

# Ispitivanje otpornosti višefaznih konstrukcijskih čelika na lokalnu koroziju

---

**Domitrović, Martin**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*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:115:498894>

*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

Martin Domitrović

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Martin Domitrović

ISPITIVANJE OTPORNOSTI VIŠEFAZNIH KONSTRUKCIJSKIH ČELIKA  
NA LOKALNU KOROZIJU

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Predsjednik: izv. prof. dr. sc. Ljerka Slokar

Član: izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Član: izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh

Zamjenski član: prof. dr. sc. Ankica Rađenović

Sisak, rujan 2018.

IME: Martin  
PREZIME: Domitrović  
MATIČNI BROJ: M - 58/16

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:

Ispitivanje otpornosti višefaznih konstrukcijskih čelika na lokalnu koroziju

---

---

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 mentorici izv. prof.dr.sc. Aniti Begić Hadžipašić na savjetima pri izradi diplomskog rada i zahvaljujem svima koji su me podupirali tijekom studiranja.*

# ISPITIVANJE OTPORNOSTI VIŠEFAZNIH KONSTRUKCIJSKIH ČELIKA NA LOKALNU KOROZIJU

## SAŽETAK

U ovom radu ispitana je otpornost modernih višefaznih konstrukcijskih čelika na lokalnu koroziju u 3,5%-tnoj otopini NaCl. Ispitivanja su provedena na 3 uzorka TRIP-čelika oznake VA, J i K koji se međusobno razlikuju prema kemijskom sastavu i mehaničkim svojstvima.

Metodom cikličke anodne polarizacije dobiveni su parametri lokalne korozije te je otpornost ispitanih čelika određena prema kriteriju piting potencijala.

Elektrokemijska mjerenja su pokazala da ispitani TRIP čelici pokazuju slabiju otpornost na lokalnu koroziju od konvencionalnog konstrukcijskog čelika, o čemu svjedoče niži iznosi piting potencijala. Pošto su registrirani piting potencijali ispitanih TRIP-čelika približno istih vrijednosti, ne može se ustanoviti njihov poredak otpornosti prema lokalnoj koroziji.

Metalografska ispitivanja su pokazala da se radi o modernim TRIP-čelicima koji se sastoje iz tri mikrostrukturne faze: ferit, bainit i zaostali austenit. Zbog izrazito sitnozrnate mikrostrukture otpornost TRIP-čelika prema piting koroziji je uvelike smanjena, zbog mnoštva granica zrna koje predstavljaju idealna korozijska mjesta za nastanak i razvoj pitinga.

**Ključne riječi:** korozijska otpornost, TRIP-čelik, lokalna korozija, piting potencijal, mikrostruktura.

## RESISTANCE TESTING OF MULTIPHASE STRUCTURAL STEELS TO LOCAL CORROSION

### SUMMARY

In this paper, the resistance to local corrosion of modern multiphase structural steels in 3.5% NaCl solution was investigated. The tests were performed on the three samples of TRIP steels marked as VA, J and K which differ by the chemical composition and mechanical properties.

By the method of cyclic anode polarization, the local corrosion parameters were obtained and the resistance of the tested steels was determined according to the pitting potential criterion.

Electrochemical measurements have shown that tested TRIP steels exhibit less resistance to local corrosion than conventional structural steel, as evidenced by lower pitting potential. Since the registered pitting potentials of the tested TRIP-steels are approximately the same, their order of resistance to local corrosion can not be established.

Metallographic analysis has shown that this modern TRIP steels consist of three microstructural phases: ferrite, bainite and residual austenite.

Because of the extremely fine-grained microstructure, the resistance to pitting corrosion is greatly reduced due to the multitude of grain boundaries that represent the ideal corrosion sites for the occurrence and development of the pittings.

**Keywords:** corrosion resistance, TRIP-steels, local corrosion, pitting potential, microstructure.

## POPIS OZNAKA

$A$  - površina metala  
 $A/\%$  - istežljivost  
 $Ce$  - ekvivalent ugljika  
 $E$  - potencijal  
 $E_{a,k}$  - maksimalni potencijal anode, katode  
 $E_{aA}, E_{kA}$  - anodna, katodna polarizacijska krivulja  
 $(E_{ef})_{a,k}$  - radni potencijal anode, katode  
 $E^0$  - stacionarni potencijal  
 $E_{kor}$  - potencijal korozije  
 $E_{hist}$  - potencijal histereze  
 $E_{rep}$  - potencijal repasivacije  
 $E_{pit}$  - piting potencijal  
 $E_p$  - pasivno stanje  
 $E_{tp}$  - transpasivno stanje  
 $\Delta E$  - elektromotorna sila  
 $\Delta E_{ef}$  - radni napon  
EN - europska norma  
 $F$  - Faradayeva konstanta  
 $\Delta G^\circ$  - standardna Gibbsova slobodna energija  
 $h$  - prosječna dubina prodiranja točkaste korozije  
 $\Delta H$  - reakcijska entalpija  
 $h_{max}$  - maksimalna dubina prodiranja točkaste korozije  
 $i_{kor}$  - korozijska gustoća struje  
 $I_{max}$  - maksimalna korozijska struja  
 $Me$  - atom metala  
 $Me_xO_y$  - oksid metala i  
 $M$  - molarna masa metala  
 $\Delta m$  - gubitak mase metala  
 $M_s$  - temperatura početka stvaranja martenzita pri gašenju  
 $M_d$  - temperatura nastanka deformacijskog martenzita  
 $M_1$  - neplemenitiji metal (pri galvanskoj koroziji) ili metal općenito (pri pukotinskoj koroziji),  
 $M_2$  - plemenitiji metal (pri galvanskoj koroziji), odnosno isti metal ili nemetal (pri pukotinskoj koroziji)  
Oks - oksidans  
 $P$  - procjep između dvaju dijelova  
PCP - potenciodinamička ciklička polarizacija  
PE - protuelektroda  
PB - Pilling-Bedworthov omjer  
 $R_p$  - granica razvlačenja  
 $R_m$  - vlačna čvrstoća  
RE - radna elektroda  
Red - reducens  
REF - referentna elektroda  
 $\Delta S$  - reakcijska entropija  
SCE - zasićena kalomel elektroda  
SHE - standardna vodikova elektroda  
 $T$  - termodinamička temperatura  
 $t$  - vrijeme

TRIP - transformacijom inducirana plastičnost

$\bar{v}$  - prosječna brzina korozije

$V_{kor}$  - brzina korozije

VCI - isparljivi inhibitori

$z$  - broj elektrolita izmjenjen u reakciji

$Z/\%$  - kontrakcija

$\eta_{a,k}$  - anodna, katodna polarizacija

## POPIS SLIKA

- Slika 1. Opća podjela čelika prema namjeni [6]
- Slika 2. Klasifikacija korozijskih procesa [7]
- Slika 3. Oksidacija metala u vrućem zraku [7]
- Slika 4. Shema elektrokemijske korozije nastale stvaranjem mikroelemenata [11]
- Slika 5. Utjecaj pH vrijednosti na prosječnu brzinu korozije [2]
- Slika 6. Primjer napetosne korozije ugljičnog čelika – interkristalni karakter loma [13]
- Slika 7. Posljedica erozijsko korozijskog oštećenja cjevovoda za transport nafte [14]
- Slika 8. Posljedica biokorozije [15]
- Slika 9. Posljedica rupičaste korozije [11]
- Slika 10. Lokalna korozija [2]
- Slika 11. Selektivna korozija [2]
- Slika 12. Interkristalna korozija [3]
- Slika 13. Shema podjele prevlaka [7]
- Slika 14. Postupci pripreme podloge, nanošenja prevlake i naknadne obrade prevlake [11]
- Slika 15. Postupci nanošenja metalnih prevlaka [11]
- Slika 16. Primjer katodne zaštite žrtvovanom anodom [19]
- Slika 17. Podjela konstrukcijskih čelika s obzirom na kemijski sastav [6]
- Slika 18. Shematski prikaz dijagrama „TRIP postupka“ [30]
- Slika 19. a), b), c) Uzorci VA, J i K prije ispitivanja,  
d), e), f) uzorci VA, J i K nakon ispitivanja
- Slika 20. Troelektrodna ćelija za provođenje elektrokemijskih mjerenja
- Slika 21. Nastajanje mjehurića a) i taloga b) tijekom polarizacije elektrode
- Slika 22. Mjerni uređaj za voltometrijska ispitivanja, potenciostat/galvanostat „Parstat 2273“
- Slika 23. Shema aparature za elektrokemijska ispitivanja [34]
- Slika 24. Uređaj za ulaganje uzoraka vrućim prešanjem SimpliMet
- Slika 25. Uređaj za brušenje i poliranje Buehler
- Slika 26. Svjetlosni mikroskop s digitalnom kamerom Olympus GX 51
- Slika 27. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitivani uzorak VA
- Slika 28. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitivani uzorak J
- Slika 29. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitivani uzorak K
- Slika 30. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitivani uzorak St.52.3.
- Slika 31. Ciklički voltamogram uzorka VA u mediju 3,5% NaCl
- Slika 32. Ciklički voltamogram uzorka J u mediju 3,5% NaCl
- Slika 33. Ciklički voltamogram uzorka K u mediju 3,5% NaCl
- Slika 34. Ciklički voltamogram uzorka St.52.3. u mediju 3,5% NaCl
- Slika 35. Rad korozijskog članka [12]
- Slika 36. Polarizacijska krivulja anode koja se pasivira [12]
- Slika 37. Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake VA
- Slika 38. Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake J
- Slika 39. Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake K



Slika 40. Mikrostruktura konvencionalnog konstrukcijskog čelika oznake St.52.3

Slika 41. Mikrostruktura TRIP-čelika oznake VA nagrizenog nitalom dobivena na pretražnom elektronskom mikroskopu (povećanje 5000x) [31]

Slika 42. Mikrostruktura TRIP-čelika oznake J nagrizenog nitalom dobivena na pretražnom elektronskom mikroskopu (povećanje 5000x) [31]

Slika 43. Mikrostruktura TRIP-čelika oznake K nagrizenog nitalom dobivena na pretražnom elektronskom mikroskopu (povećanje 5000x) [31]

## **POPIS TABLICA**

**Tablica 1.** Kemijski sastav ispitanih materijala [31]

**Tablica 2.** Mehanička svojstva ispitanih materijala [31]

**Tablica 3.** Korozijski parametri ispitanih konstrukcijskih čelika u mediju 3,5% NaCl

## SADRŽAJ

Zahvala  
Sažetak  
Summary  
Popis oznaka  
Popis slika  
Popis tablica

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2.1. Podjela korozijskih procesa.....	3
2.1.1. Korozija metala i nemetala.....	3
2.1.2. Posebne vrste korozije.....	10
2.1.3. Geometrijska klasifikacija korozije.....	12
2.2. Zaštita od korozije .....	16
2.2.1. Zaštita metala racionalnim odabirom konstrukcijskog materijala .....	17
2.2.2. Zaštita metala prevlakama.....	18
2.2.3. Konstrukcijsko-tehnološke mjere.....	20
2.2.4. Zaštita od korozije smanjenjem agresivnosti medija .....	20
2.2.5. Zaštita od korozije elektrokemijskim metodama .....	21
2.3. Korozijska ispitivanja.....	23
2.3.1. Metode kontrole površine metala .....	24
2.3.2. Metode vaganja .....	24
2.3.3. Volumetrijske metode .....	24
2.3.4. Analitičke metode .....	25
2.3.5. Električne metode.....	25
2.3.6. Mjerenje dubine pitinga .....	25
2.3.7. Ubrzana ispitivanja.....	25
2.3.8. Metode mjerenja dimenzija.....	25
2.3.9. Elektrokemijske metode .....	26
2.4. Višefazni konstrukcijski čelici .....	27
2.4.1. Opći konstrukcijski čelici.....	27
2.4.2. Moderni konstrukcijski čelici.....	29
2.4.3. TRIP- čelici .....	29
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	31
3.1. Uzorci .....	31
3.2. Metode ispitivanja .....	33
3.2.1. Elektrokemijska ispitivanja .....	33

4. REZULTATI I RASPRAVA .....	37
5. ZAKLJUČAK .....	49
6. LITERATURA.....	50
ŽIVOTOPIS .....	52

# 1. UVOD

Korozija je spontani heterogeni proces trošenja konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem fluida (plinova ili kapljevina). Proces korozije koji razara metale i anorganske nemetale (npr. beton), odvija se samo ako između reaktanata postoji afinitet, odnosno težnja tvari da međusobno spontano reagiraju [1-3]. Korozija osim razaranja metala, sudjeluje i u degradaciji organskih materijala, kao što su polimerni materijali. Tako brzina i tijek korozije ovise o afinitetu i o otporima koji se suprotstavljaju tom procesu. Međutim, iako može biti znatan afinitet između reaktanata, ako su otpori koji se suprotstavljaju spontanoj reakciji korozije preveliki, proces se može značajno usporiti. Kako afinitet i otpor imaju utjecaj na koroziju tako i na njih utječu vanjski i unutrašnji faktori korozije, odnosno karakteristike konstrukcijskog materijala i karakteristike okoline. O vrsti korozijskog procesa, kao i temperaturi i koncentraciji ovise afinitet i otpor. Osim navedenih faktora otpor ovisi o brzini gibanja agresivne sredine u odnosu na materijal, stupnju prekrivenosti materijala drugim tvarima te svojstvima tih tvari [1-3].

Ako se proces korozije odvija između metala i električki nevodljive okoline radi se o kemijskoj koroziji metala. Karakteristično za proces kemijske korozije je zaostajanje produkata na mjestu stvaranja, pri čemu daju manje više kompaktnu fazu u reakcijskoj zoni. Ta reakcijska zona se nalazi između konstrukcijskog materijala i korozijske sredine [4].

Ako se pri određenim uvjetima odvija oksidacija i redukcija, odnosno oslobađanje i vezanje elektrona, u sustavu metala i elektrolita radi se o elektrokemijskoj koroziji metala. Elektrokemijska korozija se još naziva elektrolitičkom korozijom, a kojom se podrazumijevaju procesi na granici faze metala i elektrolita. Reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari, odnosi se na reakciju oksidacije. Suprotno tome je proces redukcije, odnosno reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari veže elektrone. Pri tome nastaje druga tvar ili skupina tvari. Materijal s metalnom strukturom u procesu elektrokemijske korozije gubi svoje osnovne karakteristike jer oksidira [2,4].

Oštećenje konstrukcijskog materijala kemijskim procesima može se izazvati vlažnom atmosferom koja je prisutna zbog oborina poput kiše, magle, rose i drugih. Osim vlažne atmosfere do kemijskog oštećivanja može doći zbog vlažnog tla, morske vode, vodene otopine kiselina, lužina i soli, taline spojeva, vrućih plinova, neprikladnih maziva, drugih organskih tekućina. Korozija ima nepoželjno, odnosno štetno djelovanje jer trošenjem konstrukcijskog materijala kemijskim djelovanjem okoline smanjuje masu konstrukcijskog materijala, pri čemu konstrukcijski materijal korodira počevši od površine prema unutrašnjosti [2].

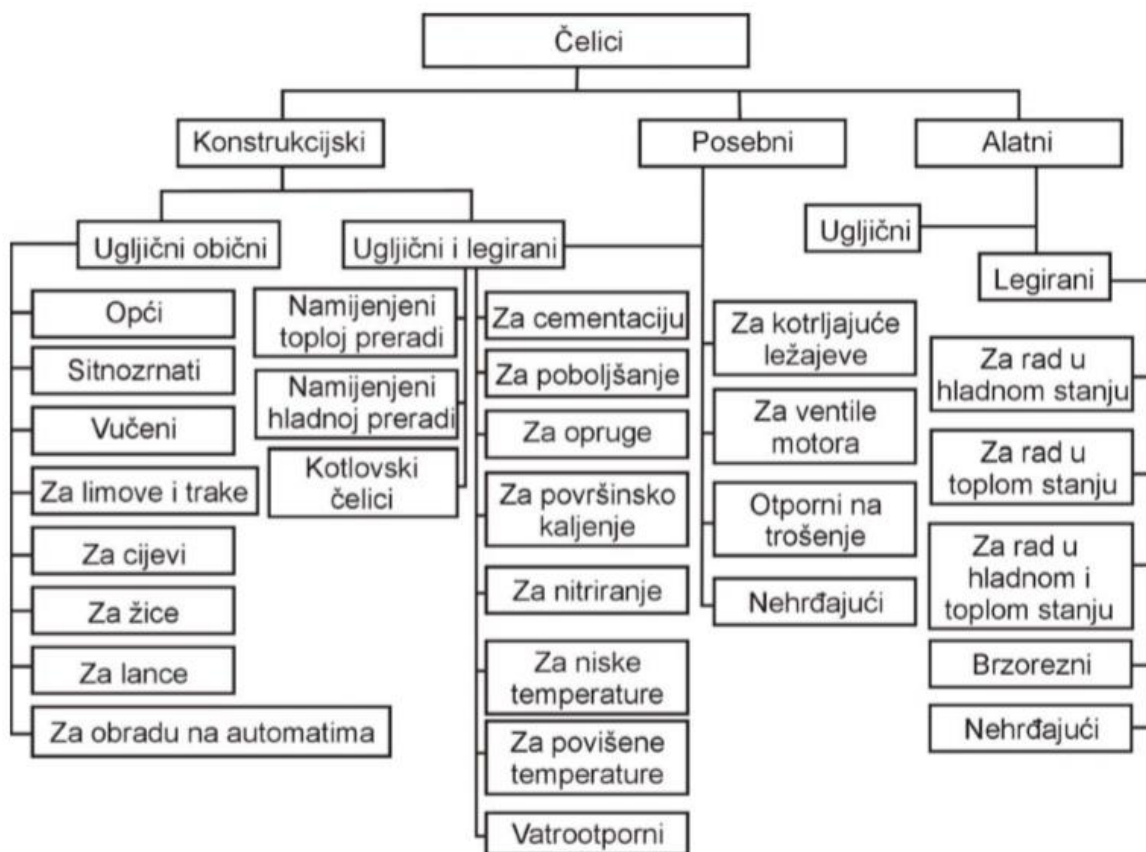
Ovisno o atmosferi i okolnostima u kojima će se koristiti, kao konstrukcijski materijal treba odabrati metale i nemetale koji su manje podložni koroziji pri danim uvjetima. Osim odabira idealnog konstrukcijskog materijala pri specifičnim uvjetima, on se može također zaštititi promjenama okolnosti. To se provodi mijenjanjem vanjskih činitelja procesa oštećivanja, odnosno sastava medija i fizikalnih veličina nametnutih izvana u sustavu između materijala i medija. Zaštita od korozije u tom slučaju se može postići [2,5]:

- potpunom zamjenom medija,
- promjenama koncentracije,
- promjenom parcijalnog tlaka,
- promjenom udjela pojedinih sastojaka u mediju, npr. uklanjanjem korozivnog sastojka ili dodavanjem inhibitora korozije i

- promjenama fizikalnih veličina kao što su temperatura, relativna brzina gibanja između materijala i medija, elektrodni potencijal i mehanička naprezanja.

S obzirom na kemijski sastav čelici se mogu podijeliti u dvije osnovne grupe. To su specijalni ili posebni čelici i masovni čelici. Prema namjeni čelik ima široku podjelu, kao što je prikazano na slici 1.

Niskolegiranim čelikom se smatra čelik u kojemu je zbroj masenih udjela svih prisutnih legirajućih elemenata ispod 5%. Obrnuto, ukoliko čelik sadrži ukupno  $\geq 5\%$  legirajućih elemenata, govori se o visokolegiranim čelicima. U skupinu specijalnih čelika mogu se ubrajati i ugljični nelegirani čelici posebnih svojstava. Kod izrade karakterističnih konstrukcijskih dijelova strojeva i uređaja koriste se konstrukcijski čelici [6].



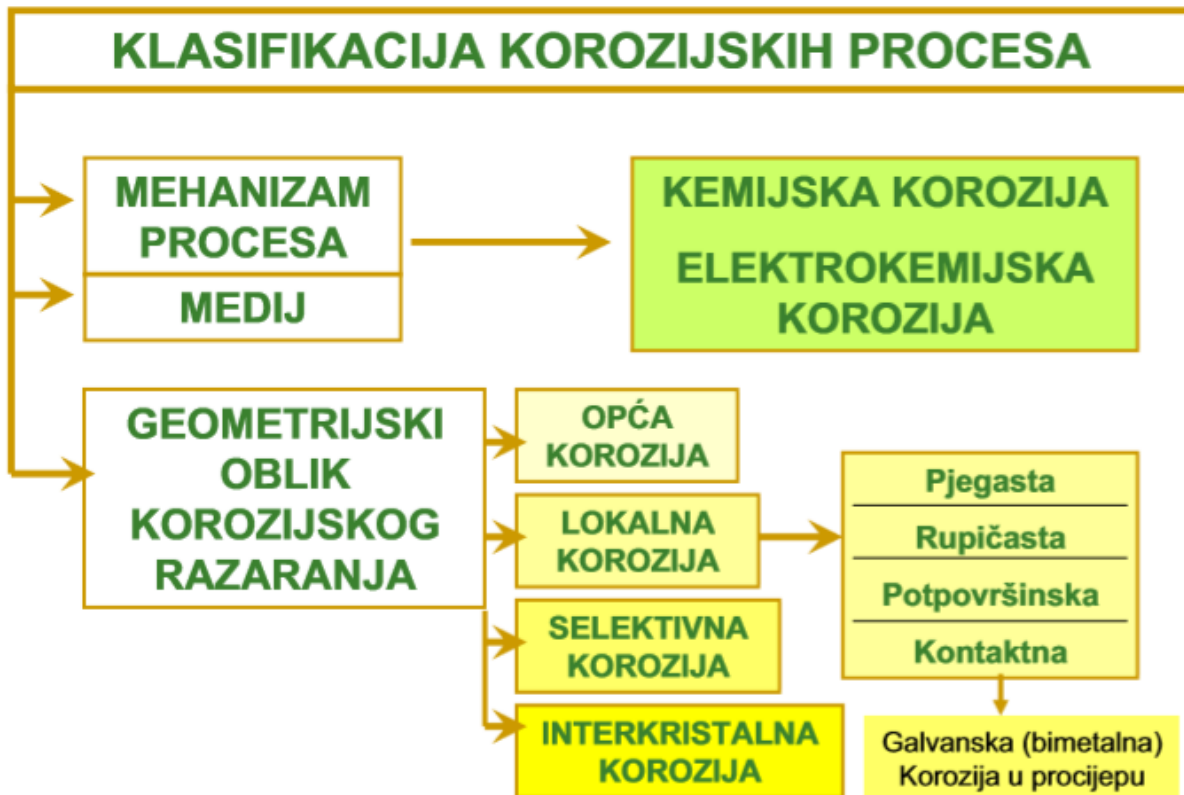
Slika 1. Opća podjela čelika prema namjeni [6]

U ovom radu ispitana je otpornost modernih višefaznih konstrukcijskih čelika prema lokalnoj koroziji u mediju 3,5 %-tne otopine NaCl, te je uspoređena s rezultatima dobivenima za konvencionalni konstrukcijski čelik.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Podjela korozijskih procesa

Korozijske procese možemo klasificirati prema mehanizmu procesa, mediju u kojem se nalazi konstrukcijski materijal, uvjetima odvijanja korozijskog procesa i prostornoj raspodjeli oštećenja, tj. geometrijskom obliku korozijskog razaranja (slika 2).



Slika 2. Klasifikacija korozijskih procesa [7]

#### 2.1.1. Korozija metala i nemetala

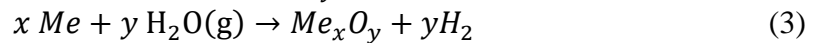
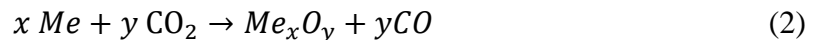
Korodirati mogu i metalni i nemetalni konstrukcijski materijali. Stoga, procesi korozije mogu se podijeliti na koroziju metala i nemetala. Korozija metala prema mehanizmu procesa dijeli se na dvije velike grupe, i to koroziju u neelektrolitima ili kemijsku (neelektrokemijsku) koroziju i koroziju u elektrolitima ili elektrokemijsku koroziju [2,4,8].

Pri kemijskoj koroziji izravno nastaju molekule spoja koji je korozijski produkt, a sastoji se od reakcije atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline.

Većina metala ima afinitet za reakciju s kisikom u vrućim plinovima prema reakciji [2]:



Zbog toga metal može korodirati i u plinu bez kisika koji sadrži CO<sub>2</sub> ili suhu vodenu paru prema sljedećoj reakciji [2]:



gdje je:

*Me*- atom metala,

*Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>*- oksid metala i

*x,y*- cijeli brojevi.

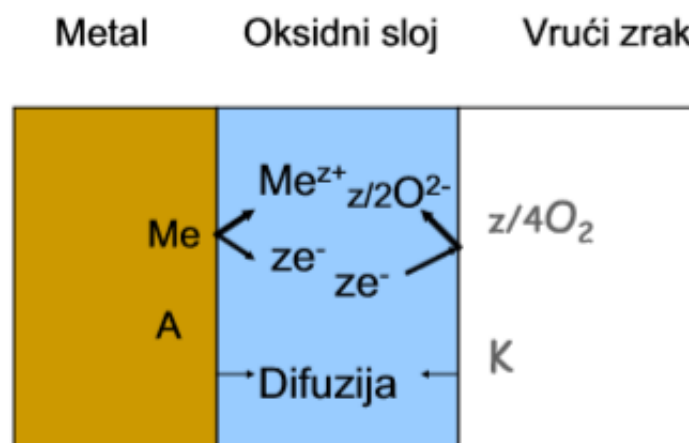
Kemijska korozija metala odvija se u neelektrolitima, odnosno u medijima koji ne provode električnu struju. Pri tome nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi). Kemijsku koroziju metala u praksi izazivaju neelektroliti od kojih su najvažniji vrući plinovi i organske tekućine [9].

Korozija nemetala u svim medijima često je slična koroziji metala u neelektrolitima. To je zato što nemetali, uglavnom, nisu električni vodiči pa ne mogu izravnom elektrokemijskom reakcijom prijeći u ione [2,4].

Brzina i tijek kemijske korozije ovisi o [7]:

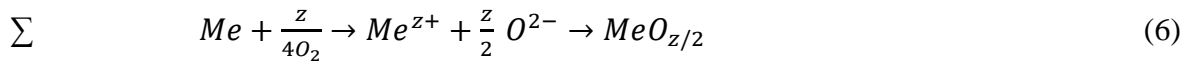
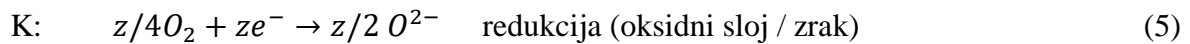
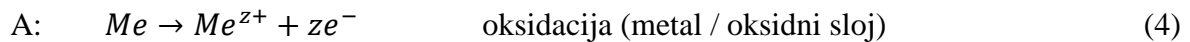
- metalu koji korodira (sastav, struktura i tekstura),
- agresivnoj okolini koja ga okružuje (sastav i koncentracija okoline),
- korozijskim produktima (fizikalna i kemijska svojstva produkata korozije),
- fizikalnim uvjetima (temperatura, hrapavost površine, naprezanja i napetosti) i
- brzini gibanja okoline.

Prema C. Wagneru mehanizam kemijske korozije metala ima elektrokemijski karakter, ako se proces odvija difuzijom iona metala, iona reaktanata iz okoline i elektrona odnosno pozitivnih šupljina kroz sloj korozijskih produkata poluvodičkih svojstava (slika 3) [2,10]. U tom slučaju cijela površina metala djeluje kao anoda na kojoj se odvija oksidacija (ionizacija metala), a cijela površina produkata korozije djeluje kao katoda. Pri tome se na katodi reducira ili depolarizira reaktant iz okoline, npr. kisik. Prema opisanoj situaciji nastaje posebni korozijski članak u kojem je produkt korozije istodobno metalni i elektrolitički vodič [2,10].



Slika 3. Oksidacija metala u vrućem zraku [7]

Oksidni sloj na slici 3 je istodobno i elektronski i ionski vodič. Oksidacija metala se sastoji od dvije parcijalne reakcije [7]:



Za razliku od kemijske korozije, elektrokemijska korozija metala odvija se u elektrolitima, odnosno u medijima s ionskom vodljivošću. Kod elektrokemijske korozije odvija se redoks proces. Dolazi do oksidacije atoma metala kao reducensa (donora elektrona) u slobodni kation uz istodobnu redukciju nekog oksidansa, tzv. depolarizatora (akceptora elektrona) [1,2].



gdje je:

Red- reducens i

Oks- oksidans.

Procesi koji prate elektrokemijsku koroziju su [11]:

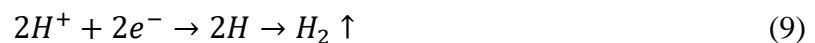
- Anodni proces (oksidacija ili ionizacija metala):

- otapanje metala
- stvaranje elektrona



- Katodni proces (redukcija H<sup>+</sup> ili vodikova depolarizacija):

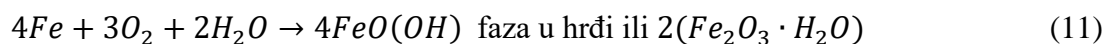
- trošenje elektrona



- Katodni proces (redukcija O<sub>2</sub> ili kisikova depolarizacija)

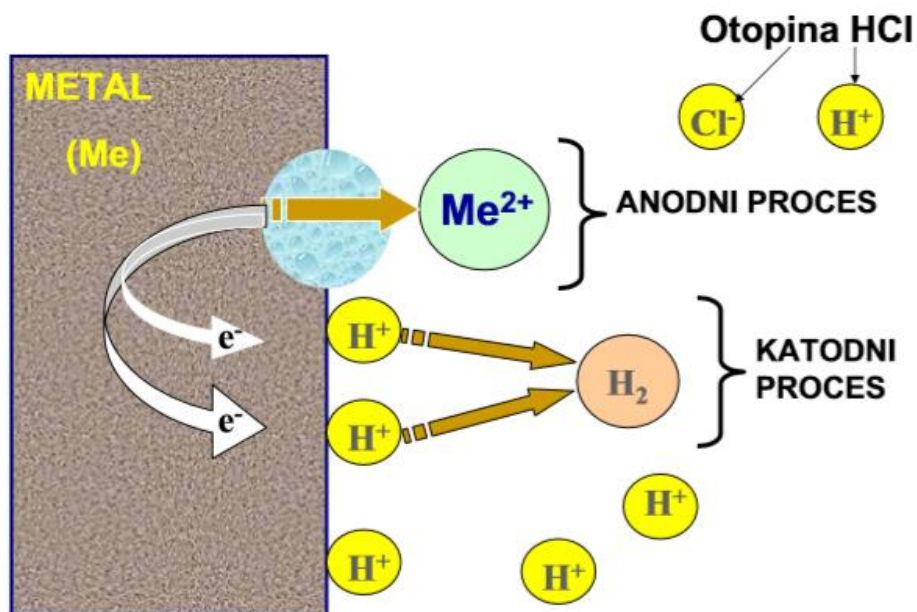


npr.



Na slici 4 je prikazana shema elektrokemijske korozije nastale stvaranjem mikroelemenata.

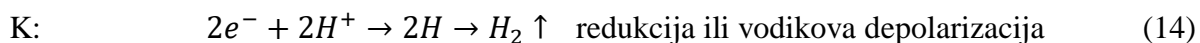




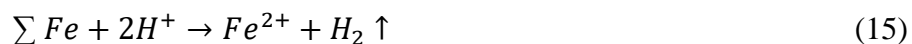
Slika 4. Shema elektrokemijske korozije nastale stvaranjem mikroelemenata [11]

Elektrokemijska korozija odvija se izlaženjem atoma metala iz kristalne rešetke u okolinu, pri čemu primarno nastaju slobodni ioni, a tek sekundarnim procesima oni mogu dati molekule spoja koji je produkt korozije [1,2].

Elektrokemijska korozija na primjeru ugljičnog čelika u neoksidirajućim kiselinama prikazana je sljedećim kemijskim jednadžbama [11]:



Ionska redoks jednadžba [11]:



Molekulska jednadžba [11]:



Elektrokemijska korozija se može odvijati u [2]:

- prirodnoj i tehničkoj vodi,
- vodenim otopinama kiselina, lužina i soli,
- vlažnome tlu,
- sokovima biološkog porijekla,
- talinama soli, oksida i hidroksida i
- atmosferi.

Međutim, atmosfera nije elektrolit, ali se atmosferska korozija odvija uz oborine, odnosno u vodenom adsorbatu ili kondenzatoru, koji zbog vlažnosti zraka nastaju na površini metala i imaju karakter elektrolita.

Proces elektrokemijske korozije vrlo je raširen jer se velik broj metalnih predmeta, strojeva i postrojenja izlaže vodi ili vodenim otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi.

Pošto se materijali međusobno znatno razlikuju, korozija nemetala se redovito klasificira prema vrsti materijala. Značajno velike razlike postoje između organskih i anorganskih nemetalnih materijala pa se pojave korozije na tim materijalima istražuju odvojeno. Korozija nemetala, u usporedbi s cjelinom koja se obično promatra, samo je dio općeg procesa njihove degradacije ili razgradnje. Međutim, na nemetale mogu štetno djelovati i neki procesi korozije metala kao što je korozija čelične armature u poroznom betonu [1,2,8].

Prosječna brzina elektrokemijske korozije nekog metala ovisi o raznim okolnostima [2]:

- vrsti elektrolita,
- sastavu i koncentraciji otopljenih tvari,
- pH-vrijednosti,
- stupnju aeracije,
- temperaturi i
- relativnoj brzini strujanja elektrolita.

Osim navedenih, na prosječnu brzinu elektrokemijske korozije koja duže traje, značajan utjecaj imaju nastali produkti, osobito ako su u čvrstom stanju [2].

Najvažniji čimbenici koji utječu na brzinu elektrokemijske korozije [12]:

- difuzija,
- temperatura,
- vodljivost,
- vrsta iona,
- kiselost i lužnatost i
- elektrodni potencijal.

Procesi koji usporavaju brzinu elektrokemijske korozije [12]:

- rad galvanskog članka,
- polarizacija elektrode,
- otpor elektrolita i
- pasivacija.

Sveukupnu brzinu korozije određuje mjesto na kojem je elektrokemijska korozija najsporija. Utjecaj sastava, vrste i koncentracije otopljenih tvari u vodenim elektrolitima ima raznoličan utjecaj na brzinu korozije. Proces korozije obično je najbrži uz neku srednju koncentraciju, ako je sama otopljena tvar elektrolit, odnosno ako ona daje ione, a nema inhibitorских svojstava. Međutim, takva ovisnost vrijedi samo za lako topljive tvari jer se inače uopće ne mogu postići veće koncentracije. Povećanje koncentracije razrijeđenih elektrolita koje dovodi do ubrzanja korozije objašnjava se povećanom provodnošću otopina. Taj utjecaj je izraženiji ako otopine djeluju kao depolarizatori (npr. soli  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  itd.), odnosno ako daju aktivne anione (npr.  $\text{Cl}^-$ ) ili ligande koji se vežu na katione metala. Ubrzanje procesa korozije zbog povećanja koncentracije slabi ili nestaje, a može doći i do usporavanja ako otopljena tvar daje s ionima metala netopljive produkte, odnosno taloge [2,12].

Za razliku od elektrolita, koncentracija neelektrolita otopljenih u vodi manje utječe na prosječnu brzinu korozije. Povećanjem njihove koncentracije provodnost otopine polako opada zbog porasta viskoznosti. Neki neelektroliti mogu djelovati kao depolarizatori, kao npr.  $I_2$ ,  $H_2O_2$ , neki aldehidi ili ketoni, pa povećavaju brzinu korozije. U slučaju povećanja koncentracije inhibitora u otopini korozija se usporava. Pri većoj brzini elektrolita veća je brzina korozije, gdje elektrolit velike brzine odnosi zaštitne oksidne filmove s metalne površine [2,12].

Brzina elektrokemijske korozije se najčešće smanjuje porastom pH vrijednosti elektrolita. Kod ovisnosti prosječne brzine korozije o pH vrijednosti vodenih otopina razlikuju se četiri skupine metala [2,12]:

- 1. metali otporni na kiseline, neutralne i lužnate elektrolite. To se odnosi na srebro, zlato, platinu, rodij i druge plemenite metale (slika 5a).
- 2. metali neotporni na jako kisele elektrolite, a postojani u slabim kiselinama, neutralnim i lužnatim elektrolitima, pri čemu su otporni na jako lužnate elektrolite. Tu pripadaju nikal, krom, kobalt, nehrđajući čelici, ferosilicij i kadmij (slika 5b).
- 3. metali neotporni na jako kisele elektrolite, nedovoljno postojani u slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima, a otporni na jako lužnate elektrolite. Ovoj skupini pripadaju ugljični čelik, sivi lijev, magnezijeve legure itd. (slika 5c).
- 4. amfoterni metali neotporni na jako kisele i jako lužnate elektrolite, a postojani u slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima. To su aluminij, olovo, kositar, cink, pod određenim uvjetima bakar, odnosno njegove legure (slika 5d).

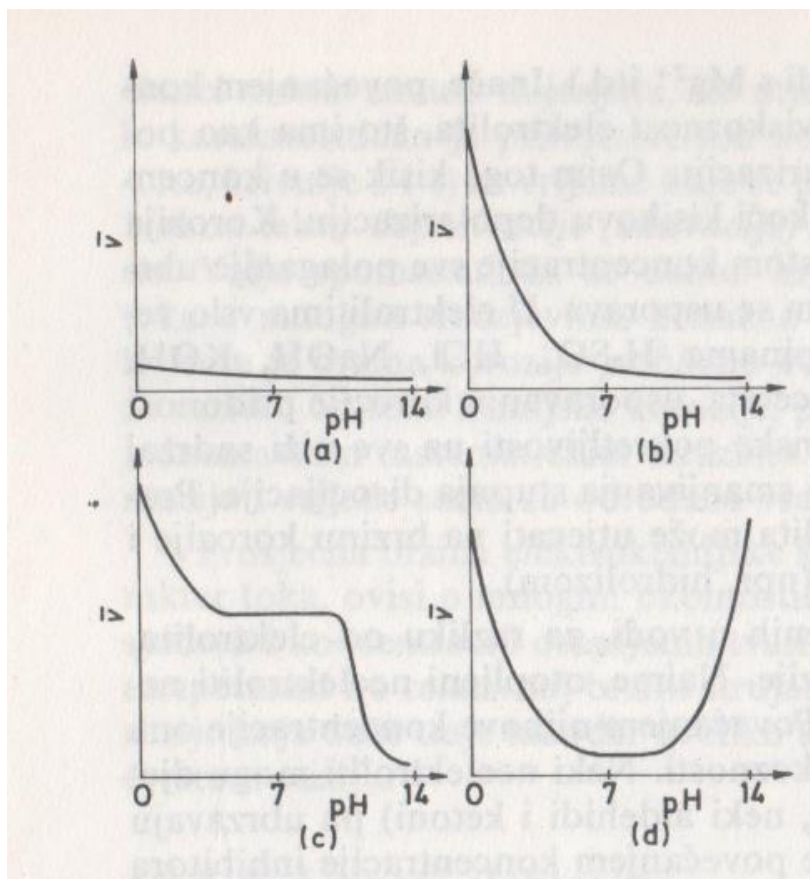
Prva skupina metala je termodinamički imuna u vodenim otopinama neovisno o pH vrijednosti zbog plemenitosti, odnosno zbog visokog elektrodnog potencijala ionizacije.

Neplemeniti metali u drugoj skupini u jako kiselom mediju neometano korodiraju uz vodikovu ili kisikovu depolarizaciju. Pri nižim pH vrijednostima prosječna brzina korozije je veća zbog težeg odvijanja procesa depolarizacije. Ako se nalaze u slabo kiselim, neutralnim ili lužnatim otopinama pasivirati će se filmovima ili slojevima netopljivih hidroksida ili oksida.

Metali treće skupine, za razliku od druge skupine, imaju veću topljivost hidroksida ili oksida koje čine ioni nastali korozijom. Zbog veće topljivosti mogu se pasivirati u srednjem području pH vrijednosti, pri čemu nastaju čvrsti hidroksidi ili oksidi. Međutim, ne nastaju u obliku filma ili sloja nego kao talog podalje od metala, tako korozijom upravlja difuzija kroz nastale naslage pri čemu njezina brzina u određenom području ne ovisi o pH vrijednosti.

Amfoterni metali u četvrtoj skupini mogu se pasivirati hidroksidnim ili oksidnim filmovima samo u srednjem području pH vrijednosti jer nastaju hidroksidi ili oksidi topljivi i u jako kiselim i u jako lužnatim sredinama [2,12].

Na slici 5 je prikazan shematski prikaz utjecaja pH vrijednosti na prosječnu brzinu korozije, gdje je  $\bar{v}$  prosječna brzina korozije.



Slika 5. Utjecaj pH vrijednosti na prosječnu brzinu korozije [2]  
a) plemeniti metali, b) Ni, Co, Cr, nehrđajući čelici, ferosilicij, Cd,  
c) ugljični čelici, sivi lijev, magnezijeve legure i d) amfoterni metali.

Brzina korozije može se odrediti prema formuli gubitka mase [12]:

$$V_{kor} = \frac{\Delta m}{At} \quad (17)$$

ili elektrokemijski prema formuli:

$$V_{kor} = \frac{i_{kor}M}{zF} \quad (18)$$

gdje je:

$V_{kor}$ - brzina korozije ( $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),

$\Delta m$ - gubitak mase metala (g),

$A$ - površina metala ( $\text{m}^2$ ),

$t$ - vrijeme (s),

$i_{kor}$ - korozijska gustoća struje ( $\text{A m}^{-2}$ ),

$M$ - molarna masa metala ( $\text{g mol}^{-1}$ ),

$z$ - broj elektrolita izmjenjen u reakciji i

$F$ - Faradayeva konstanta ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ).

### 2.1.2. Posebne vrste korozije

Posebne vrste korozije odnose se na pojavu kada djeluju mehanički, biološki i drugi štetni utjecaji [2]. Proces koji se odvija uz istodobno ili uzastopno djelovanje nekemijskih utjecaja smatraju se posebnim vrstama korozije, koji se mogu podijeliti na [5]:

- napetosnu koroziju (tenzokorozija) uz statičko vanjsko ili unutarnje (zaostalo) vlačno naprezanje kojoj su konačne posljedice pojava pukotina i lom,
- korozijski umor koji se javlja uz dinamičko opterećenje, pri čemu se naprezanje učestalo (ciklički) mijenja po veličini ili čak po predznaku, a konačne posljedice su pojava pukotina i lom,
- erozijsku koroziju i udarni napad u brzim strujama kapljevina, a osobito u suspenzijama tvrdih čestica,
- kavitacijsku koroziju u vrlo turbulentnim strujama kapljevina,
- tarnu koroziju u uvjetima habanja dosjednih ploha koje vibriraju,
- biološku koroziju ili biokoroziju, potaknutu djelovanjem živih bića, posebice mikroba (mikrobna korozija),
- fotokemijsku degradaciju nekih nemetala i
- koroziju uslijed lutajućih struja kojoj uzrok nije afinitet nego električno polje narinuto iz vanjskog izvora struje na metal u elektrolitu (npr. u moru ili tlu).

U napetom stanju (pri statičkim napreznjima) i zaostalim napetostima, pojavljuje se napetosna korozija na materijalu, ako mehanički utjecaji ubrzavaju korozijski proces. U tom slučaju često se pojavljuju pukotine u materijalu. Pri dinamičkim napreznjima materijala uočava se korozijski zamor koji snižava granicu zamora u korozivnoj sredini. Granica zamora u nekorozivnoj sredini definira se kao maksimalno dopušteno naprezanje promjenjivog karaktera što ga materijal može podnijeti u toku neograničenog broja cikličkih promjena. Na granicu zamora, osim agresivnosti korozivne sredine, utječe vrijeme djelovanja sredine i promjenjivo naprezanje na konstrukcijski materijal. Ta posljedica je uobičajeno smanjivanje površine presjeka uslijed korozije. Iz toga razloga se granica korozivnog zamora definira kao maksimalno naprezanje promjenjivog karaktera što ga neki materijal može izdržati unutar određenog broja cikličkih promjena stanovite frekvencije u poznatoj korozivnoj sredini [2].

Na nastanak i razvoj napetosne korozije utječe mnogo mehanizama koji se mogu podijeliti u dvije glavne skupine:

- Anodni mehanizmi i
- Katodni mehanizmi.

U samome procesu napetosne korozije (slika 6) nastaju oba mehanizma. Rezultat širenja pukotine se povezuje s jednim od tih mehanizama. Mehanizmi interakcijom s materijalom uzrokuju napetosnu koroziju i mogu dovesti do loma, a mogu biti sljedeći [13]:

- apsorpcija medija u materijal,
- reakcija površine materijala,
- reakcije u pukotini materijala i
- površinski slojevi i filmovi materijala.



Slika 6. Primjer napetosne korozije ugljičnog čelika – interkristalni karakter loma [13]

Međusobnim klizanjem dvaju tijela koja su u relativno čvrstom zahvatu pojavljuje se abrazijska korozija. Također se pojavljuje pri vibracijama dva dosjedna predmeta ukoliko su amplitude dovoljno visoke. Najčešći slučajevi abrazijske korozije su kod nosivih opruga, glava svornjaka i zakovica, klinova, kliznih ležajeva, rukavca osovina i vratila, kvačila, električnih kontakta, pokretljivih dijelova vozila i strojeva. Intenzivnije oštećivanje abrazijskom korozijom je pri višim tlakovima i bržem međusobnom klizanju dosjednih predmeta, a osobito ako se ne podmazuju predviđeni dijelovi ili predmeti. Kao posljedica abrazijske korozije uz vibracije obično se pojavljuje zamor materijala, a u ekstremnim situacijama pokretni dijelovi mogu zablokirati međusobnim spajanjem, odnosno zavarivanjem [2].

Erozijska korozija (slika 7) je nagrivanje materijala koje nastaje pri kretanju korozivne sredine duž površine metala. Erozijska korozija često se odvija u turbulentnoj struji tekućine, pogotovo u prisutnosti suspendiranih tvrdih čestica i pojavljuje se u obliku udubljenja, žljebova i okruglih rupa koje se razvijaju u pravcu udarnih valova korozivne sredine na površinu metala. Pojava i razvoj erozijske korozije metala uglavnom ovisi o prirodi zaštitnog filma koji se nalazi na površini materijala, brzini gibanja korozivnog fluida te prirodi materijala, odnosno metala ili legure [2,8].



Slika 7. Posljedica erozijsko korozivnog oštećenja cjevovoda za transport nafte [14]

Fotokemijska korozija ili degradacija se pojavljuje djelovanjem ultraljubičastog svjetla na neke poliplaste, gume i organske premaze.

Biokorozija ili biološka korozija (slika 8) se pojavljuje u vodi, vlažnom tlu i atmosferi. Na metalima se biokorozija najčešće karakterizira kao mikrobiološka korozija koju ubrzavaju bakterije [2].



Slika 8. Posljedica biokorozije [15]

### 2.1.3. Geometrijska klasifikacija korozije

Prema raspodjeli i obliku koruzijskog razaranja na materijalu, koruzija se dijeli na opću, lokalnu, selektivnu i strukturnu.

Opća koruzija obuhvaća čitavu izloženu površinu materijala, a može biti ravnomjerna i neravnomjerna. Najmanje opasna je upravo ravnomjerna opća koruzija jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada određeni dio treba popraviti ili ga zamijeniti novim dijelom. Stoga, neravnomjerna koruzija je opasnija. Opća koruzija se pojavljuje kada je čitava površina nekog materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore koruzije. To znači da se najčešće pojavljuje na velikim ploham (npr. na limovima).

Kako bi čelik bio zaštićen od koruzije, trebao bi imati [2,11]:

- minimalno 12% Cr i to u čvrstoj otopini,
- homogenu monofaznu mikrostrukturu, odnosno feritnu, austenitnu ili martenzitnu,
- mikrostrukturu bez karbida, oksida ili drugih intermetalnih faza i
- isti elektropotencijal faza.

Djelovanjem lokalne koruzije najčešće se oštećuju samo neki dijelovi izložene površine nekog materijala. Ona može biti jamičasta (rupičasta), odnosno usko lokalizirana na žarišta približno

kružnog presjeka (slika 9), pjegasta ili školjkasta (slika 10a), odnosno ograničena na pojedine veće dijelove površine materijala, točkasta (pitting) i potpovršinska korozija. U slučaju jamičaste (rupičaste) korozije dubina oštećenja nakon dovoljno dugog vremena postaje nekoliko puta veća od njegove širine na površini materijala [2, 8].



Slika 9. Posljedica rupičaste korozije [11]

Skлонost jamičastoj koroziji povisuje [16]:

- postojanje oksidnog sloja na površini, materijal je prema termodinamičkom pogledu u pasivnom stanju,
- prisutni agresivni ioni u otopini, najčešće  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , a ponekad ioni  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  i perkloratni ion  $\text{ClO}_4^-$  i
- prisutna vanjska i unutrašnja pokretačka sila.

Jamičasta korozija se uspostavlja kada potencijal prijeđe iznad kritične vrijednosti  $E_{\text{pit}}$  (kritični piting potencijal ili potencijal inicijacije jamičaste korozije), iako prolazi samo na trenutak i na lokalnim mjestima [16].

Smanjenje sklonosti odvijanja jamičaste korozije postiže se [11]:

- povećanjem otpornosti materijala (legiranjem s Cr, Mo, Ni),
- smanjenjem agresivnosti korozijske sredine (smanjenjem temperature, povišenja pH te dearacijom),
- inhibicijom,
- katodnom zaštitom i
- smanjenjem hrapavosti površine.

Uzrok točkaste (piting) korozije su lokalne nehomogenosti i diskontinuiteti u strukturi ili kemijskom sastavu zaštitnog sloja ili osnovnog materijala. Otpornost čelika na točkastu koroziju povisuje se [11]:

- legiranjem s Mo uz povišen udio Cr (~ 30%), kod feritnih čelika,
- povišenjem pH vrijednosti na 10 i
- sniženjem temperature medija.

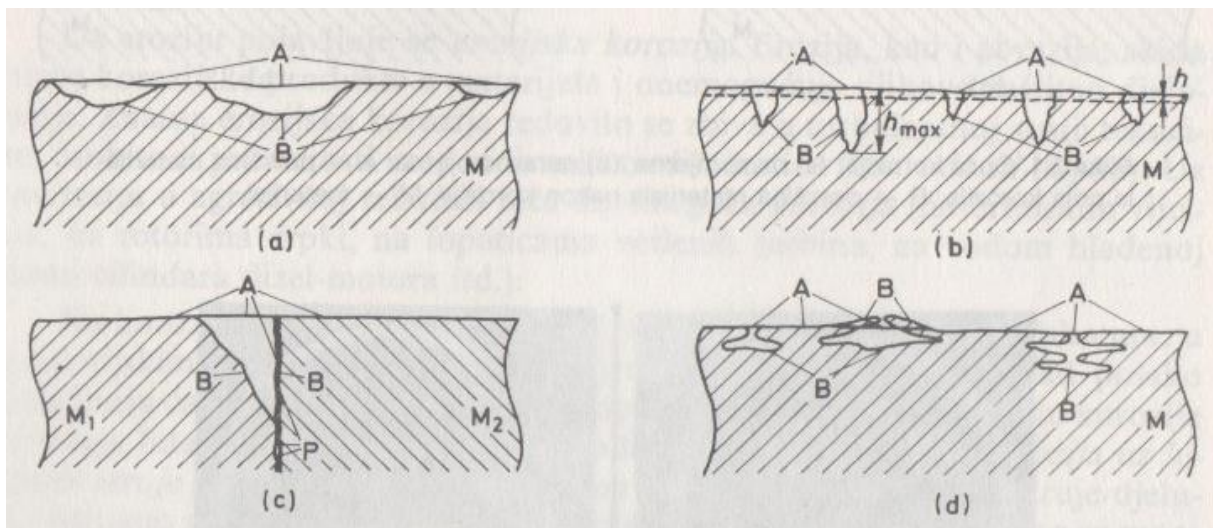
Mehanizam točkaste korozije je sličan mehanizmu pukotinske korozije, međutim to ne znači da se uz pukotinsku koroziju pojavljuje točkasta korozija. Opasnost od pojave točkaste korozije može se smanjiti pasiviziranjem površine u 10-12%-tnoj  $\text{HNO}_3$  (dušičnoj kiselini) [4,11].

Za stupanj opasnosti od točkaste korozije, koja se naziva piting korozija, koristi se mjera koja se naziva piting-faktor. Ta mjera prikazuje omjer dubine prodiranja korozije u materijal na najsnažnijem korozijskom žarištu promatrane plohe i prosječne dubine prodiranja korozije s obzirom na cijelu površinu. Omjer se prikazuje faktorom  $h_{\text{max}}/h$ , prikazan na slici 10b, a redovito iznosi 3 do 10 [2, 8].



Lokalnoj koroziji vrlo često pogoduju okolnosti jer se na pojedinim mjestima površine materijala obično razlikuju unutrašnji i vanjski faktori korozije. Takva situacija je u praksi uvijek na dijelovima složenijih profila. U kloridnim elektrolitima korozija čelika, kroma i nehrđajućeg čelika se najčešće pojavljuje u obliku točkaste korozije. Poseban oblik točkaste ili piting korozije može se uočiti pri dodiru dvaju dijelova u elektrolitu (slika 10c). Ukoliko su ti dijelovi od različitih materijala, dolazi do galvanske kontaktne korozije (bimetalne korozije), a ako se radi o dvama dijelovima od istog metalnog materijala ili od metala i nemetala, pojavljuju se pukotinska kontaktna korozija (korozija u procjepu između dijelova) [2,8].

Potpovršinska ili slojevita korozija je pojava kada se žarišta pitinga šire u dubini materijala pri čemu ga raslojavaju, a najraširenija je na valjanim metalima u dodiru s morskom vodom i s kiselinama (slika 10d). Pritom na površini materijala često nastaju mjehurići jer se u njegovoj unutrašnjosti gomilaju čvrsti korozijski produkti kojima je volumen veći od volumena uništenog materijala [2].



Slika 10. Lokalna korozija [2]

a) pjegasta  
c) kontaktna

b) točkasta  
d) potpovršinska

gdje je:

*A*- površina materijala prije korozije,

*B*- površina materijala nakon korozije,

*M*- materijal,

*h*- prosječna dubina prodiranja točkaste korozije,

$h_{max}$ - maksimalna dubina prodiranja točkaste korozije,

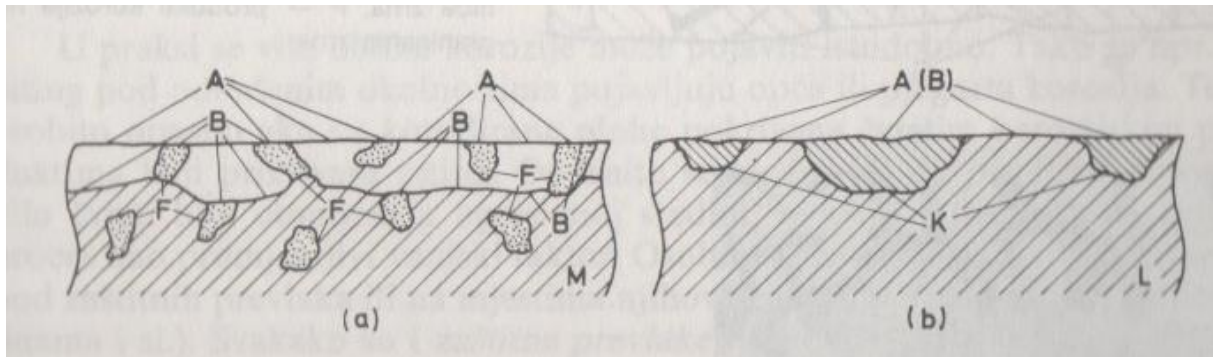
$M_1$ - neplemenitiji metal (pri galvanskoj koroziji) ili metal općenito (pri pukotinskoj koroziji),

$M_2$ - plemenitiji metal (pri galvanskoj koroziji), odnosno isti metal ili nemetal (pri pukotinskoj koroziji) i

*P*- procjep između dvaju dijelova.

Međutim, pojava pukotinske korozije može izgledati na prvi pogled poput pukotine koja je nastala na materijalu uslijed napetosne korozije, korozijskog zamora ili vodikove bolesti, što se pojavljuje zbog prodiranja vodika u metal.

Selektivna korozija nastaje u legurama čiji se sastavni dijelovi rastvaraju različitim brzinama u određenoj korozivnoj sredini i napada samo jednu ili samo neke od faza, odnosno komponenti višefaznoga ili višekomponentnog materijala (slika 11). Selektivna korozija može biti fazna samo na višefaznim materijalima (npr. grafitizacija sivog lijeva, korozija poliplasta tipa ABS u jako oksidativnim kiselinama). Komponentna selektivna korozija obično se pojavljuje na jednofaznim legurama (npr. decinkacija mjedi s >64% bakra). Selektivna korozija češća je u elektrolitima nego u neelektrolitima, a može biti opća i lokalna [2,4].



Slika 11. Selektivna korozija [2]

a) opća fazna

b) lokalna komponenta

gdje je:

A- površina materijala prije korozije,

B- površina materijala poslije korozije,

M- višefazni materijal,

F- otpornija faza,

L- jednofazna legura i

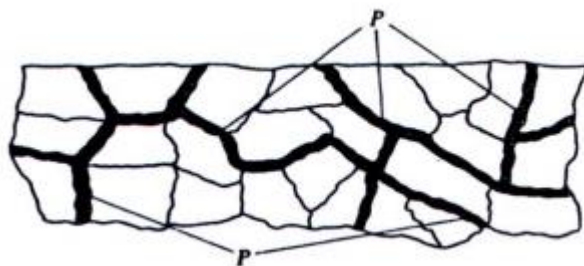
K- plemenitija komponenta (u poroznom obliku).

Strukturalna korozija može biti inerkristalna (odvija se između zrna, slika 12) i transkristalna (odvija se kroz zrna). Interkristalna ili intergranularna korozija razara materijal na granicama zrna (granula, kristala) i na taj način se širi u dubinu. Takva vrsta korozije se najčešće pojavljuje kod legura koje sadrže kemijske elemente poput Cr, Ni, Cu, Al, Zn, Sn, a opasna je kod FeCrNi, NiMo i NiMoCr čelika. Međutim, amorfni materijali (npr. mnogi poliplasti), naravno, ne mogu biti napadnuti na ovaj način.

Rastvaranju graničnih predjela granula pogoduju:

- nečistoće koje se nalaze na granicama faza,
- tvari osjetljive na koroziju koje se talože na granicama faza i
- tvari koje osiromašuju zone matriksa (granule) u pojedinim legirajućim elementima, npr. Cr i Mo, a nalaze se na granicama faza.

Najopasniji oblik korozije je upravo interkristalna korozija jer može duže vrijeme ostati neprimijećena, a njezino djelovanje naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Prvenstveno nastaje duž granica kristalnih zrna. Konačne posljedice interkristalne korozije su lom ili u gorem slučaju raspad materijala na zrna. Interkristalne pukotine se mogu pojaviti u određenom slučaju kao posljedica napetosne korozije, premda pritom pukotine ponekad napreduju i transkristalno. Transkristalne pukotine se uglavnom pojavljuju uz korozivski zamor, a u slučaju slojevite korozije, pukotine se obično gibaju interkristalno [2,4,8].



Slika 12. Interkristalna korozija [3]

gdje je:

*P*- granice zrna ispunjene korozivskim produktom.

Korozija se može u praksi pojaviti u više oblika istodobno. Jedan od takvih primjera je opća ili pjegasta korozija, pod određenim uvjetima, uz piting koroziju. Taj slučaj je iznimno opasan ako su korodirane plohe pokrivene čvrstim korozivskim produktima koji prikrivaju piting. Korozivski produkti, općenito, u čvrstom ili otopljenom stanju u agresivnoj sredini redovito utječu na korozivski proces kao promjenjivi vanjski faktor. Pojave korozije se najčešće zapažaju ispod zaštitnih prevlaka ili na mjestima njihova oštećenja, odnosno na porama ili pukotinama [2].

## 2.2. Zaštita od korozije

Svi konstrukcijski materijali u svim oblicima podložni su spontanim štetnim promjenama, i to od trenutka njihova dobivanja sve do otpreme na otpad ili na recikliranje. Te promjene mogu smanjiti njihovu uporabnu vrijednost, stoga se nastoje zaštititi. Ako se govori o štetnim promjenama prvenstveno se misli na koroziju. Do određene pojave ili procesa oštećivanja konstrukcijskog materijala dolazi ako u promatranom sustavu postoji kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila. Ta pokretačka sila je afinitet između tvari u materijalu i mediju [5].

Sve kemijske i fizikalno-kemijske reakcije koje se odvijaju spontano, odnosno reakcije procesa korozije, odvijaju se u pravcu smanjenja slobodne energije sistema. Ukoliko se govori o smanjenju Gibbsove ili slobodne energije radi se o negativnoj promjeni s negativnim predznakom [4,5].

$$W_r = -\Delta G = -(\Delta H - T\Delta S) = -\Delta H + T\Delta S \quad (19)$$

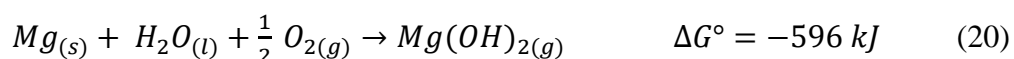
gdje je:

$\Delta H$ - reakcijska entalpija,

$\Delta S$ - reakcijska entropija i

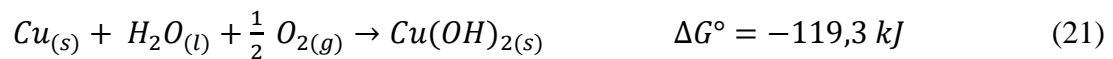
$T$ - termodinamička temperatura.

Tako na primjer reakcija [4]:



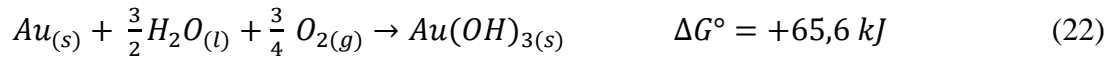
spontano se odvija jer je  $\Delta G^\circ$  negativan, reaktanti i produkti su u standardnom stanju, odnosno temperatura je 25°C i tlak je 101325 Pa.

Reakcija [4]:



također se odvija spontano, međutim s dosta manjom promjenom slobodne energije.

Zato se reakcija [4]:



ne odvija spontano. Slobodna energija je pozitivna, stoga zlato neće spontano reagirati s vodom i kisikom dajući produkt, odnosno ne može korodirati [4].

Uporabom metoda zaštite od korozije obično se usporavaju ili sprječavaju pojave različitih vrsta korozijskih razaranja izmjenama unutrašnjih i vanjskih faktora. Osnovne metode borbe protiv korozije temelje se na primjeni ovih načela [2,3,5]:

- smanjenje ili poništenje kemijskog afiniteta za proces korozije, odnosno razlike ravnotežnih potencijala anodnog i katodnog procesa,
- povišenjem omskog otpora u strujnom krugu korozijskih članaka,
- povišenjem anodne ili katodne polarizacije i
- povećanjem anodne površine.

Metode zaštite od korozije u tehnici se obično ne klasificiraju prema primijenjenom teorijskom principu, nego prema načinu provođenja. Stoga se prema takvoj klasifikaciji zaštita od korozije može provesti [3, 8]:

- racionalnim odabirom konstrukcijskog materijala (s gledišta korozijske postojanosti),
- zaštitnim prevlačenjem (metalne i nemetalne prevlake),
- oblikovanjem i konstrukcijskim mjerama,
- smanjenjem agresivnosti medija (primjena inhibitora korozije) i
- elektrokemijskim metodama zaštite (metal se održava ili u pasivnom stanju ili u imunom stanju).

### 2.2.1. Zaštita metala racionalnim odabirom konstrukcijskog materijala

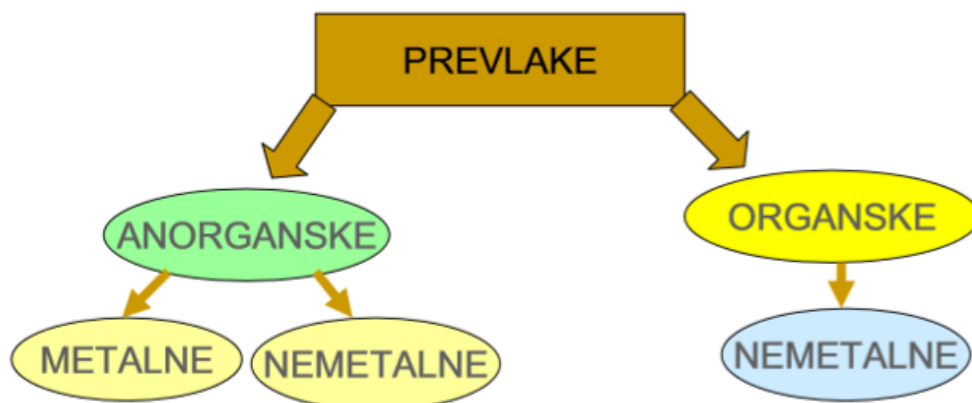
Kako bi se konstrukcijski materijal racionalno odabrao potrebno je poznavati njegovu korozijsko ponašanje koje ovisi o unutrašnjim i vanjskim faktorima korozije.

Konstrukcijski materijali prema svojim mehaničkim, tehnološkim, korozijskim svojstvima te cijenom daju uvid u svoju upotrebljivost za određenu svrhu. Ako je brzina korozijskog prodiranja manja od 0,1 mm po godini, materijal ima dobru upotrebljivost [3,11]. Godišnja potrošnja materijala može biti mjerodavna ocjena konstrukcijskog materijala, ako korozija ravnomjerno prodire na cijeloj izloženoj površini i ako se tijekom može odrediti približno pravcem. U praksi korozija ne prodire često ravnomjerno pa je potrebno dobro poznavati ponašanje konstrukcijskog materijala pri određenim uvjetima. To se odnosi na sklonost materijala određenom obliku korozije [3,11].

## 2.2.2. Zaštita metala prevlakama

Zaštita metala prevlakama je najraširenija metoda zaštite od korozije. Prevlaka mora biti postojana, odnosno pružiti trajnu i pouzdanu zaštitu prevučenog proizvoda. Prevlačenjem se zapravo mijenjaju i unutrašnji i vanjski faktori korozije. Iz pogleda osnovnog materijala mijenja se okolina, a iz pogleda agresivne okoline mijenja se karakter površine materijala. Tanke prevlake se nazivaju filmovima, a deblje prevlake se nazivaju oblogama. Prevlake mogu biti porozne (propusne) i neporozne (nepropusne). Ako su porozne, osnovni materijal ima kontakt s okolinom, a ako su neporozne, materijal je zaštićen dok je prevlaka postojana [2,5,17]

Prema karakteru tvari koja čini povezani sloj, prevlake se dijele na metalne i nemetalne, te organske i anorganske. Tako se te dvije podjele međusobno kombiniraju prema slici 13 [5].

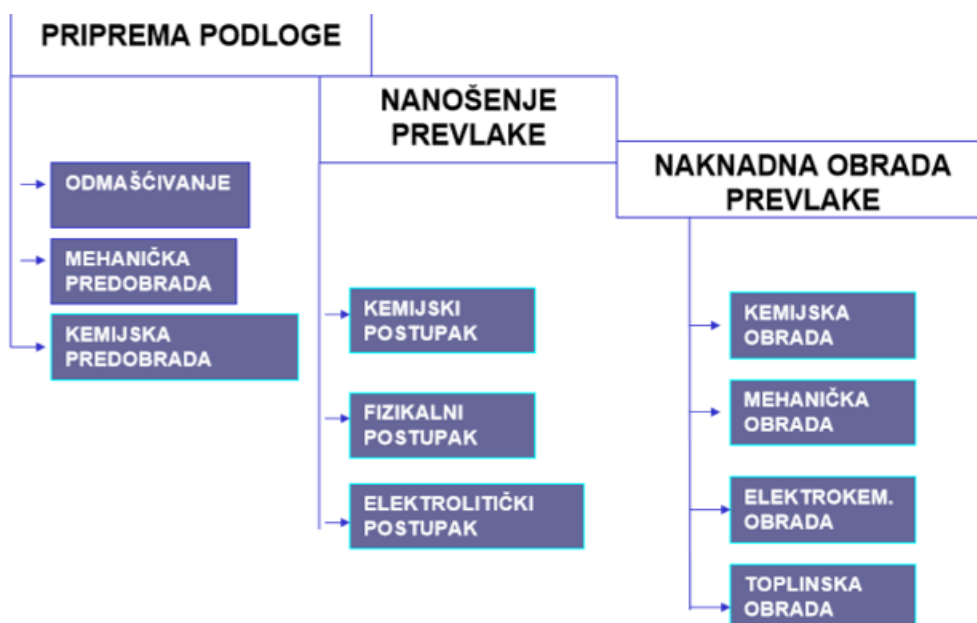


Slika 13. Shema podjele prevlaka [7]

Svaka prevlaka treba štiti podlogu, međutim glavna svrha prevlačenja može se razlikovati. Tako se razlog prevlačenja može podijeliti na postizanje [5]:

- zaštitne prevlake u užem smislu riječi (antikorozijske prevlake, prevlake za zaštitu od mehaničkog trošenja),
- dekorativne prevlake koje daju estetski dojam (galvanski nikal i dekorativni krom, anodne oksidne prevlake na aluminiju, emajl, lakovi, boje, plastične mase),
- funkcionalne prevlake kojima se postižu određena svojstva površine važna za primjenu proizvoda (npr. prevlake za električnu i toplinsku izolaciju) i
- reparaturne prevlake kojima se popravljaju proizvodi manjih dimenzija ili se regeneriraju proizvodi koji su pohabani.

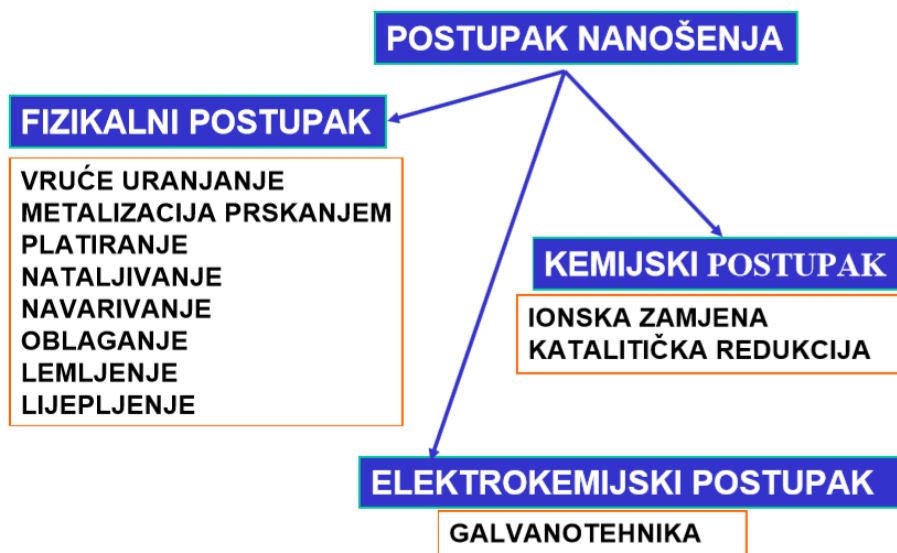
Podloga za prevlačenje se mora pripremiti kako bi se postiglo što čvršće prianjanje prevlake (slika 14). Prvi postupak pripreme je čišćenje, odnosno uklanjanje onečišćenja kao što su masne tvari, većina korozijskih produkata, oštećene prevlake, prašina, čađa, koks i pepeo. Uz čišćenje potrebno je osigurati poželjnu kakvoću površine podloge, odnosno traženu hrapavost i glatkoću, što se postiže kondicioniranjem.



Slika 14. Postupci pripreme podloge, nanošenja prevlake i naknadne obrade prevlake [11]

Zatim se provodi odmašćivanje čime se odstranjuju mineralne i biološke masne tvari (npr. teških ugljikovodika iz nafte, triglicerida masnih kiselina). Za odmašćivanje se najčešće primjenjuju lančani ugljikovodici te halogenirani lančani ugljikovodici u kojima su vodikovi atomi potpuno ili djelomično zamijenjeni atomima halogena poput Cl, F, Br. Iako bi na povišenim temperaturama odmašćivanje bilo brže, zbog zapaljivosti ugljikovodika ne smije se provoditi zagrijavanje. Mehaničkom pripremom podloge skidaju se korozijski produkti i druga nemasna onečišćenja te se postiže određeni stupanj i oblik hrapavosti površine. Kemijskom pripremom podloge odstranjuju se korozijski produkti ili se kondicionira površina podloge [5].

Metalne prevlake se koriste kada je uz antikorozivnu zaštitu potreban metalni karakter površine (npr. radi čvrstoće, tvrdoće, otpornosti na habanje, toplinske i električne vodljivosti). Nanose se fizikalnim, kemijskim ili elektrokemijskim postupcima (slika 15), a nemetalne anorganske prevlake se nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima [3,5].



Slika 15. Postupci nanošenja metalnih prevlaka [11]

Fizikalnim postupkom prevlake se nanose izvana, odnosno bez sudjelovanja podloge. S druge strane kemijski se prevlake najčešće oblikuju procesom u kojem sudjeluje površina podloge. Od fizikalnih postupaka najvažniji je postupak emajliranja, odnosno prevlačenje alkalijским borosilikatnim staklom koje se natali na metalnu podlogu.

U organske prevlake spadaju sve prevlake koje čini kompaktna organska tvar tvorbom opne. Takve prevlake se dobivaju nanošenjem organskih premaza, plastifikacijom, gumiranjem i bitumenizacijom [3,5].

### 2.2.3. Konstrukcijsko-tehnološke mjere

Konstrukcijsko-tehnološkim mjerama se mogu usporiti korozijski procesi te produžiti vijek trajanja materijala. Prema tome treba poduzeti sljedeće mjere [3,11]:

- za toplinske uređaje predvidjeti djelotvoran sustav za hlađenje materijala,
- što jednostavnije oblikovati konstrukciju kako bi se mogla lako čistiti i kvalitetno zaštititi prevlakama,
- onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina u uređaju radi lakšeg otjecanja tekućine pri eksploataciji i pranju uređaja,
- pri proračunu uzeti u obzir predvidljivo smanjenje dimenzija zbog korozije,
- izbjegavati visoke temperature, tlakove, naprezanja i brzine gibanja medija ako to nije funkcionalno potrebno,
- provoditi plansko i preventivno održavanje,
- racionalno kombinirati konstrukcijske materijale (metale i nemetale) i zaštitne metode,
- izbjegavati gomilanja zavara i oštih rubova i
- izbjegavati spajanje metala različitih stupnjeva «plemenitosti» kako bi se izbjegla pojava bimetalne korozije.

### 2.2.4. Zaštita od korozije smanjenjem agresivnosti medija

Smanjivanje agresivnosti medija se postiže [3,5,11] :

- potpunom zamjenom medija,
- promjenama koncentracije, tlaka, temperature, brzine gibanja,
- smanjenjem ili izbjegavanjem naprezanja i
- primjenom inhibitora.

Tvari koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti nazivaju se inhibitori. Oni mogu biti organskog i anorganskog porijekla, a prema načinu djelovanja dijele se na anodne, katodne i kombinirane.

Anodni inhibitori svojim djelovanjem s ionima konstrukcijskog materijala daju spojeve netopljivih korozijskih produkata ili izazivaju pasivaciju anodne površine. Pasivatori su opasni inhibitori jer u nedovoljnoj količini mogu uzrokovati piting.

Katodni inhibitori poput anodnih stvaraju slabo topljive ili netopljive korozijske produkte. Djeluju kao taložni inhibitori i izravno koče katodnu reakciju povišenjem aktivacijskog prenapona. Katodni inhibitori za razliku od anodnih nisu opasni, dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije.

Inhibitori u parnoj fazi VCI (isparljivi inhibitori) koriste se za zaštitu od korozije u plinovima. Ti inhibitori su hlapljive čvrste organske tvari čijim se parama zasićuje atmosfera ili drugi plin. Koriste se za sprječavanje atmosferske korozije u zatvorenim prostorima, npr. za vrijeme skladištenja ili transporta. To se postiže usporavanjem anodnog ili katodnog procesa adsorpcijom na površini metala otapanjem u filmu vlage [3,11].

### 2.2.5. Zaštita od korozije elektrokemijskim metodama

Pri elektrokemijskim metodama zaštite metal se održava u pasivnom stanju, odnosno u području potencijala pasivacije ili u imunom stanju, odnosno pri potencijalima nižim od stacionarnog gdje metal ne korodira [7,11].

#### 2.2.5.1. Katodna zaštita

Katodna zaštita je metoda kojom se smanjuje ili uklanja korozija na konstrukcijskim materijalima. To se postiže pretvaranjem konstrukcijskog metala u električni negativni u odnosu na korozivni medij, odnosno prevođenjem u katodu. Katodna zaštita se može postići na dva načina [4,7,11,18]:

- katodnom zaštitom s galvanskom (žrtvovanom) anodom i
- katodnom zaštitom s vanjskim izvorom struje.

Obje metode katodne zaštite provode se odvijanjem elektrokemijskih reakcija na katodi i anodi. Pošto je katodna zaštita moguća samo kada je konstrukcija istodobno i u električnom i u elektrolitnom kontaktu, katodno se mogu štititi vanjske površine uronjenih, ukopanih i podvodnih konstrukcijskih metala. Osim toga mogu se zaštititi i unutrašnje površine konstrukcija koje sadrže korozivni elektrolit. Korozijski procesi su većinom elektrokemijski procesi jer se reakcije odvijaju na granici faze metala i korozivnog medija, pri čemu se izmjenjuju elektroni na površini metala s ionima u elektrolitu. Elektroni koji su oslobođeni u anodnoj reakciji troše se u katodnoj reakciji prema [4,11,18]:



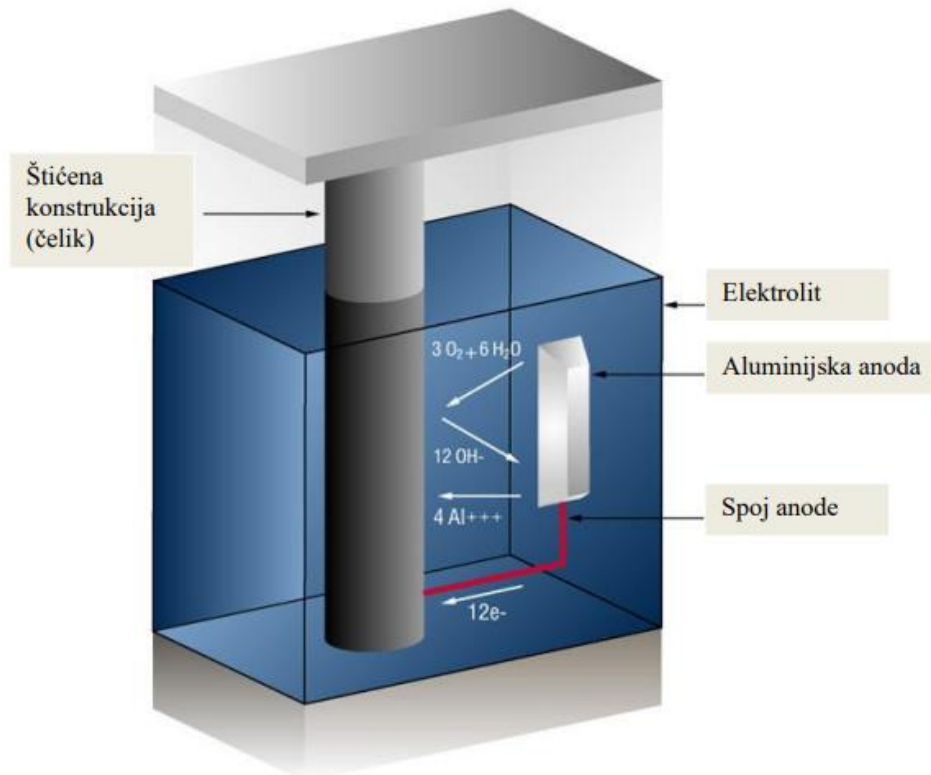
Te dvije reakcije se odvijaju simultano prema Wagner-Traudovoj teoriji mješovitog potencijala. Kao posljedica tih reakcija otapa se površina metala.

Električni kontakt između konstrukcijskog metala i anode se postiže metalnim vodičima, a elektrolitni kontakt s elektrolitima. Ako potencijal metala negativira do ravnotežnog potencijala anode korozivnih članaka, metal u elektrolitu neće korodirati. Katodnom, odnosno negativnom polarizacijom smanjuje se brzina korozije. Pri dovoljno velikoj vrijednosti polarizacije korozivni proces se može potpuno zaustaviti. Dakle, brzina anodne reakcije je pri tome jednaka nuli, a cijela površina metala postaje katoda [3,4,18].

Katodna zaštita s galvanskom (žrtvovanom) anodom temelji se na direktnom kontaktu između dvaju različitih metala koji su uronjeni u istu korozivnu (elektrolitnu) otopinu. U elektrolitu su



samo pozitivni i negativni ioni, nema slobodnih elektrona. Ti ioni provode električnu struju, a struja u elektrolitu teče od anode prema katodi, odnosno pozitivni ioni vode struju. Tako elektropozitivniji, odnosno plemenitiji metal koji se želi zaštititi postaje katoda. Suprotno tome, elektronegativniji ili aktivniji metal postaje anoda. Rezultat toga je ubrzano otapanje anode prolaskom struje između anode i katode, stoga se metal izabran za anodu mora povremeno mijenjati (slika 16) [3,18].

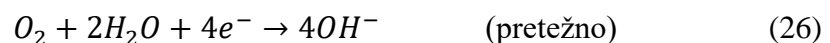


Slika 16. Primjer katodne zaštite žrtvovanom anodom [19]

Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje primjenjuje se kada se radi o slabije vodljivim sredinama i vrlo velikim konstrukcijama, a sustav katodne zaštite sastoji se od anodnog ležišta, vodiča, spojno mjernih mjesta i od napojnog uređaja. Izvor struje je ispravljač koji pretvara izmjeničnu struju u istosmjernu. Taj izvor struje treba imati napon od 10-20 V i mogućnost fine regulacije. Anoda je od inertnog materijala, a za razliku od čeličnih anoda koje se brzo troše, anode od inertnog materijala se ne otapaju nego se na njima odvija neka druga elektrokemijska reakcija [3,18].

Elektrokemijske reakcije u sustavu katodne zaštite s vanjskim izvorom struje su sljedeće [18]:

Na katodi, odnosno željezu:



Na inertnoj anodi:



### 2.2.5.2. Anodna zaštita

Korozija konstrukcijskih materijala može se, osim katodne zaštite, kontrolirati ili suzbiti anodnom zaštitom.

Zaštita se ostvaruje anodnom polarizacijom konstrukcijskog metala u području potencijala gdje postoji kemijski ili elektrokemijski postojani pasivni sloj. Vrijeme otapanja metala treba biti što kraće, kako bi se što prije stvorio zaštitni sloj. Anodna zaštita ima ograničenu primjenu, jer se može primijeniti samo za konstrukcijske materijale koji su skloni pasivaciji u većini agresivnih medija. Zato se najčešće koristi za zaštitu čeličnih konstrukcija u jakoj oksidacijskoj sredini, poput  $H_2SO_4$ , gdje nisu prisutni ioni koji djeluju kao aktivatori. Pasivnost površine metala u anodnoj zaštiti se postiže primjenom anodne struje iz vanjskog izvora, a radni potencijal se održava pomoću potenciostata. Pri anodnoj zaštiti postoji opasnost prelaska polarizacijskog napona iznad gornje granice, pri čemu dolazi do razaranja formiranog zaštitnog sloja i intenzivne korozije [3,18].

Postoje određeni kriteriji anodne zaštite, ona je učinkovita samo kada se na površini metala uspijeva stvoriti pasivni sloj. To se ostvaruje održavanjem potencijala konstrukcije u unaprijed određenom pasivnom području. U anodnoj zaštiti se koriste katode od materijala koji su korozijski stabilni u području katodne polarizacije [3,18].

## 2.3. Korozijska ispitivanja

Pouzdanu i trajnu površinsku zaštitu nije moguće postići, zbog nemogućnosti pouzdane procjene brzine i tijeka korozije. Stoga se provode eksperimentalna ispitivanja za koja su potrebne informacije o makroklimi i mikroklimi predviđene lokacije uporabe konstrukcijskog materijala [2,5].

Korozijska ispitivanja se provode u svrhu [20]:

- izbora optimalnih konstrukcijskih materijala,
- razvoja novih konstrukcijskih materijala,
- utvrđivanja korozijskog ponašanja određenog konstrukcijskog materijala, odnosno područja njegove upotrebljivosti,
- kontrole kvalitete konstrukcijskog materijala ili provođenja zaštite,
- izbora zaštitnih postupaka ili sustava zaštite,
- određivanja djelotvornosti novih zaštitnih postupaka,
- određivanja agresivnosti nekog medija,
- dijagnostike oštećenja i
- istraživanja mehanizma korozije i zaštite.

Do rezultata ispitivanja korozije dolazi se mnogim kvalitativnim i kvantitativnim fizikalnim i kemijskim metodama poput [2,5,20]:

- kontrole površine metala,
- metode vaganja,
- volumetrijske metode,
- analitičke metode,
- električne metode,
- mjerenja dubine pitinga,
- ubrzanih ispitivanja,
- metode mjerenja dimenzija i
- elektrokemijskih metoda.

Od kvalitativne metode najvažniji je vizualni pregled kojim se prate promjene uočljive na materijalu ili u agresivnom mediju i to prostim okom ili povećalom. Kvantitativnim metodama se oštećuje materijal trošenjem, odnosno smanjenjem njegove mase [2,5].

### 2.3.1. Metode kontrole površine metala

Vizualnim pregledom promjena na metalu utvrđuje se je li korozija prisutna, koji dijelovi i u kojem obliku. Ta metoda je jednostavna i koristi se za sve vrste ispitivanja. Međutim, ovoj metodi nedostaje subjektivnost.

Optičke metode se odnose na mikroskopiju kojom se provode morfološka ispitivanja produkata korozije ili površine korodiranog materijala. Tom metodom se može odrediti postojanje i dubina prodiranja korozije u obliku točkaste, selektivne i interkristalne korozije te pojava pukotina.

Vizualnim pregledom se za ispitivanje mogu upotrijebiti indikatori anodnih i katodnih mjesta na željezu. Jedan od indikatora koji se može upotrijebiti je feroksilni reagens.

Defektoskopijom se utvrđuju defekti u materijalu nastali djelovanjem korozije. Metode kojima se defektoskopija može provoditi su radiografske metode prozračivanja, ultrazvučne, magnetske i elektromagnetske zrake, fluorescentni i radioaktivni indikatori za pukotine.

Identifikacija korozijskih produkata se provodi kemijskom analizom, rentgenskom difrakcijom i fluorescencijom, visokoenergijskom povratnom i niskoenergijskom elektronskom difrakcijom, elektronskim mikroanalizatorom, infracrvenom difrakcijom, nuklearnom magnetskom rezonancom [2,20].

### 2.3.2. Metode vaganja

Najčešće se provodi metodom gubitka mase (gravimetrijskom metodom). Masa se određuje prije i poslije izlaganja predmeta agresivnoj sredini. Na temelju razlike u masi i izložene površine kroz određeno vrijeme dobije se prava prosječna brzina korozije nekog materijala. Ta metoda je prikladna ako se radi o općoj i lokalnoj koroziji.

Metoda prirasta mase je kvantitativno ispitivanje korozije gravimetrijskom metodom. Temelji se na razlici mase prije i poslije korozije. Masa izvagana nakon korozije je veća zbog nastalih čvrstih korozijskih produkata. Na temelju razlike u masi i izložene površine kroz određeno vrijeme dobije se konvencionalna prosječna brzina korozije nekog materijala [2,20].

### 2.3.3. Volumetrijske metode

Praćenjem popratnih pojava u okolini tijekom odvijanja korozije može se primijetiti promjena volumena vodika i kisika.

Mjerenje volumena razvijenog vodika se provodi u elektrokemijskim korozijskim reakcijama u vrlo kiselim otopinama. Provodi se tako jer je u kiselim otopinama primarna katodna reakcija redukcija vodika, a mjerenjem razvijenog vodika može se odrediti brzina korozije metala [2,20,21].

Mjerenje volumena potrošenog kisika omogućuje konstrukciju krivulje tijekom ispitivanjem nekog uzorka. Provodi se poput mjerenja volumena razvijenog vodika i dobiva se prosječna brzina korozije [2,29].

#### 2.3.4. Analitičke metode

Ako korozijom metala nastaju ioni, a ne čvrsti produkti, kvantitativno ispitivanje korozijskih produkata provodi se određivanjem njihove koncentracije u otopini. Kvantitativno ispitivanje se provodi volumetrijskim, spektrofotometrijskim, kolorimetrijskim, polarografskim i drugim analitičkim metodama [2,20].

#### 2.3.5. Električne metode

Električne metode se temelje na određivanju promjena električnih svojstava. To se odnosi na mjerenje povećanja električnog otpora metalnih predmeta do kojeg dolazi uslijed nastajanja korozijskih produkata na metalu i smanjenja presjeka metala. Mjerenje se provodi uporabom Thomsonovog dvostrukog mosta za određivanje malih otpora uz uporabu istosmjernu ili izmjeničnu struju. Metalni uzorci za ispitivanje ovom metodom moraju biti tankostijeni kako bi se uslijed djelovanja korozije njihov otpor što više mijenjao. Na temelju promjene otpora kroz određeno vrijeme izračuna se konvencionalna prosječna brzina [2,20].

#### 2.3.6. Mjerenje dubine pitinga

Mjerenje dubine pitinga se provodi pomoću mikrometarskog komparatora s kazaljkom i šiljastim pipalom. U tom procesu se nogatori komparatora oslone na nekorodiranu plohu uzorka, a pipalo se utiskuje u žarište korozije određenom silom (oprugom). Pri tome se određuje razlika između položaja nogara i vrha pipala. Mjerenja ovom metodom su nepouzdana na malim uzorcima i kratkim vremenskim intervalima ispitivanja [2,20].

#### 2.3.7. Ubrzana ispitivanja

Ubrzanim ispitivanjima korozija se odvija brže nego u praksi, to se postiže utjecajem na vanjske faktore poput sastava tekućine, temperature, stupnja aeracije, relativne brzine gibanja. Rezultati dobiveni ovom metodom su nepouzdana zbog mogućnosti prevelikog ubrzanja u kratkom vremenskom intervalu [2,20].

#### 2.3.8. Metode mjerenja dimenzija

Mjerenjem promjene dimenzija se određuje [2]:

- smanjenje dimenzija u slučaju uklanjanja ili nenastajanja čvrstih korozijskih produkata na materijalu i
- povećanje dimenzija u slučaju nastajanja čvrstih produkata koji čine kompaktni sloj na površini materijala.

Metodom smanjenja dimenzija dobivaju se izravno podaci o prosječnoj brzini korodiranja. Ispitivanjem plinske korozije metala metodom povećanja dimenzija plosnatih limenih uzoraka, ako nastaje samo jedan čvrsti produkt poznatog Pilling-Bedworthova omjera, može se dobiti prosječna brzina korodiranja. Za oba slučaja iz prosječne brzine korodiranja može se izračunati prava prosječna brzina korodiranja [2,20].

Omjer volumena metalnog oksida i volumena metalne površine na kojoj se formira oksid tijekom oksidacije se naziva Pilling-Bedworthovim (PB) omjerom. U slučaju  $PB < 1$ , prisutna su vlažna naprezanja u oksidnom filmu što dovodi do pucanja krhkih oksida. Ako je  $PB > 1$ , prisutna su tlačna naprezanja u oksidnom filmu gdje je kompaktan sloj oksida i ima zaštitna svojstva. Međutim, ako je PB omjer puno veći od 1, prisutno je previše tlačnih naprezanja u oksidnom filmu, pri čemu se oksid nabora i nema zaštitnih svojstva [22].

### 2.3.9. Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode služe za proučavanje mehanizma korozije i zaštite metala izloženih elektrolitima. Prednost metoda je brzina mjerenja i mogućnost određivanja mehanizma procesa korozije.

Prva skupina elektrokemijskih metoda zasniva se na mjerenju potencijala [2]. Elektrojni potencijal je razlika između metala i standardne elektrode u zatvorenom strujnom krugu. Mjerenjem potencijala se određuje stacionarni potencijal, odnosno kada električna struja ne prolazi. Time se sprječava utjecaj polarizacije ispitivane elektrode, referentne elektrode i električnog otpora formiranog članka na rezultat. Mjerenjem potencijala ili razlike potencijala također se utvrđuje anodno ili katodno upravljanje korozije, odnosno prisutnost promjene njezinog mehanizma s vremenom. Mehanizam korozije se očitava s obzirom na pasivaciju koja pozitivira ili depasivaciju koja negativira potencijal. Osim promjene mehanizma s vremenom, omogućen je uvid djelovanja inhibitora i drugih sastojaka elektrolita, povišenje ili smanjenje te stimulativan ili destimulativan utjecaj kontakta s drugim metalima, odnosno diferencijala aeracija i sl. Međutim, na temelju dobivenih rezultata nije moguće izvesti kvantitativne zaključke o brzini korozije. Standardna zasićena kalomel elektroda se najviše koristi za određivanje elektrodnog potencijala zbog jednostavnosti rada. Potencijal SCE je određen u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SHE) [2].

Druga skupina elektrokemijskih metoda za ispitivanje korozije zasniva se na mjerenju električne struje galvanjskih članaka koji su obično u kratkom spoju. Pri tome ne postoji vanjski otpor, a registrirana električna struja odgovara iznosu korozijske struje. Pri tome treba naglasiti, ako je struja članka mala ispitani materijal je korozijski otporniji [2].

Treća skupina elektrokemijskih metoda za ispitivanje korozije temelji se na polarizaciji vanjskim izvorom struje [2]. Polarizacija vanjskim izvorom struje najčešće služi za snimanje polarizacijskih krivulja. Može se ispitivati galvanostatičkom (amperostatičnom) i potencijostatičnom metodom. Snimanje galvanostatičkom metodom provodi se uspostavljanjem određene struje polarizacije na uzorku te se zatim mjeri potencijal. Kod potencijostatičke metode, za razliku od galvanostatičke, prvo se uspostavi neki potencijal pa se mjeri struja polarizacije. Ukoliko se automatskim uređajima kontinuirano polako mijenja električna struja i potencijal, radi se o galvanodinamičkoj (galvanokinetičkoj) i potenciodinamičkoj (potenciokinetičkoj) metodi.

Galvanostatički postupak se izvodi lako bez posebne aparature, za razliku od potencijostatičkog postupka koji zahtijeva posebnu aparaturu (potencijostat) kojim se uspostavlja određeni potencijal uzoraka. Kod galvanostatičkog postupka u čašu s uzorkom stavi se pomoćna elektroda (protuelektroda), najčešće platinska, zatim se uzorak i protuelektroda uključe u krug drugog izvora istosmjerne struje. Regulacija i mjerenje struje polarizacije u širokom rasponu

provodi se pomoću otpornika i ampermetra. Postupak se ponavlja uz različite struje polarizacije zbog stabilizacije struje, pri čemu se potencijal uzorka određuje potenciometrom [2].

Za mjerenje karakterističnih potencijala piting korozije najčešće se koristi metoda potenciodinamičke cikličke polarizacije (PCP) [23]. Ciklička polarizacija je dinamička metoda elektrokemijskog ispitivanja korozije. Tom metodom se određuje težnja nastanka pitinga u određenoj korozivnoj sredini. Pri izvođenju te metode potencijal uzorka se kontinuirano kreće u anodnom smjeru do postizanja određene jačine struje između radne i pomoćne elektrode. Nakon postizanja određene struje eksperiment se prekida i potencijal se vraća u katodnom smjeru. Rezultat eksperimenta je dijagram odnosa potencijala elektrode i logaritma jakosti struje što protječe između radne i pomoćne elektrode [24,25].

## 2.4. Višefazni konstrukcijski čelici

Konstrukcijski čelici se općenito dijele na ugljične, odnosno nelegirane i legirane. Konstrukcijski čelici koji sadrže manje od 0,60% ugljika se često primjenjuju za izradu strojeva, uređaja, nosivih i građevinskih konstrukcija koje se upotrebljavaju u neagresivnim sredinama na temperaturama od -25°C do 300°C. Na slici 17 je prikazana podjela konstrukcijskih čelika s obzirom na kemijski sastav [6,26].

UGLJIČNI (NELEGIRANI) ČELICI	
Opće namjene	Posebne namjene
<ul style="list-style-type: none"> <li>• obična kvaliteta</li> <li>• kvalitetni čelici</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• za građevinarstvo</li> <li>• za brodogradnju i željeznice</li> <li>• za kotlove i posude pod tlakom</li> <li>• za karoserijske limove</li> <li>• za cijevi, žice, zakivke</li> <li>• za zavarene lance</li> <li>• čelici za automate</li> <li>• za elektrotehniku</li> </ul>

LEGIRANI ČELICI	
Opće namjene	Posebne namjene
<ul style="list-style-type: none"> <li>• za poboljšanje</li> <li>• za površinsko kaljenje</li> <li>• za cementaciju</li> <li>• za nitriranje</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• za opruge</li> <li>• za kotrljajuće ležajeve</li> <li>• za rad pri niskim temperaturama</li> <li>• za ventile</li> <li>• čelici povišene čvrstoće (<math>R_{p0.2} &gt; 360</math> MPa) (mikrolegirani)</li> </ul>

Slika 17. Podjela konstrukcijskih čelika s obzirom na kemijski sastav [6]

### 2.4.1. Opći konstrukcijski čelici

Opći konstrukcijski čelici se uglavnom koriste za nosive zavarene konstrukcije velike mase. U tu skupinu se ubrajaju mostovi, dizalice, nosači, brodske konstrukcije, dijelovi vozila, oprema u industrijama itd. Opći konstrukcijski čelici se dijele na [6]:

- nelegirane čelike za nosive konstrukcije i
- čelike za strojogradnju.

Osim dobrih mehaničkih svojstava, čelici bi trebali biti dovoljno čvrsti pri radu na povišenim temperaturama, dovoljno otporni na trošenje te dovoljno dinamički izdržljivi [27].

Od tehnoloških svojstava opći konstrukcijski čelici bi trebali posjedovati [27]:

- obradljivost odvajanjem čestica (bušenjem, blanjanjem, tokarenjem, glodanjem),
- hladnu oblikovljivost (prikladnost za savijanje, duboko izvlačenje, hladno valjanje i kovanje) te
- zavarljivost.

Pokazatelj zavarljivosti procjenjuje se iz empirijske formule tzv. ekvivalenta ugljika [27]:

$$C_e = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr+Mo+V}{5} + \frac{Ni+Cu}{15} \quad (29)$$

gdje elementi C, Mn, Cr, Mo, V, Ni, Cu označuju postotne udjele mase legirajućih elemenata.

Za besprijekornu zavarljivost traži se ekvivalent ugljika  $C_e$  manji od 0,45. Prema tome udio ugljika u čeliku biti će niži što je udio legirajućih elemenata viši [27].

Dopušteno naprezanje konstrukcijskih materijala dobiva se iz omjera iznosa granice razvlačenja i koeficijenta sigurnosti. Stoga, dopuštena naprezanja su veća što je viša granica tečenja, odnosno za neko zadano radno naprezanje potrebna debljina stijenke će biti manja, kao i masa konstrukcije.

Kako bi konstrukcije posjedovale što manju masu, odnosno bile što lakše, materijali moraju biti visoko nosivi. Drugim riječima, materijali moraju biti u stanju prenositi što više sile pri manjim površinama presjeka [27].

Prema modernom konceptu nosivosti važna svojstva materijala su:

- otpornost na promjenu oblika, odnosno otpornost na permanentnu deformaciju (visoka granica tečenja) i
- ograničena sposobnost promjene dimenzija u slučaju nepoželjnog prekoračenja granice nosivosti.

U slučaju preopterećenja konstrukcija se treba barem ograničeno deformirati i samo lokalno razgraditi šiljke nastalih prenaprezanja.

Smanjivanje debljine stijenke nosivog profila može negativno utjecati u slučaju prisutne jače agresivnosti korozijske sredine. Čelici povišene čvrstoće bez povišenog udjela kroma imaju manju otpornost na djelovanje korozije nego čelici niže čvrstoće. Stoga je odnošenje korodiranih slojeva kod čelika povišene čvrstoće i postotno veće nego kod debelostijenog čelika niže čvrstoće.

### 2.4.2. Moderni konstrukcijski čelici

Moderni konstrukcijski čelici, za razliku od uobičajenih konstrukcijskih čelika, imaju relativno nizak sadržaj ugljika, dodatke mikrolegirajućih elemenata i posebnu termomehaničku obradu. Mikrolegirani su s niobijem, vanadijem, titanom ili drugim mikrolegirajućim elementima [6].

Od modernih konstrukcijskih čelika očekuje se otpornost na hladni krhki lom. Drugim riječima, očekuje se dovoljno visoka žilavost pri što nižim prijelaznim temperaturama. To se očekuje od čelika koji se koristi za mosne konstrukcije, vozila, brodske oplata, građevinske i lučke dizalice, konstrukcije koje su potencijalno izložene udarnim naprezanjima pri niskim radnim temperaturama.

Osim visoke žilavosti, čelici moraju imati i visoku lomnu žilavost, odnosno sposobnost zadržavanja nastale početne pukotine i njezino daljnje širenje pod djelovanjem radnih naprezanja.

Pored navedenih zahtjeva, moderni konstrukcijski čelici bi trebali posjedovati:

- visoku vrijednost čvrstoće i granice razvlačenja, visoku otpornost na puzanje pri povišenim i visokim temperaturama,
- što višu otpornost na trošenje,
- što višu korozijsku postojanost te
- visoku dinamičku izdržljivost.

Osim eksploatacijskih zahtjeva postavljaju se i proizvodni zahtjevi poput:

- tople i hladne oblikovljivosti (najčešće oblikovanje savijanjem ili plitkim izvlačenjem),
- obradljivosti odvajanjem čestica i
- zavarljivosti.

### 2.4.3. TRIP- čelici

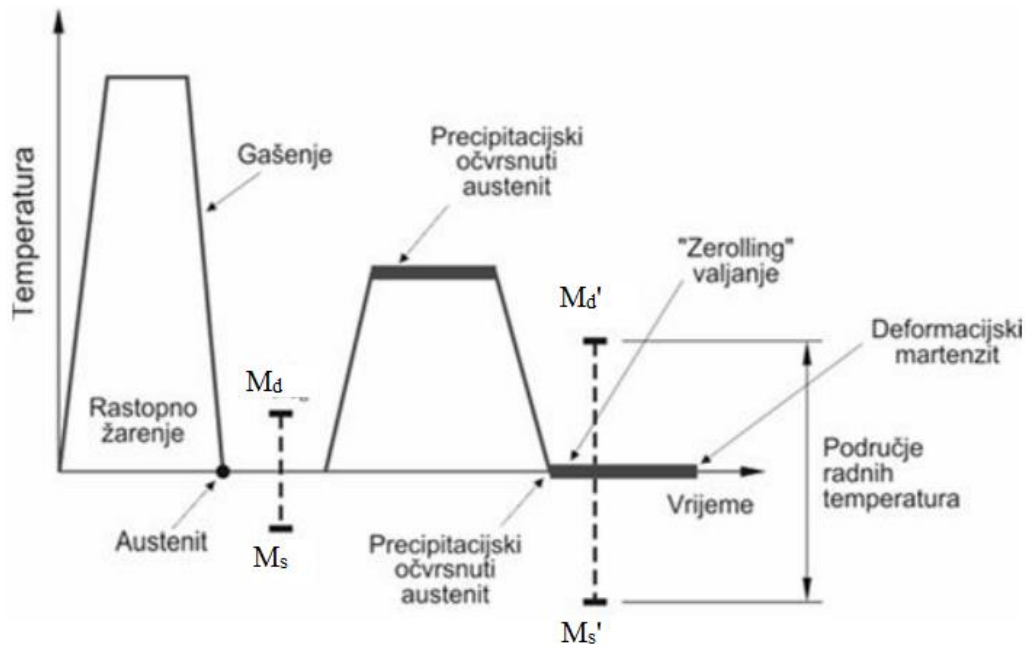
Akronim TRIP potječe od izraza TRansformation Induced Plasticity, odnosno transformacijom inducirana plastičnost [28].

TRIP - čelici su austenitni čelici koji imaju sposobnost transformacije austenita u deformacijski martenzit tijekom plastične deformacije i to tek ako se prekorači granica razvlačenja austenitne strukture, što ovim čelicima daje odličnu kombinaciju čvrstoće i žilavosti.

TRIP postupak se primjenjuje na austenitne legure, koje imaju sposobnost transformacije u deformacijski martenzit pri oblikovanju oko sobne temperature (zerolling). Nakon homogenizacijskog žarenja i gašenja visoko legirani TRIP čelici imaju austenitnu mikrostrukturu: 0,3%C; 1%Si; 9 %Cr ; 8%Ni ; 0,4%Mo. Nisko legirani TRIP čelici imaju feritno-bainitnoaustenitnu mikrostrukturu: 0,1-0,4%C; 0,3-2,0 %Si; 1,0-3,0 %Mn; 0,05-2,0%Al koju čini oko 50% ferita, 35-40% bainita s oko 15% metastabilnog zaostalog austenita.

TRIP čelici moraju imati vrlo precizno reguliran sastav. Kod temperature nastanka deformacijskog martenzita ( $M_d$ ), potrebno je omogućiti oblikovanje pri 500°C bez pretvorbe u deformacijski martenzit, a nasuprot tome, temperatura  $M_s$  mora biti niža od 0 °C kako bi se izbjegao nastanak martenzita gašenja (slika 18) [6,27-29].





Slika 18. Shematski prikaz dijagrama „TRIP postupka“ [30]

gdje je:

$M_s$ - temperatura početka stvaranja martenzita pri gašenju, koja mora biti niža od sobne temperature i

$M_d$ - najviša temperatura nastanka deformacijskog martenzita, koja mora biti niža od temperature plastičnog oblikovanja ( $500^{\circ}\text{C}$ ), a viša od radne temperature.

Najvažnije kod TRIP čelika je sljedeće [29]:

- sastav treba precizno utvrditi kako se pri  $\vartheta_{oblik} \sim 500^{\circ}\text{C}$  austenit ne bi pretvorio u deformacijski martenzit, tj. mora biti  $M_d < 500^{\circ}\text{C}$ ,
- temperature  $M_s$  i  $M_d$  (ovisne o sastavu) trebaju biti u odnosu  $M_d > \vartheta_r > M_s$ , te razlika između  $M_d$  i  $M_s$  treba biti što veća,
- granica razvlačenja ( $R_{p0,2}$ ) raste s povišenjem stupnja oblikovanja ( $\varepsilon$ ) pri oblikovanju austenita, dok vlačna čvrstoća ( $R_m$ ) pri tom rastu  $\varepsilon$  raste razmjerno malo. Temperatura oblikovanja ne utječe jače niti na  $R_{p0,2}$  niti na  $R_m$  (naravno, samo ako je  $\vartheta_{oblik} > M_d$ ),
- postupkom zerolling pri  $20^{\circ}\text{C}$  pretvara se dio austenita u deformacijski martenzit što još povisuje  $R_{p0,2}$  i  $R_m$  i
- postupkom zerolling pri  $-196^{\circ}\text{C}$  (i nižim temperaturama) dio austenita pretvara se u deformacijski martenzit i martenzit gašenja. U tom slučaju treba čelik još i popustiti.

Glavne prednosti TRIP – čelika su [27]:

- visoka pukotinska žilavost,
- visoka dinamička izdržljivost,
- zadovoljavajuća duktilnost i
- povišena korozijska postojanost i otpornost na kavitaciju.

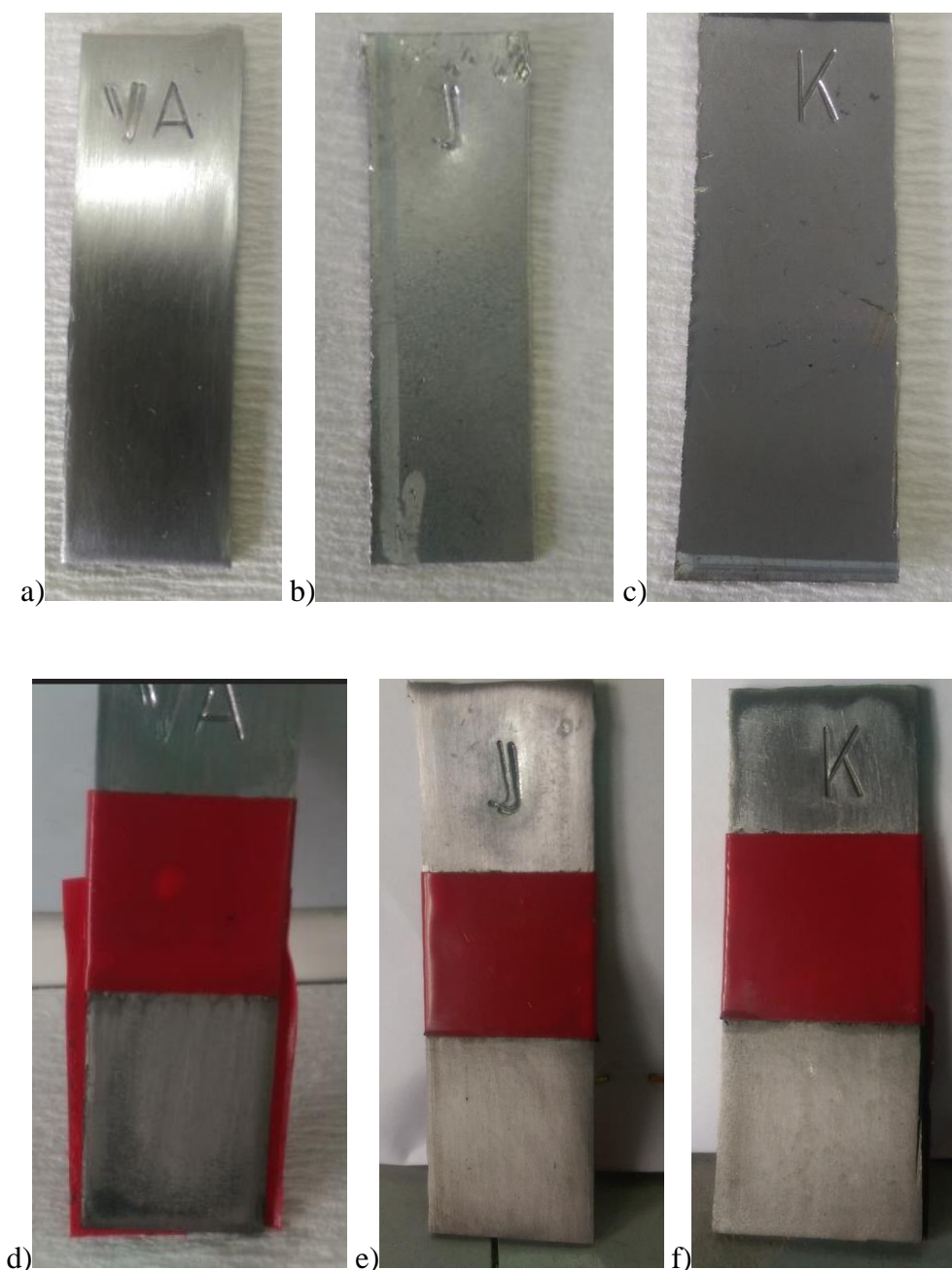
Nedostaci TRIP – čelika su [27]:

- teško postignuće istežanja do loma od 80% pri  $250\text{-}550^{\circ}\text{C}$ ,
- potrebna preciznost reguliranja sastava čelika,
- visoka cijena pojedinih elemenata i
- ograničenje asortimana proizvoda.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Uzorci

Uzorci na kojima su provedena ispitivanja su uzeti od tri vrste čeličnih traka višefaznog TRIP-čelika s oznakama VA, J, K (slika 19) te konvencionalnog konstrukcijskog čelika St.52.3. (oznaka S355 prema EN). Uzorci se međusobno razlikuju po kemijskom sastavu, mikrostrukturi i mehaničkim svojstvima. Kemijski sastav ispitanih uzoraka je prikazan u tablici 1, a mehanička svojstva su prikazana u tablici 2 [23].



Slika 19. a), b), c) Uzorci VA, J i K prije ispitivanja,  
d), e), f) uzorci VA, J i K nakon ispitivanja

**Tablica 1.** Kemijski sastav ispitanih materijala (mas. %) [23]

Vrsta čelika	TRIP-čelik			St.52.3.
	VA	J	K	
<b>C</b>	0.2100	0.2285	0.110	0.160
<b>Mn</b>	1.7300	1.6250	1.560	1.110
<b>Si</b>	0.3400	0.1780	1.180	0.400
<b>P</b>	0.0100	0.0170	0.009	0.015
<b>S</b>	0.0009	0.0024	0.001	0.010
<b>Al</b>	1.0300	1.4270	0.054	-
<b>N</b>	-	0.0035	-	125
<b>Cu</b>	-	0.0210	0.010	0.200
<b>Nb</b>	0.0170	0.0030	0.003	-
<b>Ti</b>	0.0050	0.0090	0.007	-
<b>Mo</b>	0.0050	0.0060	0.001	0.010
<b>V</b>	0.0010	0.0030	0.003	-
<b>Cr</b>	0.0180	0.0430	0.030	0.100
<b>Ni</b>	-	0.0170	0.010	-
<b>Sn</b>	-	0.0050	0.002	-
<b>B</b>	0.0002	0.0003	-	-
<b>As</b>	-	0.0060	0.003	-
<b>Sb</b>	-	0.0120	-	-
<b>Zr</b>	-	0.0030	-	-
<b>Ca</b>	-	0.0018	-	-
<b>CE/%</b>	0.5000	0.5120	0.380	0,380

Uzorci s oznakama VA, J i K su predstavnici višefaznog TRIP čelika koji je dobiven posebnim termomehaničkim postupcima. Sva tri uzorka posjeduju dobre mikrostrukturne karakteristike zbog transformacijom inducirane plastičnosti (EN 10336).

Prema tablici 1 ispitani TRIP-čelici sadrže niski udio sumpora i fosfora, a rezultat toga je visoka čistoća i kvaliteta ispitivanih čeličnih materijala. Također, smanjuje se mogućnost stvaranja sulfida i drugih uključaka.

**Tablica 2.** Mehanička svojstva ispitanih materijala [31]

Vrsta čelika	TRIP-čelik			St.52.3.
	VA	J	K	
<b>Oznaka uzorka</b>				
<b>Granica razvlačenja</b> <i>R<sub>e</sub>/MPa</i>	512	405	398	452
<b>Vlačna čvrstoća</b> <i>R<sub>m</sub>/MPa</i>	734	693	644	599
<b>Istezljivost A/%</b>	25.5	22.8	45.7	31.4
<b>Kontrakcija</b> <i>Z /%</i>	58.5	63.9	62.5	69,3

Prema podacima u tablici 2 uzorci TRIP-čelika pripadaju skupini visokočvrstih konstrukcijskih čelika zbog visoke vlačne čvrstoće *R<sub>m</sub>*. Napredni čelici visoke čvrstoće definirani su prema

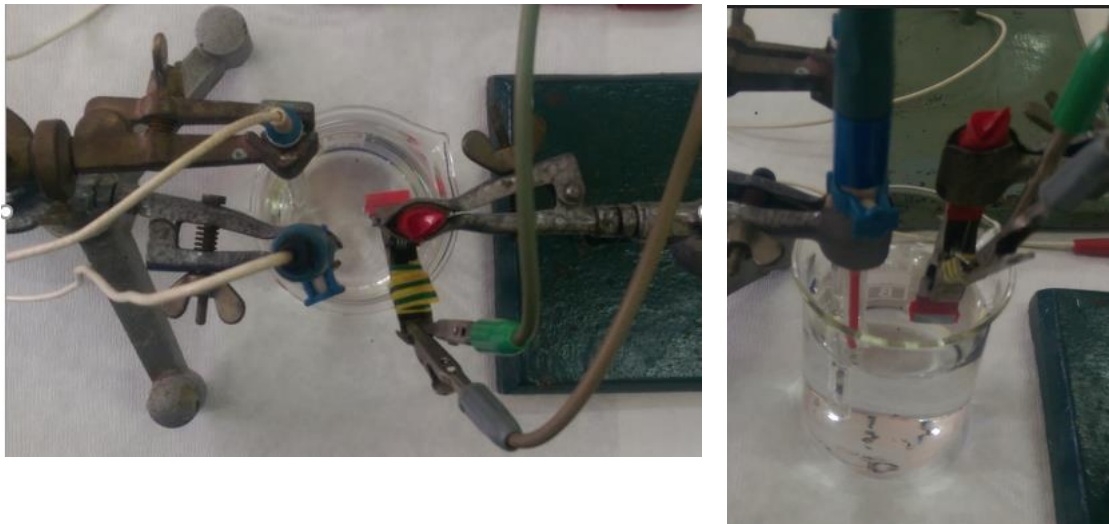
njihovim mikrostrukturnim osobinama. Oni nude izvanrednu čvrstoću i duktilnost, stoga su od primarnog interesa u proizvodnji automobila. Također se koriste za izgradnju dijelova koji su sposobni apsorbirati energiju udara [32,33].

## 3.2. Metode ispitivanja

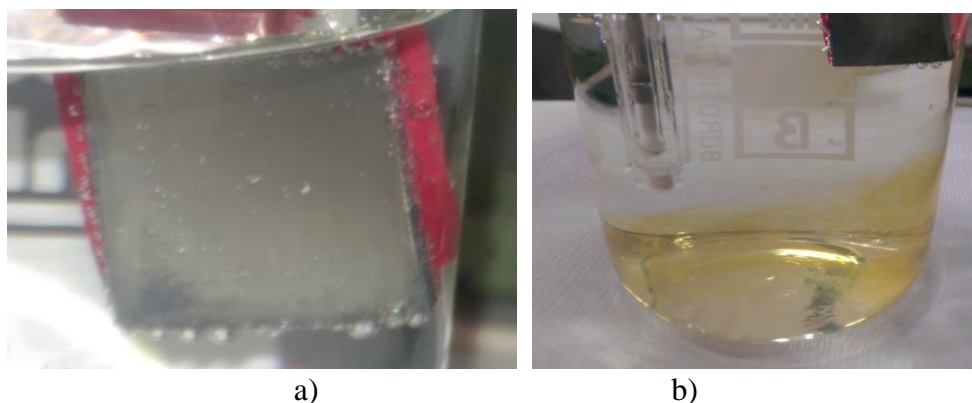
### 3.2.1. Elektrokemijska ispitivanja

U ovom radu provedena su potenciodinamička ispitivanja cikličke anodne polarizacije od -2000 mV do 200 mV vs SCE i povratno, uz brzinu promjene potencijala  $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Mjerenja su provedena u troelektrodnoj staklenoj ćeliji (slika 20) na sobnoj temperaturi u mediju 3,5 %-tnog NaCl, gdje su uzorci imali ulogu radne elektrode, dok je referentna elektroda bila zasićena kalomel elektroda (SCE). Uzorci ispitanih TRIP-čelika su bili oblika pločice ispitivane površine od  $3 \text{ cm}^2$ , dok je konvencionalni konstrukcijski čelik imao površinu  $0,18 \text{ cm}^2$ . Za svaki uzorak provedena su dva mjerenja, a prije svakoga mjerenja uzorci su ručno brušeni abrazivnim papirima No. 400, 500 i 600. Nakon brušenja uzorci su isprani destiliranom vodom, odmašćeni u etanolu, uronjeni u ispitni medij te su tijekom elektrokemijskih mjerenja bilježena zapažanja (slika 21).



Slika 20. Troelektrodna ćelija za provođenje elektrokemijskih mjerenja

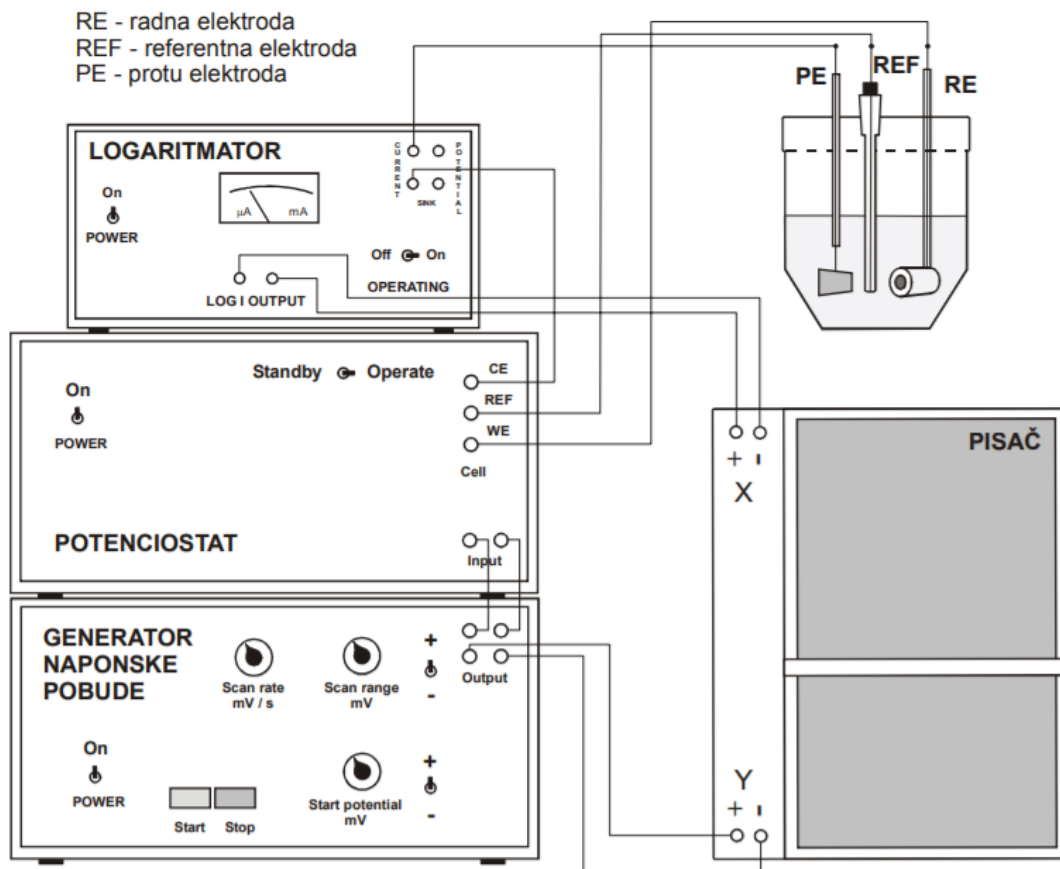


Slika 21. Nastajanje mjehurića a) i taloga b) tijekom polarizacije elektrode

Mjerenjem se prvo uspostavlja stabilizacija uzorka uronjenog u otopinu 3,5%-tnog NaCl, u trajanju 30 minuta. Nakon uspostavljenog stacionarnog stanja očitava se mirujući potencijal  $E_{\text{mir}}$  kod otvorenog strujnog kruga na potenciostatu/ galvanostatu (slika 22). Dobivanjem mirujućeg potencijala završava prvi dio mjerenja i prelazi se na polarizaciju elektrode, tj. cikličku anodnu polarizaciju ispitanih konstrukcijskih čelika u području od -2000 mV do 200 mV vs SCE i povratno, uz brzinu promjene potencijala  $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . To se postiže generatorom potencijala koji može kontinuirano povećavati/ smanjivati potencijal na elektrodi (slika 23). Potenciometar prikazuje trenutni potencijal elektrode, a rezultati potenciodinamičkog mjerenja konstruiraju se na dvokoordinatnom dijagramu pomoću softvera PowerCore™. Dobiveni rezultati potencijala izraženi su u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu.



Slika 22. Mjerni uređaj za voltametrijska ispitivanja, potenciostat/galvanostat „Parstat 2273“



Slika 23. Shema aparature za elektrokemijska ispitivanja [34]

### 3.2.2. Metalografska ispitivanja

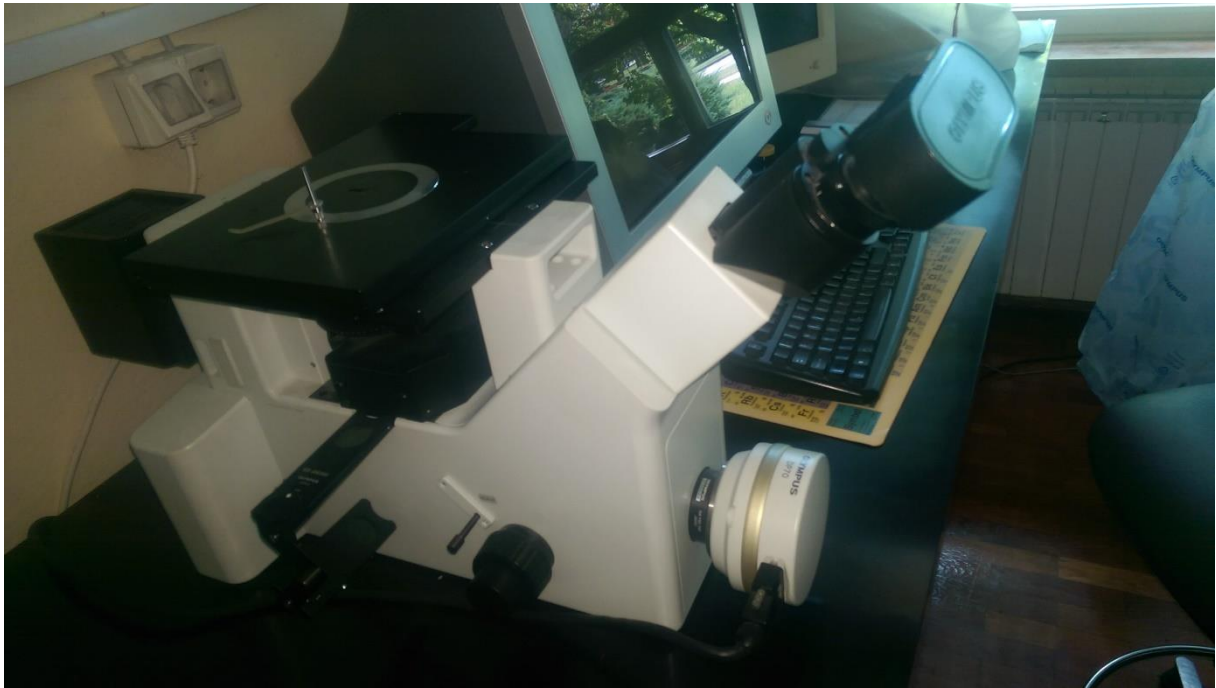
Uzorci ispitanih konstrukcijskih čelika izrezani su uzdužno na smjer valjanja te su zaliveni u konduktivnu masu vrućim prešanjem na uređaju SimpliMet® 1000 (slika 24). Nakon toga su strojno brušeni na raznim gradacijama brusnog papira i polirani otopinom  $Al_2O_3$  na Buehler uređaju za brušenje i poliranje (slika 25). U svrhu promatranja uključaka korišten je svjetlosni mikroskop s digitalnom kamerom Olympus GX 51 (slika 26) i sustavom za automatsku obradu slike (AnalySIS® Materials Research Lab), a nagrizanjem uzoraka u nitalu (5%-tna  $HNO_3$  u etanolu) istaknute su mikrostrukture ispitanih konstrukcijskih čelika.



Slika 24. Uređaj za ulaganje uzoraka vrućim prešanjem SimpliMet® 1000



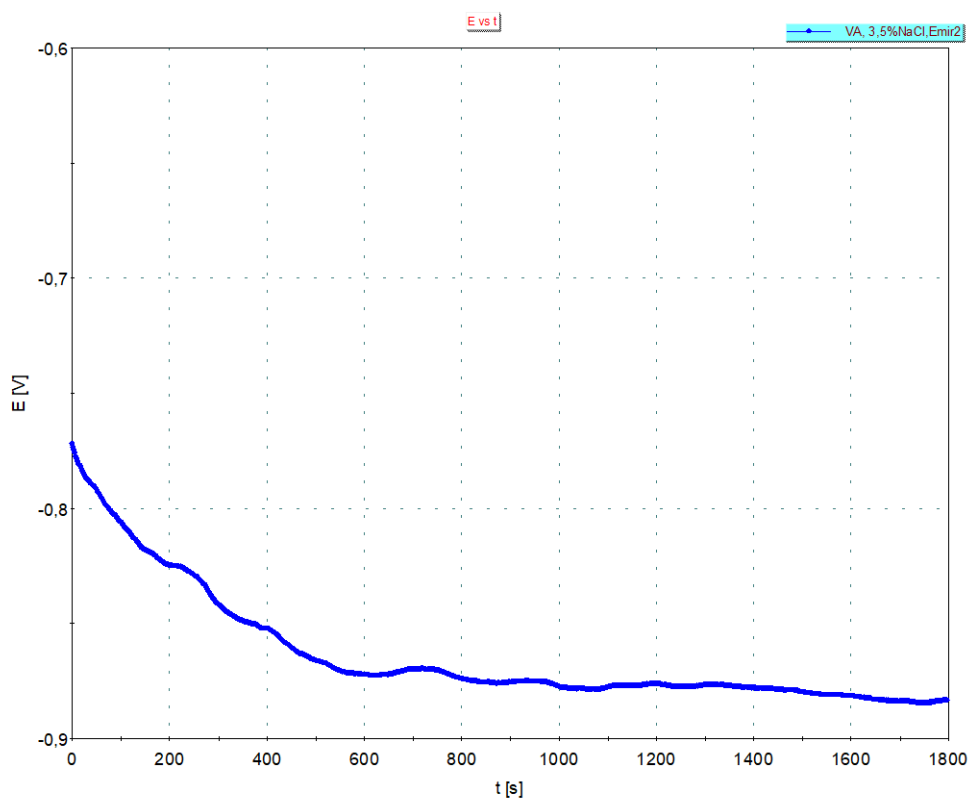
Slika 25. Uređaj za brušenje i poliranje Buehler



Slika 26. Svjetlosni mikroskop s digitalnom kamerom Olympus GX 51

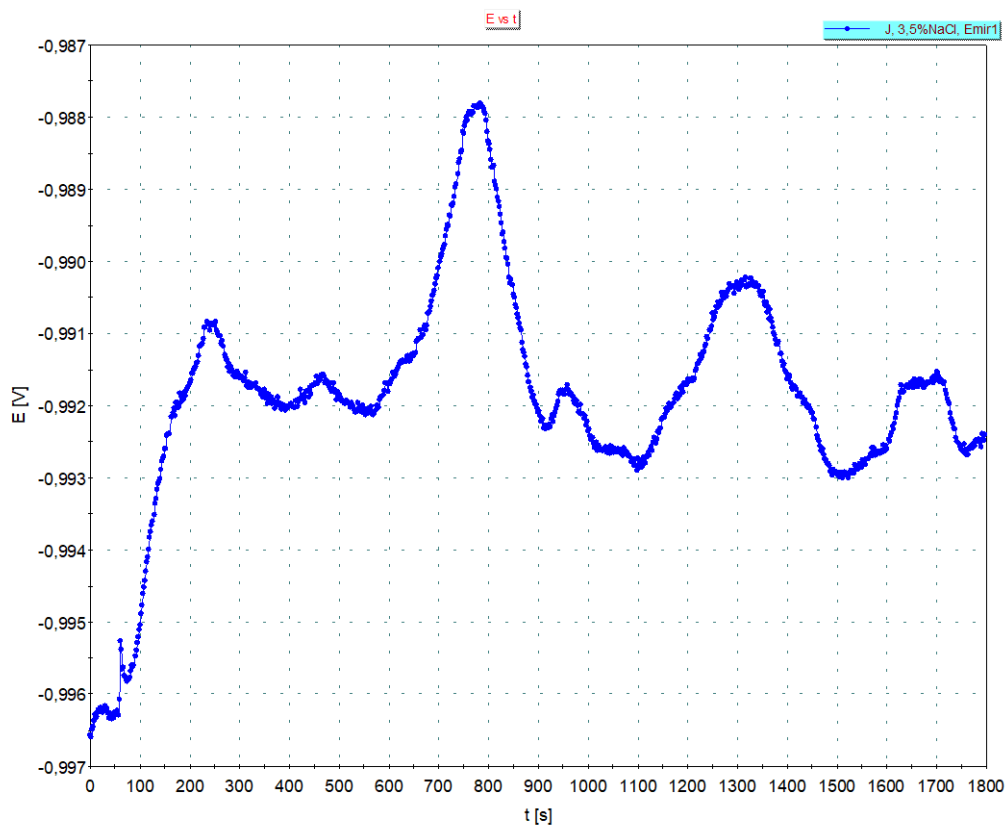
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Ovisnosti mirujućeg potencijala ispitanih konstrukcijskih čelika o vremenu prikazane su na slikama 27-30, dok su krivulje cikličke anodne polarizacije u mediju 3,5 %-tnog NaCl prikazane na slikama 31-34. Ciklična anodna polarizacija provedena je u svrhu dobivanja korozijskih parametara poput: korozijskog potencijala  $E_{kor}$ , piting potencijala  $E_{pit}$ , potencijala repasivacije  $E_{rep}$  i potencijala histereze  $E_{hist}$ . Korozijski parametri dobiveni iz krivulja cikličke anodne polarizacije navedeni su u tablici 3.

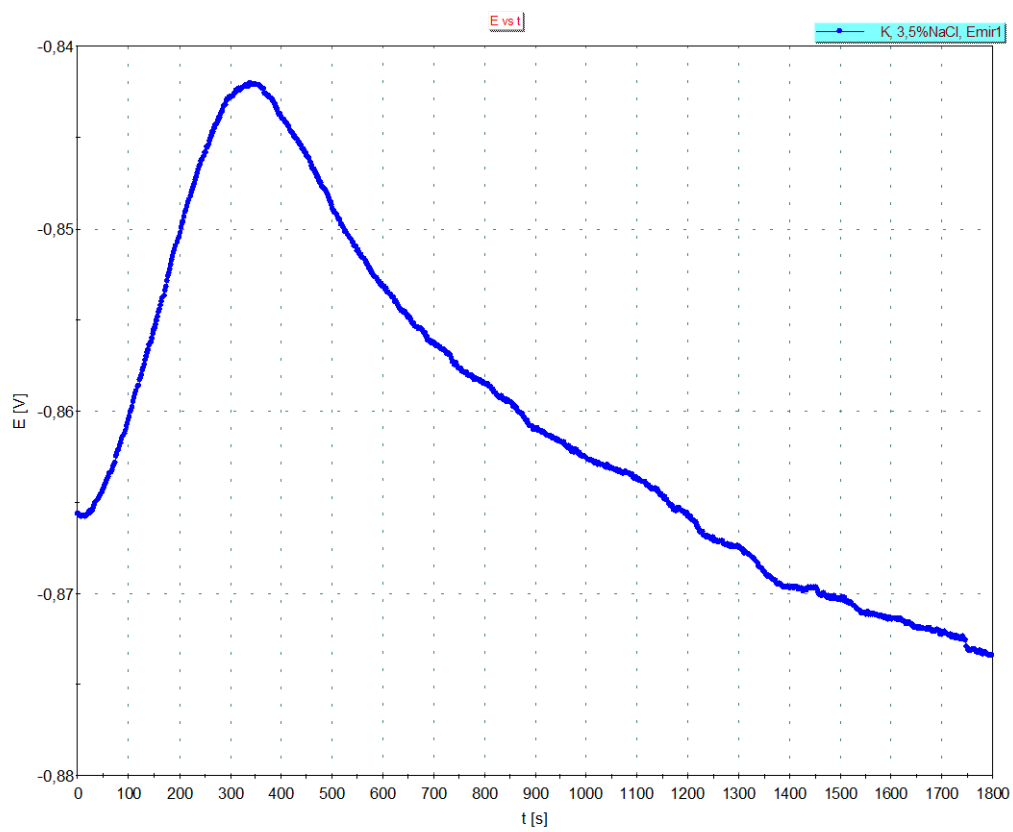


Slika 27. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitivani uzorak VA

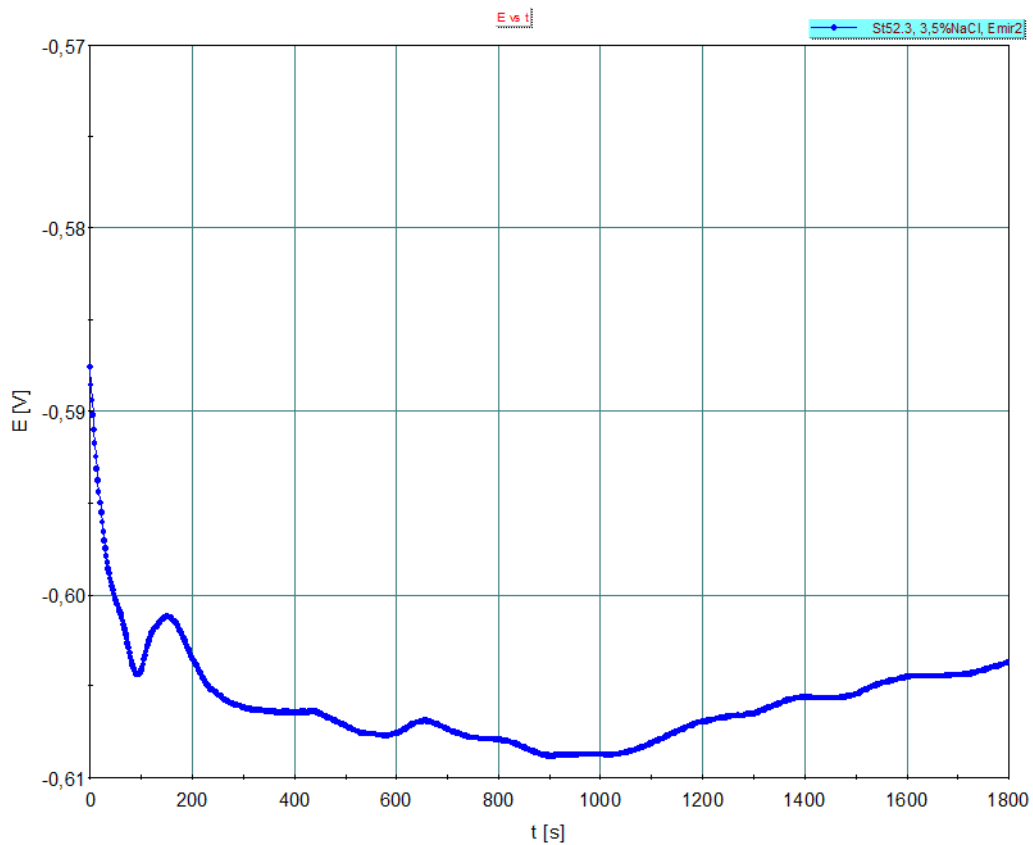




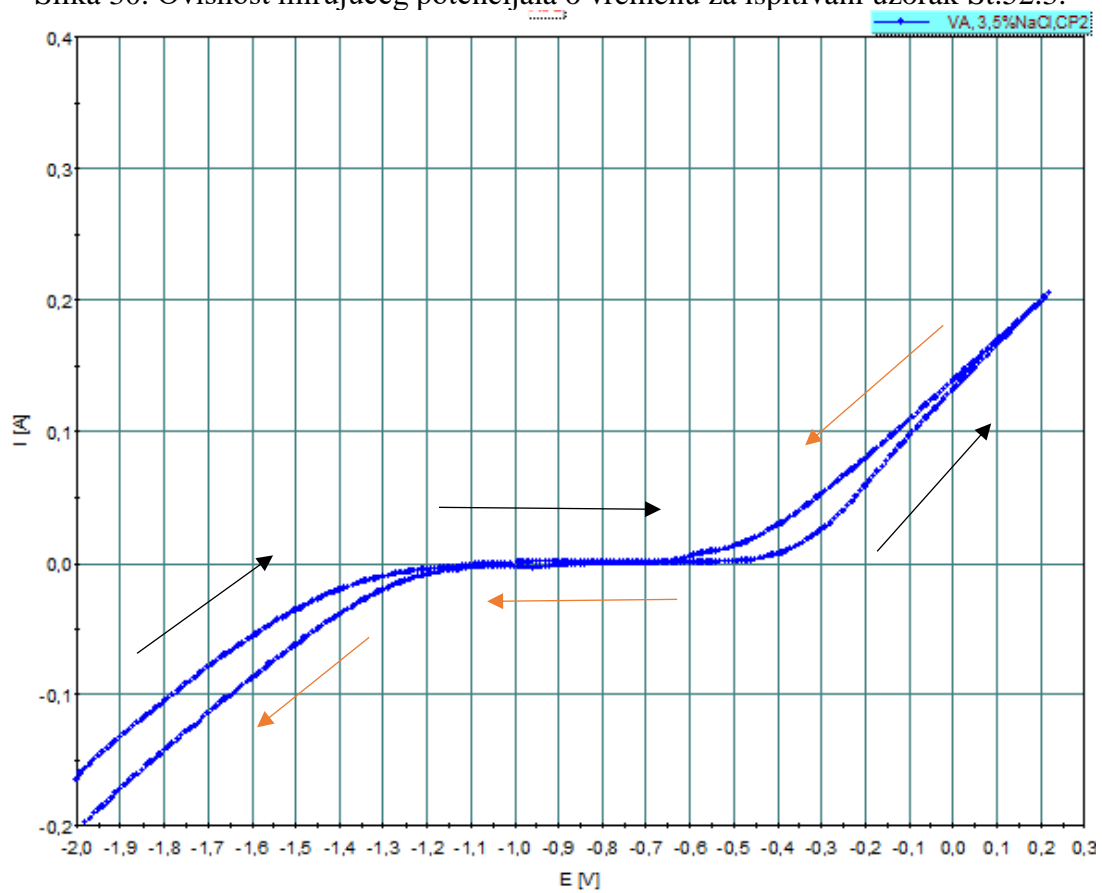
Slika 28. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitivani uzorak J



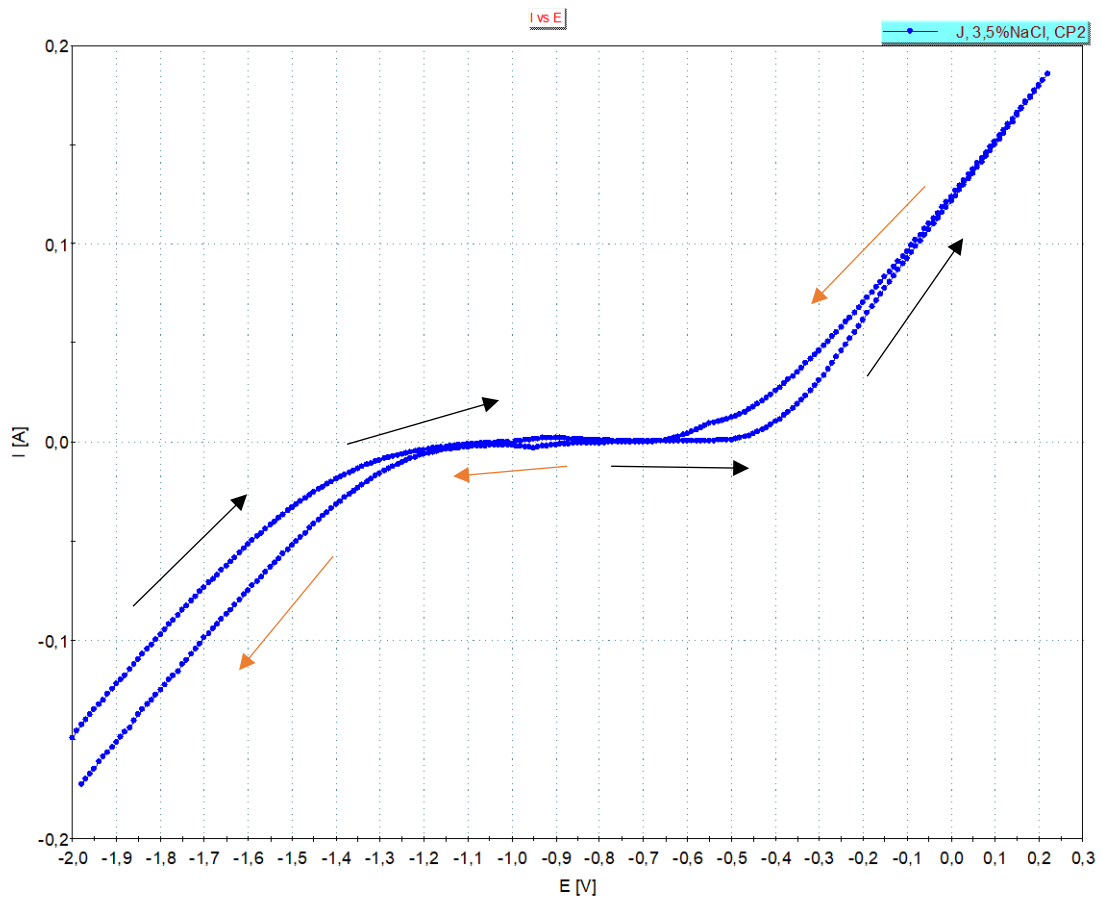
Slika 29. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitivani uzorak K



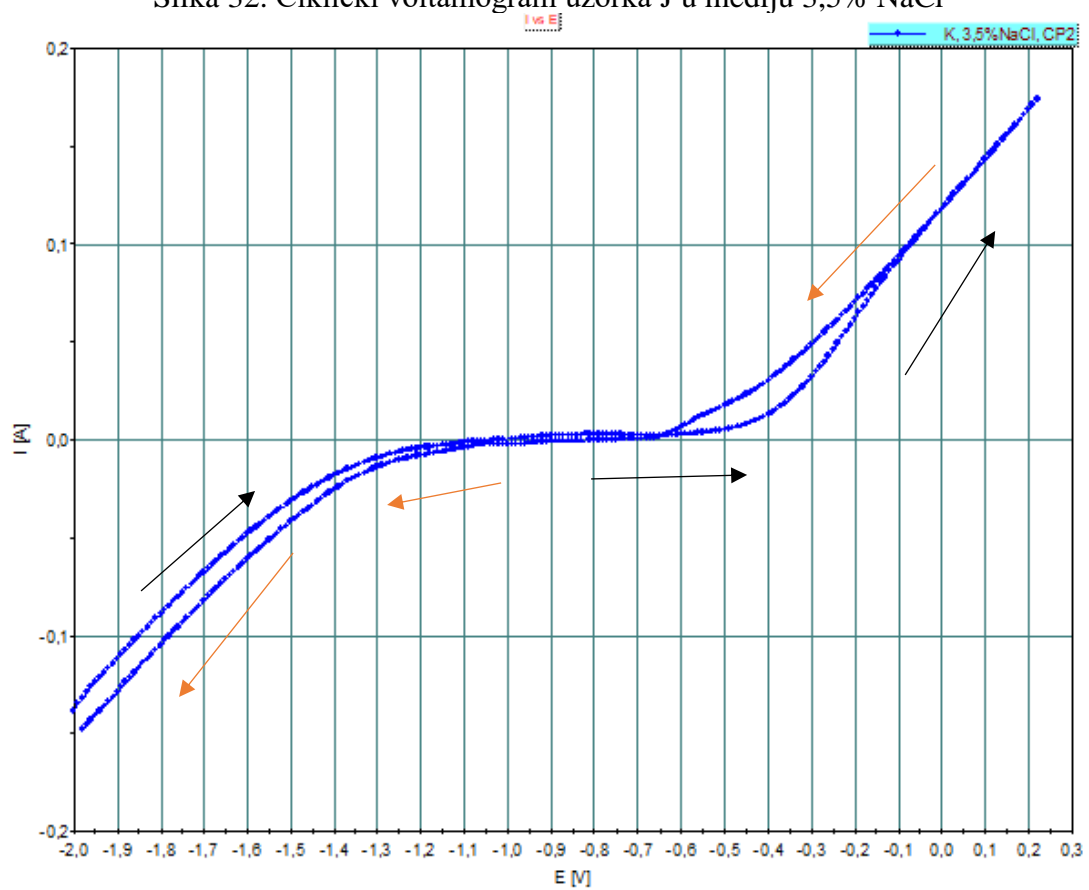
Slika 30. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitivani uzorak St.52.3.



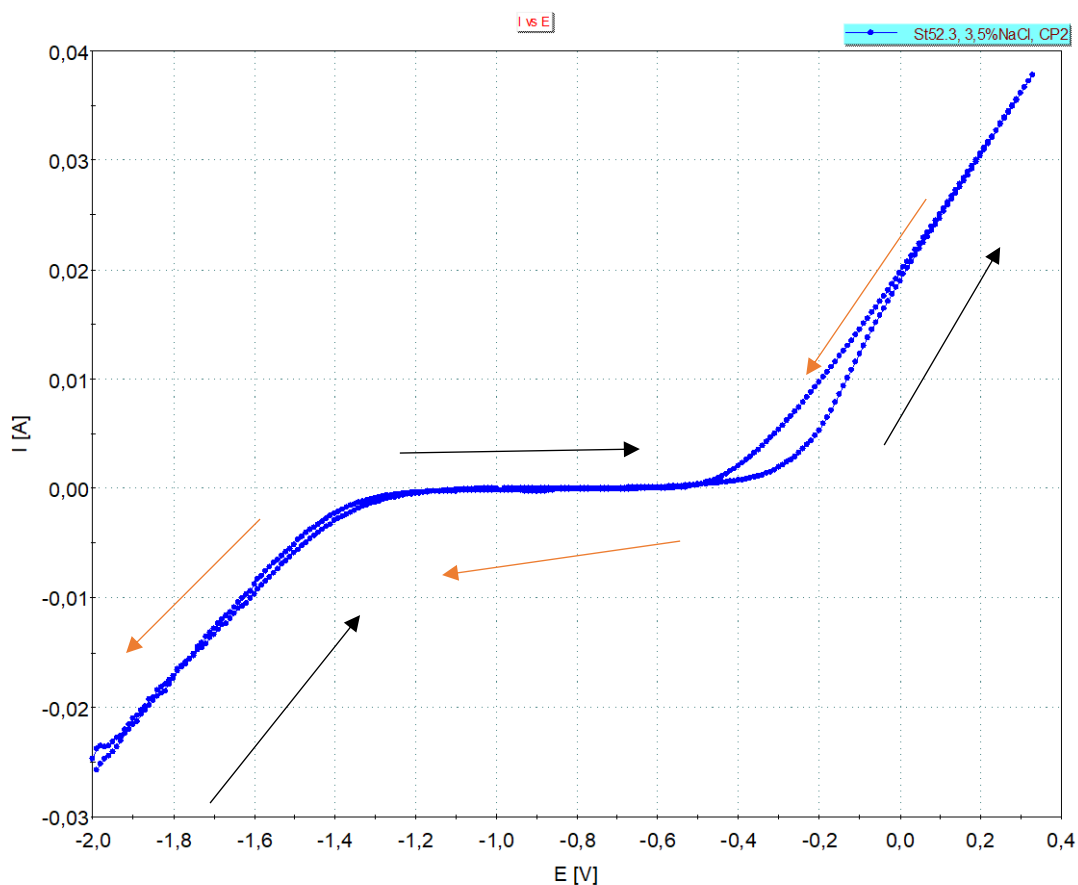
Slika 31. Ciklički voltamogram uzorka VA u mediju 3,5% NaCl



Slika 32. Ciklički voltamogram uzorka J u mediju 3,5% NaCl



Slika 33. Ciklički voltamogram uzorka K u mediju 3,5% NaCl



Slika 34. Ciklički voltamogram uzorka St.52.3. u mediju 3,5% NaCl

**Tablica 3.** Korozijski parametri ispitanih konstrukcijskih čelika u mediju 3,5% NaCl

Oznaka uzorka	$E_{kor}$ vs SCE (mV)	$E_{pit}$ vs SCE (mV)	$E_{rep}$ vs SCE (mV)	$E_{hist}$ vs SCE (mV)
VA	-883	-380	-620	240
J	-992	-420	-640	220
K	-873	-440	-670	230
St. 52.3.	-604	-280	-500	220

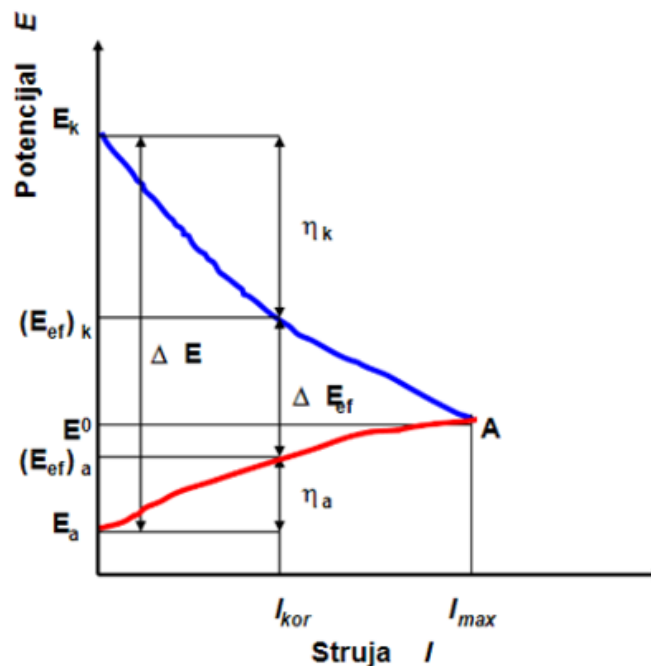
Prema slikama 27-30 vidljivo je da svi ispitani konstrukcijski čelici postižu svoj mirujući potencijal u 3,5 %-tnoj otopini NaCl u vremenu od 30 minuta.

Negativne vrijednosti korozijskog potencijala za sve uzorke u tablici 3 upućuju na proces otapanja, odnosno korozije uzoraka u elektrolitu. Vrijednost negativnog korozijskog potencijala uzorka J je najveća, a uzorka konvencionalnog čelika najmanja. Prema manjoj vrijednosti struje na kraju povratne krivulje kao na slikama 31-33 za moderne TRIP-čelike, može se zaključiti pojava dodatne pasivacije površine tijekom polariziranja.

Kemijska stabilnost ispitanih konstrukcijskih čelika zasniva se na pasivnom, spontanom formiranom površinskom sloju. Definicija pasivnosti prema Wagneru: "Metal se može smatrati

pasivnim kada je brzina korozije metala u elektrokemijskoj reakciji, u danom vremenu, značajno manja u uvjetima koji odgovaraju većem termodinamičkom afinitetu reakcije (tj. pozitivnijim vrijednostima elektrodnog potencijala) nego u uvjetima koji odgovaraju manjem afinitetu reakcije (tj. negativnijim vrijednostima elektrodnog potencijala)" [35].

Na slici 35 je prikazan rad korozijskog članka prema I-E dijagramu. Iz polarizacijskih krivulja I-E moguće je predvidjeti opće korozijsko ponašanje metalnih površina u otopini klorida. Električna struja korozijskog članka teži maksimumu ( $I_{max}$ ) ako električni otpor teži prema nuli. uz taj uvjet se uspostavlja stacionarni potencijal  $E^0$ . Elektromotorna sila je veća od radnog napona članka jer anodne i katodne polarizacije usporavaju elektrodne procese [12,36].



Slika 35. Rad korozijskog članka [12]

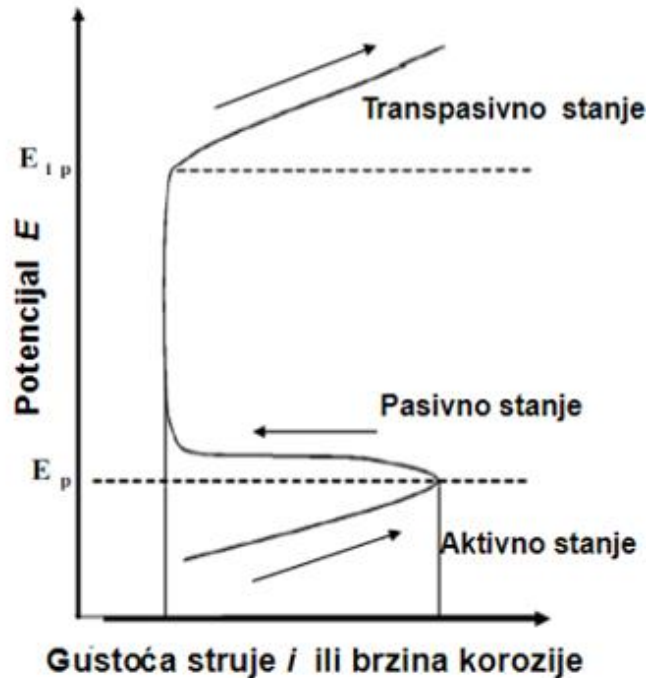
gdje je:

- $I_{kor}$ - korozijska struja,
- $I_{max}$ - maksimalna korozijska struja,
- $E_{a,k}$ - maksimalni potencijal anode, katode,
- $E_a, E_k$ - anodna, katodna polarizacijska krivulja,
- $(E_{ef})_{a,k}$ - radni potencijal anode, katode,
- $E^0$ - stacionarni (korozijski, miješani) potencijal,
- $\Delta E$ - elektromotorna sila,
- $\Delta E_{ef}$ - radni napon i
- $\eta_{a,k}$ - anodna, katodna polarizacija.

Uzroci anodne polarizacije [12]:

- koncentracijska polarizacija- povećana koncentracija iona uz katodu,
- aktivacijska polarizacija- energijski usporava anodni proces i
- pasivnost- nastajanje primarnih zaštitnih filmova na anodi.

Anodna polarizacija, odnosno pasivacija je prikazana na slici 36.



Slika 36. Polarizacijska krivulja anode koja se pasivira [12]

Pri nižem potencijalu u aktivnom stanju brzina korozije raste (metal korodira) s porastom anodnog potencijala sve do  $E_p$ . Prijelazom u pasivno stanje  $E_p$ , pasivan film postaje stabilan i brzina korozije se znatno smanjuje. Kod transpasivnog stanja, na potencijalu  $E_{tp}$  i višem dolazi do pucanja anodnog zaštitnog sloja i brzina korozije ponovno raste [12].

Potencijal pitinga  $E_{pit}$  i potencijal repasivacije  $E_{rep}$  koriste se za procjenu otpornosti metala na piting koroziju. Kritični potencijal pri kojem se pasivna elektrodna površina aktivira je  $E_{pit}$ , tada dolazi do proboja pasivne površine. Kada se postigne potencijal repasivacije dolazi do naglog pada struje zbog procesa repasivacije jamica. Potencijal proboja i repasivacije poprimaju negativnije vrijednosti s povećanjem koncentracije kloridnih iona. [23].

Potencijal otvorenog strujnog kruga ( $E_{kor}$ ) je očitano nakon stabilizacije uronjenog uzorka u elektrolit. Vrijednost piting potencijala ( $E_{pit}$ ) dobiva se povlačenjem tangente sa kraja polazne krivulje i očitavanja sjecišta krivulje sa x-osi na I-E dijagramu, tj.  $E_{pit}$  se određuje prema kriteriju izrazitog porasta struje na polaznim anodnim polarizacijskim krivuljama. Potencijal repasivacije ( $E_{rep}$ ) je potencijal kod kojega se anodična histerezna petlja zatvara, a potencijal histereze proizlazi iz razlike potencijala pitinga i potencijala repasivacije:

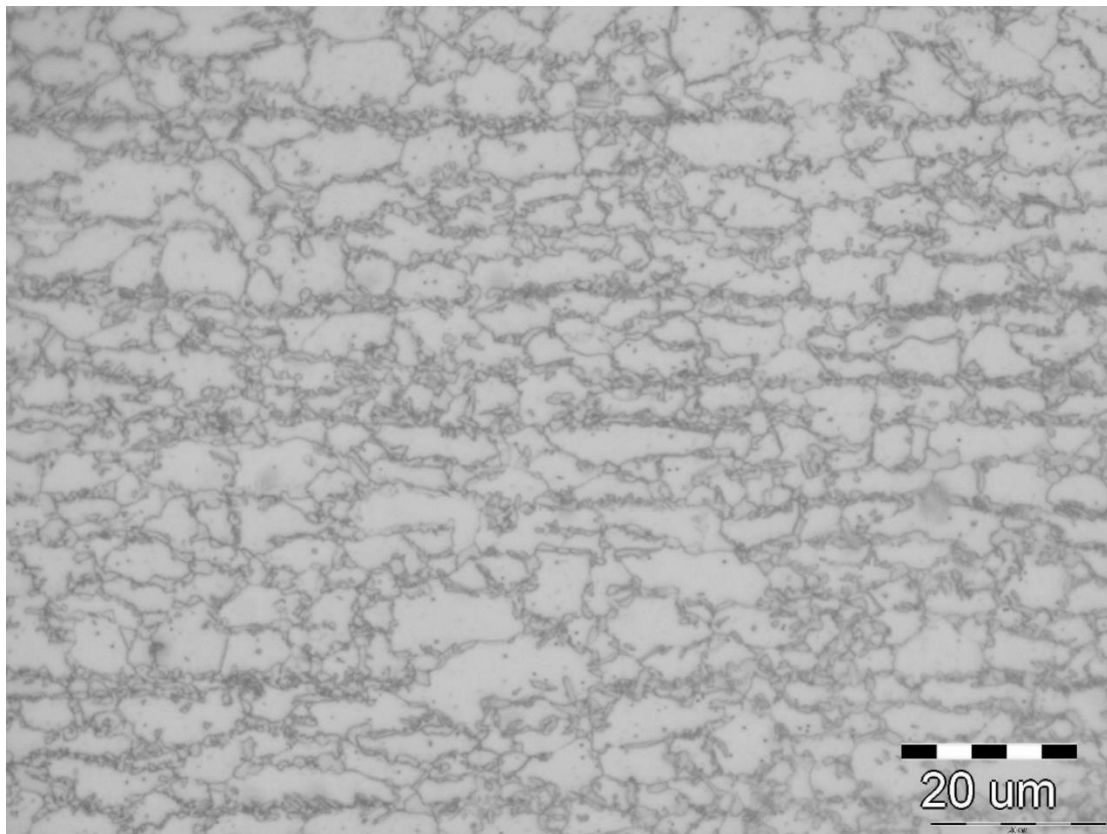
$$E_{hist} = E_{pit} - E_{rep} \quad (30)$$

Prema dobivenim rezultatima iz tablice 3 piting potencijali  $E_{pit}$  ispitanih TRIP-čelika imaju približno istu vrijednost (od -440 do -380 mV). Za razliku od njih, konvencionalni konstrukcijski čelik je pokazao pozitivniji piting potencijal, što znači da je on ipak otporniji na lokalnu koroziju u ispitanoj mediju. Bez obzira na navedeno, na niti jednom od ispitanih čelika nakon mjerenja nisu registrirane svijetle točkice što bi ukazivalo na pojavu pitinga. Razlog tome je što ispitani čelici nisu dovoljno dugo držani na određenom potencijalu pitinga. Međutim, može se sa sigurnošću reći da pri tim piting potencijalima dolazi do početka pojave piting

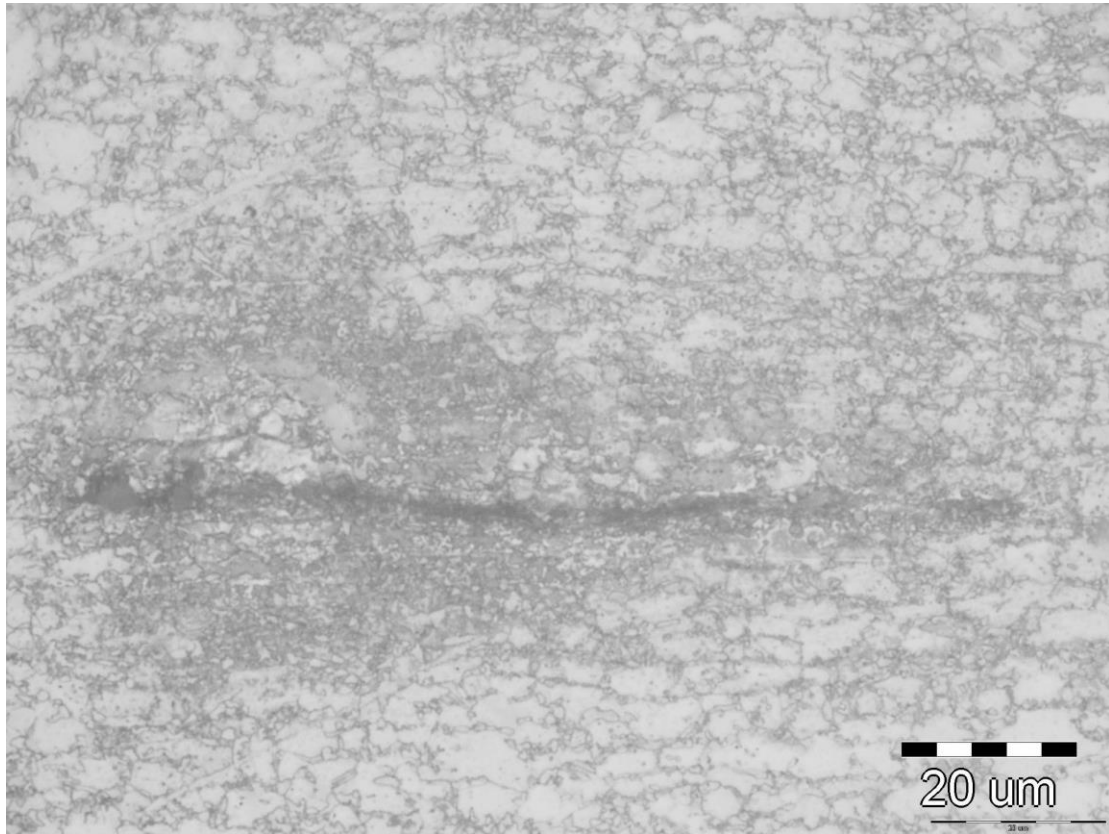
korozije. Stoga, može se zaključiti da su ispitani višefazni TRIP konstrukcijski čelici podložniji piting koroziji od konvencionalnog konstrukcijskog čelika St.52.3. Slični rezultati dobiveni su i ranijim istraživanjima [37, 38], zbog čega je utvrđeno da moderni višefazni konstrukcijski TRIP čelici nisu prihvatljivi za primjenu u kloridnom mediju poput morske vode, jer su podložni piting koroziji kao jednom od oblika lokalne korozije.

Što se tiče potencijala histereze, pravilo je da što je histerezna petlja uža uzorak bi trebao biti otporniji na koroziju. U ovom istraživanju uzorak konvencionalnog čelika imao je istu vrijednost histereznog potencijala kao uzorak J, a uzorci VA i K imaju neznatno višu vrijednost histereznog potencijala. Budući su vrijednosti potencijala histereze približno iste za sve ispitane konstrukcijske čelike, ne može se s sigurnošću zaključiti koji je od njih otporniji na lokalnu koroziju. Iz literature je poznato [39,40] je da širina petlje može biti izazvana promjenom površine za vrijeme anodne polarizacije, kao i sporom difuzijom metalnih iona ili  $H^+$  iona iz prve polarizacije, te nekom drugom vrstom lokalne korozije kao što je npr. interkristalna korozija. Stoga, treba naglasiti da je pouzdaniji kriterij za određivanje korozijske otpornosti ipak onaj prema piting potencijalu.

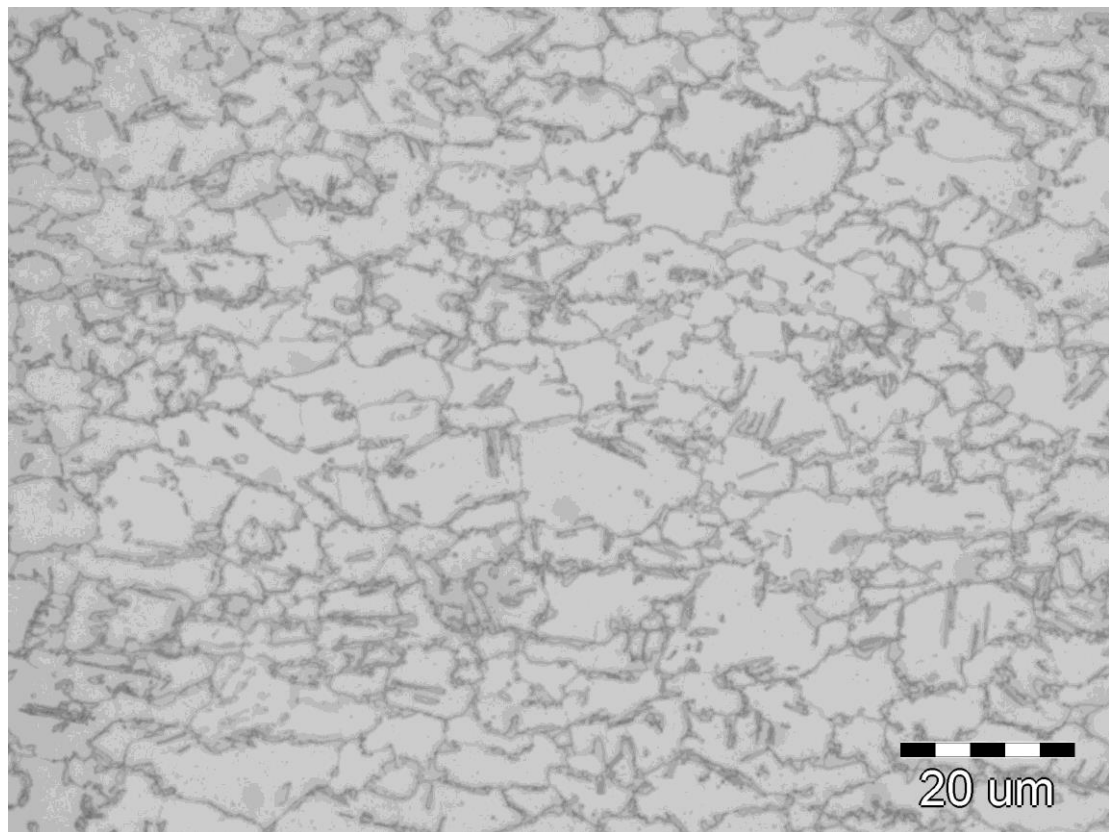
Uzrok ovakvom ponašanju može se pronaći u kemijskom sastavu i u mikrostrukturi ispitanih TRIP-čelika. Mikrostruktura ispitanih čelika nakon nagrizanja u nitalu prikazana je na slikama 37-40.



Slika 37. Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake VA

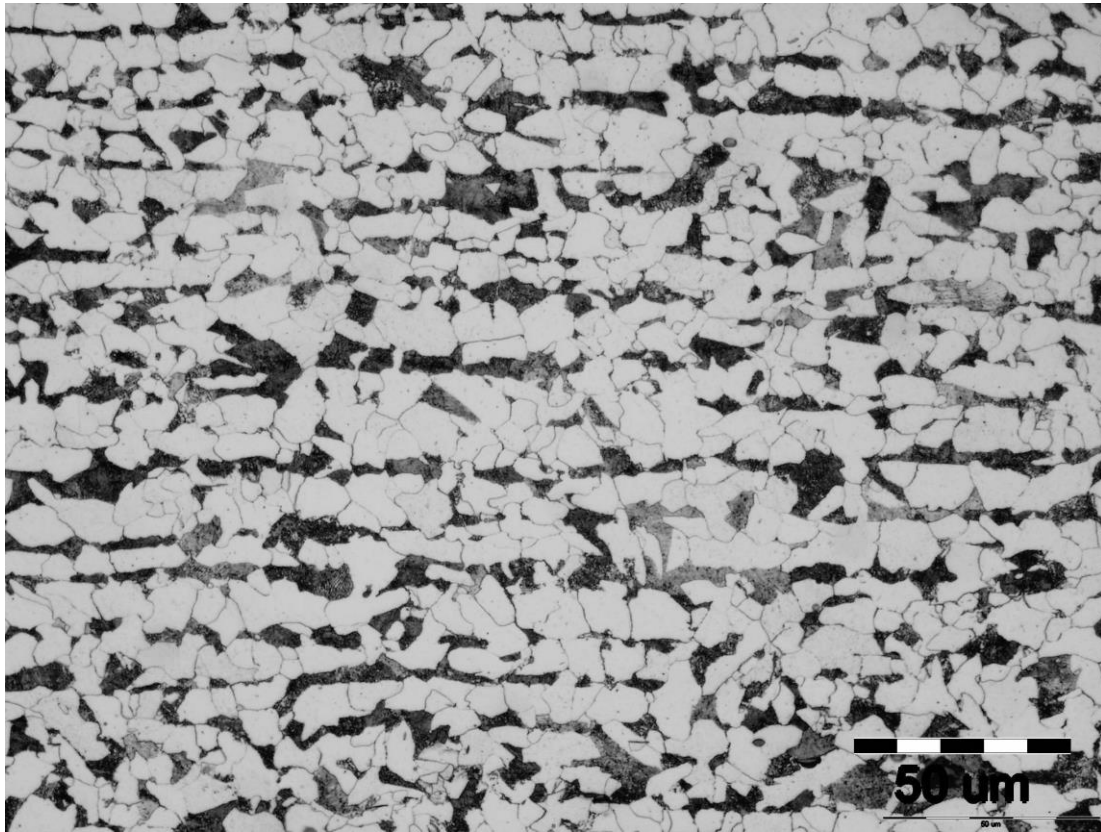


Slika 38. Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake J



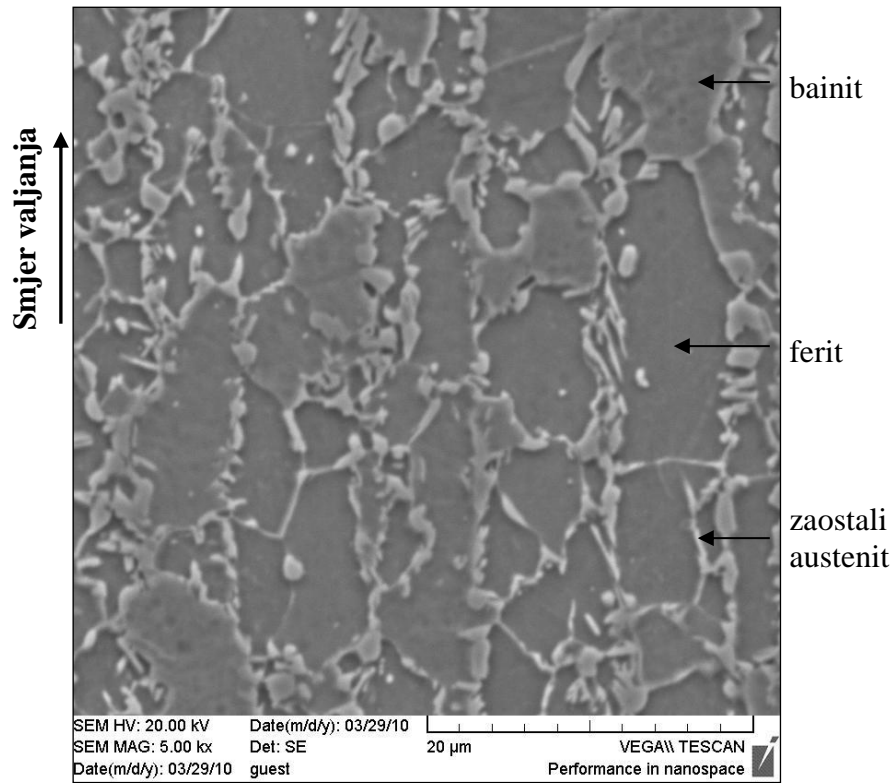
Slika 39. Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake K



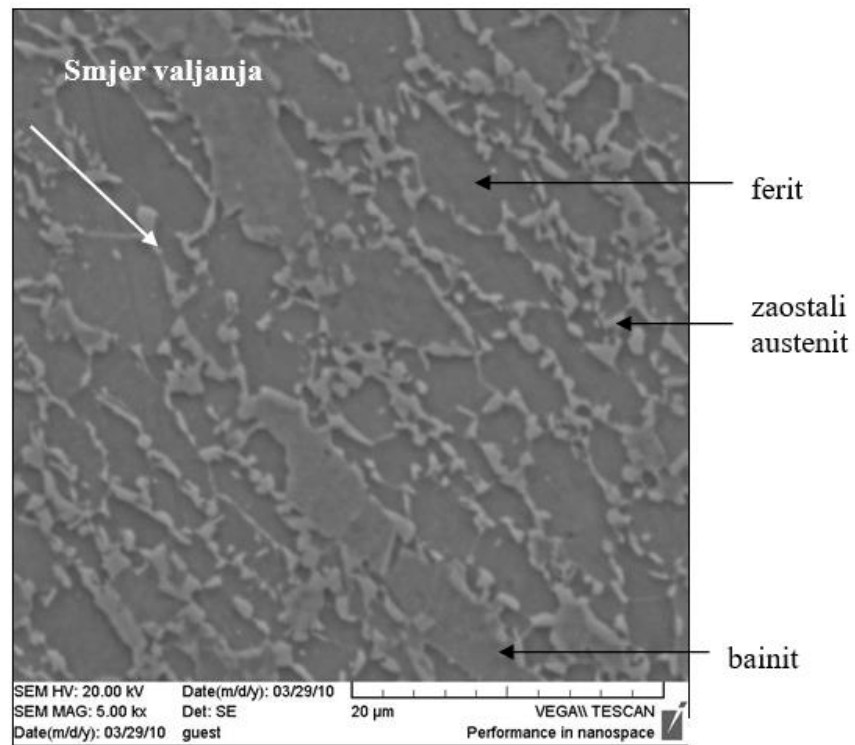


Slika 40. Mikrostruktura konvencionalnog konstrukcijskog čelika oznake St.52.3

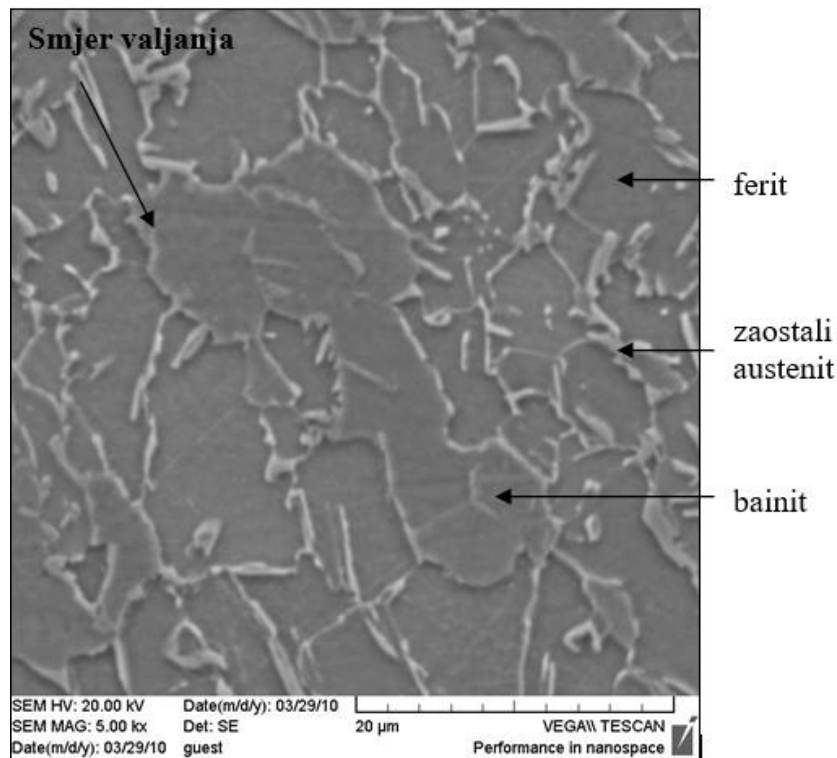
Što se tiče uključaka uzorci VA i K su se pokazali dosta čistim, s obzirom na „opasne“ uključke tipa MnS. Registrirano je tek nekoliko globularnih uključaka na uzorku K. Međutim, na uzorku J registriran je izduženi uključak tipa MnS što je vidljivo na slici 38. Budući je vidljivo iz slika 37-39 da se radi o izrazito sitnozrnatim čelicima, nije bilo moguće odrediti mikrostrukturne faze pomoću svjetlosnog mikroskopa. Stoga, ranijim istraživanjima [31] su izvedena snimanja na pretražnom elektronskom mikroskopu (*SEM*), gdje se mogu razlikovati pojedine faze, slike 41-43.



Slika 41. Mikrostruktura TRIP-čelika oznake VA nagrizanog nitalom dobivena na pretražnom elektronskom mikroskopu (povećanje 5000x) [31]



Slika 42. Mikrostruktura TRIP-čelika oznake J nagrizanog nitalom dobivena na pretražnom elektronskom mikroskopu (povećanje 5000x) [31]



Slika 43. Mikrostruktura TRIP-čelika oznake K nagrizanog nitalom dobivena na pretražnom elektronskom mikroskopu (povećanje 5000x) [31]

Iz slika 41-43 vidljivo je da se ispitani TRIP-čelici sastoje od tri mikrostrukturne faze: ferit, bainit i zaostali austenit, a međusobno se razlikuju prema udjelu navedenih faza. Udio faza varira zbog drugačijeg koncepta očvršćavanja. Naime, uzorak TRIP-čelika oznake K je očvršćivan na bazi silicija i mangana, a uzorci VA i J na bazi ugljika i mangana (tablica 1). Iz slike 40 vidljivo je da konvencionalni konstrukcijski čelik ima trakastu feritno-perlitnu mikrostrukturu. Uspoređujući dobivene mikrostrukture, može se zaključiti da su TRIP-čelici izrazito sitnozrnati za razliku od grubozrnatog konvencionalnog konstrukcijskog čelika. Upravo sitnozrnata mikrostruktura je omogućila veću sklonost piting koroziji od konvencionalnog konstrukcijskog čelika, jer mnogobrojne granice zrna predstavljaju potencijalna korozijska mjesta za nastanak i razvoj pitinga [37,38].

Zbog svega navedenoga, može se zaključiti da ispitani višefazni TRIP konstrukcijski čelici nisu prikladni za primjenu u kloridnom mediju, zbog sklonosti nastajanja piting korozije.

## 5. ZAKLJUČAK

- Metodom cikličke anodne polarizacije modernih konstrukcijskih TRIP-čelika u 3,5 %-tnoj otopini NaCl ispitana je otpornost prema lokalnoj koroziji.
- Otpornost prema lokalnoj koroziji određena je prema kriteriju piting potencijala, gdje porastom piting potencijala raste i otpornost prema lokalnoj koroziji.
- Pošto su registrirani piting potencijali ispitanih TRIP-čelika približno istih vrijednosti, ne može se ustanoviti njihov poredak otpornosti prema lokalnoj koroziji.
- U usporedbi s ispitanim TRIP-čelicima konvencionalni čelik St.52.3. pokazao je pozitivniji piting potencijal, čime se pokazuje otpornijim od TRIP-čelika na lokalnu koroziju.
- Iako su metodom cikličke anodne polarizacije dobiveni korozijski parametri, utvrditi da nakon mjerenja na uzorcima nije bilo svijetlih točkica kao znakova nastanka pitinga, jer uzorci nisu držani dovoljno dugo u tom području potencijala.
- Metalografskom analizom registriran je samo jedan izduženi uključak na uzorku J, tipa mangan sulfida, što upućuje na izrazitu čistoću TRIP-čelika.
- Mikrostrukturnim ispitivanjima uočeno je da se radi o modernim TRIP-čelicima izrazite sitnozrnatosti koji se sastoje iz tri mikrostrukturne faze: ferit, bainit i zaostali austenit.
- Mnogobrojne granice zrna kod TRIP-čelika omogućile su veću sklonost piting koroziji od konvencionalnog konstrukcijskog čelika, jer one predstavljaju potencijalna korozijska mjesta za nastanak i razvoj pitinga.
- Zbog svega navedenoga, može se zaključiti da ispitani višefazni TRIP konstrukcijski čelici nisu prikladni za primjenu u kloridnom mediju, zbog sklonosti nastajanja piting korozije.

## 6. LITERATURA

- [1] S. Aračić, Površinska zaštita- predavanje, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2014.
- [2] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [3] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga, Autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2009.
- [4] F. Sebenji, L. Hakl, Korozija metala u teoriji i praksi, Tehnička knjiga, Beograd, 1980.
- [5] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- [6] S. Kožuh, Specijalni čelici, skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [7] I. Juraga, V. Alar, V. Šimunović, I. Stojanović, Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [8] S. Mladenović, Korozija materijala, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1978.
- [9] T. Levanić, Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2009.
- [10] [https://www.pfri.uniri.hr/web/dokumenti/uploads\\_nastava/20180308\\_093522\\_sakan\\_2.Korozijiska.svojsva.pojedinih.tehnickih.materijala.pdf](https://www.pfri.uniri.hr/web/dokumenti/uploads_nastava/20180308_093522_sakan_2.Korozijiska.svojsva.pojedinih.tehnickih.materijala.pdf) (1.6.2018.)
- [11] [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1333523750-0-im6\\_korozija\\_12.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1333523750-0-im6_korozija_12.pdf) (18.6.2018.)
- [12] L. Pomenić, Zaštita materijala, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Zavod za materijale, Katedra za strukturu i svojstva materijala, Rijeka, 2015.
- [13] M. Horvat, I. Samardžić, V. Kondić, Napetostna korozija, Veleučilište u Varaždinu, Varaždin, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2011, 103-109.
- [14] V. Alar, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2015.
- [15] <http://kvalitetagoriva.com/biokorozija/> 27.8.2018.
- [16] <https://www.coursehero.com/file/p1pv8ac/6-JAMI%C4%8CASTA-KOROZIJA-PITTING-Jami%C4%8Dasta-korozija-je-mjestimi%C4%8Dna-korozija-kod/> (22.6.2018.)
- [17] M. Gojić, Površinska obradba materijala, Udžbenici sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2010.
- [18] B. Jarić, A. Rešetić, Korozija, Elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexper, Zagreb, 2003.
- [19] [http://repozitorij.fsb.hr/7786/1/Basnac\\_2017\\_diplomski.pdf](http://repozitorij.fsb.hr/7786/1/Basnac_2017_diplomski.pdf) (26.6.2018.)
- [20] <http://brod.sfsb.hr/~saracic/Poslijedipl/slike%20za%20predavanja/New%20Folder/KMZ.pdf> (26.6.2018.)
- [21] H. Otmačić Ćurković, Konstrukcijski materijali i zaštita, Interna skripta za vježbe, FKIT, Zagreb, 2008.
- [22] V. Alar, Kemijska i elektrokemijska korozija, seminar, FSB, Zagreb, 2017.
- [23] S. Martinez, Razumijevanje kriterija katodne zaštite pasivnih metalnih površina, Zbornik radova, FKIT, Zagreb, 2008.
- [24] B. Židov, Utjecaj emulzija na brzinu korozije čeličnog obratka, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2011.
- [25] N. Dolić, J. Malina, A. Begić Hadžipašić, Pit nucleation on as-cast aluminium alloy AW-5083 in 0.01M NaCl, University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Journal of mining and metallurgy. Section: B, Metallurgy, 47, 2011, 80-87.
- [26] <https://omnimerkur.hr/prodajni-program/crna-metalurgija/konstrukcijski-čelici/> (26.6.2018)
- [27] M. Novosel, D. Krumes, Željezni materijali, II. dio: Konstrukcijski čelici, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 1995.
- [28] V. Rede, Ultračvrsti čelici, Posebni metalni materijali, predavanja 2016./2017., FSB, Zagreb.
- [29] M. Novosel, D. Krumes, Posebni čelici, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 1998.

- [30] [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1522749194-0-3\\_dio\\_ultracvrsticelici.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1522749194-0-3_dio_ultracvrsticelici.pdf) (20.7.2018)
- [31] A. Begić Hadžipašić, Utjecaj mikrostrukture na difuziju vodika i krhkost višefaznih sitnozrnatih čelika povećane plastičnosti i čvrstoće, doktorska disertacija, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [32] J. Zrník, I. Mamuzić, S.V. Dobatkin, Recent Progress in High Strength Low Carbon Steels, *Metalurgija* 45, br. 4 (2006): 323-331.
- [33] A. Begić Hadžipašić, J. Malina, Š. Nižnik, Influence of microstructure on hydrogen diffusion and impedance of IF-steel, *Kovove Mater.* 50 (2012) 345-350.
- [34] Z. Mandić, S. Martinez, Interna skripta, Praktikum iz elektrokemije, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zavod za elektrokemiju, 2004.
- [35] <https://dokumen.tips/documents/pasivacija-i-pasivnost-metala.html> 4.9.2018.
- [36] 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.
- [37] A. Talapatra, N. R. Bandhyopadhyay, J. Datta, Corrosion behavior of TRIP-assisted steels for industrial application in sea atmosphere, *Reason-A technical Journal* 12 (2013), 110-117.
- [38] T. Remmerswaal, The influence of microstructure on the corrosion behaviour of ferritic-martensitic steel, master thesis, Delft University of Technology, Delft, 2015.
- [39] S. W. Dean, Electrochemical methods of corrosion testing, R. Baboian (ed), *Electrochemical techniques for corrosion*, NACE, Houston, 1978, str. 52-60.
- [40] R. A. Silva, M. Barbosa, R. Vilar, O. Conde, M. Belo, I. Sutherland, Electrochemical studies of laser-treated Co-Cr-Mo alloy in a simulated physiological solution, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 5 (1994) 353-356.

# ŽIVOTOPIS

## OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Martin Domitrović  
Datum i mjesto rođenja: 22.10.1993., Sisak  
Adresa: Hrastelnica 178, 44000 Sisak  
e-mail: [martin.5ds@hotmail.com](mailto:martin.5ds@hotmail.com)

## OBRAZOVANJE

- 2016.- 2018. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija
- 2012.- 2016. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo
- 2008. - 2012. Ekonomska škola Sisak

## VJEŠTINE

- Strani jezik:
  - engleski jezik - pasivno poznavanje u govoru i pisanju
  - njemački jezik - pasivno poznavanje u govoru i pisanju
- Rad na računalu:
  - osnove rada na računalu
  - MS Office

## OSTALO

- Sudjelovanje na tehnologijadi 2014. godine i osvajanje brončane medalje u šahu