

Napetosna korozija metala i metalnih legura

Krčelić, Blanka

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:115:033222>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



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](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET**

Blanka Krčelić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2019.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET**

Blanka Krčelić

NAPETOSNA KOROZIJA METALA I METALNIH LEGURA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: Izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Stručni voditelj: Sandra Brajčinović, mag. ing. met.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić – predsjednik

Izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić – član

Doc. dr. sc. Ivan Jandrlić – član

Doc. dr. sc. Martina Lovrenić - Jugović – zamjenski član

Sisak, rujan 2019.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Blanka

PREZIME: Krčelić

MATIČNI BROJ: BE – 3562/15

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

IZJAVU O IZVORNOSTI

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

NAPETOSNA KOROZIJA METALA I METALNIH LEGURA

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

Sisak, 19. rujna 2019.

(vlastoručni potpis)

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

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj voditeljici izv. prof. dr. sc. Aniti Begić Hadžipašić na ukazanom povjerenju, stručnim savjetima, strpljenju, i neizmjerne pomoći tijekom cijelog studiranja.

Veliku zahvalu upućujem stručnoj voditeljici, Sandri Brajčinović, mag. ing. met., na svim korisnim prijedlozima, pomoći, i darovanom vremenu koji su pridonijeli izradi ovog rada.

Želim se zahvaliti svojim kolegama i prijateljima koji su vjerovali u mene.

Posebno se zahvaljujem svojoj majci i bratu na bezrezervnoj podršci tijekom studiranja, i usmjeravanju na pravi put.

SAŽETAK

NAPETOSNA KOROZIJA METALA I METALNIH LEGURA

Mnoga velika oštećenja metalnih konstrukcija, dijelova strojeva izrađenih od metalnih legura te metala općenito mogu uzrokovati velike probleme u radu, poput zastoja u radu, velikih materijalnih gubitaka, narušavanja zdravlja čovjeka, te kontaminacije sastavnica okoliša. Najčešći razlog oštećenja navedenih metala i metalnih legura je korozija, a kao izuzetno razaran i agresivan oblik korozije koji se odvija prilikom djelovanja nekoliko utjecaja, navodi se napetosna korozija.

Napetosna korozija predstavlja primjer lokalne korozije koji nastaje onda kada je promatrani uzorak istovremeno izložen agresivnom djelovanju medija i naprezanju, što najčešće dovodi do stvaranja pukotina i konačnog loma materijala. Pukotine uzrokovane napetosnom korozijom mogu se širiti transkristalno ili interkristalno, odnosno po površini materijala ili uzduž granica metalnog zrna u dubinu.

U ovom radu istražit će se utjecaji koji dovode do pojave napetosne korozije, kao što su utjecaji naprezanja, okoline, strukture materijala, i drugih koji mogu potaknuti razvijanje i napredovanje navedene korozije. Navesti će se posljedice i moguća oštećenja na metalima i metalnim legurama te metode zaštite metala od napetosne korozije.

Ključne riječi: napetosna korozija, utjecaj okoline, naprezanje, agresivno djelovanje, pukotine

SUMMARY

STRESS CORROSION CRACKING OF METALS AND METAL ALLOYS

Many major damages of metal structures, machine parts made of metal alloys and metals generally can cause major problems such as work delays, major material losses, damage of human health, and contamination of environmental components. The most common cause of damage of metals and metal alloys is corrosion, and as a highly destructive and aggressive form of corrosion that occurs during the action of several influences, stress corrosion cracking.

Stress corrosion cracking is an example of local corrosion that occurs when the observed sample is simultaneously exposed to the aggressive action of the media and stress, which most often leads to the formation of cracks and the final fracture of the material. Cracks caused by stress corrosion cracking can be transcrystalline or intercrystalline, i.e. across the surface of the material or along the grain boundaries of the metal into depth.

This paper will investigate the effects that lead to stress corrosion cracking, such as the effects of stress, environment, material structure, and others that can stimulate the development and progression of said corrosion. The consequences and possible damages on metals and metal alloys, as well as the methods of metal protection from stress corrosion cracking will be stated.

Keywords: stress corrosion cracking, environmental impact, stress, aggressive action, cracks

POPIS SLIKA

Slika 1. Primjer kemijske korozije metala [2]

Slika 2. Uvjeti potrebni za razvijanje elektrokemijske korozije [3]

Slika 3. Opća korozija metalnog zupčanika [6]

Slika 4. Primjer rupičaste korozije na stijenci kotla [9]

Slika 5. Grafitizacija sivog lijeva [10]

Slika 6. Interkristalna korozija: a) prikaz mikrostrukture b) realni prikaz na primjeru čelične cijevi [13,14]

Slika 7. Pukotine uzrokovane napetosnom korozijom [17]

Slika 8. Čimbenici koji utječu na pojavu napetosne korozije [18]

Slika 9. Utjecaj elektrodnog potencijala na osjetljivost prema napetosnoj koroziji

Slika 10. Odnos brzine širenja pukotine te faktora intenziteta naprezanja [15]

POPIS TABLICA I SLIKA IZ PRILOGA 1

POPIS TABLICA

Tablica 1. Rezultati mjerenja prilikom izvedbe eksperimenta

Tablica 2. Rezultati obrade podataka

POPIS SLIKA

Slika 1. Aparatura korištena prilikom eksperimenta

Slika 2. Prikaz ovisnosti napetosne korozije o statičkom opterećenju uzorka

POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA

BK – brzina korozije

D – promjer

g – gravitacijsko ubrzanje

h – visina

K_{IC} – kritična intenzivnost naprezanja

K_{ISSC} – faktor intenziteta naprezanja

L – krak sile

M – moment sile

m – masa

m_0 – početna masa uzorka (prije korozijskog djelovanja)

m_1 – masa uzorka (nakon korozijskog djelovanja)

Δm – razlika između početne i konačne mase

S – površina uzorka

SCC – eng. Stress Corrosion Cracking – napetosna korozija

$SSCC$ – eng. Sulfide Stress Corrosion Cracking – napetosna korozija koja nastaje istodobnim djelovanjem sumporovodika te vlačnih naprezanja

t – vrijeme

SADRŽAJ

Izjava o izvornosti	
Zahvala	
Sažetak	
Summary	
Popis slika	
Popis tablica i slika iz Priloga 1	
Popis oznaka, kratica i pokrata	
1. UVOD	1
2. KOROZIJA I KOROZIJSKI PROCESI	2
2.1. Klasifikacijska podjela korozije prema mehanizmu procesa	2
2.1.1. Kemijska korozija	2
2.1.2. Elektrokemijska korozija	3
2.2. Klasifikacijska podjela korozije prema geometrijskom obliku korozijskog oštećenja	3
2.2.1. Opća korozija	4
2.2.2. Lokalna korozija	4
2.2.3. Selektivna korozija	6
2.2.4. Interkristalna korozija	6
3. NAPETOSNA KOROZIJA	7
3.1. Pojava napetosne korozije	8
3.2. Proces napetosne korozije	9
3.3. Mogućnost utjecaja na napetosnu koroziju	10
3.3.1. Utjecaj okoline na napetosnu koroziju	11
3.3.2. Utjecaj elektrodnog potencijala	11
3.3.3. Utjecaj materijala	12
3.3.4. Utjecaj naprezanja	13
3.4. Metode zaštite i prevencije od napetosne korozije	13
4. KOROZIJSKI POSTOJANI MATERIJALI	15
4.1. Aluminij	15
4.2. Titan	16
4.3. Nikal	17
4.4. Magnezij	18
5. ZAKLJUČAK	20
6. LITERATURA	21
PRILOG 1	22
ŽIVOTOPIS	27

1. UVOD

U svakodnevnom životu metali predstavljaju jedan od najvažnijih i najpouzdanijih materijala koji se koristi u raznim područjima primjene kao što je graditeljstvo, medicina, strojarstvo, elektrotehnika i mnogi drugi. U današnje vrijeme dostupni su različiti materijali koji su pogodni za izradu konstrukcija, dijelova strojeva, automobila, tj. mnogih predmeta koje svakodnevno koristimo i bez kojih bi život u 21. stoljeću bio otežan. Zbog toga veliki problem predstavlja korozija koja napada velik broj metala i metalnih legura, koje se upotrebljavaju u mnogim granama industrije. Korozija je spontani proces trošenja metala. Razni čimbenici iz okoline u kojoj se napadnuti metal nalazi, mehanička oštećenja, kemijsko djelovanje raznih otopina kojima metal može biti izložen, bilo da se radi o premazima ili tekućinama mogu uzrokovati nepopravljiva oštećenja koja najčešće dovode do zastoja u radu.

Napetosna korozija jedan je od selektivnih oblika korozije koji će nastati unutar tehničkih materijala uslijed djelovanja okoline, eksploatacije ili mehaničkih naprezanja kao i korozijskih reakcija ili kombinacije svega navedenog. Navedena korozija izazvana je od strane vlačnih naprezanja koja mogu biti unutarnja ili vanjska. Uslijed hladne deformacije ili zavarivanja u okolini povišene temperature, tlaka ili pak opasnih otopina dolazi do posljedica zaostalih naprezanja. Problem nastaje kada se uoče pukotine ili lomovi na materijalu, često se to kasno otkriva i ponekad je nemoguće izbjeći nesreću koja može nastati uslijed širenja pukotina i konačnog loma materijala. Posljedice su ozbiljne jer se smanjuje uporabna vrijednost metala, skraćuje se vijek trajanja mnogih konstrukcija, može doći do značajnih gubitaka u proizvodnji, zastoja u radu, nesreća i katastrofa koje mogu ugroziti ljudske živote te onečistiti okoliš u kojem se promatrani sustav nalazi.

2. KOROZIJA I KOROZIJSKI PROCESI

Korozija se može pojaviti kako kod metalnih tako i kod nemetalnih konstrukcija i materijala. Upravo je to jedna od osnovnih podjela korozije, tj. korozija metala i korozija nemetala. Osim navedene, prema postupku nastanka korozije moguća je temeljna podjela na kemijsku i elektrokemijsku, odnosno na pojavne oblike: opću, lokalnu, selektivnu te interkristalnu koroziju.

2.1. Klasifikacijska podjela korozije prema mehanizmu procesa

Sagledavajući mehanizam procesa, moguće je izvršiti podjelu na kemijsku te elektrokemijsku koroziju.

2.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija metala, predstavlja kemijski proces između jedne faze ili komponente metala i jedne komponente okoline, a odvija se u neelektrolitima. Ovdje je prvenstveno riječ o medijima koji prema svome temeljnom sastavu nisu namijenjeni provođenju električne struje. U tom segmentu nastaju i spojevi metala s nemetalnim elementima. Ovdje se poglavito radi o spojevima oksida te sulfida [1]. Kemijska korozija metala sastoji se u reakciji atoma metala iz kristalne rešetke i to s molekulama određenog elementa ili pak spoja koji se nalazi u njezinoj okolini. Uslijed ove reakcije moguće je da dođe i do nastanka molekule spoja, točnije molekule koja predstavlja korozijski produkt. Ukoliko se kemijska korozija događa u vrućim plinovima, ista se naziva i plinskom korozijom. Ona nastaje uz uvjet da je riječ o suhim plinovima što bi značilo da pri visokoj temperaturi na metalu ne mogu nastati niti voda niti vodena otopina s obzirom da je riječ o suhom plinu [1]. Može se prepoznati po vanjskoj promjeni izgleda predmeta i promjeni boje u karakterističnu narančastu te propadanju slojeva, (dolazi do ljuštenja vanjske površine koja je najizloženija promjenama).

Na slici 1 se može uočiti kako je na konstrukciji došlo do propadanja slojeva, odnosno ljuštenja vanjske površine slojeva metala koji su najizloženiji agresivnom okruženju u kojem se razvila kemijska korozija i zahvatila cijelu metalnu konstrukciju.



Slika 1. Primjer kemijske korozije metala [2]

2.1.2. Elektrokemijska korozija

Velik broj metalnih konstrukcija, brodskih propelera, industrijskih postrojenja, istraživačkih pomagala često je izložen istovremenom djelovanju vode i otopina, vlažnim plinovima i atmosferi te izmjeni velikih temperaturnih razlika. Upravo kombinacijom navedenih uvjeta dolazi do stvaranja specifične podloge za razvijanje i nastanak elektrokemijske korozije (slika 2). Elektrokemijska korozija predstavlja određen tip korozije koji se zbiva unutar elektrolita. Ovdje je riječ o medijima koji imaju ionsku vodljivost. Drugim riječima, može se reći kako je elektrokemijska korozija tip redoks procesa s obzirom da u navedenom dolazi do procesa oksidacije atoma metala, odnosno kao reducensa u slobodni kation. Istovremeno dolazi također i do redukcije oksidansa, točnije depolarizatora. Ova korozija se odvija unutar vodenih otopina lužina i kiselina, odnosno u vlažnom tlu kao i u prirodnoj ili tehničkoj vodi. Također se odvija u talinama soli te oksida kao i unutar atmosfere. Ovaj oblik korozije iznimno je prisutan s obzirom da je velik broj metalnih predmeta izložen vodi ili pak agresivnim otopinama. Prilikom odvijanja elektrokemijske korozije uočava se da dolazi do anodnih te katodnih procesa. Anodni procesi uzrokuju otapanje metala, kao i stvaranje elektrona, dok katodni uzrokuju trošenje elektrona [1].



Slika 2. Uvjeti potrebni za razvijanje elektrokemijske korozije [3]

2.2. Klasifikacijska podjela korozije prema geometrijskom obliku korozijskog oštećenja

Promatrajući geometrijski oblik, moguće je razlikovati nekoliko osnovnih tipova korozije, odnosno [4]:

- Opću,
- Lokalnu,
- Selektivnu i
- Interkristalnu koroziju.

Prema karakterističnom korozijskom načinu razaranja lokalna korozija dijeli se dalje na pjegastu, rupičastu, podpovršinsku i kontaktnu koroziju (galvanska i korozija u procjepu) [4].

2.2.1. Opća korozija

Opća korozija je tip korozije koji zahvaća cjelokupnu površinu određenog materijala. Ona može biti ravnomjerna ili pak neravnomjerna.

Na slici 3 vidimo ravnomjerno raširenu koroziju metalnog zupčanika na zubima i uzubinama, dok na tijelu, odnosno provrtu možemo uočiti neravnomjernu koroziju. Ukoliko je riječ o ravnomjernoj koroziji, u tehničkom smislu najmanje je opasna s obzirom da se proces korozije lako može pratiti te se ujedno može predvidjeti kada je potrebno izvršiti popravak određenog dijela ili pak zamjenu. S druge strane opasnija je neravnomjerna korozija jer na tim dijelovima materijala može doći do izbijanja nekoliko vrsta korozija čiji je ukupni intenzitet mnogo jači, a oštećenja puno ozbiljnija [4,5].



Slika 3. Opća korozija metalnog zupčanika [6]

Do same pojave ovog tipa korozije dolazi zbog izloženosti cijele površine materijala nekoj agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima.

2.2.2. Lokalna korozija

Drugi tip korozije je lokalna korozija. Riječ je o koroziji koja napada samo dijelove izložene površine te je ujedno i najrašireniji pojavni oblik. Ovdje je moguća podjela na nekoliko podtipova, a riječ je o pjegastoj, rupičastoj, podpovršinskoj ili kontaktnoj koroziji [7]. Prva od lokalnih korozija, pjegasta, je tip korozije koji je ograničen na pojedine veće dijelove površine.

Rupičasta korozija je tip korozije koji je usko lokaliziran oblik korozije, a događa se u trenutku kada medij koji je zaslužan za koroziju napada materijal te uzrokuje nastajanje malih rupa. Na materijalu je jasno vidljiva u obliku malih rupica ili jamica na površini (slika 4), što za posljedicu može uzrokovati gubitak debljine metala. Obično se događa na mjestima gdje se nalazi zaštitna prevlaka, koja se ošteti uslijed mehaničkih oštećenja ili pak kemijske degradacije [7,8].

Lokalna korozija je jedan od najopasnijih oblika korozije s obzirom da se jako teško može otkriti ili predvidjeti njezin razvitak. Rupičasta korozija prodire u metal bez prethodnog značajnijeg gubitka mase koji bi mogao ukazati na pojavu korozije, a najčešće se otkriva prilikom propuštanja tekućina u sustavu koji ima namjenu provoditi neku vrstu otopina i sl. Uobičajeno se pojavljuje na konstrukcijama koje su mehanički opterećene. Pojavljuje se u obliku rupica na različitim dubinama te promjerima.

Među metalima i legurama rupičastoj koroziji najpodložniji su nehrđajući čelici [7]. Rupice koje se pojavljuju na nehrđajućim čelicima uzrokovane su u uvjetima okoliša u kojem se metal nalazi.



Slika 4. Primjer rupičaste korozije na stijenci kotla [9]

Lokalna potpovršinska korozija je tip korozije koji se pojavljuje onda kada se žarišta rupičaste korozije šire i to u dubinu materijala te ga potom raslojavaju [1]. Najrašireniji je tip u valjanim metalima i to dolazi do iste u dodiru s morskom vodom te s kiselinama. Na površini materijala pri tome često nastaju mjehuri s obzirom da se u njegovoj unutrašnjosti gomilaju čvrsti korozijski produkti kojima je volumen veći od volumena uništenog materijala [4].

Osim lokalne korozije u praksi se pojavljuje i kontaktna korozija. Ona se može podijeliti na galvansku kontaktnu koroziju koja se javlja prilikom dodira dva metala te na koroziju u procijepu koja nastaje pri dodiru dva dijela istog metala ili s druge strane metala i nemetala. Galvanska korozija je tip korozije koji se javlja onda kada su povezana dva metala s različitim elektrodnim potencijalima [4,8]. Sustav koji zadovoljava ove uvjete stvara elektrokemijsku ćeliju koja će potom provoditi elektricitet. Inducirana električna energija odvlači elektrone od jednog metala te se ponaša kao anoda. Galvanska korozija je tip korozije koji je najveći u blizini površine gdje su dva metala u kontaktu. Smanjenje iste se postiže prilikom odabira materijala koji imaju približno bliske korozijske potencijale ili pak postupkom izolacije kontakta različitih metala [1].

Korozija u procijepu je korozija koja je u većini slučajeva slična rupičastoj koroziji, a razlika je u samom obliku nastalog oštećenja, koji izgledom podsjeća na procijep, a nastaje između dva konstrukcijska metala, te se kao razlog navodi razlika u koncentraciji elektrolita. Smanjenje pojave oštećenja metalnog materijala, moguće je postići već prilikom projektiranja konstrukcija, tako da se izbjegavaju rješenja poput uskih procijepa na građevinama [8].

2.2.3. Selektivna korozija

Selektivna korozija je oblik korozije za koji je karakteristično da je napadnut jedan element ili komponenta višefaznog materijala, poput metalne legure, gdje dolazi do rastvaranja manje plemenite komponente [10]. Decinkacija je najčešći primjer selektivne korozije. Riječ je o koroziji koja nastaje onda kada se cink uklanja iz mjedenih legura ili pak neke druge legure koja sadržava značajan udio cinka. Drugi najčešći pojavni oblik selektivne korozije je grafitizacija sivog lijeva, koja se razvija u morskoj vodi i u nekim vrstama razrijeđenih kiselina. Slika 5 prikazuje grafitizaciju sivog lijeva na cijevi koja je bila izložena djelovanju morske vode.

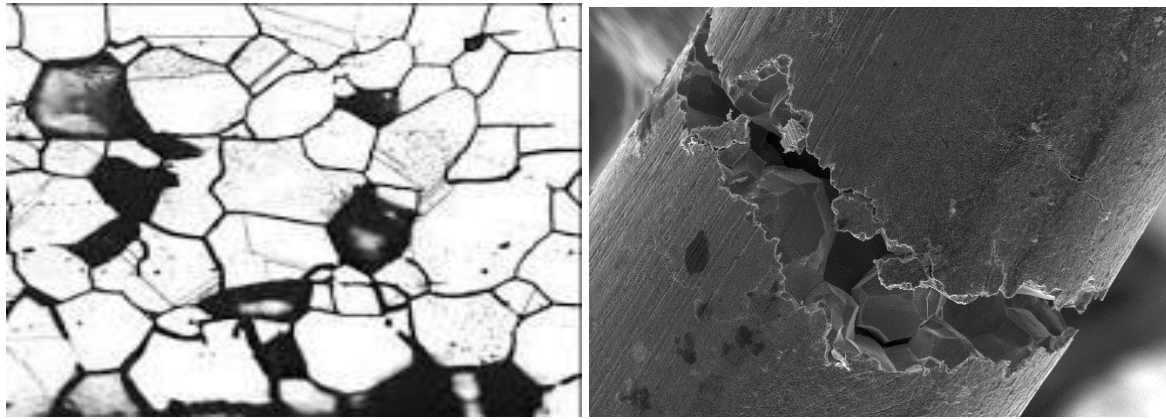


Slika 5. Grafitizacija sivog lijeva [10]

Riječ je o iznimno opasnom obliku korozije jer pretvara čvrst i duktilan metal u iznimno slab i krhak metal koji je podložan lomu [11]. S obzirom da nema velikih promjena u dimenzijama, ponekad ju je teško uočiti, a posljedice često mogu biti opasne s obzirom da se može raditi o dijelovima brodova koji su izloženi uvjetima u kojima selektivna korozija napreduje.

2.2.4. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je tip korozije koji razara materijal duž granica zrna kristala. Ova korozija se širi na način tako da ide u dubinu. Riječ je o najopasnijem obliku korozije iz razloga što ista može ostati jako dugo neprimijećena, a pritom bitno smanjuje mehanička svojstva materijala kao što su čvrstoća i žilavost. Kao njezina posljedica javlja se lom pa čak i raspad materijala u zrna. Na slici 6 vidimo mikroskopski prikaz interkristalne korozije i širenje pukotina po granicama zrna u dubinu metala. Interkristalna korozija je korozija koja najčešće zahvaća nehrđajuće čelike i legure na bazi nikla i aluminijske [8,12].



a)

b)

Slika 6. Interkristalna korozija: a) prikaz mikrostrukture b) realni prikaz na primjeru čelične cijevi [13,14]

3. NAPETOSNA KOROZIJA

Napetosna korozija (eng. *Stress Corrosion Cracking - SCC*) je oblik korozije koji se javlja u specifičnim uvjetima kao posljedica istodobnog djelovanja nekoliko faktora. Prema dostupnim literaturama ističe se kako je napetosna korozija posljedica statičkih ili dinamičkih vlačnih naprezanja. Statička ili dinamička vlačna naprezanja su češće unutarnja, tj. zaostala od vanjskih koja mogu biti izazvana ljudskim faktorom prema zadaći koju metalni predmet izvršava, uz prisustvo korozivski agresivne sredine poput izlaganja velikim promjenama temperature, tlaka, kiselih kiša, različitih tekućina ili plinova. Ovdje je riječ o koroziji koja je posljedica zaostalih naprezanja i to uslijed hladne deformacije cijevi ili pak zavarivanja unutar okoline povišene temperature, tlaka i opasnih otopina koje sadržavaju halogenide, kloride alkalnih te zemnoalkalnih metala, sumporovodik te slično [15].

Napetosna korozija uzrokuje raspucavanje čelika i nastanak pukotina koje napreduju na način da nastaju okomito u smjeru vlačnog naprezanja kao što možemo vidjeti na slici 7, a njihovo širenje ide interkristalno te transkristalno. Napetosna korozija se najčešće veže za nehrđajuće čelike. Navedeni tip korozije se javlja također u drugim materijalima kao i njihovim legurama, te kod i unutar tehničkih materijala kao što su primjerice polimeri, staklo ili keramika. Vrlo je bitno naglasiti da postoje i posebni oblici napetosne korozije kao što su:

- a) SSCC – eng. Sulfide Stress Corrosion Cracking – napetosna korozija koja nastaje istodobnim djelovanjem sumporovodika te vlačnih naprezanja,
- b) Season cracking – napetosna korozija mjedi unutar agresivne okoline amonijaka te
- c) Caustic cracking – napetosna korozija čelika izazvana djelovanjem jakih lužina [16].



Slika 7. Pukotine uzrokovane napetosnom korozijom [17]

3.1. Pojava napetosne korozije

Napetosna korozija može zahvatiti većinu metalnih materijala i legura, kao što su čelik, titan, bakrene legure, uz uvjet kombiniranog djelovanja mehaničkog napreznja, korozivnog okruženja do blagog korozivnog djelovanja. U literaturi nisu navedena ni detaljno znanstveno istražena opća pravila kojima bi mogli predvidjeti pojavu pukotina i lom materijala zbog različitih stanja i uvjeta u kojima se predmet istraživanja nalazi, tj. promatranog fenomena pojave napetosne korozije. Ponekad, vrlo mala varijacija parametara promatranog sustava može potpuno promijeniti razloge zbog kojih dolazi do korozijskog napada metala. Prema navedenom, nije moguće preciznom točnošću definirati popis metala i metalnih legura koji će biti skloni pucanju uslijed točno navedenih specifičnih okruženja koja promiču ovaj oblik korozije. Moguće je objašnjenje u pogledu vjerojatnosti, a prema kojem su prepoznati čimbenici koji potiču razvijanje ovog oblika korozije. Korozijski procesi koji izazivaju napetosnu koroziju, često su teško uočljivi na vrijeme kako bi se mogle poduzeti mjere koje bi spriječile lomove i sigurnosne mjere kojima bi mogli zaštititi zdravlje čovjeka i zaustaviti negativan utjecaj na okoliš. Istodobno vrlo se često javljaju tijekom eksploatacije te rezultiraju velikim gubitkom mehaničke čvrstoće, a kasnije i lomom [16].

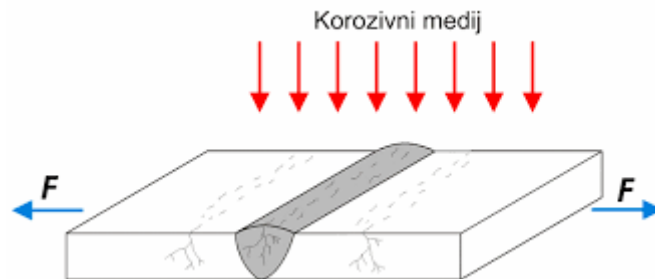
Kako bi se pojavila napetosna korozija potrebno je ispunjenje tri uvjeta, a to su [15]:

1. Materijal mora biti sklon napetosnoj koroziji,
2. Medij u kojem se nalazi mora biti agresivan, te u kombinaciji s materijalom koji pogoduje nastanku napetosne korozije,
3. Prisutno je napreznje.

Ističe se kako je ovaj tip korozije svakako vrlo rijetka pojava što proizlazi iz činjenice da je potrebno ispuniti nekoliko uvjeta istovremeno (slika 8) kako bi došlo do njezine pojave. Ipak, s druge strane, štete koje nastaju njezinim djelovanjem mogu biti vrlo velikih razmjera [15,16].

Kao jedan od primjera napetosne korozije svakako je rušenje mosta Silver Bridge preko rijeke Ohio [15]. Riječ je o događaju koji se zbio godine 1967. Pri ovom događaju poginulo je čak

46 ljudi koji su se u datom trenutku našli na mostu. Upravo je ovu katastrofu izazvala spomenuta napetosna korozija i to između spoja mosne konstrukcije te lanca mosta. Ovdje je riječ o temeljnom rezultatu zaostalih te vlačnih napreznja, odnosno utjecaja temperature i okoline. Upravo se zbog ove nesreće kasnije započelo s inspekcijom svih mostova u državi [15].



Slika 8. Čimbenici koji utječu na pojavu napetosne korozije [18]

3.2. Proces napetosne korozije

Ukoliko se govori o procesu napetosne korozije, isti je moguće podijeliti u četiri temeljne faze, a riječ je o fazi inkubacije, o inicijaciji pukotine, prodiranju (napredovanju ili širenju) pukotine i pak lomu. Ovdje se svakako vidi i mnoštvo mehanizama koji mogu utjecati na nastanak te na razvoj napetosne korozije, a kategorički ih je moguće svrstati u dvije temeljne kategorije. Riječ je o:

- Anodnim mehanizmima i
- Katodnim mehanizmima.

Kod procesa napetosne korozije nastaju oba navedena mehanizma, dok rezultat širenja pukotine je usko povezan samo s jednim od njih. Mehanizmi koji se nalaze u interakciji s materijalom tako mogu uzrokovati napetosnu koroziju, a ujedno i konačan lom koji je posljednja faza navedenog tipa korozije. Od mehanizama se ističu apsorpcija medija u samom materijalu, reakcija površine materijala, reakcija u samoj pukotini materijala te površinski slojevi, kao i filmovi materijala [15,17].

Svi navedeni mehanizmi kao zasebni nikako nisu dovoljno jaki kako bi se pojavila i napredovala napetosna korozija. Oni stoga zapravo na određen način zahtijevaju i međudjelovanje s raznim drugim kemijskim procesima te reakcijama koje mogu direktno utjecati na brzinu širenja pukotine. Ukoliko dođe do pojave većeg broja mehanizama, kao i procesa i reakcija koje pogoduju tzv. napetosnoj koroziji, tada brzina napredovanja napetosne korozije je veća i to neovisno o postojećim napreznjima. Od spomenutih reakcija te procesa kojima se određuje vrijednost te brzina širenja pukotine ističu se sljedeći [15]:

- Naprezanje (elastično, mehaničko, vlačno, tlačno, smicanje),
- Reakcija otopina koje se nalaze u blizini druge otopine,
- Površinska apsorpcija na samoj pukotini ili u blizini pukotine,
- Površinska difuzija,
- Površinske reakcije,
- Volumna apsorpcija,
- Volumna difuzija unutar plastične zone prije samog nastanka pukotine,
- Kemijske reakcije,
- Veličina međuatomskih šupljina.

Na temelju navedenih procesa, kao i reakcija, moguće je uvidjeti kako je okolina eksploatacije ta koja će imati vrlo velik utjecaj na sam nastanak te na širenje napetosne korozije i to putem parametara kao što su primjerice temperatura, tlak ili vrsta otopine, koncentracija otopine kao i njezina aktivnost, pH vrijednost otopine, elektrodni potencijal, ali i miješanje.

Ukoliko dođe do mijenjanja bilo kojeg od navedenih parametara, tada je postupak nastajanja te širenja napetosne korozije uvelike moguće ubrzavati, usporavati ili pak u potpunosti zaustaviti.

Najčešći uzroci napetosne korozije su [1,15]:

- Aktivno područje razaranja,
- Vodikova krhkost i
- Raspucavanje površinskog sloja.

Posljedica raspucavanja je krkhi lom metala što izaziva velike probleme ukoliko se radi o cijevima za transport tekućina ili plinova, konstrukcijama na velikim visinama, spremnicima, dijelovima strojeva, jer uzrokuje zastoje u radu te velike materijalne troškove. Prodiranje pukotina najčešće teče kontinuirano i brzo se odvija sve dok ne dođe do loma, koji se može zaustaviti na nekom mjestu ili širiti dalje ovisno o izvedbi u kojoj se metal nalazi. Naglašava se kako napetosna korozija nikako nije neizbježan proces, dok je za većinu metala u normalnim okruženjima gotovo i nepojavljiv fenomen [4]. Upravo stoga moguće je identificirati specifične kombinacije, kako metala tako i okoline koji mogu ujedno biti i problemom nastanka napetosne korozije.

3.3. Mogućnost utjecaja na napetosnu koroziju

U nastavku će se prikazati mogućnost utjecaja na napetosnu koroziju, točnije [15]:

1. Utjecaj okoline na napetosnu koroziju,
2. Utjecaj elektrodnog potencijala na napetosnu koroziju,
3. Utjecaj materijala na napetosnu koroziju i
4. Utjecaj naprezanja na napetosnu koroziju.

3.3.1. Utjecaj okoline na napetosnu koroziju

Ukoliko je riječ o okolini, ovdje je potrebno kao prvu stavku istaknuti fenomen pod nazivom vodikova krhkost koja predstavlja proces koji nije čvrsto vezan za utjecaj okoline. Naime, riječ je o procesu koji se smatra zapravo katodnom korozijskom reakcijom [8]. Vodikova krhkost jedan je od najvažnijih učinaka otopljenog vodika u kristalnoj rešetci čelika visoke čvrstoće, gdje dolazi do nastanka krhke strukture koja smanjuje mehanička svojstva duktilnih čelika. U slučajevima kada čelik sadrži otopljeni vodik može nastupiti trenutni lom [4, 8]. Prilikom metalurških procesa koji uključuju proizvodnju metala i legura, toplinsku obradu, zavarivanje te uvjete gdje su metali izloženi vodikom, može doći do pojave vodikove krhkosti koja znatno utječe na otpornost čelika.

Za razliku od vodikove krhkosti, druga dva mehanizma koji će uzrokovati nastajanje napetosne korozije, odnosno pogodno područje za raspucavanje površinskog sloja, uvelike će ovisiti o utjecaju okoline, tj. okruženja, s obzirom da je upravo ona osnovni uvjet za pojavu napetosne korozije. Razlog tome je što nastajanje te širenje napetosne korozije uvelike ovisi o specifičnim reakcijama okoline i to u samom vrhu pukotine te reakcijama unutar pukotine.

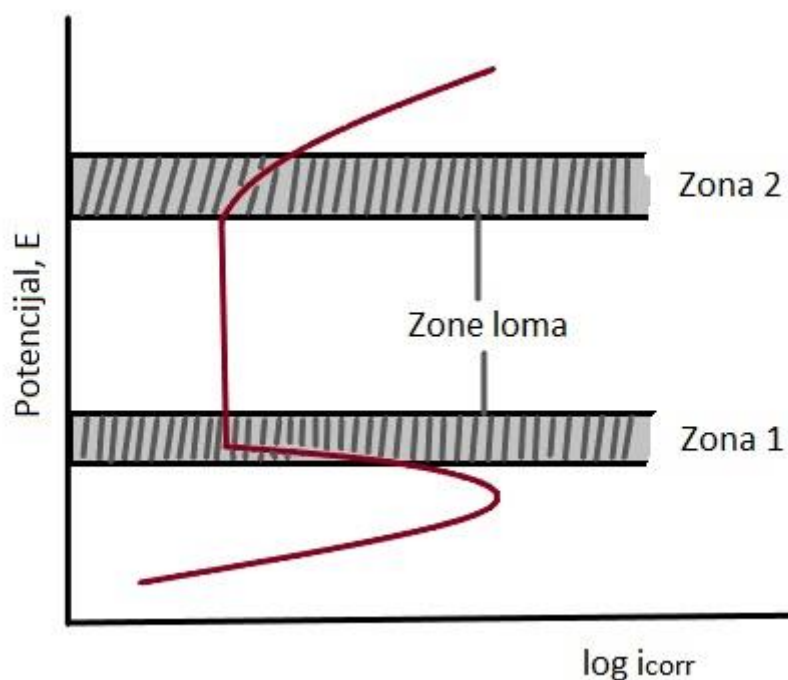
Ukoliko dođe do samo malih promjena okoline, tada je jednu od spomenutih reakcija moguće izbjeći, odnosno na taj način se izbjegava nastanak ili pak širenje napetosne korozije. Iz navedenog razloga zahtjevi se smatraju korisnima s obzirom da pokazuju da zapravo spomenuta napetosna korozija uopće nije tako čest oblik korozije, no s druge strane da ista ujedno otežava njezino otkrivanje [6].

3.3.2. Utjecaj elektrodnog potencijala

Elektrodni potencijal ima vrlo velik utjecaj na sam nastanak napetosne korozije. Ukoliko se radi o visokočvrstom čeliku, veći negativni potencijal tada pridonosi većoj topljivosti vodika unutar metala. Manje je poznato kako potencijal koji je veći od tipičnog slobodnog korozijskog potencijala isto tako može utjecati na povećanje topljivosti vodika [2].

Elektrodni potencijal stoga ima vrlo bitan utjecaj kod onih materijala koji sami formiraju svoj zaštitni sloj, kao što su primjerice nehrđajući čelici ili aluminij. Kod takvih procesa korozija pospješuje njihov elektrodnog potencijal koji je veće vrijednosti od granične. Uslijed toga pukotina nastaje u zonama prijelaza potencijala.

Na slici 9 je vidljivo kako su zone 1 i 2 zone u kojima tako nastaje transkristalna napetosna korozija dok interkristalna napetosna korozija može nastati uslijed šireg raspona vrijednosti potencijala. Navodi se kako je zona 1 zona prijelaza aktivne korozije prema formiranju pasivnog sloja dok je zona 2 zona prijelaza i to iz pasivnog sloja unutar područja gdje pukotina može biti zapravo inicirana pittingom prema transpasivnom području.



Slika 9. Utjecaj elektrodnog potencijala na osjetljivost prema napetosnoj koroziji

Može se zaključiti da se u praksi utjecaj elektrodnog potencijala najčešće ne kontrolira direktno, odnosno njegov utjecaj se smanjuje posredno utjecajem na okolinu.

3.3.3. Utjecaj materijala

Promatrajući sastav materijala, odnosno legure, njegovih mikrostruktura, toplinske obrade, deformacija te procesa obrade koji su neizbježni prema svrsi za koju je materijal namijenjen, može se zaključiti kako isti utječe na razvoj napetosne korozije.

Ovdje postoji čak nekoliko općih pravila koja zapravo određuju sam utjecaj čvrstoće materijala na napetosnu koroziju. Ukoliko je uzrok mehanizama nastanka korozije vodikova krhkost raste mogućnost za pojavu napetosne korozije. Na materijalima kod kojih je moguće uočiti plastičnu deformaciju, osjetljivost na napetosnu koroziju ujedno je veća ukoliko je čvrstoća materijala manja [12].

Male promjene u kemijskom sastavu (npr. postotak koncentracije Cu) uzrokuju promjenu osjetljivosti prema napetosnoj koroziji. Ukoliko postoje male promjene unutar samog postotka koncentracije bakra, imat će za posljedicu promjenu osjetljivosti legure prema samoj koroziji. Bitno je reći kako će se isto tako promijeniti zadaća legure i to prilikom toplinske obrade.

Primjena različitih legirajućih elemenata neće značiti i nužno bolju otpornost na koroziju s obzirom da dodavanje pojedinih elemenata može svakako povećati osjetljivost prema nekom drugom obliku korozije.

Nadalje se navodi kako na napetosnu koroziju može utjecati i toplinska obrada. Kao vrlo dobar primjer za navedeno je čelik. Naime, čelik je podložan nastanku napetosne korozije ukoliko se nalazi u kloridnim okruženjima [4, 12].

U ovisnosti o termomehaničkim promjenama koje su izazvane upravo na ovom materijalu, u istom agresivnom okruženju lom može biti transkristalni, interkristalni ili može doći do pojave vodikove krhkosti [1,4].

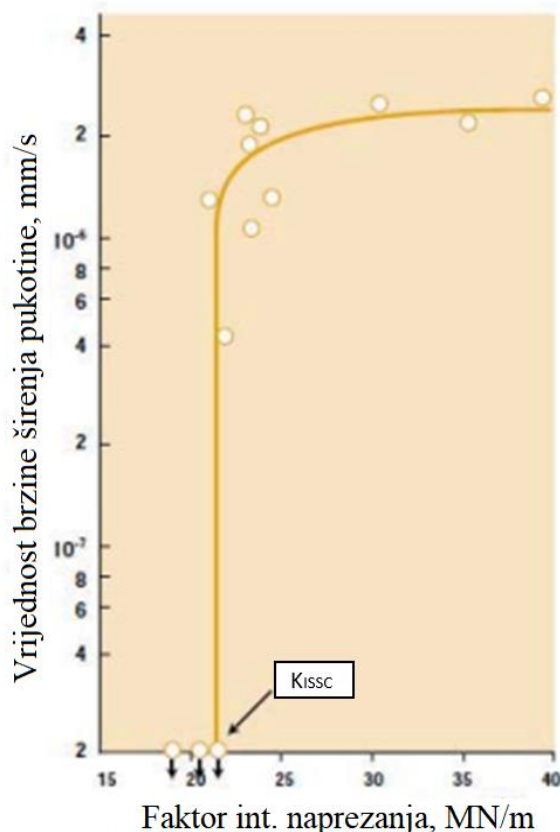
3.3.4. Utjecaj naprezanja

Naprezanje je jedan od temeljnih čimbenika u napetosnoj koroziji. Ovdje je vrlo čest slučaj kako veličina nametnutog naprezanja je ujedno manja od veličine naprezanja koje može izazvati pukotinu i lom.

Kod niskih vrijednosti nametnutih naprezanja može doći do pojave napetosne korozije. Kao razlog mogu se istaknuti vrlo realni materijali koji sadržavaju pogreške u samoj strukturi, a ujedno i loši dizajnirani konstrukcijski detalji te zaostala naprezanja i to zbog hladne deformacije ili zavarivanja, kao i ostalih pogrešaka koje se mogu izazvati koncentracijom naprezanja.

U zonama gdje je razina naprezanja veća od nominalne, odnosno one koja izaziva nastanak i daljnje širenje te lom metala moguće je pratiti veličinu nastalih pukotina mjerenjem. Upravo zbog toga mjerenja te određivanja vremena do nastanka loma na određenom uzorku može se odrediti vrijednost rasta pukotine i to u funkciji faktora intenziteta naprezanja pri samom vrhu pukotine. Na slici 10 vidljiv je rezultat navedenog procesa gdje uočavamo da brzina korozija raste s porastom intenziteta naprezanja. U prilogu 1 ovog rada dan je primjer određivanja utjecaja naprezanja na brzinu korozije čelične šipke u 2 M H₂SO₄, pri čemu je računskim putem dokazano da brzina korozije raste s porastom naprezanja [19].

Na slici 10 možemo uočiti određenu granicu ispod koje se pukotina više neće širiti. Navedena granica se može nazvati i faktorom intenziteta naprezanja te se označava s K_{ISSC} . Onda kada vrijednost naprezanja premaši graničnu vrijednost deformacije, tada se vrijednost rasta pukotine naglo poveća i to sve do gornje granične vrijednosti rasta pukotine poslije koje se postupkom daljnjeg naprezanja pukotina proširuje manjom brzinom. Ukoliko naprezanje dalje prijeđe granicu K_{IC} , dolazi do potpunog loma metala što uvelike narušava mehanička svojstva cijelog sustava u kojem se promatrani metal nalazi [15].



Slika 10. Odnos brzine širenja pukotine te faktora intenziteta naprezanja [15]

Upravo se ovdje pruža vrlo dobra osnova namijenjena za upravljanje napetosnom korozijom. Ukoliko se osiguraju određeni uvjeti poput kombinacije vrijednosti naprezanja te veličine pogreške, pukotina, unutar samog materijala, može se spriječiti nastanak napetosne korozije.

3.4. Metode prevencije i zaštite od napetosne korozije

Kako bi izbjegli pojavu napetosne korozije na metalima i metalnim legurama važno je odabrati prikladne metode zaštite kojima se smanjuje brzina širenja korozije, zaustavlja širenja pukotina i sprječava lom materijala. Metode zaštite odabiru se prema metalu i njegovim svojstvima, odnosno sastavu legirajućih elemenata promatranog uzorka.

Polazna točka od koje kreće zaštita je odabir pravilnog metala prema svrsi namijene proizvoda, najprije se određuje najpogodniji metal prema mehaničkim svojstvima. Prilikom nacrtu tlocrta proizvoda, dijela ili konstrukcije trebalo bi se odrediti relativno opterećenje prema svrsi proizvoda i na taj način odabrati materijal koji će svojim svojstvima osigurati trajnost i upotrebnu vrijednost. Kako bi smanjili priliku za nastajanje korozije na takvom metalnom materijalu koristiti će se metali otporni na koroziju. Izbor korozijski postojanih materijala ovisi o njegovim mehaničkim svojstvima, području primjene, cijeni, estetskom izgledu.

Metali koji imaju najčešću primjenu u graditeljstvu, strojarstvu, petrokemijskim postrojenjima i predmetima široke potrošnje su nehrđajući čelici. Otpornost prema koroziji očituje se u činjenici da se radi o visokolegiranim čelicima, a legiranje željeza postiže se elementima kao

što su krom, nikal, titan, mangan [21]. Legiranjem se stvara zaštitni sloj na površini metala i poboljšavaju fizikalno-kemijska te mehanička svojstva, koja su potrebna za određenu ulogu za koju je određeni predmet namijenjen.

Metali i metalne legure mogu se zaštititi od napetosne korozije raznim metodama. Prije svega najisplativije rješenje je prevencija koja se provodi prije ili tijekom proizvodnje, na već spomenuti način. Zaštita se provodi postupkom oplemenjivanja materijala, odnosno legiranjem u cilju povećanja otpornosti prema koroziji, ili postupkom zaštite prevlakama koje mogu biti organske, anorganske ili metalne [21].

4. KOROZIJSKI POSTOJANI MATERIJALI

Vrlo je važno istaknuti da je odabir korozijski otpornijeg materijala važna predispozicija za smanjenje intenziteta korozije, tj. pojavljivanja napetosne korozije. U tu svrhu u ovom radu će se detaljnije opisati aluminij, titan, nikal i magnezij.

4.1. Aluminij

Ovaj vrlo bitan konstrukcijski materijal iznimno je povoljan zbog svog optimalnog omjera čvrstoće i gustoće, a najviše onda kada se koristi u obliku legure. S obzirom da je gustoća aluminijska jednaka zapravo jednoj trećini gustoće čelika, aluminij je u većini slučajeva pogodniji za upotrebu. Postupcima legiranja te precipitacijskog očvršćivanja legure postiže se porast čvrstoće. Važno je istaknuti kako aluminij također ima iznimno povoljan omjer električne vodljivosti te gustoće. Samim time istiskuje bakar iz upotrebe za prijenos električne energije. Još jedna stavka koja je važna kod aluminijske materijala je velik afinitet prema kisiku te velika korozijska postojanost [12].

Aluminij se upotrebljava u:

- industriji pakiranja (aluminijaska folija, limenke...),
- avioindustriji,
- brodogradnji,
- svemirskoj industriji (udio aluminijska u svemirskim letjelicama je preko 80%),
- prijenosu električne struje (dalekovodi),
- automobilske industriji (motor i drugi dijelovi),
- informatičke industriji (prijenosnici, mobiteli...),
- bojama i lakovima,
- građevinarstvu (instalacije, građevinski elementi...)
- pirotehnici i kemiji,
- tehnologiji.

Naime, aluminij predstavlja metal koji na buran način reagira s kisikom te s vlažnim zrakom. Vrlo jaka reaktivnost koja vodi brzom otapanju je temelj stabilnosti aluminijske. Ovdje dolazi do stvaranja iznimno tankog zaštitnog sloja koji se sastoji od oksida koji imaju vrlo malu elektronsku vodljivost. Upravo taj sloj odvaja aluminij od agresivnog medija i na taj način

koči i elektrokemijsku reakciju. Stoga korozijska otpornost aluminijske zaštite je veća ukoliko je metal čistiji. Ipak, taj isti oksidni sloj je sloj koji otežava zavarivanje te lemljenje aluminijske zaštite. Upravo iz tog razloga je ograničena njena upotreba.

Aluminij je korozijski otporan i na sumpornu kiselinu, odnosno na oksidativne kiseline te na brojne organske kiseline. Aluminij kao spoj korodira u kloridnoj te u fluoridnoj kiselini. Kontaktom aluminijske zaštite s drugim metalima, ukoliko su prisutni elektroliti, ubrzava se korozija. Kao primjer se mogu navesti bakar i bakrene legure [4, 12].

Kontakt s pasivnim nehrđajućim čelicima te plemenitijim metalima može pridonijeti i pasiviranju aluminijske zaštite. Riječ je o vrsti elektrokemijske zaštite metala pod nazivom anodna zaštita. S druge strane, u kiselinama, u neutralnim te u slabije lužnatim elektrolitima cink može katodno zaštititi aluminij. Na sličan način djeluje magnezij te njegove legure. S obzirom da je čist aluminij zapravo vrlo mekan, većinom se prerađuje u leguru.

Legiranje se izvodi u svrhu poboljšanja mehaničkih svojstava, a naročito čvrstoće, krutosti, rezljivosti. Legure se tako upotrebljavaju ili u lijevanom ili u gnječenom stanju. Aluminij se često legira s bakrom, magnezijem ili silicijem. Ukoliko je riječ o kompleksnijim legurama, one nastaju njihovom kombinacijom [1,4,12].

4.2. Titan

Zbog svojih vrlo povoljnih mehaničkih svojstava, titan i titanove legure se uvelike primjenjuju kao konstrukcijski materijali. Titan ima visoku čvrstoću i malu gustoću u odnosu na uobičajene konstrukcijske materijale. Problem koji se javlja je cijena, odnosno titan je vrlo skup materijal te se iz tog razloga koristi samo za određene komponente. Smanjenje mehaničkih svojstava titana uslijed uvjeta u kojima postoje velike temperaturne razlike, kontakt s nagrizajućim otopinama ili plastična deformacija oblika promatranog predmeta, odvija se vrlo sporo.

Važno je istaknuti kako je od svih tehničkih metala titan upravo materijal koji je najlakše elektrokemijski pasivizirati. Upravo to naglašava činjenicu kako je korozijski otporan u agresivnim sredinama. Titan je materijal koji korodira u neoksidativnih anorganskih kiselinama srednje koncentracije, a kod povišenih temperatura, u vrućim otopinama jakih lužina te u talinama klorida [12].

U cilju povećanja vrijednosti mehaničkih svojstava, titan se može legirati s aluminijem, kositrom ili vanadijem. Titanove legure imaju nešto slabiju otpornost prema koroziji od legura aluminijske zaštite. Kemijski element koji uspješno povećava svojstva i trajnost titana je paladij. On povećava otpornost prema reducirajućim kiselinama te povisuje kritičnu temperaturu pri kojoj nastaje pukotinska korozija u morskoj vodi. Titan i njegove legure pokazuju vrlo kvalitetnu korozijsku postojanost.

Generalno su otporni na oksidaciju, galvansku koroziju, zamor uslijed korozije kao i erozijsku koroziju. Ukoliko je riječ o rupičastoj ili pukotinskoj koroziji, najčešće se pojavljuje u kloridnoj, sumpornoj te u mravljoj i oksalnoj kiselini i to srednjih koncentracija.

Kod kontaktne korozije titan je vrlo korozijski postojan. Kontakt s manje plemenitim materijalima od titana kao što su magnezij, cink ili aluminij, dovodi do galvanske korozije te može izazvati oštećenje konstrukcije. Galvanska se korozija smanjuje pravilnim odabirom konstrukcijskog materijala te smanjenjem omjera dodirnih površina, odnosno katoda/anoda, te elektroničkom izolacijom titanovih komponenti. Iako su titan i njegove legure općenito

otporne na koroziju u brojnim medijima, napetosa korozija se može pojaviti u specifičnim okolišima.

Primjerice, u dimećoj nitratnoj kiselini pukotine se na titanu pojavljuju interkristalno. Ova pojava prisutna je samo u suhim uvjetima s obzirom da bi prisustvo manje količine vode zaustavilo reakciju. Sve su titanove legure podložne napetosa koroziji u navedenim uvjetima.

4.3. Nikal

Nikal predstavlja vrlo značajan metal koji ima iznimno dobre fizikalne, mehaničke te tehnološke osobine, a ujedno se ističe i sposobnošću otpornosti na koroziju.

Nikal je otporan na atmosferske utjecaje te je iznimno postojan u morskoj vodi, u neoksidirajućim hladnim kiselinama, kao i u lužnatim otopinama, ali i rastaljenim jakim lužinama. Korozijska postojanost nikla vidljiva je kod vrućih oksidativnih plinova. Nikal je postojan sve do temperature od 1000 °C.

Njegova se mehanička svojstva s druge strane pogoršavaju iznad 800°C. Povećavanjem sadržaja vodene pare, kao i SO₂, dolazi do snižavanja postojanosti u plinovima. Tada nastaje tamni površinski sloj NiO. Upravo on koči daljnji postupak odvijanja oksidacije. Atmosferska korozija nikla je vrlo spora. Očitovanje korozije je vidljivo prilikom gubitka sjaja, odnosno polaganim tamnjenjem metala. Nakon vrlo dugog razdoblja u primjerice vlažnoj te industrijskoj atmosferi, može se pojaviti i zelenkasti sloj. Ovaj sloj se sastoji od niklenog bazičnog sulfata, a riječ je o smjesi hidroksida i sulfata.

Nikal je iznimno postojan u otopinama neoksidativnih soli, dok u određenim slučajevima kao što je morski okoliš, dolazi do pojave rupičaste korozije. Slabo je postojan u aeriranim razrijeđenim neoksidativnim kiselinama. Brzina korozija nikla se povećava s povećanjem koncentracije i temperature.

Prema otpornosti ka koroziji poznate su i niklove legure. Naime, superlegure predstavljaju višekomponentne sustave na temelju nikla te kobalta s visokim udjelima kroma te manjim udjelima molibdena, odnosno volframa, titana i aluminija [1,12].

Njihova se mehanička svojstva nadalje postižu otapanjem legirajućih elemenata i to u kristalima matrice te precipitacijom intermetalnih spojeva.

Nikal i njegove legure mogu u određenim uvjetima biti podložni koroziji. Primjerice, nikal i legure su vrlo otporne na opću koroziju u različitim okolišnim uvjetima. S obzirom da je nikal izrazito plemenit metal, tada su legure s visokim udjelom nikla, vrlo otporne prema općoj koroziji. Nikal je poprilično i katodan u usporedbi s većinom drugih metala te je tako vrlo malo podložan galvanskoj koroziji. Ukoliko je on u kontaktu s plemenitijim metalom tada može doći do pojave galvanske korozije. Nadalje potrebno je navesti kako je nikal podložan i rupičastoj koroziji, ali i koroziji u procijepu, odnosno u morskom te u drugim okolišima. Površinske nečistoće mogu tako uzrokovati rupičastu koroziju s obzirom da mogu djelovati kao centri pojave korozije. Nadalje, korozija u procijepu se može pojaviti posebno u dijelovima gdje se zadržava morska voda. Interkristalna korozija nikla je korozija koja nije toliko učestala.

Međutim, legure nikla koje su obrađene toplinskom obradom u više navrata su podložnije pojavi ove vrste korozije. Veći udio nikla tako odgovara većoj otpornosti pojavi interkristalne

korozije. Isto tako, ističe se kako u onom okolišu u kojem je prisutan sumpor, legure nikla imaju povišenu podložnost interkristalnoj koroziji. Legure koje u sebi sadržavaju nikal se koriste u slučajevima kada se austenitni nehrđajući čelici ne mogu upotrijebiti i to zbog svoje podložnosti napetosnoj koroziji. Za legure na bazi nikla se tako smatralo kako su otporne na napetosnu koroziju, osim kod određenih okolišnih uvjeta. Njihova primjena u mnogim granama tehnologije gdje promatrani predmeti dolaze u kontakt s velikim razlikama u temperaturi, tlaku, agresivnim otopinama i opterećenjima iznad granice naprezanja koju materijal može podnijeti, dovode do zaključka da je napetosna korozija ozbiljna prijetnja i za ovu vrstu metala i njegovih legura [12].

4.4. Magnezij

Magnezij predstavlja konstrukcijski metal koji od svih navedenih materijala ima najmanju gustoću, što povećava njegovu raširenu upotrebu u mnogim granama industrija, postrojenja i konstrukcija. Međutim, istovremeno se njegova primjena može ograničiti slijedom njegovih vrlo loših mehaničkih svojstva, kao i nepostojanosti u brojnim sredinama [7].

Vidljivo je stoga kako se u praksi češće primjenjuju legure magnezija, nego sam magnezij, s obzirom da legure imaju nešto povećanu čvrstoću u odnosu na čisti magnezij. Ističe se kako u vrućim oksidativnim plinovima magnezij može naglo oksidirati dok magnezij koji je u obliku folije ili pak žice može i planuti. Izotermni je tako tok oksidacije kao takav linearan s obzirom da nastali produkti procesa korozije nemaju zaštitnih svojstava. Nadalje, ističe se isto tako kako je magnezij materijal koji je postojan u suhim neoksidativnim plinovima. Vrlo slično materijalu titana, magnezij je taj koji na brz način korodira u bezvodnom metanolu, dok nešto sporije korodira u benzinu koji sadržava organske spojeve olova.

Magnezij je jedan od najplemenitijih konstrukcijskih materijala te na redovnoj bazi korodira uz vodikovu depolarizaciju i to u slabije lužnatim te u neutralnim, a naročito kiselim elektrolitima. Isto tako navodi se kako se vodikova depolarizacija odvija u prirodnoj slatkoj ili u slanoj vodi, ukoliko je temperatura povišena.

Magnezij je materijal koji brzo korodira i u vodenim otopinama soli teških metala s obzirom da njihovi kationi djeluju upravo kao depolarizatori. Proces korozije ubrzavaju anioni klorida, bromida, jodida, klorata i drugi. U vlažnom zraku, kao i slanoj vodi, tako može doći do pojave pukotina i to uslijed napetosne korozije.

Magnezij u lužnatim otopinama djeluje kao materijal koji je otporan na koroziju s obzirom da na njegovoj površini nastaje netopljivi sloj magnezijeva oksida. Ukoliko se temperatura povisi iznad 60 °C tada započinje zapravo proces korozije uslijed povećanja topljivosti nastalog hidroksida. Kontaktom s drugim metalima u elektrolitima korozija se ubrzava [7,12].

Postupkom legiranja magnezija ne poboljšava se njegova korozijska postojanost. Ističe se kako čak u određenim situacijama može doći do ozbiljnog povećanja podložnosti prema koroziji. Glavni legirajući elementi su tako aluminijski, cink, mangan, torij, ponekad čak i bakar i silicij [7,12]. Aluminijski u određenom udjelu povećava granicu razvlačenja, čvrstoću kao i tvrdoću, dok može uzrokovati i ljevačku poroznost. Nadalje, cink je zadužen za povećavanje čvrstoće, a ujedno i povećava vijek trajanja legure, dok mangan poboljšava otpornost na koroziju te može smanjiti dinamičku izdržljivost. Nadalje, cerij i torij se dodaju u svrhu povećanja izdržljivosti.

Naime, magnezij i njegove legure tako mogu biti iznimno podložne različitim oblicima korozije, s naglaskom na opću koroziju. Preventivne te zaštitne mjere tako su gotovo uvijek potrebne pri upotrebi materijala s magnezijem. Magnezijeve legure imaju najveću prosječnu brzinu korozije kada je riječ o općoj koroziji od svih legura koje se koriste. Prilikom izlaganja tada dolazi do stvaranja zaštitnog oksidnog sloja koji se potom lako degradira u raznim okolišnim uvjetima te kemijskim spojevima.

Zato se metode korozivne zaštite gotovo uvijek koriste kod magnezijevih legura. Magnezijeve se legure ne koriste kod gibajućih dijelova, gdje može lako doći do oštećenja zaštitnog sloja. Mogućnost pojave galvanske korozije je isto tako moguća. Većina metala je plemenitija u odnosu na magnezij te se ponašaju katodno. Aluminijske su legure tako najbliže magneziju u galvanskom članku, iako pojedine aluminijske legure isto tako mogu prouzročiti pojavu galvanske korozije prilikom dodira s magnezijevim legurama.

Materijali kao što su bakar, nikal te željezo izazivaju ozbiljnu galvansku koroziju pri dodiru s magnezijevim legurama. Samo aluminijske legure koje ne sadržavaju već navedene elemente su poželjnije prilikom upotrebe sa magnezijevim legurama.

Moguća je pojava napetosne korozije kod magnezijevih legura. Veća napetosna korozija je prisutna kod Mg-legura koje sadrže aluminij i cink. Tako se dodatkom aluminijske i cinka povećava podložnost nastajanju pukotina i pojavljivanju napetosne korozije. Samim time dolazi se do zaključka kako su legure magnezija bez aluminijske i cinka zapravo one najotpornije na napetosnu koroziju.

Kada je u pitanju magnezij, temeljno područje primjene magnezija je metalurgija, gdje se magnezij koristi za izradu lakih legura. Takve legure uglavnom sadržavaju dodatke aluminijske, cinka i mangana. One se upotrebljavaju u automobilske industrije kao i u zrakoplovnoj industriji [20]. Legure magnezija se najčešće koriste za proizvodnju kućišta te se koriste za kućište motora, reduktora i prijenosa što predstavlja velik tehnološki napredak zbog dobrih mehaničkih svojstava ovog metala, ali ujedno postoji opasnost od mogućnosti pojave napetosne korozije. Ukoliko napetosna korozija zahvati dio metala u navedenim sustavima primjene, posljedice uslijed nastanka pukotina i loma materijala, izazivaju vrlo ozbiljne probleme u sigurnosti svakodnevnog života, zdravlja čovjeka i nepovratne štete koja može zagaditi zrak, vodu ili tlo te izazvati probleme u ravnoteži normalnih uvjeta ekosustava.

5. ZAKLJUČAK

Napetosna korozija nije uobičajen oblik korozije, ali njezina prisutnost može imati vrlo štetne posljedice. Napetosna korozija nastaje putem djelovanja tri faktora, a to su osjetljivost materijala, agresivno okruženje te naprezanje. Unutar idealnih uvjeta sprječavanje ovog oblika korozije postiže se već kod faze projektiranja. Potrebno je odabrati prikladan materijal, kao i kontrolirati okruženje te naprezanje, kako ne bi došlo do pojave napetosne korozije. Postoje konstrukcije gdje rizik od pojave korozije mora biti minimalan kao što je primjerice nuklearni reaktor, a također postoje i konstrukcije kod kojih je nemoguće izbjeći problem napetosne korozije, poput cjevovoda za transport agresivnih medija, odljevaka kućišta motora i raznih ventila.

Ukoliko je moguće, napetosnu koroziju potrebno je izbjegavati pravilnim konstrukcijskim rješenjima, tj. odabirom materijala koji će u kombinaciji s agresivnim okruženjem biti otporan na navedenu koroziju. Posebno je važno poduzeti mjere zaštite pri odabiru materijala i konstrukciji mostova u blizini morskog okoliša, odljevaka koji se nalaze u cjelini određenog sustava poput bloka motora, ili raznih pumpi koje provode određene tekućine ili plinove.

Posljedice do kojih dolazi nakon različitih lomova metalnih materijala, a koji su zbog namjene izloženi okolišu, mogu biti vrlo ozbiljne i štetne za biljni i životinjski svijet, te mogu narušiti ravnotežu u svim sastavnicama okoliša. Stoga, sprječavanje pojave napetosne korozije je nešto čemu treba težiti, jer će se time produljiti i vijek trajanja konstrukcijskog materijala, ali će se i izbjeći opasne posljedice po ljudsko zdravlje i okoliš te materijalni gubici koji predstavljaju važan ekonomski faktor svakog proizvodnog pogona.

LITERATURA

1. V. Alar, Kemijska postojanost metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2015.
https://bib.irb.hr/datoteka/843434.KEMIJSKA_POSTOJANOST.pdf [07.05.2019.]
2. <http://www.recorr.eu/pictures/more.jpg> [12.06.2019.]
3. <https://dokumen.tips/documents/korozija-56327cba4f6a1.html> [15.07.2019.]
4. I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović, V. Šimunović, Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
5. E. Durin, Corrosion Atlas-a collection of illustrated case history, Elsevier, 1997.
6. <https://pixnio.com/it/oggetti/ruggine-industria-motore-meccanismo-tecnologia-metallo-acciaio-corrosione-macchina> [07.08.2019.]
7. P. R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1999.
<https://studfiles.net/preview/409525/> [07.08.2019.]
8. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije 1, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
9. <https://www.abfad.co.uk/editorial/pitting-corrosion-and-storage-tank-failure/> [03.09.2019.]
10. Z. Kovačević, Z. Karastojković, V. Aleksić, Microstructure and characterisation of quality water pipes after 50 years in service, 5 th International Quality Conference May 20th 2011 Center for Quality, Faculty of Mechanical Engineering, University of Kragujevac, 2011.
<http://www.cqm.rs/2011/cd/5iqc/pdf/043.pdf> [05.09.2019.]
11. G. Jelić Mrčelić, Korozija i zaštita materijala, Pomorski fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, 2010.
<https://www.scribd.com/document/147868108/skripta-Zastita-materijala> [26.08.2019.]
12. E. Stupnišek – Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007. [27.08.2019.]
13. <http://www.sfsb.unios.hr/kth/zavar1/files/IP%202005%20-%20PDF/8-4.pdf> [03.09.2019.]
14. https://www.researchgate.net/profile/Olawale_Popoola/publication/308191597/figure/fig2/AS:407824988426241@1474244462836/Intergranular-Corrosion-19.png [03.09.2019.]
15. M. Horvat, I. Samardžić, V. Kondić, Napetosna korozija, Tehnički glasnik, 5 (2011) pp.103-109.
16. <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/fretting-corrosion> [04.09.2019.]
17. https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/stress_corrosion_cracking.htm [05.09.2019.]
18. https://www.fsb.unizg.hr/korozija/PROIZVODNI_POSTUPCI.pdf [05.09.2019.]
19. J. Malina, Uputa za vježbe iz Korozije metala, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2004.
20. <https://docplayer.gr/44580255-Izbor-materijala-3-3-izbor-materijala-s-obzirom-na-otpornost-koroziji.html> [05.09.2019.]
21. T. Stefanovski, Utjecaj temperature na efikasnost antikorozivne zaštite konstrukcijskog čelika primjenom ekološkog inhibitora, diplomski rad, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2015.

PRILOG 1:

Ispitivanje utjecaja statičkog napreznja na brzinu korozije čeličnog uzorka u 2 M otopini H_2SO_4

Opis eksperimenta

Za uspješno izvođenje eksperimenta vrlo je važna pravilna priprema uzorka (u ovom slučaju je to čelična šipka), kako bi dobili precizne rezultate mjerenja. Priprema je uključivala određivanje površine uzorka čelične šipke koja će biti izložena ispitivanju, brušenje uzorka te pranje i odmašćivanje. Prilikom izvođenja svakog od elemenata pripreme uzorka u laboratoriju, korištena je pripadajuća zaštitna oprema. Uzorak je očišćen brusnim papirom gradacije 400, 500 i 600 kako bi uklonili nečistoće i korozijske produkte. Brušenje je izvedeno ručno, a prilikom brušenja uzorka važno je dobro stisnuti brusni papir na površinu, te brzim i ujednačenim pokretima brusiti najprije u jednom smjeru, a nakon toga u drugom, mijenjajući tako nekoliko puta smjerove i gradacije brusnih papira od niže prema višoj, dok ne uspijemo dobiti glatku površinu, srebrenastog, odnosno sjajnog izgleda. Pomičnim mjerilom izmjeren je promjer šipke, a onda je uzorak dobro ispran u običnoj i destiliranoj vodi te odmašćen u organskom otapalu (acetone). Nakon toga je uzorak izvagan pomoću precizne vage, nakon čega uzorak više nismo dirali prstima niti prislanjali na išta kako ne bi došlo do kontakta s drugim česticama.

Tako pripremljen uzorak uronjen je u 15% HCl tijekom 5 minuta u svrhu aktiviranja površine, a zatim je ispran u destiliranoj vodi i stavljen u plastični cilindar koji je bio ispunjen sa 100 mL 2 M otopine H_2SO_4 (slika 1). Plastični cilindar postavljen je između poluge i učvršćen s podnožjem kako bi napregnuli isti pomoću utega koji smo stavili na polugu, a prema opterećenju koje smo željeli postići. S obzirom na laboratorijske uvjete i konstantnu temperaturu od $23^{\circ}C$, na šipku je djelovao moment sile M tijekom 30 minuta mjerenja. Nakon eksperimenta uzorak je izvađen iz aparature, te je izmjerena visina h , a nakon toga uzorak je očišćen od korozivnih produkata dekapiranjem, odnosno uranjanjem u otopinu 10% H_2SO_4 + 5% tiouree, a čišćenje je završeno brisanjem uzorka nakon kojeg nije ostao tamni trag. Uzorak je potom odmašćen u acetoneu i osušen, nakon čega je ponovo izvagan, kako bi se mogao odrediti gubitak mase koji se dogodio uslijed nagrizanja u korozivnom mediju i nametnutom opterećenju. Postupak je ponovljen tri puta s različitim momentima sile, kako bi se putem proračuna mogla odrediti ovisnost brzine korozije o primijenjenom napreznju [19].



Slika 1. Aparatura korištena prilikom eksperimenta

Rezultati mjerenja

Tijekom izvođenja eksperimenta izmjeren je promjer uzorka D , visina dijela uzorka čelične šipke koji je bio uronjen u elektrolit h , masa uzorka prije korozije m_0 , te masa uzorka nakon pojave korozije m_1 (tablica 1).

Tablica 1. Rezultati mjerenja prilikom izvedbe eksperimenta

Broj mjerenja	D, mm	h, cm	m_0, g	m_1, g
1	2,95	18,3	17,8412	17,8069
2	2,88	18,1	17,8412	17,7428
3	2,86	17,9	17,8412	17,4995

Iz podataka u tablici 1 možemo uočiti promjene u promjeru uzorka čelične šipke koji se smanjivao svakim daljnjim mjerenjem, te gubitak mase uslijed djelovanja korozije i nametnutog opterećenja, što dokazuje trošenje metala i mogućnost početka pojave napetosne korozije koja bi vrlo vjerojatno uslijedila nakon jednog vremenskog perioda u navedenim uvjetima.

Obrada rezultata

Gubitak mase Δm računa se prema izrazu [19]:

$$\Delta m = m_0 - m_1 \text{ [g]} \quad (1)$$

$$\Delta m_1 = m_0 - m_1 = 17,8412 \text{ g} - 17,8069 \text{ g} = 0,0343 \text{ g}$$

$$\Delta m_2 = m_0 - m_2 = 17,8412 \text{ g} - 17,7428 \text{ g} = 0,0984 \text{ g}$$

$$\Delta m_3 = m_0 - m_3 = 17,8412 \text{ g} - 17,4995 \text{ g} = 0,3417 \text{ g}$$

Moment sile M računa se prema izrazu [19]:

$$M = m \times g \times L \quad (2)$$

$$M_1 = m \times g \times L_1 = 8,4 \text{ kg} \times 9,81 \text{ m/s}^2 \times 0,10 \text{ m} = 8,2404 \text{ Nm}$$

$$M_2 = m \times g \times L_2 = 8,4 \text{ kg} \times 9,81 \text{ m/s}^2 \times 0,25 \text{ m} = 20,601 \text{ Nm}$$

$$M_3 = m \times g \times L_3 = 8,4 \text{ kg} \times 9,81 \text{ m/s}^2 \times 0,10 \text{ m} = 32,9616 \text{ Nm}$$

gdje je g gravitacijsko ubrzanje ($9,81 \text{ m/s}^2$),

L je krak sile (m) i

m je masa utega (8,4 kg) [19].

Iz razlike mase šipke prije korozije – m_0 , i poslije korozije – m_1 , te iz površine šipke ($S = 2r \pi h$) i vremena eksperimenta t , izračunava se brzina korozije BK prema jednadžbi [19]:

$$BK = \frac{m_0 - m_1}{S \times t}$$

(3)

$$S_1 = 2r \pi h = 0,295 \times \pi \times 18,3 = 16,959 \text{ cm}^2$$

$$S_2 = 2r \pi h = 0,288 \times \pi \times 18,1 = 16,376 \text{ cm}^2$$

$$S_3 = 2r \pi h = 0,286 \times \pi \times 17,9 = 16,083 \text{ cm}^2$$

$$BK_1 = \frac{m_0 - m_1}{S \times t} = \frac{0,0343}{16,959 \times 0,5} = 4,045 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$$

$$BK_2 = \frac{m_0 - m_1}{S \times t} = \frac{0,0984}{16,376 \times 0,5} = 0,012 \text{ g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$$

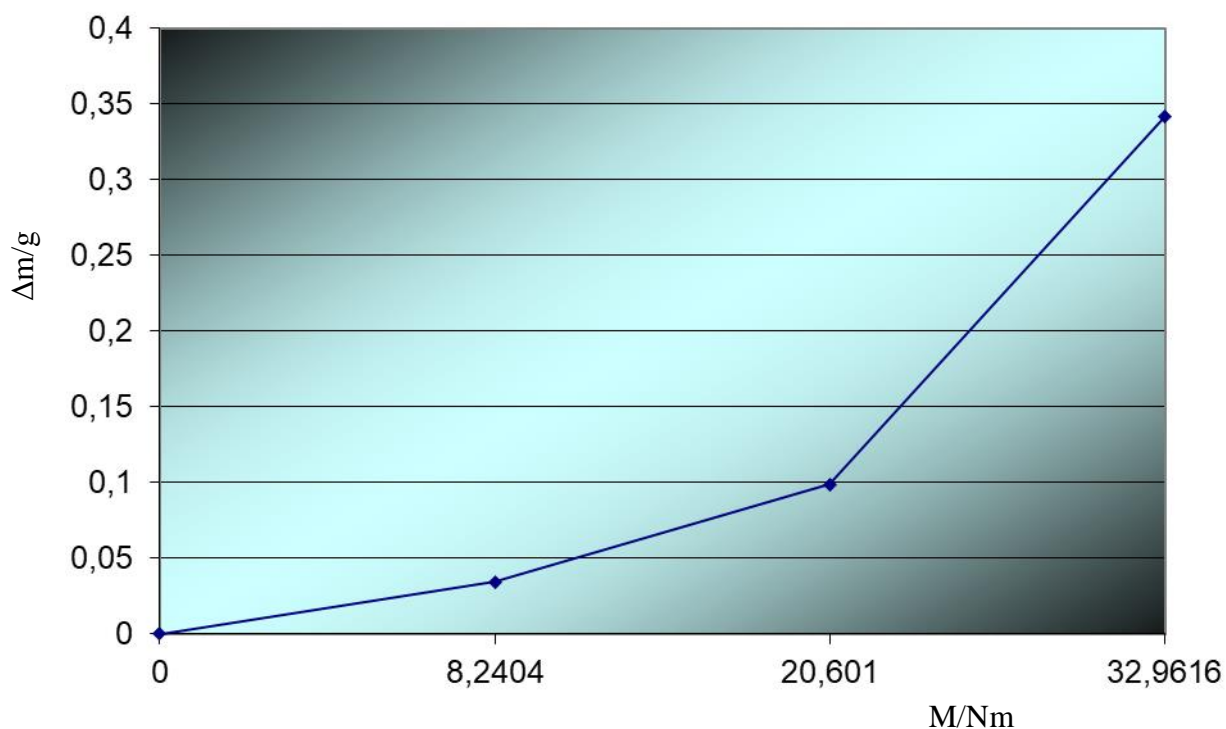
$$BK_3 = \frac{m_0 - m_1}{S \times t} = \frac{0,0317}{16,083 \times 0,5} = 0,042 \text{ g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$$

Sve vrijednosti dobivene mjerenjem tijekom izvođenja eksperimenta i obradom rezultata prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati obrade podataka

Broj mjerjenja	Δm , g	t / h	L , m	M , Nm	S , cm ²	BK , gcm ⁻² h ⁻¹
1	0,0343	0,5	(L=2) 0,1	8,2404	16,959	$4,045 \times 10^{-3}$
2	0,0984	0,5	(L=5) 0,25	20,6010	16,376	0,012
3	0,3417	0,5	(L=8) 0,40	32,9616	16,083	0,042

Obradom podataka dobiveni rezultati prikazuju očekivane promjene uslijed djelovanja nametnute sile na uzorak metala u otopini elektrolita. U tablici 2 možemo uočiti da porastom momenta sile raste brzina korozije, što je vidljivo i na grafičkom prikazu na slici 2.



Slika 2. Prikaz ovisnosti napetosne korozije o statičkom opterećenju uzorka

Zaključak

Uzorak čelične šipke početne mase m_0 postavljen je u cilindar ispunjen otopinom elektrolita i opterećen utegom određene mase između poluge i podnožja, te ispitivan u tri intervala po 30 minuta. Tijekom svakog od mjerenja postavljen je različit moment sile. Prilikom ispitivanja uočen je gubitak mase ispitivanog metala uslijed djelovanja korozivnog medija i nametnutog naprezanja. Brzina korozije napregnutog metala određena je računskim putem te je ustanovljeno da povećanjem naprezanja, tj. momenta sile, dolazi do porasta brzine korozije ispitivanog čeličnog uzorka.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime: Blanka
Prezime: Krčelić
Datum rođenja: 12.09.1994.
Mjesto rođenja: Sisak, Hrvatska
Adresa: Ljudevita Gaja 16, Petrinja 44250, Hrvatska
E-mail: blanka585@hotmail.com

OBRAZOVANJE

2009. - 2014. SŠP- Srednja škola Petrinja, smjer opća gimnazija
2015. - Metalurški fakultet Sisak, smjer Industrijska ekologija

VJEŠTINE

Strani jezici: Engleski jezik B2, Njemački jezik A1
Rad na računalu: MS office (Word, PowerPoint, Excel, VBA), programski jezik C++
Ostale vještine: dobre komunikacijske sposobnosti, odlično razvijene organizacijske vještine vođenja tima (stečene dugogodišnjim iskustvom u radu političke stranke)

ČLANSTVA

Članica udruge IKS Petrinja
Članica Dobrovoljnog vatrogasnog društva Petrinja
Članica Odbora za imenovanje ulica i trgova u gradu Petrinji