

# Utjecaj temperature na brzinu korozije višefaznih konstrukcijskih čelika

---

**Maltar, Boris**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

*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:115:793239>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET**

**Boris Maltar**

**DIPLOMSKI RAD**

**Sisak, rujan 2015. god.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET**

**Boris Maltar**

**UTJECAJ TEMPERATURE NA BRZINU KOROZIJE  
VIŠEFAZNIH KONSTRUKCIJSKIH ČELIKA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Mentor:**

**dr. sc. Anita Begić Hadžipašić, docent**

**Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:**

**izv. prof. dr. sc. Zoran Glavaš - predsjednik  
doc. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić - član  
doc. dr. sc. Natalija Dolić - član  
doc. dr. sc. Ljerka Slokar - član**

**Sisak, rujan 2015. god.**

## **Zahvala**

Veliko hvala doc. dr. sc. Aniti Begić Hadžipašić, na stručnim savjetima, dragocjenim uputama i svesrdnoj pomoći tijekom izrade ovog rada.

Posebnu zahvalu dugujem svojoj obitelji i prijateljima koji su me poticali na rad i koji su mi bili velika potpora tijekom čitavog studija.

# UTJECAJ TEMPERATURE NA BRZINU KOROZIJE VIŠEFAZNIH KONSTRUKCIJSKIH ČELIKA

## SAŽETAK

Temperatura je vrlo utjecajan činitelj koji utječe na pojavu i brzinu razvoja korozije kod svih metala koji su skloni koroziji, pa time i kod modernih višefaznih konstrukcijskih čelika (TRIP-čelika). U radu je proučavana elektrokemijska korozija modernih višefaznih konstrukcijskih čelika u kiselom mediju, pri povišenim temperaturama. Provedena istraživanja i prikazani rezultati pokazuju da je funkcionalna ovisnost razvoja korozije i navedenih utjecajnih činitelja direktna i jaka.

Metodom potenciodinamičke polarizacije metala i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom između tri vrste višefaznih TRIP-čelika različitih kemijskih sastava ispitanih u kiselom mediju pri temperaturi od 20°C korozijski otpornijim se pokazao uzorak K, dok se pri višim temperaturama pokazao korozijski otpornijim uzorak VA. O tome svjedoče manji iznosi brzine korozije i veće vrijednosti otpora prijenosu naboja. Također, većoj korozijskoj otpornosti uzorka VA pridonosi povoljnija mikrostruktura s više zaostalog austenita i drugačiji koncept očvršćavanja, koji su posljedica različitog kemijskog sastava.

**Ključne riječi:** TRIP-čelik, elektrokemijska korozija, brzina korozije, impedancija, temperatura.

## THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE CORROSION RATE OF MULTIPHASE STRUCTURAL STEELS

### SUMMARY

Temperature is a very influential factor affecting the occurrence and speed of development of corrosion of all metals that are prone to corrosion, and therefore also in modern multiphase structural steels (TRIP-steels). In this paper, the electrochemical corrosion of modern multiphase structural steels in an acidic environment at higher temperatures was studied. The conducted investigations and the given results show that the functional dependence between the corrosion rate and mentioned influential factors is direct and strong.

By method of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy among three multiphase TRIP-steels examined in acidic medium at a temperature of 20°C, sample K showed a higher corrosion resistance, whereas at higher temperatures sample VA showed higher corrosion resistance. This is evidenced by smaller amounts of corrosion rate and higher values of charge transfer resistance. Also, to better corrosion resistance of the sample VA contributes a favorable microstructure with more residual austenite and a different strengthening concept as consequence of different chemical composition.

**Key words:** TRIP-steel, electrochemical corrosion, corrosion rate, impedance, temperature.

## POPIS OZNAKA

$A$  - istezljivost  
 $AC$  - izmjenična struja  
 $AHS$ -čelik - napredni visokočvrsti čelik (eng. *Advanced High Strength Steel*)  
 $\alpha$  - koeficijent prijenosa  
 $B$  - parametar nagiba  $i_{corr}$  iz Tafelove ekstrapolacije  
 $b_a$  - nagib anodnog Tafelovog pravca  
 $b_k$  - nagib katodnog Tafelovog pravca  
 $BH$  - čelik - prokaljiv čelik, (eng. *Bake Hardenable Steel*)  
 $C$  - kapacitet  
 $C_{dl}$  - kapacitet dvosloja  
 $C_0$  - koncentracija kisika u elektrolitu  
 $C_1$  - koncentracija kisika u difuznom sloju neposredno na površini metala  
 $CP$  - čelik - čelik s kompleksnom fazom (eng. *Complex Phase Steel*)  
 $DC$  - istosmjerna struja  
 $DP$  - čelik - dvofazni čelik (eng. *Dual Phase Steel*)  
 $\delta$  - debljina difuznog sloja  
 $E$  - potencijal  
 $E_{kor}$  - korozijski potencijal  
 $E_{ocp}$  - potencijal kod otvorenog strujnog kruga  
 $EIS$  - elektrokemijska impedancijska spektroskopija  
 $F$  - Faradayeva konstanta  
 $FB$  - čelik - feritno-bainitni čelik (eng. *Ferrite-Bainite Steel*)  
 $\Delta G$  - Gibbsova energija  
 $\Delta H$  - reakcijska entalpija  
 $HSLA$ - čelik - visokočvrstni niskolegirani čelik (eng. *High-Strength Low Alloy Steel*)  
 $I_{max}$  - maksimalna jačina struje korozije  
 $IF$  - čelik - bezintersticijski čelik (eng. *Interstitial Free Steel*)  
 $j_{kor}$  - gustoća struje korozije  
 $j$  - gustoća struje  
 $j_a$  - anodna gustoća struje  
 $j_k$  - katodna gustoća struje  
 $j_0$  - gustoća struje izmjene  
 $K$  - konstanta brzine reakcije  
 $K_d$  - koeficijent difuzije kisika  
 $M$  - atomska masa metala  
 $M_d$  - temperatura nastanka deformacijskog martenzita  
 $Me$  - atom metala  
 $M_s$  - temperatura početka stvaranja martenzita pri gašenju  
 $\Delta m$  - gubitak mase materijala  
 $n$  - broj elektrona koji sudjeluju u reakciji  
 $n$  - mjera heterogenosti površine elektrode  
 $\eta$  - prenapon  
 $Q$  - energija aktivacije  
 $Q_{dl}$  - površinski konstantno fazni element dvosloja  
 $P$  - površina  
 $R$  - otpor  
 $R$  - opća plinska konstanta  
 $R_{ct}$  - otpor prijenosa naboja preko granice faza

$R_e$  - granica razvlačenja  
 $R_{el}$  - otpor elektrolita  
 $R_m$  - vlačna čvrstoća  
 $R_p$  - polarizacijski otpor  
 SCE - zasićena kalomel elektroda (eng. *Saturated Calomel Electrode, SCE*)  
 $\Delta S$  - reakcijska entropija  
 TRIP - čelik - čelik kod kojeg je plastičnost inducirana transformacijom (eng. *Transformation Induced Plasticity Steel*)  
 TWIP - čelik - čelik kod kojeg je plastičnost inducirana pojavom blizanaca (eng. *Twinning Induced Plasticity Steel*)  
 $T$  - termodinamička temperatura  
 $t$  - vrijeme  
 $T_{IBT}$  - temperatura izotermičke bainitne transformacije  
 TMCP - višefazna mikrostruktura dobivena kontroliranom termomehaničkom obradom  
 ULC-čelik - ultraniskouglični čelik (eng. *Ultra Low Carbon Steel*)  
 $V$  - maseni pokazatelj promjene mase  
 $V_{kor}$  - brzina korozije  
 $v_k$  - brzina difuzije kisika  
 $W_r$  - korisni rad kemijske reakcije  
 $Z$  - kontrakcija  
 $Z'$  - realna impedancija  
 $-Z''$  - imaginarna impedancija  
 $X$  - agresivna komponenta okoliša

## Popis slika

<b>Slika 1.</b> Podjela vrste troškova nastalih djelovanjem korozije [4].....	3
<b>Slika 2.</b> Posljedice djelovanja korozije [4] .....	3
<b>Slika 3.</b> Primjer visokotemperaturne kemijske (plinske) korozije na vanjskoj stijenci pregrijacke cijevi parnog kotla [7] .....	7
<b>Slika 4.</b> Prikaz raznih zakona rasta oksidnog sloja (brzine kemijske korozije) [6] .....	9
<b>Slika 5.</b> Primjer elektrokemijske korozije čelika u dodiru s vodom (kiša, snijeg) [9] .....	10
<b>Slika 6.</b> Prikaz elektrokemijske korozije nastale stvaranjem mikroelemenata [10] .....	12
<b>Slika 7.</b> Posljedica vodikove bolesti čelika [10] .....	12
<b>Slika 8.</b> Korozija nastala stvaranjem mikroelemenata ispod kapljice vode [10] .....	13
<b>Slika 9.</b> Princip galvanskog članka i galvanske korozije [10] .....	13
<b>Slika 10.</b> Opća korozija metala [13] .....	15
<b>Slika 11.</b> Razaranja materijala pjegastom korozijom [13].....	16
<b>Slika 12.</b> Primjer rupičaste korozije [13] .....	16
<b>Slika 13.</b> Primjer eksfolijacije kod Al-legure u morskoj atmosferi [13] .....	17
<b>Slika 14.</b> Galvanska korozija između dvije vrste materijala [13].....	17
<b>Slika 15.</b> Primjer korozije u procijepu [13] .....	18
<b>Slika 16.</b> Utjecaj temperature na brzinu korozije najčešćih nehrđajućih čelika [15].....	21
<b>Slika 17.</b> Promjene brzine korozije s temperaturom medija (elektrolita) [15] .....	22
<b>Slika 18.</b> Princip Tafelove ekstrapolacije [19].....	25
<b>Slika 19.</b> Prikaz anodne zaštite pomoću vanjskog izvora struje na čeličnom spremniku [23] .....	28
<b>Slika 20.</b> Prikaz katodne zaštite [23] .....	29
<b>Slika 21.</b> Prikaz ispravno izvedenog spoja nehrđajućega i ugljičnog čelika s vijkom [25].....	35
<b>Slika 22.</b> Opći postupak dobivanja TRIP-čelika [26] .....	39
<b>Slika 23.</b> Način proizvodnje toplo valjanih limova iz TRIP-čelika [27] .....	40

<b>Slika 24.</b> Način proizvodnje hladno valjanih limova iz TRIP-čelika [27].....	41
<b>Slika 25.</b> Dijagram odnosa produljenja i vlačne čvrstoće za konvencionalne i napredne visokočvrste čelike [28] .....	42
<b>Slika 26.</b> Troelektrodna ćelija za provođenje elektrokemijskih mjerenja.....	44
<b>Slika 27.</b> Uzorci višefaznih TRIP-čelika oznake J, K i VA za metalografsku analizu.....	45
<b>Slika 28.</b> Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama .....	46
<b>Slika 29.</b> Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama.....	47
<b>Slika 30.</b> Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za TRIP-čelik oznake VA u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama.....	47
<b>Slika 31.</b> Dobiveni Nyquistovi EIS-spektri za uzorak TRIP-čelika oznake J u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama.....	48
<b>Slika 32.</b> Dobiveni Nyquistovi EIS-spektri za uzorak TRIP-čelika oznake K u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama.....	48
<b>Slika 33.</b> Dobiveni Nyquistovi EIS-spektri za uzorak TRIP-čelika oznake VA u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama.....	49
<b>Slika 34.</b> Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i pri temperaturi od 20°C.....	49
<b>Slika 35.</b> Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i pri temperaturi od 35°C.....	50
<b>Slika 36.</b> Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i pri temperaturi od 50°C.....	50
<b>Slika 37.</b> Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i pri temperaturi od 20°C.....	51
<b>Slika 38.</b> Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i pri temperaturi od 35°C.....	51
<b>Slika 39.</b> Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i pri temperaturi od 50°C.....	52
<b>Slika 40.</b> Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake VA u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i pri temperaturi od 20°C.....	52
<b>Slika 41.</b> Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake VA u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i pri temperaturi od 35°C.....	53
<b>Slika 42.</b> Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake VA u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i pri temperaturi od 50°C.....	53
<b>Slika 43.</b> Polarizacijska krivulja višefaznog TRIP-čelika oznake J u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama.....	56
<b>Slika 44.</b> Polarizacijska krivulja višefaznog TRIP-čelika oznake K u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama.....	56
<b>Slika 45.</b> Polarizacijska krivulja višefaznog TRIP-čelika oznake VA u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama .....	57
<b>Slika 46.</b> Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake J dobivena nagrizanjem u nitalu .....	59
<b>Slika 47.</b> Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake K dobivena nagrizanjem u nitalu .....	59
<b>Slika 48.</b> Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake VA dobivena nagrizanjem u nitalu .....	60



## Popis tablica

<b>Tablica 1.</b> Prosječna brzina prodiranja korozije za razne metale i otopine [14].....	20
<b>Tablica 2.</b> Mehanička svojstva nekoliko tipičnih TRIP-čelika [26] .....	41
<b>Tablica 3.</b> Kemijski sastav ispitanih uzoraka TRIP-čelika (mas%) [27]. .....	43
<b>Tablica 4.</b> Mehanička svojstva ispitanih uzoraka TRIP-čelika [27] .....	43
<b>Tablica 5.</b> Parametri impedancije ispitanog TRIP- čelika oznake J u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama.....	54
<b>Tablica 6.</b> Parametri impedancije ispitanog TRIP- čelika oznake K u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama.....	54
<b>Tablica 7.</b> Parametri impedancije ispitanog TRIP- čelika oznake VA u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama .....	54
<b>Tablica 8.</b> Korozijski parametri ispitanog TRIP-čelika oznake J u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama.....	57
<b>Tablica 9.</b> Korozijski parametri ispitanog TRIP-čelika oznake K u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama.....	57
<b>Tablica 10.</b> Korozijski parametri ispitanog TRIP-čelika oznake VA u mediju 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pri različitim temperaturama .....	58

# SADRŽAJ

Sažetak	
Summary	
Popis oznaka	
Popis slika	
Popis tablica	
1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	1
2.1 Klasifikacija korozijskih procesa .....	5
2.1.1 Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja .....	5
2.1.2 Vrste korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja .....	14
2.1.3 Vrste korozije prema uvjetima odvijanja procesa .....	18
2.2 Faktori koji utječu na brzinu korozije .....	19
2.3 Metode određivanja otpornosti prema koroziji .....	23
2.4 Metode zaštite od korozije .....	27
2.4.1 Elektrokemijske metode zaštite .....	27
2.4.2 Zaštita metala obradom korozijske sredine .....	29
2.4.3 Primjena korozijski postojanih materijala .....	32
2.4.4 Konstrukcijsko-tehnološke mjere .....	33
2.4.5 Zaštita prevlačenjem .....	35
2.5 Višefazni konstrukcijski čelici .....	38
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	42
3.1 Uzorci .....	42
3.2 Metode ispitivanja .....	44
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	46
5. ZAKLJUČAK .....	61
6. LITERATURA .....	61
Životopis .....	64
Short bibliography .....	64

# 1. UVOD

Korozija (lat. *corrodere* = nagrستي) je nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala uslijed kemijskog, mehaničkog i biološkog djelovanja okoliša (plinova, para ili kapljevina) [1]. Koroziju čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Proces korozije predstavlja fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala odnosno tehničkog sustava.

Korozijski procesi su spontani procesi između metala i komponenata okoline pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje. Svaki proces korozije u promatranom sustavu pokreće kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila. Iz tih razloga potrebno je proučavati mehanizme nastajanja i razvoja korozije, utjecaje pojedinih utjecajnih faktora, te funkcionalne ovisnosti utjecajnih veličina. U tu svrhu provode se laboratorijska i druga istraživanja koja mogu dovesti do spoznaja koje objašnjavaju i daju odgovore na postavljena pitanja.

Zbog iznimne važnosti korozije na trajnost i uporabljivost strojnih dijelova i uređaja, potrebno je također proučavati zaštitne sustave i njihova svojstva kao protumjeru za ublažavanje šteta od korozije. Štete od djelovanja korozije mogu biti direktne i indirektne. Danas se kao najčešće metode zaštite metala od korozije upotrebljavaju zaštitne prevlake, inhibitori i elektrokemijske metode zaštite od korozije [1].

U radu je proučavana elektrokemijska korozija modernih višefaznih konstrukcijskih čelika u kiselom mediju 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri povišenim temperaturama (20, 35 i 50°C). Područje razmatranja je vrlo važno iz praktičnih razloga, jer čelik ima vrlo široko područje primjene te je vrlo važno ispitati njegovo korozijsko ponašanje pri ovakvim uvjetima, kako bi se smanjile vrlo velike štete zbog uništenja opreme i strojnih dijelova, i posljedično veliki troškovi održavanja koje zaštita od korozije zahtijeva.

Cilj ovog rada je proučavanje utjecaja temperature na brzinu korozije višefaznih konstrukcijskih (TRIP) čelika u kiselom mediju te određivanje koji od ispitanih uzoraka materijala je korozijski najotporniji pri povišenim temperaturama.

## 2. TEORIJSKI DIO

Korozija je kemijsko trošenje metalnih i nemetalnih konstrukcijskih materijala, pri čemu njezina brzina ovisi o termodinamičkim i kinetičkim uvjetima odnosno o unutarnjim i vanjskim činiteljima [1-3]. Oni utječu na pokretačku silu korozije i na otpore koji se suprotstavljaju toj sili. Korozija je skoro uvijek spontan proces, čija je pokretačka sila kemijski afinitet između tvari u materijalu i mediju. Afinitet za bilo koju kemijsku reakciju, pa i za koroziju, postoji ako reakcijski sustav ima sposobnost vršenja rada. Mjera afiniteta je maksimalni koristan rad reakcije koji sustav može dati pri odvijanju procesa. Pri izobarno-izotermnim uvjetima taj je rad jednak smanjenju Gibbsove energije sustava prilikom reakcije, tj. negativnoj promjeni Gibbsove energije [1-3].

$$W_r = -\Delta G = -(\Delta H - T\Delta S) = -\Delta H + T\Delta S \quad (1)$$

gdje je:

$\Delta H$ -reakcijska entalpija,

$\Delta S$ -reakcijska entropija,

$T$ -termodinamička temperatura.

Reakcijski rad spontane korozijske reakcije mora, naravno, biti pozitivan, pa afinitetu dakle pridonose negativna reakcijska entalpija i pozitivna reakcijska entropija. Brzina korozije na nekom mjestu površine materijala, u određenom trenutku, proporcionalna je pokretačkoj sili (najčešće afinitetu) i obrnuto proporcionalna otporima koji joj se suprotstavljaju, a te veličine ovise o lokalnim i trenutačnim unutarnjim i vanjskim činiteljima.

### **Štete i troškovi izazvani korozijom**

Proces korozije stvara nove i manje poželjne materijale iz izvornog metala, a može dovesti do gubitka funkcije ili loma komponente sustava. Produkti korozije gotovo uvijek imaju veći volumen nego metali od kojih su nastali. Takav produkt korozije koji povećava volumen je hrđa na željezu i čeliku.

Metale i metalne konstrukcije potrebno je zaštititi od korozije jer je ona prirodan, spontani proces koji može prouzročiti velike štete, ukoliko se ostvare povoljni uvjeti za njen nastanak. Korozijski procesi su spontani procesi između metala i komponenata okoline, pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje. Korozija smanjuje uporabnu vrijednost čelika, skraćuje vijek trajanja konstrukcija, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje gubitke u proizvodnji, zastoje u radu, havarije, nesreće i dr. U čitavom svijetu ukupne štete i povezani troškovi (neposredni i posredni, u omjeru otprilike 50-50%) zbog korozije iznose na stotine milijardi dolara godišnje. Studije u SAD-u, Japanu i državama Europske unije pokazuju da je korozija jedan od najvećih uništavača ljudskih dobara. Godišnji troškovi korozije iznose i do 4,5% bruto društvenog proizvoda razvijenih zemalja [4].

Prema istraživanjima iz 2003. godine u SAD-u **direktni troškovi** korozije iznose [4]:

**3,1 % BDP-a  $\Rightarrow$  276 milijardi US \$  $\Rightarrow$  1000 US \$ godišnje po stanovniku**

Ovi podaci nisu cjeloviti budući da njima nisu obuhvaćene sekundarne štete nastale od korozije, npr. nesreće, ugroženost zdravlja ljudi, gubici u proizvodnji, teške ekološke katastrofe, propadanje spomeničke baštine i dr. [4]. Na slici 1 prikazana je podjela troškova nastala djelovanjem korozije.

**Ciljevi studije korozijskih troškova su [4]:**

1. odrediti troškove korozije za određene industrijske sektore,
2. odrediti troškove metoda zaštite od korozije i s njima povezanih djelatnosti,
3. ekstrapolirati troškove određenih sektora na ukupan nacionalni trošak uzrokovan korozijom,
4. ocijeniti koje su prepreke uspješnoj borbi protiv korozije,
5. razvoj strategija za ostvarenje ušteda.

**Glavni uzročnici korozijskog procesa su [4]:**

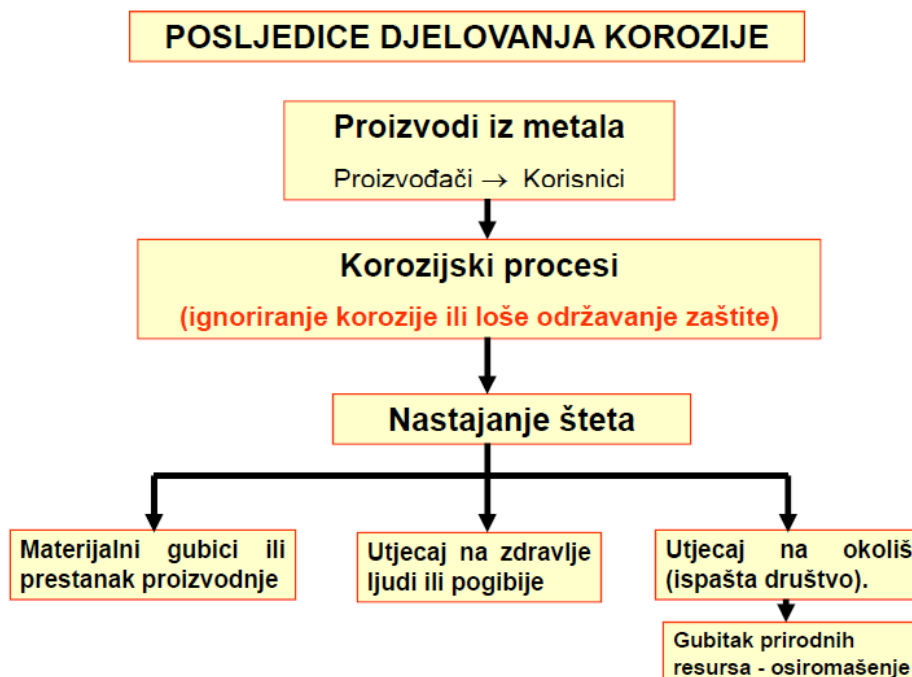
- atmosferski uzročnici poput vlage, snijega, magle...,
- ispušni plinovi i čestice iz motora koje sadrže kemijske aktivne tvari poput olovnih halogenida, ugljične kiseline, sulfite kiseline i sl.,

- nepravilno spajanje različitih metala zbog čega se uspostavlja galvanski članak,
- nedovoljna i nepropisna zaštita premazima,
- primjena vode za pranje koja sadrži nedozvoljenu količinu klorida.



Slika 1. Podjela vrste troškova nastalih djelovanjem korozije [4]

Na slici 2 prikazane su posljedice djelovanja korozije [4].



Slika 2. Posljedice djelovanja korozije [4]

Da bi došlo do pojave oštećenja materijala, mora u promatranom sustavu postojati određena kemijska, mehanička, biološka ili bilo koja druga pokretačka sila. Činitelji koji uvjetuju koroziju dijele se na: kemijske, fizikalne, biološke i električne.

### **Kemijski činitelji**

U skupinu kemijskih činitelja spadaju [1-3,4]:

- vlaga,
- otopljeni plinovi (O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>),
- sadržaj soli,
- ravnoteža i topljivost karbonata,
- pH vrijednost.

Koncentracija otopljenog kisika je temeljni činitelj korozijske aktivnosti, npr. morske vode.

### **Fizikalni činitelji**

U skupinu fizikalnih činitelja spadaju [1-3,4]:

- mehanička djelovanja,
- brzina strujanja,
- zračni mjehurići,
- svjetlost,
- temperatura,
- tlak.

Povećavanjem temperature, povećava se brzina gotovo svih kemijskih reakcija, pa tako i korozije.

### **Biološki činitelji**

U skupinu bioloških činitelja spadaju djelovanje živih organizama, i njihova potrošnja i proizvodnja kisika i ugljičnog dioksida.

### **Električni činitelji**

Od električnih činitelja najveći značaj ima pojava stvaranja galvanskih struja (to su svi kemijski uzročnici kod kojih dolazi do nastajanja galvanskih mikroelemenata u prisutnosti vodenih otopina elektrolita) i njezin utjecaj na brzinu korozije. U praksi je gotovo nemoguće izbjeći kontakt različitih materijala. U takvim slučajevima manje plemeniti materijal poprima ulogu anode i dolazi do njegovog otapanja i trošenja.

Osnovni gradivni dijelovi svake tvari u prirodi su atomi i ioni. Atom je sastavljen od jezgre oko koje se po svojoj putanji kreće elektron ili više elektrona. Jezgra je sastavljena od protona i neutrona. Proton ima pozitivan električki naboj, a neutroni su bez naboja kao što to njihovo ime pokazuje. Elektroni su negativno nabijeni. Kod atoma, broj protona je jednak broju elektrona i kao posljedica električni naboj će biti nula ili drugim riječima atom će biti električki uravnotežen. Ako atom dobije ili izgubi jedan elektron ili više elektrona, nastat će višak pozitivnog ili negativnog električnog naboja – nastaje ion.

Vodikov ion je atom vodika koji je izgubio svoj elektron i označava se kao H<sup>+</sup> pokazujući višak pozitivnog električnog naboja. Ion hidroksida se sastoji od kisika i vodika koji je dobio

jedan elektron i ima oznaku  $\text{OH}^-$  pokazujući višak negativnog električnog naboja. Električni naboj koji se stvara u ionima je osnova nastanka procesa korozije.

## 2.1 KLASIFIKACIJA KOROZIJSKIH PROCESA

Korozijske procese se najčešće klasificira u sljedeće skupine: prema mehanizmu djelovanja, prema ovisnosti o agresivnom mediju, prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja i prema uvjetima odvijanja procesa.

1. U odnosu na **mehanizam djelovanja (proces)**, korozija se dijeli na [1-3,4]:

- kemijsku koroziju i
- elektrokemijsku koroziju.

2. Korozija u **ovisnosti o agresivnom mediju** može biti:

- atmosferska, uzrokovana atmosferilijama i aerosagađenjima,
- u tlu, uzrokovana vodom, tlom i mineralnim tvarima iz tla,
- u vodi i vodenim otopinama.

*Napomena: Ova vrsta korozije se također dijeli na kemijsku i elektrokemijsku.*

3. U odnosu na **geometrijski oblik korozijskog razaranja**, korozija se dijeli na više oblika.

4. U odnosu na **uvjete odvijanja procesa** korozija se može podijeliti na:

- koroziju zbog mehaničkog naprezanja, vibracija i korozijskog zamora,
- koroziju nastalu pod utjecajem lutajućih struja.

Ukoliko se korozijske procese nastale zbog raznih mehanizama djelovanja i zbog raznih agresivnih medija (otopina) promatra kao identične, tada se korozijske procese može klasificirati u sljedeće glavne skupine: (1) prema mehanizmu djelovanja, (2) prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja i (3) prema uvjetima odvijanja procesa.

### 2.1.1 Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja

U užem smislu, korozija je trošenje metala, a s obzirom na mehanizam djelovanja (proces), može biti kemijska (korozija u neelektrolitima) i elektrokemijska (korozija u elektrolitima). Kemijska korozija je prouzročena djelovanjem kemikalija na metale (kao npr.: reakcija klora s kositrom i magnezijem, oksidacija željeza kisikom iz zraka). Elektrokemijska korozija je prouzročena elektrokemijskim reakcijama koje se zbivaju zbog stvaranja galvanskih članaka na metalu ili slitini.

Najvažnija klasifikacija (podjela) korozijskih procesa je ona prema mehanizmu djelovanja, a po kojem se korozija dijeli na (i) **kemijsku** i (ii) **elektrokemijsku** [1-3]. Kako se prema ovisnosti o agresivnom mediju, korozija također dijeli na isti način, ovdje se takva podjela neće posebno obrazlagati.

**(i) Kemijska korozija** nastaje u neelektrolitima (to su mediji koji ne provode električnu struju), a elektrokemijska se događa s prisutnošću elektrolita. Kemijska korozija se sastoji od reakcije atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju molekule spoja koje su korozijski produkti. Kod kemijske korozije, koja se zbiva u neelektrolitima, nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi) [1-3]. U praksi metali nisu nikad čisti, a korozijski produkt je često smjesa dvaju ili više slojeva. Najbolji je primjer stvaranje okujine na čeliku, što je najčešći slučaj kemijske korozije u praksi. Okujina je površinski produkt koji se formira u uvjetima djelovanja oksidacijske atmosfere na čeliku. Kvalitativni i kvantitativni sastav ovog reakcijskog produkta ovisan je o sastavu atmosfere i postojećim lokalnim uvjetima. Oksidacija običnog čelika u suhoj atmosferi termodinamički je moguća i na sobnoj temperaturi, ali je njezina brzina nemjerljivo mala. Tek na 200-400 °C počinje primjetna, ali vrlo spora oksidacija čelika [3-6]. U području od 400-575°C oksidacija je još uvijek spora, a nastali oksidni sloj crne boje, tzv. okujina (ogorina), sastoji se od međusloja Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) i vrlo tankog prozirnog filma α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita). Iznad 575 °C oksidacija se naglo ubrzava i nastaje okujina koju čine deblji sloj vistita FeO neposredno uz metal, zatim tanji sloj magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i površinski prozirni sloj hematita α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Takva okujina ima slabu zaštitnu sposobnost, zbog nepovoljnih svojstava vistita. Najvažniji neelektroliti koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala svakako su vrući plinovi i organske tekućine. Kemijska korozija metala sastoji se u reakciji atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju molekule spoja koji je korozijski produkt. Kemijska korozija u vrućim plinovima (plinska korozija) teče samo uz uvjet da su ti plinovi suhi, tj. da zbog visoke temperature na metalu ne mogu nastati ni tekuća voda ni vodena otopina, bilo kondenzacijom bilo adsorpcijom, jer čim dođe do jedne od tih pojava, odvija se elektrokemijska korozija. Do plinske korozije najčešće dolazi u vrućem zraku i u dimnim plinovima izgaranja. Do nje može doći kod vruće obrade metala, pirometalurškim i termoenergetskim postrojenjima, u industrijskim pećima, u motorima s unutarnjim izgaranjem i sl. Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije. Najvažnije su bezvodne tekućine, nafta i njezini derivati, otapala za odmašćivanje i razrjeđivanje boja i lakova te otopine neioniziranih tvari u takvim tekućinama. Ova vrsta korozije u tehnici najčešće nastaje djelovanjem maziva na dijelove strojeva.

Kemijska korozija metala sastoji se u reakciji atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju molekule spoja koji je korozijski produkt. Kemijska korozija prepoznaje se po vanjskoj promjeni izgleda i pojavi opne na površini metala. U kemijske korozije spadaju [3-6]:

- plinska korozija i
- korozija u tekućim neelektrolitima.

Primjeri plinske korozije uzrokovane plinovima izgaranja na visokim temperaturama su:

- kod ventila i u ispušnim cijevima motora s unutarnjim izgaranjem (motori SUI),
- kod toplinske obrade čelika (pri zavarivanju, toplinskoj obradi, itd.),
- pri radu na visokim temperaturama, gdje se korozijski oksidni produkt pojavljuje u obliku okujine (pregrijačke cijevi parnih kotlova, lopatice plinskih turbina).

Na slici 3 prikazan je primjer kemijske visokotemperaturne korozije na vanjskoj stijenci pregrijačke cijevi parnog kotla.





**Slika 3.** Primjer visokotemperaturne kemijske (plinske) korozije na vanjskoj stijenci pregrijačke cijevi parnog kotla [7]

Kemijska se korozija odvija direktnim sudarima atoma reaktanata plinova i metala (plinska korozija). Općenito, kemijska korozija metala uzrokovana agresivnom komponentom okoliša prikazuje se općom jednadžbom kemijske reakcije [3-6]:



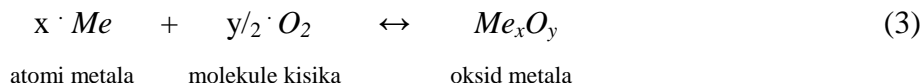
gdje je:

$n$ ,  $m$ -cijeli brojevi (1, 2, 3 ili 4),

$\text{Me}$  -atom metala,

$\text{X}$ -agresivna komponenta okoliša (S,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}_2$ ).

Kemijska korozija metala uzrokovana oksidacijom metala kisikom, pri čemu nastaje metalni oksid (korozijski produkt), može se prikazati sljedećom općom jednadžbom kemijske reakcije [3-6,7]:



Ravnoteža reakcije je postignuta kada su brzine reakcije u oba smjera jednake (dinamička ravnoteža).

### **Brzina i tijek kemijske korozije**

Brzina i tijek kemijske korozije ovise o [3-6]:

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

Glatke i čiste metalne površine manje korodiraju od hrapavih i onečišćenih jer je njihova stvarna veličina mnogo veća od geometrijske, pa je tako korozija kao površinska reakcija ubrzana. Onečišćenja na površini metala (npr. čađa) također onemogućuju nastajanje

kvalitetnog zaštitnog sloja. Legirajuće komponente koje lako oksidiraju znatno smanjuju brzinu korozije u oksidacijskoj sredini. Naprezanja i napetosti u metalu ubrzavaju kemijsku koroziju u početnoj fazi zbog više energijske razine površine i zbog nepovoljnog utjecaja tih pojava na kvalitetu primarnog sloja korozivnih produkata. Općenito vrijedi da samo one reakcije imaju pokretačku silu, tj. da se mogu zbivati spontano, kod kojih se oslobađa energija (odnosno kod koje je energija produkata manja od energije reaktanata). Energijska razina reakcijskog sustava utječe na brzinu kemijske korozije metala.

Smanjenje brzine djelovanja korozije vrlo je važno za praksu, a može se postići [3-6]:

- pri niskoj temperaturi ako je prenizak energetski nivo molekula i atoma koji međusobno reagiraju. Značajne se brzine kemijske korozije metala dostižu tek pri visokim temperaturama (kaljenje, visoko-temperaturna korozija u ložištima kotlova);
- stvaranjem korozivnih produkata na površini metala, koji ga u obliku zaštitnog sloja zaštićuju (npr. aluminij).

Zaštitni sloj smanjuje koroziju uz uvjet da [3-6]:

- su korozivni produkti kruti i fizikalno-kemijski stabilni (ne smiju se otapati, razgrađivati i kemijski reagirati),
- zaštitni sloj potpuno prekriva metalnu površinu.

Pod djelovanjem plinova, srebro, aluminij, mjed i nikal potamne dok bakar pozeleni ili posmeđi, zbog nastajanja oksidnog sloja koji djeluje kao zaštitni. Opna nastaje obično na onim dijelovima površine metala gdje agens izravno reagira s metalom. Daljnji prirast debljine usporava proces korozije, pa ona teče sve sporije zbog otežanog prodiranja agensa kroz opnu. Kod čelika i ljevova na bazi željeza ta opna je vrlo krhka te pri malim naprezanjima puca, što dovodi do vrlo opasnoga lokalnog raspada metala.

Brzina kemijske korozije predstavlja brzinu porasta mase oksidnog (ili rjeđe sulfidnog) sloja. Korozija smanjuje stvarni, odnosno efektivni presjek izratka. Korozija smanjuje masu čistoga metala, a povećava masu korodiranog spoja ( $\Delta m$  je porast mase korodiranog spoja). Ovisnost brzine kemijske korozije o temperaturi može biti približno izražena eksponencijalnim izrazom [3-6]:

$$V = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4)$$

gdje je:

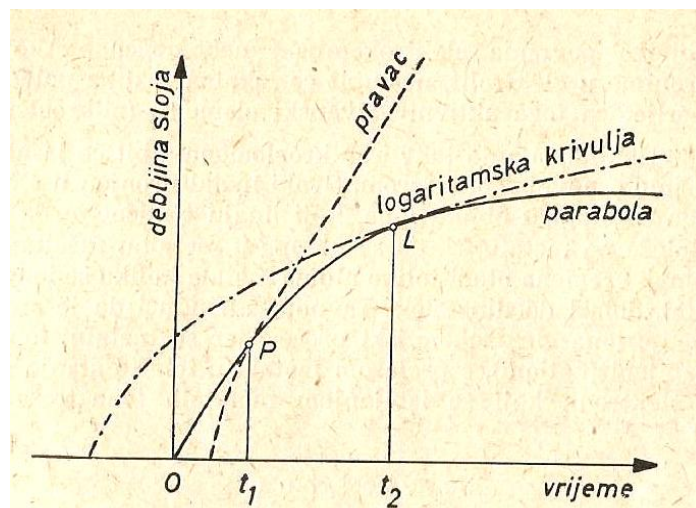
$V$ -maseni pokazatelj promjene mase („brzina korozije”),

$A$  i  $Q$ -konstante (konstanta  $Q$  predstavlja energiju aktivacije),

$R$ -opća plinska konstanta,

$T$ -apsolutna temperatura.

Na slici 4 prikazani su razni zakoni rasta oksidnog sloja odnosno prirasta mase korodiranog sloja ovisno o vremenu trajanja procesa od prve pojave oksidnog sloja.



**Slika 4.** Prikaz raznih zakona rasta oksidnog sloja (brzine kemijske korozije) [6]

**(ii) Elektrokemijska korozija** je proces koji se odvija u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u vlažnom tlu, u sokovima biološkog porijekla, u talinama soli, oksida i hidroksida, u atmosferi te u betonu (ako je vlažnost okoline veća od 60%). Atmosferska korozija zbiva se uz oborine, odnosno u vodenom adsorbatu ili kondenzatu koji zbog vlažnosti zraka nastaju na površini metala i imaju karakter elektrolita. Elektrokemijska korozija (korozija u elektrolitima) je redoks proces koji nastaje kao rezultat rada mikro-galvanskih (korozijskih, lokalnih) članaka formiranih na površini metala u kontaktu s elektrolitom. Korozija u elektrolitima je zapravo posljedica rada galvanskih članaka sitnih dimenzija, tzv. lokalnih ili korozijskih članaka. Budući je laboratorijskim pokusom nemoguće direktno izmjeriti razliku potencijala ili jakost struje koju daje lokalni (korozijski) članak, to se može učiniti na galvanskom članku većih dimenzija [6-8]. Galvanski članak je uređaj u kojem se energija kemijske redoks reakcije pretvara u električnu energiju. Načelno, svaka redoks reakcija može biti temelj za stvaranje galvanskog članka, uz uvjet da se može ostvariti neizravni prijelaz elektrona s jedne molekulske vrste na drugu. Naime, u galvanskom članku redoks reakcija odvija se tako da molekulska vrsta koja se oksidira predaje elektrone anodi. Elektroni vanjskim električnim krugom prelaze na katodu na kojoj se odvija redukcija, tj. elektroni prelaze s katode na molekulsku vrstu koja se reducira [6-8]. Elektrokemijska korozija je dakle kemijski redukcijско-oksidacijski proces (tzv. redoks-proces) u sustavu metal/elektrolit, koji se sastoji od istovremenih procesa i oksidacije i redukcije. Pretpostavka za ovu vrstu korozije je da su dva metala različitog elektrokemijskog potencijala električki spojena uz prisustvo elektrolita. Elektrokemijska korozija metala se može odvijati na dva načina: (i) s izdvajanjem vodika, (ii) s trošenjem kisika [6-8].



Elektrokemijska korozija je vrlo raširena jer je velik broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi. Posebno dobri uvjeti za razvoj ovih procesa postoje u energetskim i metalurškim postrojenjima te u kemijskoj, prehrambenoj, tekstilnoj i metaloprerađivačkoj industriji. Proces koji prati elektrokemijsku koroziju su: (1) anodni proces i (2) katodni proces [6-8]. Područje gubitka elektrona (oksidacije) naziva se anoda, a područje primanja elektrona (redukcije) naziva se katoda. Anodni proces (oksidacija ili ionizacija metala) je proces pri kojem element otpušta elektrone i postaje pozitivno nabijeni ion (+) ili kation. Katodni proces (redukcija) je proces pri kojem element prima otpuštene elektrone iz anodne reakcije i postaje negativno nabijeni ion (-) ili

anion ili neutralan element (vodikova ili kisikova depolarizacija) [6-8]. Na slici 5 prikazan je primjer elektrokemijske korozije čelika u dodiru s vodom.



**Slika 5.** Primjer elektrokemijske korozije čelika u dodiru s vodom (kiša, snijeg) [9]

Kako je voda jedan od najčešćih medija koji uzrokuje elektrokemijsku koroziju, vrlo je važna njena pH vrijednost. Dogovorom je uzeto da je mjerilo kiselosti, lužnatosti ili neutralnosti otopine njena pH vrijednost koja predstavlja negativan logaritam aktiviteta vodikovih iona, odnosno  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ . Voda sadrži ione vodika i hidroksida i vrlo je važna relativna koncentracija ovih iona. Voda je kisela ako je koncentracija iona vodika veća od koncentracije hidroksida ( $\text{pH} = 1$  do  $7$ ). Ako su spomenute koncentracije jednake, voda je neutralna ( $\text{pH} = 7$ ). Kada je koncentracija hidroksid iona veća od vodikove, voda je lužnata ( $\text{pH} = 7$  do  $14$ ). Vrijednost pH kreće se u području od  $0$  do  $14$  odnosno od vrlo kisele pa do vrlo lužnate. Ako se temperatura vode povećava, koncentracija iona vodika se povećava i dolazi do povećanja kiselosti, odnosno opadanja lužnatosti. Kod elektrokemijske korozije metala pH vrijednost je vrlo važna za nastanak kao i za određivanje stupnja korozije. Drugi vrlo važan sastojak u vodi koji uzrokuje koroziju je količina otopljenog kisika ( $\text{O}_2$ ).

Procesi koji prate elektrokemijsku koroziju, opisani jednadžbama kemijskih reakcija, su [10]:

(1) **Anodni proces** (oksidacija ili *ionizacija metala*) koji čine:

- otapanje metala
- stvaranje elektrona

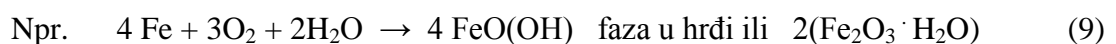


(2) **Katodni proces** (redukcija  $\text{H}^+$  ili *vodikova depolarizacija*) koji čini:

- trošenje elektrona

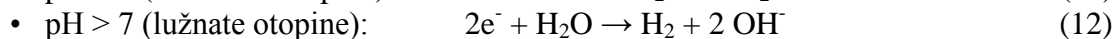
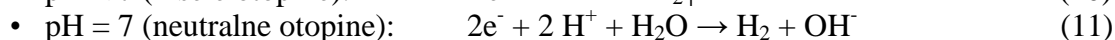
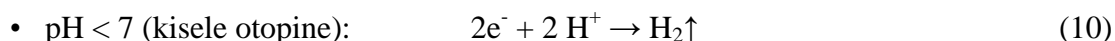


(3) **Katodni proces** (redukcija  $\text{O}_2$  ili *kisikova depolarizacija*)



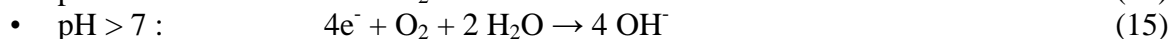
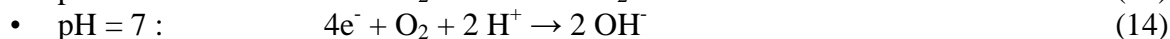
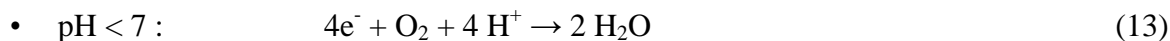
**Vodikova depolarizacija** je osnovni katodni proces pri koroziji metala u kiselim otopinama [10]. U slabo kiseloj, neutralnoj ili slabo lužnatoj okolini ne može doći do vodikove

depolarizacije jer je koncentracija vodikovih iona preniska. Najčešći su depolarizatori vodikovi  $H^+$  ioni te kisik  $O_2$ . Redukcija vodikovih  $H^+$  iona (iz vodenih otopina) u otopinama različitih pH vrijednosti odvija se na sljedeći način [10]:



U dovoljno kiselim otopinama (Fe i Zn u otopini HCl i  $H_2SO_4$ ) korodiraju neplemeniti metali. Neplemeniti metali korodiraju u neutralnoj otopini (Mg u otopini NaCl), dok amfoterni metali u vrlo lužnatoj otopini (Al, Pb, Sn, Zn u otopini NaOH).

**Do kisikove depolarizacije** najčešće dolazi iz razloga što elektroliti sadrže u većoj ili manjoj mjeri otopljen kisik. Kisikova depolarizacija nastaje u neutralnim, slabo kiselim i slabo alkalnim otopinama, gdje ne može doći do vodikove depolarizacije jer agresivna tekućina nije dovoljno kisela. Kisikova depolarizacija (redukcija kisika otopljenog u vodi) u otopinama različitih pH vrijednosti odvija se na sljedeći način [11]:



Elektrokemijska korozija uz kisikovu depolarizaciju je vrlo česta (proces korozije mnogih metala u slatkoj i morskoj vodi, u neutralnim i lužnatim otopinama soli, u atmosferi).

Uvjeti potrebni za nastanak elektrokemijske korozije su sljedeći [10]:

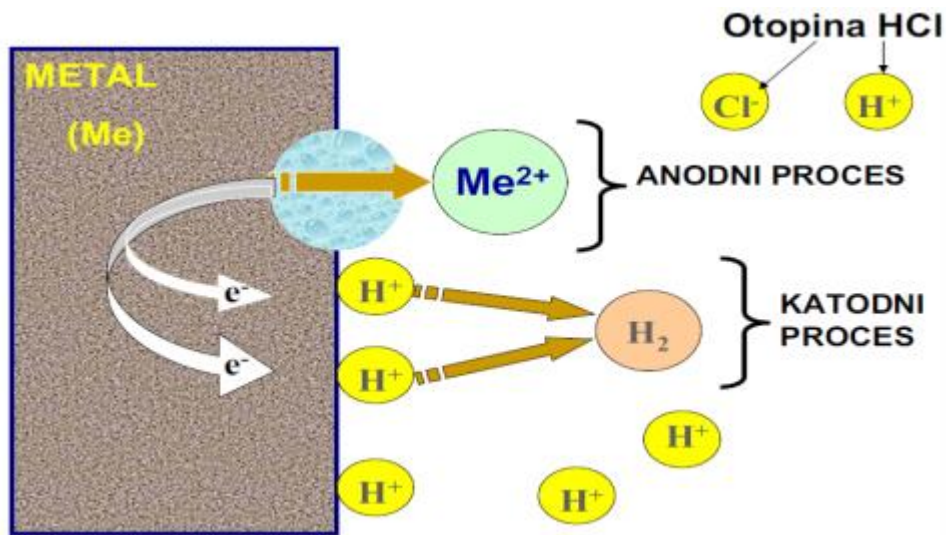
- postojanje metala,
- postojanje elektrolita i
- postojanje anode i katode.

Elektrokemijska korozija nastaje na dva načina [10]:

1. stvaranjem mikroelemenata kada je jedan metal uronjen u elektrolit zbog lokalne razlike potencijala na površini tog metala. Tada, isti metal može biti i anoda i katoda. Do otapanja metala na anodnim mjestima i izlučivanja sastojaka vode na katodnim mjestima (molekula vodika ili kisika), dolazi zbog toga što tehnički metali nisu potpuno čisti, već predstavljaju legure pa je njihova površina elektrokemijski nehomogena.
2. stvaranjem galvanskog članka između dva metala i elektrolita.

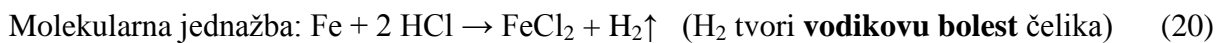
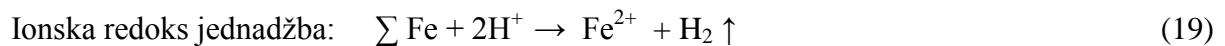
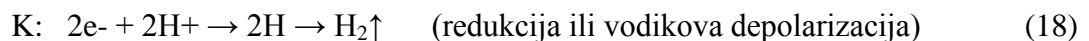
**Ad 1. Stvaranje mikroelemenata** (isti metal predstavlja i anodu i katodu)

Na slici 6 prikazana je elektrokemijska korozija nastala stvaranjem mikroelemenata.



**Slika 6.** Prikaz elektrokemijske korozije nastale stvaranjem mikroelemenata [10]

Kao primjer, navodi se kemijska jednadžba elektrokemijske korozije metala na ugljičnom čeliku u neoksidirajućim kiselinama [10,11]:

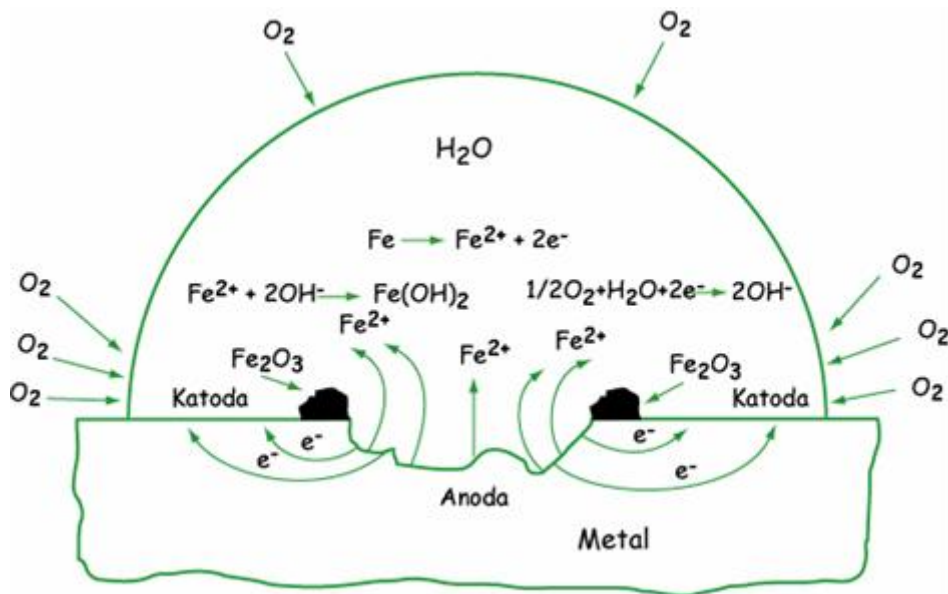


**Vodikova bolest** ugljičnog čelika nastaje iz razloga što stvoreni vodikovi atomi u čeliku izazivaju napetosti usljed čega dolazi do raslojavanja i nastajanja pukotina u materijalu, kao što je prikazano na slici 7.



**Slika 7.** Posljedica vodikove bolesti čelika [10]

Stvaranje mikroelemenata (koncentrationske ćelije) kao pokretača atmosfertske elektrokemijske korozije na površini metala, ispod kapljice vode, prikazano je na slici 8.

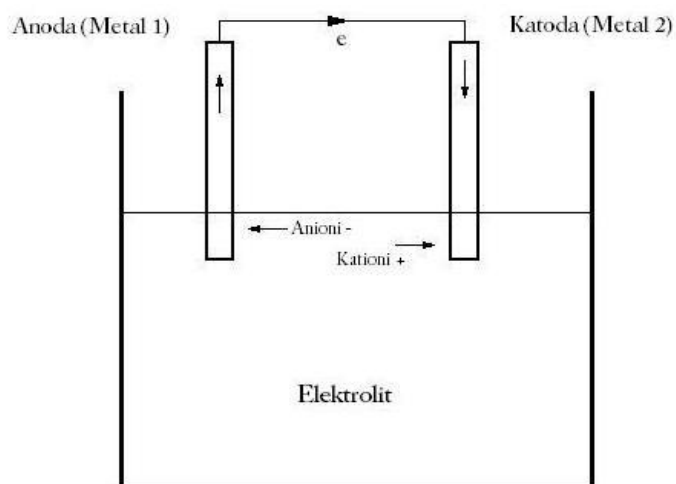


**Slika 8.** Korozija nastala stvaranjem mikroelemenata ispod kapljice vode [10]

Uzrok korozije je neravnomjerna aeracija (različite koncentracije otopljenog kisika). Brzina korozije je veća u području manje koncentracije kisika zbog odsustva sloja produkata korozije koji imaju učinak korozijski zaštitnog sloja.

## Ad 2. Korozija nastala stvaranjem galvanskog članka

Ako se u elektrolit urone dva metala različitog potencijala (elektrode) i izvana povežu vodičem, dobiva se sustav koji je izvor električne energije - **galvanski članak**. Stvaranje galvanskog članka uzrokuje pojavu galvanske elektrokemijske korozije. Princip galvanskog članka i galvanske elektrokemijske korozije, prikazan je na slici 9.



**Slika 9.** Princip galvanskog članka i galvanske korozije [10]

Razlika potencijala elektroda stvorit će napon koji će proizvesti struju elektrona. Aktivniji metal koji lakše daje elektrone biti će anoda (pozitivna elektroda). On će davati elektrone (oksidirati će) i njegovi će pozitivni ioni izlaziti u otopinu. Drugim riječima, anoda je elektroda koja korodira (troši se, odnosno pretvara u hrđu).

**Brzina elektrokemijske korozije** izravno ovisi o brzini difuzije kisika  $v_k$  do jedinice površine metala u jedinici vremena, što se izračunava prema izrazu [12-15]:

$$v_k = \frac{K_d \cdot (C_0 - C_1)}{\delta} \quad (21)$$

gdje je:

$K_d$ -koeficijent difuzije kisika,

$C_0$ -koncentracija kisika u elektrolitu,

$C_1$ -koncentracija kisika u difuznom sloju odnosno neposredno na površini metala,

$\delta$ -debljina difuznog sloja.

Maksimalna brzina difuzije kisika je pri koncentraciji kisika  $C_1 = 0$ , pa brzina difuzije iznosi:

$$v_k = \frac{K_d \cdot C_0}{\delta} \quad (22)$$

Maksimalna jačina struje korozije  $I_{max}$  je proporcionalna količini kisika koji difundira prema metalu (katodi) [12-15]:

$$I_{max} = \frac{K_d \cdot C_0 \cdot n \cdot F}{\delta} \quad (23)$$

gdje je:

$n$ -broj elektrona koji sudjeluju u reakciji (-),

$F$ -Faradayeva konstanta ( $96.500 \text{ Cmol}^{-1}$ ).

U određivanju brzine korozije postoje dva načina izračuna [12-15]:

**Gubitak mase :**

$$v_{kor} = \frac{\Delta m}{Pt}$$

**Elektrokemijski:**

$$v_{kor} = \frac{i_{kor} \cdot M}{z \cdot F} \quad (24)$$

gdje je:

$v_{kor}$  -brzina korozije,

$\Delta m$ -gubitak mase materijala,

$P$ -površina metala,

$t$  -vrijeme.

$i_{kor}$ -korozijska gustoća struje,

$M$ -atomska masa metala,

$z$ -broj elektrona izmijenjen u reakciji,

$F$ -Faradayeva konstanta.

## 2.1.2 Vrste korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja

Vrste korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja mogu biti [12-15]:

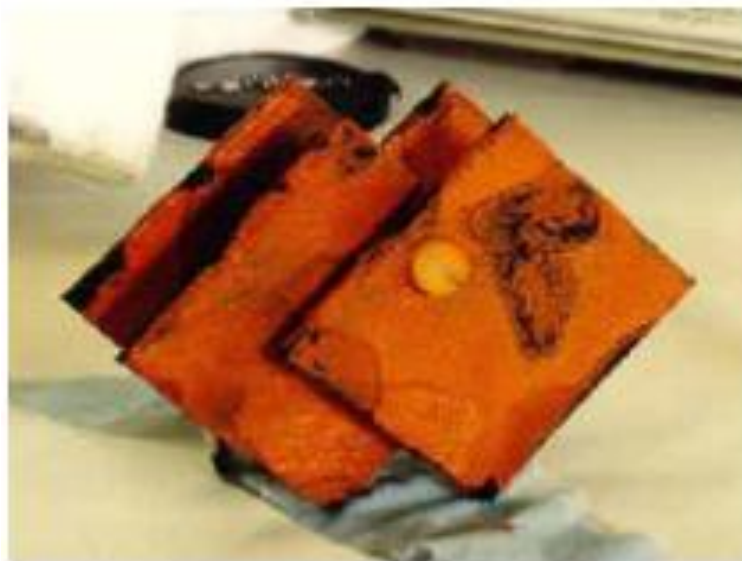
1. Opća korozija
2. Lokalna korozija
  - a) pjegasta korozija



- b) rupičasta korozija (eng. *pitting*)
  - c) potpovršinska korozija
  - d) kontaktna korozija
    - galvanska korozija
    - korozija u procjepu
3. Selektivna korozija
  4. Interkristalna korozija

U praksi se više oblika korozije može pojaviti istodobno. Tako se npr. uz *pitting* pod određenim okolnostima pojavljuju opća i/ili pjegasta korozija. Osobite pojave korozije zapažaju se ispod zaštitnih prevlaka ili na mjestima njihova oštećenja.

**1) Opća korozija.** Opća korozija karakterizira se kao korozija s ravnomjernim smanjenjem debljine metala. Ona zahvaća čitavu izloženu površinu materijala, a može biti: (i) ravnomjerna i (ii) neravnomjerna. Ravnomjerna opća korozija je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada određeni dio treba popraviti ili ga zamijeniti novim. Neravnomjerna opća korozija opasnija je od ravnomjerne opće korozije. Do opće korozije dolazi kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj okolini pod približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije. Ova vrsta korozije najčešća je na velikim ploham (limovima) [12-15]. Na slici 10. prikazana je opća korozija pločica čelika.



**Slika 10.** Opća korozija metala [13]

**2) Lokalna korozija.** Lokalna korozija nastaje na mikroskopskoj razini i djeluje ubrzano na samo malom lokalnom području. Zbog nedostatka kisika u području korozije, korozija prodire dublje u metal stvarajući tako rupice u materijalu. Lokalna korozija može se podijeliti na: (i) pjegastu koroziju, (ii) rupičastu ili *pitting* koroziju, (iii) potpovršinsku koroziju i (iv) kontaktnu koroziju [12-15].

**2.1) Pjegasta korozija** je najraširenija pojava lokalne korozije i napada samo neke izložene dijelove površine materijala. Na slici 11. prikazano je razaranje materijala pjegastom korozijom.



**Slika 11.** Razaranja materijala pjegastom korozijom [13]

**2.2) Rupičasta ili pitting korozija** je korozija kod koje nastaju rupičasta oštećenja, tj. šupljine koje se protežu od površine u metal. Rupičasta korozija nastaje kada postoji velika katodna i mala anodna površina, zbog čega je jačina napada anode velika. Razlike u potencijalu mogu biti uzrokovane mehaničkim oštećenjem površine, tankom prevlakom oksida, kiselim džepovima vode, korozijom zbog soli, rupica ili pukotina, ulja, plinova i djelomične uronjenosti metala. To je vrlo opasan oblik korozije, čija se brzina općenito povećava s porastom temperature. Ocjena stanja površine se provodi proučavanjem gustoće, veličine i dubine rupica [12-15]. Na slici 12. prikazan je primjer rupičaste korozije.



**Slika 12.** Primjer rupičaste korozije [13]

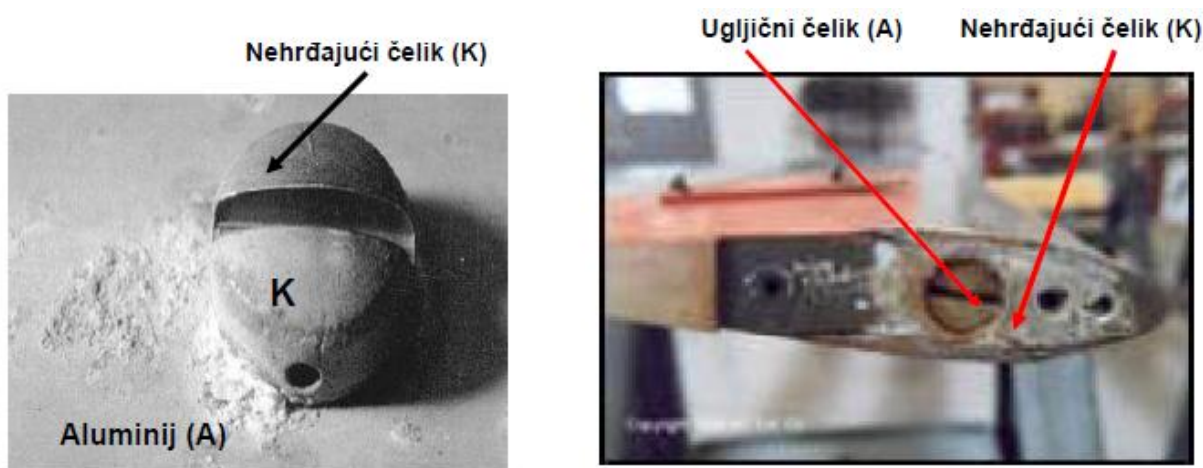
**2.3) Potpovršinska korozija** je ona korozija kod koje se žarište rupica širi u dubinu materijala raslojavajući ga (listanje). Potpovršinska korozija je najraširenija na valjanim metalima u dodiru s morskom vodom i kiselinama. Na površini materijala često nastaju mjehuri jer se u njegovoj unutrašnjosti gomilaju čvrsti korozijski produkti kojima je volumen veći od volumena uništenog metala. Pojavu potpovršinske korozije treba razlikovati od pukotina koje u materijalu nastaju uslijed napetosne korozije, korozijskog zamora ili vodikove bolesti koja se pojavljuje zbog prodiranja vodika u metal [12-15]. Na slici 13 prikazan je primjer eksfolijacije (listanja, raslojavanja) kod Al-legure u morskoj atmosferi.



**Slika 13.** Primjer eksfolijacije kod Al-legure u morskoj atmosferi [13]

**2.4) Kontaktna korozija** dijeli se na: (i) galvansku koroziju i (ii) koroziju u procjepu [12-15].

*(i) Galvanska korozija* nastaje kada se dva različita metala dovedu u električni kontakt, uz prisutnost elektrolita, pri čemu nastaje galvanski članak [12-15]. Kada nastane galvanski članak, jedan od metala postaje pretežno (ili u cijelosti) anoda i korodira brzinom većom od one kojom bi korodirao da nije spojen u galvanski članak, a drugi postaje pretežno (ili u cijelosti) katoda i korodira manjom brzinom nego da nije spojen u galvanski članak. Plemenitiji metal galvanskog članka postat će katoda i biti će katodno polariziran u odnosu na vlastiti korozijski potencijal u istom korozivskom okolišu [12-15]. Odabirom kombinacije metala koji imaju relativno bliske korozivske potencijale, izolacijom kontakta različitih metala i izolacijom anodnog metala od korozivnog okoliša može se utjecati na smanjenje sklonosti prema galvanskoj koroziji. Na slici 14 prikazana je galvanska korozija između dvije vrste materijala.



**Slika 14.** Galvanska korozija između dvije vrste materijala [13]

(ii) Korozija u procjepu je po izgledu oštećenja srodna rupičastoj koroziji, a nastaje na konstrukciji koja je loše oblikovana. Korozijski produkti nastaju u procjepu između dva konstrukcijska elementa zbog razlike u koncentraciji (najčešće kisika) u elektrolitu. Uzrok ove korozijske pojave nastale nakon nekoliko mjeseci je neprimjerena, pregruba mehanička obrada, kao i loša priprema područja zavarenog spoja [12-15]. Na slici 15 prikazan je primjer korozije u procijepu.



**Slika 15.** Primjer korozije u procijepu [13]

**3) Selektivna korozija.** Selektivna korozija predstavlja oblik korozije kod koje dolazi do selektivnog rastvaranja manje plemenite komponente legure. Najvažniji primjeri selektivnog otapanja su: decinkacija mjedi i grafitizacija sivog lijeva. Slično se događa s aluminijskom broncom-dealuminifikacija. Da bi se to izbjeglo bronci se dodaje 4-5% nikla, no problem se može ponovo pojaviti kod zavarivanja [12-15].

**4) Interkristalna korozija.** Interkristalna korozija je oblik lokalne korozije koja razara materijal na granicama zrna šireći se na taj način u dubinu. Ovaj oblik korozije dovodi do velikog pogoršanja mehaničkih svojstava metala. Interkristalna korozija se najčešće javlja kod nehrđajućih čelika i na legurama. Ova vrsta korozije je najopasniji oblik korozije jer može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Konačna posljedica interkristalne korozije je lom ili čak raspad materijala u zrna [12-15].

### **2.1.3 Vrste korozije prema uvjetima odvijanja procesa**

Korozijski procesi se prema uvjetima odvijanja mogu podijeliti na [12-15]:

- 1) Koroziju u plinovima. Ova korozija odvija se uz odsustvo vlage, ali uz prisustvo visoke temperature plinova. Primjer ovakve korozije je visokotemperaturna korozija cijevi pregrijača pare kod kotlova od strane dimnih plinova visoke temperature.
- 2) Koroziju u neelektrolitima. Uzrok ovog tipa korozije je agresivan organski medij, na primjer nafta koja sadrži određeni postotak sumpora.
- 3) Koroziju u elektrolitima. Prema karakteru elektrolita ovaj tip korozije može biti u kiselom, baznom i slanom mediju te u morskoj vodi kao posebnom mediju. Prema načinu kontakta s elektrolitom proces korozije može biti s: (i) nepotpunim uranjanjem, (ii) povremenim uranjanjem, (iii) u mirnom elektrolitu, ili (iv) uz miješanje elektrolita.

- 4) Koroziju u tlu. Najčešći oblik ove korozije je uzrokovan prisutnošću nafte u cjevovodima u tlu (naftovodi).
- 5) Atmosfersku korozija. Ovaj oblik nastaje u prisutnosti kisika i vode iz vlažnog zraka.
- 6) Kontaktnu korozija. Naziva se i galvanska korozija jer nastaje na dodiru dva metala.
- 7) Koroziju kod strujnog toka. Ovaj oblik korozije uzrokuju lutajuće struje (kod električnih vodova dolazi do induciranja struje na metale u blizini, npr. s električnih vodova na tračnice).
- 8) Koroziju kod naprezanja. Ovaj oblik korozije uzrokuje mehaničko naprezanje u korozivnom mediju.
- 9) Koroziju uz istovremeno udarno (kavitacija) i trljajuće (erozija) djelovanje agresivnog medija
- 10) Biokoroziju. Ovaj oblik korozije ima dva pojavna oblika djelovanja: (i) primarno djelovanje (bakterije oslobađaju S ili O<sub>2</sub>, hrane se zaštitnim prevlakama) i (ii) sekundarno djelovanje (produkti biološkog procesa).
- 11) Freting. Ovaj oblik korozije nastaje zbog trljajuće interakcije dva metala.

## 2.2 FAKTORI KOJI UTJEČU NA BRZINU KOROZIJE

Na koroziju općenito utječu sljedeći faktori: (1) utjecaj materijala, (2) utjecaj okoliša, (3) utjecaj naprezanja, (4) utjecaj geometrije, (5) utjecaj temperature i (6) utjecaj trajanja djelovanja (vremena) [12-15].

**Utjecaj materijala** odnosi se na: (1) kemijski sastav materijala (metali - plemeniti, neplemeniti), (2) mikrostrukturu (homogena, heterogena, porozna), (3) sastav na granici faza čestica (kristalna rešetka) i (4) stanje površina (glatka, hrapava) [12-15].

**Utjecaj okoliša** odnosi se na:

(A) Makro definiciju okoliša, što određuje: (1) tip okoliša (neutralan, kiseo, lužnat), (2) kemijski sastav, (3) koncentracija, (4) faze i (5) vodljivost [12-15].

(B) Mikro definiciju okoliša, što određuje: (1) brzinu djelovanja, (2) močenje tankog sloja, (3) cikluse mokro – suho, (4) transfer temperature, (5) trošenje i trenje, i (6) odlaganje [12-15].

**Utjecaj naprezanja** odnosi se na: (1) definicije naprezanja (srednje, maksimalno, minimalno, konstantno naprezanje, brzina deformacije), (2) izvor naprezanja (namjeravano, zaostalo, temperaturni ciklusi) [12-15].

**Utjecaj geometrije** ovisi o: koeficijentu oblika, nagibima, zaobljenosti kutova, npr. kod stupova je prihvatljiviji okrugli presjek zbog smanjenog zadržavanja nepoželjnih tvari [12-15]. Kako je u radu istraživao utjecaj temperature, u nastavku se taj utjecaj pobliže objašnjava.

**Utjecaj temperature** odnosi se na promjenu brzine korozijskih procesa uzrokovanu temperaturnim promjenama, uglavnom vezano uz porast temperature okoliša, manje materijala.

**Utjecaj trajanja djelovanja (vremena)** odnosi se na promjenu brzine korozije uvjetovanu duljinom trajanja korozijskog procesa, odnosno na promjenu brzine korozije ovisno o vremenu.

### ❖ Utjecaj materijala i okoliša na brzinu korozije

Kako je već navedeno, utjecaj materijala odnosi se na: (1) kemijski sastav materijala (metali - plemeniti, neplemeniti), (2) mikrostrukturu (homogena, heterogena, porozna), (3) sastav na granici faza čestica (kristalna rešetka) i (4) stanje površine (glatka, hrapava) [14].

U nastavku, u tablici 1, navode se neki materijali (metali) u određenim otopinama s prosječnom brzinom korozije. Iz te tablice se može vidjeti kako razni metali unutar potpuno iste otopine imaju vrlo različite prosječne brzine prodiranja korozije. Pri tome je, glede samog materijala, najvažniji njegov kemijski sastav, uz standardnu mikrostrukturu i stanje površine.

**Tablica 1.** Prosječna brzina prodiranja korozije za razne metale i otopine [14]

Metal ili legura	Prosječna brzina prodiranja korozije (mm/god)				
	Gradska atmosfera	Morska voda	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5 mas.%)	HNO <sub>3</sub> (5 mas.%)	NaOH (5 mas.%)
Ugljični čelik	1,182-7,88	0,1182-11,82	15,76-394	VRLO VELIKA	< 0,197
Aluminij	< 0,512	1,182-51,22	7,88	15,76-78,8	VRLO VELIKA
Bakar	< 1,97	1,97-19,7	3,15-39,4	VRLO VELIKA	1,97-19,7
Olovo	< 0,197	0,197-15,76	<1,97	98,5-591	5,91-591

### ❖ Utjecaj naprežanja i utjecaj geometrije na brzinu korozije

Ovi utjecaji se posebno ne razmatraju jer ovise o posebnim uvjetima neovisno o materijalu i otopini i ne mogu se generalno opisati bez navođenja posebnosti kojih ima jako mnogo.

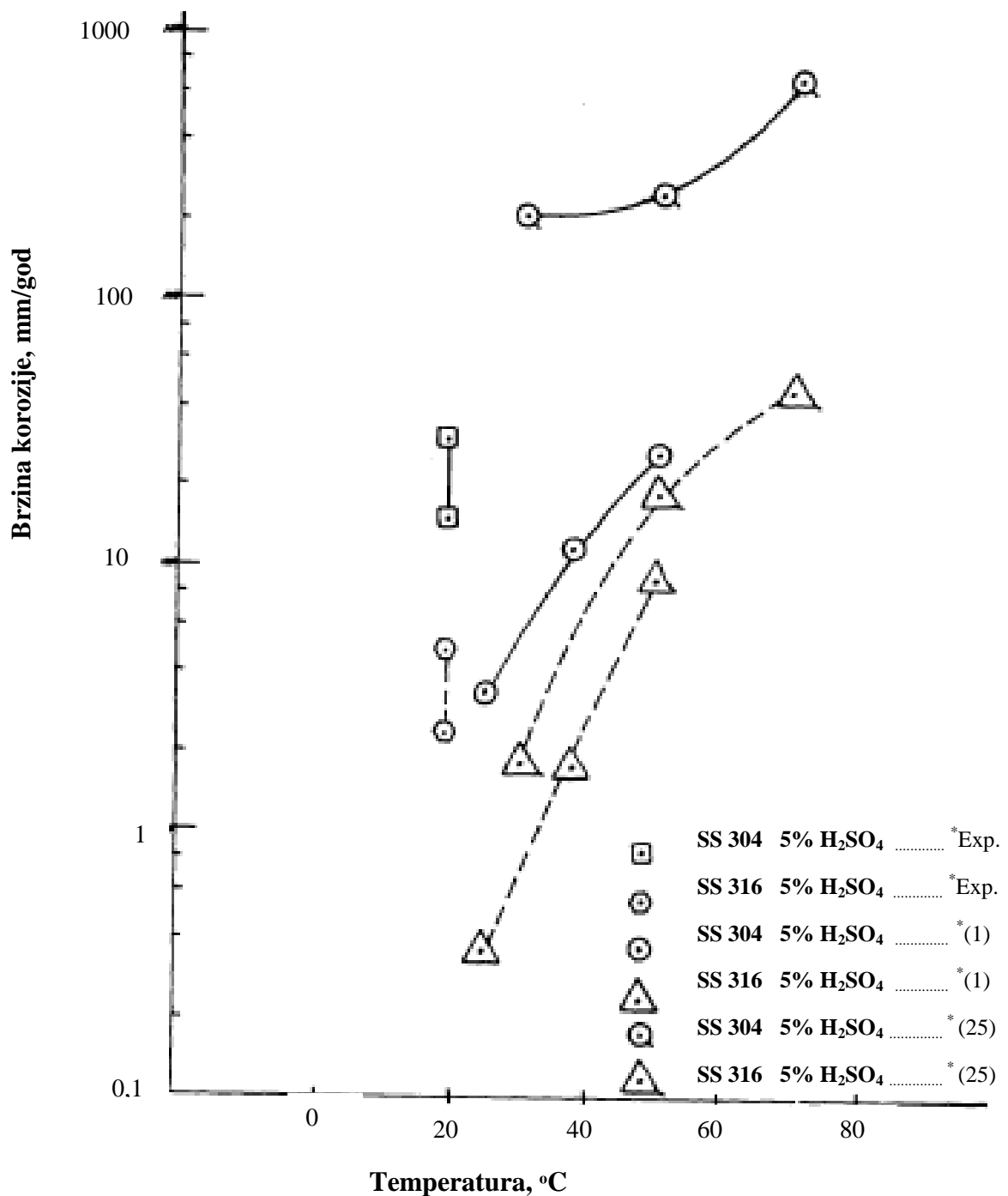
### ❖ Utjecaj temperature na brzinu korozije

Poznavanje fizikalno-kemijskih značajki ubrzanja brzine korozije metala je izuzetno važno za dugoročno predviđanje njegovog korozivnog ponašanja. Mnoga različita znanstvena istraživanja su provedena u tu svrhu. Svi pojavni oblici korozije se već dugo i detaljno istražuju. Nažalost, rezultati se još uvijek najčešće potpuno ne poklapaju s realnim mjerenjima, što samo govori o koliko se kompleksnom problemu radi i koliko raznih utjecajnih činitelja utječe na proces. Naravno, poželjno bi bilo pronaći i razviti neku vrstu univerzalnog testa predviđanja brzine korozije kako bi se moglo točno predvidjeti vijek trajanja metala u određenom okolišu i raznim uvjetima. Brzina kemijskih reakcija ovisi o temperaturi, tlaku i koncentraciji tvari koje sudjeluju u reakciji. Općenito, brzina kemijske reakcije se povećava kako temperatura raste, na način kako to opisuje Arrhenius-ov zakon [15]:

$$\log K = A - C/T \quad (25)$$

gdje su  $A$  i  $C$  konstante,  $T$  je apsolutna temperatura medija, a  $K$  je konstanta brzine reakcije. Jedna od tehnika za ubrzanje korozije bila bi povećati temperaturu reagirajuće površine. Određeni mehanizmi korozije uključuju reakciju površine metala s kisikom. Otpornost na koroziju nehrđajućih čelika, npr, ovisna je o tome kako se kisik kombinira s komponentama u leguri tvoreći čvrsti, zaštitni sloj oksida (rjeđe sulfida) na površini metala. Dakle, ako količina kisika potrebnog za koroziju iznosi  $\sim 1$ , to će utjecati na brzinu korozije. Primarna svrha svih istraživanja je utvrditi u kojoj mjeri su brzine korozije raznih metala ovisne o temperaturi i sadržaju kisika za različite medije (elektrolite) [15]. Za veličinu ovisnosti brzine korozije o temperaturi ključan je koeficijent difuzije kisika koji ovisi o temperaturi medija. S porastom

temperature raste koeficijent difuzije kisika, što uzrokuje tendenciju porasta brzine korozije s temperaturom. Na slici 16, prikazana je brzina korozije u ovisnosti o temperaturi i mediju 5%  $H_2SO_4$ , za dva najvažnija i najčešće upotrebljavana nehrđajuća čelika [15].



**Slika 16.** Utjecaj temperature na brzinu korozije najčešćih nehrđajućih čelika [15]

\*Exp. = eksperimentalno utvrđeno, SS = stainless steel (nehrđajući čelik)

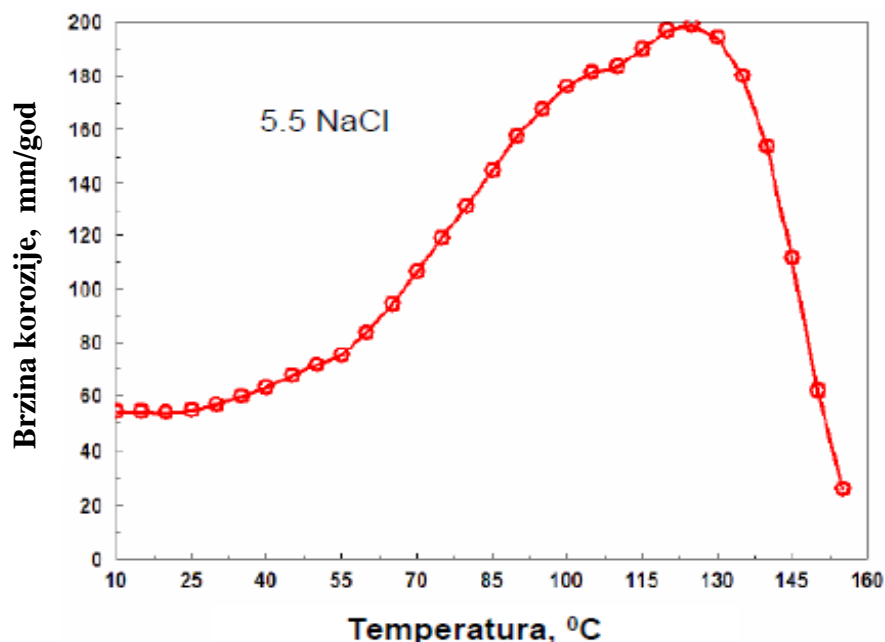
Za mnoge materijale, poput čelika, gdje sadržaj kisika u vodi izravno utječe na brzinu korozije, učinak temperature je minimalan, kao npr. u situacijama u kojima se brzina korozije povećava s porastom temperature, a topljivost kisika se smanjuje s porastom temperature te ova dva učinka djeluju neutralizirajuće jedan na drugog. Čelici i legure bakra posebno su

neosjetljivi na temperaturne učinke u normalnom okruženju morske vode. Za ostale legure čija otpornost na koroziju ovisi o pasivnom filmu (zaštitnom sloju), učinci temperature mogu biti izraženiji.

Na povišenim temperaturama topljivost kisika potrebna za rast sloja zaštitnih oksida na površini metala, koji nastaje na mnogim pasivnim materijalima, se smanjuje i reakcije koje uzrokuju smanjenje ili razbijanje zaštitnog sloja će se ubrzavati s povećanjem temperature. Mnogi nehrđajući čelici imaju tzv. „kritičnu temperaturu rupičaste (*pitting*) korozije” u morskoj vodi koja se nalazi unutar raspona temperatura koje se pojavljuju u morskoj vodi. U hladnim vodama ne nastaje rupičasta korozija, ali u toplijim vodama su takvi metali na tu pojavu osjetljivi [16]. Kako se povećava temperatura, topljivost kisika u vodenoj otopini se smanjuje, sve dok se na temperaturi vrenja sav kisik ne ukloni iz medija, što djeluje na smanjenje brzine korozije.

Utjecaj na meki čelik pokazuje da se brzina korozije otprilike udvostručuje za svaki porast temperature od 30°C, sve do maksimalne temperature na oko 80°C. Brzina tada opada u otvorenom sustavu, jer smanjenje topljivosti kisika postaje najvažniji faktor. U zatvorenom sustavu, gdje se kisik ne troši, brzina korozije će i dalje rasti neograničeno s temperaturom, sve dok sav kisik ne bude potrošen u procesu [16]. Na slici 16 prikazan je utjecaj temperature na najčešće nehrđajuće čelike.

Na slici 17 prikazan je dijagram promjene brzine korozije s temperaturom. Dijagram se odnosi na konstrukcijski čelik u vodenoj otopini 5,5% NaCl. Vidljivo je da postoji područje (do kritičke temperature) u kojem brzina korozije raste s porastom temperature, a nakon kritičke temperature, upravo zbog efekta gubitka kisika iz elektrolita, opada s porastom temperature.



**Slika 17.** Promjene brzine korozije s temperaturom medija (elektrolita) [15]



## ❖ Utjecaj trajanja djelovanja (vremena) na brzinu korozije

Ovaj utjecaj se također posebno ne razmatra iz razloga što se generalno može reći da se u svim uvjetima korozija povećava s vremenom izloženosti utjecajima koji pospješuju pojavu (nastanak) i rast korozivnih procesa, osim u slučajevima kad korozivni sloj prijeći daljni rast.

## 2.3 METODE ODREĐIVANJA OTPORNOSTI PREMA KOROZIJI

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike) [16,17]. Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Cilj mjerenja je što točnije definirati anodne i katodne procese koji se odvijaju pri procesu korozije materijala u određenom mediju. Jedna od metoda mjerenja korozivnih parametara, temeljena na primjeni izmjenične struje (AC), je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) koja se temelji na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

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

Korozivni potencijal  $E_{kor}$  je jedinstvena vrijednost za svaki sustav metal-elektrolit i označava vrijednost potencijala pri kojemu su brzine odvijanja anodne i katodne reakcije jednake. Brzine anodne i katodne reakcije ovise jedna o drugoj. Ako se smanji jedna od ovih dviju reakcija smanjuje se i ukupna brzina korozije. Prilikom određivanja korozivnog potencijala strujni krug se drži otvorenim (na uzorku se ne odvija elektrokemijska reakcija). Od tuda i često upotrebljavani naziv potencijal otvorenog strujnog kruga. Ako se u određenom vremenskom roku vrijednosti potencijala mijenjaju od negativnijeg prema pozitivnijem, znači da dolazi do spontane pasivacije uzorka. Ako se vrijednosti potencijala ne mijenjaju ili se one s vremenom kreću prema negativnijim vrijednostima, znači da dolazi do razaranja materijala i ubrzane korozije [17,18]. Određivanje korozivnog potencijala  $E_{kor}$  je u industrijskoj praksi vrlo učestalo i prikladno. Metoda je nedestruktivna, jednostavna, brza i daje mogućnost kvalitativne analize. Metoda mjerenja  $E_{kor}$  vs vrijeme ( $t$ ) daje ponovljive rezultate (pogreška mjerenja unutar  $\pm 10$  mV), prikladna je svakom izabranom elektrolitu, može se upotrijebiti kao metoda za kvalitativna i kvantitativna određivanja, ne zahtijeva skupu opremu i potrebna je mala površina za provedbu mjerenja [17,18]. Mjerenjem razlike potencijala utvrđuje se da li je korozija upravljana anodno ili katodno i mijenja li se s vremenom njen mehanizam. Međutim, na temelju dobivenih rezultata nije moguće dobiti kvantitativne podatke o brzini korozije. Brzina korozije se može odrediti grafičkim i numeričkim metodama, od kojih je najpoznatija grafička metoda Tafelove ekstrapolacije [17,18].

### ❖ Određivanje brzine korozije metodom Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi, osnovnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike [18,19]:

$$j = j_0 \left\{ e^{\left[ \frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right]} - e^{\left[ \frac{-\alpha zF}{RT} \eta \right]} \right\} \quad (26)$$

gdje je:

$j$ -gustoća struje,

$j_0$ -gustoća struje izmjene,

$\eta$ -prenapon ( $\eta = E - E^0$ ),

$z$ -broj elektrona,

$F$ -Faradayeva konstanta,

$R$ -opća plinska konstanta,

$T$ -termodinamička temperatura,

$\alpha$ -koeficijent prijenosa (ima vrijednost od 0 do 1).

Za korozijski proces se preuređenjem Butler-Volmerove jednačbe dobiva Wagner-Traudova jednačba [18,19]:

$$j = j_{kor} \left\{ e^{\left[ \frac{(1-\alpha)zF}{RT} (E - E_{kor}) \right]} - e^{\left[ \frac{-\alpha zF}{RT} (E - E_{kor}) \right]} \right\} \quad (27)$$

gdje je:

$j_{kor}$ -korozijska gustoća struje,

$E_{kor}$  – korozijski potencijal.

Pri visokim vrijednostima prenapona,  $\eta = E - E_{kor} \gg 0$ , za anodnu i katodnu gustoću struje jednačba prelazi u sljedeći oblik [18,19]:

$$j_a = j_{kor} e^{\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_a} \quad (28)$$

$$j_k = j_{kor} e^{\frac{-\alpha zF}{RT} \eta_k} \quad (29)$$

Jednačbe logaritmiranjem prevodimo u linearni oblik [18,19]:

$$\eta_a = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_{kor} + \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_a \quad (30)$$

$$\eta_k = -\frac{2.303RT}{\alpha zF} \log j_{kor} - \frac{2.303RT}{\alpha zF} \log j_k \quad (31)$$

koji se može pisati u obliku [18,19]:

$$\eta = a \pm b \log j \quad (32)$$

Ova jednađba poznata je kao Tafelova jednađba, gdje je  $a$  odsječak na ordinati, anodnog i katodnog pravca [18,19]:

$$a_a = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_{kor} \quad ; \quad a_k = -\frac{2.303RT}{\alpha zF} \log j_{kor} \quad (33)$$

$$b_a = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \quad \text{nagib anodnog Tafelovog pravca (mV/dekadi)} \quad (34)$$

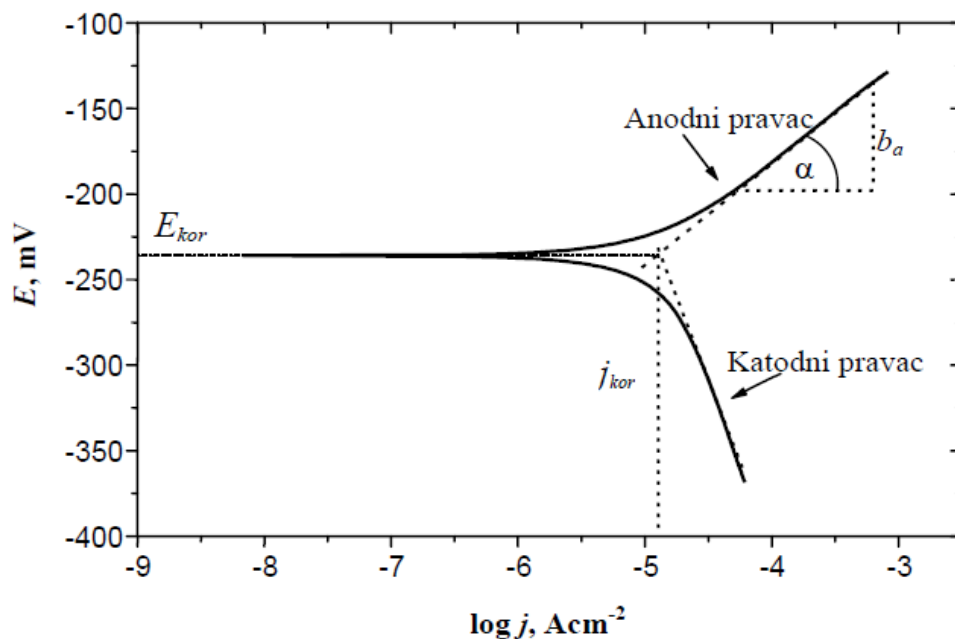
$$b_k = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \quad \text{nagib katodnog Tafelovog pravca (mV/dekadi)} \quad (35)$$

M. Stern i A. L. Gery [38-41] postavili su jednađbu (36) koja omogućava izrađunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora  $R_p$ , a parametar  $B$  se dobije iz nagiba Tafelovih pravaca odnosno jednađbe (37) [18,19]:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (36)$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2.303 \cdot (b_a + b_k) \cdot R_p} \quad (37)$$

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom podruđu potencijala od korozijskog potencijala ( $E = E_{kor} \pm 150$  mV) grafički se prikazuju u polulogaritamskom obliku ( $E - \log j$ ). Vrijednost korozijske struje dobiva se iz ekstrapolacije linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje na korozijski potencijal, a iz nagiba linearnih dijelova izrađunavaju se  $b_a$  i  $b_k$ . Slika 18 prikazuje određivanje korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije. Ova metoda koristi istosmjernu struju (DC).



**Slika 18.** Princip Tafelove ekstrapolacije [19]

Specifična se jakost korozijske struje i korozijskog potencijala dobije grafički na način da se na krivulje anodne i katodne polarizacije povuku tangente, u čijem presjecištu je točka koja na apscisi i ordinati određuje navedene veličine.

### ❖ **Određivanje korozijskih parametara metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)**

Jedna od metoda mjerenja korozijskih parametara koja se temelji na primjeni izmjenične struje (AC) je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), koja se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. U svrhu svakog istraživanja granice faza elektroda/elektrolit, izvodi se mjerenje impedancije pri potencijalu otvorenog strujnog kruga u određenom području frekvencija, najčešće od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom sinusoidnog napona u iznosu od 5 mV. Pri proučavanju elektrokemijskih sustava elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) daje točne informacije o kinetici i mehanizmu mnogih procesa pa se koristi u istraživanju korozije, baterija, poluvodiča, elektroplatanja te elektro-organskih sinteza. EIS tehnike koriste vrlo male amplitude pobude, često u području 5-10 mV, koje uzrokuju minimalne smetnje ispitivanog elektrokemijskog sustava, smanjujući pogreške nastale mjernom tehnikom. Glavna prednost EIS-a je predodžba elektrokemijske ćelije elektroničkim modelom. Međufazna granica elektroda/elektrolit, na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, je analogna električkom krugu koji se sastoji od kombinacije otpora i kapaciteta [18,19]. Prednost spomenute analogije je u karakteriziranju elektrokemijskog sustava pomoću ekvivalentnog kruga. Jednom kada se odabere odgovarajući ekvivalentni krug, numeričke vrijednosti elemenata kruga dobivaju se matematičkim usklađivanjem eksperimentalnih podataka s izabranim elementima ekvivalentnog kruga. Metoda EIS se temelji na mjerenju impedancija u širokom spektru frekvencija, tj. sinusoidalnog signala, najčešće od 0,01 Hz do 100 kHz [18,19]. Nakon završenog eksperimenta dobiveni podaci mogu se prikazati u različitim oblicima odnosno prikazima.

**Nyquistov prikaz** impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije,  $-Z''$  u odnosu na realnu komponentu,  $Z'$  za svaku pobudnu frekvenciju. Iz podataka o vrijednosti polarizacijskog otpora dobivenih EIS-om može se izračunati gustoća korozijske struje prema Stern-Geary-ovoj jednadžbi [18,19]:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (38)$$

U slučajevima kada kod nižih frekvencija nije moguće dobiti impedancijski spektar, Epelboin i suradnici su predložili određivanje brzine korozije iz odnosa [18,19]:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (39)$$

gdje je  $B$  parametar nagiba  $i_{kor}$  iz Tafelove ekstrapolacije.

**Bodeov prikaz** je drugi način prikazivanja impedancijskog spektra koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$  i faznog kuta  $\Theta$ , o logaritmu frekvencije  $f$ . Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor  $R_p$ , a pri višim frekvencijama otpor elektrolita  $R_{el}$ , dok fazni kut svoj maksimum postiže pri srednjim vrijednostima frekvencije.

Bodeov dijagram je dobra nadopuna Nyquistovom i koristan je u slučaju velike disperzije točaka kada je otežano prilagođavanje eksperimentalnim podacima Nyquistovog polukruga. Iz rezultata dobivenih mjerenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se dobiti informacije o: otporu elektrolita, polarizacijskom otporu, otporu prijenosa naboja na granici faza elektroda/otopina, kapacitetu dvosloja koji daje informacije o fenomenima adsorpcije ili desorpcije, debljini dvosloja i dr. Pritom je najvažniji otpor prijenosu naboja čije povećanje označava da se stvara zaštitni sloj na metalu koji štiti metal od daljnjeg prodora agresivnih iona iz otopine [18,19].

## 2.4 METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Metode koje se koriste za zaštitu od korozije su sljedeće [19-22]:

- 1) Elektrokemijske metode zaštite
  - anodna zaštita
  - katodna zaštita
- 2) Zaštita metala obradom korozijske sredine - uklanjanje aktivatora korozije – inhibitorima korozije
- 3) Primjena korozijski postojanih materijala
- 4) Konstrukcijsko-tehnološke mjere
- 5) Zaštita prevlakama

### 2.4.1 Elektrokemijske metode zaštite

Elektrokemijska zaštita koristi se za zaštitu uronjenih i ukopanih metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje premazima, kao što su npr. cjevovodi, lučka postrojenja, brodovi, spremnici, izmjenjivači topline i armatura u građevinarstvu. Danas se elektrokemijske metode zaštite od korozije upotrebljavaju tamo gdje nije moguće ili je otežana primjena ostalih metoda zaštite. Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti anodna ili katodna.

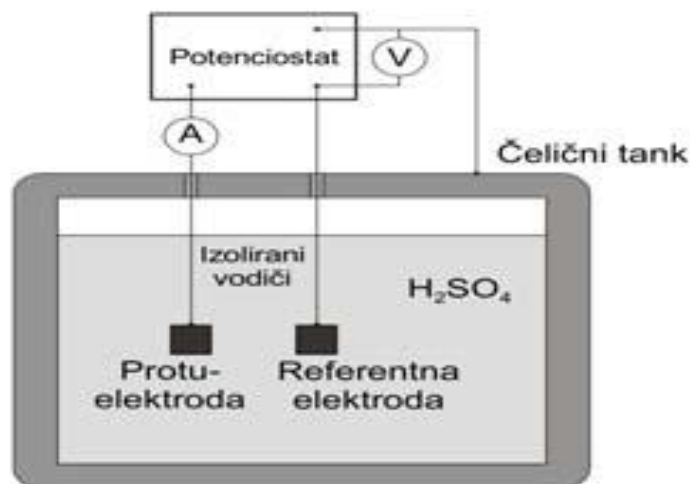
Elektrokemijskim metodama zaštite metal se održava ili u pasivnom stanju u području potencijala pasivacije ili u imunom stanju pri potencijalima nižim od ravnotežnih kada ne korodira, s tehnološkog stajališta prihvatljivom brzinom [19-22].

- **Anodna zaštita**

Anodnom polarizacijom metala koji se mogu pasivirati postiže se njihova zaštita od korozije, tzv. anodna zaštita. Ova metoda je novijeg datuma od katodne zaštite i pokazala je dobre rezultate kod pasivacije metala u kiselim medijima. Tehnika je posebno pogodna za korištenje kod spremnika i reaktora koji sadrže jake mineralne i organske kiseline [19-22]. Anodna zaštita prikazana je na slici 19.

Anodna zaštita metala provodi se na dva načina:

- anodna zaštita pomoću vanjskog izvora istosmjerne struje (slika 19) i
- anodna zaštita protektorom



**Slika 19.** Prikaz anodne zaštite pomoću vanjskog izvora struje na čeličnom spremniku [23]

Anodna polarizacija ili kontakt s plemenitijim metalom može osnovni metal prevesti u pasivno stanje. Održavanjem pasivnog sloja metal je zaštićen od daljnjeg razvoja korozijskog procesa. Tako se npr. čelik može zaštititi u otopinama sumporne kiseline [19-22].

Jedan od nedostataka ove metode je visoka cijena opreme, tako da se koristi samo u sustavima gdje nije moguće izvesti neke druge oblike zaštite od korozije. Često se kombinira s emajliranjem kao sekundarna zaštita. Prednosti ove metode su što se struja pasivacije automatski namješta i može se lagano očitati sa potencijostata.

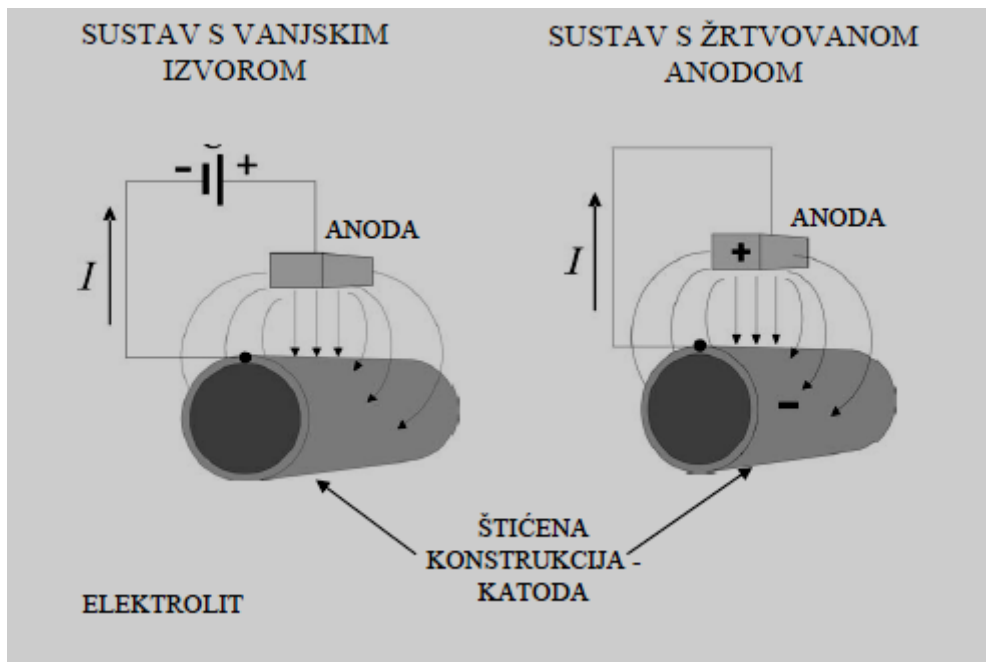
- **Katodna zaštita**

Katodna zaštita je tehnika zaštite metala od korozije čiji je osnovni princip polarizacija metalne konstrukcije na potencijal kod kojeg proces otapanja metala prestaje ili se odvija prihvatljivo malom brzinom [19-22].

Katodna zaštita se može, kako je prikazano na slici 20, provesti na dva načina [19-22]:

1. Potencijal metala pomoću vanjskog izvora, povezanog za inertnu elektrodu, održava se na potencijalu nižem od ravnotežnog, tj. pri uvjetima kod kojih ne dolazi do njegova otapanja (*Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje*).
2. Metal koji se štiti dovede se u kontakt sa metalom nižeg potencijala (protektorom) koji će se u članku ponašati kao anoda (*Katodna zaštita sa žrtvovanom elektrodom*).

Katodna zaštita je djelotvorna jedino ako je materijal između protektora, odnosno inertne protuelektrode i objekta što se štiti, vodljiv. Ona se obično koristi kao sekundarni zaštitni sustav. Pasivnost je pojava povećane korozijske otpornosti materijala zbog usporavanja anodnog procesa (do nje dolazi u otopinama  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{O}_2$  i dr.) [19-22].



**Slika 20.** Prikaz katodne zaštite [23]

Primjena katodne zaštite uvelike ovisi o objektu kojega se štiti, tako se za stacionarne objekte češće koristi metoda s vanjskim izvorom struje dok se kod pokretnih objekata i sustava gdje postoji opasnost od iskrenja i zapaljenja medija češće koristi metoda sa žrtvovanom elektrodom. Katodna zaštita se koristi u brodogradnji, kod zaštite cjevovoda i spremnika najčešće kao sekundarna zaštita raznih pokretnih objekata.

## 2.4.2 Zaštita metala obradom korozivne sredine

Za ovu svrhu najčešće se koriste inhibitori korozije koji s razvojem tehnologije danas prednjače nad drugim metodama zaštite. Korozivno djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu smanjuje se primjenom inhibitora. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskog ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Nekoliko je mehanizama djelovanja inhibitora, a radi se o stvaranju barijere (tankog filma ili sloja korozivnog produkta) između okoline i metala ili pak o promjeni okoline (smanjenje korozivnosti) materijala koji se štiti. Inhibitori se dodaju u korozivni okoliš povremeno ili kontinuirano, uglavnom u zatvorene ili iznimno u otvorene prostore [24]. Uporabom korozivskih inhibitora smanjuje se korozivna agresivnost okoliša.

### Primjena inhibitora

Korozivno djelovanje agresivnih komponenata u mediju u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije. Upotreba inhibitora za smanjenje brzine širenja korozije je vrlo raznolika. U nekim granama industrije upotreba inhibitora korozije se smatra prvom linijom obrane od korozije, kao npr. u procesnoj i naftnoj industriji. Inhibitori se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu uvelike doprinijeti smanjenju intenziteta širenja korozije. Mnoge znanstvene studije se bave primjenom inhibitora u zaštiti materijala od korozije. No najviše znanja o inhibitorima i njihovom

djelovanju se dobilo primjenom metode pokušaja i pogrešaka u laboratorijima i na terenu [24]. Pravilan izbor inhibitora je vrlo važan ako je poznato da pojedini inhibitor zaustavlja koroziju samo za određeni sustav medij/metal.

Klasifikacija inhibitora korozije nije cjelovita pa se razlikuju:

- anorganski i organski inhibitori,
- alkalni i neutralni inhibitori,
- hlapivi i nehlapivi,
- oksidirajući i neoksidirajući.

Klasifikacija prema mehanizmu djelovanja:

- anodni (koče anodnu reakciju),
- katodni (koče katodnu reakciju),
- mješoviti (koče oba procesa).

Danas je najčešće korištena shema podjele inhibitora korozije prema funkcijskom djelovanju, tako da postoje sljedeći inhibitori:

- anodni,
- katodni,
- organski,
- taložni,
- hlapljivi.

### **Anodni inhibitori**

Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Stvoreni filmovi su toliko tanki da se ne vide okom. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama. Kod anodnih inhibitora treba naročito voditi računa o njihovoj koncentraciji, jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju neke oblike korozije pa su stoga klasificirani kao „opasni” inhibitori. Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu ili zbog smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova. Anodni inhibitori povećavaju sklonost metala pasiviranju. U njihovoj se prisutnosti smanjuju kritična gustoća struje pasiviranja  $j_p$  i gustoća struje otapanja metala u pasivnom stanju  $j_{pp}$ . Potencijali početka pasiviranja  $E_p$  i kraja pasiviranja  $E_{pp}$  pomiču se prema negativnijim vrijednostima dok potencijal transpasivnog stanja  $E_{tp}$  postaje pozitivniji. Bez obzira na to što ne utječu na katodni proces, ovi inhibitori prevode metal iz aktivnog stanja otapanja (gustoća struje korozije  $j_{kor}^o$ ) u pasivno područje ( $j_{kor}$ ). Prvi neophodan uvjet za smanjenje brzine korozije metala uvođenjem anodnog inhibitora u otopinu je pozitivniji korozijski potencijal  $E_{kor}$  od potencijala potpunog pasiviranja  $E_{pp}$ , a negativniji od potencijala transpasivnog stanja  $E_{tp}$ . Ovisnost brzine korozije o koncentraciji inhibitora u otopini ukazuje da se zaštita metala od korozije pri uporabi inhibitora može ostvariti samo pri onim koncentracijama inhibitora pri kojima je korozijski potencijal u području pasivnog stanja [24].



## **Katodni inhibitori**

Smanjenje brzine korozije metala primjenom katodnih inhibitora zasniva se na jednom od dvaju načina: usporavanju katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjenju površine katodnih dijelova metala. Katodni inhibitori koče katodni proces na način da djeluju ili na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika. U prisustvu katodnog inhibitora metal korodira uz razvijanje vodika. Međutim, postoji opasnost u primjeni ove metode zaštite od korozije jer adsorbirani vodikov atom koji je spriječen da se oslobodi kao plin, može difundirati u metalnu rešetku što povećava osjetljivost na pucanje (po granicama kristalita) tzv. vodikovu bolest ili vodikovu krhkost [24].

Katodni inhibitori uglavnom stvaraju vidljive filmove slične gelu koji su deblji od filmova anodnih inhibitora. U usporedbi s anodnim inhibitorima, katodni inhibitori su znatno manje djelotvorni u ekvivalentnim koncentracijama. Katodni inhibitori se općenito smatraju „sigurnim” jer ne uzrokuju mjestimičnu koroziju. Budući da je djelovanje katodnih inhibitora vezano za područje izvora elektrona, oni su uglavnom pozitivno nabijeni ioni koji se transportiraju do katodnih mjesta. U neutralnim i lužnatim sredinama djelotvorni su anorganski katodni inhibitori (soli cinka i nikla s odgovarajućim topljivim hidroksidima). U kiselim otopinama prednost imaju organski katodni inhibitori agar-agar, dekstrin i adelhidi koji se adsorbiraju na katodnim dijelovima metala i povećavaju prenapon izlučivanja vodika.

## **Organski inhibitori**

Najčešće se radi o mješovitim inhibitorima koji zaustavljaju i katodnu i anodnu reakciju. Organski inhibitori tako zahvaćaju cijelu površinu metala ako su dodani u odgovarajućoj koncentraciji. Organski inhibitori najčešće djeluju tako da stvaraju film na metalnoj površini. Njihova uspješnost u sprečavanju korozije ovisi o mnogo faktora, kao što su afinitet prema površini metala, molekularna struktura, kemijski sastav. Budući da je stvaranje filma na površini metala adsorpcijski proces važni faktori su temperatura medija, brzina kretanja i tlak medija. Katodni inhibitori će se različito adsorbirati na površinu ovisno o tome da li je metalna površina nabijena pozitivno ili negativno. Snaga adsorpcijskog prijanjanja je ključni faktor kod primjene topljivih organskih inhibitora [24].

## **Taložni inhibitori**

Taložni inhibitori su tvari koje formiraju zaštitne filmove na površini metala. Glavna razlika od organskih inhibitora je da se zaštitni film stvara izlučivanjem tvari iz medija ili metala na površini metala, te se tako zaustavlja korozija. Stvoreni film koči i anodnu i katodnu reakciju. Tako npr. tvrda voda je mnogo manje opasna u pogledu korozije nego meka voda. To je tako zbog izlučivanja kalcija i magnezija na površini metala. Nataložene molekule kalcija i magnezija predstavljaju zaštitni film koji koči napredovanje korozije.

Najzastupljeniji inhibitori ove vrste su silikati i fosfati. Tako npr. natrij silikat se vrlo često koristi u kućnim omekšivačima vode da bi se spriječila pojava takozvane „hrđave” vode. U sistemima u kojima je prisutna vruća aerirana voda natrij silikat zaštitno djeluje na čelik, bakar i broncu. No zaštita nije uvijek pouzdana i uvelike ovisi o pH vrijednosti i stupnju zasićenosti vode koji ovisi o svojstvima vode i temperaturi [24].

## Hlapljivi inhibitori

Hlapljivi inhibitori korozije često se nazivaju i inhibitori u parnoj fazi ili VCI (eng. *Volatile Corrosion Inhibitors*) ili VPI (eng. *Vapour Phase Inhibitors*). To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom učinile okolni zrak ili neki drugi plin nekoroziivnim. Ti tlakovi se kreću u rasponu od 0,1 do 100 Pa, što omogućuje apsorpciju inhibitora u vlažnom kondenzatu ili adsorbatu na metalu tako da zrak unutar omota ne treba sušiti. Hlapljivi inhibitori služe za zaštitu od korozije u različitim kondenzatima zato što isparavaju zajedno s tekućinama. Na taj se način štite kondenzatori parnih kotlova, destilacijskih i rashladnih uređaja. Općenito možemo reći da se hlapljivi inhibitori primjenjuju u zatvorenim prostorima te za vrijeme skladištenja i transporta robe. Pri korištenju ove metode mora se obratiti pozornost na tlak pare koju daje sam inhibitor. Inhibitori s višim tlakovima para se koriste za materijale koji nisu otporni na koroziju, dok se niži tlakovi para koriste za materijale koji pokazuju otpornost prema koroziji. Viši tlakovi para ujedno znače da će se inhibitor brže ispariti tj. potrošiti te je potrebna češća izmjena [24].

Jedan od tipičnih predstavnika hlapljivih inhibitora je dicikloheksamin nitrit, ili skraćeno DAN. Njegova upotreba je pokazala dobre rezultate na čeliku, ali ubrzava koroziju na bakrenim legurama. Vrlo često se koristi kao inhibitor kod pakiranja dijelova. Zaštita od korozije se ostvaruje na vrijeme od mjesec dana do nekoliko godina. Hlapljivi inhibitori se primjenjuju u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri i porozne tvari (različite umjetne spužve). Mehanizam djelovanja hlapljivih inhibitora uvjetuju dipolne molekule inhibitora koje se nakupljaju na površini metala te tako tvore zaštitni, hidrofoban film koji ne dopušta prolazak molekulama vode i kisika.

### Sinergistički učinak inhibitora

Upotreba dva ili više inhibitora zajedno daje često veći učinak od zbroja njihovih pojedinačnih djelovanja. Primjer je cinkova sol koja se dodaje kromatima tako da tvori  $ZnCr_4$ . I  $Zn^{2+}$  i  $Cr_2^{2-}$  su katodni inhibitori, no njihova kombinacija daje puno bolji efekt nego kad se koriste zasebno. Inhibitor  $ZnCr_4$  se danas rijetko koristi zbog toksičnosti cinka i kroma (teški metali) [24].

Ova pojava se naziva sinergistički efekt. Sinergistički efekt se najčešće javlja prilikom kombinacije anodnih i katodnih inhibitora. Današnji inhibitori korozije se rijetko upotrebljavaju zasebno. Najčešće se koriste smjese tri ili više inhibirajućih tvari u jednom sustavu zaštite. Razlog tome je što jedno inhibirajuće sredstvo štiti samo određeni metal, pa zaštita više metala zahtjeva više vrsta inhibitora. Primjena više inhibitora pospješuje antikorozijsko djelovanje tako da se za isti stupanj zaštite mogu koristiti manje koncentracije inhibitorских sredstava [24].

## 2.4.3 Primjena korozijski postojanih materijala

Pri projektiranju nekog objekta, bez obzira da li proizvodnog (tvornica), transportnog (brod, željeznica ili avion), građevinskog (zgrada ili most) ili drugog tipa ili namjene, potrebno je uzeti u obzir sve čimbenike od kojih će ovisiti njegova trajnost i upotrebna vrijednost. Objekt treba tijekom predviđenog vremena trajanja zadržati svoja fizička i kemijska svojstva. Objekt tijekom predviđenog trajanja ne smije mijenjati svoja upotrebna svojstva više nego što je projektom predviđeno. Do smanjenja svojstava dolazi uvijek, ali pri projektiranju treba koristiti materijale i konstrukcijska rješenja kojima će se osigurati tehnološka upotrebljivost i

ekonomska opravdanost proizvoda. Primjenom korozijski postojanih materijala nastoji se smanjiti afinitet za nastajanje korozije. Izbor odgovarajućeg materijala ovisi o nizu faktora, kao što su: mehanička svojstva, očekivani vijek trajanja, estetski izgled, korozijska postojanost i cijena.

Različiti metalni materijali imaju različitu sklonost koroziji u različitim medijima. Određeni materijal je otporan na koroziju ako je brzina prodiranja korozije u određenom mediju manja od  $0,1 \text{ mm}\cdot\text{god}^{-1}$ . Ako materijal ima brzinu prodiranja korozije od  $10 \text{ mm}\cdot\text{god}^{-1}$  ili više, radi se o materijalu koji nije primjenjiv za zadani medij. U području između  $0,1 \text{ mm}\cdot\text{god}^{-1}$  i  $10 \text{ mm}\cdot\text{god}^{-1}$  materijal je uvjetno primjenjiv [24].

Najčešće primjenjivani korozijski postojani materijali koji se koriste kod strojarskih konstrukcija su: (1) polimerni materijali i njihovi kompoziti, (2) titan i njegove legure, (3) aluminij i njegove legure - npr. tehnički čisti Al, Al-Mg, Al-Mn, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Zn- Mg-Cu, (4) bakar i njegove legure, (5) nikel i njegove legure - Ni-Cu (eng. *Monel*), Ni-Mo (eng. *Hastelloy*), (6) plemeniti metali ili legure - Ag, Au, Pt, Zr, Ta, (7) visokolegirani plemeniti čelici i željezni ljevovi–feritni, austenitni, martenzitni, (8) duplex čelici i ljevovi, maraging čelici, (9) porculan, (10) staklo, (11) emajl, (12) tehnička keramika i (13) grafitni (ugljični) materijali [24].

#### 2.4.4 Konstrukcijsko-tehnološke mjere

Mnoge konstrukcijske i tehnološke mjere mogu znatno usporiti korozijski proces te samim time produljiti vijek trajanja opreme. U tom smislu osnovna pravila su: (i) za toplinske uređaje predvidjeti djelotvoran sustav za hlađenje konstrukcijskog materijala, (ii) konstrukciju oblikovati što jednostavnije kako bi se mogla lako čistiti i kvalitetno zaštititi prevlakama, (iii) onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina u uređaju, (iv) izbjegavati visoke temperature, tlakove, naprezanja i brzine gibanja medija ako to nije nužno, (v) provoditi plansko i preventivno održavanje i (vi) racionalno kombinirati konstrukcijske materijale i metode zaštite [19-22,24].

Pri dizajniranju novih postrojenja i objekata često se moraju pronaći kompromisi koji ovise o resursima, pozicioniranju komponenata unutar proizvoda, dostupnom materijalu, cijeni objekata i komponenata potrebnih za gradnju. Kod konstruiranja novih proizvoda i objekata kao što su marine, platforme za naftne bušotine, mostovi itd. mogu se uštedjeti znatna sredstva ispravnim izvođenjem antikorozijske zaštite, ispravnim pozicioniranjem materijala i oblika strojnih dijelova. Troškovi koji se mogu smanjiti pojavljuju se u obliku smanjene potrebe za prevlačenjem materijala, rjeđem održavanju prevlaka, duljem vijeku trajanja proizvoda. Stoga se pri konstruiranju moraju uzeti u obzir faktori koji utječu na smanjenu pojavu korozije.

Faktori koji utječu na smanjenu pojavu korozije su:

- pozicioniranje,
- oblikovanje,
- kretanje fluida,
- kompatibilnost materijala,
- interkristalna korozija na rubovima ekstrudiranih i valjanih profila,
- efekti lutajućih struja,
- galvanska korozija,

- izolacija,
- naprezanja.

Kod **pozicioniranja** važno je uzeti u obzir izloženost opreme vjetru i česticama u zraku. Od velike važnosti su i godišnja doba za opremu koja je izložena utjecajima korozije samo dio sezone, npr. turistička oprema, oprema za skijanje, itd. Pri tome treba uzeti u obzir smjer vjetrova koji pušu, npr. s mora na kopno, pozicioniranje gradnji u odnosu na smjer vjetrova koji nose korozijske izvore (kapljice mora, čestice dimnih plinova itd.).

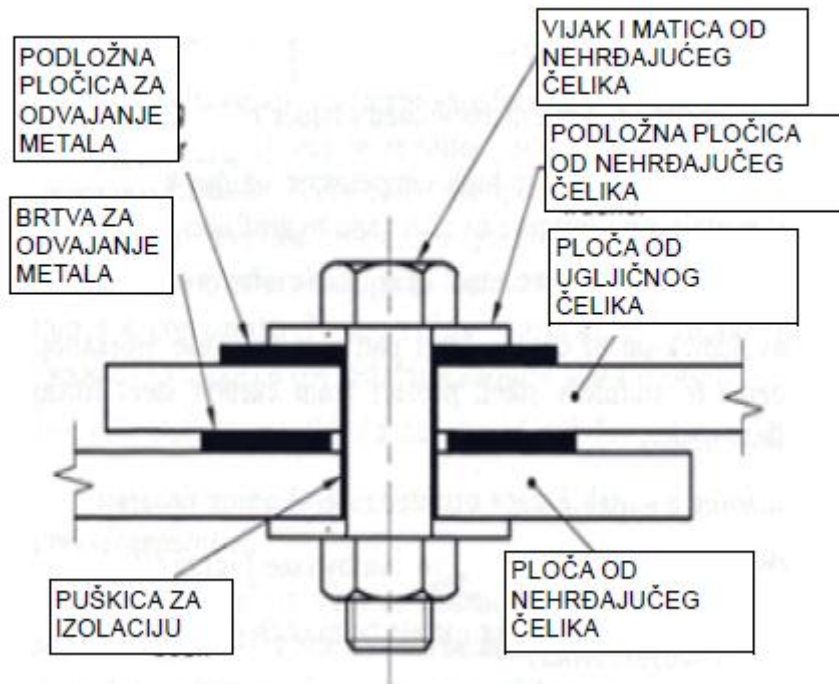
Kod **oblikovanja** glavni smisao je da se izbjegnu situacije koje dovode do pojave korozije ili ju ubrzavaju. Praktički beznačajnim troškovima prilikom konstruiranja mogu se uštedjeti velika sredstva tijekom eksploatacije. Ako se ne obraća dovoljno pozornosti kod konstruiranja korozijski procesi se mogu pojaviti na područjima gdje se javlja zapljuskivanje medija, brzi protoci tekućina, zadržavanje tekućina, postojanje prepreka toku plinova i tekućina itd. Ovi problemi dovode do oštećivanja površine materijala i kraćeg vremena trajanja opreme.

**Kretanje fluida** ne smije biti s prevelikim brzinama jer se time oštećuje materijal i povećavaju otpori strujanju, a time i vrtloženje medija. U obzir treba uzeti odnos sastava medija koji struji i materijala od kojeg je napravljena stjenka cijevi ili spremnika uz kojeg medij struji. Određeni geometrijski oblici mogu dovesti do otežanog protoka i pojave vrtložnog strujanja, što pogoduje pojavi korozije i erozije. Na mjestima gdje se ne mogu izbjeći direktni udari struje fluida u stijenku, treba koristiti zamjenjive zaštitne pločice ili rešetke za prigušivanje strujanja.

**Odabirom i kompatibilnošću materijala** smanjuje se pojava galvanske korozije koja se javlja zbog dodira dvaju različitih metala i prisustva elektrolita. Često je neophodno da se u konstrukcijama koriste različiti materijali. Potrebno je koristiti materijale koji se „dobro podnose”, odnosno koji imaju približno isti potencijal za tekućinu (otopinu) kojoj su izloženi. Na slici 21 je prikazano kako ispravno, s pogleda na koroziju, spojiti dva metalna dijela s vijkom od materijala koji dovodi do korozije. Galvanska korozija se pojavljuje i na granicama zrna, no to se prilično dobro izbjegava propisno izvedenim procesima obrade i odabirom materijala [19-22,24].

**Korozija ispod izolacije** je vrlo česta u praksi. Glavni razlozi su nedovoljno očišćene površine na koje naliže izolacija, zatim nedovoljno kvalitetni materijali za izolaciju, pucanje izolacije usljed prevelikog pritiska. Konstrukcijskim zahvatima, odabirom kvalitetnijih masa za brtvljenje i odabirom materijala otpornih na koroziju može se efikasno smanjiti mogućnost pojave korozije ispod izolacije. Ako su pokraj korozijskog medija prisutni i utjecaji mehaničke napetosti materijala, korozija se ubrzava i dovodi do vrlo naglog i nepredvidivog razaranja materijala.

**Napetosna korozija** je vrlo opasna i nepredvidiva. Pri konstrukciji treba voditi računa o izbjegavanju naprezanja kod dijelova koji su izloženi korozivnom mediju ili izbjegavati korozivne medije kod takvih pozicija. Napetosna korozija može se pojaviti i zbog naglih temperaturnih oscilacija. Pri konstruiranju treba izbjegavati profile oštih bridova.



**Slika 21.** Prikaz ispravno izvedenog spoja nehrđajućega i ugljičnog čelika s vijkom [25]

## 2.4.5 Zaštita prevlačenjem

Korozija metala može se zakočiti ili spriječiti nanošenjem prevlaka koje služe kao barijera prema agresivnom mediju. Prevlake mogu biti metalne i nemetalne. Nemetalne prevlake mogu biti organske i anorganske. Metalne se prevlake, pored zaštite od korozije, nanose na površinu drugog metala i u svrhu promjene određenih fizikalno-mehaničkih svojstava površine kao što je tvrdoća, otpornost na trošenje, električna vodljivost, estetika itd. Nemetalne anorganske prevlake nanose se kemijskim ili fizikalnim postupcima. Fizikalno se takve prevlake nanose izvana, tj. bez sudjelovanja podloge (prevlake emajla, betona). Kemijski se prevlake najčešće oblikuju procesom u kojem sudjeluje površina podloge (konverzijske podloge). Prevlake se često koriste i za zaštitu od mehaničkog trošenja, estetskih razloga ili pak za regeneraciju istrošenih dijelova. Zaštitno djelovanje prevlaka ovisi o vrsti prevlake, njenoj debljini, stupnju kompaktnosti i čvrstoći prijanjanja te postupku samog nanošenja koji uključuje predobradu metalne površine za prevlačenje, nanošenjem u užem smislu i završnu obradu prevlake [18-22,24].

Metalne i nemetalne zaštitne prevlake i premazi su najčešći oblik zaštite od korozije. Metalne prevlake mogu imati galvansko djelovanje ili su otpornije na koroziju od osnovnog materijala pa djeluju kao barijera prema utjecajima okoliša. Nemetalne prevlake mogu biti oksidi, npr. aluminijski, netopljive soli na željezu i čeliku te keramike i organski premazi. Komponente zaštitnog premaza su: vezivo, otapalo, pigmenti (daju boju i neprozirnost), punila i ostalo.

Razvrstavanje premaza može se provesti prema: broju komponenata, trajnosti, načinu sušenja, generičkim tipovima itd. Premazi mogu biti jednokomponentni ili dvokomponentni. Obzirom na način sušenja premaza možemo ih podijeliti na: konvertibilne premaze (premazi koji se

suše oksidacijom ili polimerizacijom) i nekonvertibilne premaze (premazi koji se suše isparavanjem otapala i koji nakon nanošenja ne prolaze kroz neke znatnije kemijske promjene). Prevlakama i premazima razdvaja se konstrukcijski materijal od agresivnog djelovanja okoliša [18-22,24].

Organske prevlake nanose se na metalne površine obično u dva ili više slojeva koji čine sustav premaza, a to su: (1) **bojenje i lakiranje**, (2) **plastifikacija**, (3) **gumiranje**, (4) **bitumenizacija** i (5) **konzervacija** [18-22,24]. Premazna sredstva mogu sadržavati netopljive prahove (pigmente i punila) koji daju nijansu i čine premaze neprozirnim, kao i različite dodatke (aditive). Lakovi mogu biti prozirni ili čak nebojeni, a ako su pigmentirani, razlikuju se od boja većom glatkoćom, sjajem i tvrdoćom prevlake. Boje i lakovi se najčešće nanose višeslojno, a svrha im je većinom zaštitno-dekorativna. Plastifikacijom se na metalne i nemetalne podloge nanose prevlake od plastičnih masa veće debljine (obično 0,2-5 mm) koje se nazivaju i oblogama.

Mnoge su takve prevlake po sastavu vrlo srodne premazima s poliplastičnim vezivima, ali se razlikuju od njih po tehnologiji nanošenja. Primjenjuje se velik broj postupaka, među kojima su najvažniji: oblaganje ljepljenjem, vruće prskanje, nataljivanje, fluidizacija i elektrostatičko naprašivanje [18-22,24]. Ostali oblici zaštite od korozije kao što su gumiranje, bitumenizacija i konzervacija ne navode se pobliže jer su usko specifični i upotrebljavaju se samo u posebnim situacijama na posebnim postrojenjima (npr. gumiranje posuda i cjevovoda u postrojenjima kemijske pripreme vode, bitumenizacija ukopanih spremnika nafte i lož-ulja, i slično).

### **Priprema površine metala prije nanošenja prevlaka**

Korektno izvođenje tehnoloških operacija od iznimne je važnosti u tehnologiji nanošenja premaza. To podrazumijeva pripremu podloge za nanošenje premaza tj. čišćenje i pripremanje materijala radi što boljeg prijanjanja prevlake. Nanošenje premaza na nepripremljenu ili neadekvatno pripremljenu površinu rezultira nekvalitetnom prevlakom. Nečistoće se uklanjaju postupcima čiji karakter i redoslijed ovise o stupnju onečišćenja, vrsti prevlake i željenom izgledu proizvoda.

Postupci pripreme površine prije zaštitnog prevlačenja su [22-24]:

- mehanički,
- kemijski,
- elektrokemijski,
- termičkom obradom,
- odmašćivanje.

Prevlake se najčešće dijele na: **metalne, anorganske i organske**.

#### ➤ **Metalne prevlake**

Metalne prevlake najčešće se nanose jednom od sljedećih tehnika [22-24]:

- vruće uranjanje,
- elektrodepozicija,
- štrcanje,

- difuzija,
- navarivanje,
- vakuumska depozicija,
- ionska izmjena,
- oblaganje ili platiniranje.

Metalne prevlake mogu imati galvansko djelovanje (u nekim literaturama se navode kao anodne prevlake, npr. cinkove, manganske, kadmijeve i aluminijske prevlake) ili metal s kojim se prevlači može imati bolja antikorozivna svojstva tako da služi za odvajanje osnovnog materijala od okoline (u nekim literaturama se nazivaju katodne prevlake, npr. prevlake nikla, kroma i olova).

### ➤ Anorganske prevlake

Anorganske nemetalne prevlake nanose se kemijskim ili mehaničkim postupkom s ili bez prisustva električne struje. Tretiranje površine, kod kemijskih nemetalnih prevlaka, mijenja površinski sloj metala u sloj jednog ili više oksida. Taj novonastali sloj oksida ima bolja antikorozivna svojstva. Nerijetko taj sloj predstavlja dobru podlogu za daljnje nanošenje ostalih vrsta prevlaka. Anorganske prevlake dobivene mehaničkim putem slabije prijanjaju za podlogu. Mehaničke anorganske prevlake se dobivaju emajliranjem ili nanošenjem sloja betona.

**Emajliranje** je nanošenje sloja na bazi alkalijsko-borosilikatnog stakla na površinu metala, najčešće to su čelični limovi i proizvodi od čeličnih lijevova. Emajliranje se provodi tako da se stakleni prah nanese na metal te se pečenjem dobiva kompaktni sloj na površini. Modificiranjem stakla mogu se dobiti slojevi koji predstavljaju dobru zaštitu metala u jako agresivnim atmosferama. Nedostatak emajla je što ima malu žilavost te je jako podložan pucanju čak i pri manjim udarcima. Kemijskim putem najčešće se nanose oksidni, kromatni i fosfatni slojevi. Prevlaka ima bar djelomično karakter korozijskog produkta.

**Oksidne** prevlake najčešće se nanose na čelik, aluminij i bakar te neke njihove legure. Kod čelika to je najčešće proces bruniranja kojim se dobiva sloj oksida koji je plemenitiji od samog čelika, ali nije pogodan za zaštitu od korozije zbog svoje poroznosti tako da se brunirani sloj impregnira strojnim uljem.

**Fosfatne** prevlake najčešće se koriste na čeliku. Karakteristike fosfatnih prevlaka je da su prilično krte, dobar su izolator i dobro prijanjaju za površinu osnovnog materijala. Deblje fosfatne prevlake služe za antikorozivnu zaštitu. Nedostaci prevlake su poroznost te se često mora naknadno impregnirati strojnim uljem ili se kromatiraju. Deblje prevlake mogu imati i pogodna svojstva za obradu metala deformiranjem tako da smanjuju trenje između otkovka i alata za kovanje.

**Kromatirane** prevlake nanose se najčešće na prevlake cinka i kadmija. Funkcija kromatiranih površina je da djeluju pasivizirajuće na osnovni metal zbog postojanja kromat iona  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Postupak kromatiranja je brz i jeftin i pruža dobru zaštitu od atmosferilija, no slojevi nisu otporni prema abraziji, vrlo dobro prijanjaju za podlogu [22-24].

## ➤ **Organske prevlake**

Danas najraširenija metoda zaštite od korozije je nanošenje organskih prevlaka na površinu metala. Organskim prevlakama se smatraju sve one koje čini kompaktnima organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi dobiju nanošenjem organskih premaznih sredstava, uobičajenim premazivanjem, plastifikacijom, gumiranjem i bitumenizacijom [22-24].

Glavni načini razvrstavanja organskih premaza su:

- Prema sastavu – najčešće prema vrsti veziva.
- Prema osnovnoj namjeni – premazi za zaštitu od korozije, premazi protiv biološkog obraštanja, za zaštitu od požara, za bolja mehanička svojstva površina, dekorativni premazi.
- Prema izgledu – sjajne i mat boje, bezbojni premazi, boje, neprozirne boje i lakovi itd.
- Prema podlogama na koje se nanose – premazi za drvo, metal, plastiku, građevinske boje itd.
- Prema broju sastojaka koje se miješaju prije nanošenja – jednokomponentno, dvokomponentno, višekomponentno.
- Prema načinu skrućivanja sloja – fizikalno isparavanje razrjeđivača ili otapala, kemijsko otvrdnjavanje reakcijama s vezivom.

Organske prevlake najčešće se nanose na metalne površine u dva ili više slojeva.

Površina metala treba biti prethodno očišćena i pripremljena za nanošenje temeljnog sloja. Svi slojevi kojima se tretira površina čine sustav premaza. Najčešće se koriste ovi sustavi [22-24]:

- bojenje i lakiranje,
- plastifikacija,
- gumiranje,
- bitumenizacija,
- konzervacija.

Tendencija razvoja premaza kreće se prema razvoju ekološki prihvatljivijih proizvoda s malo ili bez hlapivih tvari koje najviše onečišćuju zrak te mogu biti štetne za zdravlje ljudi pri duljoj izloženosti [20-24].

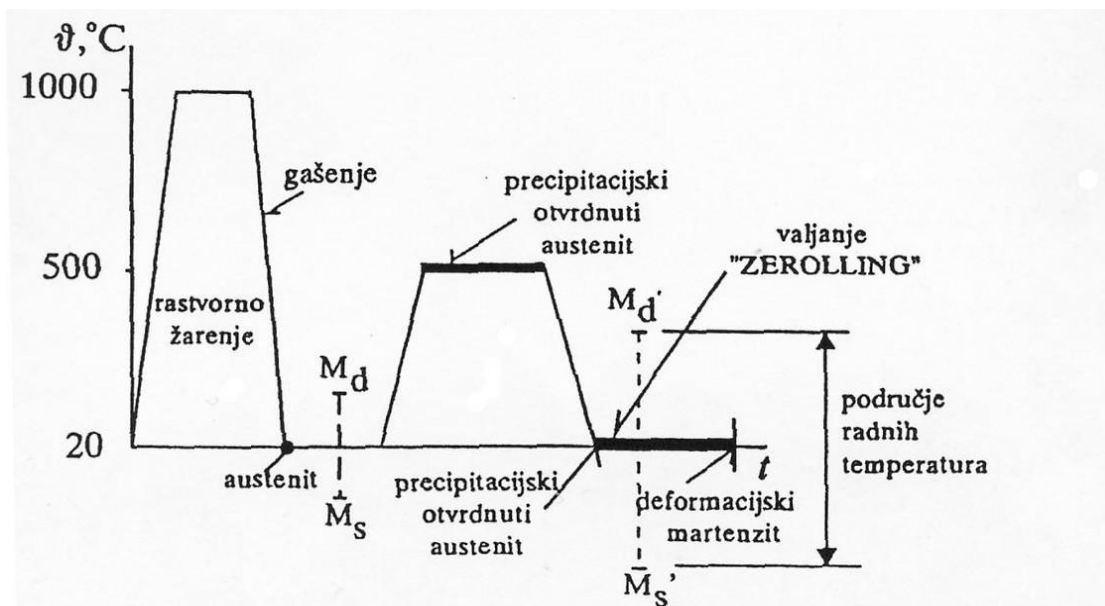
## **2.5 VIŠEFAZNI KONSTRUKCIJSKI ČELICI (TRIP-ČELICI)**

Donedavno su najčešće upotrebljavani tzv. klasični čelici, odnosno čelici dobiveni poznatim klasičnim metalurškim procesima. To su ugljični, legirani i nehrđajući čelici. Ti čelici su i danas najupotrebljavaniji, međutim u nekim industrijskim granama njihova svojstva više nisu dostatna. Kao primjer može se navesti automobilska industrija koja troši iznimno velike količine čelika. Njezin zahtjev je što čvršći čelik sa dovoljno velikom duktilnosti (elastičnosti), odnosno mogućnošću elastičnog produljenja, što bi u konačnici vodilo tanjim, a čvršćim limovima koji bi bili elastični i kod većih deformacija koje nastaju pri sudarima [26]. To bi vodilo manjoj količini (težini) upotrebe čelika i većoj sigurnosti u vožnji. Manja uporabna količina čelika vodila bi jeftinijoj proizvodnji automobila.



Noviji zahtjevi prerađivačke industrije da se proizvedu čelici povećane čvrstoće uz istovremeno povećanje duktilnosti, potakli su razvoj čitave nove generacije konstrukcijskih čelika, tzv. naprednih viskočvrstih čelika ili AHS-čelika (eng. *Advanced High Strength*), odnosno modernih visokočvrstih niskolegiranih HSLA-čelika (eng. *High-Strength Low Alloy*), što uključuje mikrolegirane čelike, bezintersticijske (IF-čelici)/ultraniskougljične čelike (ULC-čelici), prokaljive čelike (BH-čelici), aluminij, kompozite, dvofazne ili DP-čelike (eng. *Dual Phase*), čelike s transformacijom induciranom plastičnošću ili TRIP-čelike (eng. *Transformation Induced Plasticity*), feritno-bainitne čelike ili FB-čelike (eng. *Ferrite-Bainite*), kompleksno-fazne čelike ili CP- čelike (eng. *Complex Phase*) i čelike kod kojih je plastičnost inducirana pojavom blizanaca ili TWIP-čelike (eng. *Twinning Induced Plasticity*) [26-27]. Osnovno svojstvo ovih čelika je velika čvrstoća i velika duktilnost. To se postiže njihovom višefaznom mikrostrukturom, jer se može kombinirati velika čvrstoća jedne faze s velikom plastičnošću druge faze (takav postupak se naziva *mikrostrukturni inženjering*). Efekt transformacijom inducirane plastičnosti (TRIP-efekt) prvi put je predstavljen 1980., od strane Matsumure i ostalih, kod niskolegiranih čelika s 0,2% C, 1-2% Mn i 1-2% Si [18,19]. Mikrostrukture takvih čelika sastojale su se od 50-60 vol.% ferita, 20-30 vol.% bainita bez karbida, a ostatak je bio visokougljični zaostali austenit s nešto martenzita [25]. Takvi čelici nazvani su modernim TRIP-čelicima da bi se razlikovali od sasvim austenitnih TRIP-čelika. Oni obično u svom sastavu imaju 10-30 vol.% austenita [26,27]. Opći postupak dobivanja TRIP-čelika prikazan je na slici 22 [26,27].

Najviša temperatura nastanka deformacijskog martenzita  $M_d$  mora biti niža od temperature plastičnog oblikovanja (500 °C), a viša od radne temperature [26,27]. Temperatura početka stvaranja martenzita pri gašenju  $M_s$  mora biti niža od sobne temperature. TRIP je varijanta postupka zvanog *Ausforming* [22,25]. Nakon homogenizacijskog žarenja i gašenja visoko legirani TRIP-čelici imaju austenitnu mikrostrukturu (visoko legirani TRIP: 0,3% C; 1% Si; 9% Cr; 8% Ni; 0,4% Mo) ili feritno-bainitno-austenitnu mikrostrukturu (niskolegirani TRIP: 0,1-0,4% C; 0,3-2,0% Si; 1,0-3,0% Mn; 0,05-2,0% Al). Nisko legirani TRIP-čelici imaju mikrostrukturu s oko 50% ferita, 35 do 40% bainita te s oko 15% metastabilnog zaostalog austenita [27].



Slika 22. Opći postupak dobivanja TRIP-čelika [26]

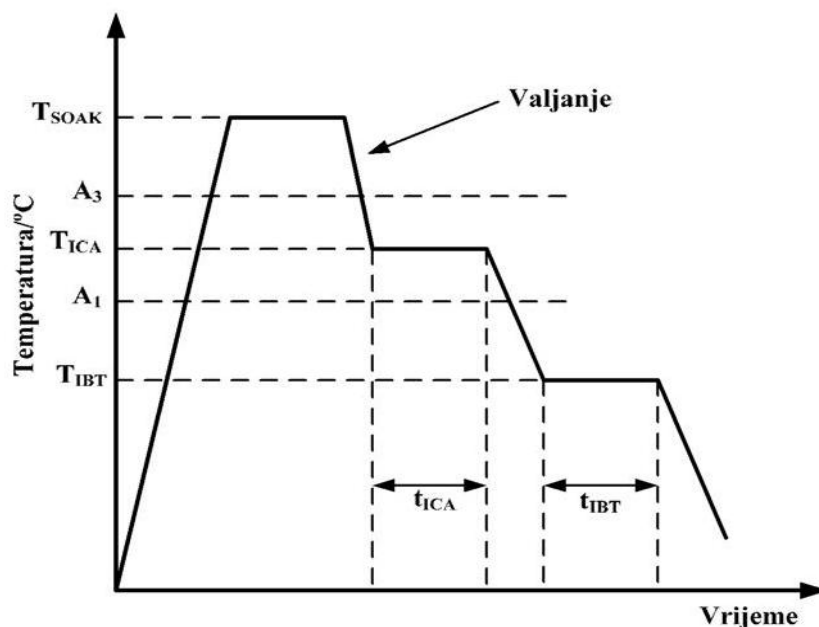
TRIP postupak se primjenjuje na austenitne legure koje su sposobne za pretvorbu u deformacijski martenzit tijekom oblikovanja blizu sobne temperature (eng. “Zerolling“). Prilikom deformacije takvih čelika austenit pri sobnoj temperaturi prelazi u tzv. martenzit induciran deformacijom što ovim čelicima daje odličnu kombinaciju čvrstoće i žilavosti. TRIP čelici moraju imati vrlo precizno reguliran sastav kako bi temperatura nastanka deformacijskog martenzita  $M_d$  bila takva da omogući oblikovanje, pri  $\sim 500^\circ\text{C}$  bez pretvorbe, u deformacijski martenzit. Nasuprot tome, temperatura  $M_s$  mora biti niža od  $0^\circ\text{C}$  kako pri gašenju ne bi nastao martenzit gašenja [27].

### Proizvodnja TRIP-čelika valjanjem

Moderni TRIP-čelici proizvode se u dva oblika: kao (i) toplo valjani i (ii) kao hladno valjani i žareni [27].

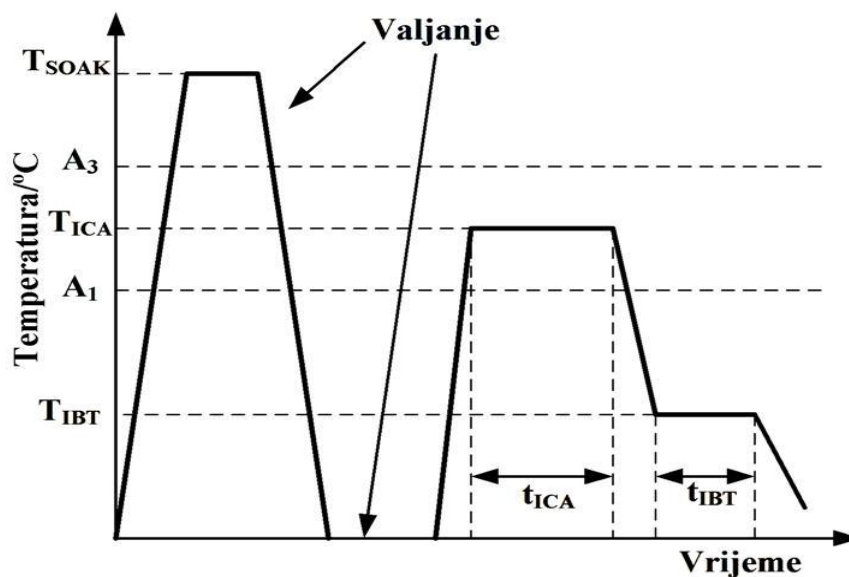
**Toplo valjani TRIP-čelici** proizvode se termodinamičkim procesom prikazanim na slici 23.

Proces proizvodnje počinje zagrijavanjem slabova na temperaturu  $T_{SOAK}$  u austenitnom režimu, poslije čega slijedi završna deformacija pri sniženoj temperaturi. Materijal se tada žari na temperaturi  $T_{ICA}$  unutar vremenskog perioda  $t_{ICA}$ , poslije čega se brzo ohladi na temperaturu izotermičke bainitne transformacije  $T_{IBT} \approx 300-500^\circ\text{C}$  ( $M_s < T_{IBT} \ll A_1$ ) [27]. Tijekom ubrzanog hlađenja s temperature  $T_{ICA}$  na temperaturu  $T_{IBT}$ , poželjno je da se malo austenita pretvori u ferit ili perlit. Materijal se zatim namata u kalem na ili blizu temperature  $T_{IBT}$  uz izotermičko ili blizu izotermičkog zadržavanja određeno vrijeme  $t_{IBT}$ . Pri toj temperaturi većina zaostalog austenita pretvori se u bainitni ferit (što je poželjno) ili u bainit (što je nepoželjno). Namotani kalem se zatim hladi na sobnu temperaturu pri čemu zaostane nešto austenita, dovodeći do kompleksne mikrostrukture koja se sastoji od interkritičkog ferita, površinskog ferita, smjese bainit/bainitni ferit, zaostalog austenita i možda male količine perlita ili martenzita.



**Slika 23.** Način proizvodnja toplo valjanih limova iz TRIP-čelika [27]

Hladno valjani TRIP-čelici proizvode se termodinamičkim procesom prikazanim na slici 24.



Slika 24. Način proizvodnje hladno valjanih limova iz TRIP-čelika [27]

Materijal prvo prolazi kroz proces toplog valjanja u austenitnom režimu, a zatim se hladi na sobnu temperaturu što rezultira mikrostrukturom ferit+perlit [27]. Nakon toga se provodi hladno valjanje materijala, poslije čega se čelik ponovno zagrijava do temperature  $T_{ICA}$ . Tijekom tog interkritičnog žarenja, perlit formiran nakon toplog valjanja će se otopiti stvarajući austenit, ali pod pretpostavkom da je vrijeme  $t_{ICA}$  dovoljno dugačko ( $> \approx 30-60$  s). Time se dobiva  $(\alpha+\gamma)$  interkritična struktura, koja se onda brzo hladi (da bi se izbjegao perlit ili stvaranje površinskog ferita) i podvrgava izotermičkom držanju na temperaturi  $T_{IBT}$ , odnosno temperaturi stvaranja bainita [27]. Znači, za nastanak željene mikrostrukture kod hladno valjanih modernih TRIP-čelika zahtijeva se obrada žarenjem u dva stupnja [27].

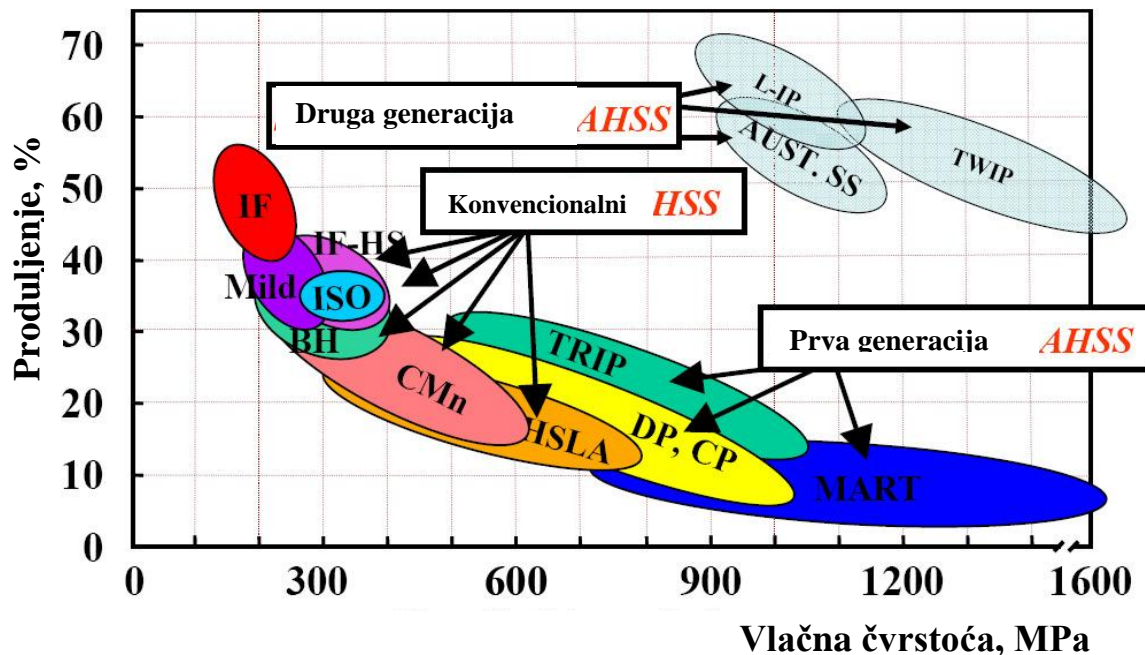
### Mehanička svojstva modernih TRIP-čelika

Postoji mnogo činitelja koji utječu na mehanička svojstva TRIP-čelika, a najznačajniji među njima su udio faza, stabilnost zaostalog austenita i uvjeti ispitivanja pri čemu je temperatura daleko najvažnija. Naime, svojstva se poboljšavaju samo do određene visoke temperature. U tablici 2 prikazana su mehanička svojstva nekoliko tipičnih TRIP-čelika [26]:

Tablica 2. Mehanička svojstva nekoliko tipičnih TRIP-čelika [26]

redni broj *	prosječni sastav čelika, %						obradba TRIP		svojstva		
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	valjanje, %C	$\epsilon$ , %	$R_m$ , N/mm <sup>2</sup>	$R_{p0,2}$ , N/mm <sup>2</sup>	$A_5$ , %
1	0,3	2,0	3,0	9,0	8,0	(4,0)*	450	80	1530	1450	35
2	0,2			18,0	7,0	-	500	80	1550	1300	35
3	0,25			-	24,0	4,0	400	80	1230	1150	40
4	0,4		15,0	-	-	-	500	80	1300		14
5	0,24	2,0	2,0		21,0	4,0					

Na slici 25 prikazan je dijagram produljenje-naprezanje (vlačna čvrstoća) za sve moderne konstrukcijske HSS (konvencionalne) čelike i AHSS (napredne) čelike nove generacije.



**Slika 25.** Dijagram odnosa produljenja (eng. *Elongation*) i vlačne čvrstoće (eng. *Tensile Strength*) za konvencionalne (eng. *High-Strength Steels*, HSS) i napredne (eng. *Advanced High-Strength Steels*, AHSS) visokočvrste čelike [28]

### Karakteristični kemijski sastav TRIP-čelika:

Kemijski sastav TRIP-čelika ovisi o tome jesu li niskolegirani ili visokolegirani. Sukladno tome tipični niskolegirani TRIP-čelik sadrži 0,1-0,4% C; 0,3-2,0% Si; 1,0-3,0% Mn; 0,05-2,0% Al. Tipični visokolegirani TRIP-čelici imaju kemijski sastav poput nehrđajućih austenitnih čelika, ali s povišenim sadržajem C (> 0,2% C; 16-20% Cr; 8-12% Ni, eventualno ≈ 4% Mo) [26,27].

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1 UZORCI

Uzorci su pripremljeni iz tri vrste čeličnih traka višefaznog TRIP-čelika različitog kemijskog sastava dobivenog posebnim termomehaničkim postupcima. Radi preglednosti uvida u kvalitetu ispitanih materijala, u tablicama 3 i 4 dan je prikaz njihova kemijskog sastava i mehaničkih svojstava. Navedeni uzorci oznake J, K i VA predstavnici su TRIP-čelika dobivenog posebnim termomehaničkim postupcima, koji daju dobra mikrostrukturalna obilježja zahvaljujući tzv. TRIP-efektu, tj. efektu transformacijom inducirane plastičnosti (EN 10336) [27]. To su nisko legirani konstrukcijski čelici različitog kemijskog sastava, a zajednički im je

niski sadržaj sumpora i fosfora, čime se postiže smanjenje mogućnosti stvaranja uključaka i osigurava povećana čistoća i kvaliteta materijala.

**Tablica 3.** Kemijski sastav ispitanih uzoraka TRIP-čelika (mas.%) [27]

Kemijski element	Kemijski sastav (mas.%)		
	Uzorak J	Uzorak K	Uzorak VA
C	0,2285	0,11	0,21
Mn	1,625	1,56	1,73
Si	0,178	1.18	0,34
P	0,017	0,009	0,010
S	0,0024	0,001	0,0009
Al	1,427	0.054	1,030
N	0,0035	-	-
Cu	0,021	0,01	-
Nb	0,003	0,003	0,017
Ti	0,009	0,007	0,005
Mo	0,006	0,001	0,005
V	0,003	0,003	0,001
Cr	0,043	0,03	0,018
Ni	0,017	0,01	-
Sn	0,005	0,002	-
B	0,0003	-	0,0002
As	0,006	0,003	-
Sb	0,012	-	-
Zr	0,003	-	-
Ca	0,0018	-	-

**Tablica 4.** Mehanička svojstva ispitanih uzoraka TRIP-čelika [27]

Oznaka uzorka	Granica razvlačenja $R_e$ , MPa	Vlačna čvrstoća $R_m$ , MPa	Istezljivost $A$ , %	Kontrakcija $Z$ , %
J	405	693	22,8	63,9
K	398	644	45,7	62,5
VA	512	734	25.5	58.5

Prema podacima iz tablice 4, vidljivo je da ovi TRIP-čelici pripadaju skupini visokočvrstih konstrukcijskih čelika, budući da posjeduju veliku vlačnu čvrstoću  $R_m$  [26,27]. K tome, karakterizira ih višefazna mikrostruktura dobivena kontroliranom termomehaničkom obradom (TMCP) i mikrolegiranjem, što omogućava veliku čvrstoću uz istovremeno povećanu sposobnost deformacije i mogućnost apsorpiranja visoke udarne energije (eng. *Stretch Efekt*). Stoga, ovi visokočvrsti konstrukcijski TRIP-čelici svoju su primjenu našli prvenstveno u automobilske industriji [27].

## 3.2 METODE ISPITIVANJA

### ❖ ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA ( $E_{corr}$ , EIS, Tafel)

#### ✓ **Određivanje korozivnog potencijala $E_{corr}$**

Pri elektrokemijskom ispitivanju obično se mjeri vremenska promjena potencijala između elektroda galvanskog članka pomoću voltmetra kroz koji prolazi slaba električna struja. Za određivanje elektrodnog potencijala potrebno je mjeriti elektromotornu silu između radne elektrode i referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala, koja služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode. U svrhu određivanja korozivnog potencijala  $E_{corr}$  ispitanih višefaznih konstrukcijskih čelika kao funkcije vremena, uzorci oblika pločice očišćeni su brusnim papirima gradacije No. 100, 220, 320, 400, 500 i 600, isprani u destiliranoj vodi i odmašćeni u etanolu. Zatim je uzorak kao radna elektroda jednim dijelom uronjen u medij 0,5 M  $H_2SO_4$  u troelektrodnoj staklenoj ćeliji u kojoj su se nalazile zasićena kalomel elektroda (eng. *Saturated Calomel Electrode, SCE*), kao referentna elektroda i Pt-elektroda kao protuelektroda, slika 26 [27,29,30]. Nakon toga pokrenuta je stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$ , pomoću računalom upravljanoj potencioštata/galvanostata („Parstat 2273“) u trajanju od 30 minuta. Sva elektrokemijska ispitivanja ( $E_{corr}$ , EIS, Tafel) izvedena su u istoj aparaturi i pri temperaturama 20°C, 35°C i 50°C. Nakon stabilizacije  $E_{ocp}$  izvedena su elektrokemijska mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).



Slika 26. Troelektrodna ćelija za provođenje elektrokemijskih mjerenja

#### ✓ **Određivanje korozivnih parametara primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)**

Jedna od metoda mjerenja korozivnih parametara koja se temelji na primjeni izmjenične struje je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), koja se zasniva na odzivu

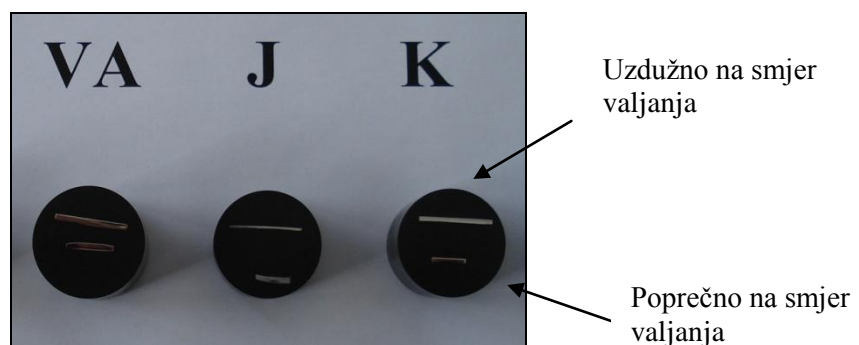
strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. U svrhu istraživanja granice faza elektroda/elektrolit, provedeno je mjerenje impedancije u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom sinusoidnog napona u iznosu od 5 mV. Parametri impedancije analizirani su pomoću softvera ZSIMPWin 3.21. primjenom odgovarajućih modela električnog kruga [27,29,30]. Za svaki uzorak izvedena su dva impedancijska mjerenja, pri čemu je za obradu impedancijskih rezultata korištena srednja vrijednost dobivenih parametara impedancije. Nakon elektrokemijske impedancijske spektroskopije izvedena je potenciodinamička polarizacija ispitanih TRIP-čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### ✓ **Određivanje korozijskih parametara primjenom metode Tafelove ekstrapolacije**

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC tehnike) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC tehnike). Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja, potencioštatička i galvanostatička polarizacija. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon te na temelju anodnih i katodnih krivulja dobivanje slike o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Na potencioštatičkoj polarizaciji zasniva se više metoda za određivanje brzine korozije, kao što su Tafelova ekstrapolacija i određivanje polarizacijskog otpora. U ovom radu izvedena je potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs  $E_{corr}$ , uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s, a korozijski parametri su određeni pomoću softvera PowerCorr™ primjenom Tafelove metode ekstrapolacije i Faradayevih zakona [29,30].

### ❖ **METALOGRAFSKA ISPITIVANJA**

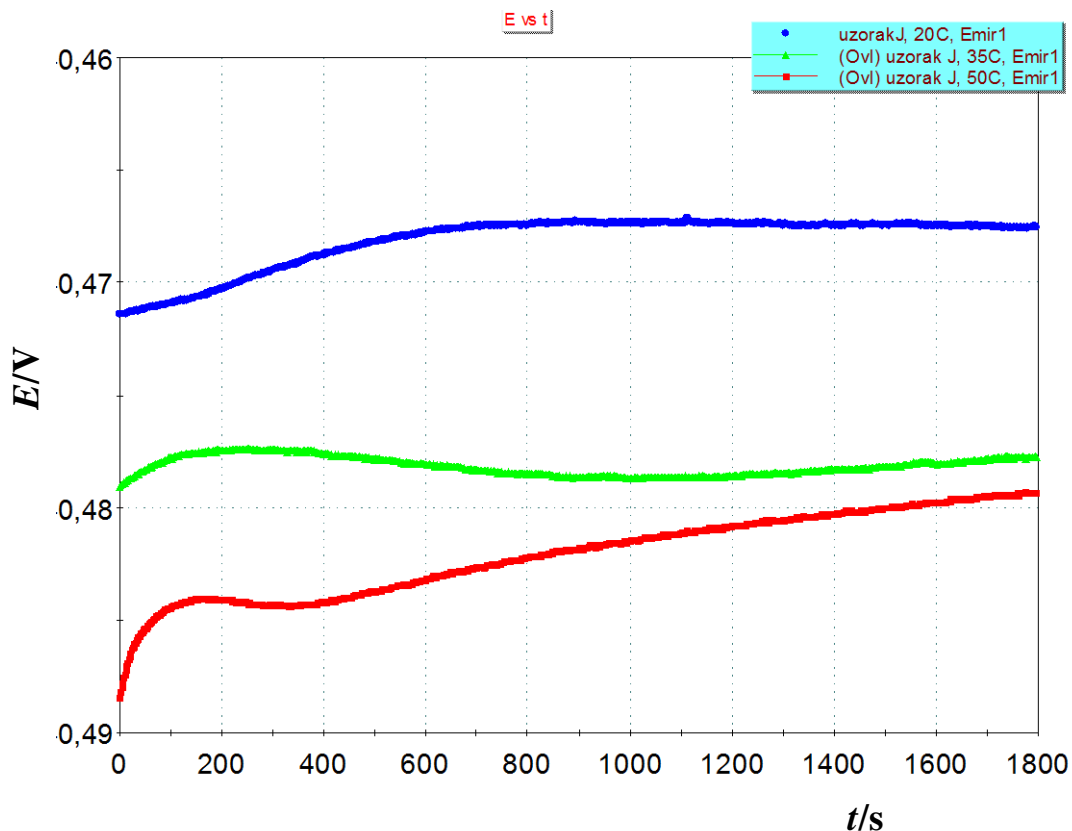
U svrhu ispitivanja mikrostrukture višefaznih konstrukcijskih čelika, metalografski se moraju pripremiti uzorci. Uzorci su metalografski pripremljeni tako da su izrezani uzdužno i poprečno na smjer valjanja te sprešani u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće prešanje uzoraka (SimpliMet® 1000) [27]. Nakon toga, uzorci su strojno izbrušeni (na raznim gradacijama brusnih papira No. 100, 220, 320, 400, 600 i 800, prema svrhi) i ispolirani (suspenzija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje (Büehler) te isprani destiliranom vodom i odmašćeni u etanolu. Tako pripremljeni uzorci (slika 27) nagriženi su u nitalu (5%-tna HNO<sub>3</sub> u etanolu) te promatrani na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom (Olympus GX 51) i sustavom za automatsku obradu slike (AnalySIS® Materials Research Lab) u svrhu snimanja njihove mikrostrukture [27,31].



**Slika 27.** Uzorci višefaznih TRIP-čelika pripremljeni za metalografsku analizu

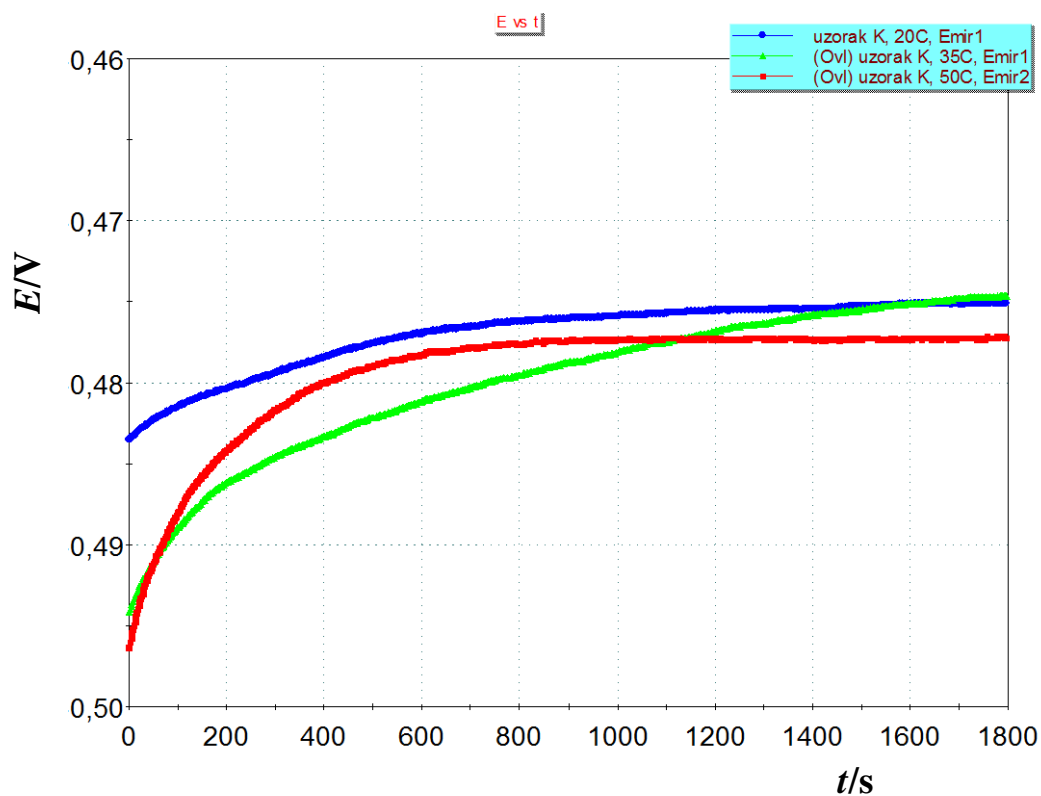
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu primijenjene su i DC- i AC-tehnike u cilju određivanja korozijske otpornosti ispitanih konstrukcijskih čelika. Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$ , a u cilju istraživanja granice faza elektroda/elektrolit i dobivanja informacija o kinetici korozije ispitanih višefaznih čelika u kiselom mediju pri različitim temperaturama, izvedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija pri potencijalu otvorenog strujnog kruga. Ovisnosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitane konstrukcijske čelike u kiselom mediju pri različitim temperaturama prikazane su na slikama 28-30. Dobiveni Nyquistovi EIS-spektri (slike 31-33) za ispitane višefazne konstrukcijske čelike pri različitim temperaturama i njihove analize provedene su primjenom odgovarajućeg modela električnog kruga, što je prikazano na slikama 34-42. Modeliranjem EIS spektara dobiveni su parametri impedancije otpor elektrolita  $R_{el}$ , konstantno fazni element dvosloja  $Q_{dl}$ , mjera heterogenosti površine  $n$  i otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$  te su navedeni u tablicama 5-7.

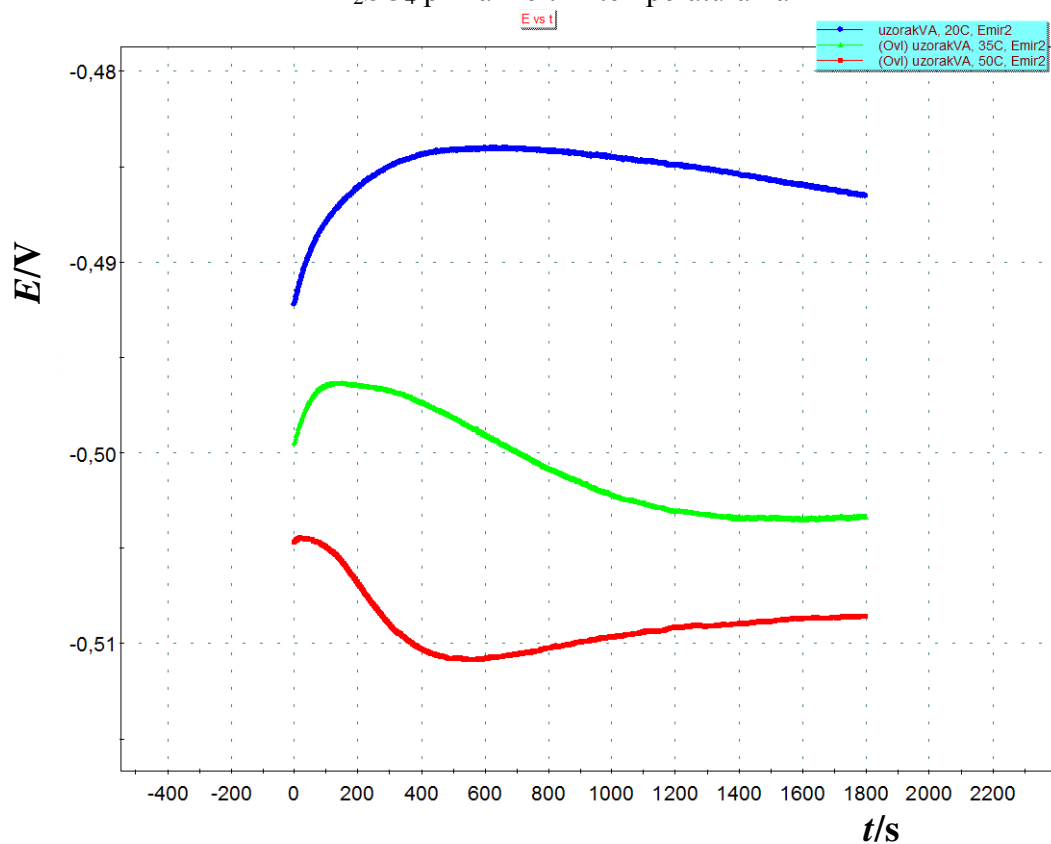


**Slika 28.** Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  pri različitim temperaturama

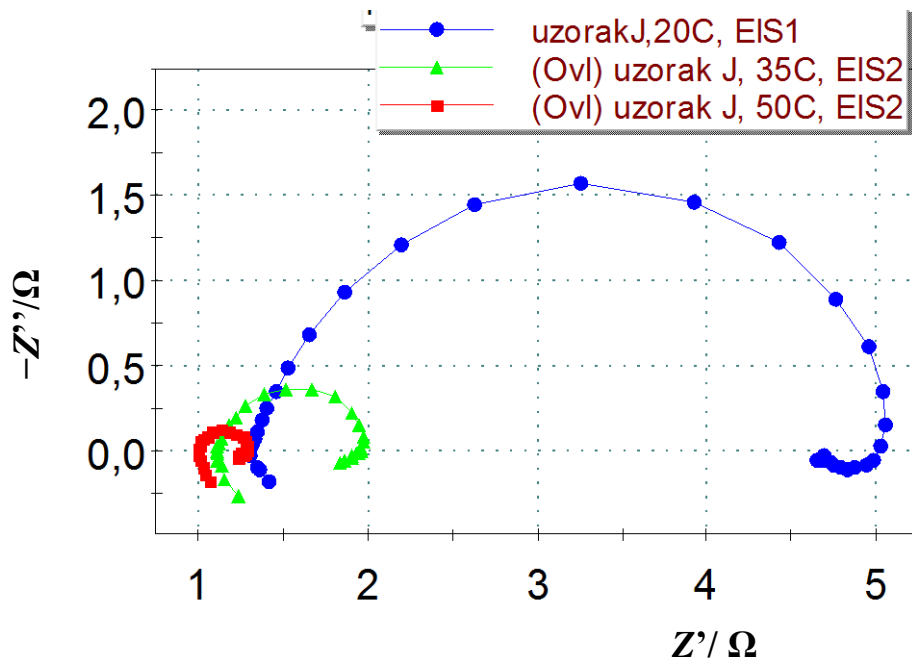




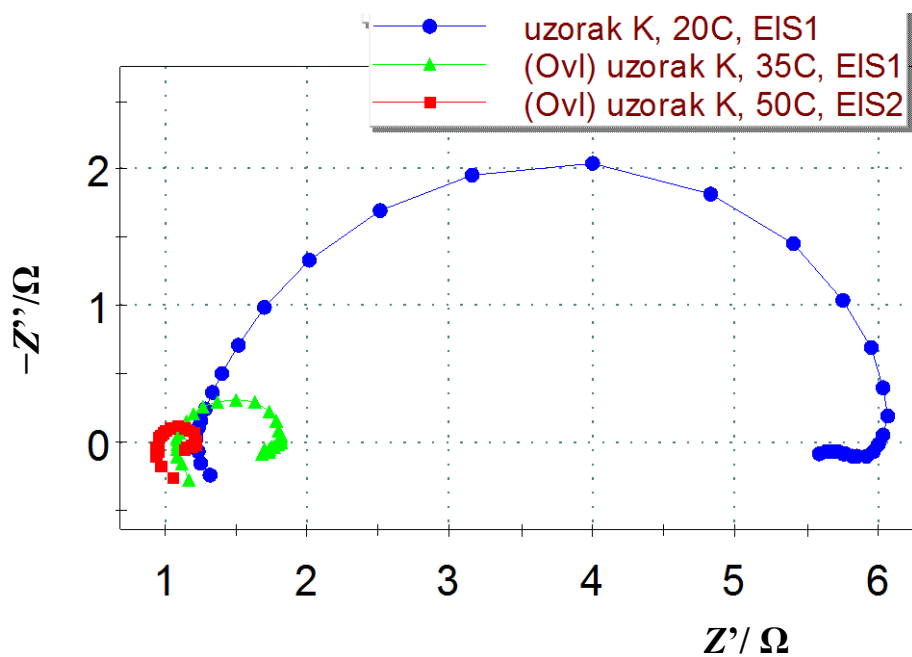
**Slika 29.** Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  pri različitim temperaturama



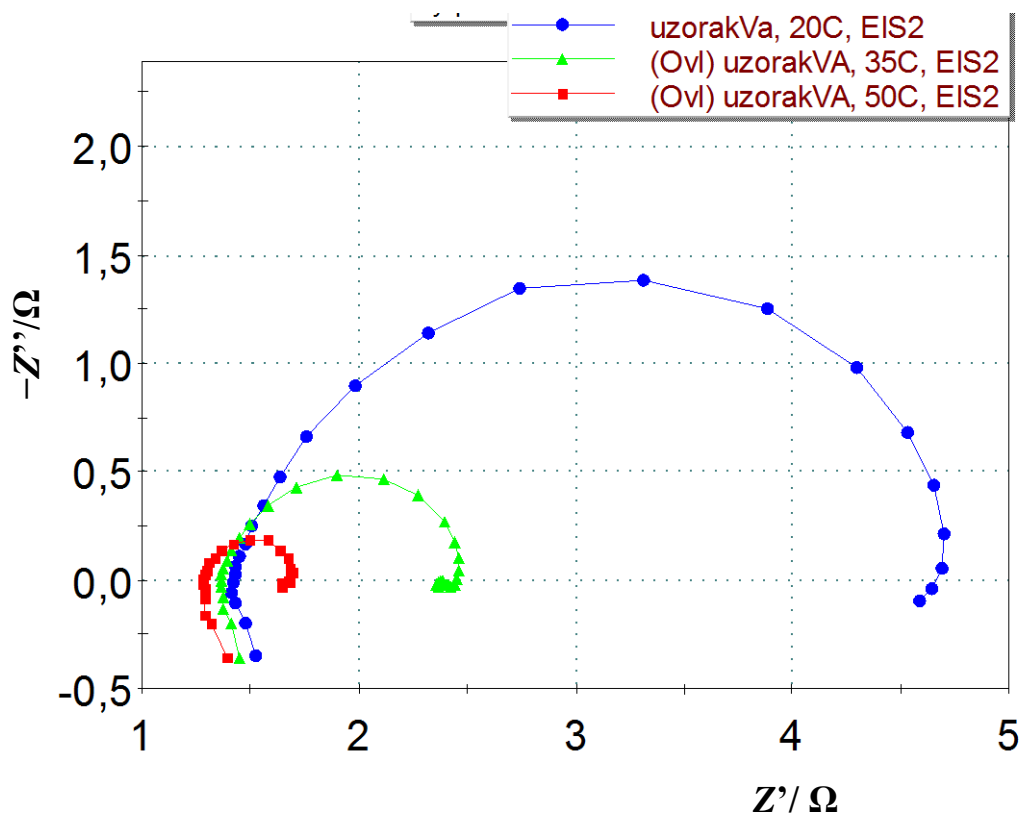
**Slika 30.** Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za TRIP-čelik oznake VA u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  pri različitim temperaturama



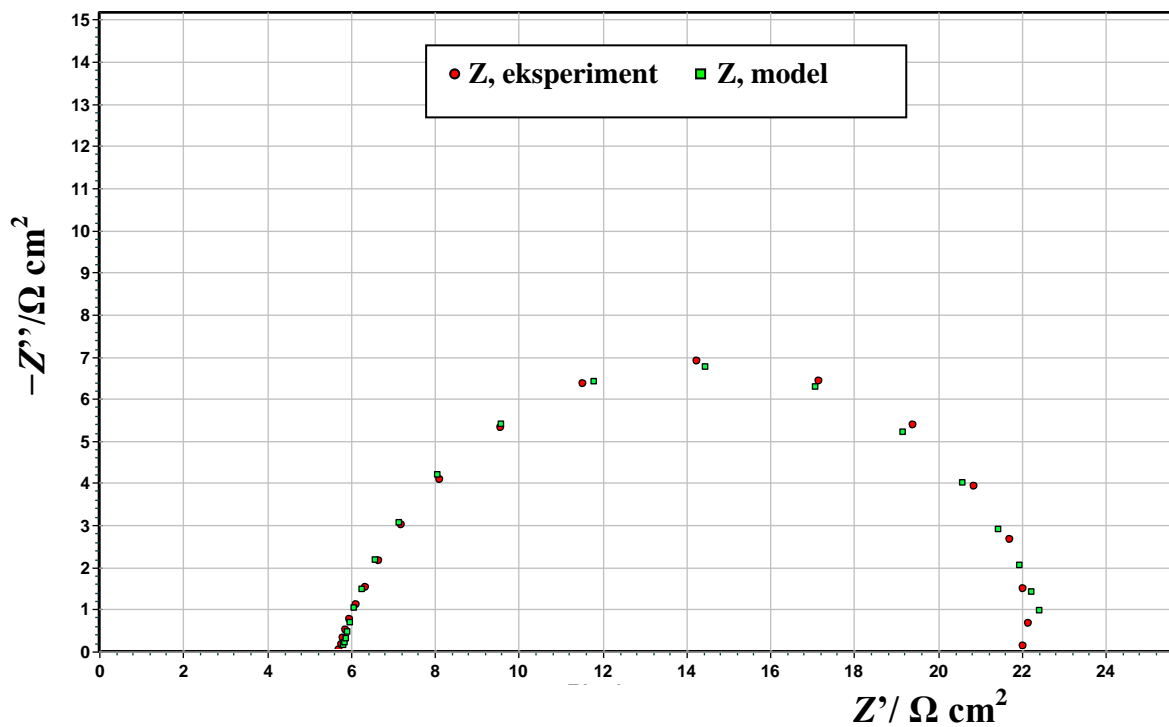
Slika 31. Dobiveni Nyquistovi EIS-spektri za uzorak TRIP-čelika oznake J u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  pri različitim temperaturama



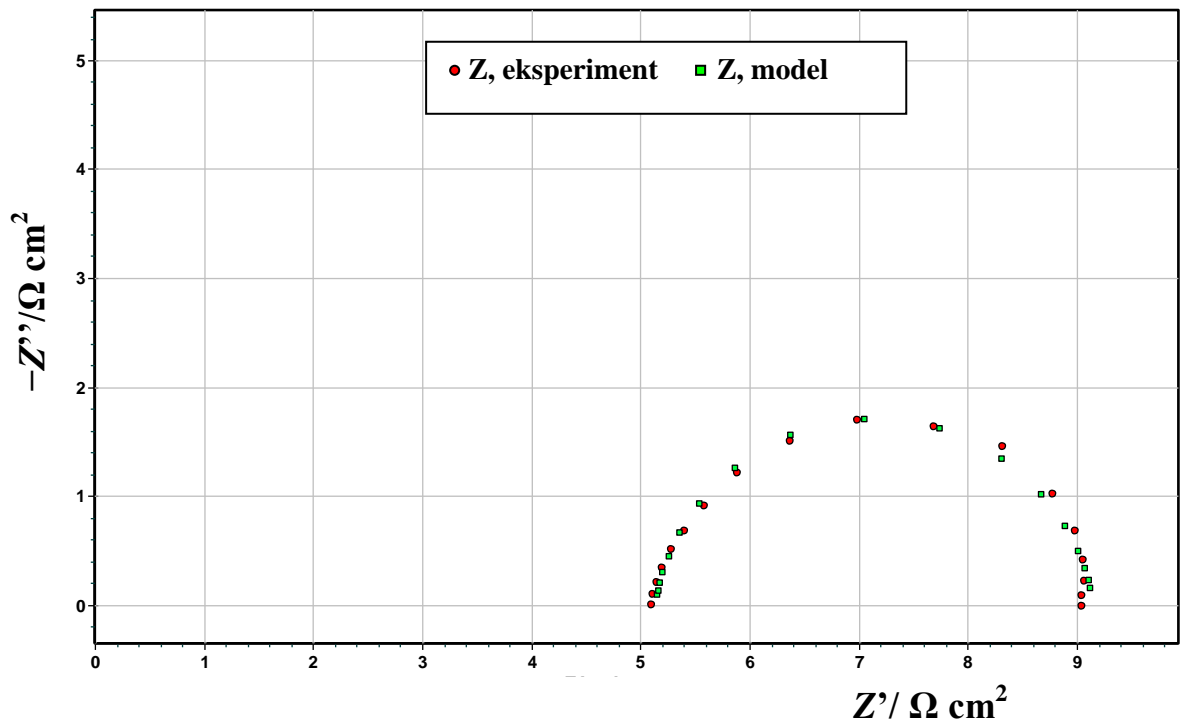
Slika 32. Dobiveni Nyquistovi EIS-spektri za uzorak TRIP-čelika oznake K u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  pri različitim temperaturama



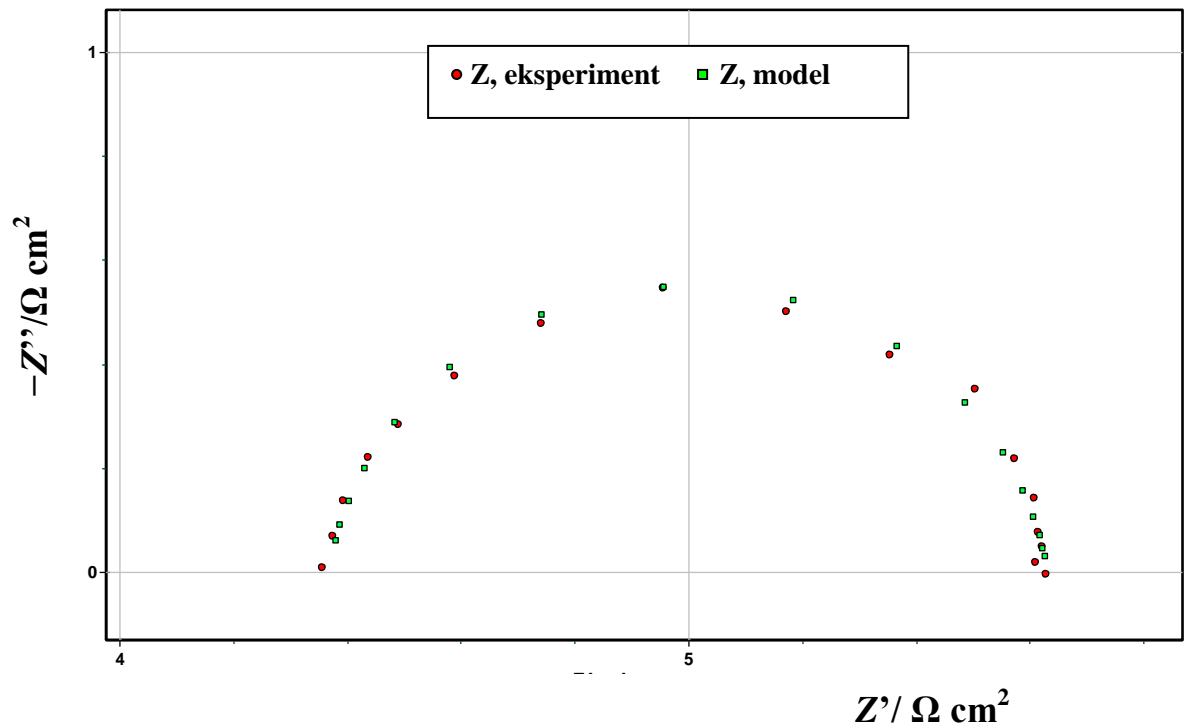
Slika 33. Dobiveni Nyquistovi EIS-spektri za uzorak TRIP-čelika oznake VA u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  pri različitim temperaturama



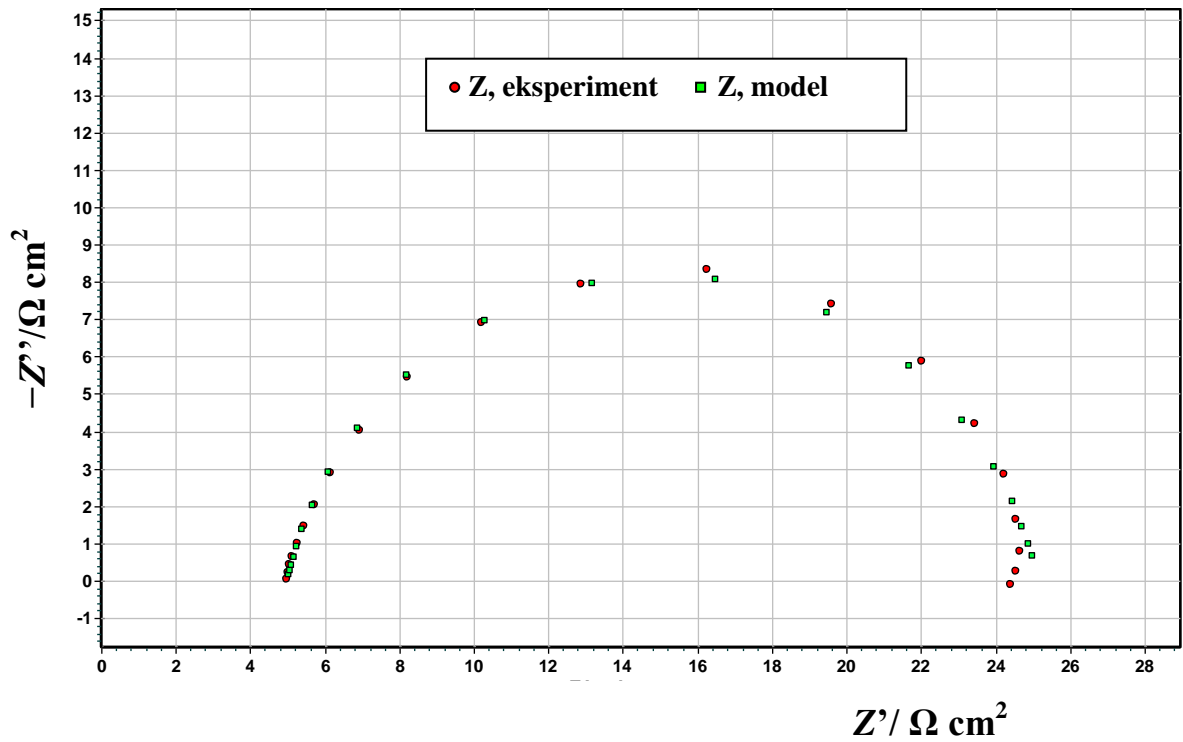
Slika 34. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  i pri temperaturi od 20°C



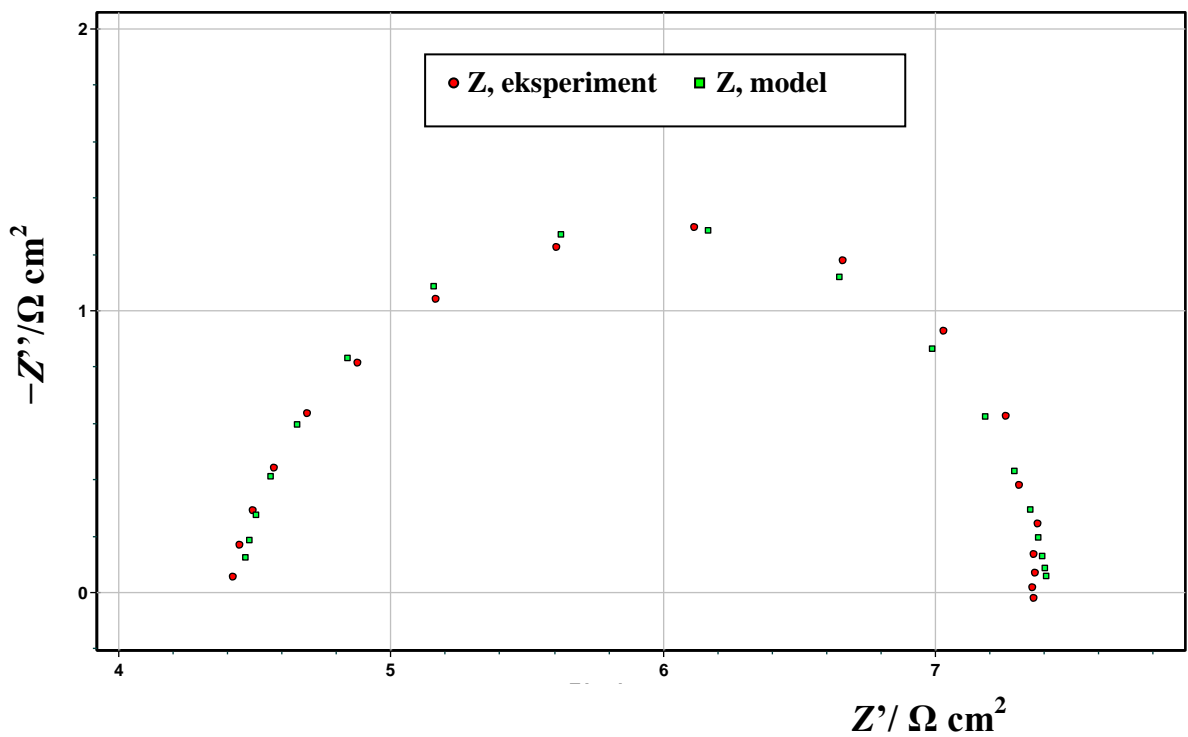
Slika 35. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  i pri temperaturi od 35°C



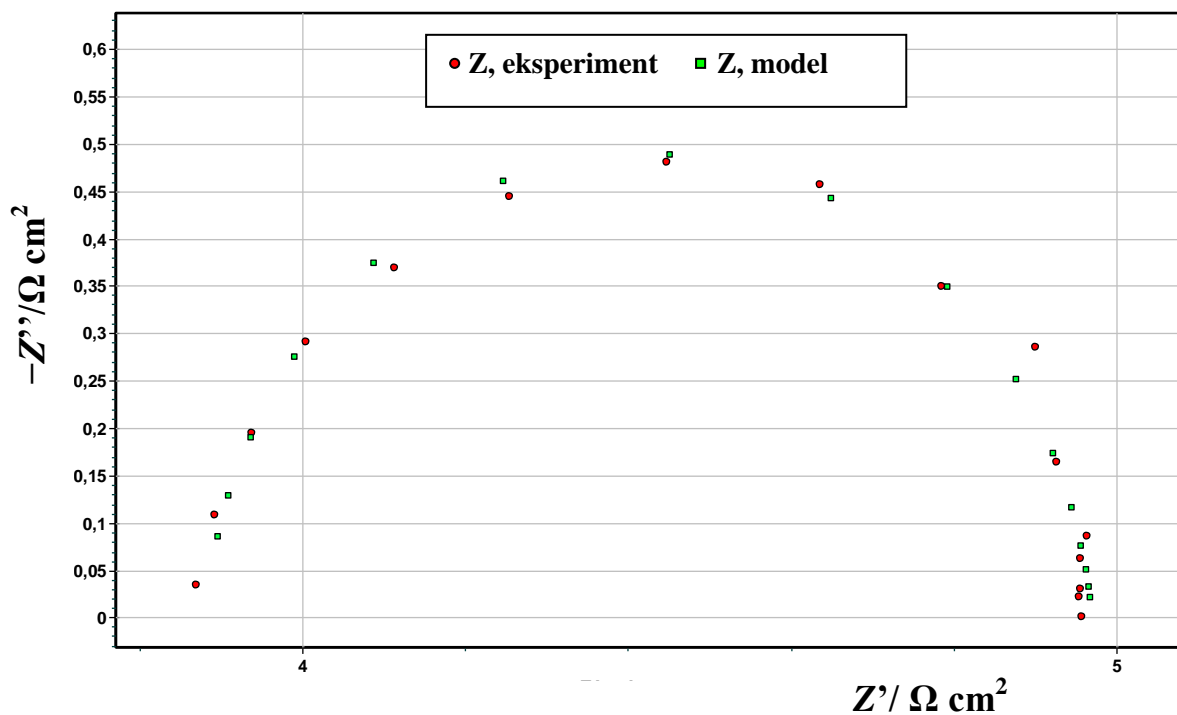
Slika 36. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  i pri temperaturi od 50°C



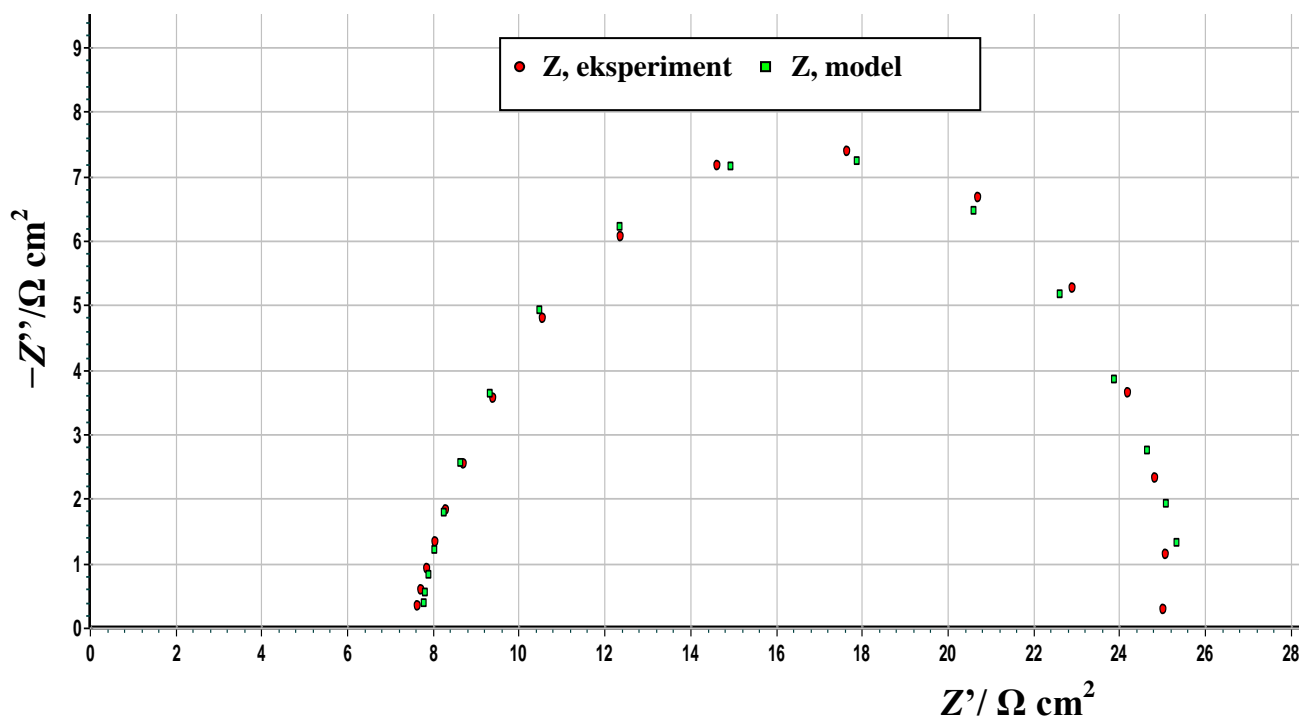
Slika 37. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  i pri temperaturi od 20°C



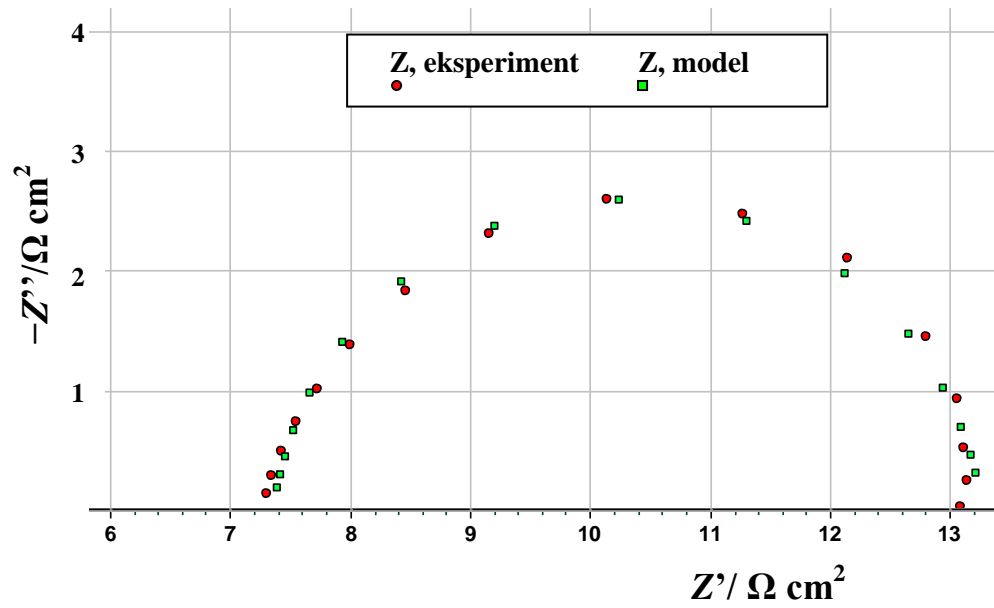
Slika 38. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  i pri temperaturi od 35°C



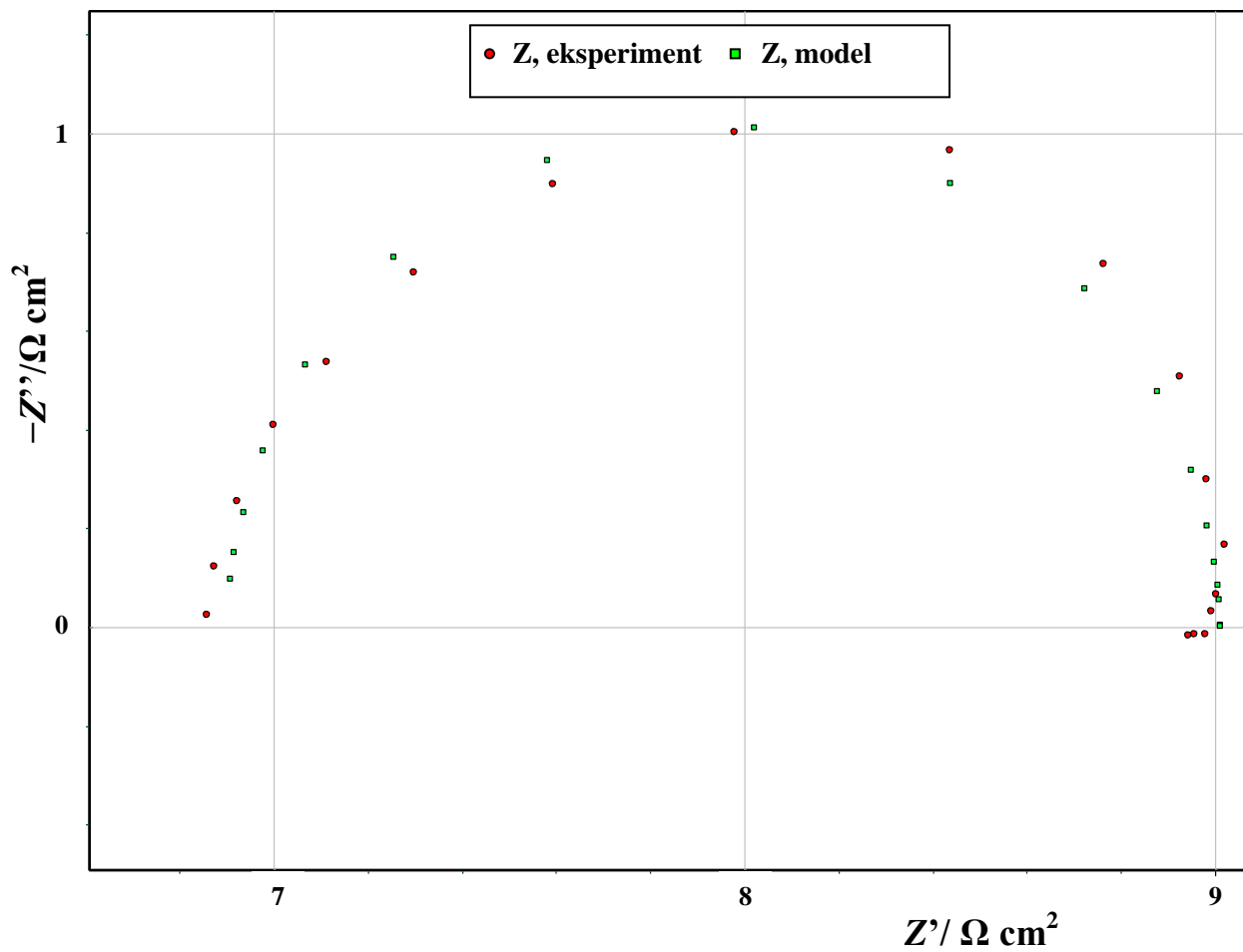
**Slika 39.** Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i pri temperaturi od 50°C



**Slika 40.** Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake VA u mediju 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i pri temperaturi od 20°C



**Slika 41.** Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake VA u mediju 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i pri temperaturi od 35°C



**Slika 42.** Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake VA u mediju 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i pri temperaturi od 50°C

**Tablica 5.** Parametri impedancije ispitnog TRIP- čelika oznake J u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim temperaturama

<i>P</i>	<i>T</i>	<i>E<sub>corr</sub></i> vs. SCE	<i>R<sub>el</sub></i>	<i>Q<sub>dl</sub></i> × 10 <sup>6</sup>	<i>n</i>	<i>R<sub>ct</sub></i>
cm <sup>2</sup>	°C	mV	Ωcm <sup>2</sup>	Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup>		Ω cm <sup>2</sup>
4,38	20	-465	5,78	332,3	0,86	16,88
	35	-470	5,13	538,4	0,90	4,02
	50	-475	4,37	1031,0	0,91	1,26

**Tablica 6.** Parametri impedancije ispitnog TRIP- čelika oznake K u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim temperaturama

<i>P</i>	<i>T</i>	<i>E<sub>corr</sub></i> vs. SCE	<i>R<sub>el</sub></i>	<i>Q<sub>dl</sub></i> × 10 <sup>6</sup>	<i>n</i>	<i>R<sub>ct</sub></i>
cm <sup>2</sup>	°C	mV	Ωcm <sup>2</sup>	Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup>		Ω cm <sup>2</sup>
4,07	20	-471	4,99	234,9	0,87	20,14
	35	-466	4,44	336,3	0,91	2,98
	50	-468	3,88	589,3	0,93	1,09

**Tablica 7.** Parametri impedancije ispitnog TRIP- čelika oznake VA u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim temperaturama

<i>P</i>	<i>T</i>	<i>E<sub>corr</sub></i> vs. SCE	<i>R<sub>el</sub></i>	<i>Q<sub>dl</sub></i> × 10 <sup>6</sup>	<i>n</i>	<i>R<sub>ct</sub></i>
cm <sup>2</sup>	°C	mV	Ωcm <sup>2</sup>	Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup>		Ω cm <sup>2</sup>
5,34	20	-486	7,69	261,1	0,87	18,02
	35	-500	7,36	314,2	0,91	5,92
	50	-506	6,90	338,8	0,97	2,11

Promatrajući slike 28-30 može se uočiti da ispitani konstrukcijski TRIP-čelici brzo postiču svoj mirujući potencijal u kiselom mediju, tj. potencijal otvorenog strujnog kruga. Također, može se zamijetiti da ta vrijednost ne varira značajno ovisno o temperaturi kod uzoraka oznake J i K, dok kod uzorka oznake VA, mirujući potencijal se s porastom temperature pomiče ka negativnijim vrijednostima za otprilike 20 mV. Na slikama 31-33 vidljivo je da se kod svih ispitanih uzoraka širina Nyquistovog polukruga smanjuje s povećanjem temperature, što upućuje na činjenicu da bi uzorci trebali pokazati najveću korozivnu otpornost pri najnižoj ispitanoj temperaturi. To potvrđuju rezultati dobiveni modeliranjem impedancijskih Nyquistovih prikaza u svrhu određivanja impedancijskih parametara.

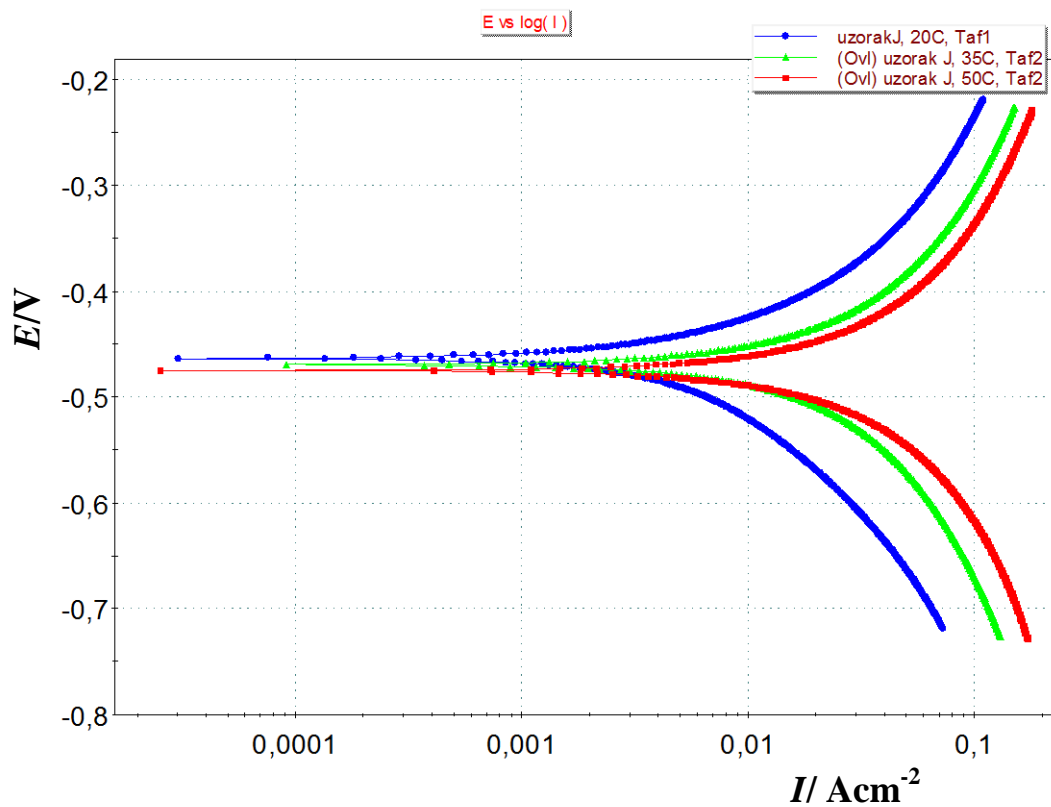
Modeliranje EIS-spektara dobivenih u kiselom mediju izvedeno je pomoću modela najjednostavnijeg ekvivalentnog električnog kruga R(QR). Iz slika 34-42 je vidljivo da se simulirane krivulje dobro podudaraju s eksperimentalnim krivuljama, pri čemu je registrirano odstupanje reda veličine 10<sup>-4</sup>. Također se može uočiti da Nyquistovi impedancijski prikazi za sve ispitane konstrukcijske TRIP-čelike u kiselom mediju pokazuju samo jednu kapacitivnu petlju depresivnog karaktera. Zapravo, radi se o depresivnim polukrugovima s centrom iznad realne osi, što je karakteristično za čvrste elektrode, a pojava se objašnjava kombinacijom svojstava hrapavosti površine i nehomogenosti metalne elektrode [32]. U tom slučaju, otpor



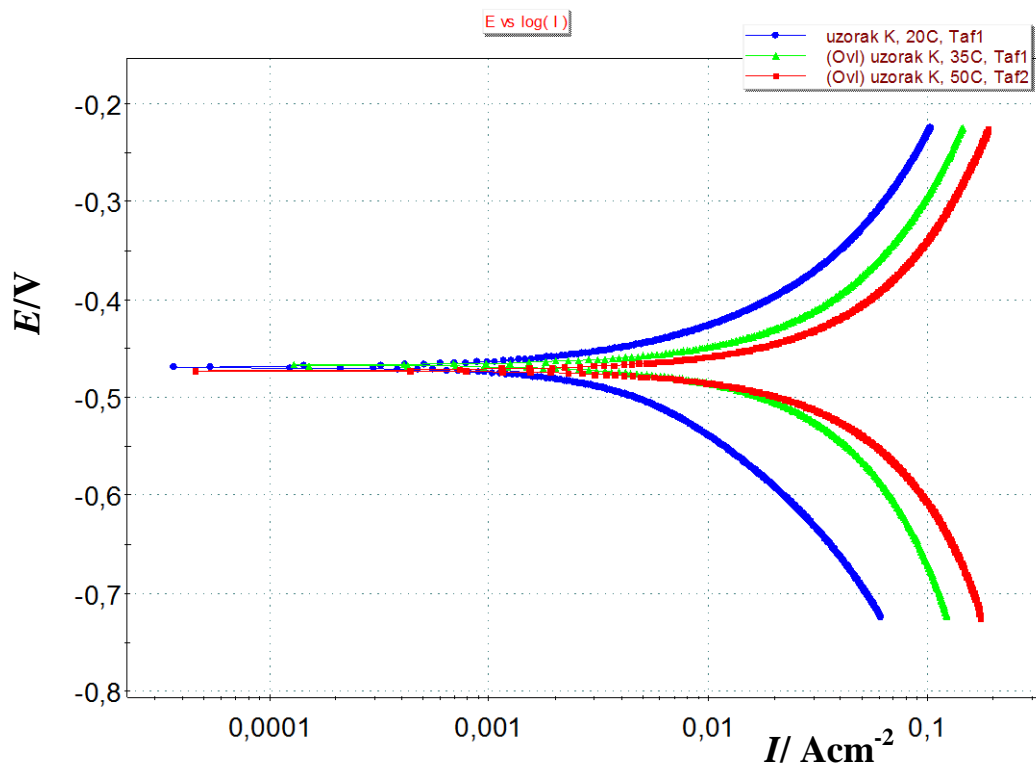
prijenosu naboja  $R_{ct}$  i kapacitet dvosloja  $C_{dl}$  vezani su paralelno pri čemu predstavljaju pasivni elektrodni sustav. Mjerenjem impedancije realnog sustava može doći do odstupanja vrijednosti kapaciteta od „čistog kapaciteta”, zbog čega se umjesto kapaciteta, uvodi površinski konstantno fazni element dvosloja  $Q_{dl}$ . Takva novo uvedena vrijednost predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine i elektroaktivnim tvarima.  $R_{el}$  predstavlja nekompensirani otpor elektrolita, a  $n$  mjeru heterogenosti površine elektrode [33].

Iz podataka u tablicama 5-7 vidljivo je da višefazni konstrukcijski TRIP-čelici ispitani u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  pokazuju najmanji otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$  pri temperaturi od 50°C, što se može povezati s nastankom oksidnog sloja zanemarivo male debljine na površini elektrode [34,35]. Nasuprot tome, ispitivanjem impedancije pri 20°C dobivena je najveća vrijednost za  $R_{ct}$ , što znači da je pri toj temperaturi na uzorcima nastao sloj veće debljine koji ima svojevrsnu ulogu zaštite od daljnjeg korozijskog napada. Drugim riječima, što je veći  $R_{ct}$ , veća je i korozijska otpornost ispitanih materijala. Pri tome se može zaključiti da otpor prijenosu naboja opada s porastom temperature kod svih ispitanih uzoraka TRIP-čelika. Što se tiče otpora elektrolita  $R_{el}$ , on se također smanjuje s porastom temperature. Također, može se uočiti da su višefazni konstrukcijski TRIP-čelici pokazali najvišu vrijednost  $Q_{dl}$  u ispitanoj mediju pri najvišoj temperaturi, a najmanju vrijednost pri najnižoj temperaturi. To se može objasniti činjenicom da pasivni sloj koji raste na površini višefaznog konstrukcijskog čelika nije dovoljno kompaktan, zbog čega dolazi do porasta kapaciteta na međupovršini metal/oksidni sloj ili unutar pasivnog sloja [36]. Drugim riječima, otpor prijenosu naboja i konstantno fazni element dvosloja su obrnuto proporcionalne veličine, jer  $R_{ct}$  opada s porastom temperature, a  $Q_{dl}$  raste s porastom temperature, što je opet sve u skladu sa saznanjima iz literature [36]. S druge strane, uspoređujući ispitane uzorke, iz tablica 5-7 može se primijetiti da pri temperaturi od 20°C uzorak oznake K je pokazao najveću korozijsku otpornost, jer je pokazao najveći otpor prijenosu naboja. To znači, da bi korozijska otpornost pri 20°C opadala u nizu K, VA, J. Međutim, pri višim temperaturama, 35°C i 50°C, korozijski najotpornijim se pokazao uzorak oznake VA, o čemu svjedoče više vrijednosti  $R_{ct}$  nego kod uzoraka oznake J i K. To znači, da bi pri povišenim temperaturama korozijska otpornost opadala u nizu VA, J, K. Prema ovim tumačenjima može se zaključiti da je uzorak K korozijski otporniji pri sobnoj temperaturi, ali pri povišenim temperaturama korozijski otpornijim se pokazao uzorak TRIP-čelika oznake VA.

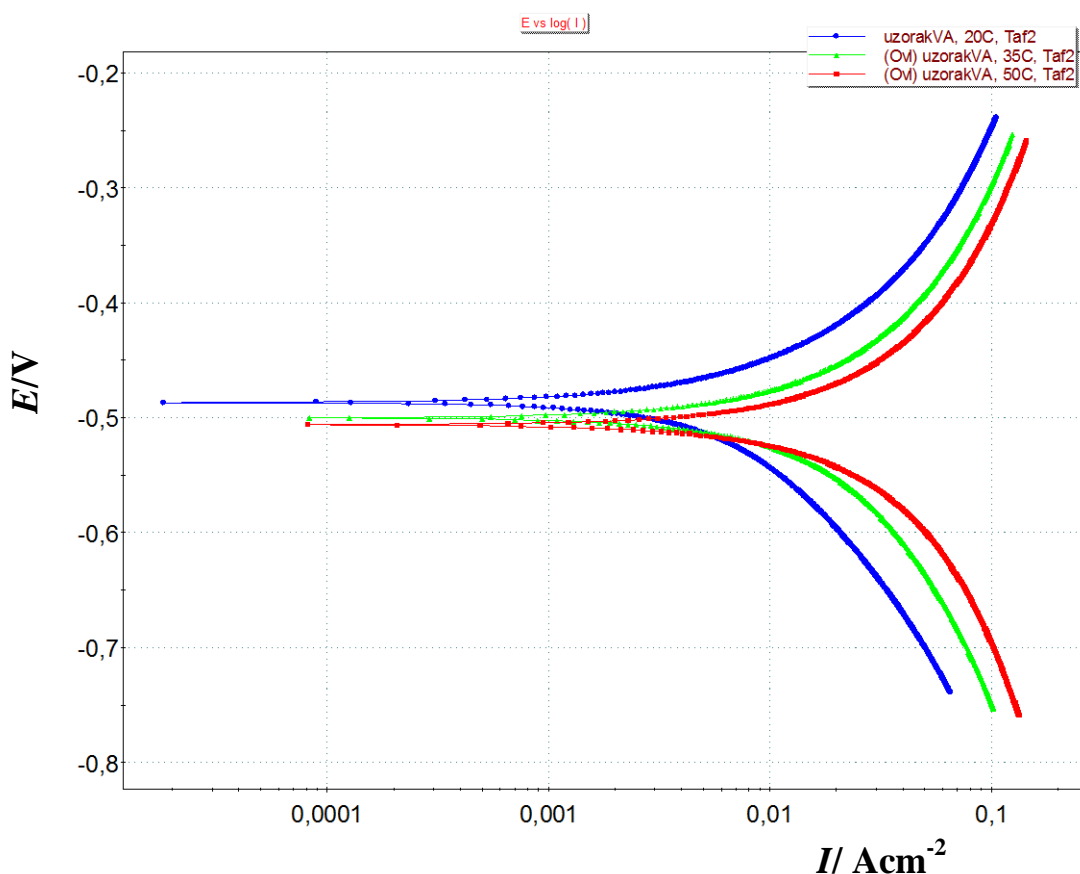
Saznanja dobivena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije podudaraju se i s određivanjem korozijske otpornosti metodom Tafelove ekstrapolacije. Stoga, potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs.  $E_{corr}$  izvedena je u svrhu određivanja sljedećih korozijskih parametara: korozijskog potencijala  $E_{corr}$ , gustoće struje korozije  $I_{corr}$ , anodnog nagiba  $b_a$ , katodnog nagiba  $b_c$  i brzine korozije  $v_{corr}$ . Polarizacijske krivulje ispitanih TRIP-čelika pri različitim temperaturama prikazane su na slikama 43-45, a korozijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja navedeni su u tablicama 8-10.



**Slika 43.** Polarizacijska krivulja višefaznog TRIP-čelika oznake J u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim temperaturama



**Slika 44.** Polarizacijska krivulja višefaznog TRIP-čelika oznake K u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim temperaturama



**Slika 45.** Polarizacijska krivulja višefaznog TRIP-čelika oznake VA u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim temperaturama

**Tablica 8.** Korozijski parametri ispitanog TRIP-čelika oznake J u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim temperaturama

$P$ $\text{cm}^2$	$T$ $^{\circ}\text{C}$	$E_{corr}$ vs. SCE mV	$b_a$ mV/dec	$b_c$ mV/dec	$I_{corr}$ $\text{Acm}^{-2}$	$v_{corr}$ $\text{mm god}^{-1}$
4,38	20	-465	125,8	196,4	$3,63 \times 10^{-3}$	14,73
	35	-470	186,5	219,1	$13,96 \times 10^{-3}$	43,95
	50	-475	215,4	225,7	$17,46 \times 10^{-3}$	61,41

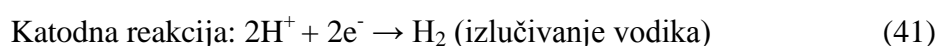
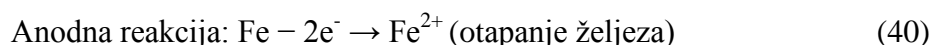
**Tablica 9.** Korozijski parametri ispitanog TRIP-čelika oznake K u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim temperaturama

$P$ $\text{cm}^2$	$T$ $^{\circ}\text{C}$	$E_{corr}$ vs. SCE mV	$b_a$ mV/dec	$b_c$ mV/dec	$I_{corr}$ $\text{Acm}^{-2}$	$v_{corr}$ $\text{mm god}^{-1}$
4,07	20	-471	118,9	187,6	$2,88 \times 10^{-3}$	13,11
	35	-466	196,2	224,9	$14,45 \times 10^{-3}$	48,97
	50	-468	225,9	267,1	$19,05 \times 10^{-3}$	78,72

**Tablica 10.** Korozijski parametri ispitanog TRIP-čelika oznake VA u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim temperaturama

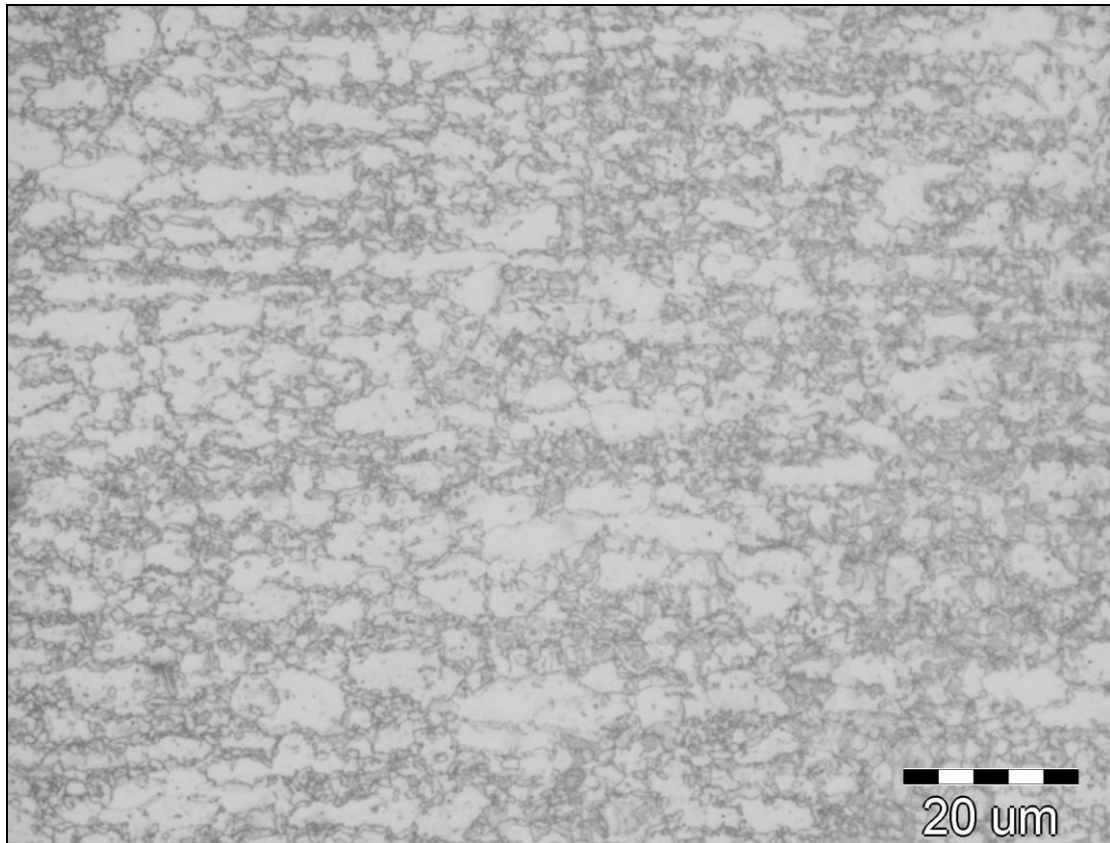
<i>P</i> cm <sup>2</sup>	<i>T</i> °C	<i>E<sub>corr</sub></i> vs. SCE mV	<i>b<sub>a</sub></i> mV/dec	<i>b<sub>c</sub></i> mV/dec	<i>I<sub>corr</sub></i> Acm <sup>-2</sup>	<i>v<sub>corr</sub></i> mm god <sup>-1</sup>
5,34	20	-486	140,1	230,0	4,47×10 <sup>-3</sup>	14,20
	35	-500	201,0	261,3	14,45×10 <sup>-3</sup>	31,53
	50	-506	310,2	331,5	19,05×10 <sup>-3</sup>	58,73

Iz dobivenih rezultata prikazanih na slikama 43-45 i u tablicama 8-10 može se uočiti da su svi ispitani TRIP-čelici pokazali najveću korozijsku otpornost u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri temperaturi od 20°C, jer su na toj temperaturi registrirane najmanje gustoće struje korozije i brzine korozije. Također, iz rezultata je vidljivo da ta dva parametra proporcionalno rastu s porastom temperature, što je u skladu s već provedenim znanstvenim istraživanjima [16]. Nadalje, sukladno rezultatima impedancijskih mjerenja i ovdje je metodom potenciodinamičke polarizacije dobivena najmanja brzina korozije za uzorak K pri temperaturi od 20°C. Njega slijede uzorci VA i J. Međutim, ispitivanjima na višim temperaturama, korozijski najotpornijim se pokazao uzorak VA s najmanjom registriranom brzinom korozije. Stoga, kao i kod impedancijskih rezultata, pri povišenim temperaturama korozijska otpornost bi opadala u nizu VA, J, K. To znači da je korozijski otporniji pri temperaturi od 20°C uzorak oznake K, ali pri povišenim temperaturama je korozijski otporniji uzorak oznake VA. Također, vidljivo je da su svi ispitani TRIP-čelici pokazali najmanji anodni i katodni nagib u kiselom mediju pri najnižoj temperaturi. S porastom temperature, uočen je proporcionalni porast vrijednosti Tafelovih nagiba. To znači da su u kiselom mediju više izražene reakcije na anodi i katodi pri povišenim temperaturama, nego pri sobnoj temperaturi. Naime, iz literature je poznato da se proces elektrokemijske korozije čelika u kiselom mediju odvija na slijedeći način [32,37]:

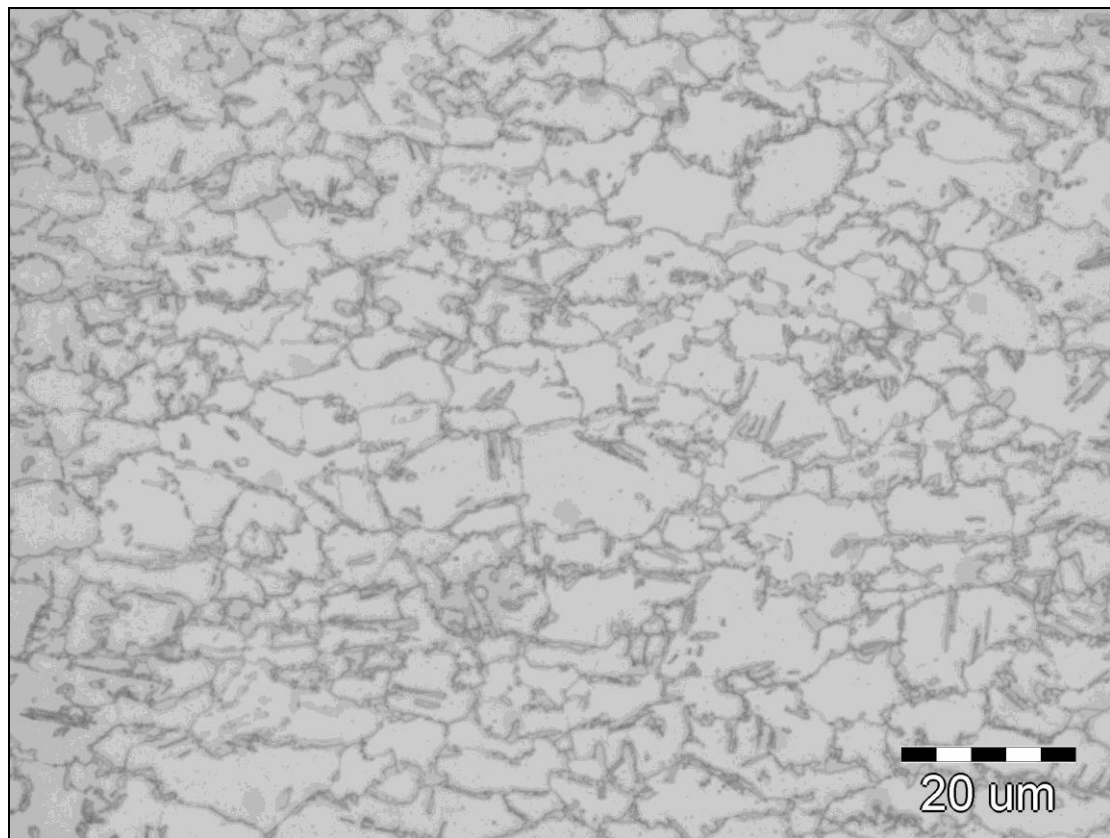


Sukladno navedenom, može se zaključiti da je najveću otpornost prema općoj koroziji u kiselom mediju pri temperaturi od 20°C pokazao uzorak K, dok se pri višim temperaturama uzorak VA pokazao korozijski otpornijim. Nadalje, kod elektrokemijske korozije ispitanih čelika u kiselom mediju povišenjem temperature dominantnijom se pokazala katodna reakcija razvijanja vodika o čemu svjedoče veći iznosi za katodne nagibe, koji se povećavaju s porastom temperature. Međutim, budući su ti iznosi brzina korozije za oba uzorka veći od dopuštenih 10 mm/g, može se zaključiti da ovi materijali nisu prikladni za primjenu pri povišenim temperaturama u kiselom okolišu [38]. Štoviše, može se reći da je njihova otpornost prema općoj koroziji vrlo slaba i da bi se mogli primijeniti u takvim oštrim uvjetima, trebala bi se njihova korozijska otpornost povećati uvođenjem inhibitora korozije ili njihovim prevlačenjem zaštitnim prevlakama [17,19-22].

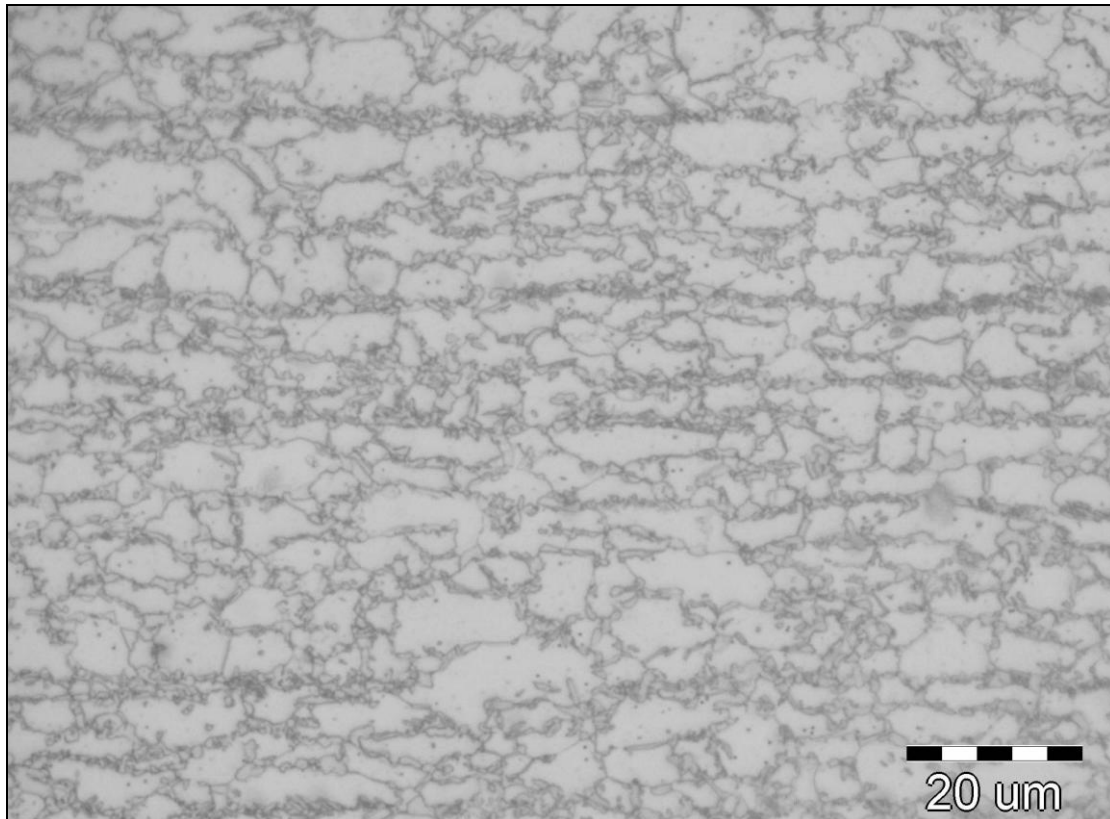
Dobiveni rezultati mogu se povezati s mikrostrukturom ispitanih konstrukcijskih TRIP-čelika dobivenom nagrizanjem u nitalu, slike 46-48.



**Slika 46.** Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake J



**Slika 47.** Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake K



**Slika 48.** Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake VA

Iz slika 46-48 je vidljivo da se radi o materijalima koji imaju izrazito sitnozrnatu mikrostrukturu sastavljenu iz tri mikrostrukturne faze: ferit, bainit i zaostali austenit. Ovakva mikrostruktura ispitanih TRIP-čelika rezultat je proizvodnje koja uključuje metalurgiju lonca i kontroliranu termomehaničku obradu (TMCP) [27]. Također, važno je naglasiti da se i koncept očvršćavanja kod ispitanih čelika razlikuje. Tako je za razliku od uzoraka VA i J koji su očvršćeni dodatkom mangana i aluminijske, uzorak TRIP-čelika oznake K očvršćen dodatkom mangana i silicija. Nadalje, uzorak K ima dvostruko niži sadržaj ugljika i manje zaostalog austenita, a više ferita i bainita u svojoj mikrostrukturi. Suprotno tome, uzorak J u svom kemijskom sastavu ima više kroma od uzorka K, što je naposljetku doprinijelo većoj korozivnoj otpornosti TRIP-čelika oznake J.

Na osnovi svega navedenoga može se zaključiti da je TRIP-čelik oznake K između svih ispitanih čelika, korozivski najotporniji pri temperaturi od 20°C u kiselom mediju, dok je VA najotporniji pri povišenim temperaturama. To je posljedica različitog kemijskog sastava, gdje su uzorci očvršćeni. Međutim, zbog velikih iznosa brzine korozije, može se zaključiti da su ovi čelici vrlo podložni općoj koroziji u kiselom mediju. Stoga, niti jedan uzorak nije preporučljiv za primjenu u kiselom mediju bez dodatne antikorozijske zaštite u vidu inhibitora korozije ili zaštitnih prevlaka.

## 5. ZAKLJUČAK

1. Elektrokemijskim ispitivanjima te metalografskom analizom proučavana je korozijska otpornost višefaznih konstrukcijskih TRIP-čelika oznake J, K i VA u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i pri temperaturama od 20°C, 35°C i 50°C.
2. Metodom potenciodinamičke polarizacije je ustanovljeno da porastom temperature raste i brzina korozije sva tri ispitana čelika. Međutim, TRIP-čelik oznake K je pokazao najmanju brzinu korozije i pritom najveću korozijsku otpornost pri temperaturi od 20°C, za razliku od uzoraka J i VA, dok je pri višim temperaturama uzorak VA pokazao najveću, a uzorak oznake K najmanju korozijsku otpornost.
3. U skladu s rezultatima potenciodinamičke polarizacije, analiza elektrokemijske impedancijske spektroskopije je pokazala da porastom temperature opada korozijska otpornost ispitanih TRIP-čelika, o čemu svjedoče manji iznosi otpora prijenosu naboja. Pritom, višefazni TRIP-čelik oznake K pri temperaturi od 20°C u kiselom mediju pokazao je najveći otpor prijenosu naboja, što je rezultiralo nastankom oksidnog sloja veće debljine, koji onda predstavlja adekvatnu zaštitu čelika od agresivnih iona iz otopine. Suprotno tome, pri višim temperaturama, najveći prijenos naboja i time najbolju korozijsku otpornost je pokazao uzorak VA, dok se uzorak oznake K pri povišenim temperaturama pokazao kao najmanje otporan na opću koroziju.
4. Metalografskim ispitivanjima mikrostrukture ustanovljeno je da većoj korozijskoj otpornosti uzoraka J i VA pridonosi povoljnija mikrostruktura s više zaostalog austenita i drugačiji koncept očvršćavanja, tj. drugačiji kemijski sastav.

## 6. LITERATURA

1. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
2. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
3. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije II, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1992.
4. G. Jelić Mrčelić, Korozija i zaštita materijala okoliša, Digitalni udžbenik, Pomorski fakultet, Split, 2012.
5. I. Esih, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
6. I. Skarpa, Osnove zaštite metala i metalnih izrađevina od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1966.
7. <https://bs.scribd.com/doc/219168839/Kotlovski-Materijali-i-Opterećenja>, dostupno 26.08.2015.
8. S. Mladenović, Korozija materijala, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1978.
9. [www.fkit.hr/files/nastava/zet/14-Pasivacija%20i%20pasivnost%20metala.pdf](http://www.fkit.hr/files/nastava/zet/14-Pasivacija%20i%20pasivnost%20metala.pdf), dostupno 26.08.2015.
10. <https://www.scribd.com/doc/69417674/skripta-zastita-materijala>, dostupno 26.08.2015.
11. D. Bjegović, Mehanizam korozije metala, 2. Pred., Građevinski fakultet, Zagreb, 2013.
12. F. Sebenji, L. Hakl, Korozija metala u teoriji i praksi, Tehnička knjiga, Beograd, 1980.
13. <http://documents.tips/documents/zastita-materijala.html>
14. S. Martinez, I. Štern, Korozija i zaštita-Eksperimentalne metode, HINUS, Zagreb, 1999.
15. I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović, V. Šimunović, Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.

16. B. S. Pijanowski, I. Mahmud, A Study of the Effects of Temperature and Oxygen Content on the Corrosion of Several Metals, Report 69-2, Cooperative Program in Ocean Engineering, Institute of Ocean Science and Engineering, The Catholic University of America, Washington, D. C., June 1969.
17. L. Pomenić, Zaštita materijala, skripta, Tehnički fakultet Rijeka, 2011.
18. NAVFAC MO-307: Corrosion Control, september 1992.
19. E. Stupnišek-Lisac, Konstrukcijski materijali i zaštita, Fakultet strojarstva i brodogradnje, interna skripta, Zagreb, 2002.
20. F. Mansfeld, Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements, *Corrosion* **29** (1973) 397.
21. M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochemical Society* **104** (1957) 56.
22. S. Mladenović, M. Petrović, G. Rikovski, G. Korozija i zaštita materijala, Rad, Beograd, 1985.
23. <http://www.corrosion-project.info/Predavanja/EKM/Predavanje0102006.pdf>, dostupno 30.08.2015.
24. H. Belov, Primjena inhibitora korozije kod tehnologije obrade odvajanjem čestica, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
25. ASM International, *Corrosion: fundamentals testing and protection*, ASM handbook-Volume 13, *Materials* Park, 2000., dostupno 30.08.2015.
26. [http://www.fsb.unizg.hr/zavod\\_za.../9f5ffc48e9d2a924a926387e96dfc554.pdf](http://www.fsb.unizg.hr/zavod_za.../9f5ffc48e9d2a924a926387e96dfc554.pdf), dostupno 30.08.2015.
27. A. Begić Hadžipašić, Utjecaj mikrostrukture na difuziju vodika i krhkost višefaznih sitnozrnatih čelika povećane plastičnosti i čvrstoće, doktorska disertacija, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
28. R. Wagoner et al, Advanced High Strength Steel Workshop, Report, Arlington, Virginia, USA, 22-23.10.2006.
29. A. Begić Hadžipašić, H. Hadžipašić, S. Vrbanjac, The Influence of Medium and Microstructure on Corrosion Rate of Dual Phase High-Strength Structural Steels, *The Holistic Approach to Environment* **2** (2012) 2, 73-84.
30. V. Novak, Primjena metalnih prevlaka u zaštiti metala od korozije, Završni rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2012.
31. V. Novak, Utjecaj medija i mikrostrukture na korozijsko ponašanje konstrukcijskih čelika, Rad nagrađen Rektorovom nagradom, Metalurški fakultet, Zagreb, 2013.
32. M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, A. K. Singh, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves, *Materials Chemistry and Physics* **122** (2010) 114-122.
33. A. K. Satapathy, G. Gunasekeran, S. C. Sahoo, K. Amit, P. V. Rodrigues, Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* **51** (2009) 2848-2856.
34. J. C. Rocha, J. A. Cunha Ponciano Gomes, E. D'Elia, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, *Corrosion Science* **52** (2010) 2341-2348.
35. A. Begić Hadžipašić, J. Malina, Š. Nižnik, Influence of microstructure on hydrogen diffusion and impedance of IF-steel, *Kovove Mater.* **50** (2012) 345-350.
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. P. P. Sarkar, P. Kumar, Manas Kumar Manna, P. C. Chakraborti, Microstructural influence on the electrochemical corrosion behavior of dual-phase steels in 3.5 % NaCl solution, *Materials Letters* **59** (2005) 2488-2491.



38. T. Filetin, *Izbor materijala pri razvoju proizvoda*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000.

## **Životopis**

Boris Maltar rođen je 29. travnja 1989. godine u Sisku, od oca Boška i majke Zdravke. Osnovnu školu pohađao je u Sisku od 1996. do 2004. godine. Godine 2008. završio je Opću gimnaziju u Petrinji. Iste godine u Sisku upisuje Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studija nagrađen je nagradom dekana za uspješno studiranje. Uspješan je sudionik nekoliko Tehnologijada u ekipnim sportovima.

## **Short bibliography**

Boris Maltar was born on April 29<sup>th</sup> 1989 in Sisak, Croatia, by father Boško and mother Zdravka. He went to primary school in Sisak, from the year 1996 to the year 2004. In the year 2008 he finished the Gymnasium in Petrinja, Croatia. In the same year he enrolled Faculty of Metallurgy University of Zagreb, Sisak, Croatia. During his studies he received „Dean's Award“. He is a successful participant in several Technology Games in team sports.