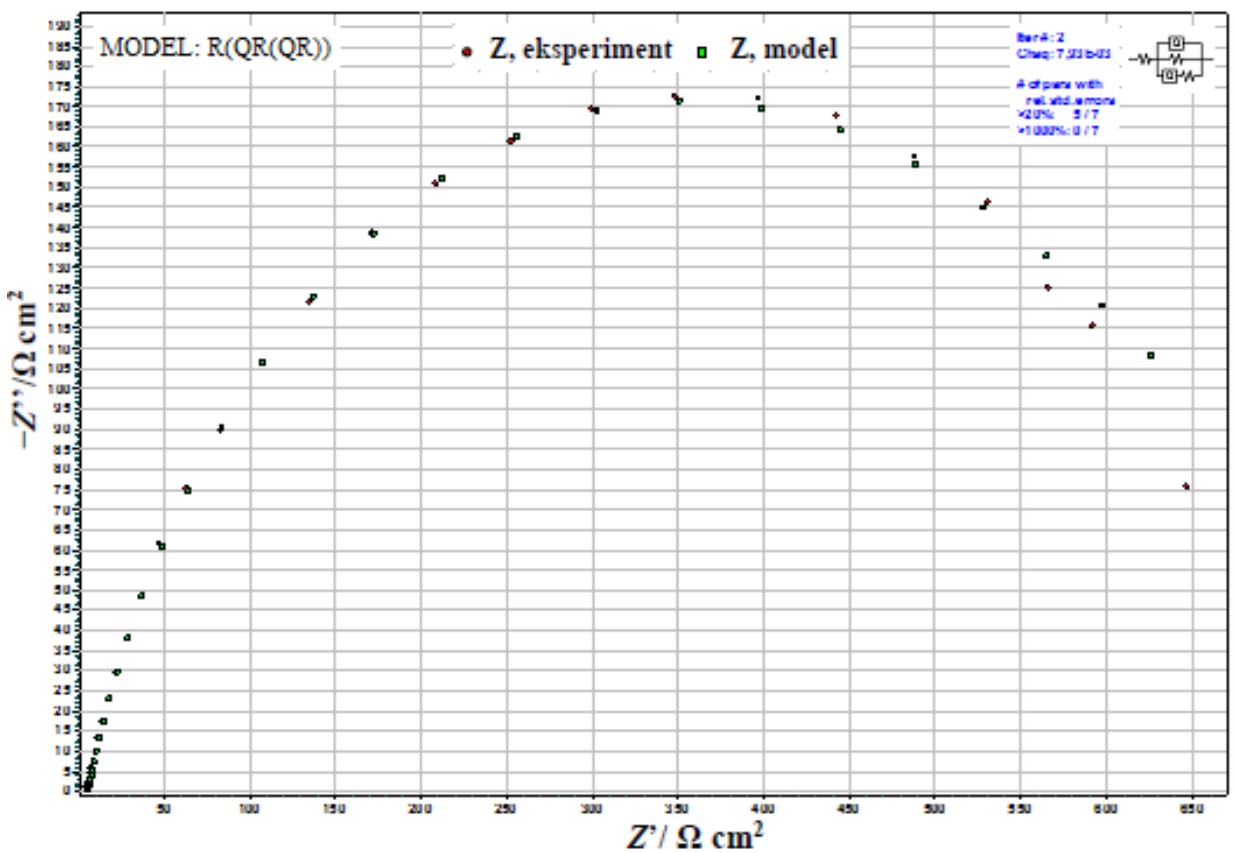
Slika 38. Nyquistov impedancijski prikaz u mediju 3,5% NaCl za netretirane uzorke TRIP - čelika



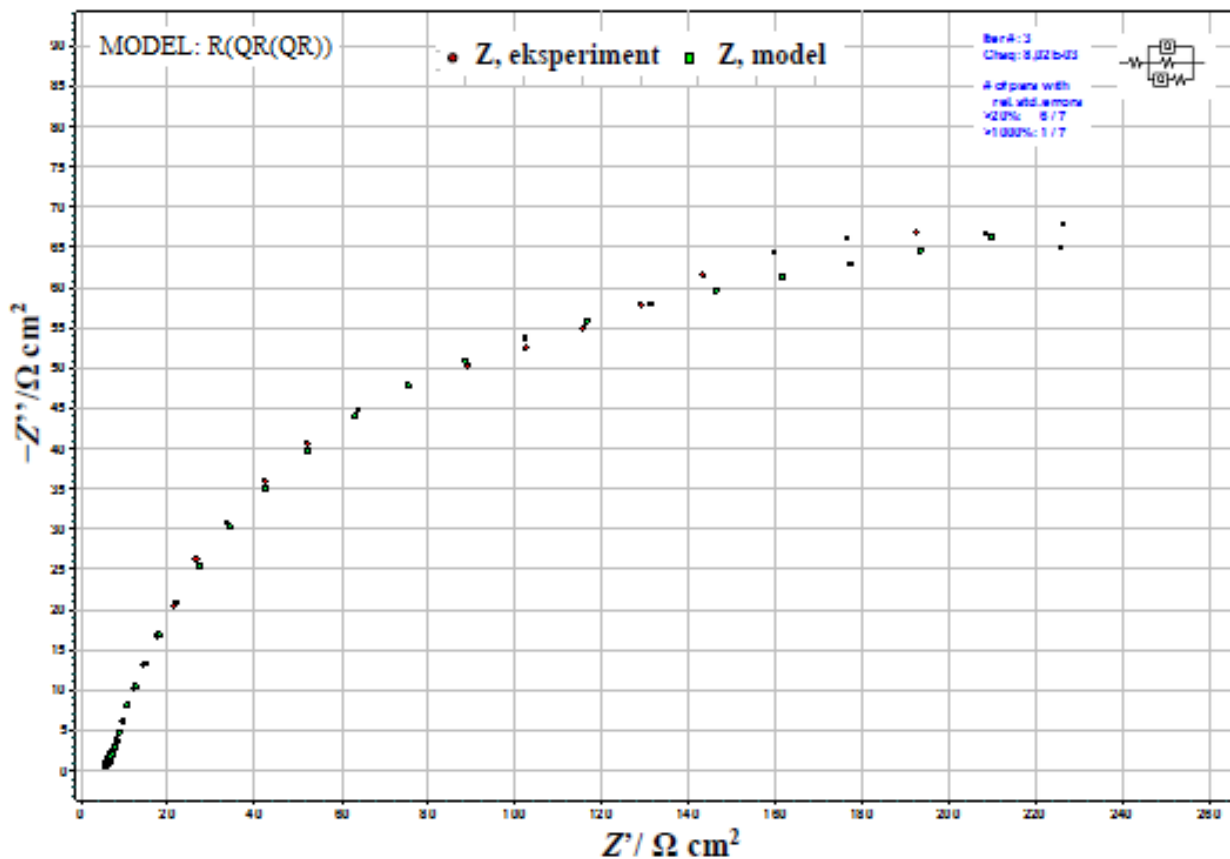
Slika 39. Nyquistov impedancijski prikaz u mediju 3,5% NaCl za termički tretirane uzorke TRIP – čelika



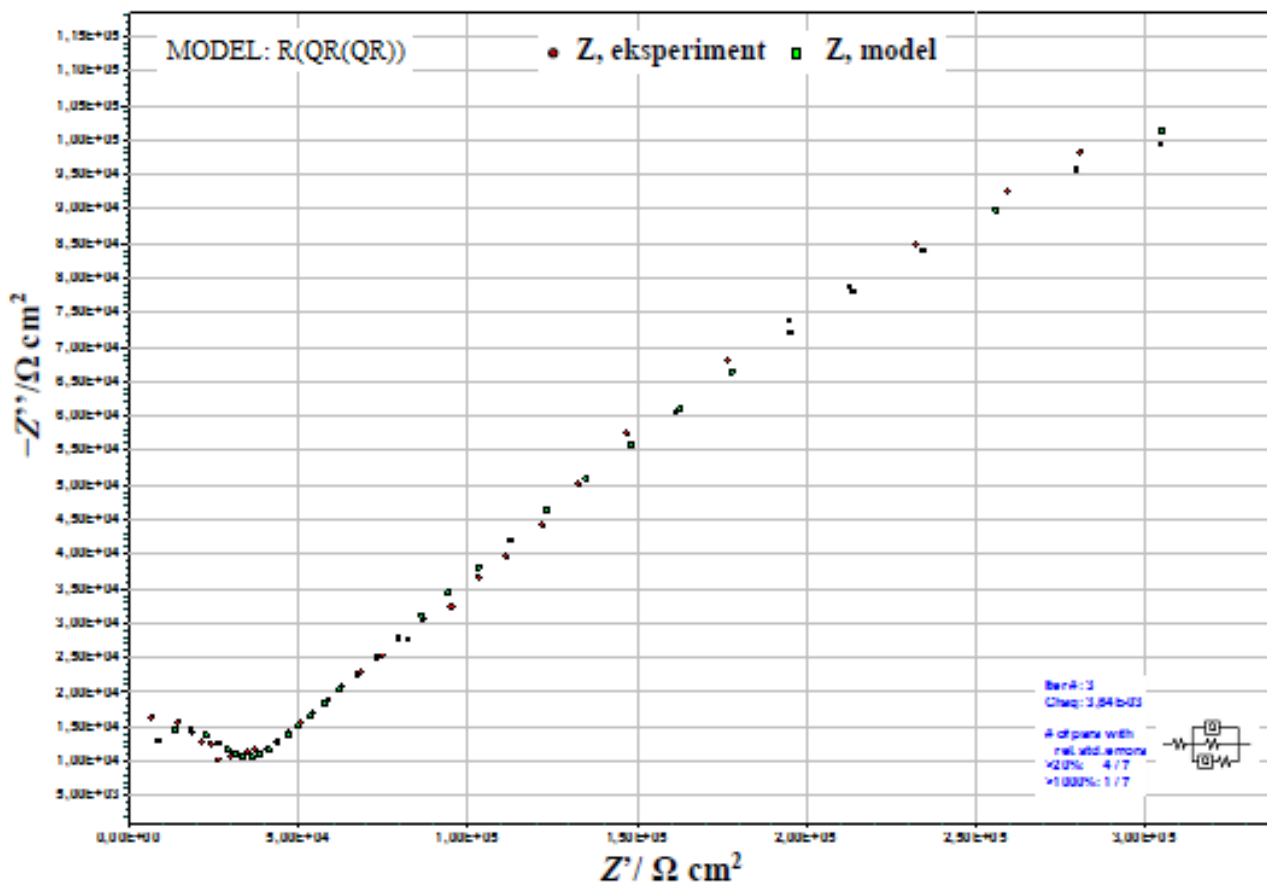
Slika 40. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za netretirani TRIP – čelik oznake J



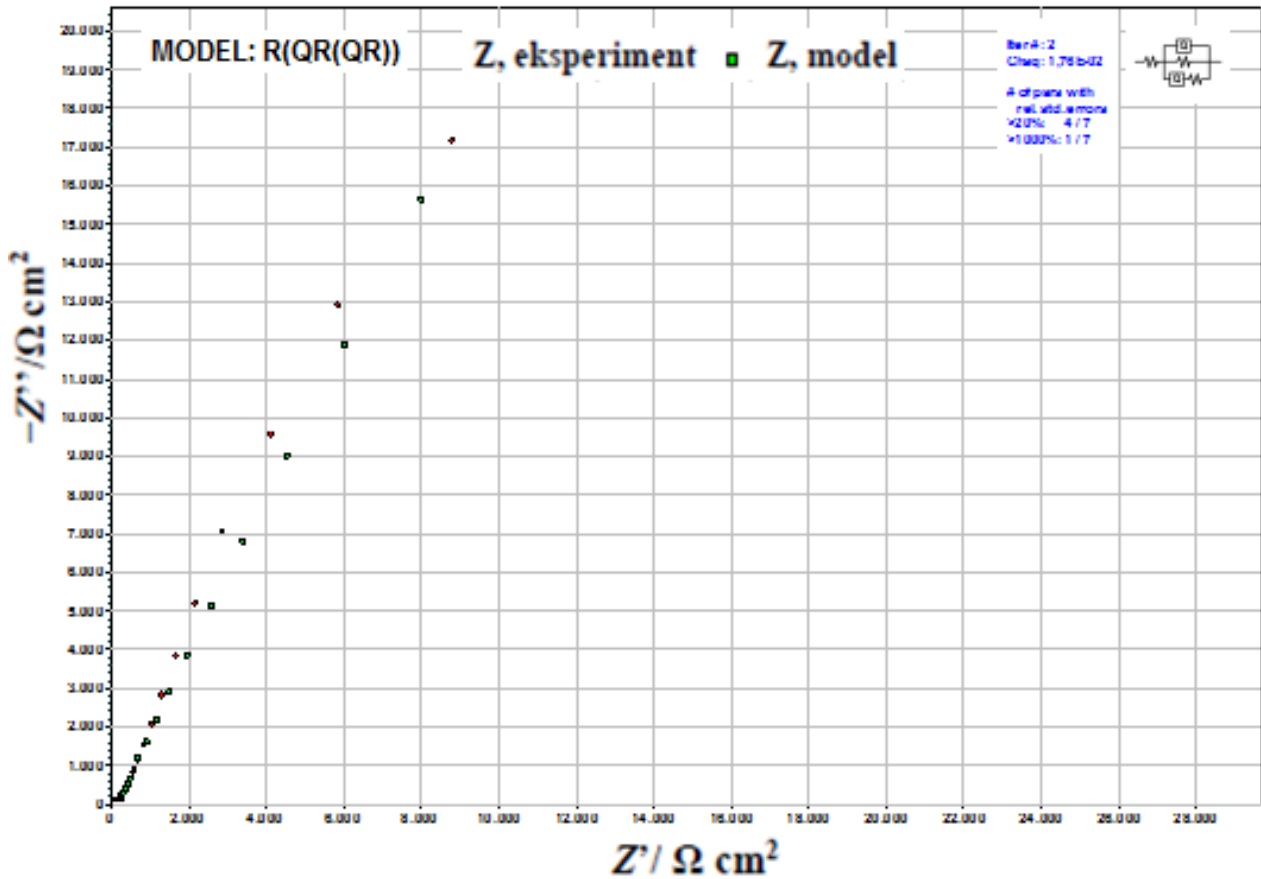
Slika 41. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za netretirani TRIP – čelik oznake K



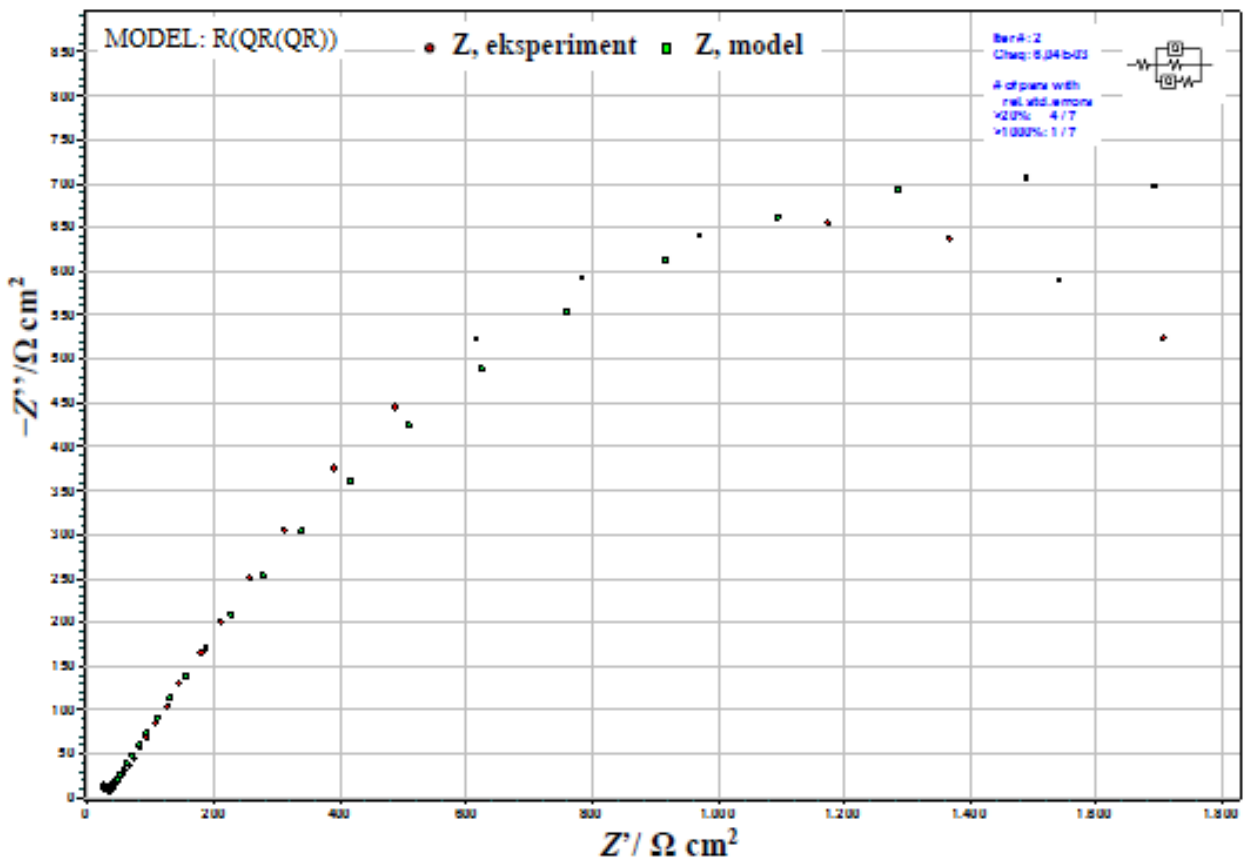
Slika 42. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za netretirani TRIP – čelik oznake VA



Slika 43. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za termički tretirani TRIP – čelik oznake J



Slika 44. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za termički tretirani TRIP – čelik oznake K



Slika 45. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama u mediju 3,5% otopini NaCl za termički tretirani TRIP – čelik oznake VA

Tablica 22. Parametri impedancije netretiranih uzoraka TRIP – čelika dobiveni u mediju 3,5% NaCl

Uzorak	E_{kor} vs. ZKE	R_{el}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{oks}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{ct}
	mV	Ωcm^2	$\Omega^{-1}\text{S}^n\text{cm}^{-2}$		Ωcm^2	$\Omega^{-1}\text{S}^n\text{cm}^{-2}$		Ωcm^2
J	- 954,19	$9,4 \times 10^{-9}$	0,072	1	102,8	287,2	0,70	6,40
K	- 917,54	2,12	440,6	0,41	799,6	76,00	0,79	5,00
VA	- 975,86	0,0014	3448	0,21	971,2	248,8	0,76	8,12

Tablica 23. Parametri impedancije termički tretiranih uzoraka TRIP – čelika dobiveni u mediju 3,5% NaCl

Uzorak	E_{kor} vs. ZKE	R_{el}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{oks}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{ct}
	mV	Ωcm^2	$\Omega^{-1}\text{S}^n\text{cm}^{-2}$		Ωcm^2	$\Omega^{-1}\text{S}^n\text{cm}^{-2}$		Ωcm^2
J	-537,08	0,04	$7,69 \times 10^{-11}$	1	$1,07 \times 10^6$	2,40	0,30	2176
K	-66,12	22,36	28,51	0,60	$1,21 \times 10^{12}$	32,03	0,80	300,1
VA	-398,39	$9,23 \times 10^{-12}$	0,09	0,89	2973	179,1	0,57	30,81

Iz slika 38 i 39 je vidljivo da Nyquistovi impedancijski prikazi dobiveni za ispitane TRIP – čelike kod većine uzoraka pokazuju samo jednu kapacitivnu petlju koja poprima depresivni karakter. Pritom je važno uočiti da kod termički tretiranih uzoraka Nyquistovi EIS dijagrami poprimaju nešto drugačiji oblik, što se može pripisati utjecaju nastalih oksidnih slojeva prilikom termičke obrade pri 650 °C. Širi promjer Nyquistovog polukruga na slikama 38 i 39 ukazuje na činjenicu da su nastali deblji oksidni slojevi na uzorcima, što povećava vrijednosti otpora prijenosu naboja R_{ct} , a time i korozivsku otpornost.

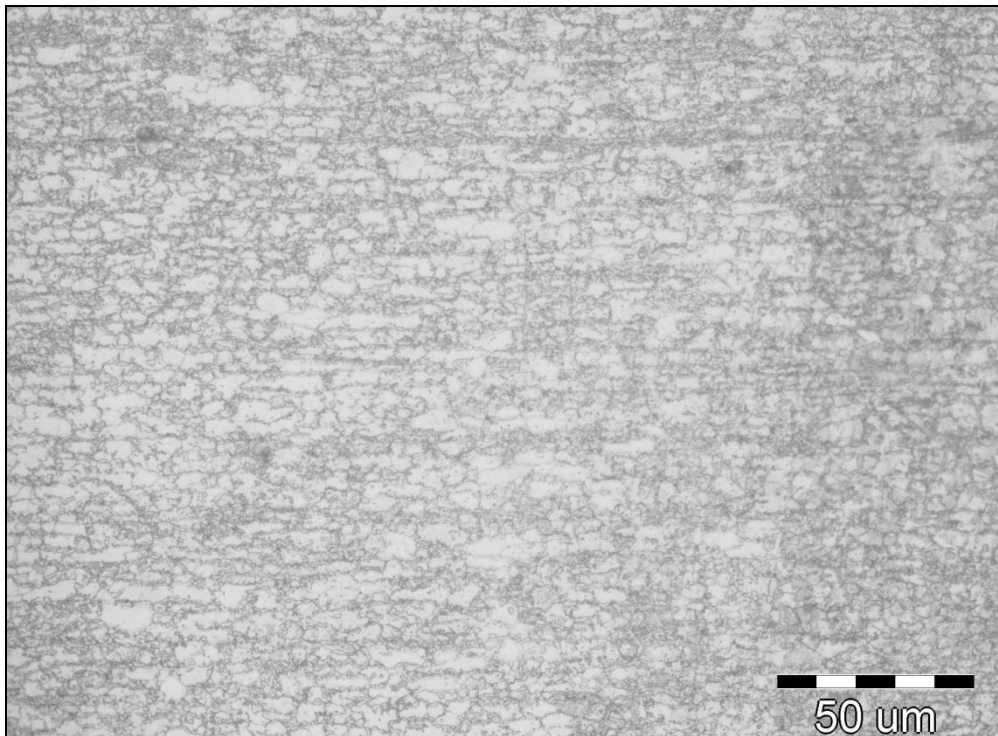
Modeliranje EIS dijagrama izvedeno je pomoću modela ekvivalentnog strujnog kruga R(QR(QR)). Iz slika 40 – 45 vidljivo je da se simulirane krivulje dobro podudaraju s eksperimentalnim krivuljama, pri čemu je registrirano odstupanje reda veličine 10^{-3} . Također se može uočiti da se kod Nyquistovih dijagrama za netretirane uzorke radi zapravo o depresivnim polukrugovima s centrom iznad realne osi, što je karakteristično za čvrste elektrode, a pojava se objašnjava kombinacijom svojstava hrapavosti površine i nehomogenosti metalne elektrode [23]. Mjerenjem impedancije realnog sustava može doći do odstupanja vrijednosti kapaciteta, zbog čega se umjesto njega uvodi veličina Q_{dl} , površinski konstantno fazni element dvosloja. Ta veličina povezuje svojstva stanja površine, pri čemu se onda uvodi veličina n , mjera heterogenosti površine elektrode, dok R_{el} predstavlja nekompensirani otpor elektrolita [24].

Iz podataka u tablicama 22 i 23 vidljivo je da je kod svih termički netretiranih uzoraka dobiven manji otpor oksida R_{oks} i manji otpor prijenosu naboja R_{ct} , što se može povezati s nastankom oksidnog sloja vrlo male debljine na površini elektrode (uzorka).

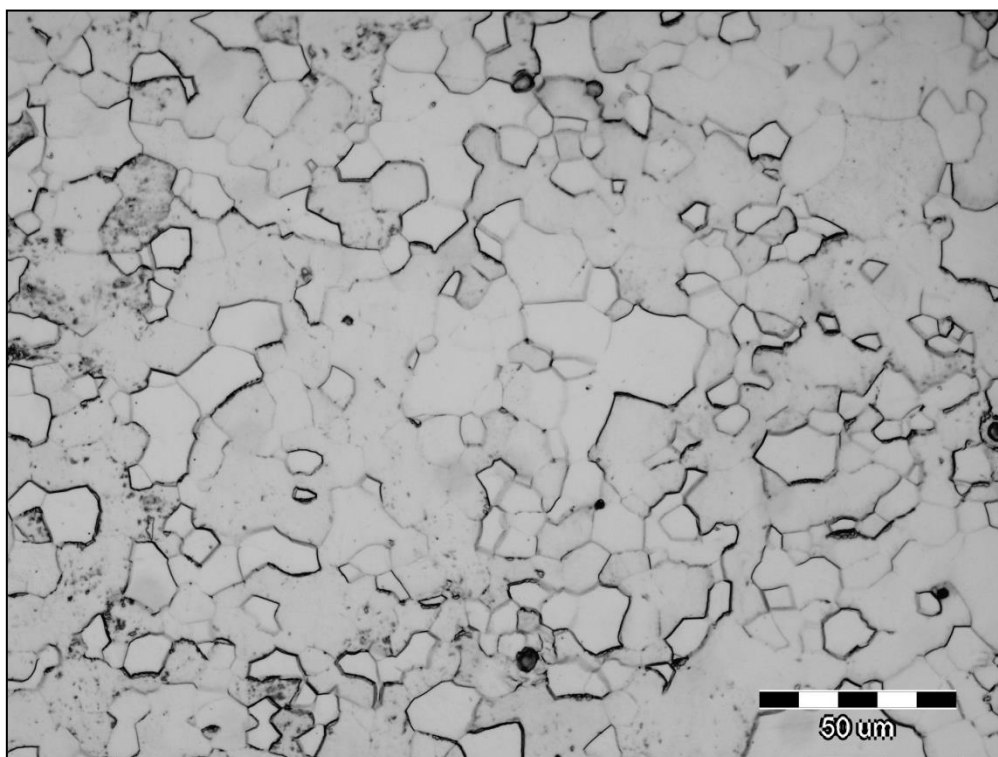
Drugim riječima, ispitivanjem impedancije termički tretiranih konstrukcijskih TRIP – čelika dobivene su izrazito velike vrijednosti za R_{oks} i R_{ct} , što znači da su na uzorcima nastali vrlo debeli oksidni slojevi koji imaju određenu ulogu zaštite od daljnjih korozivskih napada. Nadalje, iz tablica 22 i 23 može se uočiti da su termički netretirani uzorci pokazali više vrijednosti Q_{dl} u mediju 3,5% otopini NaCl od termički tretiranih uzoraka. To se može objasniti činjenicom da nastali pasivni slojevi na površini ispitanih uzoraka nisu dovoljno kompaktni, zbog čega onda dolazi do porasta kapaciteta na granici faza metal/oksidni sloj [25].

Prema vrijednostima otpora prijenosu naboja R_{ct} ispitanih termički netretiranih uzoraka u 3,5% NaCl vidljivo je da se korozivski najotpornijim pokazao uzorak VA, dok se uzorak K pokazao najlošijim s najmanjom vrijednosti R_{ct} . Međutim, ne može se sa sigurnošću tvrditi takav poredak prema korozivskoj otpornosti, budući su dobivene vrijednosti za R_{ct} izrazito male, a njihove razlike među uzorcima zanemarivo male. S druge strane, kod termički tretiranih uzoraka razlike u vrijednostima R_{ct} su izrazito velike pri čemu se najboljim pokazao uzorak J s najvećom vrijednosti otpora prijenosu naboja, dok se uzorak VA s najmanjim R_{ct} pokazao korozivski najneotpornijim. Ovi rezultati podudaraju se s rezultatima potenciostatske polarizacije ispitanih čelika u mediju 3,5% otopine NaCl.

Uzroci ovakvom korozivskom ponašanju ispitanih TRIP – čelika mogu se pronaći i u njihovoj mikrostrukturi, slike 46 – 48. Promatrajući slike 46 – 48 može se uočiti da se svi ispitani čelici sastoje iz 3 faze: ferit, bainit i zaostali austenit. Međutim, udio tih 3 faza nije podjednak u sva 3 uzorka, budući da se oni razlikuju po konceptu očvršćavanja, mikrolegiranja pa tako i mehaničkim i korozivskim svojstvima. Mikrostruktura uzoraka je izrazito sitnozrnata (No 13) s mnogobrojnim granicama zrna po kojima je izlučen zaostali austenit [21]. Naime, kod uzorka K koji ima dvostruko manje sadržaja ugljika od ostalih uzoraka očvršćavanje je postignuto na bazi povećanog sadržaja Si i Mn. S druge strane, očvršćavanje kod uzoraka VA i J postignuto je s povećanjem sadržaja Mn i Al. Analizirajući mikrostrukture netretiranih uzoraka vidljivo je da uzorci K i J imaju manje zaostalog austenita od uzorka VA pa time i manji broj granica zrna, što smanjuje mogućnosti lokacija za formiranje korozivskih članaka [9, 13]. To potvrđuje i činjenica da su izmjerene manje brzine korozije uzoraka K i J. Nakon termičke obrade na 650 °C u vremenu od 5 sati mikrostruktura ispitanih uzoraka poprima nešto drugačiji karakter (slika 46b, 47b i 48b). Iz slika je vidljivo da je termička obrada dovela do povećanja veličine zrna kod uzoraka J i K te je vjerojatno došlo i do smanjenja udjela austenita na granicama zrna. Sve je to dovelo do manje brzine korozije i većeg otpora prijenosu naboja kod termički tretiranih uzoraka, što na kraju ima za posljedicu veću korozivsku otpornost uzoraka J i K.

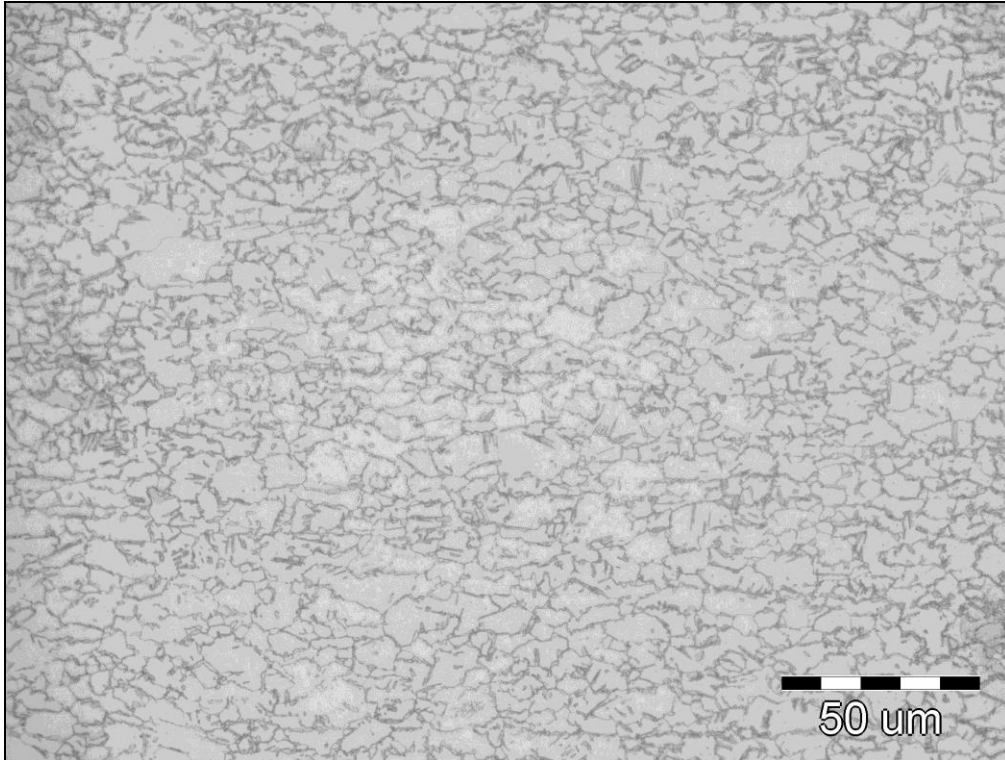


a)

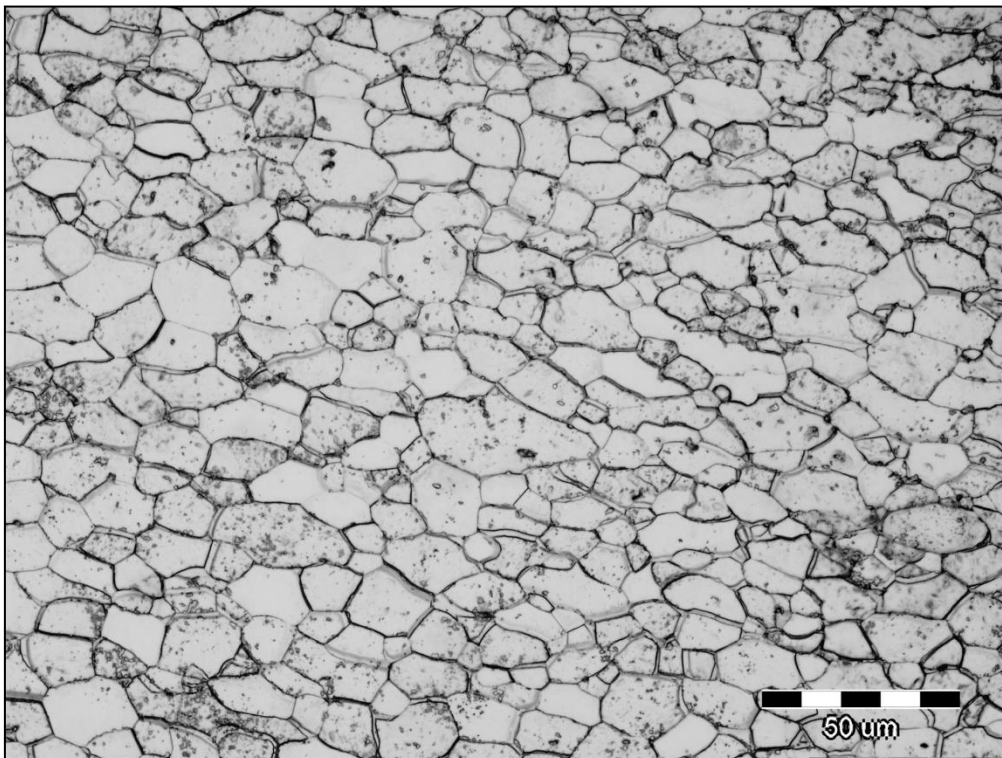


b)

Slika 46. Mikrostruktura uzorka J: a) netretiran uzorak [21] i b) termički tretiran pri temperaturi 650 °C i vremenu od 5 sati (povećanje 500 x)

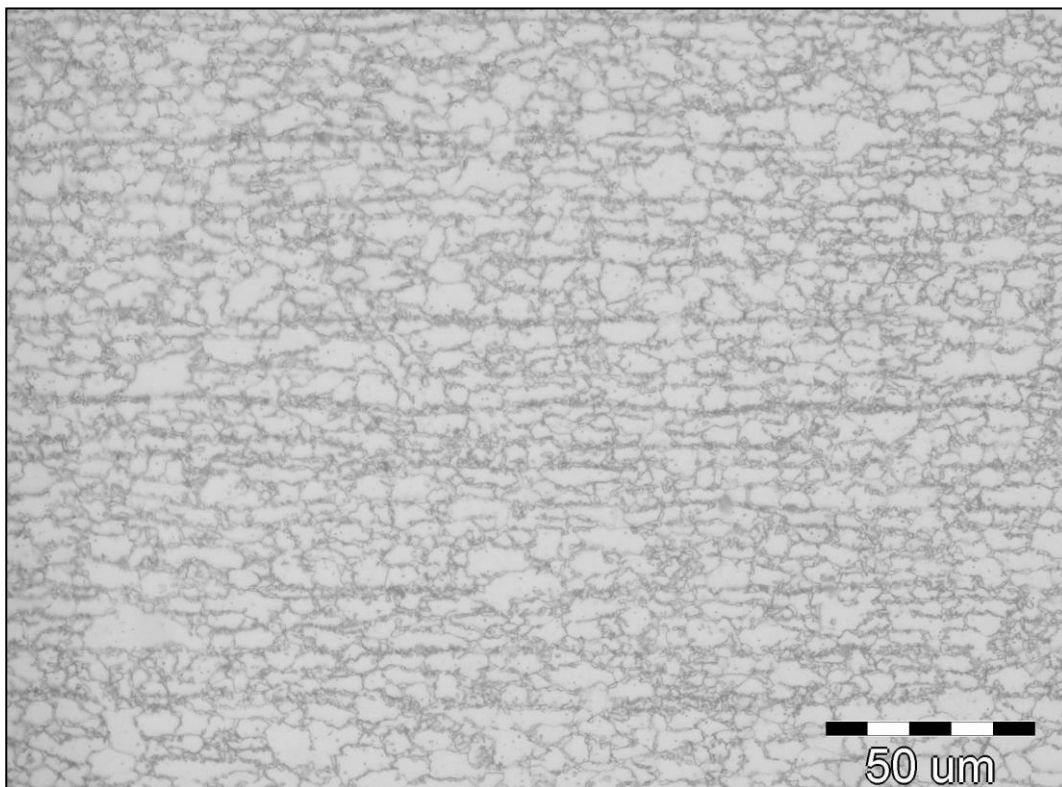


a)

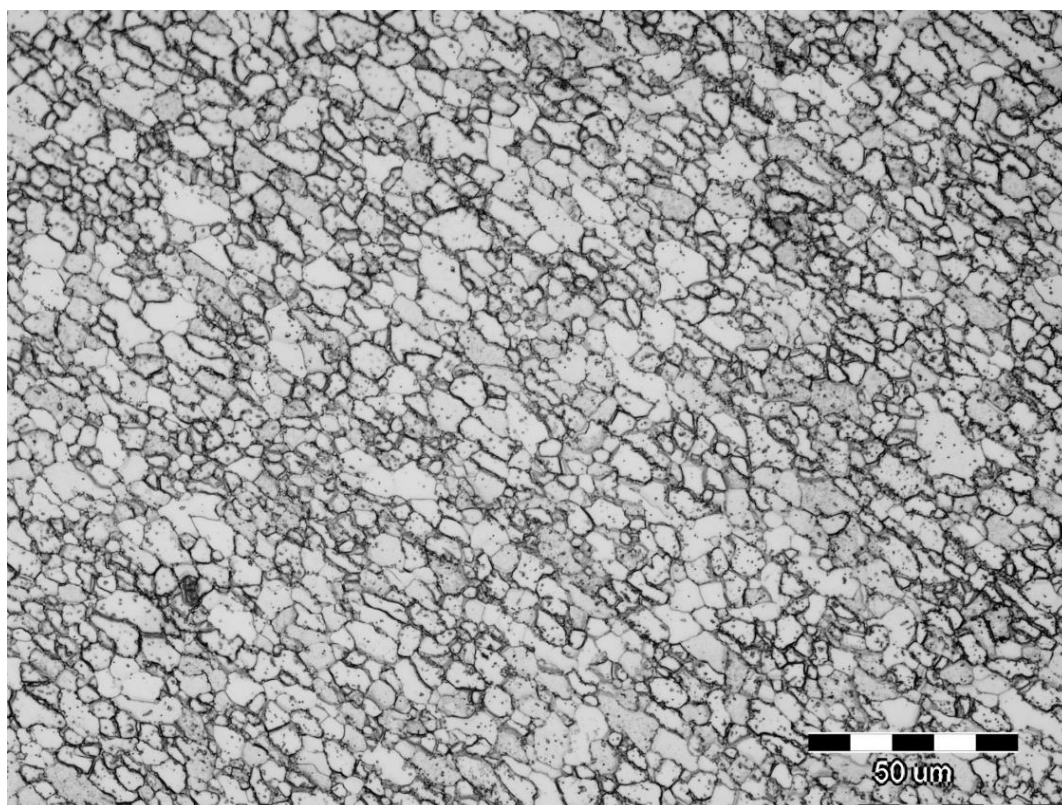


b)

Slika 47. Mikrostruktura uzorka K: a) netretiran uzorak [21] i b) termički tretiran pri temperaturi 650 °C i vremenu od 5 sati (povećanje 500 x)



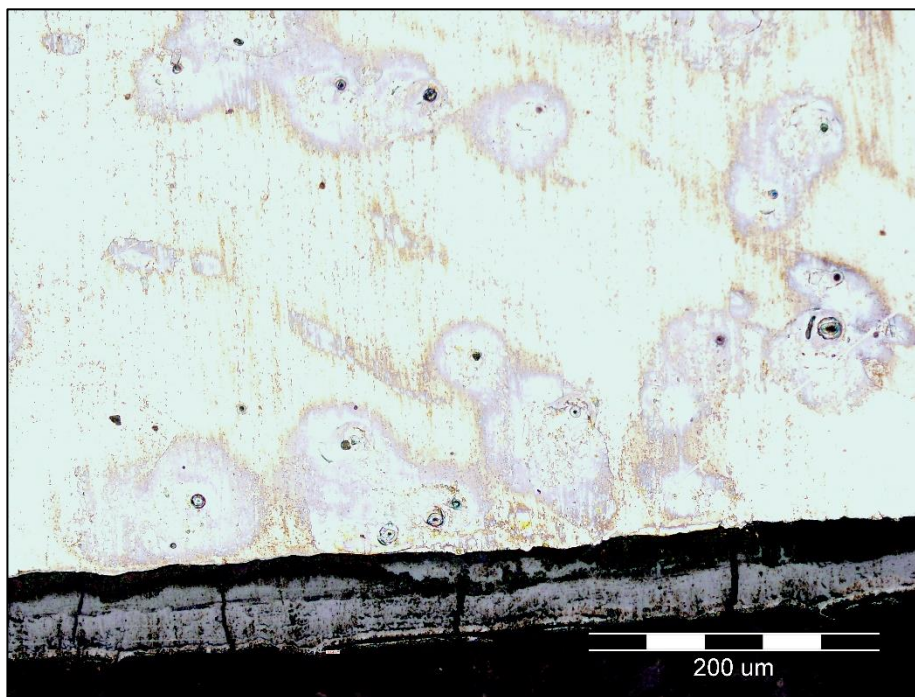
a)



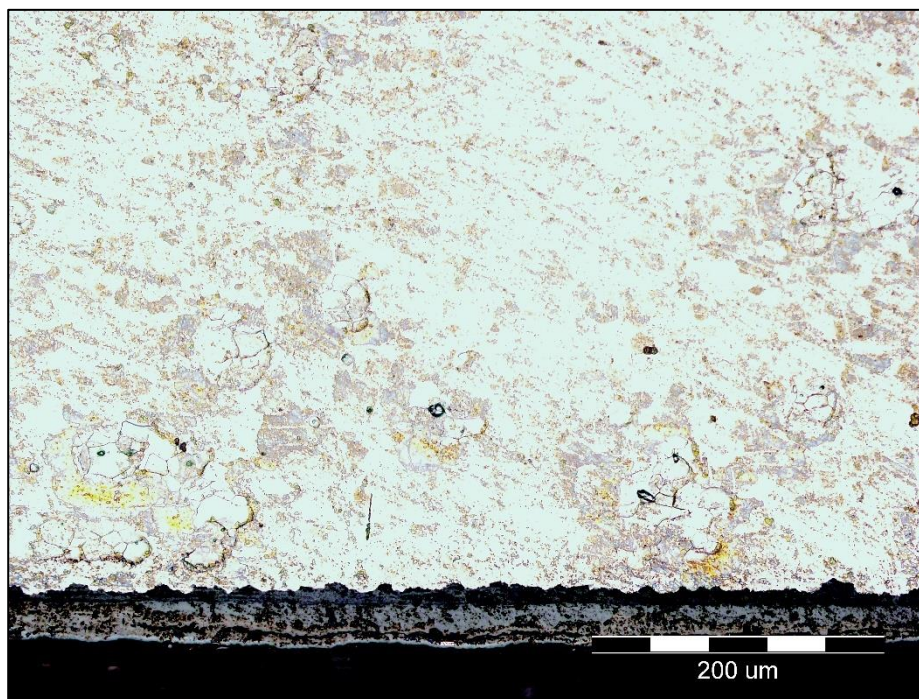
b)

Slika 48. Mikrostruktura uzorka VA: a) netretiran uzorak [21] i b) termički tretiran pri temperaturi 650 °C i vremenu od 5 sati (povećanje 500 x)

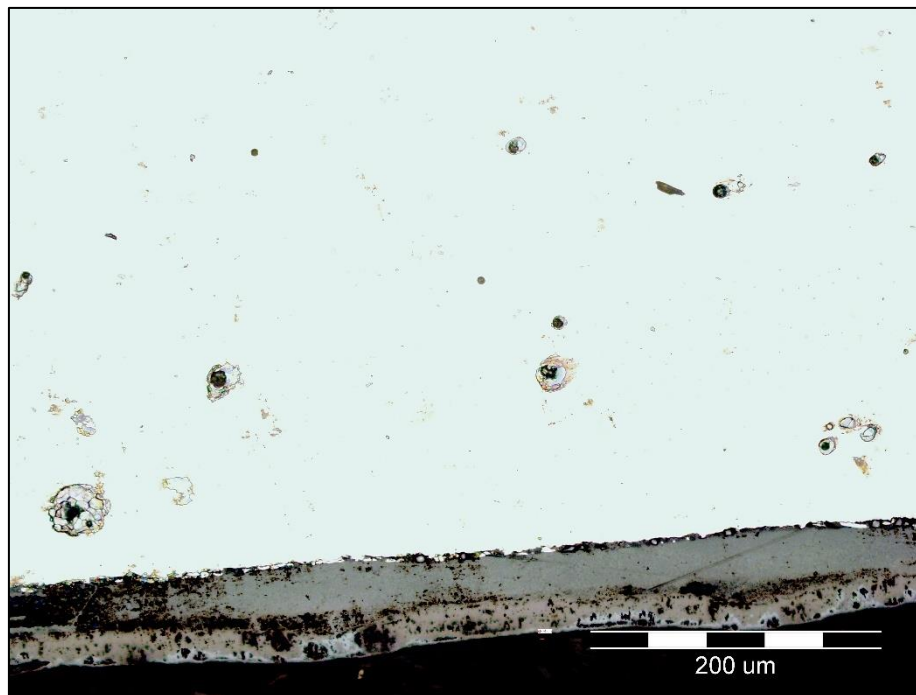
Oksidni slojevi nastali na uzorcima kroz 5 sati izlaganja visokotemperaturnoj koroziji u oksidacijskoj atmosferi pri 650 °C prikazani su na metalografskim snimkama, slika 49 – 51, a njihova izmjerena debljina navedena je u tablici 24.



Slika 49. Oksidni slojevi na uzorku J (povećanje 200 x)



Slika 50. Oksidni slojevi na uzorku K (povećanje 200 x)



Slika 51. Oksidni slojevi na uzorku VA (povećanje 200 x)

Tablica 24. Debljina oksidnih slojeva na termički tretiranim TRIP – čelicima pri temperaturi 650 °C i vremenu od 5 sati

Uzorak	$X / \mu\text{m}$
J	64 – 70
K	40 – 46
VA	58 – 66

Na snimkama oksidnih slojeva vidljivo je da je riječ o trosloju oksida željeza (wüstit, magnetit, hematit). Oni generalno dobro prijanjaju uz metal, no na njima su vidljive pukotine i šupljine, što nije povoljno sa stajališta korozijske otpornosti. Iz tablice 22 vidljivo je da je na uzorku K nakon izlaganja oksidacijskoj atmosferi pri 650 °C i vremenu od 5 sati termičke nastao tanji oksidni sloj od uzoraka J i VA. Međutim, uzorak K je pokazao bolju korozijsku otpornost od uzorka VA koji je imao deblji oksidni sloj. Uzrok tome može se pronaći u sastavu nastalih oksidnih slojeva na uzorcima, jer je uzorak VA imao veći udio wüstita za razliku od uzoraka J i K. Iz literature je poznato kako wüstit ne pruža povoljna zaštitna svojstva od visokotemperaturne korozije zbog odstupanja od stehiometrije pa je i brzina korozije veća nego u čelicima zaštićenim Cr_2O_3 ili Al_2O_3 oksidom [8, 9]. Iz navedenog se može zaključiti da na korozijsku otpornost ne utječe samo debljina, već i sastav i kvaliteta oksidnog sloja.

Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da termička obrada višefaznih konstrukcijskih TRIP – čelika povoljno utječe na korozijsku otpornost u uvjetima primjene gdje su ispitani čelici u kontaktu s medijem umjerenih koncentracija klorida.

5 ZAKLJUČAK

- ✓ Elektrokemijskim ispitivanjima i metodom prirasta mase proučavano je oksidacijsko ponašanje višefaznih konstrukcijskih TRIP – čelika pri temperaturi od 650 °C, kao i njihova korozijska otpornost u 3,5% otopini NaCl.
- ✓ Potenciostatska polarizacija ispitanih čelika pokazala je da termički tretirani uzorci poprimaju pozitivniji korozijski potencijal i pokazuju manju brzinu korozije od termički netretiranih uzoraka.
- ✓ Razlika u vrijednostima za brzinu korozije kod termički netretiranih uzoraka je zanemariva, dok je kod termički tretiranih uzoraka vidljiva značajna razlika u brzinama korozije.
- ✓ Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije utvrđeno je da termički tretirani uzorci pokazuju veći otpor prijenosu naboja, što znači da nastaje deblji oksidni sloj koji štiti metal od daljnjih korozijskih napada.
- ✓ Metalografskom analizom oksidnih slojeva ustanovljeno je da su najdeblji oksidi nastali na uzorcima J i VA. Međutim, utvrđeno je da najveći udio u oksidnom sloju uzorka VA sačinjava wüstit koji se nalazi neposredno uz površinu metala, a poznato je da ima nepovoljna svojstva s korozijskog stajališta. S obzirom na napravljenu analizu oksidnih slojeva, može se zaključiti da na korozijsku otpornost ne utječe samo debljina, već i sastav i kvaliteta oksidnog sloja.
- ✓ Optička mikroskopija nagriženih uzoraka pokazala je da su ispitani konstrukcijski čelici izrazito sitnozrnate mikrostrukture, koja se sastoji iz tri faze: ferita, bainita i zaostalog austenita. Pritom, važno je naglasiti da uzorci J i K imaju u svojoj mikrostrukтури veći udio zaostalog austenita, što uzrokuje i manji broj granica zrna te manje mogućnosti formiranja korozijskih članaka. To je bio jedan od uzroka manjih brzina korozije registriranih kod tih uzoraka.
- ✓ Termička obrada ispitanih konstrukcijskih čelika pri temperaturi od 650 °C dovela je do povećanja veličine zrna kod uzoraka J i K te je vjerojatno došlo i do smanjenja udjela austenita na granicama zrna. Manjak austenita doveo je do manjih vrijednosti brzina korozije i većih vrijednosti otpora prijenosu naboja, što na kraju ima za posljedicu veću korozijsku otpornost uzoraka J i K.
- ✓ Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da termička obrada višefaznih konstrukcijskih TRIP – čelika povoljno utječe na korozijsku otpornost u uvjetima primjene, gdje su ispitani čelici u kontaktu s medijem koji sadrži umjerenu koncentraciju klorida.

6 LITERATURA

1. P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Mechanisms of high temperature corrosion: a kinetic approach, Trans Tech Publication, Zuerich, 2008.
2. http://images.worldsteel.org/picture/worldsteel_NLMK_russia_hot-rolling_3/category/production-process/hot-rolling, dostupno 24.8.2017.
3. <http://www.technology.matthey.com/article/25/3/94-105/#references>, dostupno 28.8.2017.
4. W. Gao, Z. Li, Developments in high – temperature corrosion and protection of materials, Woodhead publishing, Cambridge, 2008.
5. S. J. Gana, N. O. Egiebor, R. Ankumah, Effect of High Temperature Treatment on Aqueous Corrosion of Low – Carbon Steel by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Materials Science and Application **2** (2011), 81 – 86.
6. C. Parish, Fundamental study of phase transformations in Si – Al TRIP steels, Master Thesis, University of Pittsburgh, 2003.
7. B. Jarić, A. Rešetić, Korozija – elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2003.
8. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
9. D. J. Young, High temperature oxidation and corrosion of metals, Elsevier, Cambridge, 2008.
10. https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/printall.php, dostupno 24.8.2017.
11. M. Shourgeshty, M. Aliofkhazraei, M. M. Alipour, Introduction to high – temperature corrosion, ExLi4EvA, 2016.
12. Y. Saito, B. Önay, T. Maruyama, High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings, Elsevier, 1992.
13. V. B. Trindadea, R. Borinb, B. Z. Hanjaria, S. Yanga, U. Kruppa, H. J.Christa, High - temperature oxidation of pure Fe and the ferritic steel 2,25Cr1Mo, Materials Research **8** (2005) 4, 365 – 369.
14. M. Danielewski, Z. Grzesik, S. Mrowec, On the oxidation mechanism of Ni – Pt alloys at high temperature, Corrosion science **53** (2011) 2785 – 2792.
15. http://www.x-weibo.net/u/1821562355/p_4.html, dostupno 19.8.2017.
16. https://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius_equation, dostupno 24.8.2017.
17. T. Holjevac Grgurić, Eksperimentalne tehnike u termodinamici materijala, nastavni materijali, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2015
18. A. Begić Hadžipašić, Fizikalna kemija, nastavni materijali, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2016.
19. B. Maltar, Utjecaj temperature na koroziju višefaznih konstrukcijskih čelika, diplomski rad, Sisak, 2015.
20. T. Stefanovski, Utjecaj temperature na efikasnost antikorozivne zaštite konstrukcijskog čelika primjenom ekološkog inhibitora, diplomski rad, Sisak, 2015.
21. A. Begić Hadžipašić, Utjecaj mikrostrukture na difuziju vodika i krhkost višefaznih sitnozrnatih čelika povećane plastičnosti i čvrstoće, doktorska disertacija, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
22. N. Ukrainczyk, Predviđanje korozije armature u betonu pri maritimnim uvjetima pomoću živčevne mreže, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004.

23. A. Begić Hadžipašić, H. Hadžipašić, S. Vrbanjac, Utjecaj medija i mikrostrukture na korozijsko ponašanje dvofaznih čelika, Zbornik radova Međunarodnog savjetovanja o materijalima, tribologiji, recikliranju, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2011, str. 11 – 22.
24. A. Begić Hadžipašić, J. Malina, Š. Nižnik, Influence of microstructure on hydrogen diffusion and impedance of IF – steel, *Kovove Mater.* **50** (2012) 345 – 350.
25. S. Kožuh, M. Gojić, M. Kraljić Roković, The effect of PWHT on electrochemical behaviour of AISI 316L weld metal, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **22** (2008) 4, 421 – 431.

Životopis

Desimir Bobinac rođen je 17.9.1990. g. u Zagrebu, gdje je završio Osnovnu školu Mate Lovraka i Tehničku školu Ruđera Boškovića. Metalurški fakultet u Sisku upisuje 2010. gdje nakon 4 godine stječe akademsko zvanje prvostupnika inženjera metalurgije. Diplomski studij metalurgije upisao je akad. god. 2014./2015. Tijekom diplomskog studija intenzivno je sudjelovao u promidžbenim aktivnostima Metalurškog Fakulteta, zbog čega je dobio i Posebnu Dekanovu nagradu za izuzetan doprinos u popularizaciji metalurške struke u akad. god. 2015./2016.

U slobodno vrijeme bavi se projektima računalstva i digitalne elektronike, 3D modeliranjem, biljarom, stolnim tenisom i glazbom (gitara). Član je Kluba željezničkih modelara Zagreb, gdje izrađuje vlastitu maketu metalurškog pogona u mjerilu 1:87.