

# Utjecaj medija i mikrostrukture na korozijsko ponašanje sivog lijeva

---

**Begić Hadžipašić, Anita; Brajčinović, Sandra; Gojsević Marić, Gordana; Zovko Brodarac, Zdenka**

*Source / Izvornik:* **Proceedings Book 17th International Foundrymen Conference Hi-tech casting solution and knowledge based engineering, 2018, 98 - 112**

**Conference paper / Rad u zborniku**

*Publication status / Verzija rada:* **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:877019>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-22**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

*Repository / Repozitorij:*

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





# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

## Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>

### INFLUENCE OF MEDIUM AND MICROSTRUCTURE ON CORROSION BEHAVIOR OF GRAY CAST IRON

### UTJECAJ MEDIJA I MIKROSTRUKTURE NA KOROZIJSKO PONAŠANJE SIVOG LIJEVA

Anita Begić Hadžipašić<sup>1\*</sup>, Sandra Brajčinović<sup>1</sup>, Gordana Gojsević Marić<sup>2</sup>,  
Zdenka Zovko Brodarac<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Sisak, Croatia

<sup>2</sup> ELKEM AS Podružnica u Sisku, Sisak, Croatia

**Oral presentation**

*Original scientific paper*

#### **Abstract**

This paper investigated the corrosion resistance of gray cast iron in the medium of artificial rain and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium and the effect of microstructure on its corrosion behavior in the mentioned media. By Tafel's extrapolation of the polarization curves, it was found that the examined gray cast iron shows an extremely high corrosion rate in the acidic medium, as opposed to the artificial rain test, where the corrosion rate is much lower. However, compared with the results of earlier researches obtained for nodular cast iron these values are three times higher, indicating that the nodular cast iron is more corrosion-resistant to atmospheric corrosion and therefore more acceptable for the manufacture of parts for agricultural machines. The obtained results were confirmed by the method of electrochemical impedance spectroscopy, where in the medium of artificial rain lower value of charge transfer resistance of gray cast iron was registered in opposite to nodular cast iron. These points to the fact that a thin layer formed on the gray cast iron, which represents a weak barrier to penetrating aggressive ions from the solution. The corrosion behavior of the gray cast iron in the tested media can also be related to its microstructure. Namely, aggressive ions from the applied media attack the metal matrix of the examined materials, while the graphite retains its original form. When compared to nodular cast iron, the nodules seems to be a more favorable form of precipitated graphite due to better sample surface covering and therefore the insulation in electrochemical corrosion process.

**Keywords:** *gray cast iron, corrosion rate, impedance, artificial rain, microstructure*

\*Corresponding author (e-mail address): [begic@simet.hr](mailto:begic@simet.hr)



# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>

## Sažetak

U ovom radu ispitana je korozijska otpornost sivog lijeva u mediju umjetne kiše i mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> te utjecaj mikrostrukture na njegovo korozijsko ponašanje u navedenim medijima. Tafelovom ekstrapolacijom polarizacijskih krivulja je ustanovljeno da ispitani sivi lijev pokazuje izrazito veliku brzinu korozije u kiselom mediju za razliku od ispitivanja u mediju umjetne kiše, gdje brzina korozije poprima znatno manju vrijednost. Međutim, u usporedbi s rezultatima ranijih istraživanja dobivenim za nodularni lijev te su vrijednosti trostruko veće, što upućuje na činjenicu da je nodularni lijev ipak korozijski otporniji u uvjetima atmosferske korozije te stoga i prihvatljiviji za izradu dijelova za poljoprivredne strojeve. Dobiveni rezultati su potvrđeni i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, pri čemu je u mediju umjetne kiše za sivi lijev registriran manji otpor prijenosu naboja od nodularnog lijeva. To ukazuje na činjenicu da se na sivom lijevu formirao tanji sloj, koji predstavlja slabu barijeru prema prodiranju agresivnih iona iz otopine. Dobiveno korozijsko ponašanje sivog lijeva u ispitanim medijima može se povezati i s njegovom mikrostrukturom. Naime agresivni ioni iz primijenjenih medija napadaju metalnu osnovu ispitanih materijala, dok grafit zadržava svoj prvobitni oblik. Pri usporedbi s nodularnim lijevom, nodule su se pokazale kao povoljniji oblik izlučenog grafita jer bolje prekrivaju površinu uzorka i slijedom navedenog izoliraju uzorak u procesu elektrokemijske korozije.

**Ključne riječi:** sivi lijev, brzina korozije, impedancija, umjetna kiša, mikrostruktura

## UVOD

Sivi lijev pripada skupini željeznih ljevova koji imaju grafitnu mikrostrukturu, odnosno kod kojih je ugljik izlučen u obliku grafita. Naziv je dobio zbog prisutnosti grafita, jer se veći dio ugljika izdvaja u obliku listića (lamela) grafita, a manji dio kao cementit tako da je prijelomna površina sive boje. Mehanička i fizikalna svojstva sivog lijeva ovise o njegovom kemijskom sastavu i mikrostrukтури, jer kemijski sastav utječe na oblik grafita i strukturu metalne osnove. Sadržaj ugljika u sivom lijevu obično se kreće od 2,03% do 4,5% [1]. Porastom sadržaja ugljika u sivom lijevu opada vlačna čvrstoća, a poboljšava se livljivost taline. Stoga, u sivom lijevu je vrlo važan omjer silicija i ugljika, jer je silicij jak grafitizator koji promovira stvaranje grafita [2, 3]. Utjecaj mangana je suprotan od silicija. Mangan u sivom lijevu potpomaže stvaranje perlita i karbida, zbog čega se naziva karbidotvorcem. Njegova najvažnija uloga je vezanje sumpora u stabilne MnS uključke, čime se sprječava izlučivanje FeS uključaka po granicama zrna i pojava krhkosti [4-8]. Isto tako, MnS uključci djeluju kao potencijalna mjesta za nukleaciju grafita. Što se tiče fosfora u kemijskom sastavu sivog lijeva dozvoljeno je do 1% fosfora, jer utječe na stvaranje steadita, nisko topljivog fosfidnog eutektika. Steadit ima visoku tvrdoću i otežava strojnu obradu odljevaka od sivog lijeva [9]. K tome, kod sivog lijeva na mehanička svojstva velik utjecaj ima oblik izlučenog grafita, dok npr. kod vermikularnog lijeva glavnu ulogu ima metalna osnova.

Tehnološka svojstva sivog lijeva su: dobra rezljivost i slaba zavarljivost zbog male istezljivosti i visokog postotka ugljika, mogu se lijevati odljevci svih masivnosti te je vrlo dobra livljivost, odnosno linearno skupljanje iznosi oko 1%. Mehanička svojstva su: relativno niska vlačna



# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

## Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>

čvrstoća, visoka tlačna čvrstoća i slaba žilavost. Iz svega navedenoga, može se zaključiti da su prednosti sivog lijeva: visoka toplinska vodljivost, dobra strojna obradljivost, visok stupanj prigušenja vibracija, izvanredna livljivost i tlačna čvrstoća te ekonomičnost [4-6].

Drugim riječima, mehanička svojstva sivog lijeva ovise o količini, veličini i raspodjeli grafita. Mikrostruktura sivog lijeva uglavnom se sastoji od primarne strukture, tj. nakupine listića grafita i željezne osnove koja može biti feritna, perlitna ili feritno-perlitna uz moguću pojavu slobodnog cementita [5,6]. Područje primjene sivog lijeva najzastupljenije je u strojogradnji, za postolja i dijelove strojeva kućišta, izradu kućišta elektromotora, turbina, kliznih ležajeva te u poljoprivredi za izradu traktora i njegovih dijelova poput blokova motora s unutrašnjim izgaranjem, zupčanika, ramenica, mjenjačkih kutija i sjetvenih noževa.

Navedeni dijelovi mogu biti izloženi nepovoljnim uvjetima koji mogu prouzročiti nastanak korozije, a naročito se to odnosi na materijale koji se upotrebljavaju u poljoprivredi i izloženi su brojnim štetnim čimbenicima. Čimbenici koji uzrokuju stvaranje korozije mogu biti: kemijski, fizikalni, biološki, električni te kompleksni čimbenici koji su uzrokovani promjenom klime, tla, vode i radnih uvjeta. Korozija je štetno i nepoželjno trošenje materijala, a uglavnom se pojavljuje zbog kemijskog djelovanja plinova, para ili kapljevina iz okoliša [10]. Kod procesa korozije u neelektrolitima ili kemijske korozije, atom metala iz kristalne rešetke direktno reagira s nekom molekulom iz okoline i tako nastane molekula spoja. Kod korozije u elektrolitima ili elektrokemijske korozije, atom se gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion. Drugim riječima, elektrokemijska korozija metala odvija se u elektrolitima, tj. medijima s ionskom vodljivošću [11-13].

Korozija skraćuje vijek trajanja industrijske opreme, smanjuje masu i proizvodnu vrijednost materijala pa time dolazi do posljedica poput poskupljivanja održavanja, smanjivanja proizvodnih kapaciteta te zastoja u radu. Poljoprivredni strojevi i oprema su naročito izloženi atmosferskim uvjetima koji doprinose nastanku korozije. Atmosferska korozija se odvija u vodenom adsorbatu ili kondenzatu koji zbog vlažnosti zraka nastaju na površini metala i imaju svojstvo elektrolita [10]. Elektrokemijska korozija je veoma raširena, jer su mnogi industrijski strojevi često izloženi vodi, otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi.

S obzirom da su konstrukcijski dijelovi poljoprivrednih strojeva izrađeni od sivog lijeva i prilikom korištenja izloženi su utjecajem različitih medija koji mogu prouzročiti nastanak korozije, u ovom radu je proučavan utjecaj medija koji simulira umjetnu kišu i medija 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> te mikrostrukture na korozijsko ponašanje tog materijala. Primjenom elektrokemijskih ispitivanja u navedenim medijima te primjenom metalografske analize ispitanih materijala prije i nakon korozije dobiveni su korozijski parametri koji daju uvid u korozijsko ponašanje ispitanog uzorka sivog lijeva. Dobiveni rezultati su uspoređeni s ranijim istraživanjima korozijskog ponašanja nodularnog lijeva, koji se također primjenjuje za izradu dijelova poljoprivrednih strojeva.



# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

## Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>

### MATERIJALI I METODE

#### Materijali

Ispitivanje utjecaja medija i mikrostrukture na korozivnu otpornost sivog lijeva provedeno je na atipičnom uzorku sivog lijeva nominalne kvalitete EN GJL-150, čiji kemijski sastav je prikazan u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav ispitivanog uzorka sivog lijeva (mas. %)

C	Si	Mn	P	S	Mg	Cr	Ni	Mo	Cu	Sn	Ti	V	Al	Fe
3,750	2,350	0,335	0,025	0,035	0,006	0,037	0,035	0,005	0,193	0,008	0,008	0,005	0,005	ostatak

#### Metode ispitivanja

##### Elektrokemijska ispitivanja ( $E_{corr}$ , EIS, Tafel)

Elektrokemijska korozivna ispitivanja omogućavaju primjenu raznih elektrokemijskih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Za dobivanje podataka o korozivnom ponašanju za uzorak sivog lijeva korištena je metoda za određivanje korozivnog potencijala  $E_{corr}$ , elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i metoda Tafelove ekstrapolacije. Prije svake serije elektrokemijskih mjerenja uzorci su pripremljeni strojnim brušenjem i poliranjem, kako je opisano u nastavku.

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

Za uzorak sivog lijeva prvo je provedeno ispitivanje ovisnosti korozivnog potencijala o vremenu. U svrhu određivanja potencijala kod otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$  ispitanih uzoraka sivog lijeva kao funkcije vremena uzorci su pripremljeni prešanjem u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće prešanje uzoraka (SimpliMet<sup>®</sup> 1000), strojnim brušenjem (gradacije No. 240, 400, 600 i 800) i poliranjem na Microclouthu sa suspenzijom  $Al_2O_3$  u vodi na automatskom uređaju za brušenje i poliranje (Bühler), nakon čega su isprani u destiliranoj vodi i odmašćeni u etanolu [12].

Za provođenje elektrokemijskih ispitivanja korištena je troelektrodna staklena ćelija u kojoj su bile smještene radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda te potenciostat i računalo pomoću kojeg su se mjerili i bilježili podaci. Radna elektroda predstavlja ispitni uzorak koji je uronjen u radni medij. Kao radni medij u elektrokemijskim eksperimentima korištene su dvije otopine: 0,5 M  $H_2SO_4$  i umjetna kiša. Otopina umjetne kiše pripremljena je od 0,2 g/l  $Na_2SO_4$  i 0,2 g/l  $Na_2HCO_3$ . Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug, a za provođenje ovih eksperimenata korištena je Pt elektroda kao protuelektroda. Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala i ne sudjeluje u strujnom krugu, već se pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima uglavnom se koristi zasićena kalomel elektroda, standardnog elektrodnog potencijala +0,242 V s obzirom na vodikovu elektrodu. Stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$  je izvedena pri  $(19 \pm 2)$  °C uz pomoć računalom upravljanoj potenciostata/galvanostata (Parstat 2273).



## 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je stabilizirati sustav metal-elektrolit. Korozijski potencijal ili potencijal otvorenog strujnog kruga određuje se na način da se strujni krug između radne elektrode i protuelektrode drži otvorenim te se mjeri razlika potencijala između radne elektrode i protuelektrode u vremenskom periodu od 1800 sekundi. Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala. Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$  dobiju se podaci o korozijskom ponašanju uzorka u ispitivanom mediju. Naime, ako su pozitivne vrijednosti  $E_{ocp}$  smatra se da je elektroda stabilna, odnosno da je uzorak imun u ispitivanom mediju. Negativne vrijednosti  $E_{ocp}$  ukazuju na koroziju, odnosno nestabilnost elektrode, jer dolazi do otapanja uzorka. Postoji i opcija da se vrijednosti izmjenjuju, od negativnih do pozitivnih što predstavlja spontanu pasivaciju [14].

### ***Određivanje korozijskih parametara primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)***

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je jedna od metoda mjerenja korozijskih parametara koja se temelji na primjeni izmjenične struje. Kod elektrokemijskih tehnika koje koriste izmjeničnu struju ne dolazi do narušavanja sustava, stoga se ova metoda koristi za istraživanje reakcije na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Princip metode je da se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5 mV). Mjerenje impedancije u svrhu istraživanja granice faza elektroda/elektrolit izvodi se u području opsega frekvencije od 100 kHz do 10 mHz. Parametri impedancije analizirani su pomoću softvera ZSIMPWin 3.21. primjenom odgovarajućih modela električnog kruga [12,14,15]. Analizom rezultata dobivaju se vrijednosti sljedećih parametara: otpor elektrolita  $R_{el}$ , konstantno fazni element dvosloja  $Q_{dl}$ , mjera heterogenosti površine  $n$  i otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$ . Pomoću navedenih parametara dolazi se do informacija o elektrokemijskim parametrima površine elektrode te do podataka o korozijskim procesima i njihovim mehanizmima. Nakon elektrokemijske impedancijske spektroskopije izvedena je potenciodinamička polarizacija ispitivanog uzorka sivog lijeva.

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

Metoda Tafelove ekstrapolacije koristi se u svrhu dobivanja korozijskih parametara (korozijski potencijal  $E_{corr}$ , brzina korozije  $v_{corr}$ , anodni nagib  $b_a$  i katodni nagib  $b_c$ ) tako što se izvodi potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs  $E_{corr}$ , uz brzinu promjene potencijala od 1 mV/s, a korozijski parametri su određeni pomoću softvera PowerCorr<sup>TM</sup> primjenom Tafelove metode ekstrapolacije i Faradayevih zakona [15,16]. Nakon što se elektroda polarizira na određeni potencijal, snimaju se anodne i katodne krivulje. Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca određuju se vrijednosti gustoće struje  $j_{kor}$  i korozijskog potencijala  $E_{corr}$  [14]. Dobiveni podaci daju uvid u korozijsko ponašanje materijala u ispitivanom elektrolitu.



# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

## Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

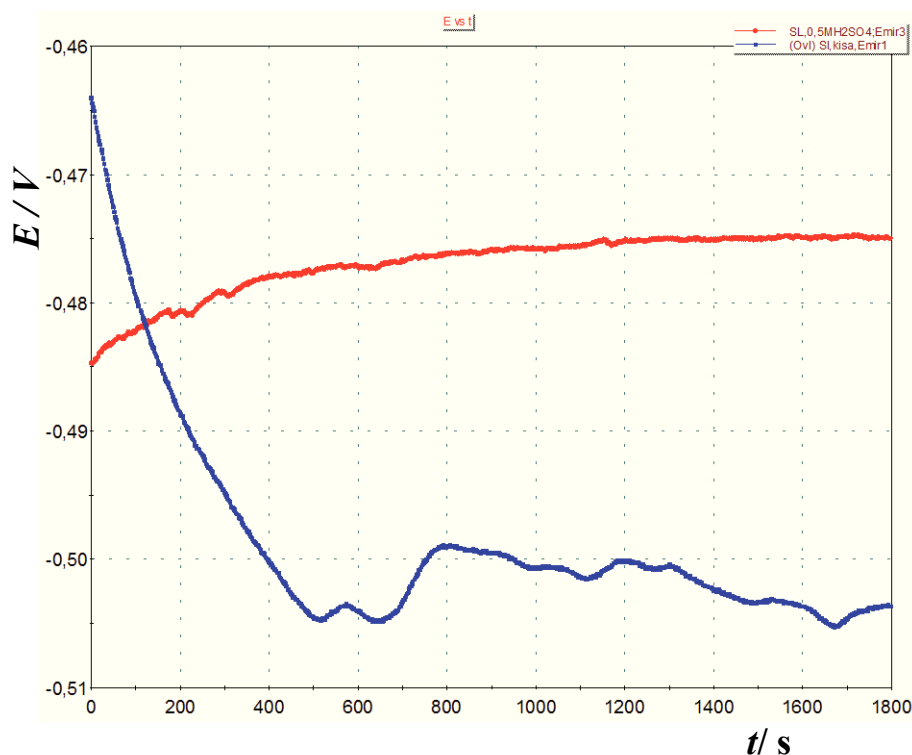
<http://www.simet.hr/~foundry/>

### Metalografska ispitivanja

Priprema ispitivanog uzorka sivog lijeva sastojala se od rezanja i prešanja uzorka u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće prešanje uzoraka (SimpliMet® 1000) [9,10]. Uzorak je zatim strojno brušen vodootpornim brusnim papirima gradacije No. 240, 400, 600 i 800 i poliran na Microclouthu suspenzijom glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u vodi na automatskom uređaju za brušenje i poliranje (Bühler). Nakon poliranja, izbrusak uzorka ispran je u destiliranoj vodi, odmašćen u etanolu i sušen u struji toplog zraka. Tako obrađeni uzorak promatran je na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom (Olympus GX 51) i sustavom za automatsku obradu slike (AnalySIS® Materials Research Lab) prije i poslije korozije u ispitnom mediju [12].

### REZULTATI I RASPRAVA

Ovisnosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitani sivi lijev u oba medija prikazane su na slici 1. Dobiveni Nyquistovi EIS-spektri za ispitani uzorak i njihove analize provedene su primjenom odgovarajućeg modela električnog kruga, što je prikazano na slikama 2-6. 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 tablici 2.



Slika 1. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitani sivi lijev u mediju umjetne kiše i mediju 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

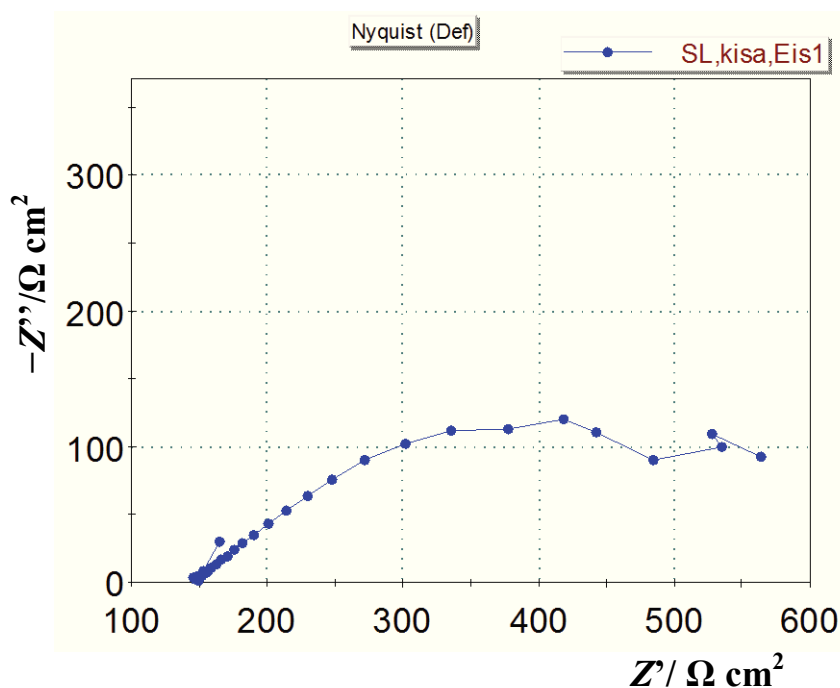


# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

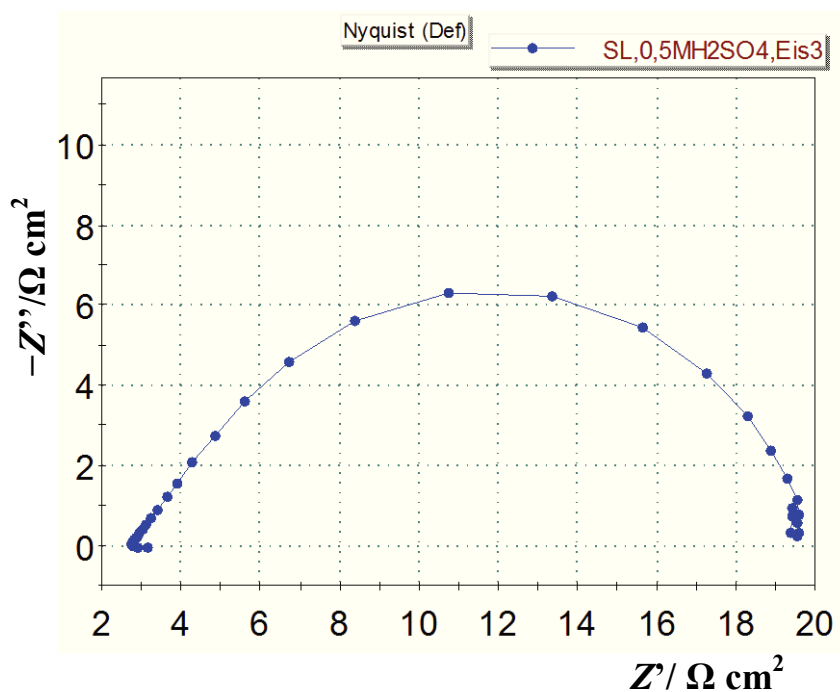
Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>



Slika 2. Nyquistov impedancijski prikaz ispitanog uzorka sivog lijeva u mediju umjetne kiše



Slika 3. Nyquistov impedancijski prikaz ispitanog uzorka sivog lijeva u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



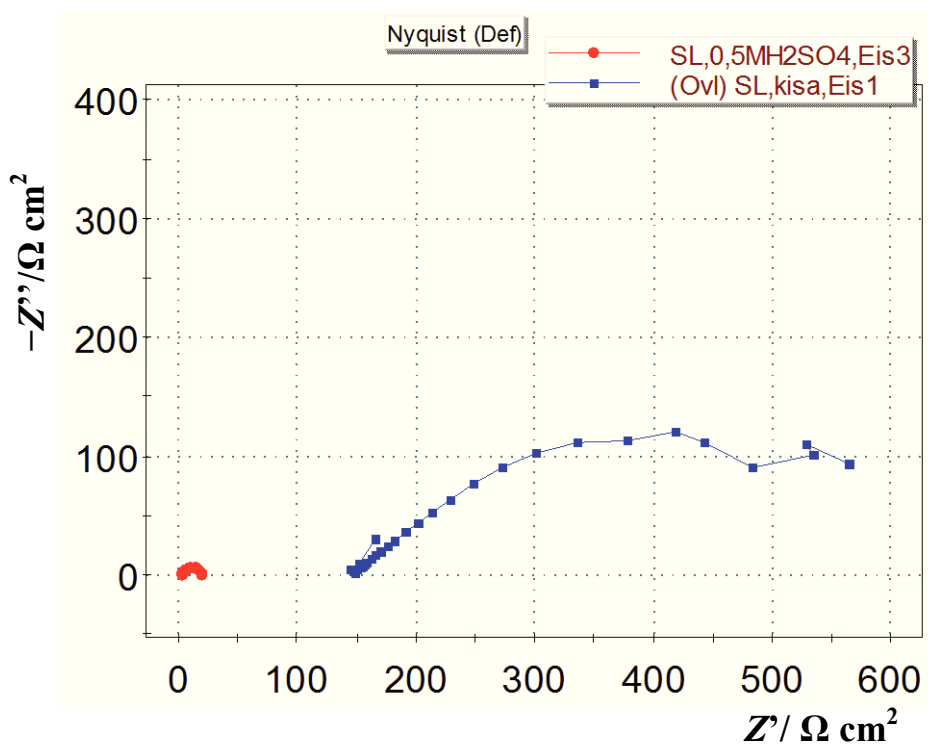


# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

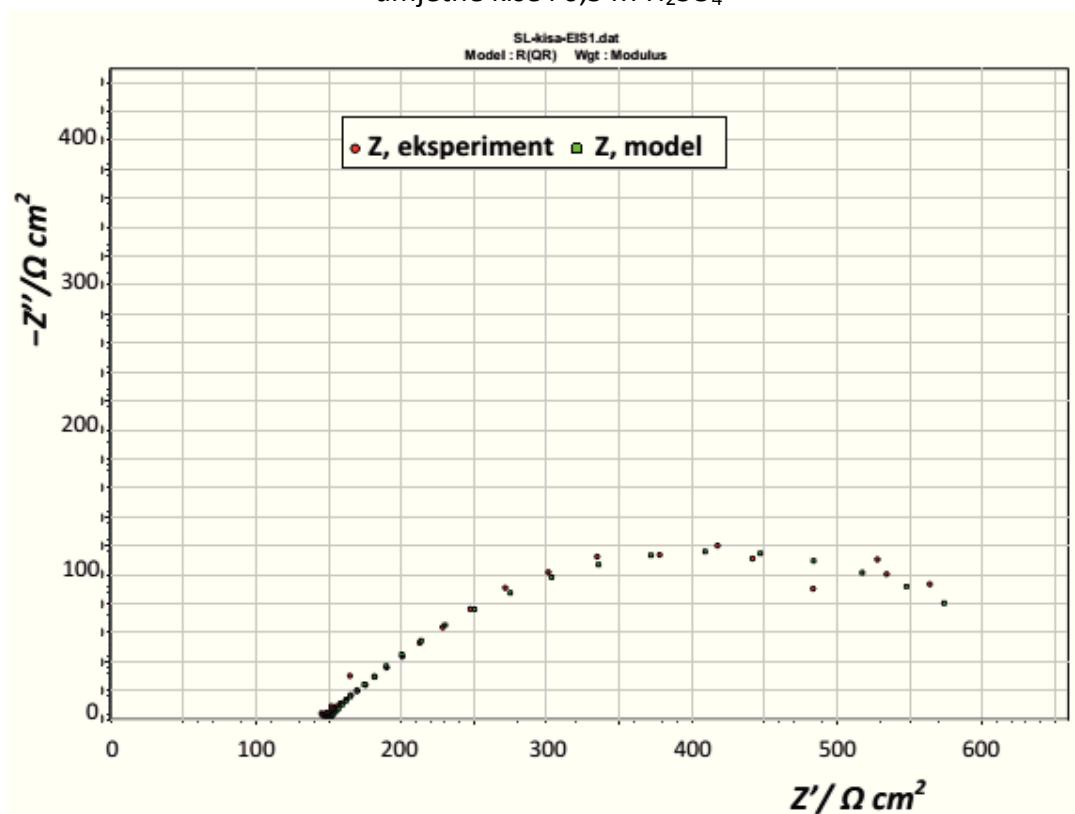
Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

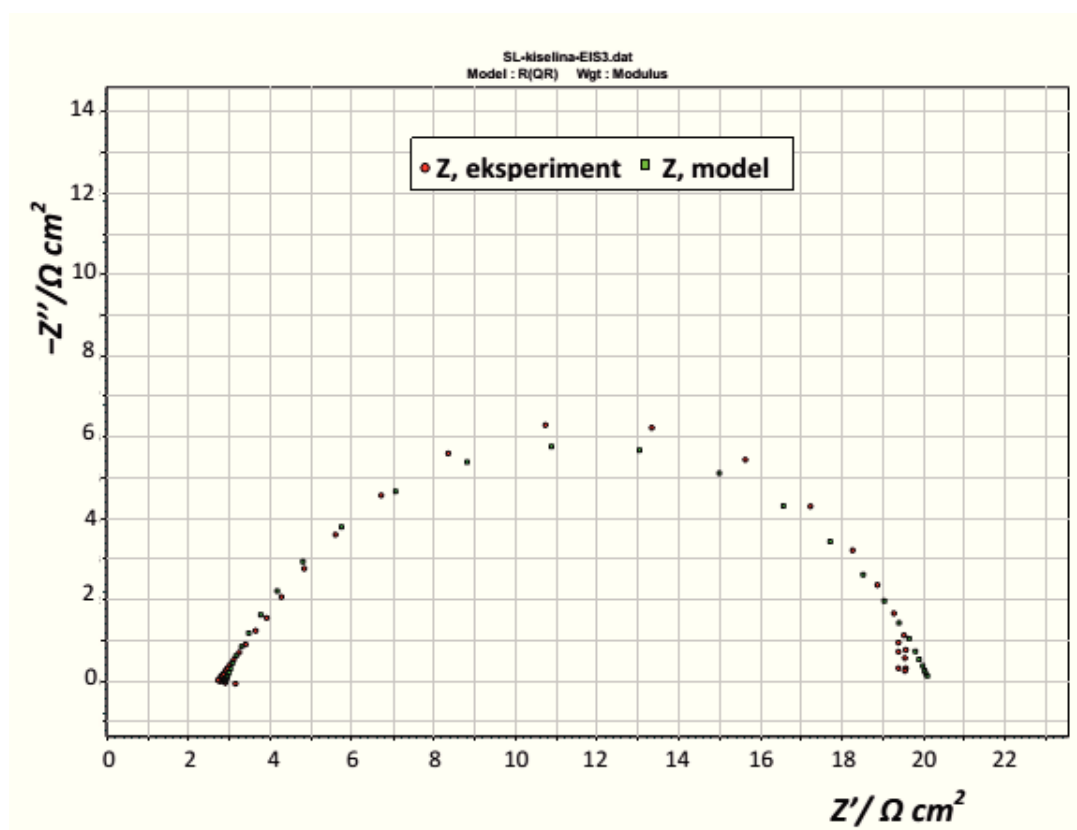
<http://www.simet.hr/~foundry/>



Slika 4. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS spektara dobivenih za sivi lijev ispitan u mediju umjetne kiše i 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Slika 5. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za sivi lijev u mediju umjetne kiše



Slika 6. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za sivi lijev u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tablica 2. Parametri impedancije ispitnog sivog lijeva u oba medija

Medij	$P$	$E_{corr}$ vs. SCE	$R_{el}$	$Q_{dl} \times 10^6$	$n$	$R_{ct}$
	cm <sup>2</sup>	mV	Ωcm <sup>2</sup>	Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup>		Ω cm <sup>2</sup>
Umjetna kiša	0,45	-504,0	149,7	2497,0	0,52	534,1
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		-475,0	2,89	4011,0	0,75	17,2

Iz slike 1 je vidljivo da sivi lijev u oba ispitana medija brzo postiže svoj mirujući potencijal, tj. potencijal kod otvorenog strujnog kruga. Na slikama 2 i 3 su prikazani Nyquistovi EIS spektri, koji predstavljaju ovisnost imaginarnog dijela impedancije  $Z''$  o realnoj komponenti impedancije  $Z'$  za svaku izmjerenu frekvenciju. Iz slika se može uočiti tendencija sivog lijeva ka stvaranju polukruga u oba ispitna medija. Međutim, iz komparativnog prikaza na slici 4 vidljivo je da sivi lijev ima veću širinu Nyquistovog polukruga u mediju umjetne kiše te je polukrug pomaknut ka većim impedancijskim vrijednostima, što bi trebalo ukazivati na činjenicu da bi sivi lijev u umjetnoj kiši trebao pokazati veće vrijednosti otpora prijenosu naboja  $R_{ct}$  u odnosu na kiseli medij, a time i veću korozivnu otpornost. Modeliranje dobivenih EIS spektara je provedeno korištenjem najjednostavnijeg električnog kruga R(QR), što je prikazano na slikama 5 i 6. Iz modeliranih EIS spektara vidljivo je da se simulirane krivulje dobro podudaraju s eksperimentalnim pri čemu je registrirano odstupanje reda veličine 10<sup>-3</sup>. Također, može se uočiti da obje krivulje pokazuju samo jednu kapacitivnu petlju



# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>

depresivnog izgleda, što je karakteristično za čvrste elektrode [17]. Iz impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem EIS spektara (tablica 2) može se uočiti da je sivi lijev u mediju umjetne kiše pokazao daleko veći otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$  od onog u kiselom mediju. To znači da se u mediju umjetne kiše formirao deblji oksidni sloj na sivom lijevu koji ima zaštitnu ulogu, jer predstavlja barijeru daljnjem prodiranju agresivnih iona iz otopine. S druge strane, manje vrijednosti otpora prijenosu naboja registrirane u kiselom mediju mogu se povezati s lakim razvijanjem vodika i stvaranjem oksidnog sloja manje debljine na površini ispitanog sivog lijeva. Nadalje, može se uočiti da je u kiselom mediju registrirana veća vrijednost konstantno faznog elementa dvosloja  $Q_{dl}$ , što ukazuje na činjenicu da nastali pasivni sloj, koji raste na površini sivog lijeva u kiselom mediju, nije dovoljno kompaktan te zbog toga dolazi do porasta kapaciteta na međupovršini metal/oksidni sloj ili unutar pasivnog sloja [18].

Rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije podudaraju se i s korozijskim parametrima dobivenim metodom Tafelove ekstrapolacije. Potenciodinamička polarizacija u području potencijala od  $-250$  mV do  $+250$  mV vs.  $E_{corr}$  izvedena je u svrhu određivanja korozijskih parametara, koji su navedeni u tablici 3. Polarizacijske krivulje ispitanog uzorka sivog lijeva u oba ispitna medija prikazane su na slici 7.

Tablica 3. Korozijski parametri ispitanog sivog lijeva u oba ispitana medija

Medij	$P$	$E_{corr}$ vs. SCE	$b_a$	$b_c$	$v_{corr}$
	cm <sup>2</sup>	mV	mV dec <sup>-1</sup>	mV dec <sup>-1</sup>	mm god <sup>-1</sup>
Umjetna kiša	0,45	-515,4	257,7	268,9	1,4
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		-469,8	161,2	194,6	34,9

Iz tablice 3 može se uočiti vrlo velika vrijednost brzine korozije  $v_{corr}$  registrirana za sivi lijev u kiselom mediju, koja je čak oko 25× veća od one dobivene u mediju umjetne kiše. Stoga, može se zaključiti da ispitan i sivi lijev je vrlo podložan koroziji u kiselom mediju te se ne preporučuje za takvu primjenu. S druge strane, mala vrijednost brzine korozije u umjetnoj kiši upućuje na činjenicu da bi se sivi lijev mogao primjenjivati za izradu konstrukcijskih elemenata i elemenata za poljoprivredne strojeve, koji su izloženi nepovoljnim atmosferskim uvjetima.

Također, vidljivo je da su anodni i katodni nagibi veći u mediju umjetne kiše, što znači da su u tom mediju dominantnije reakcije na anodi i katodi, nego u kiselom mediju. Drugim riječima, više su izražene anodna reakcija otapanja metala i katodna reakcije redukcije otopljenih iona iz primijenjenog medija.

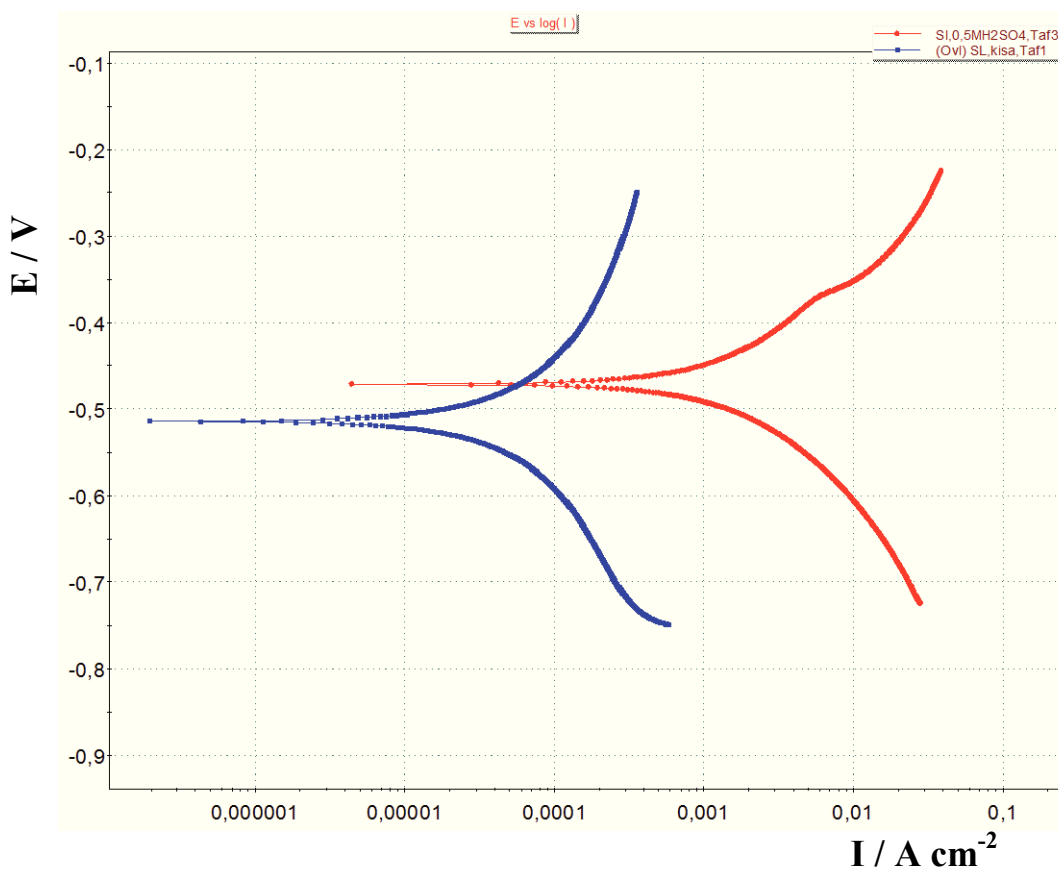


# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>



Slika 7. Polarizacijske krivulje sivog lijeva u oba ispitna medija

Usporedbom impedancijskih parametara dobivenih u ovom radu za sivi lijev i onih dobivenih u ranijim istraživanjima za nodularni lijev kvalitete EN-GJS-400-18-LT [12] može se zaključiti da se nodularni lijev pokazao korozijski otpornijim od sivog lijeva u mediju umjetne kiše. O tome svjedoče veći iznosi otpora prijenosu naboja za nodularni lijev koji se kreću od 602-620  $\Omega \text{ cm}^2$ , zavisno o tome radi li se o nodularnom lijevu s više ili manje nodula po jedinici površine [12]. Također, rezultati dobiveni potenciodinamičkom polarizacijom nodularnog lijeva u mediju umjetne kiše pokazali su skoro trostruko manju vrijednost za brzinu korozije ( $0,5 \text{ mm god}^{-1}$ ) [12] od one izmjerene za sivi lijev u ovom radu ( $1,4 \text{ mm god}^{-1}$ ). Iz svega navedenog može se zaključiti da je nodularni lijev korozijski otporniji u mediju umjetne kiše od sivog lijeva te se može primijeniti kao prikladniji materijal za izradu dijelova za poljoprivredne strojeve koji će biti izloženi nepovoljnim vremenskim uvjetima. To se može pripisati povoljnijoj mikrostrukturi nodularnog lijeva u kojem se grafit izlučuje u obliku kuglica/nodula. Naime, nodule imaju ulogu izolatora zbog oksidnog sloja koji se stvara između grafita i metalne osnove te je manja korozijska otpornost registrirana kod nodularnog lijeva s manjom prekrivenošću površine nodulama [12].

U svrhu utvrđivanja mikrostrukturnih promjena ispitanog sivog lijeva, uzorak je pripremljen strojnim brušenjem i poliranjem te snimljen optičkim mikroskopom prije (slika 8) i poslije izlaganja mediju umjetne kiše i 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (slika 9).

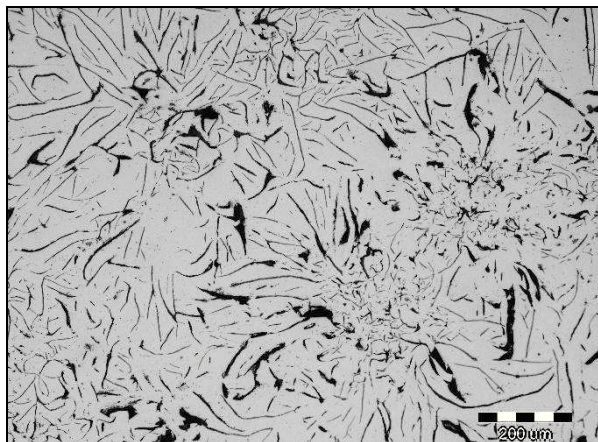


# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

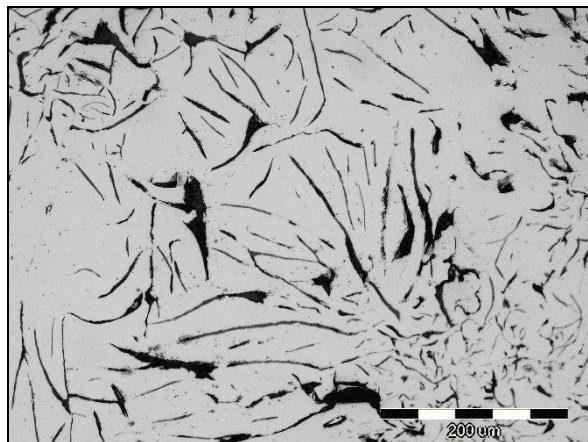
## Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>



a) snimljeno pri povećanju 100×



b) snimljeno pri povećanju 200×

Slika 8. Mikrostruktura ispitanog sivog lijeva prije izlaganja korozivnim medijima

Budući da se radi o atipičnom uzorku sivog lijeva, mikrostruktura ukazuje na izdvajanje grafita u obliku listića (oblik I), ali u širokoj paleti tipova od kojih su najuočljiviji tipovi A, B i C. Metalna osnova ispitanog sivog lijeva je feritno-perlitna s udjelom ferita u metalnoj osnovi od 30 %. Stoga, s obzirom na prisutnost više tipova grafita u ovom sivom lijevu, cilj ovoga rada bio je ispitati utjecaj oblika izlučenog grafita i metalne osnove na korozijsko ponašanje ispitanog sivog lijeva te ga usporediti s korozijskim ponašanjem nodularnog lijeva u istim medijima.

Izlaganjem sivog lijeva mediju umjetne kiše i 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dolazi do različitog djelovanja medija na mikrostrukturni izgled ispitanog materijala. Na slici 9 prikazana je morfologija površine sivog lijeva nakon izlaganja ispitnim medijima.

Iz slike 9 može se uočiti da u kiselom mediju kiselina izrazito napada metalnu osnovu sivog lijeva te su korozijski produkti ravnomjerno raspoređeni po površini uzorka. Međutim, korozijski produkti nisu kompaktni i nemaju zaštitnu ulogu u korozijskom procesu, što potvrđuju i rezultati dobiveni elektrokemijskim mjerenjima. U umjetnoj kiši je vidljivo slabije djelovanje medija pri čemu morfologija listićavog grafita ostaje nenarušena, kao što je bilo i očekivano.

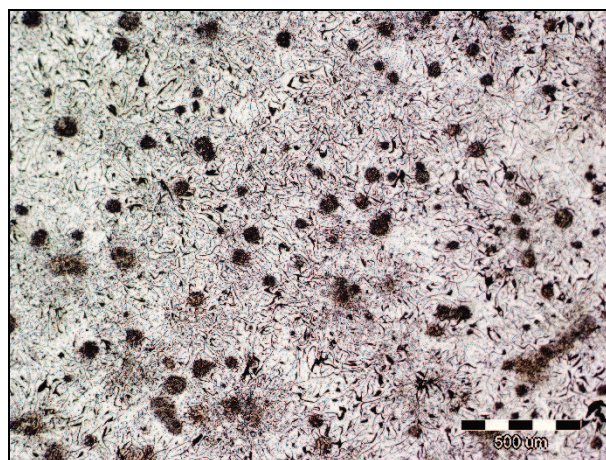


# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

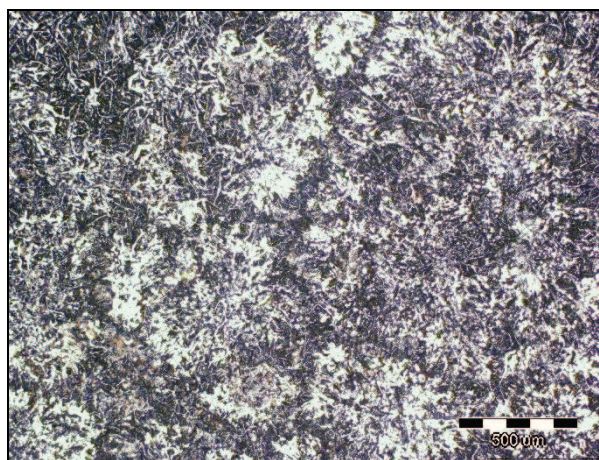
## Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>



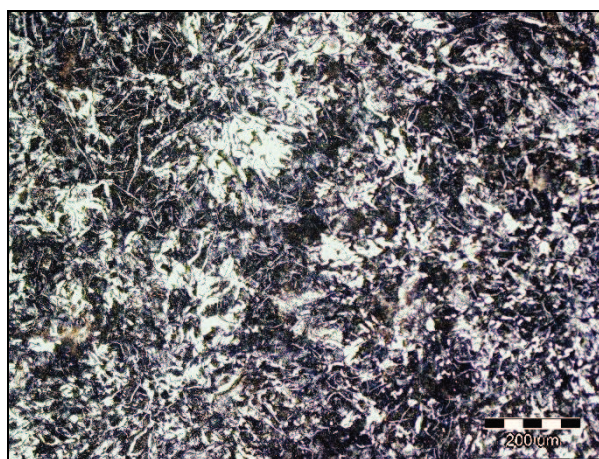
a) umjetna kiša: snimljeno pri povećanju 50×



c) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: snimljeno pri povećanju 50×



b) umjetna kiša: snimljeno pri povećanju 100×



d) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: snimljeno pri povećanju 100×

Slika 9. Mikrostruktura sivog lijeva nakon korozije u mediju umjetne kiše i 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim povećanjima

U usporedbi s nodularnim lijevom iz ranijih istraživanja [12] može se zaključiti da su nodule u usporedbi s listićima grafita pogodniji oblik izlučenog grafita jer bolje prekrivaju površinu uzorka i djeluju kao obrana od korozivskih napada. Stoga, prema svim navedenim rezultatima nodularni lijev je prihvatljiviji i prikladniji za izradu konstrukcijskih dijelova i dijelova poljoprivrednih strojeva izloženih nepovoljnim atmosferskim uvjetima.

### ZAKLJUČAK

Elektrokemijskim mjerenjima ispitana je korozivska otpornost sivog lijeva u mediju umjetne kiše i mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> te se na osnovu dobivenih rezultata može zaključiti sljedeće:



# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>

1. Potenciodinamičkom polarizacijom sivog lijeva u mediju umjetne kiše registrirana je 25× manja brzina korozije od one dobivene u kiselom mediju, što znači da se sivi lijev ne preporučuje za primjenu u jako kiselom mediju. S druge strane, mala vrijednost brzine korozije u umjetnoj kiši upućuje na činjenicu da bi se sivi lijev mogao primjenjivati za izradu konstrukcijskih elemenata koji bi bili izloženi nepovoljnim atmosferskim uvjetima.
2. Iz impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem EIS spektara zabilježena je daleko veća vrijednost otpora prijenosu naboja  $R_{ct}$  u mediju umjetne kiše, što znači da se u tom mediju formirao deblji oksidni sloj na sivom lijevu koji ima zaštitnu ulogu, jer predstavlja barijeru daljnjem prodiranju agresivnih iona iz otopine.
3. Promatrajući morfologiju površine uzoraka nakon korozijskih mjerenja uočen je izrazito velik utjecaj kiselog medija koji napada metalnu osnovu, a nastali korozijski produkti za razliku od onih nastalih u umjetnoj kiši, nemaju zaštitnu ulogu u borbi protiv daljnjeg napredovanja korozije.
4. Usporedbom rezultata dobivenih u ovom radu za sivi lijev i onih dobivenih u ranijim istraživanjima za nodularni lijev kvalitete EN-GJS-400-18-LT može se zaključiti da se nodularni lijev pokazao korozijski otpornijim od sivog lijeva u mediju umjetne kiše, o čemu svjedoče veći iznosi otpora prijenosu naboja i skoro trostruko manje vrijednosti za brzinu korozije za nodularni lijev. To se može pripisati povoljnijoj mikrostrukturi nodularnog lijeva u kojem se grafit izlučuje u obliku kuglica, koje u usporedbi s listićima grafita predstavljaju pogodniji oblik izlučenog grafita jer bolje prekrivaju površinu uzorka i djeluju kao izolatori u procesu elektrokemijske korozije.
5. Iz svega navedenog može se zaključiti da je nodularni lijev korozijski otporniji u mediju umjetne kiše od sivog lijeva te se preporučuje kao prikladniji materijal za izradu konstrukcijskih dijelova i dijelova za poljoprivredne strojeve koji će biti izloženi nepovoljnim vremenskim uvjetima.

## LITERATURA

- [1] K. G. Budinski, M. K. Budinski, Engineering Materials, Properties and selection, 9th Edition, Pearson, 2010.
- [2] I. Gabrić, S. Šitić, Materijali I, Konstrukcijsko strojarstvo, Split, 2012.
- [3] J. Sugishita, S. Fujiyoshi, The effect of cast iron graphites on friction and wear performance I: Graphite film formation on grey cast iron surfaces, Wear, 66 (1981) 2, pp. 209-221.
- [4] T. Fugal, G. M. Goodrich, V. Patersson, M. Mroczek, J. Ward, G. Goodrich, C. Callison, C. A. Bhaskaran, L. Helm, A. Shturmakov, J. Way, Introduction to gray cast processing, American Foundry Society, Des Plaines, Illinois, SAD, 2000.
- [5] T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [6] F. Unkić, Z. Glavaš, Lijevanje željeznih legura, skripta, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.



# 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

## Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2018

<http://www.simet.hr/~foundry/>

- [7] D. Bartocha, K. Janerka, J. Suchoń, Charge materials and technology of melt and structure of gray cast iron, *Journal of Materials Processing Technology*, 162–163 (2005) pp. 465-470.
- [8] M. Ramadan, M. Takita, H. Nomura, Effect of semi-solid processing on solidification microstructure and mechanical properties of gray cast iron, *Materials Science and Engineering: A*, 417 (2006) 1–2, pp. 166-173.
- [9] J. Keller, V. Fridrici, Ph. Kapsa, S. Vidaller, J. F. Huard, Influence of chemical composition and microstructure of gray cast iron on wear of heavy duty diesel engines cylinder liners, *Wear*, 263 (2007) 7-12, pp. 1158-1164.
- [10] E. Stupnišek-Lisac, H. Otmačić Ćurković, *Korozija i okoliš*, skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [11] P. Marcus, J. Oudar, *Corrosion mechanisms in theory and practice*, Marcel Dekker, Inc, New York, 1995.
- [12] S. Mitić, A. Begić Hadžipašić, G. Gojsević Marić, Z. Zovko Brodarac, Utjecaj medija i mikrostrukture na korozijsko ponašanje nodularnog lijeva, 16<sup>th</sup> International Foundrymen Conference, Opatija, 2017, str. 173-188.
- [13] B. Jarić, A. Rešetić, *Korozija – Elektrokemijske osnove i katodna zaštita*, Korexper, Zagreb, 2003.
- [14] Juraga, V. Alar, I. Stojanović, *Korozija i zaštita premazima*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [15] I. Esih, Z. Dugi, *Tehnologija zaštite od korozije I*, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [16] Stojanović, *Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [17] 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) pp. 114-122.
- [18] 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, pp. 421-431.

### Zahvala

Ovaj rad je financiran sredstvima Sveučilišta u Zagrebu u okviru Financijske potpore istraživanju „Dizajn i karakterizacija inovativnih inženjerskih legura“, šifra: TP167.