

# Ispitivanje alatnog čelika X19NiCrMo4 na otpornost prema lokalnoj koroziji u različitim medijima

---

**Brajenić, Petra**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*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:115:824096>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-25**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Petra Brajeni

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Petra Brajani

Ispitivanje alatnog čelika X19NiCrMo4 na otpornost prema lokalnoj koroziji u različitim medijima

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić

Stručni voditelj:

Sandra Brajanić, mag.ing.met.

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

Predsjednik: doc.dr.sc. Ivan Jandrlić

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

Član: prof.dr.sc. Stjepan Kožuh

Zamjenski član: izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić

Sisak, rujan 2021.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: Petra

PREZIME: Brajenić

MATIČNI BROJ: M-99/19

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

## IZJAVU O IZVORNOSTI

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

Ispitivanje alatnog čelika X19NiCrMo4 na otpornost prema lokalnoj koroziji u različitim

medijima

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

Sisak, 17. 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 mentorici izv.prof.dr.sc. Aniti Begi Hadžipaši na strpljenju, uloženom vremenu, trudu te savjetima prilikom izrade ovog rada.*

*Veliko hvala stru noj voditeljici Sandri Braj inovi , mag. ing. met. na uloženom vremenu i trudu potrebnom za izradu eksperimentalnog dijela, kao i cijelog rada. Hvala na prenesenom znanju, svakom savjetu i rije i ohrabrenja.*

*Hvala gospo i Milici Marjanovi , tehni koj suradnici, na pripremljenim otopinama potrebnim za izradu eksperimentalnog dijela te hvala svima koji su na bilo koji na in doprinijeli izradi ovog rada.*

*Hvala svim prijateljima koji su bili uz mene za vrijeme studija i izrade diplomskog rada.*

*Na kraju, najve e hvala mojim roditeljima i bratu Tomislavu. Hvala vam na svoj podršci i rije ima ohrabrenja kroz cijelo vrijeme studija. Hvala što ste vjerovali u mene kada ni ja sama nisam.*

# SADRŽAJ

|   |     |
|---|-----|
| SAŽETAK   | I   |
| ABSTRACT  | II  |
| POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA                           | III |
| POPIS SLIKA   | III |
| POPIS TABLICA   | V   |
| 1. UVOD   | 1   |
| 2. TEORIJSKI DIO  | 2   |
| 2.1. Klasifikacija korozijskih procesa                    | 3   |
| 2.1.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja                | 3   |
| 2.1.1.1. Kemijska korozija                                | 3   |
| 2.1.1.2. Elektrokemijska korozija                         | 5   |
| 2.1.2. Korozija prema geometriji djelovanja ili oštećenja | 7   |
| 2.1.2.1. Opća korozija                                    | 7   |
| 2.1.2.2. Lokalna korozija                                 | 8   |
| 2.1.2.3. Selektivna korozija                              | 11  |
| 2.1.2.4. Strukturna korozija                              | 12  |
| 2.1.3. Korozija prema vrsti medija                        | 12  |
| 2.2. Metode zaštite od korozije                           | 15  |
| 2.2.1. Zaštita nanošenjem prevlaka                        | 15  |
| 2.2.1.1. Anorganske prevlake                              | 16  |
| 2.2.1.2. Metalne prevlake                                 | 16  |
| 2.2.1.3. Organske prevlake                                | 16  |
| 2.2.2. Zaštita primjenom korozijski postojanih materijala | 17  |
| 2.2.3. Konstrukcijsko-tehnološke mjere                    | 17  |
| 2.2.4. Elektrokemijske metode zaštite                     | 17  |
| 2.2.4.1. Katodna zaštita                                  | 17  |
| 2.2.4.2. Anodna zaštita                                   | 19  |
| 2.2.5. Zaštita smanjenjem agresivnosti medija             | 19  |
| 2.3. Ispitivanja korozijske otpornosti                    | 20  |
| 2.3.1. Metode kontrole površine metala                    | 20  |
| 2.3.2. Gravimetrijske metode                              | 21  |
| 2.3.3. Volumetrijske metode                               | 21  |
| 2.3.4. Analitičke metode                                  | 22  |
| 2.3.5. Konduktometrijske (električne) metode              | 22  |

|  |    |
|--|----|
| 2.3.6. Mjerenje dubine pittinga                        | 22 |
| 2.3.7. Metode ubrzanih ispitivanja                     | 22 |
| 2.3.8. Elektrokemijske metode                          | 23 |
| 2.3.8.1. Mjerenje potencijala                          | 23 |
| 2.3.8.2. Određivanje brzine elektrokemijske korozije   | 23 |
| 2.4. Alatni elici                                      | 26 |
| 2.4.1. Svojstva alatnih elika                          | 26 |
| 2.4.2. Postupci toplinske obrade alatnih elika         | 27 |
| 2.4.3. Podjela alatnih elika                           | 27 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO                                 | 29 |
| 3.1. Uzorci  | 29 |
| 3.2. Mediji za provođenje elektrokemijskih ispitivanja | 30 |
| 3.3. Metode ispitivanja                                | 31 |
| 3.3.1. Elektrokemijska ispitivanja                     | 32 |
| 3.3.2. Metalografska ispitivanja                       | 33 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA                                | 35 |
| 4.1. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja            | 35 |
| 4.2. Rezultati metalografskih ispitivanja              | 39 |
| 5. ZAKLJUČAK   | 44 |
| 6. LITERATURA  | 45 |
| ŽIVOTOPIS  | 47 |

# ISPITIVANJE ALATNOG ELIKA X19NiCrMo4 NA OTPORNOST PREMA LOKALNOJ KOROZIJI U RAZLI ITIM MEDIJIMA

## SAŽETAK

U ovom radu provedeno je ispitivanje otpornosti alatnog elika X19NiCrMo4 prema lokalnoj koroziji elektrokemijskim i metalografskim metodama. Provedena je ciklička anodna polarizacija navedenog elika u različitim medijima u svrhu definiranja parametara lokalne korozije. Ispitivanje se provodilo u četiri medija: 3,5 % NaCl, umjetna kiša, otopina emulzije Lenox Band-Ade i vode te voda.

Elektrokemijska ispitivanja pokazala su kako je alatni elik oznake X19NiCrMo4 najotporniji prema lokalnoj koroziji u mediju emulzije Lenox Band-Ade, dok je najpodložniji lokalnoj koroziji u mediju 3,5 % NaCl. Naime, jedino u kloridnom mediju je došlo do pojave pitting korozije pri čemu je registriran pitting potencijal, dok u ostalim medijima u referentnom intervalu elektrodnog potencijala nije zabilježena pojava pitting lokalne korozije.

Rezultate elektrokemijskih ispitivanja potvrdila su metalografska ispitivanja gdje se uočava kako je cijela površina elika nakon ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl prekrivena koruzijskim produktima, dok je nakon ispitivanja u mediju emulzije Lenox Band-Ade površina elika ista kao i prije ispitivanja.

**Ključne riječi:** lokalna korozija, pitting potencijal, alatni elik, mikrostruktura



# TESTING OF X19NiCrMo4 TOOL STEEL ON RESISTANCE TO LOCAL CORROSION IN DIFFERENT MEDIA

## ABSTRACT

In this paper, the resistance of tool steel X19NiCrMo4 to local corrosion by electrochemical and metallographic methods was tested. Cyclic anodic polarization of said steel in different media was performed in order to define local corrosion parameters. The test was performed in four media: 3.5% NaCl, artificial rain, water solution of Lenox Band-Ade emulsion and water.

Electrochemical tests have shown that X19NiCrMo4 tool steel is the most resistant to local corrosion in water solution of Lenox Band-Ade emulsion medium, while it is most susceptible to local corrosion in 3.5% NaCl medium. Namely, pitting corrosion occurred only in the chloride medium and pitting potential was registered, while in other media, the occurrence of pitting local corrosion was not recorded in the reference interval of the electrode potential.

The results of electrochemical tests were confirmed by metallographic tests where it is observed that the entire steel surface after testing in 3.5% NaCl medium is covered with corrosion products, while after testing in water solution of Lenox Band-Ade emulsion medium the steel surface is the same as before testing.

**Keywords:** local corrosion, pitting potential, tool steel, microstructure

## POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA

- $E_{kor}$ - korozijski potencijal
- $E_{hist}$ - potencijal histereze
- $E_{pit}$ - piting potencijal
- $E_{rep}$ - potencijal repasivacije
- EIS- elektrokemijska impedancijska spektroskopija
- f- logaritamska frekvencija
- $i_{kor}$ - gustoća struje korozije
- m- razlika u masi prije i nakon pokusa
- $M_s$ - temperatura početka nastanka martenzita
- $M_f$ - temperatura završetka nastanka martenzita
- Me- metal
- $Me_xO_y$ - produkt korozije- oksid metala
- $R_{ct}$ - otpor prijenosa naboja
- $R_{el}$ - otpor elektrolita
- $R_p$ - polarizacijski otpor
- S- površina uzorka
- SCE- zasićena kalomel elektroda
- t- vrijeme
- t- vrijeme trajanja pokusa
- $|Z|$ - apsolutna vrijednost impedancije
- $Z_{imag}$ - imaginarna komponenta impedancije
- $Z_{real}$ - realna komponenta impedancije

## POPIS SLIKA

- Slika 1. Posljedice djelovanja korozije [4]
- Slika 2. Klasifikacija korozijskih procesa [10]
- Slika 3. Oksidni slojevi na površini elika [1]
- Slika 4. Nastanak elektrokemijske korozije zbog mikrogalvanskih članaka [12,14]
- Slika 5. Primjer opće korozije, površina broda [15]
- Slika 6. Opća korozija: a) ravnomjerna; b) neravnomjerna [13]
- Slika 7. Lokalna korozija: a) pjegasta; b) rupičasta; c) potpovršinska; d) kontaktna [13]
- Slika 8. Primjer pjegaste korozije, spoj na mostu [16]

- Slika 9. Formiranje jedne rupice rupa aste korozije [3]
- Slika 10. Primjeri rupa aste korozije na cijevima, ravnim metalnim površinama te na zavarenim spojevima [17]
- Slika 11. Primjer galvanske korozije, spoj vijka i matice [18]
- Slika 12. Primjer korozije u procjepu, spoj na konstrukciji [19]
- Slika 13. Selektivna korozija: a) fazna; b) komponentna [13]
- Slika 14. Interkristalna korozija
- Slika 15. Primjer biokorozije na brodu i obraštaj organizmima [20]
- Slika 16. Osnovna podjela zaštitnih prevlaka [22]
- Slika 17. Katodna zaštita: a) katodna zaštita sa žrtvovanom anodom; b) katodna zaštita s vanjskim izvorom struje [21]
- Slika 18. Podjela inhibitora korozije [25]
- Slika 19. Princip Tafelove ekstrapolacije [11]
- Slika 20. Određivanje polarizacijskog otpora [26]
- Slika 21. Nyquistov prikaz jednostavnog elektrokemijskog sustava [6]
- Slika 22. Bodeov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava [6]
- Slika 23. Shematski prikaz postupka cementiranja [30]
- Slika 24. Uzorci alatnog elika X19NiCrMo4 prije ispitivanja
- Slika 25. Uzorci alatnog elika X19NiCrMo4 nakon ispitivanja u različitim medijima: a) medij 1; b) medij 2; c) medij 3; d) medij 4
- Slika 26. pH-metar, inoLab LeV1
- Slika 27. Staklena troelektrodna ćelija
- Slika 28. Ilustracija određivanja radne površine uzorka
- Slika 29. Potenciostat/galvanostat, Parstat 2273
- Slika 30. Uređaj za ulaganje uzorka u ugljenu masu postupkom vrućeg prešanja, SimpliMet<sup>®</sup>1000
- Slika 31. Automatski uređaj za brušenje i poliranje, Büehler
- Slika 32. Svjetlosni mikroskop s digitalnom kamerom, Olympus GX51
- Slika 33. Komparativni dijagram ovisnosti mirujućeg potencijala o vremenu u različitim medijima
- Slika 34. Ciklički voltamogram uzorka X19NiCrMo4 u mediju 1 (3,5 % NaCl)
- Slika 35. Ciklički voltamogram uzorka X19NiCrMo4 u mediju 2 (umjetna kiša)
- Slika 36. Ciklički voltamogram uzorka X19NiCrMo4 u mediju 3 (emulzija Lenox Band-Ade)
- Slika 37. Ciklički voltamogram uzorka X19NiCrMo4 u mediju 4 (voda)

- Slika 38. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) nakon nagrizanja u nitalu: a) pove anje 200x i b) pove anje 500x
- Slika 39. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) prije elektrokemijskih ispitivanja: a) pove anje 50x i b) pove anje 200x
- Slika 40. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 1 (3,5 % NaCl): a) pove anje 50x; b) pove anje 100x; c) pove anje 200x
- Slika 41. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) nakon ispitivanja u mediju 2 (umjetna kiša): a) pove anje 50x; b) pove anje 100x; c) pove anje 200x
- Slika 42. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3 (emulzija Lenox Band-Ade): a) pove anje 50x; b) pove anje 100x; c) pove anje 200x
- Slika 43. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 4 (voda): a) pove anje 50x; b) pove anje 100x; c) pove anje 200x

#### **POPIS TABLICA**

- Tablica 1. imbenici korozije [8,9]
- Tablica 2. Kemijski sastav alatnog elika oznake X19NiCrMo4 [34]
- Tablica 3. pH vrijednosti medija prije i poslije ispitivanja
- Tablica 4. Korozijski parametri alatnog elika X19NiCrMo4 u razli itim medijima

# 1. UVOD

Korozija je više od 150 godina predmet proučavanja te se smatra prirodnim fenomenom. Iako je definirana kao propadanje materijala, najčešće metala u reakciji s okolišem [1]. Slobodno se može reći i kako su gotovo svi djelomično upoznati s korozijom, bilo s metalnom ogradom koja „hranja“, nekom konstrukcijom ili bilo kojim drugim predmetom [2].

Osnovni razlozi za zabrinutost i proučavanje korozije su sigurnost, ekonomija i očuvanje. Sigurnost je vrlo važna jer korozija iako može dovesti do oštećenja i kvarova na postrojenjima, infrastrukturi, strojevima i mnogim drugim mjestima gdje se može ugroziti i ljudska sigurnost te u konačnici i život. Također, može doći i do štetnih utjecaja na okoliš. Ekonomski se gubici mogu podijeliti na izravne i neizravne. U skupinu izravnih ubrajaju se oni koji su povezani zamjenom korodirane opreme, dijelova i konstrukcija u svrhu kontrole brzine ili potpunog sprječavanja korozije. Neizravne gubitke je vrlo teško definirati, ali se u neizravne gubitke mogu ubrojiti kontaminacija, gubitak proizvoda, onečišćenje okoliša i mnogi drugi čimbenici. Što se tiče očuvanja, ono se odnosi na gubitak sirovinskih metalnih resursa uslijed korozije [1,3]. Neke od posljedica djelovanja korozije moguće je vidjeti na slici 1.



Slika 1. Posljedice djelovanja korozije [4]

Svjetska korozijska organizacija (eng. *World Corrosion Organization*) u koju je uključeno i Hrvatsko društvo za zaštitu materijala na globalnoj godišnjoj razini procjenjuje štete, koje iznose 2,2 bilijuna američkih dolara, odnosno oko 3 % svjetskog BDP-a [2].

Pomoću različitih metoda zaštite moguće je usporediti, ali i spriječiti korozijska djelovanja [1].

Čelici se ovisno o kemijskom sastavu mogu podijeliti na specijalne i masovne čelike. Specijalnim čelicima smatraju se željezne legure koje se po svojim svojstvima razlikuju od uobičajenih čelika. Posebna svojstva mogu postojati u proizvodnji, utjecajem na kemijski sastav i preradom čelika. Čelik se niskolegiranim smatra kada je zbroj svih legirajućih elemenata manji od 5%, a visokolegiranim kada je on jednak ili veći od 5%. Specijalnim čelicima smatraju se i nelegirani čelici s posebnim svojstvima [5].

Eksperimentalni dio diplomskog rada provodi se na uzorku alatnog čelika za cementiranje oznake X19NiCrMo4. S obzirom na vrstu primjene navedenog čelika te izloženosti različitim uvjetima ispitana je otpornost prema lokalnoj koroziji u različitim medijima.

## 2. TEORIJSKI DIO

U tehni kom se smislu korozija može definirati kao nepoželjno trošenje materijala djelovanjem kemijskih, mehani kih, bioloških i elektri nih faktora [1,6]. Tako er, koroziju je mogu e definirati kao kemijski ili elektrokemijski proces koji se odvija izme u materijala, naj eš e metala i okoline kojom je okružen.

Do korozije može do i isklju ivo ako postoji kemijska, mehani ka, biološka, elektri na ili bilo koja druga pokreta ka sila. Veli ina pokreta ke sile ima direktan utjecaj na brzinu razaranja, ali postoje fizikalni i kemijski otpori koji se suprotstavljaju pokreta koj sili. Na jakost pokreta ke sile i veli inu otpora utjecaj imaju vanjski i unutarnji imbenici koji su prikazani u tablici 1 [7,8].

Tablica 1. imbenici korozije [8,9]

| Unutarnji imbenici korozije (materijal)      | Vanjski imbenici korozije (okolina) |
|--|-------------------------------------|
| Sastav                                       | Vrsta okoline, sastav medija        |
| Prostorni raspored, veli ina, oblik kristala | Temperatura                         |
| Tekstura                                     | Tlak                                |
| Oblik konstrukcije                           | Brzina strujanja medija             |
| Fizikalna svojstva                           | Radijacija ili zra enje             |
| Mehani ka svojstva                           | Elektri ni naboj                    |
| Defekti                                      | Biološka aktivnost                  |
| Napetosti                                    |                                     |

Pokreta ka sila mnogo je ve a ukoliko se unutarnji i vanjski imbenici nalaze u kombinaciji te dolazi do bržeg, ali i ve eg ošte enja materijala, odnosno dolazi do korozije. Korozija postaje opasna, a razlog tome je to što su pokreta ke sile tako velike ili su otpori pokreta koj sili tako mali da ne mogu uspostaviti ošte enje. Zaštita od korozije koja se primjenjuje osnovana je na dva na ela, a to su smanjenje ili poništavanje pokreta ke sile i pove anje otpora pokreta koj sili [7,8].

Jedan od osnovnih parametara otpornosti kod metala je brzina korozije te se stoga materijali mogu podijeliti na [7]:

- aktivne,
- pasivne i
- imune.

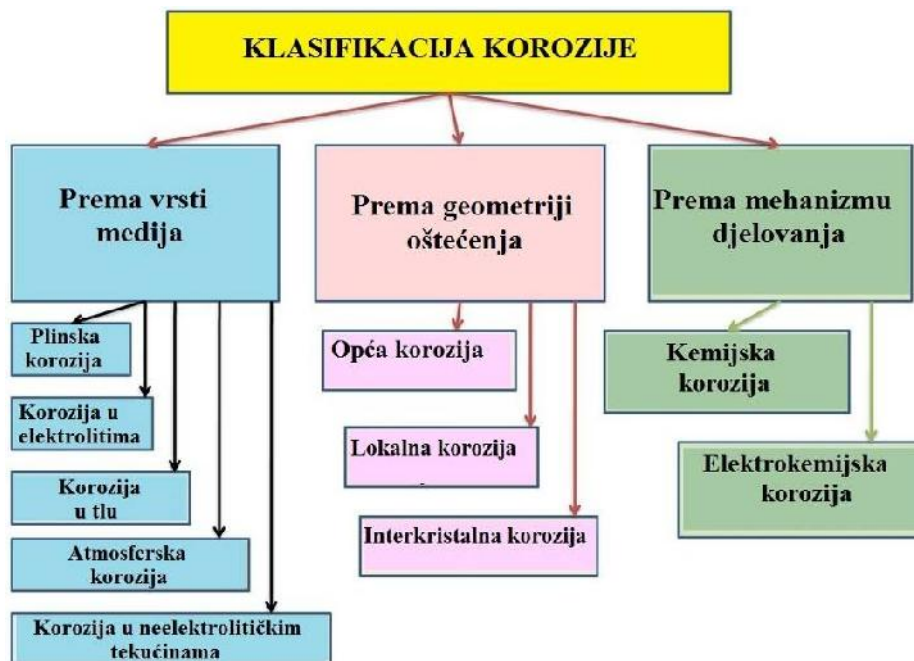
Aktivni materijali su oni kod kojih postoji afinitet prema koroziji iz razloga što nema velikih otpora pokreta koj sili te oni mnogo brže korodiraju od pasivnih materijala koji korodiraju neznatnom brzinom. Dakle, pasivni su materijali oni kod kojih postoji mali afinitet prema

koroziji iz razloga što je otpor prema pokretu koji sili velik. Imunim materijalima smatraju se materijali koji uopće nemaju afinitet prema koroziji te uopće ne korodiraju [7].

## 2.1. Klasifikacija korozivskih procesa

Područje korozije je vrlo široko te postoji više različitih podjela. Uz osnovnu potpodjelu koja je prikazana na slici 2 postoje i potpodjele korozivskih procesa. Osnovna podjela korozivskih procesa je [6]:

- prema mehanizmu djelovanja,
- prema geometriji djelovanja ili oštećenja te
- prema vrsti medija.



Slika 2. Klasifikacija korozivskih procesa [10]

### 2.1.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja

Korozija prema mehanizmu djelovanja može biti [6]:

- kemijska i
- elektrokemijska.

#### 2.1.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija može se definirati kao posljedica kemijskih reakcija koje se odvijaju između metala i okoline. Ona se odvija u medijima koji ne provode električnu energiju u neelektrolitima te se tako odvija u organskim tekućinama. Obično se radi o suhim plinovima koji sadrže kisik ili spojeve s kisikom, kao što su vrući zrak, plinovi izgaranja i vodena para. Posljedica kemijske korozije najčešće su spojevi oksidi ili sulfidi [1,6,7]. Osnovni je primjer kemijske korozije oksidacija metala [6]:



gdje su:

- Me - metal,
- O<sub>2</sub> - kisik,
- Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> - produkt korozije- oksid metala,
- x,y - cijeli brojevi.

Važno je napomenuti kako organske tekućine i koroziju mogu izazvati isključivo ako su bezvodne, jer u suprotnom dolazi do elektrokemijske korozije. Osnovne bezvodne tekućine su nafta te njezini derivati, kao i otapala za razrjeđivanje, odmašivanje boja i lakova te otopine neioniziranih tvari [9].

Sklonost dvaju ili više elemenata ili spojeva da međusobno reagiraju naziva se kemijski afinitet. On je pokretačka sila korozije te je kemijski afinitet u tom slučaju između materijala i medija. Da bi se korozija mogla odvijati dovoljno je postojanje kemijskog afiniteta između jedne komponente materijala i jedne komponente okoline, odnosno medija. Ovisno o temperaturi, koncentraciji tvari, vrsti tvari te agresivnosti okoline mijenja se kemijski afinitet. Intenzitet i brzina procesa povećava se kako se povećava i temperatura, stoga se kemijska korozija može spriječiti i izbjeći smanjenjem brzine prodiranja korozije [6,7,9].

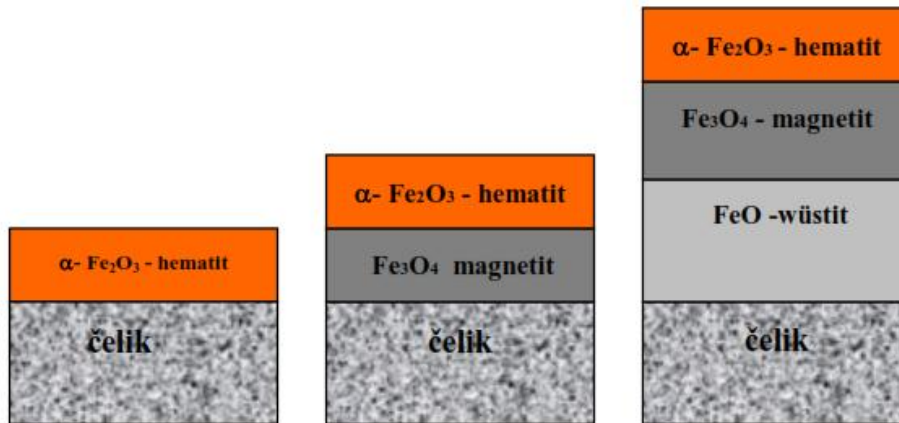
Brzina i tijek kemijske korozije ovise o [6]:

- sastavu, strukturi i teksturi materijala koji korodira,
- sastavu i koncentraciji okoline koja ga okružuje,
- korozivnim produktima, odnosno njihovim kemijskim i fizikalnim svojstvima,
- fizikalnim uvjetima poput temperature, hrapavosti površine te
- brzini gibanja okoline.

Ako se proces odvija difuzijom iona metala, iona reaktanta iz okoline te elektrona kroz sloj produkata poluvodičkih svojstava, kemijska korozija prema Wagnerovoj teoriji može imati elektrokemijski karakter. Pri toj teoriji cijela površina metala djeluje kao anoda te se na njoj odvija oksidacija, dok cijela površina produkata korozije djeluje kao katoda te se na njoj odvija redukcija, odnosno deponira se reaktant iz okoline. U toj situaciji nastaje korozivski lanak u kojem je produkt korozije istovremeno i metalni i električni vodič [1,9].

Kao osnovni primjer kemijske korozije može se opisati nastanak okujine na eliku (slika 3). Okujina je površinski produkt, formira se prilikom djelovanja oksidacijske atmosfere na elik. Ona nastaje prilikom toplinske obrade pri sobnoj temperaturi ili pri povišenim temperaturama [1,11]. Prvi sloj je nevidljivi sloj te je njegova debljina manja od 100 nm. Sastoji se od hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te on štiti metalnu površinu na kojoj se nalazi, a nastaje na sobnoj temperaturi već za nekoliko sati. Drugi sloj je vidljiviji sloj i debljina mu je između 100 i 200 nm. Nastaje na temperaturama između 200 i 450 °C te se sastoji od magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Treći sloj je vidljivi debeli sloj, debljine oko 1000 nm. Nastaje na temperaturama višim od 570 °C, a sastoji se od slojeva visticita FeO, magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1].





Slika 3. Oksidni slojevi na površini čelika [1]

### 2.1.1.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska se korozija odvija u elektrolitima, odnosno u medijima koji provode električnu struju. Takvi mediji su tlo, voda, vodene otopine kiselina i lužina, soli te atmosfera. Iako atmosfera nije elektrolit, uslijed nastalog kondenzata na metalnoj površini prilikom vlažnog zraka stvara se elektrolit koji pokreće proces elektrokemijske korozije. Smatra se najraširenijim oblikom korozije te zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline nastaje više od 95 % oštećenja metala korozijom [9,12,13]. Elektrokemijska korozija se može definirati kao redukcijsko-oksidacijski proces, skraćeno redoks proces u sustavu metal-elektrolit. U reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije, koje iako ne utječu jedna na drugu, međusobno su povezane [1,6].

Elektrokemijsku koroziju prate sljedeći procesi [1,13]:

- anodni proces (oksidacija): otapanje metala i stvaranje elektrona



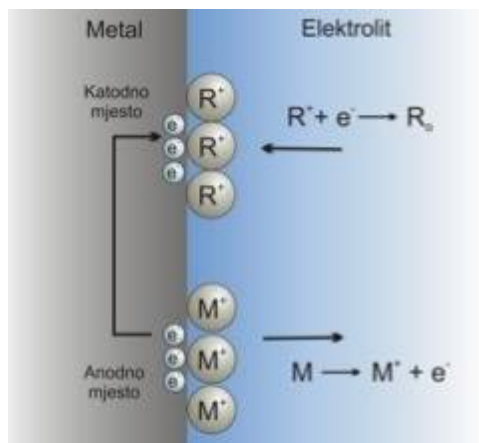
- katodni proces - vodikova depolarizacija (redukcija  $\text{H}^+$  iona)



- katodni proces - kisikova depolarizacija (redukcija  $\text{O}_2$ )



Dva su načina na koje može doći do elektrokemijske korozije. Prvi je da nastaje kao posljedica stvaranja mikrogalvanskih ćelija zbog razlike potencijala na površini uronjenog metala u elektrolit, a do toga dolazi kada isti metal služi i katodu i anodu zbog homogenosti na površini. Drugi je način stvaranje galvanskog ćelija između metala i dvaju metala. U slučaju da je standardni potencijal jednog od dvaju metala negativniji dolazi do razlike potencijala, a manje plemeniti metal je anoda što znači da se on otapa [1]. Slika 4 prikazuje prvi način nastanka elektrokemijske korozije, gdje je slovom „R“ označena tvar koja na sebe veže elektrone otpuštene s metala na anodnom mjestu, odnosno reducens [12,14].



Slika 4. Nastanak elektrokemijske korozije zbog mikrogalvanskih lanaka [12,14]

Brzina elektrokemijske korozije ovisi o [9]:

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

Mjesto na kojem je elektrokemijska korozija najsporija određuje prosječnu brzinu korozije. Obično je korozija najbrža negdje oko srednje koncentracije, u slučaju da je sama otopljena tvar elektrolit koji nema inhibitorских svojstava. Ta ovisnost vrijedi isključivo za lako topljive tvari, jer se inače ne mogu postići više koncentracije. Kako se povećava koncentracija, povećava se i provodnost otopine, što je posebno izraženo ako otopine djeluju kao depolarizatori. Prema ovisnosti prosječne brzine korozije o pH vrijednosti metali se mogu podijeliti na [1,6,7]:

- metale otporne na kiseline, neutralne i lužnate elektrolite (srebro, zlato, platina i drugi plemeniti metali),
- metale neotporne na jako kisele elektrolite, a koji su postojani u slabijim kiselinama, neutralnim i lužnatim elektrolitima, otporne na jako lužnate elektrolite (nikal, kobalt, ferosilicij, nehraju i elici),
- metale neotporne na jako kisele elektrolite, a koji su nedovoljno postojani u slaboj kiselini, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima te su jako otporni na jako lužnate elektrolite (ugljičnik elik, sivi lijev) i
- amfoterne metale neotporne na jako kisele i jako lužnate elektrolite, a koji su postojani u slaboj kiselini, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima (aluminij, olovo, cink, kositar).

Metali otporni na kiseline, neutralne i lužnate elektrolite imuni su termodinamički u vodenim otopinama bez obzira na pH vrijednost, a razlog tome je visoki elektronski potencijal ionizacije, tj. plemenitost.

Metali neotporni na jako kisele elektrolite u jakim kiselinama korodiraju uz vodikovu ili kisikovu depolarizaciju, dok u slaboj kiselini, neutralnim ili lužnatim otopinama do i do pasivizacije netopljivim hidroksidima ili oksidima u obliku filmova i slojeva.

Metali neotporni na jako kisele elektrolite imaju ve u topljivost hidroksida ili oksida nastalih korozijom. Oni se mogu pasivizirati u srednjem području pH vrijednosti zbog ve e topljivosti te nastaju vrsti hidroksidi ili oksidi. Nastali hidroksidi ili oksidi nisu u obliku filma ili sloja, ve u obliku taloga koji se nalazi podalje od metala te kroz nastale naslage korozijom upravlja difuzija.

Amfoterni metali neotporni na jako kisele i jako lužnate elektrolite pasiviziraju se samo u srednjem području pH vrijednosti hidroksidima ili oksidima u obliku filmova topljivih i u jako kiselim i jako lužnatim elektrolitima [9].

### 2.1.2. Korozija prema geometriji djelovanja ili ošte enja

Prema geometriji djelovanja, odnosno obliku razaranja podjela korozije je sljede a [1,3]:

- op a,
- lokalna,
- selektivna,
- strukturna.

#### 2.1.2.1. Op a korozija

Op a korozija nastaje kada je cijela površina materijala izložena djelovanju agresivne sredine pod otprilike jednakim uvjetima. Ona zahva a cijelu površinu metala te se može podijeliti na ravnomjernu i neravnomjernu. Op a korozija obi no zahva a velike površine poput limova [1,3]. Kao primjer op e korozije može se navesti površina broda što je i prikazano na slici 5.



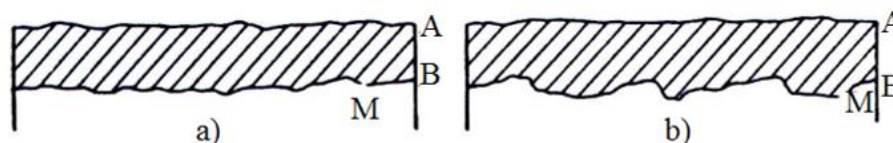
Slika 5. Primjer op e korozije, površina broda [15]

Ako se op a korozija prou ava mikroskopski mogu e je uo iti kako ni ravnomjerna op a korozija nije jednake brzine na cijeloj površini te ona izaziva hrapavost površine metala. Ravnomjerna korozija je u praksi najmanje opasna, može se pratiti proces te se zahva eni dijelovi mogu zamijeniti, ali se proces može i predvidjeti što uvelike olakšava situaciju. Neravnomjerna op a korozija je opasnija [1,3,13]. Brzina i tijek op e korozije ovise o [1]:

- metalu koji korodira,
- agresivnoj okolini,
- korozijskim produktima te

- fizikalnim uvjetima zbivanja procesa.

Slika 6 prikazuje razlike između ravnomjerne i neravnomjerne opće korozije. Slovo M predstavlja metal, slovo A površinu metala prije korozije, a slovo B površinu metala poslije korozije [13].



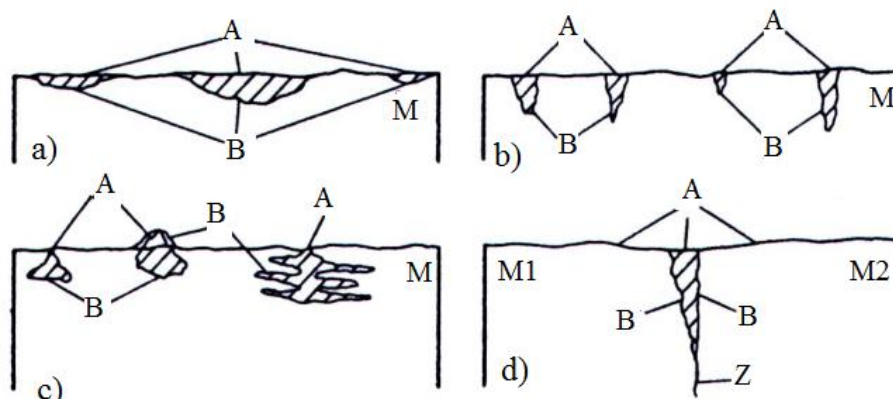
Slika 6. Opća korozija:  
a) ravnomjerna, b) neravnomjerna [13]

#### 2.1.2.2. Lokalna korozija

Najrašireniji i najopasniji oblik korozije je lokalna korozija. Oštećuje neke dijelove površine metala izloženog korozivskom djelovanju. Ona je nepredvidljiva te ju je iz tog razloga vrlo teško kontrolirati. Podjela lokalne korozije je sljedeća [7, 8, 13]:

- pjegasta ili školjkasta korozija,
- rupasta, točasta ili pitting korozija,
- kontaktna korozija te
- potpovršinska korozija.

Vrste lokalne korozije prikazane su na slici 7. Kao i kod opće korozije slovo M predstavlja metal, slovo A površinu metala prije korozije, a slovo B površinu metala poslije korozije. Na slici 7d slovo M1 predstavlja metal općenito ili plemeniti metal, a M2 nemetal ili plemenitiji metal te Z predstavlja procjep između elemenata [13].



Slika 7. Lokalna korozija:  
a) pjegasta, b) rupasta, c) potpovršinska, d) kontaktna [13]

#### Pjegasta ili školjkasta korozija

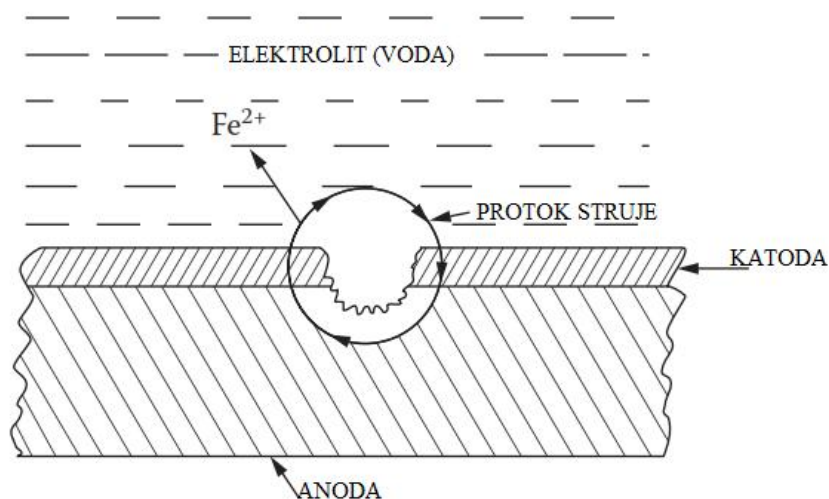
Pjegasta je korozija ograničena na pojedine veće površine metala te plitko zahvaća anodna mjesta na metalu. Glavno obilježje su joj pjege na površini metala. Mnogo je opasnija od opće korozije jer se teže može kontrolirati [6, 13]. Slika 8 prikazuje primjer pjegaste korozije.



Slika 8. Primjer pjegaste korozije, spoj na mostu [16]

### Rupi asta, to kasta ili pitting korozija

Prema različitim autorima ova vrsta korozije različito se naziva od to kaste, igli aste, rupi aste do engleskog naziva „pitting“. Rupi asta korozija je jedan od najopasnijih oblika elektrokemijskog razaranja te najopasnijih oblika korozije. Karakterizira ju visoko lokalizirani gubitak materijala. Rupi astu koroziju uzrokuju mehanički i kemijski imbenici. Važno je napomenuti kako se rupi asta korozija smatra autokatalitičkim procesom, a to znači kada nastane jedna rupica i pokrenuti korozijski proces dolazi do znatnih promjena u njezinom području te dolazi i do znatnih promjena u mediju koji se nalazi unutar rupice te on postaje osiromašen katodnim reaktantima, a bogat metalnim kationima i kloridima. Nastali medij je vrlo agresivan te nastala rupica napreduje u dubinu materijala [1,6]. Nastanak jedne rupice prikazan je na slici 9.



Slika 9. Formiranje jedne rupice rupi aste korozije [3]

Karakteristike rupi aste korozije su sljedeće [3]:

- širi se na mala, diskretna područja,
- rupice mogu biti izolirane ili bliske jedna uz drugu što daje grubi izgled materijala,



- obično započinje na površini te se širi u smjeru gravitacije,
- jednom pokrenuta rupica raste sve veom brzinom,
- nehranjivi elici, aluminij te njihove legure posebno su podložni ovoj vrsti korozije,
- ugljikov elici su otporniji prema rupicastoj koroziji,
- nastanak je najčešće povezan s kloridnim i bromidnim ionima.

Slika 10. prikazuje primjere rupicaste korozije.



Slika 10. Primjeri rupicaste korozije na cijevima, ravnim metalnim površinama te na zavarenim spojevima [17]

### Kontaktna korozija

Kontaktna korozija je poseban oblik korozije, a javlja se prilikom kontakta dvaju elemenata u elektrolitu. Javlja se u dva oblika, a to su galvanska korozija i korozija u procjepu [13]. Kontaktna korozija još se naziva i bimetalna korozija [6].

Prilikom kontakta dvaju elemenata od različitih metala u elektrolitu dolazi do galvanske korozije. Onaj metal koji je manje plemenit brže se korodira, odnosno bit će anoda. Drugi je metal katoda te može pretrpjeti oštećenja za vrijeme procesa na katodi. Do galvanske korozije obično dolazi na mjestima spojeva različitih materijala kao što su vijci, matice, zakovice i spojevi konstrukcije [3,13]. Jedan od primjera galvanske korozije može se vidjeti na slici 11.



Slika 11. Primjer galvanske korozije, spoj vijka i matice [18]

Drugi oblik kontaktne korozije je korozija u procjepu. Nastaje unutar ili u blizini uskih praznina i otvora nastalih dodiranjem dvaju metala ili metala i nemetala. Tako nastaje kao posljedica zadržavanja i nakupljanja korozivnog medija u pukotini, kao posljedica lokalnih razlika u koncentraciji kisika. Javlja se na brtvama, zglobovima, pukotinama iznad zasuna, oko glava zakovica, spojevima na konstrukcijama i mnogim drugim mjestima [1,3]. Primjer korozije u procjepu prikazan je na slici 12.



Slika 12. Primjer korozije u procjepu, spoj na konstrukciji [19]

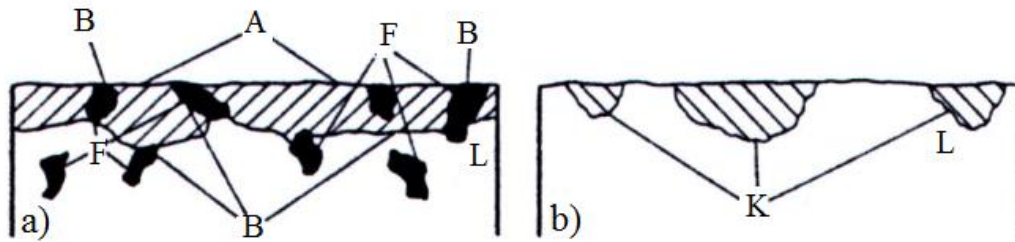
#### Potpovršinska korozija

Do potpovršinske korozije dolazi kad se rupi koja nastaje po inje širiti sve više kako u dubinu, tako i u širinu materijala. Potpovršinska korozija izaziva raslojavanje materijala ili korozivno mjehuranje. Sama površina ne mora nužno izgledati jako oštećeno, ali se sam proces odvija dosta destruktivno [1,13].

#### 2.1.2.3. Selektivna korozija

Selektivna se korozija može definirati kao proces kod kojeg dolazi do razaranja jedne faze višefaznog materijala ili jedne komponente višekomponentnog materijala. Ona se širi prema unutrašnjosti materijala te izaziva slabljenje materijala. Osnovni primjeri selektivne korozije su decinkacija mjedi, što je komponentno selektivni proces i grafitizacija sivog lijeva, što je fazno selektivni proces [1,13].

Slika 13 prikazuje selektivnu koroziju. Prvi dio slike (a) prikazuje faznu, dok drugi dio (b) prikazuje komponentnu selektivnu koroziju. Slovo A predstavlja površinu metala prije korozije, B površinu metala zahvaćenu korozijom, L leguru, F plemenitije faze, a K plemenitiju komponentu u poroznom obliku [13].



Slika 13. Selektivna korozija:  
a) fazna, b) komponentna [13]

#### 2.1.2.4. Strukturna korozija

Strukturna korozija se dijeli na:

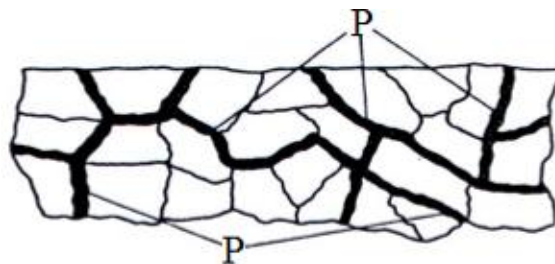
- interkristalnu i
- transkristalnu.

Transkristalna korozija je oblik strukturne korozije koji uzrokuje razaranje materijala preko površine zrna.

Jednim od najopasnijih oblika strukturne korozije smatra se interkristalna korozija. Razlog tome je što je ona esto neprimjetna, a dolazi do razaranja materijala po granicama zrna prilikom čega dolazi do iznenadnog smanjenja tvrdoće i žilavosti materijala te na kraju i loma materijala [1,13]. Čimbenici koji pridonose interkristalnoj koroziji su sljedeći [3]:

- odvajanje specifičnih elemenata ili spojeva,
- obogaćivanje jednog od legirajućih elemenata na granici zrna te
- iscrpljivanje elementa koji je otporan na koroziju na granici zrna.

Navedeni čimbenici su posljedica toplinske obrade materijala [3]. Na slici 14 prikazana je interkristalna korozija. Slovo P predstavlja granice zrna ispunjene korozivskim produktima.



Slika 14. Interkristalna korozija [13]

#### 2.1.3. Korozija prema vrsti medija

Prema vrsti medija, odnosno prema korozivnim sredstvima korozija se može podijeliti na [6]:

- atmosfersku koroziju,
- koroziju u tlu,
- u suhim plinovima,
- u neelektrolitičkim tekućinama,
- u elektrolitima,



- kontaktnu koroziju,
- koroziju zbog lutaju ih struja,
- koroziju uz naprezanje,
- biokoroziju.

### Atmosferska korozija

Atmosferska korozija nije zaseban oblik korozije, ali je najrašireniji oblik te je posljedica djelovanja vlage i kisika. Do atmosferske korozije esto dolazi u industrijskim zonama, primorskim predjelima, a javlja se na zgradama, ogradama, mostovima, automobilima, brodovima i mnogim drugim predjelima izloženim atmosferskom okruženju. Na atmosfersku koroziju uvelike utje u faktori poput relativne vlažnosti, temperature, koli ine padalina, prašine, sadržaja sumporovog (IV) oksida (SO<sub>2</sub>) te klor. Tako er važan utjecaj ima i geografski položaj. Naime, u pustinji dijelovi uglji nog elika dulje ostaju svijetli, dok u podru jima gdje je temperatura zraka ispod to ke ledišta vode ili vodene kondenzacije, na površini metala korozijski proces je zanemariv, jer je led loš vodi i ne djeluje kao elektrolit [3,6].

Kako je atmosferska korozija elektrokemijski proces, temeljni uvjet korozije je prisutnost elektrolita na površini metala. Vlaga je uobi ajeni elektrolit, a u slu aju nedostatka vlage korozija se odvija zanemarivom brzinom. Tako er, u slu aju konstantne temperature te potpuno neone iš ene atmosfere i vlažnosti ispod 100 % ne e do i do korozije. Proces atmosferske korozije uz prisutnost vlage ovisi i o sadržaju prašine i drugih ne isto a [3,6].

### Korozija u tlu

Korozija u tlu vrlo je složena te obuhva a lokalne elektrokemijske procese na koje utjecaj imaju vrsta tla, sadržaj vlage u tlu, sastav tla, pristup kisika iz atmosfere i mnogi drugi faktori. Elektri nim otporom tla odre ena je korozija u tlu te mali otpor uzrokuje ve u koroziju zbog prisutnosti vlage i topljivih soli. Korozija u tlu esto je vezana uz naftovodnu infrastrukturu [6].

### Korozija u suhim plinovima

U suhim plinovima pri visokim temperaturama i djelovanju plinova dolazi do kemijske korozije, nastaju oksidi te drugi kemijski spojevi, a ovise o atmosferi u kojoj se nalaze [6].

### Korozija u neelektroliti kim teku inama

U neelektroliti kim teku inama dolazi do kemijske korozije te je ona esta u nafti i organskim otapalima. Ako je prisutna vlaga i anorganske soli, prelazi iz kemijske u elektrokemijsku koroziju [6].

### Korozija u elektrolitima

U elektrolitima nastaje isklju ivo elektrokemijska korozija te se dijeli na koroziju u vodenim otopinama soli, kiselina i lužina [6].

### Korozija uslijed lutaju ih struja

Uslijed lutaju ih struja može do i do korozije u vodi i u tlu. Obi no dolazi do vrlo intenzivnih te razaraju ih korozijskih ošte enja što dovodi do velike štete. Struje nastale oko vodi a koncentriraju se u blizini metalnog predmeta te uzrokuju koroziju. Koroziju uslijed lutaju ih struja može uzrokovati istosmjerna struja, ali i izmjeni na struja niske frekvencije. est primjer ove vrste korozije su ukopani cjevovodi te tramvaj, odnosno tra nice [1,6]. Izvor

lutaju e struje esto je mreža elektri ne željeznice, tramvaja, kao i galvanski pogon, pogon elektrolize, ure aji za zavarivanje i mnogi drugi [13].

### Korozija uz naprezanja

Korozija uz naprezanja poznatija je pod nazivom napetosna korozija [1,6]. Napetosna korozija dovodi do pojave pukotina na materijalu izazvanih kombinacijom osjetljivog materijala, vla nih naprezanja te korozivnog medija. Napetosnu koroziju je vrlo teško predvidjeti iz razloga što obi no nema nikakvih uo ljivih naznaka za pojavu pukotina i loma materijala. Naj eš e se pojavljuje na dijelovima koji su hladno deformirani zbog zaostalih naprezanja, kao i oko zavarenih spojeva zbog ve ih zaostalih naprezanja te strukturne promjene [1].

### Biokorozija

Biokorozija se odnosi na razgradnju metala koja je uzrokovana živim organizmima, a to su mikroorganizmi i makroorganizmi u raznim okruženjima poput slatke vode (u doma instvu i industriji), tla, podzemnih voda, morske vode, nafte, emulzija i mnogih drugih. Naj eš e se javlja u lukama i na brodovima. Dakle, na brodovima nastaje obraštaj od algi, puževa, lišajeva, gljivica i drugih organizama koji ubrzava koroziju do koje dolazi zbog izlu ivanja organskih kiselina, ali i zbog mehani kog odnošenja materijala [1,3,6].

Tako er, biokorozija se javlja u cjevovodima za razne produkte, sustavima za hla enje rashladne vode, industriji papira, protupožarnim instalacijama, kao i u kanalizacijskim sustavima gdje se kolonije bakterija talože na metalnim površinama te izlu uju organske kiseline koje ubrzavaju koroziju [1,6].

Na slici 15 prikazan je primjer biokorozije na brodu te se može uo iti i obraštaj organizmima koji uzrokuju biokoroziju.



Slika 15. Primjer biokorozije na brodu i obraštaj organizmima [20]

## 2.2. Metode zaštite od korozije

Kako je korozija nepoželjni proces koji dovodi do smanjenja uporabne vrijednosti materijala, gubitaka u proizvodnji, gubitka materijala te u konačnici i ugroze ljudskog zdravlja i sigurnosti, provode se različite metode zaštite kako bi se u što većoj mjeri izbjegao proces korozije te smanjila mogućnost teških posljedica [6].

Metode zaštite od korozije u tehnici se obično dijele na [13,21]:

- zaštitu nanošenjem prevlaka,
- primjenu korozijski postojanijih materijala,
- konstrukcijsko-tehnološke mjere,
- elektrokemijske metode zaštite te
- zaštitu smanjenjem agresivnosti medija.

Navedene metode međusobno se često kombiniraju zbog što uinkovitije zaštite. Općenito se temelje na teoriji, tj. mehanizmima zaštite od korozije, a oni se temelje na dva osnovna načela: smanjenju ili poništenju pokretne sile te povećanju otpora pokretnoj sili. Spomenuta načela provode se na tri načina. Prvo načino je svrhovita promjena unutarnjih imbenika, a to se odnosi na odabir postojanijeg materijala koji sadrži legirne elemente koji povećavaju korozijsku otpornost. Drugo načino je svrhovita promjena vanjskih imbenika oštećivanja, a to se odnosi na smanjenje koncentracije kisika, korištenje inhibitora, smanjenje tlaka, temperature. Treće načino je odvajanje materijala od medija spontano ili namjerno što se provodi filmovima, prevlakama i oblogama [21].

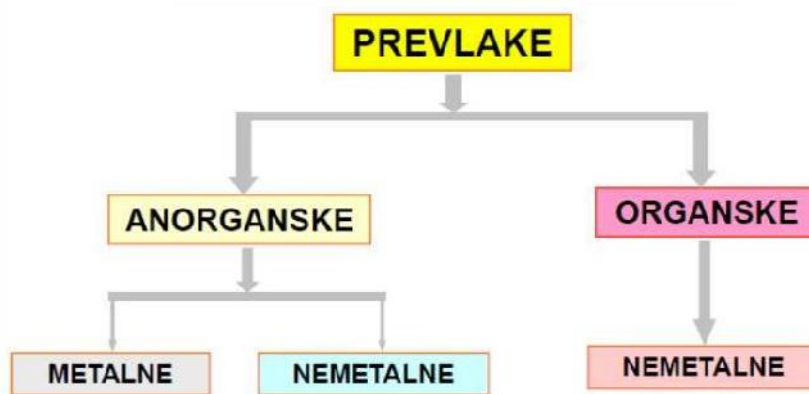
### 2.2.1. Zaštita nanošenjem prevlaka

Najraširenija metoda zaštite metala od korozije je nanošenje prevlaka drugog materijala. Djelovanje zaštitne prevlake na materijal ovisi o vrsti, debljini, vrsti i prijanjanja te kompaktnosti prevlake [13].

Glavna funkcija prevlaka je zaštita od korozije jer one služe kao barijera prema agresivnom mediju, što podrazumijeva da moraju biti što postojanije prema mediju. Sporedna je funkcija postizanje određenih fizikalnih svojstava površine, kao i zaštita od mehaničkog trošenja, povećanje dimenzija istrošenih dijelova i sl. [13,21].

Na kvalitetu prevlake veliki utjecaj ima postupak nanošenja koji uključuje predobradu ili pripremu površine metala, samo nanošenje te završnu obradu. Prije nanošenja prevlake potrebno je ukloniti površinske nečistoće poput produkata korozije, okujinu, masnoće, prašinu, blato. Priprema površine provodi se mehaničkim, kemijskim, elektrokemijskim postupcima te odmašivanjem. Mehanički postupci podrazumijevaju brušenje, četkanje, poliranje, etkanje, pjeskarenje. Kemijski postupci podrazumijevaju dekapiranje koje može biti kiselinsko i lužnato. Pojam dekapiranje podrazumijeva uklanjanje produkata i anorganskih onečišćenja s površine metala. Elektrokemijskim postupcima provodi se nagrizanje te elektrokemijsko poliranje. Odmašivanjem se uklanjaju masne tvari s površine metala, a postupak se provodi pomoću lužnatih otopina, elektrokemijski, organskim otapalima te ultrazvukom [6,21].

Osnovna je podjela zaštitnih prevlaka (slika 16) na organske i anorganske koje se dijele na metalne i nemetalne [6,9,13,21].



Slika 16. Osnovna podjela zaštitnih prevlaka [22]

### 2.2.1.1. Anorganske prevlake

Anorganske nemetalne prevlake nanose se mehani kim i kemijskim putem. Emajliranje je najvažniji postupak mehani kog nanošenja u kojem se na metalnu površinu nanosi sloj alkalnog borosilikatnog stakla. Me utim, mehani kim se putem esto nanose i slojevi betona ili cementa koji se dobivaju premazivanjem, prskanjem ili oblaganjem. Kemijskim procesima dobivaju se oksidne, fosfatne, kromatne i druge prevlake [6,13,21,23]. U pravilu se mehani ke, odnosno fizikalne prevlake nanose izvana. To nije, ne dolazi do sudjelovanja osnovnog metala u stvaranju prevlake, a kemijske se prevlake nanose naj eš e sudjelovanjem površine metala [23].

### 2.2.1.2. Metalne prevlake

U slu aju da je uz antikorozivnu zaštitu važan i metalni karakter površine, nanose se metalne prevlake. Metalni se karakter odnosi na vrsto u, tvrdo u, otpornost prema habanju, sjaj, elektri nu i toplinsku vodljivost, što se svakako ubraja u prednosti metalnih prevlaka. Glavni nedostatak metalnih prevlaka je teško nadomještanje kada nastanu ošte enja [6,11,21].

Metalne prevlake nanose se postupcima vru eg uranjanja, difuzijske metalizacije, metalizacije prskanjem, fizikalne i kemijske metalizacije, metodama oblaganja, galvanotehnikom, ionske izmjene te kataliti ke redukcije [13,22].

### 2.2.1.3. Organske prevlake

Najrašireniji oblik zaštite metala od korozije ine organske prevlake, jer ak tri etvrtine zašti enih metalnih površina zašti eno je organskim prevlakama. Organske prevlake ine kompaktne organske tvari, a naj eš e se nanose gumiranjem, bitumenizacijom, plastifikacijom te nanošenjem organskih premaza [6,13].

Organska zaštitna sredstva dijele se ne boje i lakove, veziva, pigmente te otapala. Tako er se organske prevlake mogu nanositi kao privremena zaštita, a to su zaštitna ulja, masti, voskovi, fluidi te termoplasti na pasta. Organske se prevlake nanose premazivanjem, uranjanjem, raspršivanjem te elektrostati kim raspršivanjem [6].

### 2.2.2. Zaštita primjenom korozivno postojanih materijala

Da bi se mogao izabrati i upotrijebiti materijal potrebno je poznavati njegovu korozivno ponašanje, što ovisi o vanjskim i unutarnjim korozivnim faktorima. Korozivno postojanim materijalima smatraju se materijali koji imaju svojstvo povišene korozivne otpornosti na djelovanje medija. Takve materijale esto ine razli ite vrste nehr aju ih elika, legure bakra, nikla, aluminiija itd. Kada se primjenjuju korozivno postojaniji materijali, produžuje se vijek trajanja metala te su zahtjevi održavanja manji [13,21].

### 2.2.3. Konstrukcijsko-tehnološke mjere

Razli itim konstrukcijsko-tehnološkim mjerama mogu e je znatno usporiti korozivni proces te produžiti vijek trajanja. Pritom je potrebno pridržavati se sljede ih pravila [13,21]:

- što jednostavnije oblikovati konstrukciju kako bi se mogla lakše o istiti i kvalitetno zaštititi prevlakama,
- onemogu iti nagomilavanje vode ili agresivnih teku ina te osigurati što lakše otjecanje istih pri eksploataciji i pranju,
- uzeti u obzir pri prora unu predvidljivo smanjenje dimenzija zbog korozije,
- provoditi plinsko i preventivno održavanje,
- izbjegavati visoke temperature, tlakove i naprezanja te brzine gibanja medija ako to nije potrebno,
- racionalno kombinirati konstrukcijske materijale i metode zaštite te
- predvidjeti sustav za hla enje konstrukcijskog materijala kod toplinskih ure aja.

### 2.2.4. Elektrokemijske metode zaštite

Elektrokemijskim metodama zaštite metal se održava u podru ju pasivnog stanja, odnosno u podru ju potencijala pasivacije ili u podru ju imunog stanja, odnosno pri potencijalima nižim od standardnih kada ne dolazi do procesa korozije [9]. Elektrokemijske metode zaštite mogu se podijeliti na [9,13,21]:

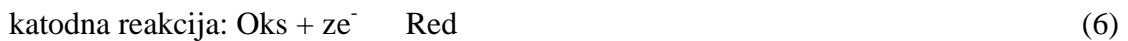
- katodnu i
- anodnu zaštitu.

#### 2.2.4.1. Katodna zaštita

Uz zaštitu premazima katodna zaštita je naj eša metoda zaštite od korozije [21]. Temelj katodne zaštite je smanjenje ili uklanjanje korozije pomakom potencijala metala u negativnijem smjeru u odnosu na korozivni medij te metal postaje katoda. Katodna se zaštita provodi na dva na ina [7,11,21,23]:

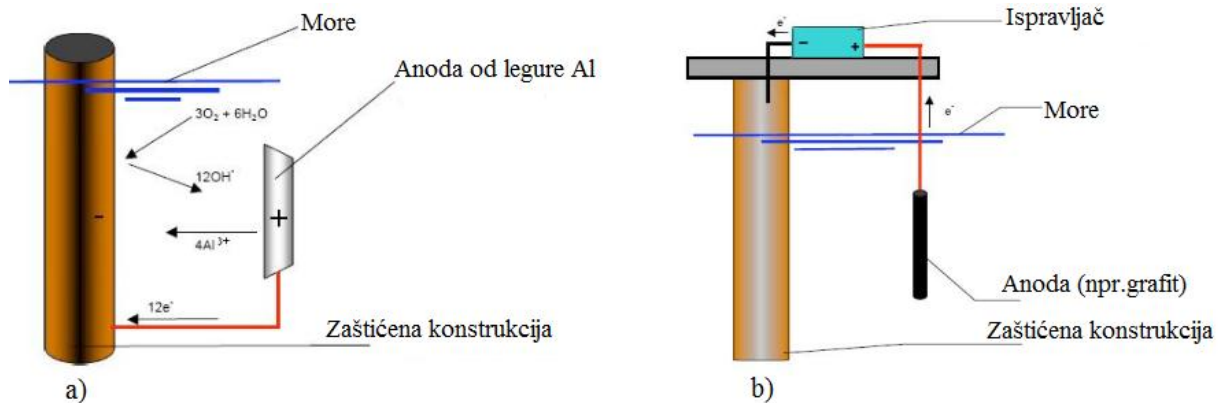
- katodna zaštita s galvanskom, odnosno žrtvovanom anodom te
- katodna zaštita s vanjskim izvorom struje.

Provo enje katodne zaštite bilo kojim na inom odvija se elektrokemijskim reakcijama na anodi i katodi. Katodna zaštita mogu a je samo kada su metal koji se želi zaštititi i pomo na elektroda u elektri nom i elektrolitskom kontaktu istovremeno. Kako su ve inom korozivni procesi elektrokemijski iz razloga što se reakcije odvijaju na granici faza metal/korozivni medij dolazi do izmjene elektrona na površini metala s ionima u elektrolitu. Oslobo eni elektroni u anodnoj reakciji troše se u katodnoj (5,6) [24]:



Rezultat ovih reakcija je otapanje površine metala, a ono se odvija simultano prema Wagner-Traudovoj teoriji mješovitog potencijala. Reakcijama 5 i 6 vrlo se lako može objasniti mehanizam katodne zaštite. Dakle, kada je površina metala dovoljno negativna poveća se koncentracija elektrona koji ubrzavaju katodnu reakciju, a usporavaju anodnu reakciju, što znači da je brzina anodne reakcije gotovo jednaka nuli, a cijela površina metala postaje katoda [24].

Na slici 17 prikazane su skice metoda katodne zaštite.



Slika 17. Katodna zaštita:

a) katodna zaštita sa žrtvovanom anodom

b) katodna zaštita s vanjskim izvorom struje [21]

Katodna zaštita s galvanском, odnosno žrtvovanom anodom provodi se direktnim kontaktom dvaju različitih metala uronjenih u istu korozivnu otopinu (elektrolit). Elektrolit se sastoji isključivo od pozitivnih i negativnih iona, ne sadrži slobodne elektrone. Katoda je metal koji se želi zaštititi, odnosno plemenitiji metal, dok je anoda manje plemeniti metal. Kako bi se zaštitile velike konstrukcije upotrebljavaju se anode od cinka, aluminija, magnezija te njihovih legura [13,24].

Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje temelji se na spajanju metala na negativan pol istosmjerne struje, odnosno dovodjenju elektrona iz negativnog pola istosmjerne struje metalu. Ovaj oblik katodne zaštite najčešće se primjenjuje kod slabije vodljivih sredstava te vrlo velikih konstrukcija. Sustav katodne zaštite sastoji se od anodnog ležišta, vodiča, napojnog uređaja te spojnih mjernih mjesta. Metal koji se ponaša kao anoda ne treba imati niži potencijal od katode iz razloga što izvor struje u zatvorenom strujnom krugu stvara promjenu potencijala polariteta na način da elektrone dovodi katodi, a istovremeno nadomješta elektrone na anodi. Ispravljač je izvor struje koji izmjeničnu struju pretvara u istosmjernu, a on treba imati napon 10-20 V te mogućnost fine regulacije. Anode mogu biti topljive ili netopljive (inertne). Prihvatljivije su inertne anode jer se ne tope, već se na njima odvijaju neke druge elektrokemijske reakcije [13,21,24].

#### 2.2.4.2. Anodna zaštita

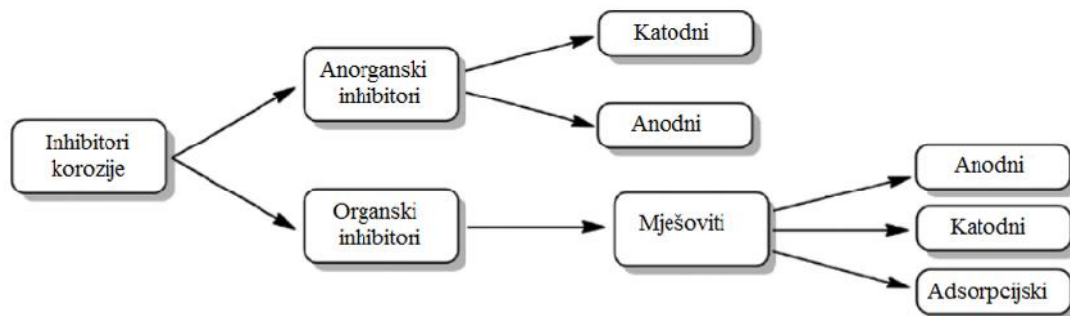
Druga metoda elektrokemijske zaštite kojom se može kontrolirati i suzbiti korozijski proces je anodna zaštita. Temelji se na stvaranju i održavanju nastalog pasivnog sloja na površini metala. Provođi se na dva načina: da se metalna konstrukcija spaja s pozitivnim polom istosmjernje struje ili s metalom pozitivnijeg elektrokemijskog potencijala od potencijala metala kojeg je potrebno zaštititi [11,13,24]. U oba načina provođenja metal kojeg je potrebno zaštititi ponaša se kao anoda.

Za razliku od katodne zaštite, anodna zaštita ima ograničenu primjenu te se susreće isključivo u nekim specijalnim slučajevima, najčešće za zaštitu elinih konstrukcija u jako oksidacijskoj sredini. Kod anodne zaštite može doći do razaranja formiranog zaštitnog sloja te intenzivne korozije kao posljedica prelaska gornje granice polarizacijskim naponom. Zbog toga postoje određeni kriteriji anodne zaštite. U inkovitu je isključivo kada se na površini uspije stvoriti pasivni sloj, što se ostvaruje održavanjem potencijala metala u unaprijed određenom pasivnom području [13,24].

#### 2.2.5. Zaštita smanjenjem agresivnosti medija

Zaštita metala smanjenjem ili promjenom agresivnosti medija može se provoditi uklanjanjem agresivne komponente iz nje, dodavanjem antikoroziivne komponente, odnosno inhibitora korozije, promjenom koncentracije, tlaka, temperature te smanjenjem ili izbjegavanjem naprezanja. Metoda zaštite smanjenjem agresivnosti medija može se provoditi i na plinovitim i na tekućim medijima [7,13].

U ovu svrhu najčešće se koriste inhibitori korozije. Inhibitori korozije su tvari koje i u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije. Osnovna podjela inhibitora korozije je na anorganske i organske inhibitore, kako je prikazano na slici 18. Anorganski inhibitori djeluju katodno ili anodno te se tako i dijele, dok organski inhibitori djeluju i anodno i katodno te djelovanjem adsorpcijskog filma pa se oni još nazivaju mješovitima [21,25,26].



Slika 18. Podjela inhibitora korozije [25]

Anodni inhibitori još se nazivaju i pasivirajućim inhibitorima. Oni sprječavaju ionizaciju metala. Anodni inhibitori smatraju se opasnim, jer uz nedovoljnu koncentraciju oni ne pasiviraju cijelu metalnu površinu što može dovesti do pitting korozije [21,26].

Katodni inhibitori smanjuju brzinu katodnih reakcija ili se pak talože na katodnim područjima te tvore netopljive produkte. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori nisu opasni, odnosno kod njih ne dolazi do nedovoljne pasivacije metala. Bez obzira na dodanu količinu smanjuju brzinu korozije [21,26].

Organski inhibitori najčešće su mješoviti inhibitori koji imaju i anodno i katodno djelovanje te usporavaju i anodnu i katodnu reakciju. Oni se adsorbiraju na metalnu površinu prilikom čega

tvore spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova te se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori [21,26].

### **2.3. Ispitivanja korozijske otpornosti**

Kako bi se brzina i tijek korozijskog procesa mogli pouzdano proučavati potrebno je provoditi eksperimentalna ispitivanja. Prema mjestu izvođenja eksperimentalna ispitivanja mogu biti laboratorijska, terenska te pogonska. Laboratorijska ispitivanja provode se isključivo na uzorcima, a terenska i pogonska u stvarnim uvjetima [6,26].

Korozijska se ispitivanja provode zbog [6,7]:

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

Metode ispitivanja korozije su sljedeće [6]:

- kontrola površine metala,
- gravimetrijske metode (metode vaganja)
- volumetrijske metode,
- analitičke metode,
- konduktometrijske metode (električne metode)
- mjerenje dubine pittinga,
- metode ubrzanih ispitivanja te
- elektrokemijske metode.

#### **2.3.1. Metode kontrole površine metala**

Kontrola površine metala provodi se vizualnim pregledom, optičkim metodama, indikatorima anodnih i katodnih mjesta na željezu, defektoskopskim metodama te identifikacijom korozijskih produkata [6].

Vizualnim pregledom utvrđuje se je li došlo do korozije, je li pokriveno cijelo ispitivano područje ili samo dio, je li došlo do promjene oblika ili promjene izgleda površine materijala, drže li se korozijski produkti vrsto na površini, kakav je oblik korozije (mjehurići, udubine, pukotine ili drugi oblici oštećenja) itd. [6,26].

Vizualni pregled obično se provodi i fotografiranjem uzorka kako bi se povećala točnost pregleda. Također se vizualnim pregledom utvrđuje vrijeme proteklo od početka ispitivanja do pojave žarišta korozije na uzorku te broj žarišnih točaka, kao i udio zahvaćenog područja korozijom [26].



Osim vizualnim pregledom korodirani materijal analizira se optičkim ili elektronskim mikroskopom kako bi se dobio bolji uvid u korozijske procese. Optičkom metodom utvrđuje se postojanje, kao i dubina prodiranja pitting, selektivne i interkristalne korozije. Optička metoda je jedina metoda kojom se utvrđuje prisutnost te napredovanje interkristalne i selektivne korozije [6,26].

Anodna i katodna mjesta, odnosno njihova veličina i raspored teško se utvrđuju optičkim metodama pa se utvrđuju pomoću indikatora [6,26].

Defektoskopskim metodama utvrđuje se oštećenja izazvana korozivnim procesima. Defektoskopske metode provode se pomoću radiografskih metoda, ultrazvučnih, magnetskih, elektromagnetskih zraka, fluorescentnih te radioaktivnih indikatora za pukotine [6,26].

Identifikacija produkata korozije provodi se kemijskom analizom te primjenom Röntgenske difrakcije, infracrvene spektrometrije, elektronskim mikroskopom te drugim suvremenim tehnikama [6].

### 2.3.2. Gravimetrijske metode

Kako bi se utvrdile promjene mase uzorka izloženog korozivnom mediju upotrebljavaju se gravimetrijske metode. Gravimetrijske metode dijele se na [6]:

- metodu gubitka mase te
- metodu prirasta mase.

Metodom gubitka mase prati se promjena mase uzorka tijekom pokusa te se uzorak mora vagati prije i nakon izlaganja korozivnom mediju [6]. Na temelju razlike u masi te izložene površine kroz određeno vrijeme dobiva se brzina korozije prema izrazu [6,11]:

$$v_{kor} = \frac{\Delta m}{S \Delta t} [gcm^{-2}h^{-1}] \quad (7)$$

gdje je:

- $m$ -razlika u masi prije i nakon pokusa [g],
- $S$ -površina uzorka [cm<sup>2</sup>] i
- $t$ -vrijeme trajanja pokusa [h].

Metoda prirasta mase temelji se na razlici mase prije i poslije pokusa. Uzorak se vage zajedno s korozivnim produktima. Brzina korozije određuje se istom jednadžbom (7) kao i kod metode gubitka mase, a jedina razlika je što  $m$  predstavlja prirast mase zbog nastalih produkata korozije. Metoda se najčešće koristi za ispitivanje kod korozije u vrućim plinovima te atmosferske korozije [6].

### 2.3.3. Volumetrijske metode

Volumetrijske metode analize mogu se podijeliti na [6]:

- mjerenje volumena razvijenog vodika te
- mjerenje volumena potrošenog kisika.

Mjerenje volumena razvijenog vodika provodi se na temelju mjerenja volumena vodika koji nastaje katodnom reakcijom (8) [6].



Metoda mjerenja volumena potrošenog kisika provodi se na sličan način kao i prethodna metoda, a mjeri se volumen potrošenog kisika reakcijom (9) oksidacije metala [6].



#### 2.3.4. Analitičke metode

Analitičke metode provode kada korozivnim procesima nastaju ioni, a ne vrste produkata. Temelje se na određivanju koncentracije korozivnih produkata u otopini. Analitičke metode provode volumetrijskim, kolorimetrijskim, spektrofotometrijskim te drugim analitičkim metodama [6,26].

#### 2.3.5. Konduktometrijske (električne) metode

Konduktometrijske metode temelje se na mjerenju promjena električnog otpora kojeg pruža metalni predmet izlaganjem agresivnoj sredini. Uslijed stvaranja korozivnih produkata električni otpor na površini metala se povećava [6].

#### 2.3.6. Mjerenje dubine pittinga

Mjerenje dubine nastalog pittinga mjeri se mikrometarskim komparatorom s kazaljkom i šiljastim pipalom te u novije vrijeme optičkim mikroskopom. Šiljasto pipalo se nekom silom utiskuje u iglastu pukotinu te se određuje dubina „pita“ [6].

#### 2.3.7. Metode ubrzanih ispitivanja

Metode ubrzanih ispitivanja su one u kojima se korigiraju uvjeti pokusa te ubrzanja korozije, ali se ne smije promijeniti karakter korozivnog procesa. Ubrzane metode se dijele na [6,26]:

- klima komoru,
- industrijsku komoru te
- slanu komoru.

Klima komoru predstavlja termostatsko-higrostatski uređaj. Navedeni uređaji omogućuju programiranje promjene temperature i vlage u ciklusima. Klima komorama provode se ubrzana ispitivanja atmosferske korozije zato što se može odabrati mikroklima od simulacije pustinjske, tropske pa do polarne klime. Dakle, širokog raspona temperatura između  $-50\text{ °C}$  i  $+80\text{ °C}$  te relativne vlažnosti između 10 i 100 % [6].

Industrijska komora simulira industrijske uvjete uvođenjem agresivnih plinova [6]. Bit metode je ubrzavanje korozivnog procesa povećanjem temperature i relativne vlažnosti uz uvođenje određene koncentracije plinova  $\text{SO}_2$  i/ili  $\text{CO}_2$  te stalnu ili privremenu kondenzaciju vlage [26].

Metoda slane komore se upotrebljava kada se simuliraju atmosferski uvjeti uz more. Provodi se pomoću raspršenih kapljica NaCl u ispitnoj komori pri  $35 \pm 2\text{ °C}$ . Ispitna komora zbog pravilnog raspršivanja kapljica ne smije biti manja od  $0,2\text{ m}^3$ , ali ni veća od  $0,4\text{ m}^3$  [6,26].

### 2.3.8. Elektrokemijske metode

Vrlo važne metode za ispitivanje korozijskih procesa su elektrokemijske metode. Primjenjuju se u kombinaciji s metodama za karakterizaciju prirode te distribuciju produkata korozije za razna ispitivanja korozije. Mogu se koristiti za mjerenje brzine korozije bez uklanjanja uzroka iz okoline ili promjene na samom uzorku. Tako er, elektrokemijskim metodama može se prou avati ve ina, ako ne svi oblici korozije [27,28].

Osnovne veli ine koje karakteriziraju elektrokemijske reakcije, a time i metode su potencijal i struja te prema tome glasi i osnovna podjela elektrokemijskih metoda na mjerenje potencijala i odre ivanje brzine elektrokemijske korozije [6,26].

Elektrokemijske metode lako daju rezultate i informacije o brzini korozije, vrsti korozijskog djelovanja te djelovanju inhibitora [27].

#### 2.3.8.1. Mjerenje potencijala

Elektrodni potencijal može se definirati kao razlika izme u metala i standardne elektrode u zatvorenom strujnom krugu. Mjerenje potencijala provodi se pomo u voltmetra koji ima veliku ulaznu impedanciju, odnosno otpor [6,24].

Kako bi se odredio elektrodni potencijal potrebno je provesti mjerenje elektromotorne sile izme u radne elektrode te referentne elektrode. Radna elektroda predstavlja ispitivani materijal. Referentne elektrode su one iji je elektrodni potencijal poznat te stalan. Naj eš e je korištena standardna elektroda poput kalomel elektrode, dok se vodikova elektroda slabo koristi zbog složenosti izrade [6,24].

#### 2.3.8.2. Odre ivanje brzine elektrokemijske korozije

Osnovna podjela tehnika za odre ivanje brzine elektrokemijske korozije su na [6]:

- tehnike s istosmjernom stujom (DC-tehnike) te
- tehnike s izmjeni nom strujom (AC-tehnike).

#### Tehnike s istosmjernom strujom

Elektrokemijskim metodama s istosmjernom strujom (DC-tehnike) može se odrediti brzina korozije te mehanizmi korozijskih reakcija. U tehnikama s istosmjernom strujom koriste se polarizacijske metode, a to su potencio Stati ka i galvanostati ka polarizacija. Cilj ove tehnike je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Slika o korozijskom ponašanju materijala u mediju dobiva se na temelju anodnih i katodnih krivulja [6,24,27].

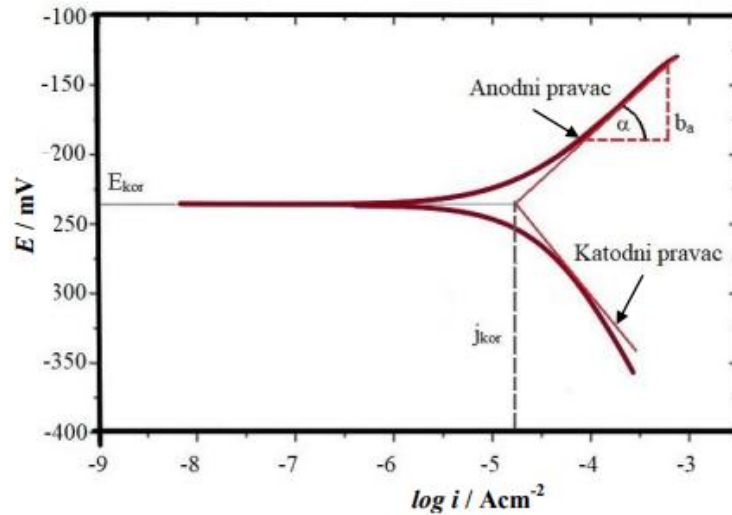
Mjerenja se provode u elektrokemijskoj eliji koja se sastoji od tri elektrode: radne, referentne, te pomo ne protuelektrode. Radna elektroda je ispitivani uzorak. Referentna elektroda je zasi ena kalomel elektroda, Ag|AgCl ili Cu|SO<sub>4</sub> koja zbog poznatog i konstantnog iznosa služi kao standard za mjerenje potencijala radne elektrode. Protuelektrodom se zatvara strujni krug s radnom elektrodom te se time omogu ava protok struje za vrijeme mjerenja [6,27]. Protuelektroda je obi no od platine.

Elektrode se spajaju na ure aj koji se naziva potencio stat pomo u kojeg se kontrolira elektri ni napon te na ure aj koji se naziva galvanostat pomo u kojeg se kontrolira tok elektri ne struje [6,11]. Ako se potencijal mijenja programirano odre enom brzinom, radi se o potenciodinami koj polarizaciji [6].

Pencio stati kom polarizacijom brzina korozije odre uje se s više metoda, a osnovne su Tafelova ekstrapolacija te odre ivanje polarizacijskog otpora [6,26].

Tafelova metoda ekstrapolacije je naj eš e primjenjivana metoda odre ivanja korozijskih parametara. Metoda je temeljena na ekstrapolaciji anodnog i katodnog Tafelovog pravca do to ke gdje se me usobno sijeku što daje traženu gusto u struje korozije  $i_{kor}$  te korozijski potencijal,  $E_{kor}$  [26-28].

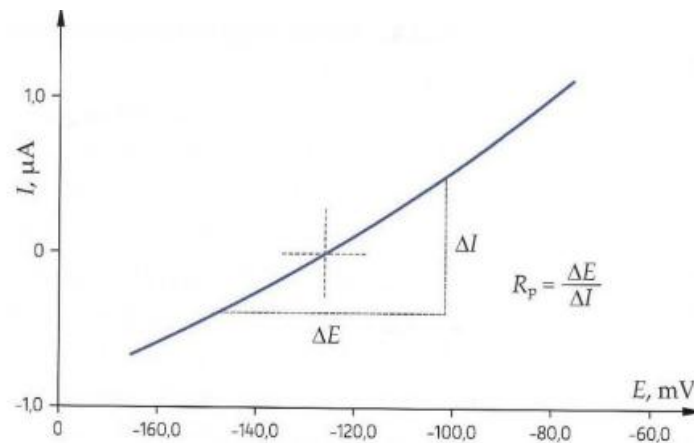
Princip Tafelove ekstrapolacije prikazan je na slici 19.



Slika 19. Princip Tafelove ekstrapolacije [11]

Polarizacijski otpor odre uje se naj eš e metodom linearne polarizacije. Mjera otpora metala prema koroziji naziva se polarizacijski otpor koji se definira nagibom krivulje potencijal-struja u blizini korozijskog potencijala. Polarizacijski otpor se odre uje u odnosu prema potencijalu otvorenog strujnog kruga. Ve e vrijednosti prikazuju ve u otpornost metala na korozivni medij u kojem se nalazi [6,27].

Slika 20 prikazuje princip odre ivanja polarizacijskog otpora.



Slika 20. Odre ivanje polarizacijskog otpora [26]

### Tehnike s izmjeni nom strujom

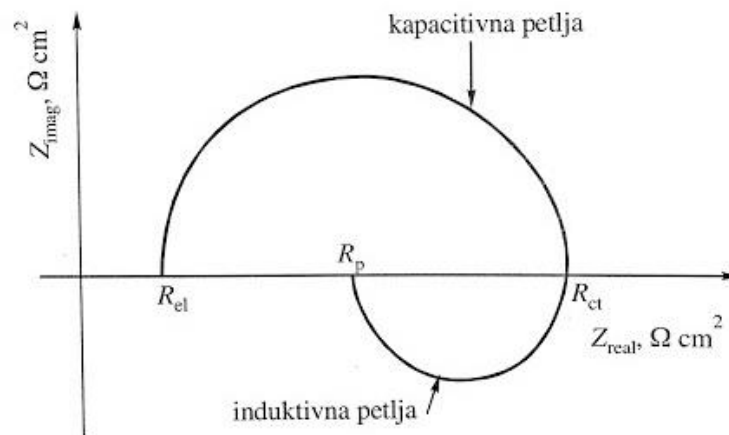
Elektrokemijske tehnike s izmjeni nom strujom (AC-tehnike) koriste se od sedamdesetih godina prošlog stolje a te njihovom upotrebom ne dolazi do narušavanja sustava pa su iz tog razloga u prednosti ispred tehnika s istosmjernom strujom [6].

Mehanizmi brzih korozivskih reakcija koje se varijable brzo mijenjaju s vremenom mogu se ispitivati samo nestacionarnim metodama, a to su ciklička voltmetrija i galvanostatska pulsna metoda te elektrokemijska impedancijska spektroskopija (dalje u tekstu EIS) [24,28].

EIS metoda se temelji na odzivu strujnog kruga na izmjeni napona ili jakosti izmjeni napona kao funkciju frekvencije. Ovom metodom mogu se i u otopinama s niskom vrijednošću u vodljivosti te u kojima su primjenom tehnika s istosmjernom strujom moguće i veće pogreške prilikom kontrole potencijala iz razloga što metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala [6,27].

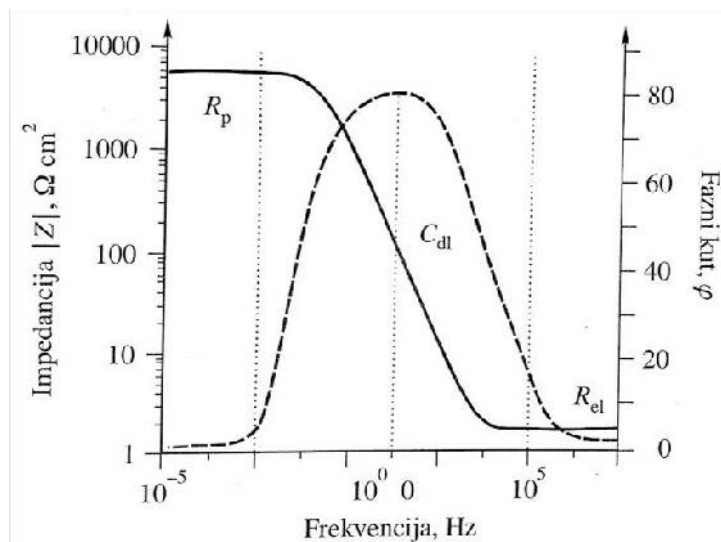
EIS metoda se provodi tako da se mjeri impedancija u intervalu sinus signala, gdje se promatrani korozivski sustav podvrgne naponskim ili strujnim pobudama. Sinusoidni signal u spektru je od 0,01 do 100 kHz. Podaci provedenog eksperimenta prikazuju se najčešće Nyquistovim prikazom te Bodeovim dijagramom [6,28].

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra prikazuje ovisnost imaginarnu komponentu  $Z_{imag}$  u odnosu na realnu komponentu  $Z_{real}$  za svaku frekvenciju pobude. Prikaz se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje. Slika 21 prikazuje Nyquistov prikaz za jednostavan elektrokemijski sustav. Na najvišim frekvencijama impedancija je uvjetovana Ohmskim otporom, odnosno otporom elektrolita  $R_{el}$ , dok se kod najnižih frekvencija nalazi polarizacijski otpor  $R_p$ , tamo gdje induktivna petlja siječe x os. Otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$  nalazi se na nižim frekvencijama gdje kapacitivna petlja siječe x os (desno) [6,29].



Slika 21. Nyquistov prikaz jednostavnog elektrokemijskog sustava [6]

Drugi način prikazivanja impedancijskih spektara je Bodeov dijagram koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$  i faznog kuta o logaritmu frekvencije  $f$ . Kod Bodeovog dijagrama (slika 22) pri višim frekvencijama Ohmski otpor dominantna je komponenta.



Slika 22. Bodeov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava [6]

## 2.4. Alatni elici

Razni alati se upotrebljavaju od početka ljudske civilizacije. Prvi alati bili su od kamena te tek kasnije od meteoritskog željeza. Kasnijim kontaktom takvog željeza s pougljenom pojavu im sredstvom nastali su prvi elici. Alat se može definirati kao sredstvo kojim se uvijek olakšava ili omogućava izvršavanje željene radnje neposredno, snagom ruke ili snagom nekog stroja [5,30,31].

### 2.4.1. Svojstva alatnih elika

Alatni elici spadaju u skupinu specijalnih elika. Kako su alatni elici za vrijeme rada, odnosno upotrebe izloženi visokim opterećenjima oni moraju posjedovati određena osnovna, posebna te proizvodna svojstva [32]. Osnovna svojstva alatnih elika su [5,31,32]:

- otpornost na trošenje te
- udarna izdržljivost, odnosno žilavost i visoka udarna radnja loma.

Posebna svojstva alatnih elika su [31,32]:

- postojanost tvrdoće pri povišenim radnim temperaturama,
- postojanost dimenzija,
- otpornost na koroziju,
- otpornost na toplinske šokove, itd.

Proizvodna svojstva alatnih elika su [5,31,32]:

- visoka zakaljivost,
- visoka prokaljivost,
- mogućnost obrade odvajanjem estica,
- mogućnost poliranja, itd.

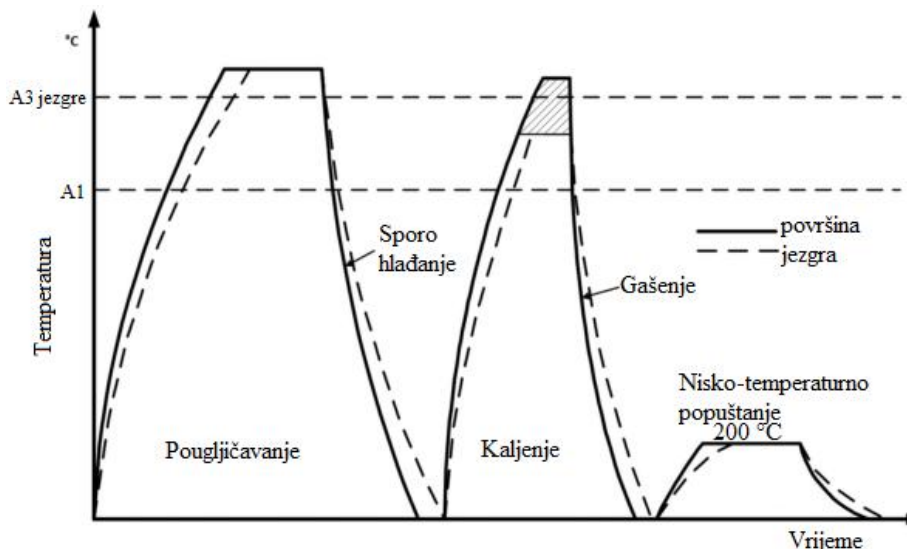
## 2.4.2. Postupci toplinske obrade alatnih elika

Alatni se elici obično primjenjuju u toplinski obrađenom stanju, a to je kaljenje i popuštanje. Svojstva alatnih elika se dodatno mogu poboljšati površinskom obradom kako bi se oplemenio površinski sloj [5,30,32]. To se provodi sljedećim postupcima [5,30]:

- površinsko kaljenje (plameno, lasersko, indukcijско),
- postupci termokemijske obrade (cementiranje, nitiranje, karbonitriranje, boriranje),
- tvrdo elektokemijsko kromiranje,
- nanošenje karbida, nitrida, karbonitrida i oksida iz parne faze te
- nanošenje dijamantnih slojeva.

Kako je uzorak u eksperimentalnom dijelu ovog rada alatni elik za cementiranje, postupak cementiranja bit će jedini nešto detaljnije opisan.

Cementiranje ili naugljivanje je postupak termokemijske obrade metala kojim površinski sloj dobiva uvjete zakaljivosti. Može se definirati kao stvaranje metalnih karbida u materijalu kao posljedica izloženosti atmosferi koja sadrži ugljik. Cilj postupka je dobivanje što veće tvrdoće i otpornosti na trošenje, kao i otpornosti na zamor površine, dok jezgra ostaje žilava. Najvažnija je temperatura postupka, najčešće se provodi na temperaturama između 850 °C i 950 °C. Tako visoke temperature potrebne su zbog postizanja visokog udjela ugljika na površini te dubine naugljivanja. Postupak se sastoji od različitih faza disocijacije sredstava za naugljivanje, adsorpcije ugljika na površinu te difuzije ugljika od površine prema unutrašnjosti [23,33]. Na slici 23 prikazan je shematski prikaz cementiranja.



Slika 23. Shematski prikaz postupka cementiranja [30]

## 2.4.3. Podjela alatnih elika

Alatni elici se mogu podijeliti prema kemijskom sastavu te prema radnoj temperaturi i uvjetima primjene. Prema kemijskom sastavu alatni elici mogu biti [5,31,32]:

- nelegirani,
- niskolegirani i
- visokolegirani.

S obzirom na radnu temperaturu i uvjete primjene podjela alatnih elika je sljedeća [5,32]:

- alatni elici za hladni rad,
- alatni elici za topli rad te
- brzorezni elici.

U skupinu alatnih elika za hladni rad spadaju nelegirani i niskolegirani elici, a primjenjuju se na radnim temperaturama do 200 °C. Nelegirani alatni elici sadrže 0,5-1,5 % ugljika te manje udjele silicija i mangana. Pripadaju skupini plemenitih elika. Oni imaju malu prokaljivost, ali bolju žilavost u odnosu na druge alatne elike. Zbog velike žilavosti ova vrsta alatnih elika najčešće se primjenjuje za izradu udarnih alata [5,30-32].

Niskolegirani alatni elici za hladan rad imaju nisku otpornost na popuštanje, osrednju žilavost s obzirom na nelegirane alatne elike te visoku otpornost na trošenje. Legiranje ovih elika provodi se kako bi se povećala prokaljivost te kako bi se dobili kvalitetniji i toplinski postojaniji karbidi od Fe<sub>3</sub>C. Niskolegirani alatni elici za hladan rad mogu se podijeliti na visokougljicne W-V elike, nisko i srednjeugljicne W-Cr-(Si)-V elike, niskolegirane Cr-elike te niskolegirane Mn-Cr-V i Mn-Cr-W elike. Njihova je primjena za proizvodnju kalupa za hladno kovanje novca, kalupa za duboko vučenje, glodala za drvo, spiralnih svrdala itd. [5,30-32].

Visokolegirani alatni elici za hladni rad legirani su s kromom (koji je glavni legirni element) te je moguće i dodatno legiranje s vanadijem, molibdenom i/ili volframom. Dodatkom kroma postiže se veća otpornost na koroziju, dolazi do povišenja temperature austenitizacije te nastanak karbida. S obzirom na mikrostrukturu, kemijski sastav i svojstva mogu se podijeliti na elike s ~ 5 % kroma, visokougljicne ledeburitne elike s 12 % kroma te martenzitne nehranjive elike [5,30-32].

U skupinu alatnih elika za topli rad spadaju elici koji se primjenjuju za izradu alata koji se za vrijeme rada zagrijavaju na temperature više od 200 °C. Osnovno svojstvo ove vrste elika je otpornost na popuštanje. Alatni elici uz otpornost na popuštanje trebaju imati dobru otpornost na trošenje, visokotemperaturnu koroziju, pojavu plastičnih deformacija te udarno opterećenje, odnosno žilavost. Prema sastavu i načinu primjene alatni elici za topli rad mogu se podijeliti na niskolegirane alatne elike za kovanje, visokolegirane alatne elike za kalupe za tlačni lijev s ~5 % kroma i 1-3 % molibdena te visokolegirane W-Cr-V elike za kalupe za tlačni lijev [5,30].

U skupinu brzoreznih elika spadaju alatni elici predviđeni za rad pri povišenim temperaturama oštice, odnosno za rezanje velikim brzinama. To su elici legirani s jakim karbidotvorcima poput kroma, vanadija, volframa te molibdena. Brzorezne elike karakteriziraju svojstva poput visoke otpornosti na trošenje te otpornosti na popuštanje pri visokim radnim temperaturama između 500-600 °C [5,30].



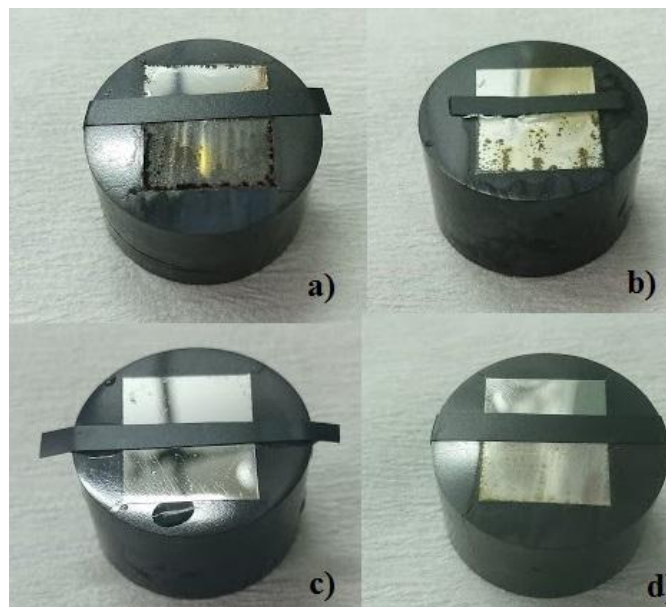
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Uzorci

Eksperimentalni dio ovog rada proveden je na uzorku alatnog elika za cementiranje te hladni rad oznake X19NiCrMo4. Na slici 24 prikazani su uzorci prije provedenog ispitivanja, a na slici 25 nakon ispitivanja. Mediji spomenuti na slici 25 biti će opisani u sljedećem poglavlju.



Slika 24. Uzorci alatnog elika X19NiCrMo4 prije ispitivanja



Slika 25. Uzorci alatnog elika X19NiCrMo4 nakon ispitivanja u različitim medijima  
a) Medij 1; b) Medij 2; c) Medij 3; d) Medij 4

elika navedene oznake ima vrlo široku primjenu. Primjenjuje se za zupčanike, radilice, visokopteretne vijke, reduksijska vratila, kao i za kalupe za plastične mase te valjke za hladno valjanje profila [34,35].

U tablici 2 prikazan je kemijski sastav ispitivanog elika.

Tablica 2. Kemijski sastav alatnog elika oznake X19NiCrMo4 [34]

| C     | Si   | Mn   | P     | S     | Cr   | Mo   | Ni   | Fe      |
|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|---------|
| 0,170 | 0,27 | 0,41 | 0,009 | 0,002 | 1,18 | 0,19 | 3,90 | balance |

Može se uočiti kako ispitivani elik od pratećih elemenata sadrži silicij te od nepoželjnih elemenata sumpor i fosfor u zadovoljavajućim količinama, jer oni nikada ne mogu biti u potpunosti uklonjeni. Također, ispitivani elik sadrži legirne elemente krom, mangan, molibden i nikal. Nikal se kao legirni element dodaje kako bi se povećala korozijska otpornost te povećala žilavost elika. Ostali navedeni legirni elementi nazivaju se karbidotvorci, što znači i da u kombinaciji s ugljikom stvaraju karbide. Krom povećava prokaljivost elika te snižava temperaturu nastanka martenzita. Mangan djeluje dezoksidirajuće te također na sebe veže sumpor. Molibden se obično dodaje u kombinaciji s drugim legirnim elementima, a povećava prokaljivost i sprječava pojavu krhkosti kod popuštanja. Molibden u kombinaciji s kromom povećava otpornost na koroziju, osobito pitting [30]. Kemijski sastav iz tablice zadovoljava propisane vrijednosti kvalitete za proizvodnju [34].

### 3.2. Mediji za provođenje elektrokemijskih ispitivanja

Ispitivanja otpornosti na lokalnu koroziju navedenog uzorka provedena su u sljedećim medijima:

- Medij 1: 3,5 % otopina NaCl,
- Medij 2: umjetna kiša,
- Medij 3: emulzija Lenox Band-Ade s vodom u omjeru 1:10 te
- Medij 4: vodovodna voda.

Otopina 3,5 % NaCl pripravljena je na način da se u 250 mL destilirane vode dodalo 8,75 g NaCl te se otopina promiješala i ostavila da stoji. Otopina NaCl je korištena u svrhu simulacije agresivnijeg medija od morske vode.

Otopina umjetne kiše pripravljena je na način da se 0,2 g/L natrijeva sulfata ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) i 0,2 g/L natrijeva hidrogenkarbonata ( $\text{NaHCO}_3$ ) dodaju u destiliranu vodu te promiješaju i ostave tri dana u otvorenoj posudi kako bi se adsorbirao  $\text{CO}_2$  iz zraka. Takva otopina simulira kišu u uvjetima kontinentalnih predjela.

Lenox Band-Ade je polusintetička rashladna tekućina koja se upotrebljava prilikom rezanja elika i drugih metala, biorazgradiva je te ekološki prihvatljiva. Također, ne sadrži klor, sumpor i druge štetne kemikalije. Formula rashladne tekućine topljiva je u vodi i time se dobiva emulzija kojom se hladi pila prilikom rezanja te se na taj način produžuje vijek trajanja strojeva [38]. Lenox Band-Ade pomiješa se s vodom u omjeru 1:10 kako bi se dobila emulzija za daljnju uporabu.

Posljednji medij u kojem se izvodilo ispitivanje bila je vodovodna voda.

Prije i nakon ispitivanja mjerena je pH vrijednost pomoću laboratorijskog pH-metra i konduktometra (inoLab LeV1, slika 26). pH-metar služi za mjerenje pH vrijednosti tekućih uzoraka.



Slika 26. pH-metar, inoLab LeV1

Izmjerene pH vrijedosti medija prije i poslije ispitivanja prikazane su u tablici 3. Moguće je uočiti kako medij 1 ima najnižu pH vrijednost prije mjerenja i blago je kisel do neutralan te se očekuje da će biti najrigorozniji medij za ispitivanje. Nakon provedenog mjerenja pH vrijednost je porasla. Kod medija 2 koji je lužnat dogodila se obrnuta situacija, odnosno pH vrijednost nakon mjerenja je niža nego prije mjerenja. Medij 3 ima najvišu pH vrijednost te se očekuje najslabija reakcija prilikom ispitivanja. Nakon ispitivanja pH vrijednost dosta se snizila u usporedbi s pH vrijednošću u drugih medija. Medij 4 je vodovodna voda te je pH vrijednost neutralna do blago lužnata te se ne mijenja drastično poslije ispitivanja.

Tablica 3. pH vrijednosti medija prije i poslije ispitivanja

| Medij                             | pH vrijednost prije | pH vrijednost poslije |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Medij 1 (3,5 % NaCl)              | 6,82                | 7,16                  |
| Medij 2 (umjetna kiša)            | 8,78                | 8,64                  |
| Medij 3 (emulzija Lenox Band-Ade) | 9,12                | 8,10                  |
| Medij 4 (vodovodna voda)          | 7,54                | 7,61                  |

### 3.3. Metode ispitivanja

Metode kojima je provedeno ispitivanje su sljedeće:

- elektrokemijska ispitivanja te
- metalografska ispitivanja.

### 3.3.1. Elektrokemijska ispitivanja

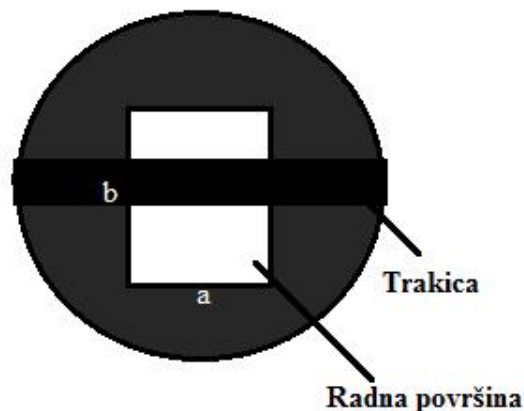
Zadatak elektrokemijskih ispitivanja je provesti potenciodinami ka ispitivanja cikli ke anodne polarizacije od -2000 mV do 200 mV vs SCE i povratno, uz brzinu potencijala  $dE/dt=5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Elektrokemijska ispitivanja su provedena u troelektrodnoj staklenoj eliji (slika 27) pri sobnoj temperaturi u medijima navedenima u tablici 3. Uzorak predstavlja radnu elektrodu, Pt elektroda predstavlja protuelektrodu, dok referentnu elektrodu predstavlja zasi ena kalomel elektroda (SCE). Pt elektroda predstavlja vodi koji zatvara strujni krug, a referentnom elektrodom se mjeri potencijal radne elektrode.



Slika 27. Staklena troelektrodna elija

Uzorci alatnog elika X19NiCrMo4 pravokutnog su oblika ulagani u konduktivnu masu zbog metalografskih ispitivanja te lakšeg rukovanja uzorkom. Radna površina ispitivanog uzorka je  $0,98 \text{ cm}^2$ , što se odredilo mjerenjem stranica a (1,4 cm) i b (0,7 cm) uzorka te njihovim umnoškom. Odre ena radna površina obilježena je trakicom što je ilustrirano slikom 28.



Slika 28. Ilustracija odre ivanja radne površine uzorka

Uzorak je pripreman za metalografska ispitivanja što je opisano u sljedećem poglavlju. Nakon pripreme odmašen je u etanolu. Uzorka koja predstavlja eliju prvo se dodao radni medij te su se uronile protuelektroda i referentna elektroda, na kraju se uronio uzorak, odnosno radna elektroda do trakice. Nakon uranala su se odredili parametri mjerenja. Elektrode su se spojile s potenciostatom/galvanostatom (Parstat 2273, slika 29) kojim se upravlja preko računala.



Slika 29. Potenciostat/galvanostat, Parstat 2273

Kod mjerenja prvo je potrebno uspostaviti stabilizaciju uzorka uronjenog u medij što traje 30 minuta, odnosno 1800 sekundi. Kada se uspostavi stacionarno stanje očitava se mirujuća potencijal  $E_{mir}$  pri otvorenom strujnom krugu. Time završava prvi dio mjerenja.

U drugom dijelu mjerenja provodi se ciklička anodna polarizacija uzorka u području od -2000 mV do 200 mV vs SCE i povratno uz brzinu potencijala  $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . Rezultati potenciodinamičkih mjerenja bilježe se na računalu pomoću softvera PowerCore™ na dvokoordinatnom dijagramu. Rezultati su izraženi u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu te se kasnije očitavaju. Elektrokemijska ispitivanja se provode za svaki medij zasebno pri čemu su izvedena najmanje dva mjerenja. Ukoliko se dva mjerenja razlikuju, potrebno je izvesti i treće ispitivanje.

### 3.3.2. Metalografska ispitivanja

Uzorci alatnog čelika za cementiranje oznake X19NiCrMo4 pripremljeni su prešanjem u konduktivnu masu pomoću uređaja za ulaganje uzorka u ugljenu masu postupkom vrućeg prešanja (SimpliMet® 1000, slika 30) pri temperaturi 200 °C. Nakon toga, uslijedilo je brušenje i poliranje uzoraka na automatskom uređaju (Büehler, slika 31) u trajanju oko 5 minuta pri sili od 10 N.

Uzorci su brušeni pomoću vodootpornih brusnih papira gradacije No. 240, 400, 600 i 800 te polirani pomoću suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u vodi. Nakon poliranja isprani su u destiliranoj vodi i odmašeni u etanolu. Nakon pripreme uzoraka, jedan uzorak izdvojen je za elektrokemijska ispitivanja, a drugi za nagrizanje u nitalu.

Za nagrizanje uzorka upotrijebljen je 3%-tni nital pri sobnoj temperaturi (97 ml etilnog alkohola i 3 ml dušične kiseline). Nagrizanje se provodilo vrlo kratko.



Nakon nagrizanja, uzorak je promatran na svjetlosnom mikroskopu s digitalnom kamerom (Olympus DP27, slika 32) te sustavom za automatsku obradu slike (Steram Motion). Tako er, metalografska analiza uzorka provedena je prije i nakon elektrokemijskih mjerenja.



Slika 30. Ure aj za ulaganje uzorka u uglji nu masu postupkom vru eg prešanja, SimpliMet® 1000



Slika 31. Automatski ure aj za brušenje i poliranje, Büehler



Slika 32. Svjetlosni mikroskop s digitalnom kamerom, Olympus DP27

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati i rasprava elektrokemijskih ispitivanja

Za vrijeme provo enja ispitivanja došlo je do anodnog i katodnog procesa. Anodni proces se odvijao na ispitivanom uzorku prilikom ega je došlo do otapanja metala i stvaranja elektrona. Katodnim procesom odvijala se vodikova ili kisikova depolarizacija što ovisi o mediju u kojem su se provodila mjerenja. Cijeli je proces detaljnije opisan u teorijskom dijelu kod elektrokemijske korozije.

Svrha provo enja elektrokemijskih ispitivanja dobivanje je sljede ih parametara:

- $E_{kor}$  - korozijski potencijal
- $E_{pit}$  - piting potencijal
- $E_{rep}$  - potencijal repasivacije
- $E_{hist}$  - potencijal histereze.

Korozijski potencijal,  $E_{kor}$ , otvorenog strujnog kruga, o itava se nakon stabilizacije uzorka uronjenog u medij (elektrolit). Vrijeme stabilizacije traje 30 minuta. Piting potencijal zajedno s potencijalom repasivacije se koristi za procjenu otpornosti metala na pitting koroziju.

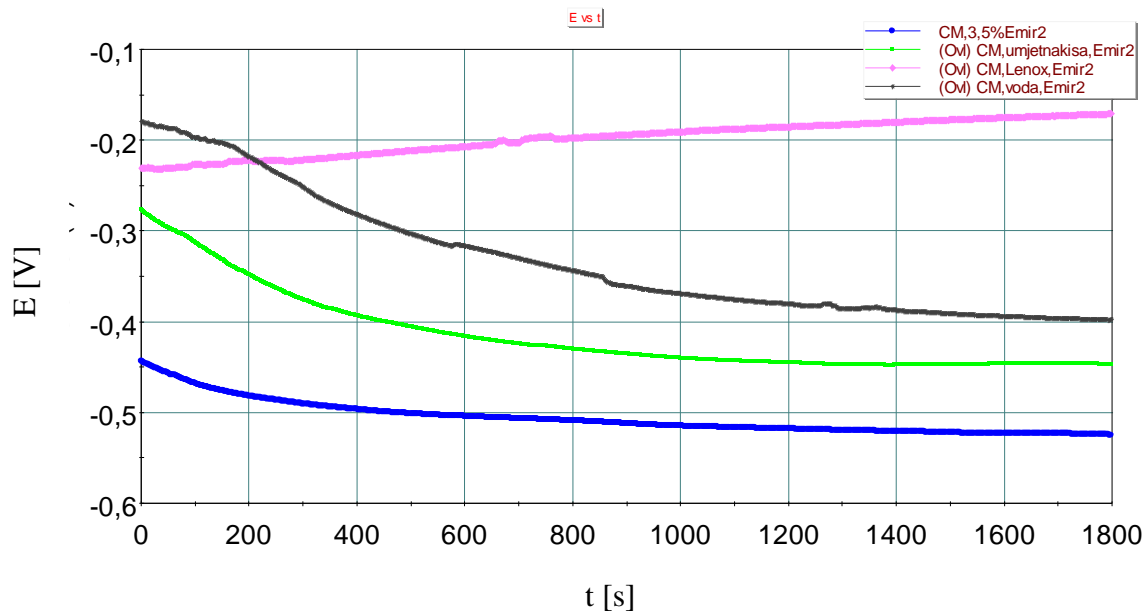
Piting potencijal,  $E_{pit}$ , o itava se na na in da se povla e tangente na oba dijela polazne krivulje te se na njihovom sjecištu o itava vrijednost na x osi. Drugim rije ima, piting potencijal se odre uje prema kriteriju izrazitog porasta struje na polaznim polarizacijskim krivuljama.  $E_{pit}$  je zapravo kriti ni potencijal pri kojem se pasivna elektrodna površina aktivira te dolazi do proboja pasivnog sloja. Što je  $E_{pit}$  negativniji materijal je podložniji lokalnoj koroziji, tj. pitting koroziji.

Potencijal repasivacije,  $E_{rep}$ , o itava se na prvom sjecištu po etne i povratne krivulje, odnosno na mjestu gdje se anodna histerezna petlja zatvara.

To se provodi izra unom potencijala histereze,  $E_{hist}$  prema izrazu:

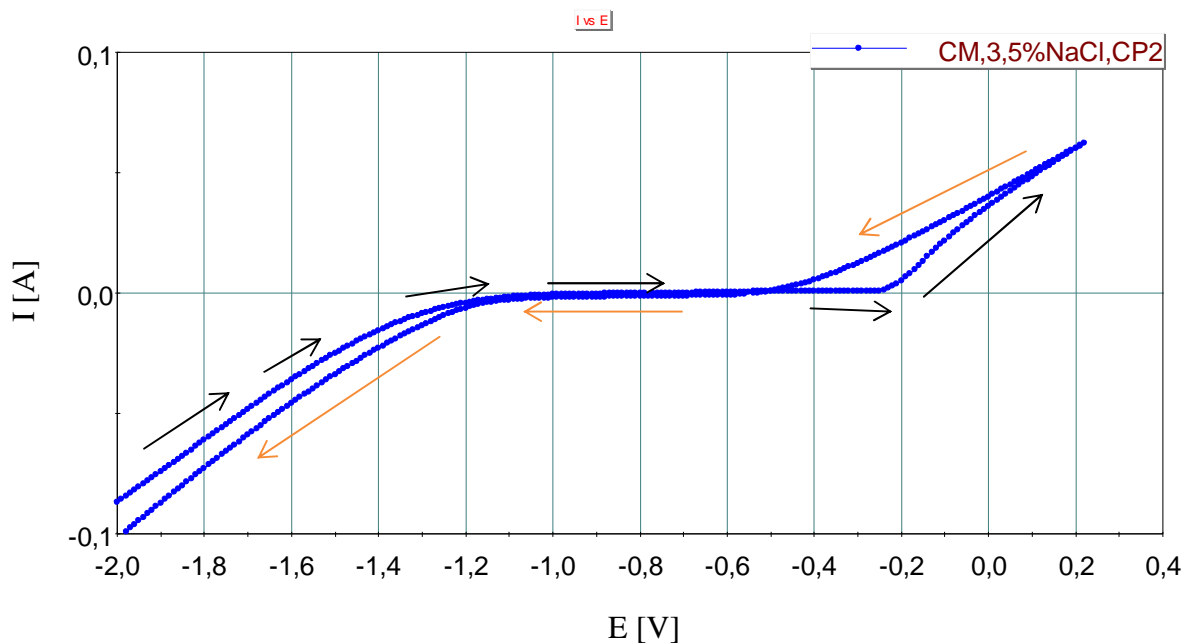
$$E_{hist} = E_{pit} - E_{rep} \quad (10)$$

Ovisnost miruju eg potencijala o vremenu za ispitani uzorak alatnog elika u razli itim medijima prikazan je dijagramom na slici 33.



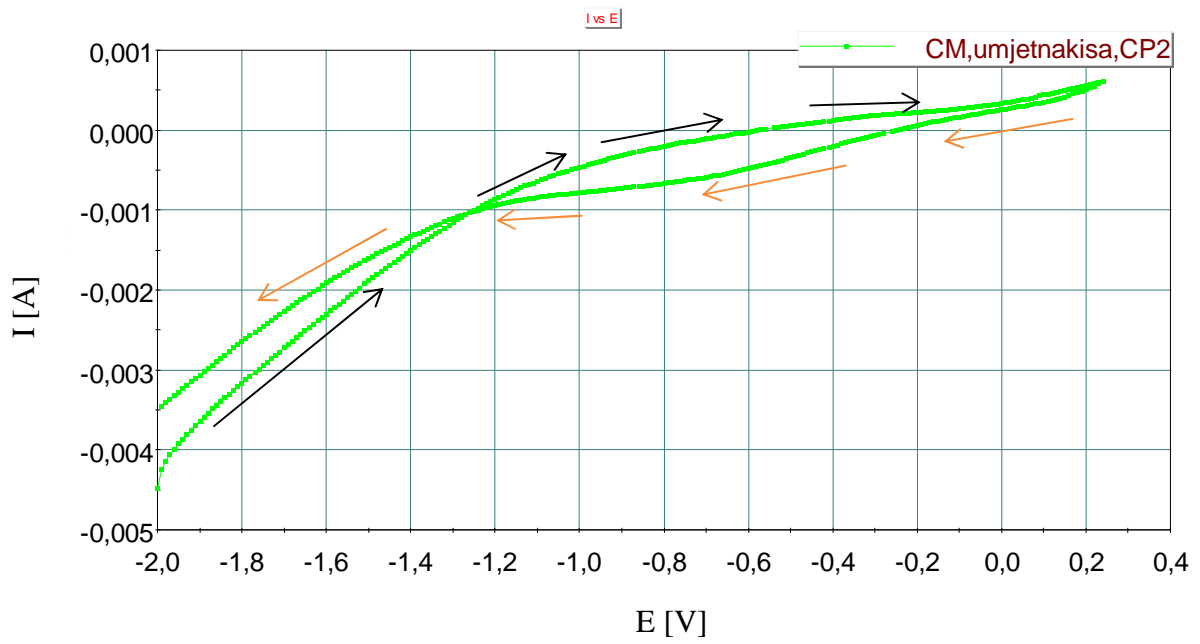
Slika 33. Komparativni dijagram ovisnosti mirujućeg potencijala o vremenu u različitim medijima

Na dijagramu se može vidjeti kako elik X19NiCrMo4 u medijima 1, 2 i 4 postiže svoj mirujućeg potencijal u vremenu od otprilike 1200 sekundi te on teži negativnijim vrijednostima što ukazuje na otapanje uzorka. U trećem mediju elik X19NiCrMo4 teži pozitivnijoj vrijednosti mirujućeg potencijala. Iz navedenog se može zaključiti kako je medij 1 najagresivniji medij za navedeni elik. Medij 3 djeluje ekvivalentno jer se radi o emulziji koja se upotrebljava prilikom rezanja elika te ona i mora biti maksimalno antikoroziorna kako ne bi došlo do oštećenja materijala. Na slikama 34 do 37 prikazani su ciklički voltamogrami uzorka u različitim medijima. Iz prikazanih voltamograma može se uočiti kako je pik koji ukazuje na pitting prisutan samo u mediju 1.

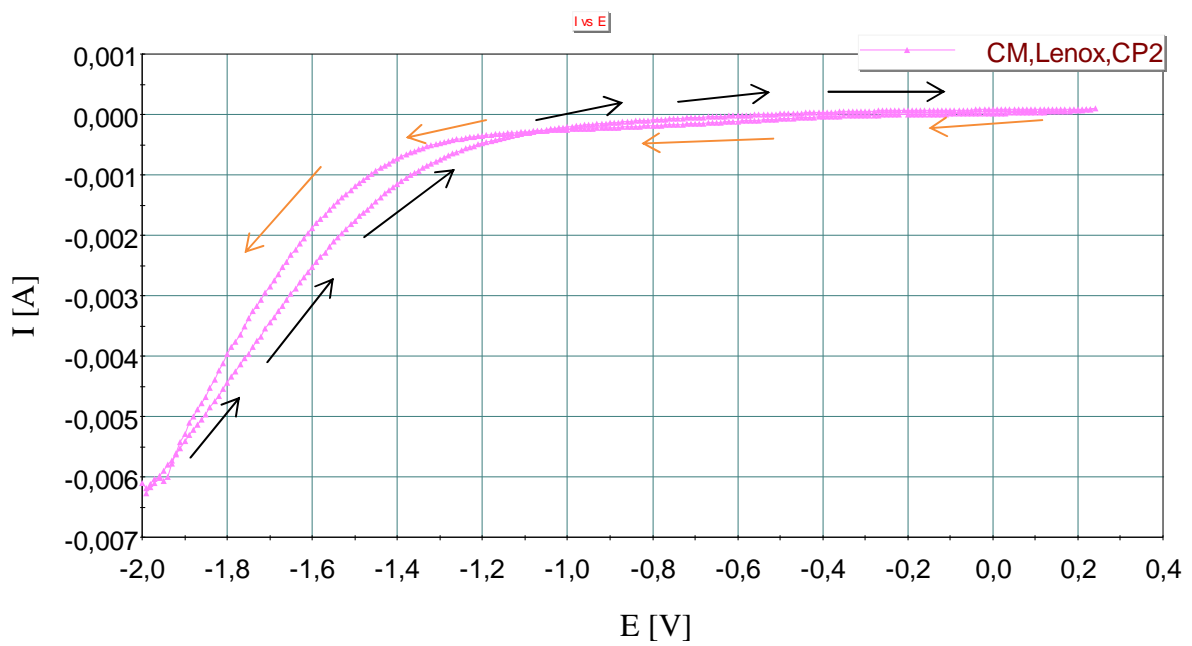


Slika 34. Ciklički voltamogram uzorka X19NiCrMo4 u mediju 1 (3,5 % NaCl)

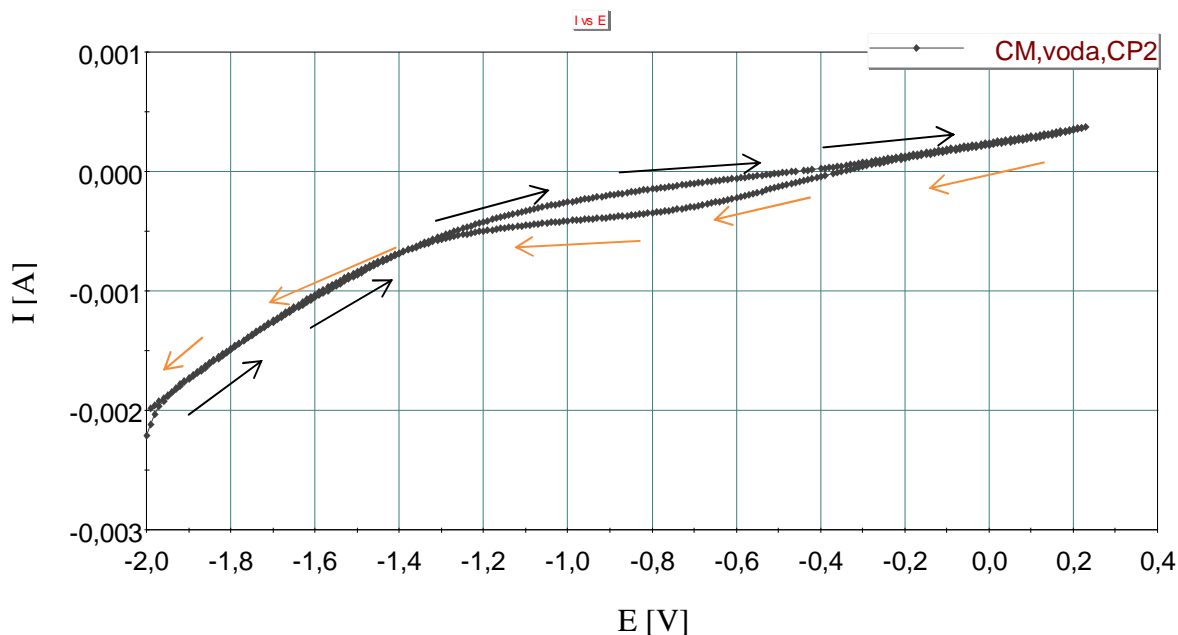




Slika 35. Ciklički voltamogram uzorka X19NiCrMo4 u mediju 2 (umjetna kiša)



Slika 36. Ciklički voltamogram uzorka X19NiCrMo4 u mediju 3 (emulzija Lenox Band-Ade)



Slika 37. Ciklički voltamogram uzorka X19NiCrMo4 u mediju 4 (voda)

U tablici 4 prikazani su dobiveni korozijski parametri alatnog elika X19NiCrMo4 u različitim medijima. Može se uočiti kako je vrijednost korozijskog potencijala najniža kod medija 1, dok je najviša kod medija 3 što je vidljivo i na dijagramu na slici 33. Općenito, negativne vrijednosti korozijskog potencijala ukazuju na proces otapanja, to nije korozije u mediju (elektrolitu).

Piting potencijal mogao se očitati jedino kod medija 1. Kod medija 2 se može uočiti tek po etak pojave piting potencijala, zbog čega nije niti registriran potencijal repasivacije.  $E_{pit}$  i  $E_{rep}$  u ovom mediju bi bili vidljivi ukoliko bi se uzorak duže držao u ispitanom rasponu elektrodnog potencijala. Kod medija 3 i 4 također nisu registrirani  $E_{pit}$  i  $E_{rep}$  što ukazuje na otpornost elika X19NiCrMo4 na lokalnu koroziju u navedenim medijima.

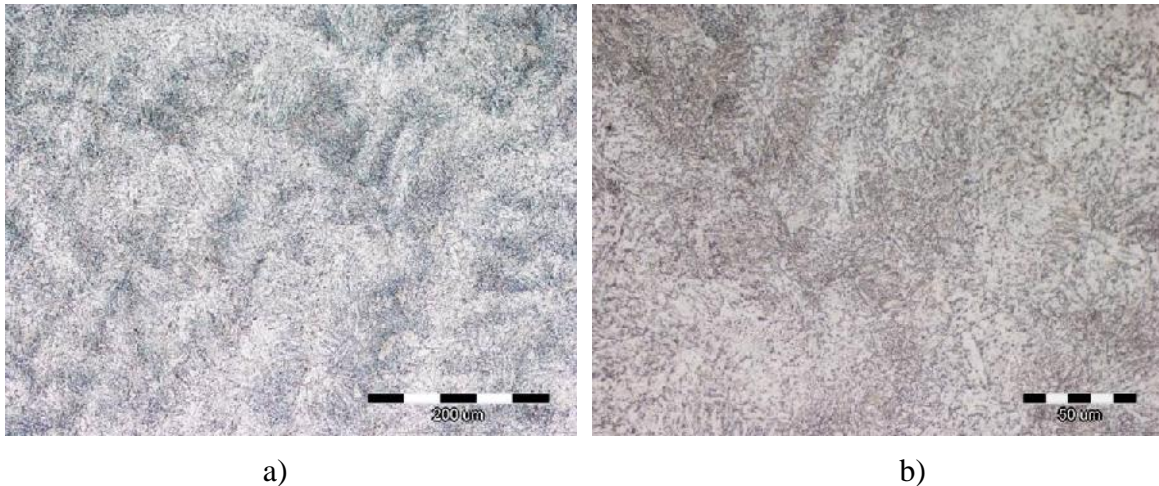
Tablica 4. Korozijski parametri alatnog elika X19NiCrMo4 u različitim medijima

| Medij                             | $E_{kor}$ vs SCE [mV] | $E_{pit}$ vs SCE [mV] | $E_{rep}$ vs SCE [mV] | $E_{hist}$ vs SCE [mV] |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Medij 1 (3,5 % NaCl)              | -524                  | -240                  | -510                  | 270                    |
| Medij 2 (umjetna kiša)            | -446                  | /                     | /                     | /                      |
| Medij 3 (emulzija Lenox Band-Ade) | -171                  | /                     | /                     | /                      |
| Medij 4 (vodovodna voda)          | -398                  | /                     | /                     | /                      |

Iz gore navedenog se može zaključiti kako je alatni elik X19NiCrMo4 najotporniji prema lokalnoj (pitting) koroziji u mediju 3, a najmanje otporan u mediju 1 što se može vidjeti u dijelu rezultata metalografskih ispitivanja.

## 4.2. Rezultati metalografskih ispitivanja

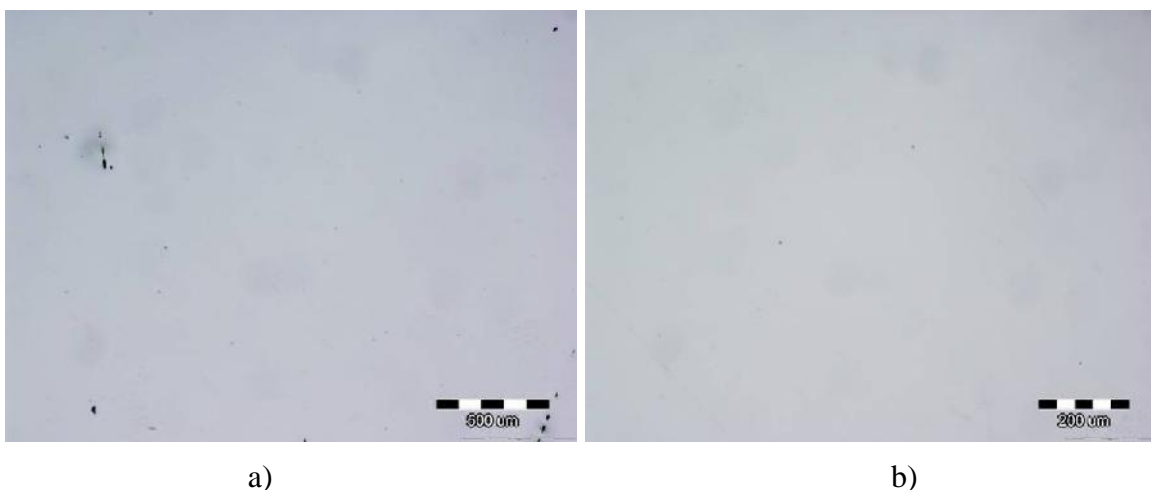
Na slici 38 prikazane su metalografske snimke alatnog elika za cementiranje nakon nagrizanja u nitalu. Snimke uzoraka upu uju na martenzitnu mikrostrukturu.



Slika 38. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) nakon nagrizanja u nitalu:  
a) pove anje 200x i b) pove anje 500x

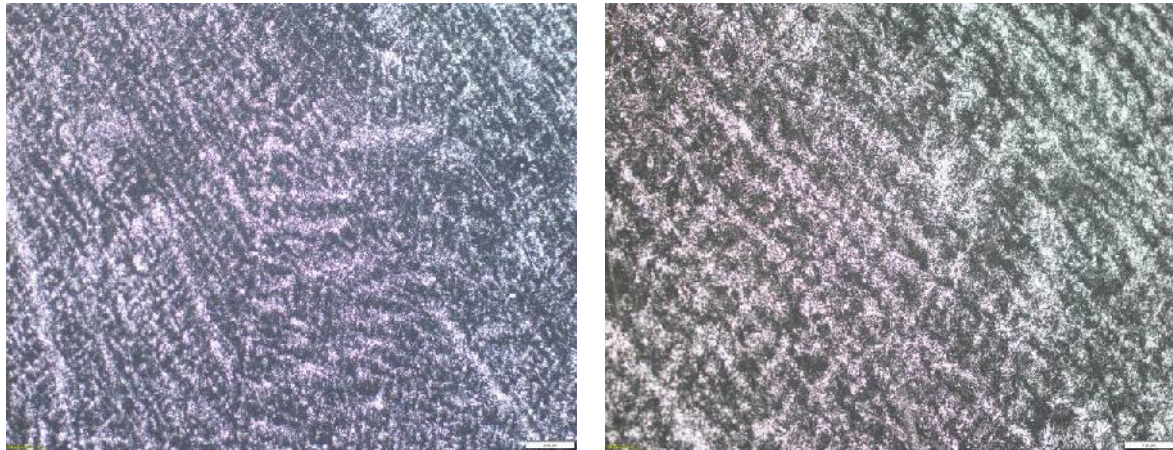
Martenzit se može definirati kao prezasi eni kristal mješanac u prostorno centriranoj tetragonskoj rešetci željeza. Nastaje pretvorbom iz austenita pri brzom hla enju ispod odre ene  $M_s$  (temperatura po etka nastajanja martenzita) temperature, a njegova koli ina ovisi o temperaturi zakaljivanja. Martenzitna transformacija završava pri nekoj temperaturi  $M_f$  [36,37]. Mikrostrukturno mertenzit obi no nastaje u obliku plo ica, no kod elika s niskim udjelom ugljika (do 0,4 mas. % C) on nastaje u obliku letvica.

Na slikama 39 - 43 prikazane su metalografske snimke ispitanog elika prije i nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja u ispitivanim medijima.



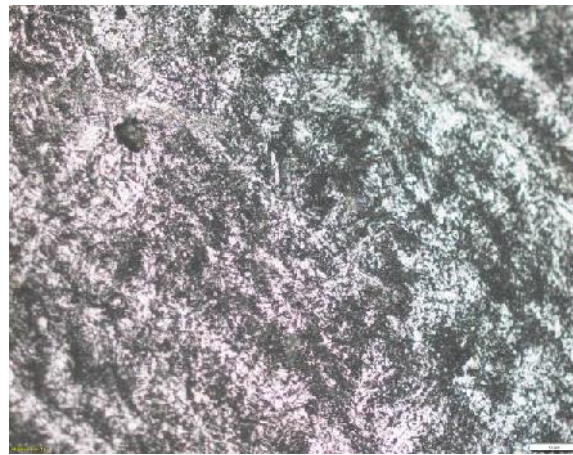
Slika 39. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) prije elektrokemijskih ispitivanja:

a) pove anje 50x i b) pove anje 200x



a)

b)



c)

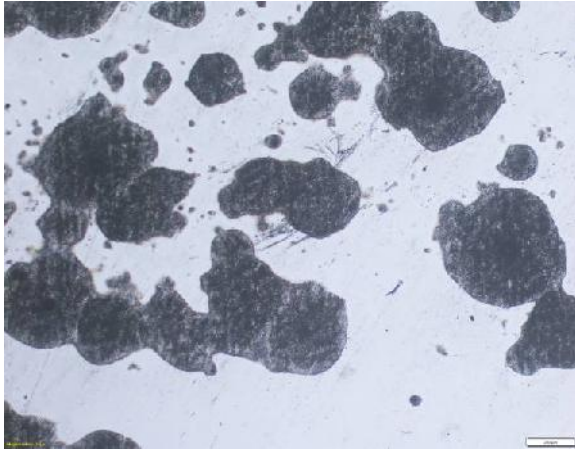
Slika 40. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 1 (3,5 % NaCl):

a) povećanje 50x; b) povećanje 100x; c) povećanje 200x

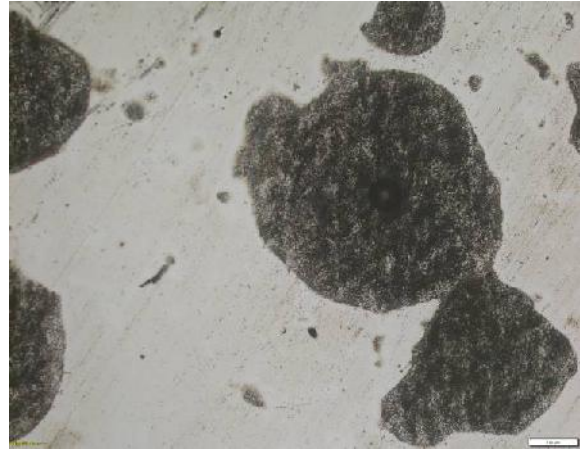
Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja u mediju 1 može se uočiti kako je cijela površina ispitivanog elika prekrivena korozivnim produktima. Moguće je zaključiti kako je korozija nastupila brzo te kako je cijela površina uzorka nagrižena. Uranjanjem uzorka u kloridni medij prvo je došlo do otapanja prirodnog oksida nastalog na eliku. Također, na uzorku se mogu uočiti dijelovi martenzita. Dobiveni rezultati za medij 1 nakon elektrokemijskih i metalografskih ispitivanja se podudaraju te se slobodno može potvrditi pretpostavljena agresivnost medija 1.

Lokalna korozija (pitting) nije ostavila duboka oštećenja na uzorku što se utvrdilo ponovnom pripremom uzorka za elektrokemijska ispitivanja. Naime, s uzorka se vrlo brzo uklonio vidljivi sloj korozivskih produkata brušenjem te kasnije i poliranjem.

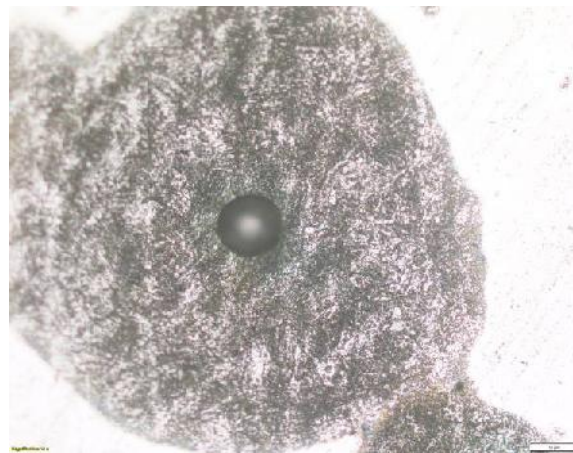




a)



b)



c)

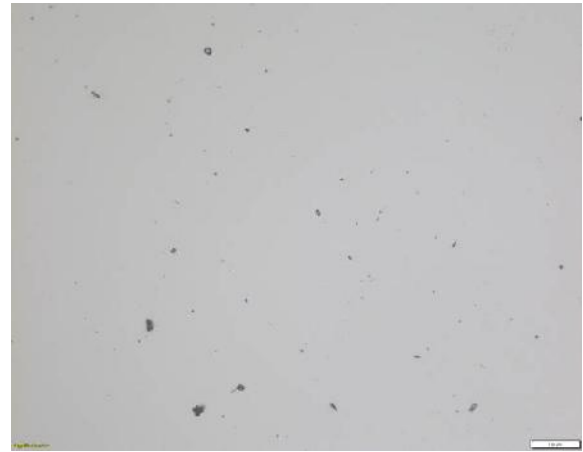
Slika 41. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 2 (umjetna kiša):

a) povećanje 50x; b) povećanje 100x; c) povećanje 200x

Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja u mediju 2 može se uočiti kako je površina ispitivanog elika djelomično prekrivena korozivnim produktima. Kod najvećeg povećanja može se uočiti martenzitna faza, ali i jasni nastanak pita, odnosno jedne rupice pitting korozije, što je blago vidljivo i kod srednjeg povećanja. Dobiveni se rezultati nakon elektrokemijskih i metalografskih ispitivanja u ovom mediju podudaraju. Naime, iz slike 35 vidljivo je da je pitting korozija tek započela, zbog čega se i nisu mogli odrediti korozivni parametri.



a)



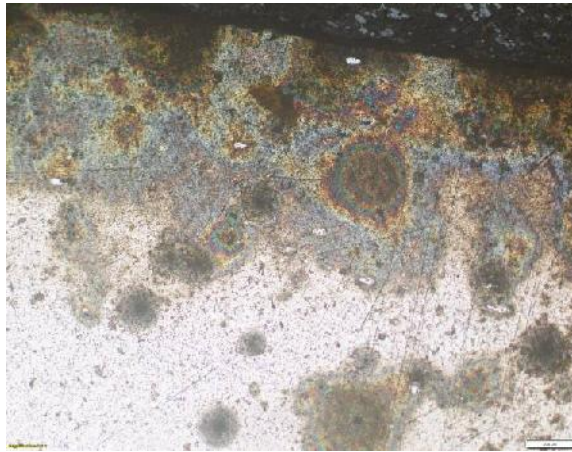
b)



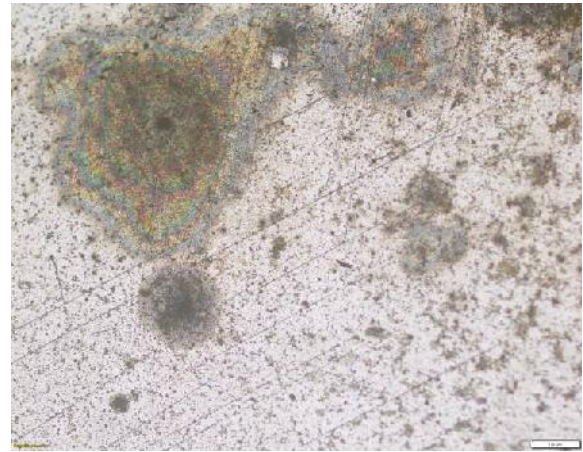
c)

Slika 42. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3 (emulzija Lenox Band-Ade):  
a) povećanje 50x; b) povećanje 100x; c) povećanje 200x

Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3 nema uo enih promjena na površini uzorka. Iz toga je mogu e uo iti kako se dobiveni rezultati nakon elektrokemijskih i metalografskih ispitivanja podudaraju. Medij 3 je lužnat te je mogu e zaklju iti kako nema utjecaja na nastanak lokalne korozije. K tome, poznato je da emulzije koje se upotrebljavaju prilikom rezanja uzoraka sadrže i neke inhibiraju e tvari koje usporavaju korozijski proces.



a)



b)



c)

Slika 43. Metalografski snimak alatnog elika (X19NiCrMo4) nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 4 (voda):

a) povećanje 50x; b) povećanje 100x; c) povećanje 200x

Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja u mediju 4 može se uočiti kako je došlo do reakcije površine ispitivanog uzorka s medijem te su vidljivi površinski, djelomično raspoređeni korozijski produkti. Međutim, ispitani alatni elik nije pokazao sklonost pitting koroziji u vodi, što su pokazala i elektrokemijska ispitivanja.

Sukladno dobivenim rezultatima može se zaključiti da je ispitani alatni elik X19NiCrMo4 podložan pitting koroziji u mediju 3,5 % NaCl. O tome svjedoče i dobiveni pitting potencijali, kao i metalografska analiza stanja površine nakon provedenih elektrokemijskih mjerenja.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu može se zaključiti sljedeće:

- ispitana je otpornost alatnog elika oznake X19NiCrMo4 prema lokalnoj koroziji elektrokemijskim i metalografskim metodama,
- promatranjem uzorka pomoću svjetlosnog mikroskopa ustanovljeno je da ispitani alatni elik ima martenzitnu mikrostrukturu,
- ciklička anodna polarizacija navedenog elika provedena je u četiri medija: 3,5 % NaCl, umjetna kiša, otopina emulzije Lenox Band-Ade i vode te voda,
- najmanju otpornost prema lokalnoj koroziji ispitani alatni elik pokazao je u mediju 3,5 % NaCl, zbog prisutnosti kloridnih iona koji imaju ulogu aktivatora korozijskog procesa,
- u mediju umjetne kiše pitting korozija je tek započela, zbog čega se i nisu mogli odrediti korozijski parametri, što je i potvrđeno metalografskim ispitivanjem koje je pokazalo jednu rupicu (pit),
- u otopini emulzije Lenox Band-Ade i vode nema uočljivih promjena na površini uzorka, kao niti registriranih korozijskih parametara, što je bilo i za očekivati budući da emulzije sadrže inhibirajuće tvari koje usporavaju korozijski proces,
- ispitani alatni elik nije pokazao sklonost pitting koroziji u vodi, međutim, došlo je do reakcije površine ispitivanog uzorka s medijem te su vidljivi površinski, djelomično raspoređeni korozijski produkti,
- sukladno dobivenim rezultatima, može se zaključiti da ispitani alatni elik X19NiCrMo4 nije prikladan za primjenu u kloridnom mediju, zbog sklonosti nastajanja pitting korozije.



## 6. LITERATURA

- [1] V. Alar, Kemijska postojanost metala, Skripta, Sveu ilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [2] P. R. Roberge, Corrosion Engineering: Principles and practice, McGraw Hill Professional, New York, 2008.
- [3] P. A. Schweitzer, Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 2010.
- [4] B. Maltar, Utjecaj temperature na brzinu korozije višefaznih konstrukcijskih elika, Diplomski rad, Sveu ilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
- [5] S. Kožuh, Specijalni elici, Skripta, Sveu ilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [6] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih metala, Sveu ilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [7] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Sveu ilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [8] D. Koren, Osnove korozije i zaštita konstrukcije primjenom premaza, Završni rad, Sveu ilište Sjever Odjel za proizvodno strojarstvo, Varaždin, 2016.
- [9] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [10] <https://ppt-online.org/388763> (26.05.2021.)
- [11] S. Braj inovi , A. Begi Hadžipaši , Vježbe iz korozije i zaštite metala, Skripta Sveu ilište u Zagrebu Metalurški fakutet, Sisak, 2020.
- [12] M. Domitrovi , Ispitivanje otpornosti višefaznih konstrukcijskih elika na lokalnu koroziju, Diplomski rad, Sveu ilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2018.
- [13] V. Alar, V. Šimunovi , I. Juraga, Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, Autorizirana predavanja, Sveu ilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [14] A. Beloševi , Fizikalno-kemijska svojstva vodorazrjedivog premaza, Završni rad, Sveu ilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [15] <https://imgur.com/T1Vr2YP> (27.05.2021.)
- [16] <https://www.materialperformance.com/uploads/images/Articles/2016/01/Photo%205.JPG?width=640> (27.05.2021.)
- [17] <https://amarineblog.com/2020/11/02/what-is-pitting-mechanism-and-prevention/> (28.05.2021.)
- [18] <https://kingairmation.com/wp-content/uploads/2015/06/corrision.jpg> (28.05.2021.)
- [19] <https://steelfabservices.com.au/wp-content/uploads/2017/06/Crevice-corrosion.jpg> (29.05.2021.)
- [20] [http://www.harsonic.net/wp-content/uploads/2013/06/photo\\_fouling.jpg](http://www.harsonic.net/wp-content/uploads/2013/06/photo_fouling.jpg) (15.06.2021.)
- [21] I. Juraga, V. Šimunovi , I. Stojanovi , V. Alar, Mehanizmi zaštite od korozije, Autorizirana predavanja, Sveu ilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [22] <https://www.slideserve.com/kali/za-tita-od-korozije> (29.06.2021.)
- [23] M. Goji , Površinska obradba materijala, Sveu iliše u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [24] B. Jari , A. Rešeti , Korozija, Elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2003.
- [25] M. Faisal, A. Saeed, D. Shahzad, N. Abbas, F. A. Larik, P. A. Channar, T. A. Fattah, D. M. Khan, S. A. Shehzadi, General properties and comparison of the corrosion inhibition

- efficiencies of the triazole derivatives for mild steel, *Corrosion Reviews*, 36 (2018) 6, pp. 507-545.
- [26] M. Stojanovi , Methods for evaluation of corrosion resistance of metals in different service conditions, *Structural integrity and life*, 7 (2007) 2, pp. 71-78.
- [27] M. Zrinuši , Utjecaj kemijske obrade površine nehr aju eg elika na eluciju metalnih iona, Diplomski rad, Sveu ilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [28] D. O. Sprowls, Planing and Preparation of Corrosion Test, *ASM Handbook*, Volume 13, 1987, pp. 429-714.
- [29] M. Metikoš-Hukovi , Elektrokemija, Interni udžbenik, Sveu ilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
- [30] T. Kostadin, elici i željezni lijevovi-Materijali II, Interna skripta, Veleu ilište u Karlovcu, Karlovac, 2017.
- [31] R. Sunulhpaši , M. Oru , Alatni elici i ostali alatni materijali-svojstva i primjene, Univerzitet u Zenici Metalurško-tehnološki fakultet, Zenica, 2019.
- [32] S. Golubi , Tehni ki materijali I. dio-metalni materijali, Veleu ilište u Bjelovaru, Bjelovar, 2019.
- [33] I. Gabri , S. Šiti , Materijali II, Sveu ilište u Splitu Sveu ilišni odjel za stru ne studije, Split, 2015.
- [34] S. Braj inovi , A. Begi Hadžipaši , Corrosion resistance of cementing steel X19NiCrMo4 in medium of 5 % NaOH and 5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Proceedings Book of 19th International Foundrymen Conference*, University of Zagreb Faculty of Metallurgy, 16-18.06.2021, Split, Croatia, pp. 249-259.
- [35] W. Zielecki, M. Bucior, T. Trzepiecinski, K. Ochal, Effect of slide burnishing of shoulder fillets on the fatigue strength of X19NiCrMo4 steel shafts, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 106 (2020) pp. 2583-2593.
- [36] V. Ivuši , M. Franz, Materijali II.-2. dio, Autorizirana predavanja, Sveu ilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2006./2007.
- [37] T. Matkovi , P. Matkovi , Fizikalna metalurgija I, Sveu ilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2009.
- [38] <https://www.kmstools.com/lenox-band-ade-band-saw-fluid-18-9l-109766?link=desktop> (14.07.2021.)

## **ŽIVOTOPIS**

### **OSOBNI PODACI:**

Ime i prezime: Petra Brajeni

Datum i mjesto rođenja: 27. veljače 1995., Sisak

Adresa: Greda 161, 44 000 Sisak

Telefon: 099 410 3787

E-mail: [petrabraje@gmail.com](mailto:petrabraje@gmail.com)

### **OBRAZOVANJE:**

2009.-2013. Tehnička škola Sisak, ekološki tehničar

2015.-2019. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

2019.-2021. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija

### **VJEŠTINE:**

Strani jezici: njemački i engleski - pasivno

Rad na računalu: MS Office

Vozački ispit: B kategorija

### **AKTIVNOSTI ZA VRIJEME STUDIJA:**

Sudjelovanje na:

- 17. Međunarodnom savjetovanju ljevača u Opatiji, 2018.,
- 11. Znanstveno-stručnom seminaru "Suвременi materijali, tehnologije i menadžment u ljevarstvu" u Sisku, 2018.,
- 18. Međunarodnom savjetovanju ljevača u Sisku, 2019.,
- 12. Znanstveno-stručnom seminaru "Tehnologije proizvodnje kalupa i jezgara u ljevaonicama" u Sisku, 2019.