

Pojavnost rupičaste korozije kod nehrđajućih čelika

Posavec, Marijan

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University North / Sveučilište Sjever**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:122:294192>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**



Repository / Repozitorij:

[University North Digital Repository](#)





**Sveučilište
Sjever**

Diplomski rad br. 065/STR/2022

**Pojavnost rupičaste korozije na nehrđajućim
čelicima**

Marijan Posavec, 0804/336D

Varaždin, svibanj 2022. godine



**Sveučilište
Sjever**

Odjel za strojarstvo

Diplomski rad br. 065/STR/2022

**Pojavnost rupičaste korozije na nehrđajućim
čelicima**

Student

Marijan Posavec, 0804/336D

Mentor

doc. dr. sc. Tanja Tomić

Varaždin, svibanj 2022. godine

Prijava diplomskog rada

Definiranje teme diplomskog rada i povjerenstva

ODJEL	Odjel za strojarstvo		
STUDIJ	diplomski sveučilišni studij Strojarstvo		
PRISTUPNIK	Marijan Posavec	MATIČNI BROJ	0336025946
DATUM	06.09.2022	KOLEGIJ	Zavarljivost materijala i pogreške u zavarenim spojevima
NASLOV RADA	Pojava rupičaste korozije kod nehrđajućih čelika		

NASLOV RADA NA ENGL. JEZIKU	Occurrence of pitting corrosion in stainless steels
-----------------------------	-----------------------------------------------------

MENTOR	doc.dr.sc. Tanja Tomić, dipl.ing.stroj	ZVANJE	Docent
--------	----------------------------------------	--------	--------

ČLANOVI POVJERENSTVA	Izv.prof.dr.sc. Sanja Šolić, predsjednica povjerenstva
1.	Doc.dr.sc. Matija Bušić, član
2.	Doc.dr.sc. Tanja Tomić, mentorica, član
3.	Doc.dr.sc. Zlatko Botak, rezervni član
4.	
5.	

Zadatak diplomskog rada

BROJ	065/STR/2022
------	--------------

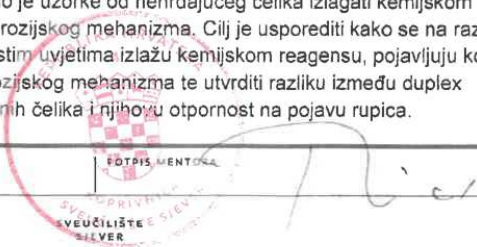
OPIS

U diplomskom radu potrebno je obraditi pojavni oblik rupičaste korozije u nehrđajućem čeliku kao osnovnom materijalu zavarenog spoja. Nehrđajući čelici imaju izražena svojstva korozijske postojanosti i nezaobilazan su materijal današnjice. Korozijski mehanizmi degradacijski djeluju na svojstva materijala, a jedan od najintenzivnijih korozijskih mehanizama je upravo rupičasta korozija koja se na materijalu lokalno manifestira najčešće u kontaktu materijala s kloridnim medijem. Na zavarljivost materijala utječe osnovni/dodatni materijal, konstrukcija i izrada. Iz tog razloga je u ovom radu ispitana sklonost osnovnog materijala k pojavi rupičaste korozije. Za osnovni materijal u radu je potrebno odabrati nekoliko različitih nehrđajućih čelika.

U teorijskom dijelu rada potrebno je objasniti mehanizme nastanka korozije i različite vrste korozija, zajedno s pregledom svojstva osnovnog materijala od nehrđajućeg čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je uzorke od nehrđajućeg čelika izlagati kemijskom reagensu i ubrzanom simulaciji pojave korozijskog mehanizma. Cilj je usporediti kako se na različitim vrstama nehrđajućeg čelika, koji se u istim uvjetima izlažu kemijskom reagensu, pojavljuju korozijski mehanizmi, klasificirati oblik pojave korozijskog mehanizma te utvrditi razliku između duplex nehrđajućih, super austenitnih i austenitnih čelika i njihovu otpornost na pojavu rupica.

ZADATAK URUČEN	06.09.2022
----------------	------------



Sažetak

Na sučelju materijal (metal) / okoliš, uslijed kemijskih i elektrokemijskih reakcija događa se neželjena razgradnja materijala s promjenom traženih svojstava, tj. nastala je korozija materijala.

Korozija nehrđajućih čelika u svom najintenzivnijem obliku je rupičasta korozija – korozija nastala tamo gdje se ne može očekivati.

U prvom dijelu diplomskog rada je obrađena je teorija i kinetika korozije, dat je kratki pregled nehrđajućih čelika i kao najveći problem postojanosti nehrđajućih čelika, detaljnije je razrađen mehanizam rupičaste korozije.

U eksperimentalnom dijelu provedena su ispitivanja na pet uzoraka napravljenih od različitih vrsta nehrđajućih čelika radi utvrđivanja, analize i usporedbe korozijskih oštećenja.

Ključne riječi: korozija, nehrđajući čelici, rupičasta korozija, morski okoliš

Summary

At the material (metal) / environment interface, as a result of chemical and electrochemical reactions, an unwanted decomposition of the material occurs with a change in the required properties, i.e. corrosion of the material has occurred.

Stainless steels are alloys designed to be resistant to negative environmental influences.

Stainless steel corrosion at its most intense is pitting corrosion – a localized form of corrosion that creates cavities or “holes” in the material that are difficult to detect, predict and prevent.

In the first part of the thesis, the theory and kinetics of corrosion were treated, a brief overview of stainless steels was given, and pitting corrosion, as the biggest problem of stainless steel durability, was elaborated.

In the experimental part, tests were carried out on five samples made of different types of stainless steel in order to determine, analyze and compare corrosion damage in a simulated marine environment.

Key words: corrosion, stainless steels, pitting corrosion, marine environment

Popis oznaka

Oznaka	Jedinica	Opis
HRN		Hrvatske norme
DIN		Deutsche Industrie-Norm
AISI		American Iron and Steel Institute
ISO		International Organization for Standardization
E	J	Energija
EN		European Standards
ΔG	J/mol	Promjena Gibbsove slobodne energije
n		Broj elektrona
N		Broj mola
$i \cdot t$	C	Količina naboja u jedinici vremena
F	96487 C mol ⁻¹	Faradeyeva konstanta
a		Kemijski afinitet za reakciju
SHE		Standardna vodikova elektroda
NHE		Normaln vodikova elektroda
E_{rxn}	J/mol	Potencijal otvorenog kruga
η	J/mol	Prepotencijal
bcc		Prostorno centrirana kubična rešetka
fcc		Plošno centrirana kubična rešetka
N/mm ²		Njutn po milimetru kvadratnom
mm		Milimetar
%		Postotak
SCC		Napetosna korozija
R_c		Tvrdoća po Rockvellu
α'		Krhka faza u nehrđajućem čeliku
σ		Krhka faza u nehrđajućem čeliku
j_{krit}	A/mm ²	Kritična gustoća struje
Cl ⁻		Klorov anion
Fe ²⁺		Kation željeza
ppm		Parts per million
REM		Metali rijetkih zemalja
PREN		Pitting Resistance Equivalent Number

CPT

Critical Pitting Temperature

ASTM

American Standard Test Method

XRF

Fluorescencija rentgenskim zrakama

FSB

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Osnove korozije metala	3
2.1.1. Kemijska korozija	5
2.1.2. Elektrokemijska korozija-teorija korozije	6
2.1.3. Elektrokemijska korozija-kinetika korozije	16
2.1.3.1. Aktivacijska polarizacija (η_{akt})	17
2.1.3.2. Koncentracijska polarizacija (η_{kone})	19
2.1.3.3. Omska polarizacija	19
2.1.3.4. Teorija miješanog potencijala	20
2.1.3.5. Pasivizacija	21
2.2. Nehrđajući čelici	26
2.2.1. Feritni nehrđajući čelici	27
2.2.2. Austenitni nehrđajući čelici	30
2.2.3. Martenzitni nehrđajući čelici	35
2.2.4. Dupleks (austenitno-feritni) nehrđajući čelici	36
2.2.5. Pasivni film kod nehrđajućih čelika	39
3. RUPICAŠTA KOROZIJA	43
3.1. Otpornost na rupičastu koroziju	54
4. EKSPERIMENTALNI DIO	57
4.1. Ispitni uzorci	57
4.2. Ispitivanje kemijskog sastava	58

4.3. Mjerenje gubitka mase	62
4.4. Nagrizanje uzoraka u imitiranoj morskoj atmosferi.....	62
4.5. Analiza uzoraka svjetlosnim mikroskopom	64
4.6. Analiza rezultata i osvrt.....	70
5. ZAKLJUČAK	73
6. LITERATURNI IZVORI.....	74
7. POPIS SLIKA	77
8. POPIS TABLICA.....	80
9. PRILOZI.....	82

1. UVOD

Korozija je proces razgradnje materijala kemijskim ili elektrokemijskim reakcijama. Ključna je tema za gotovo sve vrste legura koje spadaju u široku definiciju nehrđajućih čelika jer su te legure razvijene s namjerom sprječavanja korozije.

U ovom se radu navode osnove elektrokemijske teorije koja se odnosi na koroziju. Obrađene teme uključuju pregled elektrokemijskih reakcija, Faradayev zakon, Nernstovu jednadžbu, galvanske nasuprot elektrokemijskim ćelijama i Pourbaixove dijagrame. Navedeni primjeri povezuju ove osnove s otpornošću na koroziju nehrđajućih čelika.

U praksi je brzina pojavljivanja korozijskih reakcija jedan od važnijih faktora. Poglavlje koje se bavi kinetikom korozije, omogućuje razumijevanje brzina korozije.

Također su obrađeni nehrđajući čelici (eng. stainless steels) ili korozijski postojani čelici što je generički naziv za niz različitih čelika koji se prvenstveno koriste zbog svoje korozijske postojanosti za specifičnu primjenu ili specifični okoliš. To su slitine željeza s najmanje 10,5 % masenog udjela kroma. Ostali legirajući elementi koji se dodaju služe da poboljšaju strukturna i mehanička svojstva kao što su oblikovljivost i žilavost, a mogu biti metalni (nikal, molibden, titan, bakar) ili nemetalni (dušik i ugljik). Rani su tržišni nazivi za nehrđajuće čelike Staybrite steel, Allegheny metal i Nirosta steel [6]. Nehrđajući čelici su definirani standardima (HRN, DIN, AISI), a u našem se okruženju ustalila upotreba oznaka za nehrđajuće čelike prema američkom standardu AISI (*American Iron and Steel Institute*).

Rupičasta korozija često nastaje na nehrđajućim čelicima kao posljedica zavarivanja. Naime, poradi unosa topline, na površini materijala dolazi do stvaranja oksida (pobojanost) uza zavareni spoj, koja u agresivnoj sredini pogoduje nastajanju korozije. Nakon zavarivanja metala na njegovoj površini stvara se novonastali film čiji se kemijski sastav zapravo razlikuje od sastava uobičajenog pasivnog filma. Novonastali film sastavljen je od tzv. toplinskih oksida koji imaju osjetno slabiju korozijsku postojanost. Dodatni problem predstavlja i to što se neposredno ispod područja pobojanosti nalazi dio metala čiji je udio kroma snižen, što također utječe na slabiju korozijsku postojanost. Zbog nižeg udjela kroma u nehrđajućem čeliku, unutar nastale rupice dolazi do lakog otapanja metala pod utjecajem halogenih elemenata što rezultira daljnjim napretkom korozijskih reakcija. Osim pobojanosti površine, i ostale nehomogenosti kao što su nečistoće, masti, vlaga, nakupine mikroorganizama, hrapavost površine, soli iz atmosfere pogoduju pokretanju rupičaste korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada uzorci nehrđajućih čelika izloženi su imitaciji djelovanja agresivne morske atmosfere prije izlaganja zavarivanju s ciljem da se ustanovi i uspoređi njihova otpornost rupičastoj koroziji u navedenom okolišu. Uzorci mogu predstavljati osnovni metal u postupku zavarivanja, a rezultati ispitivanja dodatno pomažu izboru materijala za metalne konstrukcije u morskom okolišu.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Osnove korozije metala

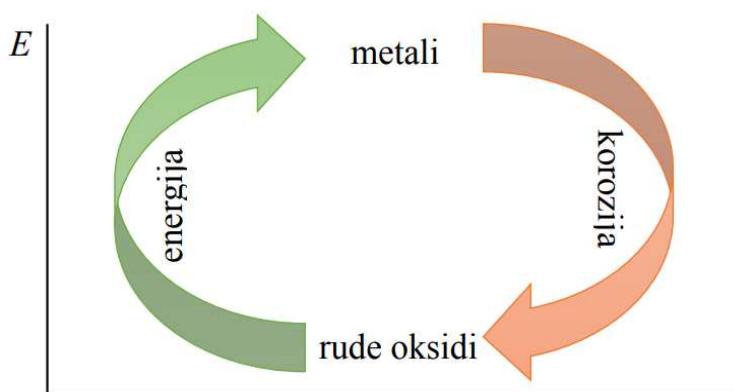
Definicija korozije opisana u normi HRN EN ISO 8044:2001 glasi: korozija je fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine [1].

Sama riječ korozija ima porijeklo u latinskom glagolu „*corrodere*“ što u prijevodu znači „*nagrizati*“.

Poznata činjenica da su, općenito govoreći, neplemeniti metali svoj konačni oblik tehničkih materijala dobili unosom energije u rude i okside iz kojih su ekstrahirani te da su u metastabilnom stanju. Iz toga se može objasniti spontanost i nepovratnost procesa korozije kao težnje metalnih materijala da se iz metastabilnog stanja više energije „vrate“ u stabilno stanje niže energije koju su imali kao rude i oksidi [1].

Termodinamički gledano, korozija se može opisati kao proces u kojemu sustav postiže minimalnu energiju uz negativnu promjenu *Gibbsove energije* ($\Delta G < 0$).

Kako su različiti postupci dobivanja tehničkih metala imenovani „*procesnom metalurgijom*“ tako se i korozija može opisati kao „*obrnuta procesna metalurgija*“ [1]. Na slici 1 prikazan je ciklus *rude – metali – oksidi* ovisno o promjenama energije.



Slika 1. - Energetski ciklus metala [1]

Korozija je vrlo složen proces ovisan o nizu različitih faktora pa se i pojavljuje u više pojavnih oblika. Temelji podjele korozijskih procesa su [1]:

- Mehanizam djelovanja
- Korozivna sredina
- Izgled oštećenja korozije

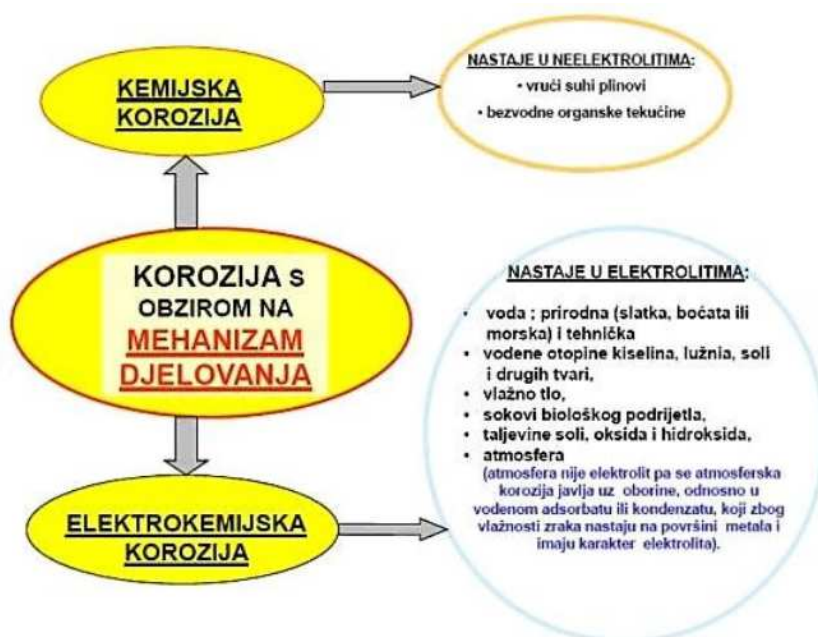
Slika 2 prikazuje klasifikaciju korozijskih procesa.



Slika 2. Klasifikacija korozijskih procesa [24]

Mnogi autori navode da je najvažnija podjela korozije prema mehanizmu djelovanja na dva osnova oblika – kemijsku i elektrokemijsku koroziju.

Navedena podjela može se prikazati shematski, kao na slici 3.



Slika 3. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja [24]

2.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija se događa u medijima koji ne provode električnu struju, tj. u neelektrolitima. Produkti takve korozije su spojevi metala s drugim, nemetalnim elementima, najčešće spojevi metala s kisikom i sumporom – oksidi i sulfidi.

Vrući plinovi i organske tekućine su mediji u dodiru s kojima metali najčešće kemijski korodiraju. Pokretač kemijske korozije je afinitet metala i spojeva ili elemenata iz okoliša za kemijskom reakcijom. Afinitet je promjenljiv i ovisi o [15]:

- temperaturi
- koncentraciji
- agresivnosti okoliša
- vrsti tvari

Metali često reagiraju sa zrakom ili drugim okolišem koji sadrži kisik ili kisikove spojeve pri visokim temperaturama. To se događa ili kod prerade metala ili u samom procesu eksploatacije metala te nastaju oksidi, a to znači da je metal kemijski korodirao. Kemijska korozija metala (oksidacija u zraku) je *redoks proces* koji tvore oksidacija metala i redukcija kisika na način [2]:

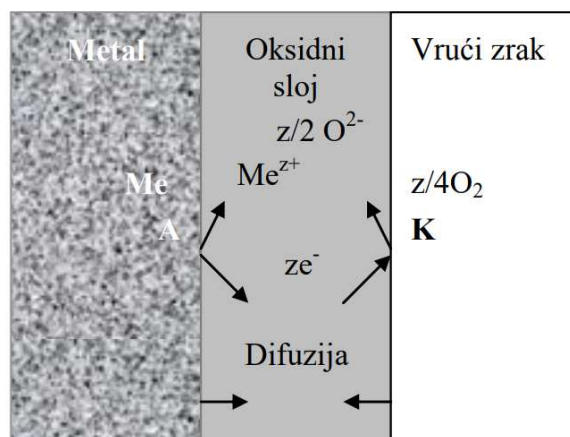


gdje su

$z \rightarrow$ valencija metala

e^{-} \rightarrow negativni naboj, elektron

Kemijsku koroziju metala kao oksidaciju u vrućem zraku prikazuje slika 4.



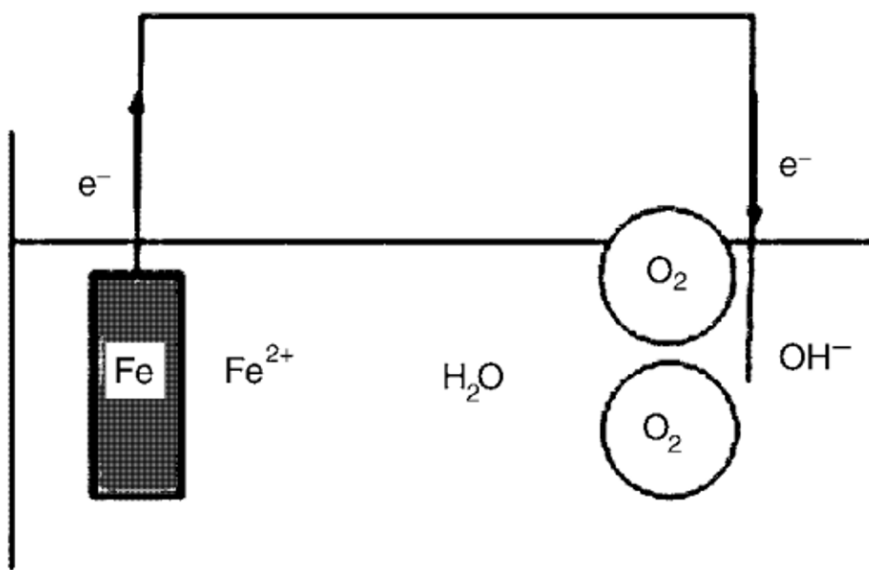
Slika 4. Kemijska korozija metala u vrućem zraku [2]

2.1.2. Elektrokemijska korozija-teorija korozije

Korozija metala u vodi ili vodenim otopinama soli, kiselina i lužina gotovo je uvijek elektrokemijske prirode. U elektrokemijskim reakcijama naboj se prenosi preko različitih vrsta kemijskih sučelja. Kao primjer je reakcija u jednadžbi 3 [3]:



Vidljivo je da moraju biti prisutne tri faze kako bi reakcija tekla: faza provođenja iona (otopina na bazi vode), metalna faza (željezo) i plinska faza O_2 . Elektroni su prebačeni iz metalne faze, željeza u $O_2 + H_2O$. Slika 5 prikazuje raspored eksperimentalnog postrojenja u kojem bi se reakcija (3) mogla odvijati [3].

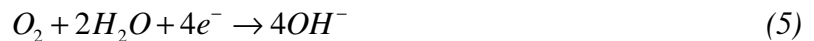


Slika 5. Shematski prikaz stanice diferencijalne aeracije koja uključuje otapanje željeza [3]

Slika 5 prikazuje otapanje željeza prema:



Rezultat takve reakcije su Fe^{2+} ioni koji se otapaju u vodenoj otopini i elektroni koji prelaze na desnu stranu i sudjeluju u reakciji:



Unutar otopine na bazi vode, ioni (Fe^{2+} , OH^- , H^+ ili bilo koji drugi) migriraju, čineći takozvanu ionsku struju. Ova struja zajedno s reakcijama iz jednadžbi (4) i (5) te transportom elektrona slijeva udesno tvore zatvoreni krug koji se naziva *elektrokemijska ćelija (stanica)*. Stanica se sastoji od četiri dijela: dvije elektrode u kojima se odvijaju reakcije prijenosa naboja (4) i (5) (anoda odnosno katoda), elektrolit i put elektrona. Treba napomenuti da su elektrode sučelja koja zahtijevaju nekoliko faza kako bi bile u kontaktu. Oksidacija, reakcija (4), događa se na anodi, a redukcija, reakcija (5), javlja se na katodi. Elektrolit je medij kroz koji ioni migriraju; u slučaju reakcije korozije, to je najčešće otopina na bazi vode, ali pri visokim temperaturama može biti kruti oksid. Konačni sastojak elektrokemijske stanice je put kojim elektroni mogu migrirati od anode do katode [3].

U nastavku reakcije sa slike 5, a prema izrazu (3) struja će teći od anode do katode, a količina naboja propuštena u jedinici vremena, rezultat ove struje, bit će povezana s količinom željeza otopljenog u jedinici vremena ili količinom kisika reagiranog u jedinici vremena na temelju jednadžbi (4) i (5). To prikazuje *Faradayev zakon* [3]:

$$nNF = it \quad (6)$$

gdje je:

n → omjer elektrona prema potrošenoj / proizvedenoj vrsti, koji će u slučaju Reakcije (4) biti 2

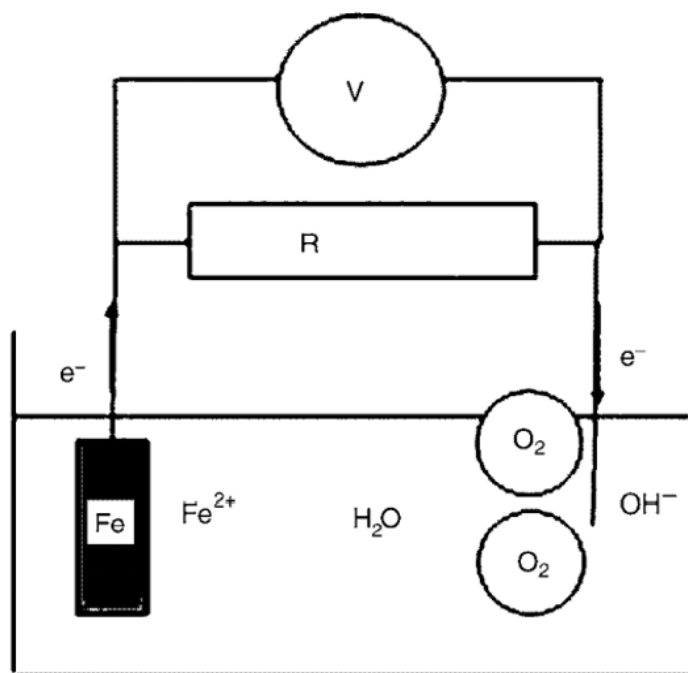
N → moli potrošene / proizvedene vrste [npr. moli koji su potrošili željezo u reakciji (4)]

$i \cdot t$ → količina naboja u jedinici vremena (u kulonima)

F → Faradayeva konstanta, koja je u biti naboj u kulonima koji odgovara 1 molu elektrona

Vidljivo je da elektrokemijske reakcije zahtijevaju prijenos naboja; dakle, postoji sprega između kemijske i električne energije.

Dodatkom promjenjivog otpora i voltmetra ćeliji sa slike 5 dobije se novi raspored aeracijske ćelije.



Slika 6. Shematski prikaz diferencijalne aeracijske ćelije koji uključuju otapanje željeza s promjenjivim otpornikom i voltmetrom [3]

Već spomenuta termodinamička veličina, Gibbsova slobodna energija ćelije u reakciji (3) iznosi [3]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{prod.}}}{a_{\text{reakt.}}} \quad (7)$$

gdje je:

a → kemijski afinitet za reakciju.

Toplina koju proizvodi sustav može se podijeliti na dva dijela: toplina koju proizvodi stanica Q_t i toplina proizvedena na otporniku (resistor) Q_{res} . Q_{res} je u ovom slučaju toplina, ali u osnovi predstavlja raspoloživu energiju ili rad, što je u slučaju otpora određeno umnoškom provedenog naboja i razlike potencijala. Ako bi se otpor približio beskonačnosti ($R \rightarrow$), reakcija prema formuli (3) odvijala bi se kroz beskonačno male korake i može se smatrati termodinamički reverzibilnom. U ovom slučaju, toplina koju stvara stanica je svedena na minimum i prema termodinamici daje se kao $Q_t = Q_{\text{rev}} = TS_1$. S druge strane, rad stečen Q_{res} -om je maksimiziran i čini ostatak besplatne energije [3]:

$$Q_{\text{res}} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

Kao što je spomenuto, energija koja se raspršuje kroz otpor je propušteni (koji je protekao) naboj pomnoženo s razlikom u potencijalu, a u ovom slučaju razlika potencijala je reverzibilna razlika potencijala E ; dakle, u apsolutnom smislu [3]:

$$|\Delta G| = |nFE| \quad (9)$$

Ovdje je $E \rightarrow$ reverzibilna razlika potencijala, tj. potencijalna razlika između dviju reakcija elektroda (katode i anode) i kao takva povezana je s reakcijom prema formuli (3). Razlika potencijala naziva se *elektromotorna sila (emf)* stanice. Također se naziva *potencijalom otvorenog kruga* jer je to potencijal izmjeren voltmetrom na slici (4) kada teče zanemariva struja. Ovdje se definira kao E_{rxn} . Prema dogovoru, ovaj potencijal je pozitivan za spontanu reakciju (za razliku od kemijske slobodne energije, koja je negativna); dakle, gornja jednačba postaje [3]:

$$\Delta G = -nFE_{rxn} \quad (10)$$

odnosno, *Nernstova jednačba*.

Na osnovu jednačbe (7) te izraza za slobodnu Gibbsovu energiju razvija se izraz za elektromotornu silu (potencijal otvorenog kruga) stanice izražen pomoću aktiviteta glasi [1], [3]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{oks}} \quad (11)$$

U primjeru reakcije (3) jednačba za elektromotornu silu glasila bi [3]:

$$E_{rxn} = E_{rxn}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{(a_{OH^-})^4 (a_{Fe^{2+}})^2}{a_{H_2O} P_{O_2}} \right] \quad (12)$$

U jednačbi može se vidjeti da je to, ustvari, razlika između dvije (hipotetičke) polovične reakcije, $(E_{rxn} = E_{O_2/OH^-} - E_{Fe^{2+}/Fe})$ definirane kao [3]:

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{(a_{OH^-})^4}{a_{H_2O} P_{O_2}} \right] \quad (13)$$

a to odgovara redukcijskoj reakciji iz jednadžbe (3).

Druga polovična hipotetska reakcija koja odgovara oksidacijskoj reakciji iz jednadžbe (3) svodi se na „naličje“ reakcije kako bi i tu bila riječ o reakciji redukcije i definirana je kao [3]:

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{(a_{Fe})^4}{a_{Fe^{2+}}} \right] \quad (14)$$

Potencijali kako su napisani u gornjim jednadžbama su tzv. *redukcijski potencijali*, i zato $E_{rxn} = E_{O_2/OH^-} - E_{Fe^{2+}/Fe}$ mora biti pozitivan da bi se reakcija termodinamički odvijala kako je zapisano u jednadžbi (3), redukcijski potencijal E_{O_2/OH^-} mora biti veći od $E_{Fe^{2+}/Fe}$. U protivnom, reakcija iz jednadžbe (3) nastavila bi se u obrnutom smjeru, što znači da bi reakcije elektrode, jednadžbe (4) i (5), bile obrnute, a time i anoda i katoda stanice.

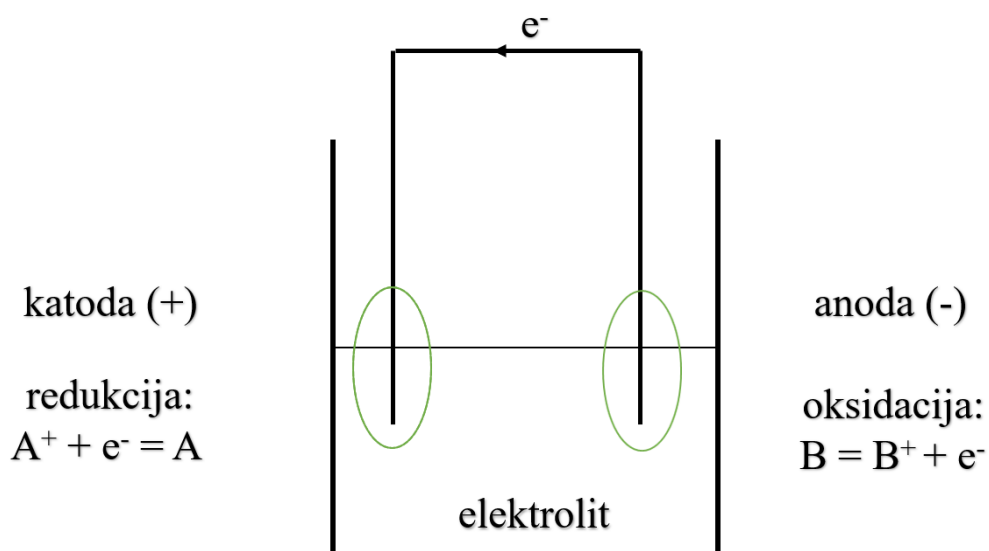
Korisno je navesti redukcijske potencijale za polućelijske reakcije. Međutim, potencijali polućelija (poput bilo kojih električnih potencijala) ne mogu se izmjeriti u apsolutnom smislu; mogu se izmjeriti samo potencijalne razlike ($E_{rxn} = E_{O_2/OH^-} - E_{Fe^{2+}/Fe}$ može se izmjeriti jer je to razlika). Stoga se, potencijali polućelija mjere u odnosu na referentnu elektrodu. Referentne elektrode izrađene su tako da imaju stabilan potencijal. Zajednička referentna elektroda u vodenim otopinama je *normalna vodikova elektroda (NHE)*, također poznata kao *standardna vodikova elektroda (SHE)*, s potencijalom (proizvoljno) postavljenim na nulu pri svim temperaturama.

U tablici 1 prikazani su neki standardni redukcijski potencijali prema, dogovorno postavljenom na nulu, redukcijskom potencijalu normalne vodikove elektrode.

Tablica 1. Standardni potencijali redukcije polustanica naspram normalne vodikove elektrode-
nacrtano prema literaturi [3]

Reakcija	Standardni redukcijski potencijali polućelija
$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$	0,771
$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} = 4OH^{-} (pH = 14)$	0,401
$2H^{+} + 2e^{-} = H_2$	0,000
$Ni^{2+} + 2e^{-} = Ni$	-0,250
$Fe^{2+} + 2e^{-} = Fe$	-0,447
$Cr^{3+} + 3e^{-} = Cr$	-0,744
$2H_2O + 2e^{-} = H_2 + 2OH^{-} (pH = 14)$	-0,828

Kada se reakcije u stanici spontano dogode u smjeru diktiranom potencijalom otvorenog kruga stanice koji je pozitivan, struja teče kao što je prikazano na slici 7:



Slika 7. Shema galvanске ćelije-nacrtano prema literaturi [3]

To je slučaj u reakcijama elektrokemijske korozije izazvanim okolišem. Takav je slučaj i u gorivim ćelijama i baterijama (pod pražnjenjem), u kojima se struja koristi kao električna energija. Te vrste stanica nazivaju se galvanskim stanicama, u kojima se kemijska energija pretvara u električnu, za razliku od elektrolitičkih ćelija, gdje nametnuti električni potencijal tjera "prirodni" potencijal stanice da pokreće reakciju u željenom smjeru.

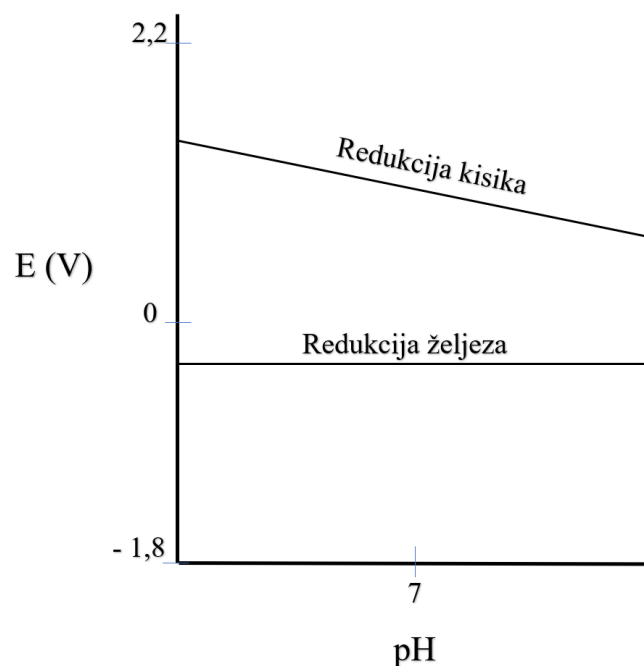
Procjenom se utvrđuje tendencija koroziji, odnosno može li sustav koji se sastoji od anode, katode i elektrolita reagirati termodinamički. Ako je ovo pozitivno, termodinamički postoji mogućnost korozije. Željezo u gaziranoj vodi sa slike 5 s reakcijama elektroda u jednadžbama (4) i (5) može se promatrati kao idealizirana ekvivalentna ćelija za ovu situaciju. Treba napomenuti, međutim, da se lokacije anoda (a) i katoda (e) na površini željeza ne mogu lako identificirati. Na sobnoj temperaturi (298 K), parcijalnom tlaku kisika od 1 atm i pomoću Tablice 1, jednadžba (13) može se razraditi uz pretpostavku jedinične aktivnosti vode i koeficijent jedinične aktivnosti OH⁻ [3] :

$$\begin{aligned}
 E_{O_2/OH^-} &= \\
 &= 0,401 + 0,059(14 - pH) = \\
 &= 1,227 - 0,059 pH [V]
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Slično tome, reakcija otapanja željeza (4) imat će redukcijski potencijal prema jednadžbi (14), koja, pod pretpostavkom aktivnost Fe^{2+} od 10^{-6} (ovo je proizvoljna vrijednost, ali obično se uzima da predstavlja nisku koncentraciju iona), postaje na sobnoj temperaturi (koristeći tablicu 1 za standardni potencijal) [3]:

$$\begin{aligned}
 E_{Fe^{2+}/Fe} &= \\
 &= -0,447 - 0,0295 \log(a_{Fe^{2+}}) = \\
 &= -0,624 [V]
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

Na slici 8 shematski su prikazani redukcijski potencijali iz gornjih jednadžbi i to u odnosu na pH.



Slika 8. Redukcijski potencijali u odnosu na pH za željezo i redukciju plina kisika- nacrtano prema literaturi [3]

Budući da spontana reakcija zahtjeva da E_{rxn} bude pozitivan, ako su jedine odgovarajuće reakcije bile jednačbe (4) i (5), to znači da je korozija (zbog otapanja željeza u Fe^{2+} i redukcije kisika) moguća kada crta koja predstavlja E_{O_2/OH^-} , jednačba (15) leži iznad crte koja predstavlja $E_{Fe^{2+}/Fe}$, jednačba (16).

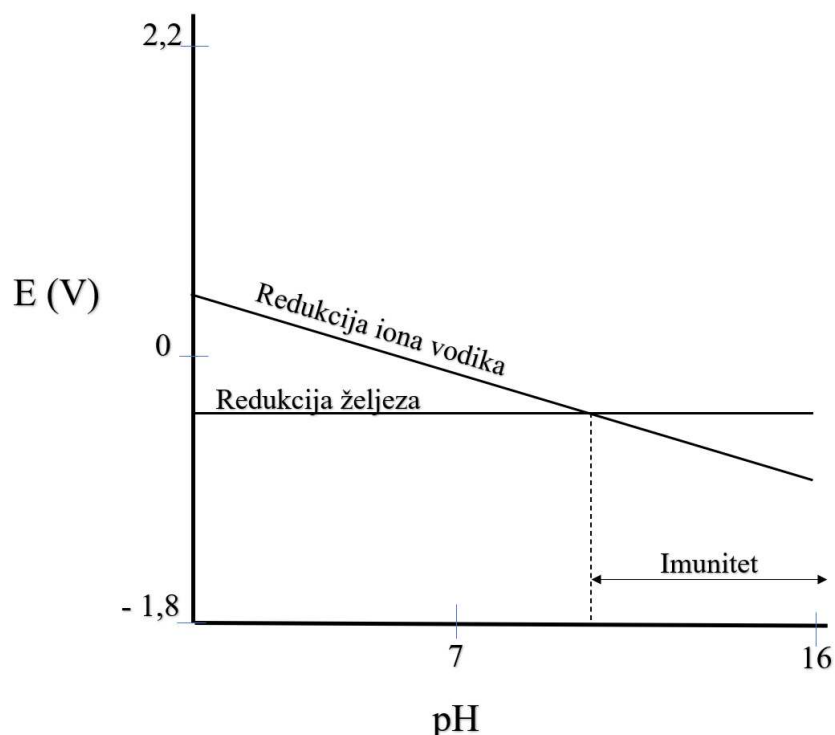
Druga moguća reakcija katode u vodi je redukcija vodika [3]:



Koristeći opet definiciju pH dobivamo redukcijski potencijal [3]:

$$\begin{aligned} E_{H^+/H_2} &= \\ &= E_{H^+/H_2}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2}}{a_{H^+}^2} = \\ &= 0 - 0,052 \text{pH} [V] \end{aligned} \quad (18)$$

Slika 9 prikazuje stanje u kojem je moguća korozija u odzračenim uvjetima zbog otopine željeza u Fe^{2+} i redukcije iona vodika.



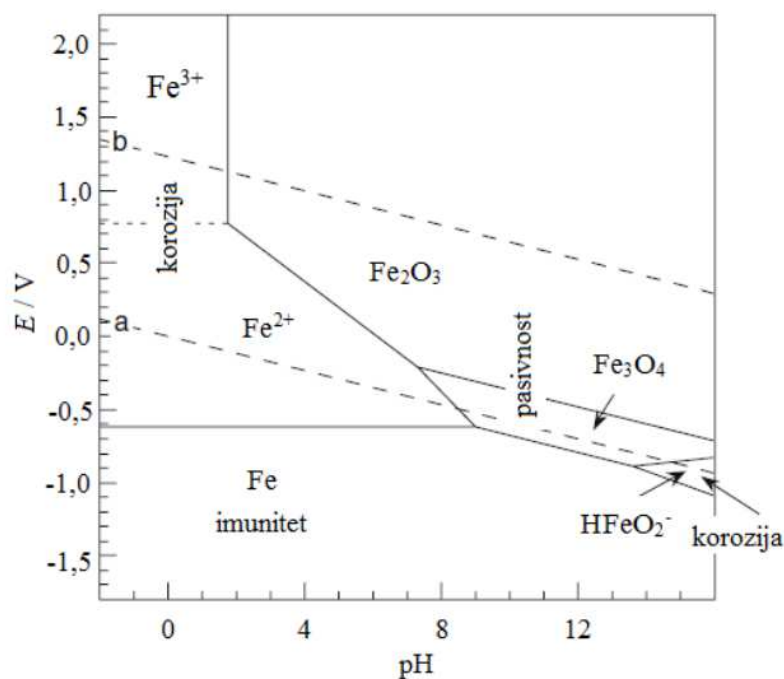
Slika 9. Redukcijski potencijal u odnosu na pH za željezo i redukciju vodikovih iona - nacrtano prema literaturi [3]

Na slikama 8 i 9 su područja u kojima je željezo stabilno označena kao imunost (što odgovara imunosti na koroziju). Kad se uspoređuju ove dvije slike vidljivo je da su vodikovi ioni sposobni prouzročiti koroziju samo pod relativno niskim pH uvjetima, dok plinoviti kisik može nagrizati željezo u cijelom pH rasponu.

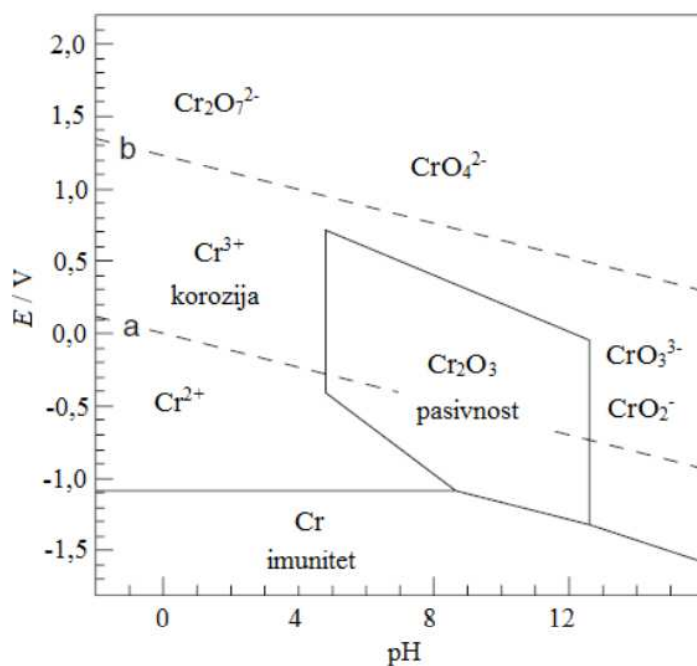
Dakle, to su vrste faznih dijagrama koji prikazuju stabilne faze u području ograničenom pH i potencijalom. U stvarnosti, prilikom izrade ove vrste dijagrama potrebno je uzeti u obzir još nekoliko elektrokemijskih i kemijskih reakcija te se mogu konstruirati cjeloviti dijagrami $E - pH$, tzv. *Pourbaixovi dijagrami*.

Takvi dijagrami za pojedine metale prikazuju uvjete (područja) u kojima se ili nastajanjem topljivih reakcijskih produkata odvija korozija ili je metal stabilan i korozija se ne događa ili pak je metal u pasivnom stanju (pasiviran) zbog nastanka netopljivih reakcijskih produkata koji štite metal od korozijskih procesa.

Na slikama 10 i 11 prikazani su $E - pH$ (Pourbaixovi) dijagrami za metale željezo i krom.



Slika 10. E-pH dijagrami za željezo [1]



Slika 11. E-pH dijagrami za krom [1]

Linije a i b u dijagramima prikazuju ravnotežne potencijale elektrodnih reakcija vodika (a) i kisika (b).

Preklapanjem ovih dijagrama može se procijeniti korozivno ponašanje nehrđajućih čelika pa su zbog toga veoma značajni i uporabljivi.

2.1.3. Elektrokemijska korozija-kinetika korozije

Korozija uključuje kemijske reakcije s ravnotežom koja je poznata kroz prethodno razmatrane termodinamičke procese koji objašnjavaju mogućnosti nastanka korozije.

U praksi je *brzina pojavljivanja korozijskih reakcija* najvažniji faktor, a to je već područje kinetike.

Brzina pojavljivanja korozijskih reakcija je proporcionalna struji koja protječe kroz korozijski članak, a razlika potencijala između katode i anode je sila koja pokreće koroziju. Brzina korozije u ravnoteži ima temelje u Faradayevom zakonu [1]:

$$v_{oks} = v_{red} = \frac{j_0}{nF} \quad (19)$$

gdje je

v_{oks} → ravnotežna brzina oksidacije

v_{red} → ravnotežna brzina redukcije

j_0 → gustoća struje pojedine reakcije

Ako je članak u ravnotežnom potencijalu, E_{rav} , gustoće anodne i katodne struje su jednake, ali suprotnog predznaka, tada je ukupna struja elektrokemijske reakcije jednaka nuli [1]:

$$j_{uk} = j_{oks} \mp j_{red} = 0 \quad (20)$$

Ukupna neto struja može biti i različita od nule. To se događa zbog spontane polarizacije ili primjenom vanjskog napona na elektrokemijski sustav. Polureakcija se odvija u jednom smjeru, trenutni potencijal, E , različit je od ravnotežnog potencijala, E_{rav} . Razlika između trenutnog i ravnotežnog potencijala je *prenapon* [1]:

$$\eta = E - E_{rav} \quad (21)$$

gdje je

E → trenutni potencijal elektrokemijskog sustava

E_{rav} → ravnotežni potencijal

η → prenapon

Činjenica da su potencijal, struja i otpor u elektrokemijskom članku međusobno zavisni na način da se mijenja jakost struje, a time i brzina reakcije s promjenom otpora uz određenu razliku potencijala objašnjava tri vrste polarizacije, ovisno o vrsti otpora koji ograničava brzinu reakcije u elektrokemijskom članku: aktivacijska polarizacija (η_{akt}), koncentracijska polarizacija (η_{konc}) i omska polarizacija (iR) [1].

2.1.3.1. Aktivacijska polarizacija (η_{akt})

Prijenos naboja na sučelju elektroda/elektrolit nije beskonačno brz. Da bi se izvršila pretvorba reaktanata u produkte elektrokemijske reakcije potrebno je prijelazno stanje u kojemu se prevladava *aktivacijska energetska barijera*. To znači da reaktanti moraju imati određenu najmanju količinu energije da bi započela elektrokemijska reakcija. Ta se energija naziva energija aktivacije (ΔG_0^\ddagger). Energija aktivacije predstavlja barijeru koja onemogućava česticama koje imaju malu kinetičku energiju da međusobno reagiraju. Povećanjem temperature sve više čestica ima veću kinetičku energiju, pa se povećava i brzina kemijske reakcije. Kada je sustav u ravnoteži energije aktivacije katode i anode su jednake. Brzine pojedinih reakcija mogu se izraziti Arrheniusovom jednačbom [1], [25]:

$$j_{oks} = j_{red} = j_0 = Ae^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \quad (22)$$

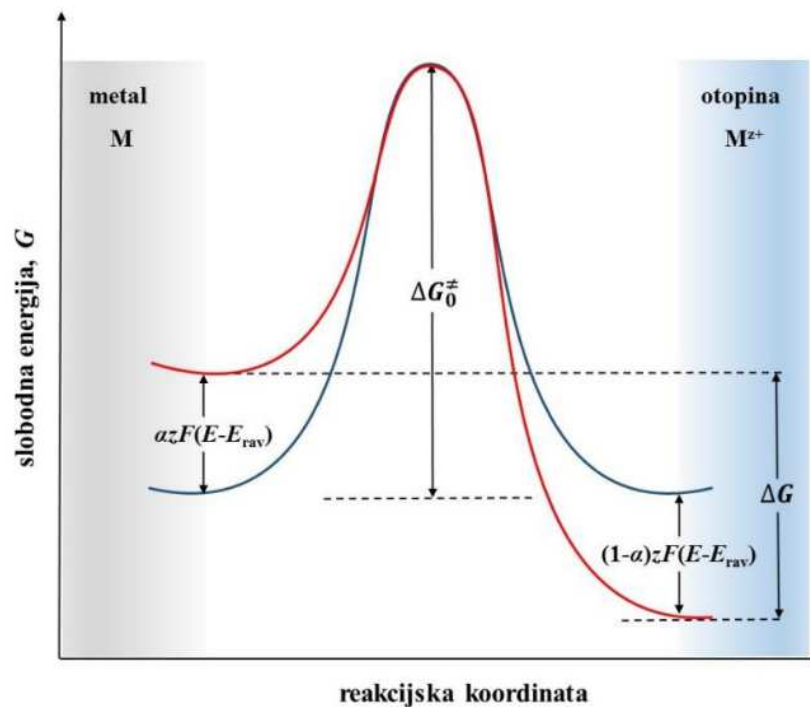
gdje je

A → predeksponencijalni (uključuje frekvencijski i orijentacijski) faktor

R → opća plinska konstanta

T → termodinamička temperatura

Iz jednačbe (22) vidi se da je pri ravnotežnom stanju elektrokemijskog sustava brzina reakcije proporcionalna temperaturi, a obrnuto proporcionalna aktivacijskoj energiji. Slika 12 prikazuje energetska barijeru kad je elektrokemijski sustav u ravnoteži i pri promjeni elektrodnog potencijala iz ravnotežnog u neku drugu vrijednost [1].



Slika 12. Energetska barijera između metalne elektrode i otopine koja se protivi prijenosu naboja za elektrokemijsku reakciju u ravnoteži (plava linija) i nakon anodne polarizacije (crvena linija)[1]

Na slici su izdvojene aktivacijske energije oksidacije $[\Delta G_0^\ddagger - \alpha z F (E - E_{rav})]$ i redukcije $[\Delta G_0^\ddagger + (1 - \alpha) z F (E - E_{rav})]$ gdje α predstavlja koeficijent prijelaza koji opisuje simetričnost energetske barijere, tj. α je geometrijski parametar i iznosi: $0 < \alpha < 1$. Navedeni izrazi za aktivacijske energije kombinirani s jednadžbom (21) koja pokazuje prenapon i jednadžbom gustoće struje izmjene (22) dovode do poznate Butler-Volmerove jednadžbe [1], [3]:

$$j_{neto} = j_{oks} \mp j_{red} = j_0 \left(e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right) \quad (23)$$

Butler-Volmerova jednadžba je temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike za sustave čija je brzina reakcije ograničena aktivacijskom polarizacijom i kod kojih nije prisutan utjecaj prijenosa tvari. Jednadžba jasno pokazuje odnos između trenutne brzine reakcije iskazane kroz gustoću struje i elektrodnog potencijala [1], [3], [26].

2.1.3.2. Koncentracijska polarizacija (η_{konc})

Koncentracijska polarizacija je stanje kada je u korozivskom sustavu brzina elektrokemijske reakcije funkcija prijenosa tvari (iona ili molekula) prema površini metala ili od površine metala. Utjecaj η_{konc} često se javlja u sustavima kod kojih je katodni proces redukcija otopljenog kisika u neutralnim i lužnatim uvjetima. Kod velike gustoće struje koncentracija kisika na elektrodi osigurana difuzijom iz mase otopine više nije dovoljna za nesmetano odvijanje reakcije, što uzrokuje nakupljanje negativnog naboja i promjenu potencijala odnosno polarizaciju elektrode. Difuzija kisika tako postaje najsporiji korak u reakciji i određuje brzinu korozije. S vremenom se koncentracija kisika ili neke druge elektroaktivne tvari uz površinu elektrode može smanjiti do nule, a maksimalna gustoća struje koja odgovara takvim uvjetima naziva se granična difuzijska struja [1]:

$$j_L = \frac{zFDc_o}{\delta} \quad (24)$$

gdje je

j_L → granična difuzijska struja

z → broj izmijenjenih elektrona u reakciji

F → Faradayeva konstanta

D → koeficijent difuzije

c_o → koncentracija elektroaktivne tvari u masi otopine

δ → debljina difuzijskog sloja

2.1.3.3. Omska polarizacija

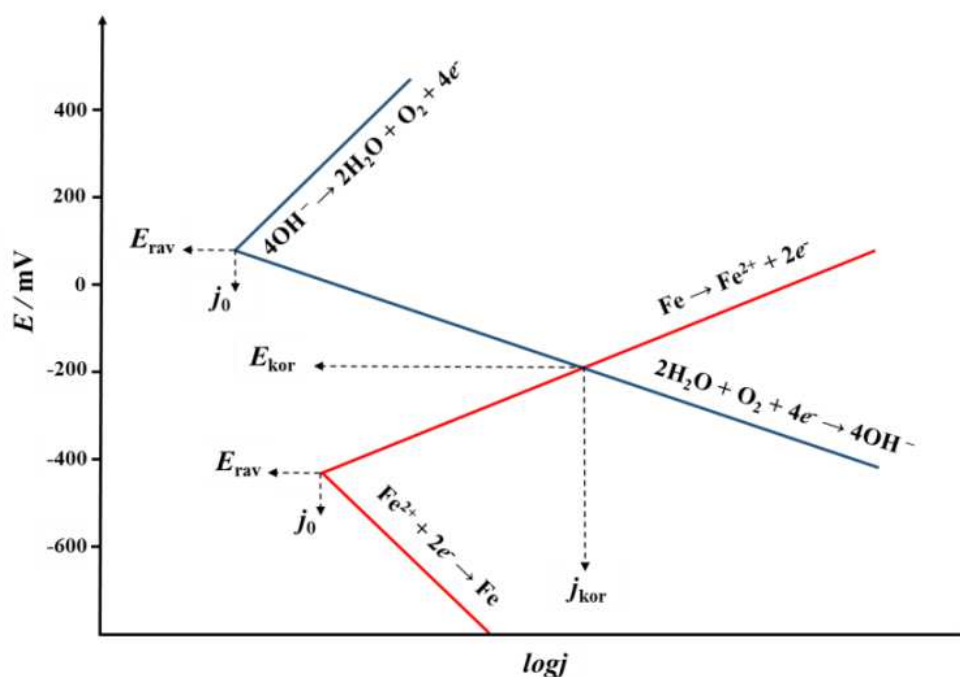
Omski prenapon predstavlja promjenu potencijala uzrokovanu omskim otporom duž toka struje u elektrokemijskom članku i opisana je Ohmovim zakonom. Budući da metali imaju relativno veliku vodljivost odnosno mali otpor, njihov doprinos ukupnom omskom otporu članka obično nije značajan. Prema tome, najveći dio omskog otpora posljedica je ionske vodljivosti elektrolita. U jako vodljivim elektrolitima, poput morske vode, otpor toku ionske struje je mali i opaža se velika brzina korozije. S druge strane, slabo vodljive otopine će uzrokovati omsku polarizaciju što rezultira smanjenjem korozivske struje odnosno brzine korozije.

2.1.3.4. Teorija miješanog potencijala

Prethodno razmatrani redoks sustavi većinom su se odnosili na jednostavne elektrokemijske polureakcije. Međutim, realne korozijske reakcije znatno su složenije budući se na površini metala istovremeno odvija više reakcija oksidacije i redukcije. Pretpostavka, temeljena na načelu očuvanja naboja, uvjetuje da u ravnoteži zbroj brzina odnosno gustoća svih anodnih (j_a) struja mora biti jednak zbroju gustoća svih katodnih (j_k) struja [1], [3]:

$$|\sum j_a| = |\sum j_k| \quad (25)$$

Gornja pretpostavka može se ilustrirati željeznom elektrodom uronjenom u neutralnu otopinu željeznih iona, elektrokemijske reakcije koje se zbivaju opisuju jednačbe (4) i (5), a prikazuje ih *Evansov dijagram* na slici 13 [1].



Slika 13. Shematski prikaz kinetike korozije željeza u neutralnoj otopini uz kisikovu depolarizaciju [1]

Svaka polureakcija opisana je parom polarizacijskih krivulja (pravaca) te odgovarajućim ravnotežnim potencijalom (E_{rav}) i gustoćom struje izmjene (j_0). Iz slike je vidljivo da anodna grana otapanja željeza siječe katodnu granu redukcije kisika. Upravo u sjecištu polarizacijskih pravaca zadovoljen je uvjet jednakosti katodne i anodne struje, a pripadajuće vrijednosti miješanog potencijala i gustoće struje odgovaraju korozivskom potencijalu (E_{kor}) i gustoći korozivne struje (j_{kor}).

Uvjet jednakosti katodne i anodne struje spontanom postizanjem potencijala, koji je kompromis između ravnotežnih potencijala oksidacije metala i redukcije oksidansa, zadovoljiti će metal koji nije polariziran vanjskim izvorom struje. Potencijal elektrode u ravnotežnom stanju naziva se korozijski potencijal (E_{kor}) ili potencijal otvorenog kruga. Koncept kombiniranja dvije elektrokemijske polureakcije koje tvore ukupnu korozijsku reakciju, a čiji se potencijal i brzina korozije razlikuju od onih iz polureakcija temelj je teorije miješanog potencijala. Pod pretpostavkom da su anodna i katodna reakcija kontrolirane prijenosom naboja, odnos gustoće struje i potencijala primijenjenog na elektrodu može se matematički prikazati Wagner-Traudovim oblikom Butler-Volmerove jednadžbe [1]:

$$j_{neto} = j_a - j_k = j_{kor} \left[e^{\frac{\alpha_a z F (E - E_{kor})}{RT}} - e^{-\frac{(1 - \alpha_k) z F (E - E_{kor})}{RT}} \right] \quad (26)$$

gdje je

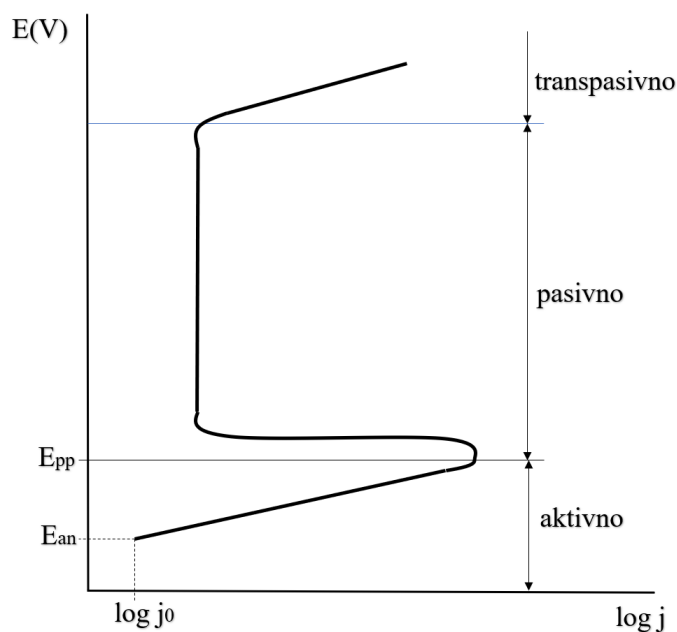
α_a → koeficijent prijelaza anodne polureakcije

α_k → koeficijent prijelaza katodne polureakcije.

2.1.3.5. Pasivizacija

Kroz Pourbaix dijagrame utvrđeno da postoje uvjeti pod kojima legura može biti pasivna. U slučaju nehrđajućeg čelika, raspon pH i drugi uvjeti pod kojima bi se to dogodilo povećani su zahvaljujući sadržaju kroma koji lako stvara oksidni sloj Cr_2O_3 . Općenito, pasivni sloj koji se sastoji od adsorbiranih molekula ili tankih slojeva oksida/hidroksida smanjuje struju korozije. Istraživanja pokazuju da su sastojci pasivnog filma Cr_2O_3 i $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$. Ova zaštita kromom zahtijeva graničnu razinu od 11 do 12% kroma.

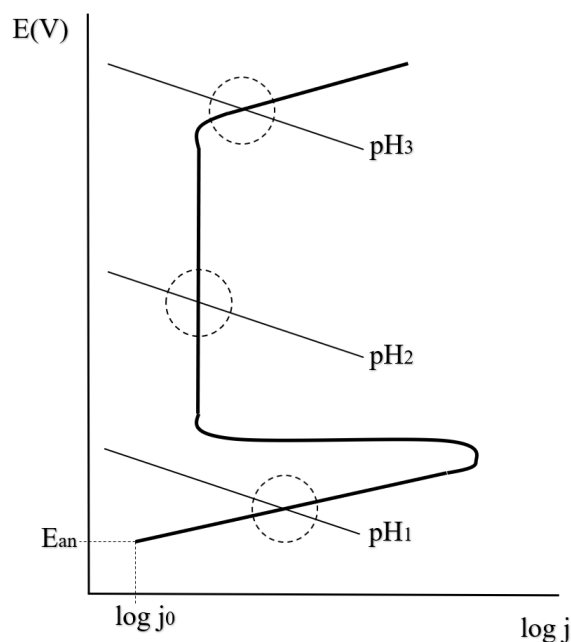
Polarizacijski dijagram za pasivnu leguru prilično se razlikuje od onih o kojima se raspravljalo za aktivne legure. Shema tipične polarizacijske krivulje prikazana je na slici 15 [3].



Slika 14. Shema pasivne krivulje polarizacije anode - nacrtano prema literaturi [3]

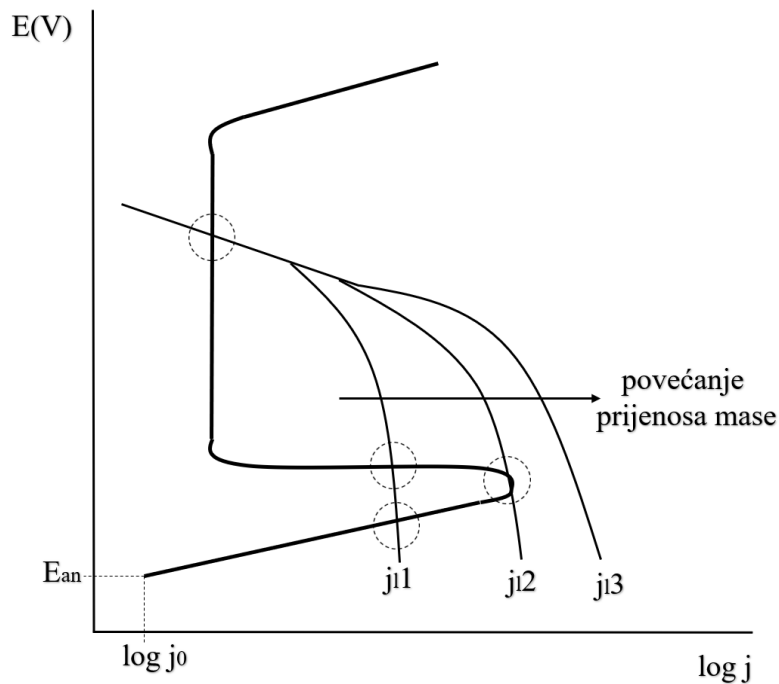
Kada je pasivna legura anodno polarizirana, u početku se ponaša kao aktivna legura dok se pasivni sloj gradi. Nakupljanje je zapravo selektivno otapanje željeza, što uzrokuje veću preostalu površinsku koncentraciju kroma i drugih legirajućih elemenata. Nakon što se formira pasivni sloj i nastaje zaštita od daljnjeg otapanja, trenutni odnos potencijalnog logaritma pada na niže struje. To se događa pri potencijalima izvan potencijala pasivizacije E_{pp} . Na nekoj dovoljno visokoj razini polarizacije, pasivni se sloj raspada, a metal ponovno postaje aktivan; ovo područje naziva se *transpasivni režim*. Dizajn strukture koja uključuje pasivni metal trebao bi imati za cilj stvaranje korozivne ćelije u kojoj krivulja polarizacije katode siječe anodnu u pasivnom režimu.

Legura slici 15 pokazuje ponašanje prikazano na u odzračnim kiselim otopinama s različitim pH. Ako se zanemare ograničenja prijenosa mase zbog opskrbe vodikovim ionima, polarizacija katode će rezultirati ravnom linijom kao što je prikazano na slici 15, koja će se pomaknuti okomito ovisno o pH.



Slika 15. Učinak polarizacije katode - nacrtano prema literaturi [3]

Isprekidane kružnice označavaju sjecište krivulje polarizacije anode i katode koje bi dale korozijsku struju. Pri dovoljno visokom $pH = pH_1$, legura očito nije optimalna jer se u aktivnom režimu događa presijecanje, a pasivna svojstva se ne koriste. To se događa kada je redukcijska kiselina prejaka za dati nehrđajući čelik, na primjer s koncentriranom klorovodičnom kiselinom. S druge strane, pri $pH = pH_2$ dobiva se struja niske korozije kao rezultat presjeka u pasivnom režimu. Ovo je dobronamjieran slučaj kada je nehrđajući čelik ispravno usklađen s okolinom, a javljaju se niske stope ravnomjerne korozije. Konačno, pri $pH = pH_3$, rezultirajuća korozijska struja ponovno je velika kao rezultat presjeka koji se javlja u transpasivnom području. To bi se moglo dogoditi kod nekih nehrđajućih čelika izloženih vrlo jakoj otopini lužine. U raspravi o polarizaciji aktivne anode otkriveno je da bi, na primjer, povećanje brzine prijenosa katodnih reaktanata uz miješanje povećalo brzinu korozije. U slučaju pasivnog/aktivnog ponašanja, učinak transporta mase je nešto drugačiji, kao što je prikazano shematski na slici 17 [3].



Slika 16. Učinak transporta mase- nacrtano prema literaturi [3]

Povećanje prijenosa mase, tako da se granična struja povećava, u početku dovodi do povećane struje korozije (npr. povećanje j_i s 1 na 2). Valja napomenuti da je moguće nekoliko presretanja (i u aktivnom i u pasivnom režimu), ali pod pretpostavkom da postoje nedostaci, vjerojatno će doći do korozije koja odgovara većoj struji. Povećanje granične struje na j_3 dovodi do pada struje jer je sada jedini mogući potencijal korozije na sjecištu u pasivnom režimu.

U normalnoj uporabi nehrđajućeg čelika postizanje pasivnosti poprima nekoliko oblika. Ono što se često naziva pasivizacijom zapravo je proces čišćenja u kojem se zagađivači, poput željeza, uklanjaju s površine. Razrijeđena dušična kiselina izvrsno je sredstvo za to. Ovaj medij ima dodatnu prednost stvaranja pasivnog filma na aktivnoj nehrđajućoj površini. Ovo je stvarna pasivacija; uklanjanje željeza doista je kemijska operacija čišćenja, koja se naziva pasivizacija. Tijekom proizvodnje nehrđajućeg čelika, nakon konačnog žarenja, provodi se druga verzija pasivizacije. Oksid pri žarenju na zraku otapa se jakom smjesom dušične i fluorovodične kiseline, koja ne dopušta pasivizaciju. Ovaj postupak, nazvan kiseljenje (jetkanje), otapanjem uklanja oksidni sloj i sloj osiromašen kromom ispod oksida nastalog tijekom žarenja. Osiromašeni sloj može produljiti nekoliko mikrona u dubinu i ozbiljno bi pogoršao otpornost na koroziju ako se ne ukloni. Nakon toga slijedi uranjanje u dušičnu kiselinu, što osigurava potpunu pasivnost. Ovo je postupak koji treba provesti na oksidima

nastalim tijekom zavarivanja ako se želi vratiti potpuna otpornost na koroziju. Jednostavnim uklanjanjem oksida mehaničkim putem ostaje sloj osiromašen kromom koji korodira lakše nego što se očekuje od legure [1], [3].

2.2. Nehrđajući čelici

Najčešće korišteni sustavi legura, kao što su ugljični čelici, legirani čelici i aluminijske legure, relativno su niskolegirane (razrijeđene) otopine nekoliko elemenata u matičnoj (željeznoj) matrici. Ugljični i legirani čelici, uz vrlo rijetke iznimke, uglavnom su magnetne kubične prostorno centrirane faze (bcc) ili blago iskrivljena verzija. Aluminijske legure dijele kubičnu plošno centriranu strukturu (fcc) čistog aluminijske. Dana struktura, koja može imati određeni raspon sastava, ono je što se podrazumijeva pod fazom, baš kao što su plin ili tekućina faza. U čvrstim metalima može istodobno postojati više faza. Legirani čelici mogu sadržavati nekoliko postotaka legirajućih elemenata, poput ugljika, mangana, nikla, molibdena, kroma i silicija, pored nečistoća sumpora, kisika i fosfora. Legirani čelici obično sadrže vrlo male količine titana, niobija i aluminijske. Ukupna količina ovih legirajućih elemenata rijetko prelazi 5 %. Isto vrijedi i za većinu aluminijskih legura [3].

Nehrđajući čelici (*engl. stainless steels*) su izniman sustav legura po tome što nisu razrijeđena otopina. Sadrže najmanje 11 % samo kroma. Većina legura od nehrđajućeg čelika ima mangan, silicij, ugljik i nikel u termodinamički značajnim količinama, kao i velike koncentracije nikla i/ili molibdena. Rezultat velikog broja legirajućih elemenata u relativno visokim koncentracijama je da nehrđajući čelici mogu imati istodobno mnogo stabilnih faza što rezultira mogućnošću nepoželjnih varijacija u mehaničkim ili korozivnim svojstvima.

Mikrostruktura nehrđajućih čelika kao odlučujući čimbenik utjecaja na mehanička i druga svojstva čelika uzima se, pri sobnoj temperaturi, kao kriterij osnovne podjele nehrđajućih čelika te se, prema mikrostrukturi, nehrđajući čelici dijele na [3]:

- feritne,
- austenitne,
- martenzitne i
- austenitno-feritne (dupleks) nehrđajuće čelike i

posebnu skupinu precipitacijski očvrnutih nehrđajućih čelika.

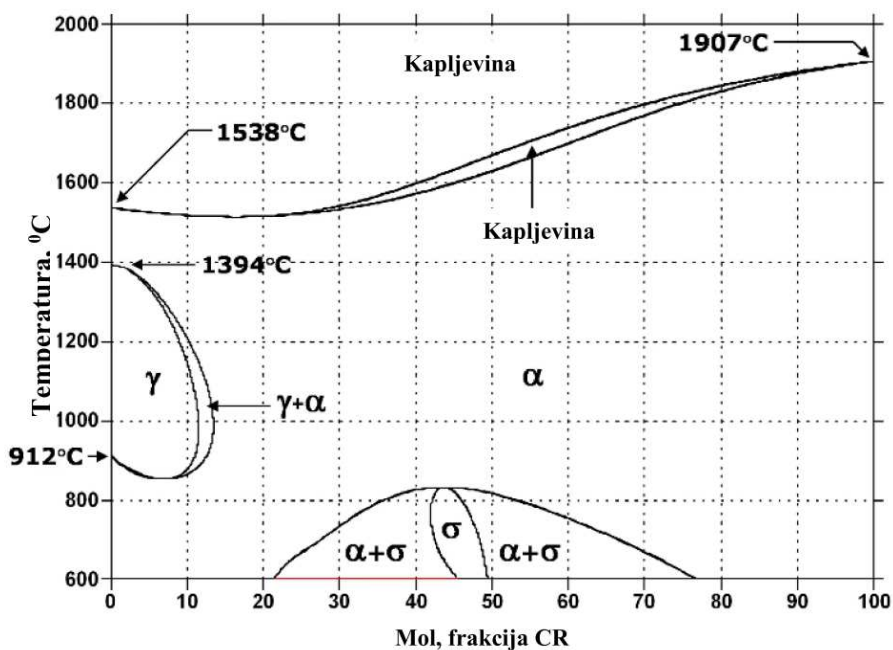
Nazivi vrsta čelika potječu od alotropskih modifikacija željeza kao osnovne komponente svih čelika. Željezo pokazuje alotropiju, tj. javlja se u više kristalnih formi (alotropskih modifikacija) ovisno o temperaturi. Alfa faza željeza (α -Fe), je primarna alotropska

modifikacija željeza stabilna na sobnoj temperaturi i ima kubičnu prostorno centriranu rešetku (bcc). Gama željezo (γ -Fe) je visokotemperaturna modifikacija željeza stabilna iznad 910 °C, ima kubičnu plošno centriranu rešetku (fcc). Ferit je intersticijski kristal mješanac ugljika i α željeza. Ima deformiranu bcc rešetku jer je atom ugljika puno veći od raspoloživih praznina. Austenit je intersticijski kristal mješanac ugljika i γ željeza. Ima deformiranu fcc rešetku jer je atom ugljika veći od raspoloživih praznina. Naglim hlađenjem austenita nastaje martenzitna struktura, koja pak podrazumijeva tetragonsku prostorno centriranu rešetku (bct).

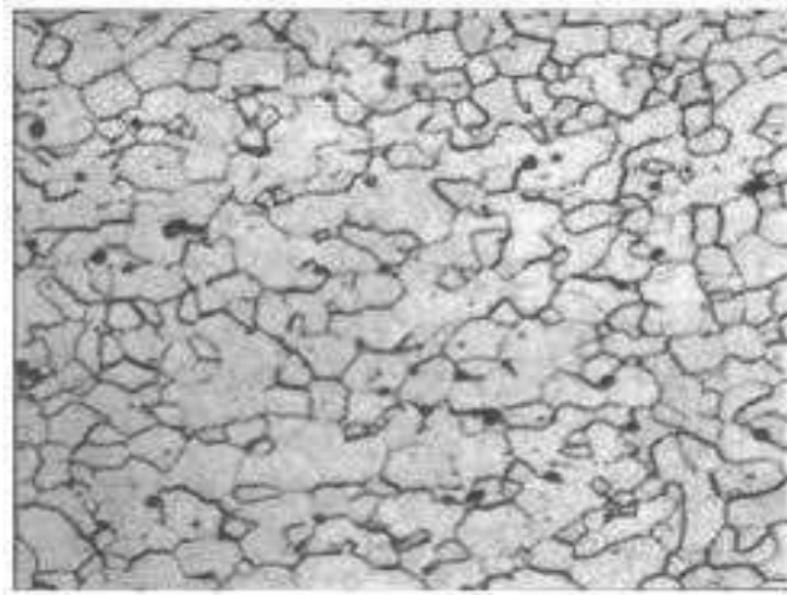
2.2.1. Feritni nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici najjednostavniji su, najjeftiniji nehrđajući čelici. U svom minimalnom obliku sadrže jednostavno dovoljno kroma da prevladaju svojstvenu razinu ugljikovih nečistoća i postignu 11% kroma u otopini potrebnoj za antikoroziivnost.

Zbog sadržaja ugljika <0,1 % i 13–17 % kroma, ovi čelici zadržavaju feritnu mikrostrukturu pri gotovo svim temperaturama. Krom stabilizira feritnu mikrostrukturu na visokim temperaturama pa u čistim legurama željezo-krom austenit ne postoji na bilo kojoj temperaturi u leguri koja sadrži više od 11 % kroma. To je prikazano u Fe-Cr faznom dijagramu na slici 17, a slika 18 prikazuje mikrostrukturu feritnih nehrđajućih čelika [27].



Slika 17. Fe-Cr fazni dijagram [27]



Slika 18. Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika [27]

Osnovna svojstva feritnih nehrđajućih čelika su [28]:

- relativno su mekani,
- magnetični,
- slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna ($>900\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- skloni pojavi “krhkosti 475“ pri izloženosti temperaturi $350\text{-}520\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- skloni stvaranju krhke sigma faze ($520\text{-}850\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- slaba deformabilnost,
- dobra obradljivost odvajanjem čestica (bolja od austenitnih),
- loša postojanost u kloridnim otopinama (npr. morska voda),
- nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije,
- dodatkom molibdena povećava im se otpornost na rupičastu koroziju,
- ekonomski prihvatljiviji od ostalih nehrđajućih čelika,
- skloni lomu pri niskim temperaturama.

Visokotemperaturna mehanička svojstva feritnih nehrđajućih čelika često su važna za njihovu uspješnu uporabu, jer je njihova otpornost na oksidaciju izvrsna i bolja od austenitnih čelika, ali njihova čvrstoća na visokim temperaturama niža je od čvrstoće austenitnih čelika. To je dovelo do značajnog razvoja visokotemperaturnih svojstava, prvenstveno za

automobilsko tržište. Istraživanjem je utvrđeno da se čvrstoći na visokim temperaturama i otpornosti na puzanje najbolje služi stabiliziranjem veličine zrna i sadržavanjem niobija u krutoj otopini. Dodavanje titana u niobijem stabilizirane čelike stabilizira vrstu karbida, posebno sprečavajući stvaranje grubog M_6C , čiji rast smanjuje čvrstoću. To uzrokuje relativno velika netopivost TiC -a. Niobij je istodobno dostupan za jačanje krute otopine pri visokim temperaturama [3].

Otpornost na koroziju ovisi o kemiji, a ne o strukturi, pa se feritni nehrđajući čelici ponašaju jednako kao i ostali nehrđajući čelici s istim ključnim udjelom kroma.

Glavni legirni elementi koji pružaju otpornost na lokaliziranu koroziju, opću koroziju i napetosnu koroziju su krom, molibden i dušik. Budući da je dušik u feritu u osnovi netopiv, on ne može pridonijeti otpornosti na koroziju feritnih nehrđajućih čelika kao što je to slučaj kod austenitnih čelika. Ostali elementi za legiranje, poput bakra i nikla, u posebnim slučajevima mogu povećati otpornost na koroziju, ali oni su od sekundarne važnosti u odnosu na krom i molibden. Isto tako, drugi elementi mogu imati negativan učinak. Bilo koji element koji se može kombinirati s kromom ili molibdenom može umanjiti otpornost na koroziju uklanjanjem ovih bitnih elemenata iz otopine. Najozloglašeniji od njih je ugljik čija tendencija stvaranju kromovih karbida uzrokuje da se područja oko takvih karbida djelomično osiromaše kromom. Međutim, dušik, kisik i sumpor mogu također stvarati spojeve kroma i uzrokovati lokalizirani gubitak otpornosti na koroziju. Primjerice, mangan-sulfidi se gotovo uvijek vide na mjestu rupičaste korozije. Pažljivije ispitivanje pokazalo je da takvi sulfidi rastu u čvrstom stanju kao krom / mangan sulfidi i iscrpljuju svoje vrlo blisko okruženje kromom, uvjetujući početak korozije na sučelju matrice i uključine sulfida, gdje su razine kroma u otopini smanjene.

Ostali čimbenici koji dovode do gubitka lokalizirane otpornosti na koroziju su stvaranje kromom bogate faze kao što su α' i σ . Bilo koji od njih s oko 50 % kroma uzrokovat će da susjedni ferit ima niže razine. Budući da ferit ima ne-zbijenu strukturu, brzine difuzije, i supstitucijske i intersticijske, su oko dva reda veličine viši nego u austenitu. To znači da se svaka štetna reakcija osiromašenja kroma može dogoditi brže. Legure se ne mogu dovoljno brzo ugasiti da spriječe senzibilizaciju, precipitaciju kromovih karbida koja iscrpljuje područja granica zrna kromom. Umjesto toga, ugljik se mora neutralizirati stabilizacijom ili se sprečava uklanjanje kroma homogenizacijom dugotrajnim žarenjem.

Feritni nehrđajući čelici cijenjeni su zbog svoje otpornosti na napetosnu koroziju (*engleski: SCC- Stress Corrosion Cracking*). Čak i u okruženjima koja uzrokuju jamice (pitting) koje predstavljaju uobičajeni korak pokretanja za SCC, žareni feritni nehrđajući čelici ne podliježu

SCC sve dok se legirajući elementi poput nikla, bakra i kobalta drže ispod 0,5 % zajedno. Hladna deformacija dovoljna za podizanje tvrdoće feritnih nehrđajućih čelika iznad HRC 20 do 22 može ih učiniti podložnima i SCC-u i vodikovoj krhkosti. Visokolegirane superferitne legure su čak podložne krhkosti vodika u žarenom stanju. Kao i kod martenzitnih nehrđajućih čelika, ta je osjetljivost maksimalna blizu sobne temperature i opada s porastom temperature, za razliku od austenitnih čelika koji maksimalnu osjetljivost imaju iznad sobne temperature [3].

Zavarljivost feritnih nehrđajućih čelika je ograničena zbog izrazite sklonosti prema pogrubljenju strukture, što dodatno može dovesti do ubrzanijeg izlučivanja krhkih intermetalnih faza (npr. sigma faza) u području visokotemperaturnog dijela zone utjecaja topline. Nešto bolja zavarljivost kao i poboljšana korozijska postojanost dobiveni su kod tzv. superferitnih čelika. Superferitni čelici osim povišenog udjela kroma (od 19 do 30 %) te dodatnog legiranja molibdenom, imaju vrlo niski udjel ugljika i dušika ($C + N < 0,01-0,02 \%$) [16].

2.2.2. Austenitni nehrđajući čelici

Austenit je intersticijski kristal mješanac ugljika i γ željeza. Ima deformiranu fcc rešetku jer je atom ugljika veći od raspoloživih praznina. Austenitni nehrđajući čelici najčešće su i najpoznatije vrste nehrđajućeg čelika. Najčešće su korištene vrste nehrđajućeg materijala uglavnom zato što u mnogim slučajevima pružaju vrlo predvidljive razine otpornosti na koroziju s izvrsnim mehaničkim svojstvima. Najlakše su prepoznati kao nemagnetični, ali mogu postati magnetični hladnim oblikovanjem. Izuzetno su sposobni za zavarivanje i mogu se uspješno koristiti od kriogenih temperatura do visokih temperatura peći i mlaznih motora. Sadrže oko 16 do 25 % kroma, a mogu sadržavati i dušik u otopini, što oboje pridonosi njihovoj visokoj otpornosti na koroziju. Još širem korištenju ovih legura smetaju previsoki troškovi nikla koji pomaže stabiliziranju njihove austenitne strukture. Djelomično tu pomaže dušik kao zamjena za skupi nikal, a i povećava čvrstoću te otpornost na napetosnu i rupičastu koroziju.

Austenitni nehrđajući čelici imaju mnoge prednosti s metalurškog gledišta. Mogu se učiniti dovoljno mekanima (tj. s granicom popuštanja oko 200 N/mm²) da ih se lako oblikuje istim alatima koji rade s ugljičnim čelikom, ali također mogu biti nevjerovatno čvrsti hladnim oblikovanjem, do granice tečenja preko 2000 N/mm². Njihova je austenitna (fcc, kubna,

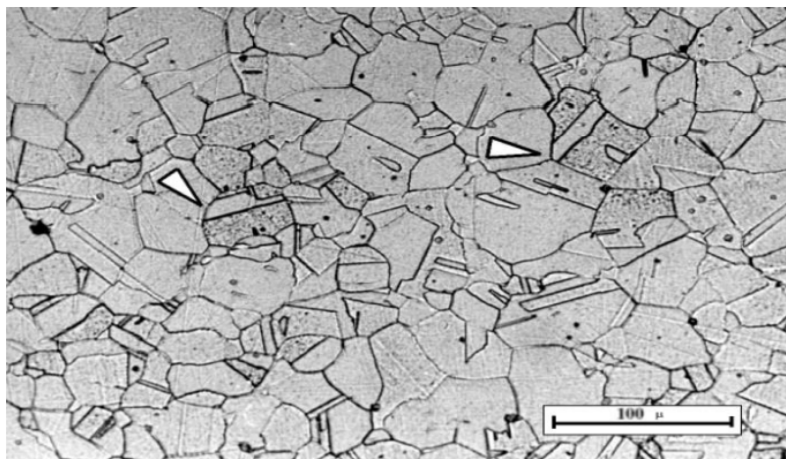
plošno centrirana rešetka) vrlo žilava i žilava do apsolutne nule. Također ne gube čvrstoću na povišenim temperaturama tako brzo kao feritni (kubične, prostorno centrirane rešetke) čelici. Verzije najmanje otporne na koroziju mogu podnijeti uobičajeni korozivni napad svakodnevnog okruženja koji ljudi doživljavaju, dok najotpornije mogu podnijeti i kipuću morsku vodu.

Ako bi ove legure imale relativne slabosti, bile bi [3]:

- Austenitni nehrđajući čelici manje su otporni na cikličku oksidaciju od feritnih razreda jer njihov veći koeficijent toplinskog širenja dovodi do pucanja zaštitne oksidne prevlake.
- Mogu doživjeti lom od napetosne korozije (SCC) ako se koriste u okolini u kojoj nemaju dovoljnu otpornost na koroziju, npr. u kloridnom okolišu.
- Granica izdržljivosti na umor iznosi samo oko 30 % vlačne čvrstoće (naspram ~ 50 do 60 % za feritne nehrđajuće čelike). Ovo, kombinirano s visokim koeficijentima toplinskog širenja, čini ih posebno podložnima na toplinski umor.

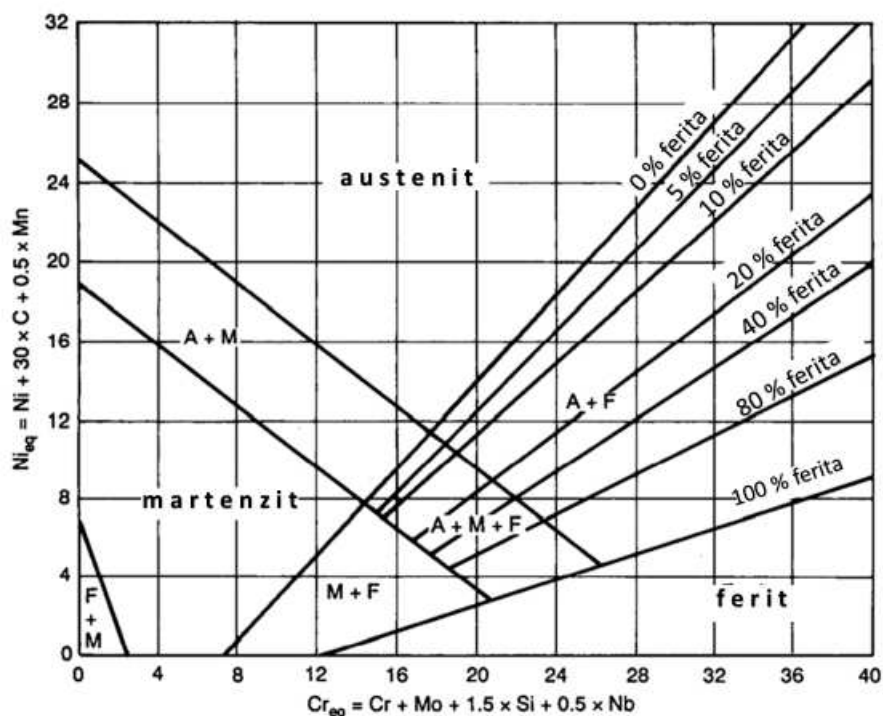
Istaknuto obilježje austenitnih legura je da kako se krom i molibden povećavaju radi povećanja specifičnih svojstava, obično otpornosti na koroziju, moraju se dodati nikal ili drugi stabilizatori austenita ako se želi očuvati austenitna struktura.

Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika prikazana je na slici 19.



Slika 19. Struktura austenitnih nehrđajućih čelika [4]

Austenitni čelici mogu imati sastave bilo gdje u dijelu Schaeffler-Delongovog dijagrama označenom kao austenit prikazanom na slici 20.



Slika 20. Dijagram konstitucije nehrđajućih čelika Schaeffler-Delong, nacrtano prema literaturi [3]

Zavarljivost austenitnih nehrđajućih čelika je dobra gotovo svim tehnikama zavarivanja. Karakteristike austenitnih nehrđajućih čelika koje ih razlikuju od običnih ugljičnih čelika pri zavarivanju su [3]:

- Austenitni nehrđajući čelici imaju nižu toplinsku vodljivost i veće toplinsko širenje od ugljičnih čelika ili feritnih nehrđajućih čelika, što može lokalizirati zagrijavanje, čime se povećava potencijal zaostalih naprezanja, a time i vrućih pukotina.
- Nehrđajući čelici sadrže lako oksidirajući krom, koji se mora zaštititi.
- Površinska oksidacija tijekom zavarivanja iscrpljuje krom u svim vrstama nehrđajućeg čelika s podloge, što rezultira smanjenom otpornošću na koroziju, osim ako se ovaj sloj ne ukloni.
- Moguće stvaranje kromovih karbida u zoni utjecaja topline (ZUT) može uzrokovati osjetljivost na koroziju na granicama zrna (senzibilizacija).
- Moguće taloženje intermetalnih faza u ZUT -u može smanjiti žilavost i otpornost na koroziju.
- Postoji povećana mikrosegregacija u zoni fuzije sa povećanjem sadržaja legura.

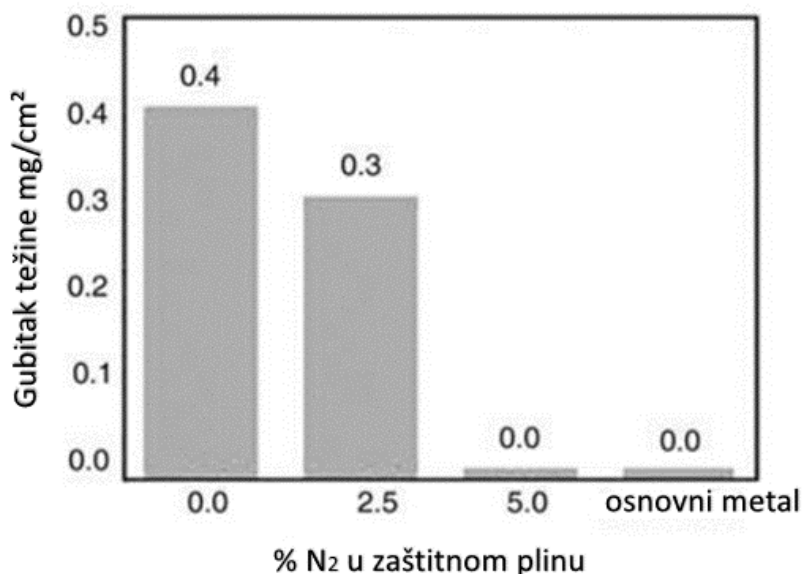
- Postoje termodinamički metastabilni uvjeti zbog niskih brzina difuzije u kubičnoj (fcc) matrici.

Visoko toplinsko širenje austenitnog nehrđajućeg čelika može uzrokovati velika zaostala naprezanja oko zavara, što može zahtijevati uklanjanje žarenjem. Druga ozbiljna prijetnja koju predstavljaju toplinska naprezanja je vruće pucanje. To se može dogoditi materijalu koji se tek stvrdnuo kada geometrijska ograničenja kontrakcije nametnuta okolnim materijalom djeluju na slabe granice zrna. Ta se slabost javlja kada se čelik stvrdne u austenitnom načinu rada. Kada se austenit stvrdne, snažno odbacuje sumpor u međuzrnasta područja, gdje stvara slabe filmove. To se rješava uravnoteženjem sastava tako da se legura prvo skrutne kao ferit, koji ne odbacuje sumpor, prisiljavajući ga da se precipitira kao sulfidni uključci unutar zrna. Ovaj pristup je visoko učinkovit, ali se ne može koristiti za neke visokolegirane vrste sa sastavima koji ne dopuštaju način feritnog skrućivanja. U takvim legurama sumpor i drugi zagađivači, poput fosfora, kisika, cinka i bakra, moraju biti isključeni iz zone zavarivanja. Zavari slabije legiranih austenitnih čelika, općenito oni s manje od 20 % kroma, koji su uravnoteženi za skrućivanje u feritnom načinu, zadržavaju dio ferita na sobnoj temperaturi, obično između 3 i 10 %. To nije štetno jer je ferit bogatiji kromom i molibdenom, ako postoji. Drugi problem koji se odnosi na visoko legirane vrste austenitnih čelika je stvaranje intermetalnih faza iz duge kumulativne izloženosti temperaturama u rasponu od 600 do 900 °C, a slučajno izloženost sličnim temperaturama za precipitaciju krhkih kromovih karbida (450 do 850 °C). Spora difuzija legirajućih elemenata u austenitu čini ovaj problem manjim nego u feritima ili dupleksu. Ovi nepovoljni precipitati uvelike se sprječavaju legiranjem dušikom, pa se te vrste preporučuju ako se planira opsežno zavarivanje. Visokolegirane vrste također trpe zbog veće mikrosegregacije tijekom skrućivanja. Zbog toga austenitna dendritična jezgra ima niži sadržaj kroma i molibdena te posljedično nižu otpornost na koroziju. Stoga zavari imaju manju otpornost na lokaliziranu koroziju. To se rješava upotrebom visoko legiranog dodatnog metala ili žarenjem zavarenih spojeva.

Ograničavanje unosa topline na ispod 16 kJ/mm i međuprolazne temperature na ispod 150 °C pomaže u smanjivanju svakog od ovih čimbenika rizika svojstvenih visoko legiranim austenitnim vrstama čelika. U obzir treba uzeti i negativni utjecaj sumpora na korozijsku otpornost zavara. Austenitni čelici tipa AISI 316 (X3 CrNiMo 17-13-3) i više ne smiju imati sumpora iznad 0,001 % da bi imali očekivanu otpornost na koroziju.

Sastav zavarenog austenitnog nehrđajućeg čelika može se promijeniti plinovima kojima je rastopljeni osnovni metal izložen. Nedostatak zaštite može dovesti do kombiniranja kisika s kromom i drugim elementima, stvaranja troske i iscrpljivanja potrebnih elemenata iz legure.

Tako se plinske smjese bez kisika koriste za isključivanje atmosfere iz rastopljenog bazena (zavara) tijekom elektrolučnog zavarivanja. Inertni plinovi stvaraju barijeru, dok dodavanje 3 do 5 volumnih postotaka dušika daje potreban parcijalni tlak kako zavari ne bi osiromašili vitalnim sadržajem dušika. Slika 21 prikazuje utjecaj sadržaja dušika zaštitnog plina na otpornost na koroziju visoko legiranog austenitnog čelika. Višak dušika u zaštitnom plinu (npr. više od 10 %) može uzrokovati poroznost u zavarivanju, a više od 5 % štetno je za vijek trajanja volframove elektrode [3].



Slika 21. Utjecaj sastava zaštitnog plina za zavarivanje na otpornost na koroziju pukotina autogenih zavara u leguri AL-6XN testiranoj prema Američkom društvu za ispitivanje i materijale (ASTM) G-48B na 35 ° C - nacrtano prema literaturi [3]

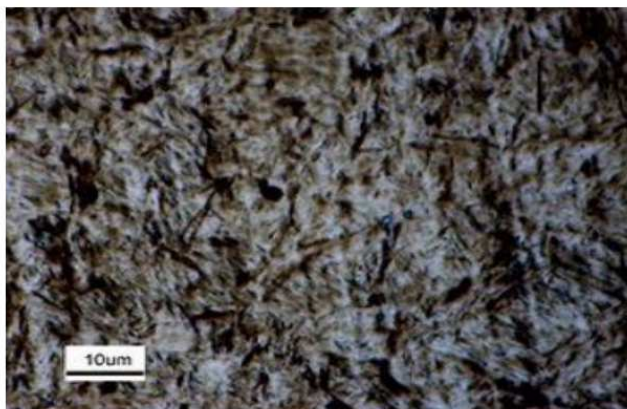
Toplina zavarivanja može proizvesti površinski oksid sastavljen uglavnom od željeza i kroma. Površina ispod može biti značajno osiromašena kromom zbog gubitka kroma u ovoj zoni i stoga značajno niža u otpornosti na koroziju. Rupice se mogu početi formirati u ovom tankom sloju i širiti se u zdravi metal ispod. Za površine obojene toplinom, što je tamnija nijansa, učinak će biti jači. Kako bi se u potpunosti obnovila otpornost na koroziju, područje se mora brusiti radi uklanjanja oksida i osiromašenog osnovnog metala. Nakon toga treba uslijediti obrada kiselinom kojom se dovršava uklanjanje oksida i osiromašene zone.

2.2.3. Martenzitni nehrđajući čelici

Najmanja kategorija nehrđajućih čelika u količini upotrebe su martenzitni nehrđajući čelici. To je uglavnom zato što ove legure imaju ograničenu otpornost na koroziju zbog nužnosti održavanja niske razine legiranosti kako bi se proizvela struktura martenzita. Čak i tako, oni ispunjavaju važnu nišu kao jaka, tvrda i žilava legura prilično dobre korozijske otpornosti i kao jaka, stabilna, visokotemperaturna legura. Magnetični su, mogu se kaliti, imaju visoku čvrstoću i tvrdoću, nisku žilavost i rastezljivost.

Korisne legure martenzitnog nehrđajućeg čelika sadrže otprilike 11 do 18 % kroma i 0,12 do 1,2 % ugljika. Visok udio ugljika omogućuje postizanje povišene čvrstoće i tvrdoće. Relativno male količine nikla, molibdena, volframa, vanadija i niobija se također dodaje ponekad za određene svrhe, kao npr. povećanje otpornosti na puzanje. Niži udio kroma je nedostatak ovih čelika zbog smanjenja otpornosti na koroziju, ali je nužan za očvrnuće. Krom snažno potiče stvaranje ferita, što ograničava raspone temperature i sastava preko kojih je moguće dobiti potpuno austenitnu strukturu iz koje će nastati martenzit. Martenzitni nehrđajući čelici u koje se dodaju elementi poput bakra i titana dodatno su očvrnuti precipitatima. Prisutnost ferita u martenzitnoj strukturi šteti čvrstoći, tvrdoći, i žilavosti. Ferit se može u odljevku strukturirati i nastati tijekom austenitizacije ili kaljenja. Sve uobičajene brige svojstvene bilo kojoj martenzitnoj leguri još uvijek su prisutne; krhkost, zadržani austenit itd.

Martenzitni nehrđajući čelici najniže su otporni na koroziju od svih nehrđajućih legura. Imaju relativno dobru otpornost na opću koroziju i slabu otpornost na rupičastu koroziju. Zahtjev da budu u potpunosti austenitizibilni ograničava količinu kroma i molibdena koje mogu sadržavati. Velik udio ugljika u njima umanjuje efektivni sadržaj kroma zbog afiniteta kroma prema ugljiku i stvaranja kromovih karbida. Uz to su uvijek osjetljivi za napetosnu koroziju (SCC) kada njihova tvrdoća po Rockwellu prelazi oko HRC 22. Ova se ograničenja kombiniraju kako bi njihova izvrsna svojstva bila upotrebljiva - u samo blagim okruženjima u usporedbi s ostalim nehrđajućim čelicima. Njihova visoka čvrstoća i tvrdoća i zbog relativno niske cijene osiguravaju njihovu mjesto kao vrlo koristan inženjerski materijal.



Slika 22. Mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika [4]

2.2.4. Dupleks (austenitno-feritni) nehrđajući čelici

Najnovija i najbrže rastuća obitelj nehrđajućih čelika su dupleks legure. Smjesa ferita i austenita u svojoj strukturi, sa fcc rešetkom u bcc matrici, daje im više snage od bilo koje faze za sebe. Dupleksne legure imaju najmanje 20 % kroma, pa se smatraju legurama visoko otpornim na koroziju, otpornijim od austenitnih čelika, ali ne i visoko temperaturne legure zbog faza krhkosti. Njihov nizak udio nikla čini ih ekonomičnijima od austenitnih legura iste razine otpornosti na koroziju, posebno kada se njihova veća čvrstoća može iskoristiti za smanjenje količine potrebnog materijala.

Idealna struktura dupleksnog stupnja bio bi stabilan omjer austenita i ferita 50:50 na svim temperaturama na kojima će se koristiti bez drugih faza. Taj omjer ovisi o sastavnim udjelima feritotvoraca (Cr, Mo,...) i udjelima austenitotvoraca (Ni, N,...). Austenit bi bio otoci u feritnoj matrici, a svaka bi faza imala jednaku otpornost na koroziju unatoč različitom sastavu. Veličina i distribucija A-F ovisi o toplinsko mehaničkim ciklusima i toplinskoj obradi. Trebalo je dugo vremena da se postigne kontrola strukture dupleksa..

Ferit sadrži puno više kroma od austenita; dakle, njegov doprinos otpornosti na koroziju zbog kroma mnogo je veći od otpora austenita. Pri dodatku molibdena za povećanje otpora na rupičastu koroziju, molbden se prvenstveno raspoređuje u feritu, dodatno pogoršavajući razliku između dvije faze.

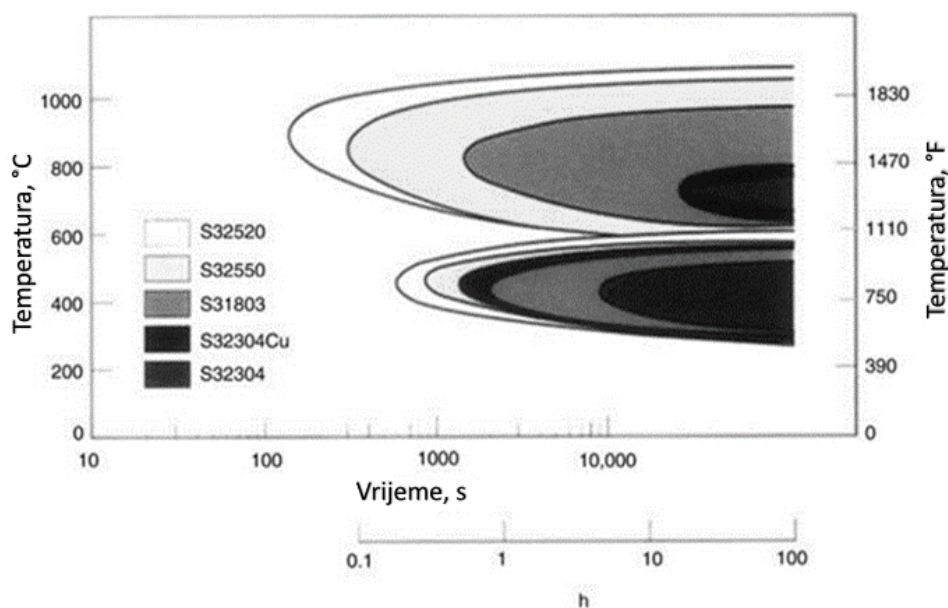
Tu spašava dušik. Dodaci dušika koncentriraju se gotovo u cijelosti u austenitu. To smanjuje aktivnost kroma i time učinkovito privlači više kroma u fazu austenita nego što bi inače bio

prisutan. Tako se stabilizira austenit, održavajući odnos ferita prema austenitu gotovo konstantnim s temperaturom. Otpor austenita na rupičastu koroziju značajno se povećava, približno na otpor ferita. Uz to, kruta otopina dušika jača austenit i usporava stvaranje intermetalnih faza, što nije loše za element koji ne košta gotovo ništa.

Opasnost u ovim legurama je da će austenit koji nastaje iz ferita zagrijavanjem, na primjer tijekom zavarivanja ili žarenja, sadržavati samo malu količinu dušika koja je bila u feritu iz kojeg je nastao, sve dok difuzija ne može uspostaviti ravnotežu. Ako vrijeme zagrijavanja to ne dopušta, ovaj takozvani sekundarni austenit imat će malo dušika, a time i nisku otpornost na koroziju.

Dušik mijenja faznu stabilnost, čineći austenit stabilnim na višim temperaturama. Ovo pomaže spriječiti da zavari postanu pretjerano feritni i naruše poželjni omjer 50 : 50 austenita i ferita. Sekundarni austenit s malo dušika uklanja se difuzijom ako se faza formira pri višim temperaturama pri kojima difuzija dušika može rehomogenizirati razinu nitrogena.

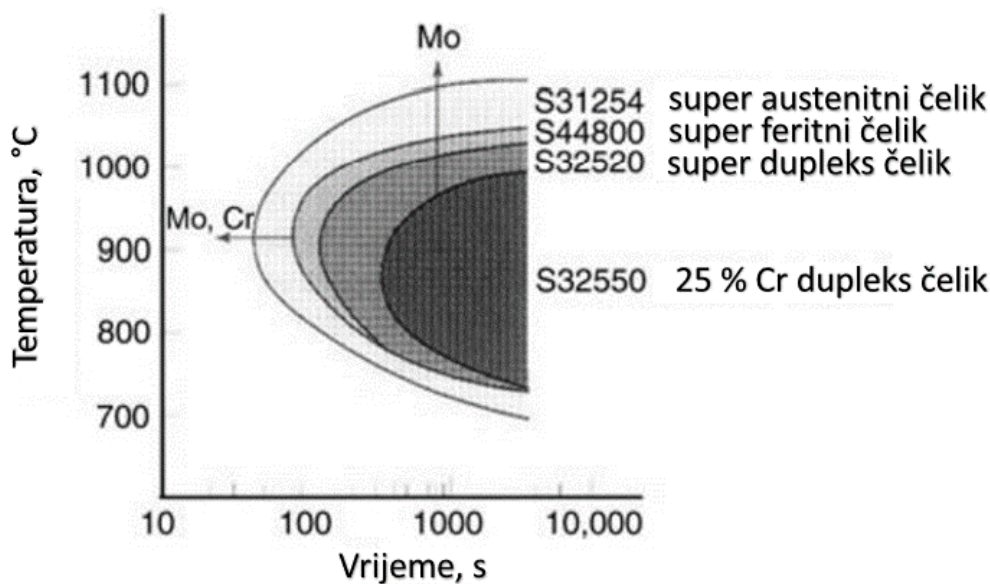
Ključni aspekt dizajna dupleks legura uključuje izbjegavanje neželjenih faza. Dupleksni nehrđajući čelici imaju sve potencijalne probleme s fazama krhkosti feritnih i austenitnih nehrđajućih čelika zajedno, jer sadrže obje faze. Ferit tvori dvije glavne krhke faze, α' i σ . Općenito se vjeruje da je α' rezultat razmaka mješljivosti koji postoji u sustavu željezo- krom, a kroz koji ferit prolazi razgradnjom u željezom bogat α , normalni ferit i kromom bogat α' , koji je krhka legura. Više razine kroma ili prisutnost bakra ili molibdena pogoršavaju ovu reakciju. Slika 23 prikazuje kinetiku formiranja α' faze za pet dupleksnih legura.



Slika 23. Kinetika (tvorba) krhke feritne faze α' - nacrtano prema literaturi [3]

Iako dupleksni slojevi imaju dobru otpornost na oksidaciju i čvrstoću na visokoj temperaturi, problem krhke faze α' ograničava ih koristiti ispod 315 °C. Ferit i austenit tvore intermetalne faze, od kojih je najistaknutija i najopasnija σ , faza bogatija kromom i molibdenom od ferita iz kojeg nastaje. Krhka je i stvara se na granicama zrna, tako da njezini precipitati imaju neposredan učinak na smanjenje žilavosti. Hladni rad ubrzava proces precipitacije do reda veličine zahvaljujući dvostrukom učinku na nukleaciju i difuziju. Područja oko novonastalog krhkog precipitata σ prirodno su donekle osiromašena kromom i molibdenom, tako da je i otpor legure na lokaliziranu koroziju ugrožen.

Slika 24 prikazuje dijagram TTT (engl. *Time-Temperature-Transformation*) za različite visokolegirane nehrđajuće čelike, uključujući austenitni, feritni i duplex.



Slika 24. Kinetika stvaranja krhke faze σ na različitim razinama legura-nacrtno prema literaturi [3]

Legure svih struktura, feritne, austenitne i dupleksne, s visokim kromom i molibdenom, prilično se susreću s problemom faze σ jednako i proporcionalno njihovom udjelu legura. To je razlog što je uporaba dušika umjesto molibdena toliko korisna za siromašnije legure, ne samo po cijeni, već i zbog velikog smanjenja brzine stvaranja sigme.

Uz krhke intermetalne faze σ i α' postoje i druge intermetalne krhke faze koje su od manjeg praktičnog interesa jer σ i α' , sa svojim lošim posljedicama, nastaju prije i u većoj količini pod istim uvjetima u usporedbi s ostalima.

U dupleks čelicima mogu se stvarati i karbidi i nitridi. Nitrid Cr_2N može nastati kad se zasićeni ferit ugasi s visoke temperature, što se može dogoditi u procesu zavarivanja. Moguće

je da bi to moglo rezultirati iscrpljivanjem kroma u bližem okolišu i smanjenjem otpornosti na koroziju. Stvaranje karbida ne uzrokuje tako lako iscrpljivanje kroma u dupleks čelicima jer precipitati na granicama zrna ferit-austenit lokalno toliko ne iscrpljuju austenit kao susjedni ferit koji ima puno veću difuznost za krom. Stvar je uglavnom sporna jer svi moderni dupleks čelici sadrže manje od 0,030 % ugljika.

Zavarljivost dupleks čelika odlikuje se, za razliku od austenitnih čelika, otpornošću na stvaranje toplih pukotina zbog velikog udjela ferita. Kod čelika s niskim udjelom nikla i dijelova manjih debljina dobro je provesti predgrijavanje. Sva pažnja kod zavarivanja dupleks čelika svodi se na očuvanje jednakih udjela austenita i ferita. Feritizacija, tj. povišeni udio ferita zbog zagrijavanja pri zavarivanju uzrokuje olakšanu precipitaciju krhkih faza, a time i pogoršanje mehaničkih svojstava i otpornosti na koroziju. Održavanje dovoljno visokog udjela austenita je, prema navedenome, jedan od glavnih ciljeva prilikom zavarivanja dupleks čelika. To se postiže [28], [29]:

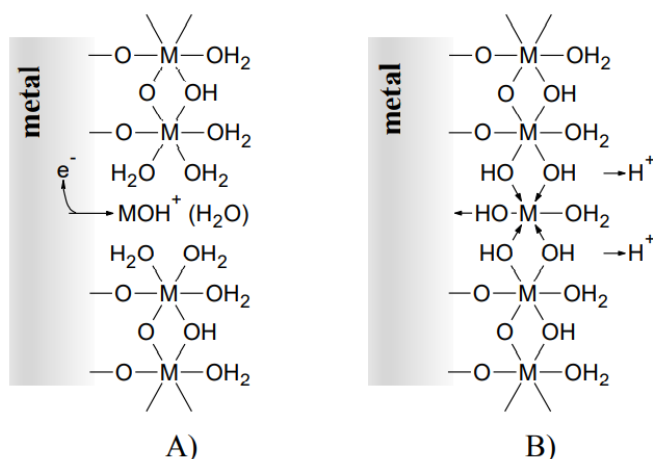
- dovoljnom količinom nikla (cca 9 %) u dodatnom materijalu što garantira odgovarajuće udjele austenita i ferita metalu zavara i zoni utjecaja topline,
- dodatkom dušika u zaštitnom plinu kod zavarivanja,
- kontroliranim parametrima zavarivanja i unosom topline.

U zoni utjecaja topline se mogu, najčešće, očekivati problemi kod zavarivanja dupleks čelika kao što su, npr. hladne pukotine, gubitak otpornosti na koroziju, smanjenje čvrstoće. Ti se problemi izbjegavaju minimizacijom vremena na temperaturama 300 – 550 °C i 600 – 1300 °C. Naknadna toplinska obradba provodi se samo kod plinskog zavarivanja ili kod zavarivanja s dodatnim materijalom u kome nema dovoljno nikla. Sastoji se od zagrijavanja na temperaturu od 1050-1100 °C, zadržavanja na toj temperaturi kroz određeno vrijeme i naglog hlađenja (najčešće u vodi). Grijanje i naglo hlađenje omogućuje podjednaku količinu austenita i ferita u mikrostrukturi zavara i sprječava nastanak štetnih faza.

2.2.5. Pasivni film kod nehrđajućih čelika

Utvrđeno je da je tanki oksidni (pasivni) film razlog antikorozivnosti nehrđajućih čelika u uvjetima okoliša. Nastaje spontano, debljine od nekoliko nanometara (3 – 5 nm), djeluje kao barijera između površine metala i agresivnog okoliša te usporava korozijsko otapanje metala

za nekoliko redova veličine. Kemijsko-fizikalna svojstva pasivnog filma koja ovise o samom sastavu slitine, pH, temperaturi, kemijskom sastavu i koncentraciji aniona u elektrolitu. Promjene u agresivnom okolišu prate, zbog dinamike sustava pasivnog filma, odgovarajuće prilagodbe debljine i/ili sastava samog filma. Početkom nastajanja to je jako hidratizirani oksidni film. Otapanjem metala (M) na nerazvijenim dijelovima filma stvara se međuprodukt MOH^+ koji zajedno s okolnim molekulama vode tvori čvrsti film (slika 25A). Starenjem filma, zbog deprotoniranja (uklanjanje protona iz spoja), količina vezane vode se smanjuje i mijenja se struktura filma (slika 25B). Ovisno o stupnju deprotoniranja i starenja metalni ioni u pasivnom filmu mogu biti premošćeni na tri načina kao H_2O-M-H_2O , $-OH-M-OH-$ i $-O-M-O-$. Krajnji film može postići strukturu savršenog oksida ($-O-M-O-$) koji ima dobra barijerna svojstva, ali slabu sposobnost repasivacije zbog male količine vezane vode. S druge strane nedovoljno razvijen film koji većinom sadrži H_2O-M-H_2O skupine lako apsorbira kloridne ione i podložniji je procesu korozije.



Slika 25. Shematski prikaz strukture pasivnog filma: A) u ranoj fazi nastanka i B) starenjem [1]

Struktura pasivnog filma kod nehrđajućih čelika, već je niz godina predmet istraživanja. Utjecaj legirnih elemenata, posebno kroma, na sastav, strukturu, a time i na svojstva pasivnog filma dobro je istražen mogućnošću primjene novih, efikasnih tehnologija skeniranja površina metala.

Tako je i pasivni film opisan, s kemijskog stajališta, kao dvosloj. Vanjski dio čine hidroksidi, a unutarnji sloj su oksidi. Bez obzira na uvjete pasivacije o kojima kemija pasivnog sloja značajno ovisi, jasno je da je krom glavni čimbenik otpora koroziji i logično je da se pasivni film sastoji od kromovih oksida i hidroksida.

Neki su autori, istraživanjem pomoću rentgenske fotoelektronske spektroskopije s vrlo visokom razlučivošću potvrdili gornju tvrdnju dubinskim ispitivanjem zaštitnog dvosloja na čeliku *AISI 316L*. Utvrđeno je da se zaštitni film sastoji od hidroksida $Cr(OH)_3$ u gornjem sloju dok je ispod njega prevladavao oksid Cr_2O_3 .

Također je pronađen i treći oblik prisutnosti kroma u zaštitnom filmu i to kao CrO_3 . Željezo se u filmu pronalazi kao FeO , Fe_3O_4 te $Fe_2O_3/FeOOH$, uglavnom u unutrašnjosti filma za što se kao razlog navodi preferencijalno otapanje željeza u elektrolitu i slabija pokretljivost kroma iz materijala u film.

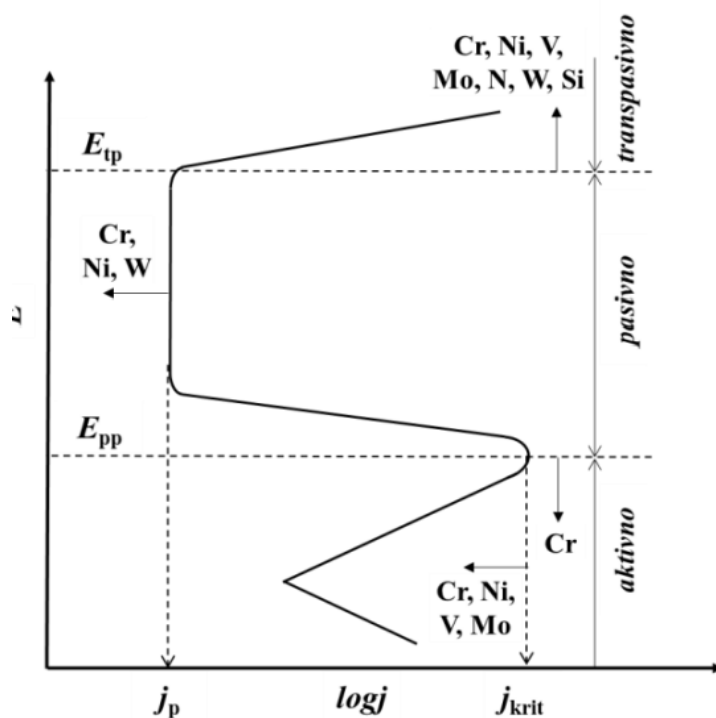
Na čeliku *AISI/ASTM 254 SMO* (*Austenitni nehrđajući čelik dizajniran za maksimalnu otpornost na piting i koroziju pukotine. Sa visokim nivoom kroma, molibdena i dušika, 254 SMO je posebno pogodan za okruženja sa visokim kloridima*), kemijskog sastava 17,5-18,5 % Ni; 19,5-20,5 % Cr; 6-6,5 % Mo; 0,5-1,0 % Cu; 0,18-0,22 % N; 0,02 % C; 1,0 % Mn; 0,8 % Si; 0,03 % P te 0,01 % S, ispitan je utjecaj pH na pasivaciju. Pokazalo se da, u visoko kiselim otopinama ($pH0,8$) vanjski sloj zaštitnog filma prvenstveno sadrži hidroksid $Cr(OH)_3$ dok, nasuprot tome, u otopinama sa $pH5$ sadrži okside željeza (III). Na sastav i strukturu unutarnjeg sloja (Cr_2O_3 + oksidi željeza i molibdena) nije utjecala promjena pH. Analiza elektrolita nije dokazala prisutnost kroma zbog njegove stabilnosti (relativne) u filmu. Topivost željeza se povećava sa smanjenjem pH.

Nadalje, vanjski sloj filma sadrži praznine metalnih iona i višak kisikovih iona, a rezultat je toga selektivni negativni naboj za katione. Unutarnji sloj obogaćen je prazninama kisikovih iona i viškom metalnih iona koji osiguravaju selektivni naboj za anione i sprječavaju prijenos kationa kroz film te time preveniraju anodnu koroziju. Negativni naboj vanjskog sloja sprječava koroziju jer ne dopušta ugradnju agresivnih negativnih aniona u film.

Molibden, kao poznati legirni element s pozitivnim utjecajem na otpornost koroziji nehrđajućih čelika, nalazi se u pasivnom filmu ili kao dvosloj ili u obliku oksida s mogućom ravnomjernom raspodjelom u filmu. U obliku dvosloja, molibden se u unutarnjem sloju zaštitnog filma nalazi kao MoO_2 oksid. U vanjsko sloju filma molibden se nalazi kao MoO_4^{2-} selektivan za katione. Selektivnost za katione se dodatno povećana već prisutnim CrO_4^{2-} i tako nastali bipolarni film se, smanjenjem ionske struje, uspješno opire prodoru agresivnih aniona (npr. Cl^-) u film.

Nikal, poznati legirni element koji oksidira puno teže od kroma i željeza, dodan u nehrđajući čelik radi poboljšanja korozijske otpornosti čelika, ne nalazi se u pasivnom filmu (istraživano na austenitnim nehrđajućim čelicima). Prisustvo nikla je otkriveno ispod sučelja čelik/oksid.

Poznati oblik krivulje anodne polarizacije u kiseljoj sredini za pasivirajuće metale te učinak legirnih elemenata prikazan je na slici 26.



Slika 26. Shematski prikaz polarizacijske krivulje anodnog otapanja nehrđajućega čelika u kiseljoj sredini, s učinkom legirnih elemenata [1]

Uz već prije objašnjeni dijagram anodne polarizacije, važno je dodatno pojasniti da je gustoća struje ili ovisna o primjenjenom potencijalu ili kontrolirana brzinom otapanja i ponovnog stvaranja pasivnog filma. Kontrola krivulje brzinom otapanja i stvaranja pasivnog filma pridodaje se stabilnom dijelu krivulje pasivnog područja. Tako se kritična gustoća struje (j_{krit}) koristi kao mjera lakoća pasivacije, a gustoća pasivne struje (j_p) koristi se kao mjera kvalitete zaštitnog filma.

Kao jedan od razloga povećanja gustoća struje u transpasivnom području navodi se dodatna oksidacija pasivirajućih molekula u više oksidacijsko stanje u kojem postaju topive u elektrolitu.

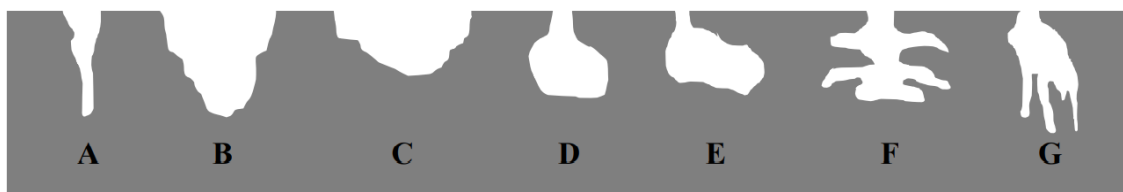
3. RUPIČASTA KOROZIJA

Rupičasta korozija (engl. *pitting corrosion*) je najintenzivniji oblik korozije nehrđajućih čelika. Posljedice mogu biti samo kozmetičke, na primjer na fasadi zgrade ili uređaja, ili potencijalno katastrofalne, kao na primjer ako je curenje otrovnih materijala posljedica propuštanja posude ili cjevovoda s takvim materijalima. Nehrđajući čelici su dizajnirani da budu pasivni, a lokalizirana korozija je lokalni gubitak pasivnosti. Bez obzira jesu li posljedice velike ili ne, uvijek je nepoželjna, a dobar dizajn omogućuje njeno izbjegavanje.

Uz postojanje elektrolita (vodene otopine, vlažni plinovi i sl.) može doći do pokretanja autokatalitičkog mehanizma oštećenja i nastajanja lokalnih korozijskih članaka s izrazitim razlikama potencijala. Odnosenje materijala je uvijek s onog dijela koji se ponaša kao anoda.

Rupičasta korozija uzrokovana je kada postoji velika katodna i mala anodna površina, zbog čega je jačina napada anode velika. Razlike potencijala mogu biti uzrokovane mehaničkom korozijom, tankom prevlakom oksida, kiselim džepovima vode, korozijom zbog soli, rupica ili pukotina, ulja, plinova i djelomične uronjenosti metala. To je vrlo opasan oblik korozije, čija se brzina općenito povećava s rastom temperature.

Prepoznatljivost rupičaste korozije omogućuju, kao što i njezin naziv govori, rupice (jamice, pitovi) vidljive na površini i protežu se u dubinu metala. Zbog nehomogenosti materijala, lokalitet nastanka rupica ne može se predvidjeti kao ni veličina, oblik i raspored rupica koji su potpuno neočekivani i različiti te prikazani na slici 27.



Slika 27. Oblik oštećenja nastalih uslijed rupičaste korozije: A) uska i duboka, B) eliptična, C) široka i plitka, D) ispod površine, E) urezana ispod površine, F) vodoravno razgranata i G) okomito razgranata [1]

Najveći doprinos u istraživanjima rupičaste korozije dale su elektrokemijske studije. Alati elektrokemije bili su osobito uspješni u razjašnjavanju mehanizma uključenog u rast rupe i

stabilnost rupe. Lokalno okruženje unutar rupice dovoljno je izmjereno i povezano s geometrijom šupljine za koju bi se moglo reći: "U određenom smislu, sve rupe su korozija pukotina". To znači da je elektrokemija šupljina, poput jama i pukotina, prilično slična i dobro je modelirana. Međutim, ti isti alati bili su mnogo manje uspješni u razjašnjavanju mehanizma pokretanja jame, što je još uvijek predmet rasprave, što vjerojatno ukazuje na to da su glavni uzroci više metalurški nego elektrokemijski.

Ioni klora (Cl^-) i drugi agresivni anioni (Br^- ; I^-) u elektrolitu razaraju pasivni film i potiču nastajanje rupičaste korozije. Posebno se baš kloridni ioni vežu s nastankom rupičaste korozije jer su kationi velikog broja metala topljivi u kloridnim otopinama. Dodatni doprinos tome daje činjenica da su sveprisutni (industrijska postrojenja, morski okoliš, ljudsko tijelo,...) i zbog svoje male veličine, njihova difuzija, razaranje pasivnog filma i ometanje pasivizacije je prilično vjerojatni događaj.

Uz kloride su i druge vrste iona česti predmet istraživanja njihovog utjecaja na nastanak rupičaste korozije nehrđajućih čelika.

Faze u razvoju rupičaste korozije

Razvoj lokaliziranog razbijanja kompaktnosti pasivnog filma na čeliku može se podijeliti u četiri faze [3]:

- 1) lokalno narušavanje pasivnosti
- 2) iniciranje oštećenja površine u vidu rupica
- 3) metastabilni rast rupica
- 4) brza repasivacija ili stabilni rast rupica.

Prva se faza može objasniti sa mehanizmima [3]:

- pucanje pasivnog filma
- prodiranje agresivnog iona
- adsorpcija

U realnosti se različiti mehanizmi i/ili njihove kombinacije odvijaju na sučelju metal/elektrolit. Prodor agresivnih iona kroz pasivni sloj, sve do granice oksidnog sloja te otapanje metala opisuje mehanizam prodiranja. Neki autori tvrde da nakon adsorpcije na površinu pasivnog filma prodiranje iona pomaže i olakšava jako električno polje ($\sim 10^6$ V

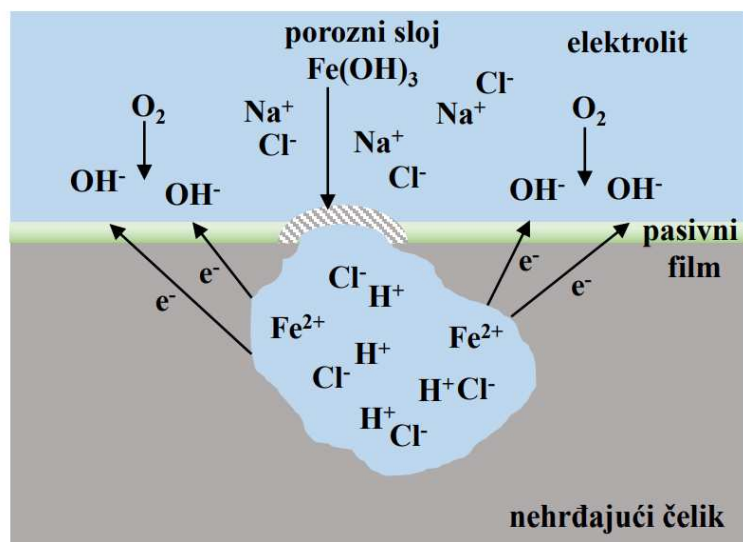
cm¹). Jako električno polje je posljedica promjene svojstava filma zbog pridošlih aniona. Drugi pak predlažu model u kojem u strukturi filma, pridošli kloridni ioni zamjenjuju molekule vode. Zaštitni film oslabljuje jer se nastali *Fe-Cl* spojevi brže otapaju od odgovarajućih vodenih spojeva. Također se smatra da se povećanjem koncentracije *Cl*-iona povećava i brzina pucanja zaštitnog (pasivnog) sloja. Zbog prilično kontradiktornih rezultata istraživanja, drugi autori se ne slažu s ovakvim modelom.

Mehanizam pucanja pasivnog filma, početak stvaranja rupica na površini opisuje mehaničkim oštećenjem filma i izloženošću dijelova površine agresivnom elektrolitu.

Prema mehanizmu adsorpcije zaštitni pasivni film se stanjuje i u konačnici nestaje jer adsorpcija kloridnih iona i kisika na površinu pasivnog filma pospješuje prijelaz metalnih kationa u elektrolit iz filma. Najjači utjecaj na stanjivanje pasivnog filma ima *Cl*⁻, a slijede ga halogeni anioni prema redoslijedu $Br^- > I^-$, a stanjivanje se ubrzava s povećanjem koncentracije agresivnih aniona.

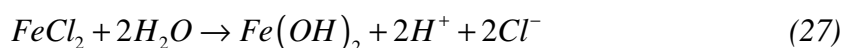
Nastanak rupičaste korozije je vrlo nestabilan proces i nakon početne nukleacije prvih rupica ne mora doći do njihovog opstanka i rasta već proces prelazi u metastabilni rast koji ovisi o samoj održivosti pokrivnog pasivnog filma. Uočeno je povećanje prosječne gustoća struje u metastabilnim rupicama s povećanjem potencijala. To ukazuje na otpor zbog poroznog pokrivnog filma i moguću omsku kontrolu rasta metastabilnih rupica.

Drugi pak autori smatraju da je difuzija metalnih kationa iz unutrašnjosti rupica u elektrolit kontrola rasta metastabilnih rupica. A kriterij stabilnog rasta rupica je umnožak gustoće struje (j_{pit}) i polumjera rupice kao polukugle (r_{pit}) te je za nehrđajući čelik *AISI 304* dobivena vrijednost 3 [mAcm⁻¹] kao kritična vrijednost umnoška stabilnosti. To je granica ispod koje nastaje repasivacija zbog razblaživanja elektrolita u rupici. Ako se razaranje pokrovnog filma događa kod vrijednosti 3 – 6 [mAcm⁻¹] nastaje stabilan rast rupica i bez pokrovnog filma. Pokrovni film iznad rupica je tanki porozni sloj oksida i metala i predstavlja barijeru difuziji iona i toku struje. To su difuzijska i omska kontrola rasta rupica. Time se održava i povećava agresivnost lokalnog okoliša u rupici snižavanjem pH i nakupljanjem agresivnih *Cl*⁻ iona.



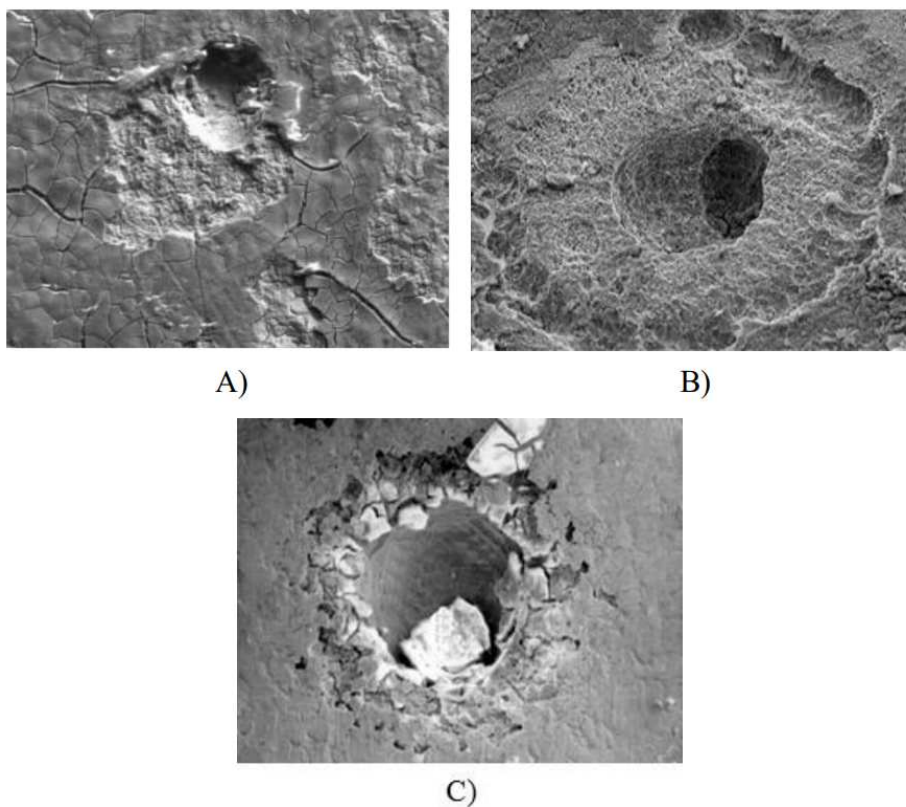
Slika 28. Shematski prikaz mehanizma rasta rupičastog oštećenja čelika [1]

Na slici 28 prikazan je proces rasta rupice. Vidljivo je da uz pokrovni zaštitni sloj i sama geometrija rupice čini barijeru difuziji pa je zbog osiromašenja unutrašnjosti rupice kisikom, katodna reakcija redukcije kisika moguća samo na površini nehrđajućeg čelika, a u rupici se anodno otapaju željezo i drugi konstituenti čelika. To otapanje metala uzrokuje koncentraciju kationa u rupici pa kloridni ioni iz elektrolita prelaze u rupicu i osiguravaju elektroneutralnost tvorbom $FeCl_2$. U rupici nastaje vrlo kiseo (niski pH) i vrlo agresivan (koncentracija Cl^-) okoliš koji sprječava repasivaciju i korozija dalje napreduje prema izrazu:



To je razlog zašto se rupičasta korozija smatra autokatalitički stabiliziranim procesom.

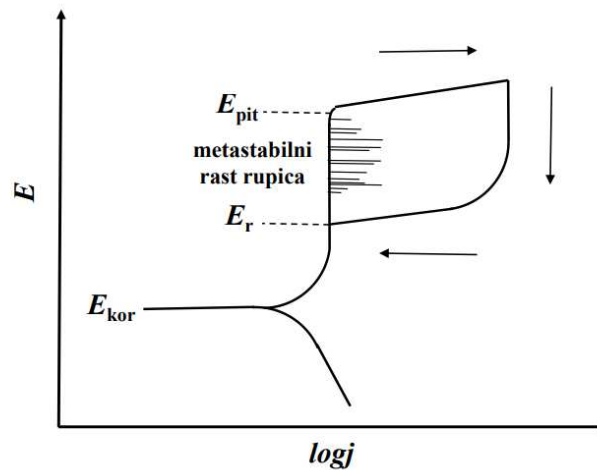
Na slici 29 prikazan je razvoj rupica kod nehrđajućeg čelika snimljeno pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).



Slika 29. SEM mikrografije razvoja rupičaste korozije na nehrđajućem čeliku: A) stvaranje rupice, B) rast rupice i C) stabilna rupičasta korozija [1]

Slika 30 prikazuje polarizacijsku krivulju za nehrđajući čelik u otopini koja sadrži klorid. Korozija se javlja u zoni u kojoj se očekuje pasivnost. S povećanjem potencijala dolazi do malih skokova struje korozije. Ti šiljci mjere lokalno otapanje, nazvano metastabilnim rastom rupica. Neka takva mjesta dovršavaju otapanje i ponovno se raspadaju, dok druga nastavljaju rasti kao stabilne rupice. Potencijal pri kojem nastaje stabilni rast je potencijal rupičaste korozije (E_{pp}), dok se metastabilni rast može pojaviti pri znatno nižim potencijalima.

Odnos potencijala kod kojih se pojavljuje metastabilni ili stabilni rast rupica ili pak pasivnost najbolje prikazuje polarizacijska krivulja dobivena cikličkom potenciodinamičkom polarizacijom sa slike 30.



Slika 30. Shematski prikaz polarizacijske krivulje nehrđajućega čelika u otopini agresivnih iona. Na slici su naznačeni kritični potencijali i područje metastabilnog rasta rupica, gdje su E_{pit} – potencijal stabilnog rasta rupica, E_r – potencijal repasivacije, E_k

Događaji rasta rupica, stabilni ili ne, uzrokuju stvaranje iona željeza i lokalno smanjenje pH. U mjeri u kojoj oni ostaju koncentrirani u malom volumenu, oni će utjecati na kasnije događaje. Otapanje tijekom metastabilnog rasta je locirano na sučelju za uključivanje matrice. Različiti istraživači pretpostavljaju otapanje inkluzije, dok drugi pretpostavljaju otapanje matrice. Parametri otapanja, mjereni trenutnim prijelazima, ovise o varijablama, ne kemije uključivanja, već sastava matrice, osobito razine molibdena i dušika, što je u skladu sa smanjenjem otapanja matrice koje ti legirajući elementi daju.

Pitanje što uzrokuje početno otapanje koje uzrokuje i stabilne i metastabilne rupice fokusira se na inkluzije, za koje je većina autoriteta zaključila da su na neki način povezane s pokretanjem rupice. U nedostatku inkluzija, metastabilne rupice se ne bilježe, a potencijal pri kojem dolazi do rupičaste korozije početak je transpasivnog režima.

Uključine (inkluzije) u čeliku obično su ostaci normalne dezoksidacije i odsumporavanja nastali tijekom rafiniranja čelika obično u dekarburizaciji kisikom i argonom (AOD). Nakon uklanjanja ugljika, sljedeći cilj je ukloniti ili učiniti manje štetnim otopljeni kisik i sumpor, koji bi se, ako se ostave u otopini, kasnije precipitirali kao spojevi željeza s niskim talištem, što bi čelik učinilo krhkim i neuporabljivim na visokim temperaturama. Uključine u nehrđajućem čeliku obično su oksidi i sulfidi. Ključna točka koju treba razumjeti kada se razmatraju inkluzije kao početna mjesta za stvaranje rupica jest da inkluzije nisu samo inertni ostaci, već precipitanti koji traže termodinamičku ravnotežu s čelikom u kojem su prethodno otopljeni. Reakcije u nehrđajućem čeliku termodinamički se razlikuju od reakcija u ugljičnom

čeliku zbog prisutnosti visokih koncentracija kroma. Time se smanjuje aktivnost kisika i sumpora, čineći ih topljivijima. Također mijenja učinkovitost dezoksidirajućih elemenata. Aluminijski je snažan dezoksidant u ugljičnom čeliku, ali je manje učinkovit u nehrđajućem, dok titan postaje jači dezoksidator u nehrđajućem. Njihov učinak na sumpor sličan je onom na kisik.

Zaključak je da se kisik i sumpor općenito uklanjaju dezoksidacijom silicija/mangana, ali da se taj proces događa i u tekućem i u krutom stanju. To što se značajno prenosi u kruto stanje znači da difuzija ima glavnu ulogu u određivanju nastaju li ravnotežne reakcije i idu li do kraja.

Uključine oksida također su uobičajene. Nastaju kao produkti reakcija silicija i mangana s otopljenim kisikom. Termodinamika reakcija u svakom trenutku određuje koliko se kisika može otopiti u čeliku u ravnoteži. Ta se ravnoteža lako postiže u rastaljenom stanju, u kojem je difuzija vrlo brza, ali se postiže sporije kad se materijal skrutne. Uključine u čvrstom stanju rastu difuzijom kisika na mjesta uključivanja, gdje se taloži kao oksid silicija ili mangana u onoj mjeri u kojoj su oni lokalno prisutni ili kroma kad ga njegova lokalna koncentracija (ili točnije, njegova aktivnost) čini povoljnijim. Ovi oksidi često su mjesta nukleacije za uključke mangan sulfida.

Sumpor je vrlo površinski aktivna nečistoća koja pomaže u prodiranju zavara u nehrđajući materijal zbog svog učinka na cirkulaciju zavarivačkog bazena. Inače, to je štetna nečistoća, tvoreći otapanja zbog niskog tališta koja umanjuju obradivost u vrućim uvjetima. Mangan je jak sulfidizer, i to je glavno sredstvo za vezivanje sumpora. Mangan sulfid se taloži kao uključina (inkluzija) kao funkcija koncentracije i temperature mangana i sumpora. Uključine nastaju ne samo u rastopljenom metalu, već i u očvrslom metalu. Topljivost, koja je visoka u tekućem stanju, smanjuje se pri skrućivanju. Samo nehrđajući čelici za slobodnu obradu koji se ponovo sumporiraju imaju dovoljno sumpora za taloženje mangan sulfida u talini. Pri visokim koncentracijama sumpora i mangana neki se sulfidi mangana mogu taložiti tijekom skrućivanja interdendritički, dok normalne legure s manje od 100 dijelova na milijun (*engleski: ppm* → *parts per million*) sumpora tvore njihove inkluzije nakon skrućivanja. Razlikovanje je važno jer precipitati u tekućem stanju dopuštaju brzu difuziju, što rezultira stvaranjem termodinamički najpovoljnijih vrsta, manganovog sulfida. Može, a često i nastaje, nuklearno, na već postojećoj inkluziji, poput silikata prisutnog u procesu dezoksidacije. U austenitnim čelicima mangan je općenito prisutan na razini od oko 1,5% kao dezoksidant i kao zamjena za nikel. Uključine mangan sulfida nastale u rastaljenom metalu ne uzrokuju

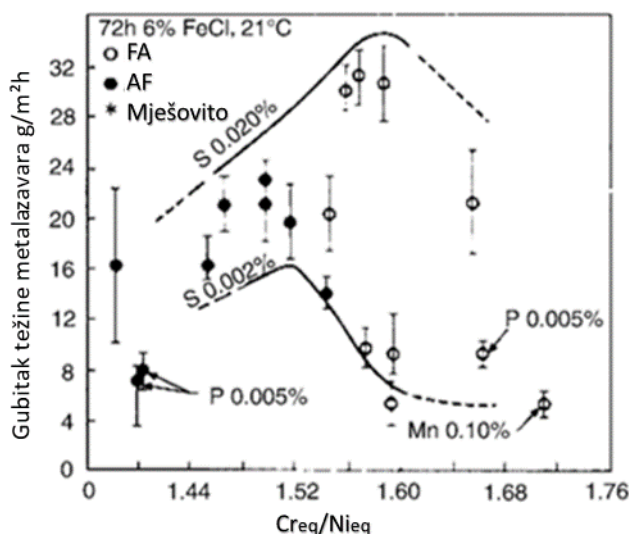
iscrpljivanje legure oko njih. One koje nastaju ili rastu u krutom stanju uzrokuju iscrpljivanje elemenata koji se talože, uzrokujući njihov rast.

Ako se mangan spusti na vrlo niske razine, prezasićenje sulfida gura se na nižu temperaturu, pri čemu niže stope difuzije ometaju ili sprječavaju precipitate. Dakle, legure s niskim udjelom mangana mogu biti bez uključina mangan sulfida čak i pri nešto višim razinama sumpora. Takve legure imaju povećanu otpornost na stvaranje jame. Niže razine mangana također termodinamički smanjuju koprecipitaciju kromovog sulfida u inkluzijama, smanjujući iscrpljivanje kroma oko uključina mangan sulfida/kromovog sulfida.

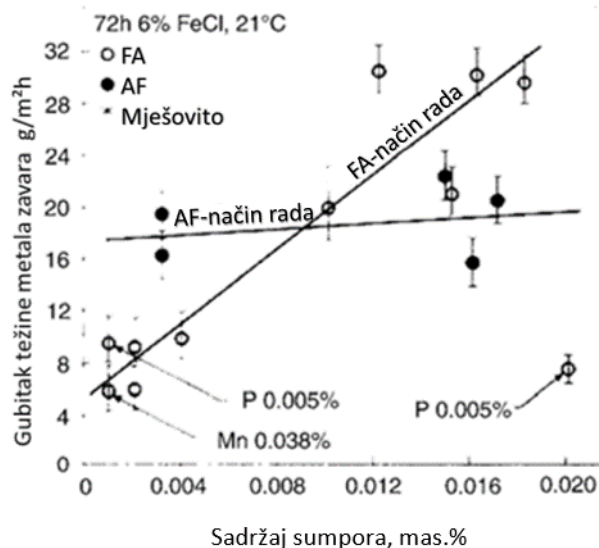
Elementi učinkovitiji od silicija i mangana sada se koriste za dezoksidaciju i odsumporavanje. To uključuje aluminij, kalcij, cerij i druge metale rijetkih zemalja i titan. Djelovanje kalcija je značajno. U dobro dezoksidiranoj i dobro promiješanoj talini i s baznom troskom kalcij otopljen u metalu reagirat će s otopljenim sumporom u tvorbu kalcijevog sulfida, koji će se ugraditi u fazu troske. Aluminij, iako snažan dezoksidator, manje je učinkovit izravno pri odsumporavanju, ali može djelovati neizravno smanjujući malu količinu Ca^{2+} u troski dopuštajući stvaranje kalcijevog sulfida. Titan može izdvojiti malo sumpora dok se titanov karbosulfid taloži. Najveća količina sumpora uklanja se dodavanjem cerija ili drugih REM - ova, obično u obliku legure *mischmetal-a*. Ti reaktivni elementi obično tvore oksisulfidne čestice u talini koje se mogu zarobiti u troski prije skrućivanja metala.

Kisik se normalno otapa u učvršćujućem nehrđajućem čeliku, također u količinama oko 100 ppm, ovisno o metodama dezoksidacije. Uključine na temelju kisika i sumpora nastale u talini ili tijekom skrućivanja relativno su velike, veće od 1 μm . Kako se legura hladi nakon skrućivanja, precipitacija se nastavlja budući da se sumpor i kisik s temperaturom sve manje otapaju, pri sobnoj temperaturi gotovo do nule. To uzrokuje rast postojećih inkluzija i stvaranje novih. Ta precipitacija slična je onoj koju ugljik prolazi u nehrđajućem čeliku, osim što ugljik općenito nije prezasićen sve do ispod 1200° C na najvišoj razini u većini legura, dok su sumpor i kisik obično blizu zasićenja čak i pri skrućivanju ili gotovo uvijek kad se skrutnuti ferit pretvori u austenit. Dakle, inkluzije rastu difuzijom kisika i sumpora, koji se kao međuprostori raspršuju mnogo brže od silicija ili mangana s kojima imaju najveći termodinamički afinitet. No moraju se taložiti, čak i ako su silicij i mangan u blizini njihovog uključivanja iscrpljeni. Dakle, inkluzije mogu rasti s kromom koji zamjenjuje silicij ili mangan kao precipitacijski partner za kisik i sumpor. Inkluzijski rast nužno iscrpljuje okolno područje reaktanata, silicija, mangana i kroma. Tako nastali uključci po prirodi su neravnotežni, a toplinski ciklusi proizvodnje čelika rijetko su dovoljni za postizanje

ravnoteže. Obogaćivanje kromom takvih uključaka i odgovarajuće iscrpljivanje kroma u okolnim regijama izmjereno je i odgovara iscrpljenju koje se vidi pored precipitata kromovog karbida na granicama zrna u senzibiliziranim legurama. Ove zone se mijenjaju u veličini i obliku termomehaničkom obradom u kovanim legurama, ali postoje prilično neiskrivljene u zavarenim spojevima. Vruće valjanje i hladno valjanje nakon čega slijedi žarenje, produžuju inkluzije mangan sulfida i spljoštavaju ih, dopuštajući da se iscrpljene zone oko uključina u smanjenoj dimenziji brže homogeniziraju tijekom žarenja. Dakle, kovani materijal ima bolju otpornost na rupičastu koroziju od lijevanog ili zavarenog materijala. Uključine koje se talože iz taline, što je češće slučaj kod legura koje stvrđavaju u austenitnom načinu rada, u ravnoteži su s okolnom matricom zahvaljujući bržoj difuziji u talini, malo umanjuju sadržaj kroma oko njih i imaju mali utjecaj na smanjenje otpora rupičastoj koroziji. Na otpor rupičatoj koroziji i dalje utječe iscrpljivanje legure zbog segregacije skrućivanja. Međutim, ako se legura stvrdne u feritnom načinu rada (FA, tj. ferit koji se prvi stvrdnjava za razliku od AF, kada se prvo stvrdnjava austenit), kao što je to gotovo uvijek slučaj s komercijalnim legurama, u čvrstom se stanju događa više precipitiranja sulfida, otpornost na rupičastu koroziju je snižena proporcionalno razini sumpora, a mali je negativan učinak odvajanjem skrućivanjem, kao što je prikazano na slikama 31 i 32.



Slika 31. Utjecaj razine sumpora na otpor rupičastoj koroziji nežarenih zavara za različite načine skrućivanja-nacrtano prema literaturi [3]



Slika 32. Utjecaj razine sumpora na otpor pitingu zavara bez homogenizacijskog žarenja-nacrtano prema literaturi [3]

Do skrućivanja može doći i u miješanom feritno-austenitnom načinu rada, u kojem slučaju se svaka mikrostrukturna komponenta ponaša prema grafikonu. Omjer kroma i elemenata sličnih kromu (molibden i silicij) prema niklu i elementima sličnim niklu (ugljik, dušik, mangan) određuje način skrućivanja. Također se može promijeniti brzinom skrućivanja. Brže hlađenje pogoduje austenitnom skrućivanju.

Dugotrajnim žarenjem zavarenih spojeva legure dobivaju dovoljno vremena i temperature za postizanje određene rehomogenizacije što rezultira boljom otpornošću na rupičastu koroziju, sličnoj otpornosti kovane legure. Ispitivanje smanjene topljivosti sumpora u nehrđajućem materijalu na slici 32 pokazuje da se taloženje sulfida koji uzrokuju iscrpljivanje kroma događa u delta feritu pri skrućivanju kada sumpor prelazi 0,007 % i u austenitu kada sumpor prelazi 0,003 %. Kisik se ponaša paralelno i obično je prisutan u dovoljnim količinama, oko 0,01 % u dezoksidiranim čelicima mangana/silicija, da izazove isti fenomen. To je u osnovi posljedica visokih omjera difuzivnosti kisika i sumpora prema kromu, koji su oko 10.000 prema 680. Kad god su u čeliku prisutni elementi koji se brzo raspršuju, poput kisika, sumpora, ugljika i dušika, koji imaju snažan afinitet prema kromu i topljivost koja se s temperaturom jako smanjuje, njihovo taloženje rezultirat će u određenom stupnju iscrpljivanja kroma oko mjesta precipitata jer krom difundira presporo da bi se mogao napuniti.

Niski postotak kroma oko inkluzija dovoljan je uvjet za lokalno otapanje mjereno kao metastabilna rupičasta korozija, a ako su oblik i veličina zone iscrpljivanja povoljni, tada će doći do stabilne rupičaste korozije.

Određene druge vrste uključaka/precipitata manje su štetne u tom pogledu. Na primjer, titan, koji se često dodaje za stvaranje karbida i nitrida, također stvara sulfide i okside jače od mangana, pa to čini pri višim temperaturama. Takvi precipitati imaju znatno nižu tendenciju dopuštanja kromu da se pridruži precipitatima, jer što je viša temperatura precipitata, to više ta difuzija omogućuje povoljniju reakciju. Rijetki zemni elementi također se ponašaju na isti način. Prisutnost ovih elemenata umanjuje metastabilnu rupičavost.

Na pokretanje rupičaste korozije utječe i naprezanja i orijentacije uključaka, koje su istraživači uspoređivali s dimenzijama šupljine izvedene uključkom koja je u stanju održati dovoljno niski pH zbog otapanja željeza kako bi se održala stabilna rupičasta korozija. Utjecaj naprezanja trebao je uzrokovati pucanje na inače nepovoljno oblikovanim uključcima, koji su tada stvorili pukotinu sposobnu izdržati stabilnu rupičastu koroziju. To je važno za rasprave o pucanju od napetosne korozije (SCC). Bilo je mnogo predloženih mehanizama za raspad pasivnog filma u medijima koji sadrže klorid. Te hipoteze govore o tome kako bi se pasivni film na homogenoj površini mogao raspasti. Tu se uključuje [3]:

- Adsorpcija kloridnih iona
- Prodiranje pasivnog filma ionima klorida
- Razbijanje filma elektrostrikcijom
- Stvaranje stabilnih metalnih klorida
- Koalescencija (sraščivanje) kationskih slobodnih mjesta
- Slučajno lokalizirano stanjivanje pasivnog filma
- Lokalne varijacije u sastavu korozivnog medija

Uglavnom, ti mehanizmi pretpostavljaju homogenu površinu od nehrđajućeg čelika i pokušavaju objasniti uočeno nehomogeno ponašanje pasivnog filma. Međutim, budući da je jasno da površina nije homogena, osobito s obzirom na pasivni film, ove hipoteze nisu potrebne za objašnjenje ponašanja svakodnevnih nehrđajućih čelika, koji nažalost imaju brojne inkluzije i kemijske nehomogenosti koje mogu lokalno umanjiti integritet pasivnog filma. Dodatna istraživanja u razumijevanju točne prirode nehomogenosti površina od

nehrđajućeg čelika potrebna su za potpuno razumijevanje nukleacije rupica, a time i za njihovo sprječavanje.

3.1. Otpornost na rupičastu koroziju

Rupičasta korozija je uvelike povezana s okolišnim i kompozicijskim varijablama. Najpoznatije i najkorisnije korelacije su između teoretskog načina usporedbe otpornosti nehrđajućih čelika na rupičastu koroziju, koji se temelji samo na njihovom kemijskom sastavu (*engleski: Pitting Resistance Equivalent Number, PREN*) i temperature ispod koje u određenome korozijskom sustavu ne nastaje rupičasta korozija, tj. kritične temperature rupičaste korozije (*engleski: critical pitting temperature, CPT*) te proširenjem na potencijal rupičaste korozije.

Za austenitne čelike:

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N$$

Za feritne čelike:

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo$$

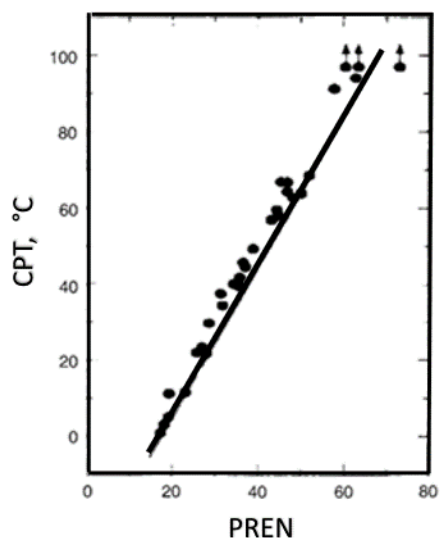
Za dupleks čelike:

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$$

Iako su samo približne, gornje su jednadžbe vrlo korisne, a na slici 33 prikazana je njihova korelacija. Ne uključuju volfram, koji, ako je prisutan, ima polovicu učinkovitosti molibdena. Zanimljivo je ugljik, koji se rijetko mijenja dovoljno da ima vidljiv učinak, ali pokazalo se da u kolosalnom prezasićenju ima faktor od oko 10, za razliku od dušika, još jednog intersticija na koji termodinamički podsjeća u otopini. Također ne uključuju negativan utjecaj elemenata poput sumpora.

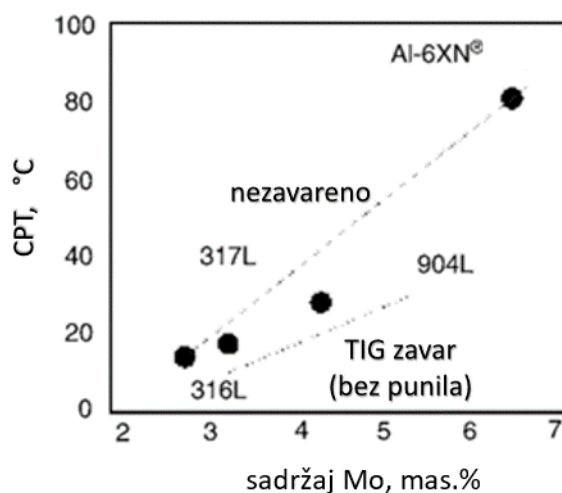
Ove su jednadžbe sve jednake i korisne su za predviđanja ponašanja legure. Značajno je napomenuti da elementi bakar i nikal, koji su blagotvorni protiv jednolike korozije i koji usporavaju rast jama istim djelovanjem, ne doprinose povećanju otpornosti na početak stvaranja rupica. Ovo je još jedna manifestacija rupice (pitinga) pokrenute lokalnom stabilnošću pasivnog filma, koja je prvenstveno funkcija lokalnog sadržaja kroma. Čini se da

stoga molibden i nikal pojačavaju lokalni sadržaj kroma u pasivnom filmu. Čini se da dušik djeluje koncentriranjem na sučelju pasivni film-legura. Istraživanja na vrlo čistim raspršenim filmovima od željezo-kromovih legura pokazala su da i titan i niobij u otopini smanjuju aktivno otapanje, pomažu ponovnu repasivaciju i poboljšavaju otpornost na rupičastu koroziju. U većini praktičnih slučajeva ti se elementi ne nalaze u otopini zbog njihovog afiniteta prema kisiku, sumporu, ugljiku i dušiku s kojima tvore spojeve.



Slika 33. Varijacija kritične temperature pitinga (CPT) s ekvivalentnim brojem otpora pitingu (PREN) austenitnih čelika u $H_2O + 6\% FeCl_3$ -nacrtano prema literaturi [3]

Isto tako, jednadžbe se ne mogu baviti pitanjima nehomogenosti, pa zavarene legure imaju različite kritične temperature rupičaste korozije za isti ekvivalent otpornosti rupičastoj koroziji što je prikazano na slici 34.



Slika 34. Diferencijalna varijacija kritične temperature pitinga nekoliko legura nehrđajućeg čelika za nezavareni kovani i zavareni materijal-nacrtano prema literaturi [3]

Također treba napomenuti da kritične vrijednosti PREN variraju ovisno o kristalografskoj strukturi. Feritne legure zahtijevaju nešto niže vrijednosti PREN -a kako bi pokazale sličnu otpornost na rupičastu koroziju kao austenitne legure s nešto većim PREN -om. Iako je rupičasta korozija od velikog teorijskog i praktičnog interesa, postoje značajni problemi u stvarnom provođenju dobrih testova. Praćenje elektrokemijskog potencijala tijekom ispitivanja većina istraživača smatra obveznim. $FeCl_3$ testiranje ima koristi od činjenice da rješenje stvara ponovljiv pozitivan potencijal.

Dok PREN približno pokazuje otpornost legure na rupičastu koroziju, postoji standardni test kojim se mjeri CPT. Rupičasta korozija, u danom mediju koji može uzrokovati njenu pojavu, ne događa se ispod temperature koja je karakteristična za medij i materijal, uz bezbroj iznimki naponskog stanja, površinske obrade, mikrostrukture itd. Najčešće korišteni ispitni mediji su ne kiseli 10 % $FeCl_3$, koji se koristi u ASTM G 48 metoda B, i 3,5 % otopina NaCl u ASTM G 150 [3].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

U okviru eksperimentalnog dijela rada pripremljeno je nekoliko ispitnih uzoraka nehrđajućih čelika koji su podvrgnuti utjecaju korozivnog okoliša (simulacija kloridne, morske atmosfere) s ciljem da se identificira, kvantificira i uspoređi pojava rupičaste korozije na različitim tipovima nehrđajućeg čelika. Nakon toga se može zaključiti da li se određeni tip nehrđajućeg čelika može/ne može koristiti kao osnovni materijal za zavarene konstrukcije eksploatirane u navedenom okoliša.

4.1. Ispitni uzorci

Ispitivanja kemijskog sastava uzoraka, određivanje vrste čelika za pojedine uzorke, nagrizanje uzoraka u imitiranoj morskoj atmosferi te mjerenje gubitka mase uzoraka izvršena su na FSB Zagreb, Zavod za zavarene konstrukcije, Katedra za zaštitu materijala.

Ispitivanja su provedena na pet uzoraka različitih nehrđajućih čelika nepoznatog kemijskog sastava. Kao uzorci korištene su pločice približnih dimenzija:

25 mm x 75 mm – kom 2;

20 mm x 45 mm – kom 2;

20 mm x 50 mm – kom 1.

Debljine uzoraka su različite:

1 mm – kom 2;

6 mm – kom 1;

8 mm – kom 1;

12 mm – kom 1.

Pločice su izrezane iz većih komada čelika već prije pripremljenih za ispitivanja, brušenjem i poliranjem. Uzorci su numerirani brojevima 1 – 5 te prigodno odloženi u omote radi lake i sigurne daljnje manipulacije, a na slici 35 vidljiv je uzorak br. 5 prije početka ispitivanja.



Slika 35. Fotografija uzorka 5 prije ispitivanja

4.2. Ispitivanje kemijskog sastava

Za određivanje kemijskog sastava uzoraka korištena je nerazorna metoda XRF analiza. Rendgenska fluorescencijska spektrometrija (engleski: *X-ray fluorescence analysis – XRF*) se bazira na pobuđivanju atoma uzorka rentgenskim zračenjem. Rezultat toga je emisija fluorescentnog zračenja iz materijala uzorka karakterističnog za pojedine elemente. Analizom tog zračenja dobiva se kvalitativna i kvantitativna slika sastava elemenata u uzorku. Prednosti metode su [30],[31]:

- nije destruktivna što je važno kod istraživanja rijetkih, vrijednih, skupih artefakata
- in-situ primjena korisna kod velikih objekata ili onih koji se ne mogu dislocirati
- osjetljiva metoda pa se uz glavne elemente mogu detektirati i elementi u tragovima, sitna onečišćenja itd.
- brzo se može analizirati više sličnih uzoraka ili jedan uzorak na više mjesta
- univerzalna je jer se može analizirati objekte raznih oblika i veličina
- razne izvedbe i oblici opreme omogućuju široku primjenu: aboratorijski XRF uređaj, prijenosni XRF uređaj, mikro-XRF (uglavnom laboratorijski), TXRF (XRF koji se bazira na totalnoj refleksiji rentgenskog zračenja s uzorka) i dr.

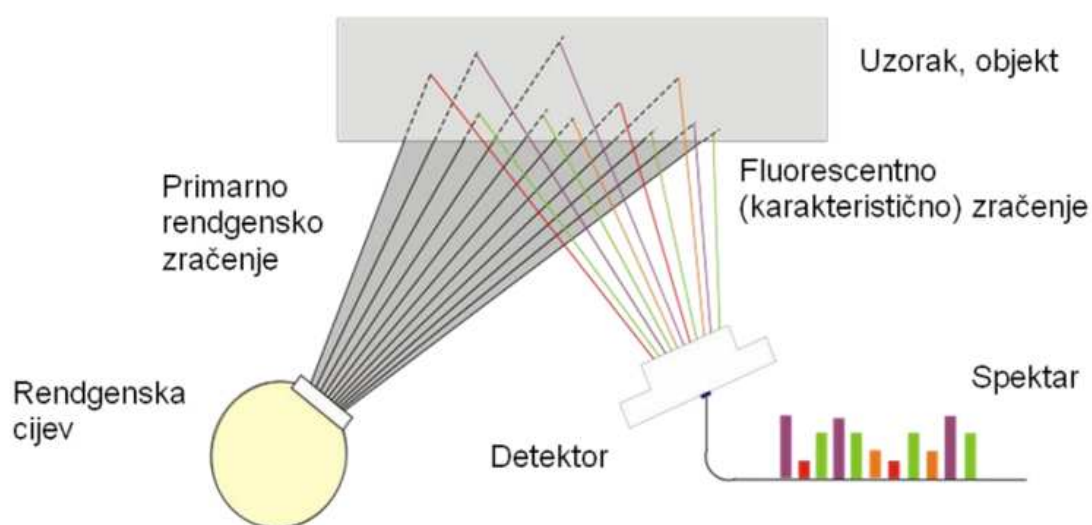
Kao i sve drugo i XRF metoda ima nedostatke:

- primjena moguća samo za anorganske materijale
- problematična kvantifikacija kod određivanja anorganskih primjesa na organskoj matrici
- isključivo se primjenjuje za određivanje elemenata
- površinska je metoda

XRF ima vrlo široku primjenu u znanstvenim, industrijskim, forenzičkim, farmaceutskim i istraživanjima gdje se samo određuje odsutnost ili prisustnost nekih elemenata te za mjerenja koncentracije sastavnih elemenata uzorka ili onečišćenja.

Za provođenje analize objekat (uzorak) se izlaže zrakama primarnog rentgenskog snopa poznate energije. Takvim rentgenskim zračenjem pobuđuju se atomi analiziranog materijala i induciraju se viša energetska stanja. Kod vraćanja materijala u osnovno energetska stanje oslobađa se energija i nastaje emisija sekundarnog rentgenskog zračenja iz materijala. To zračenje se naziva fluorescentno zračenje i karakteristično je za pojedine atome unutar materijala. Pomoću detektora radi se kvalitativna analiza (detekcija pojedinih elemenata) i kvantitativna analiza (zastupljenost elemenata u ispitivanom uzorku) [30],[31].

Slika 36 prikazuje shematski princip XRF.



Slika 36. Shematski princip XRF [30]

Ispitivanje se vršilo uređajem Portable X-Ray Analyzer proizvođača Olympus koji je prikazan na slici 37. X zrake s dovoljnom količinom energije udaraju atome na mjernom mjestu, te izbacuju elektrone iz orbite atoma čineći ih nestabilnim. Radi uspostave ravnoteže, elektroni iz susjednih orbita prelaze u orbitu prvog atoma koji je pretrpio udar X zraka. Pri tome se emitiraju fotoni koji čine „potpis“ elementa, a uređaj očitanjem emisije fotona detektira kemijski sastav materijala. Rezultati ispitivanja kemijskog sastava uzoraka dani su u tablici 2.



Slika 37. Uređaj XRF- Olympus

Tablica 2. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika

Uzorak	Kemijski sastav, maseni %										
	Cr	Ni	Mo	Mn	V	Cu	Si	Pb	Nb	P	Fe
1	21,39	1,54	0,208	4,89	0,07	0,26	0,5				71,13
2	22,04	24,52	2,17	1,25			0,21				49,82
3	18,13	7,78	0,322	1,66	0,13	0,36	0,15	0,031	0,014		71,42
4	17,02	9,91	2,06	0,91	0,11	0,43	0,19	0,05			ostalo
5	21,18	5,65	3,00	1,36	0,12		0,26			0,008	68,43

Uređaj X-Ray Analyzer za svaki uzorak nudi usporedbu ispitivanog čelika sa čelikom iz svoje baze podataka prema AISI standardu, što je vidljivo u posljednjem stupcu tablice 3.

Analiza kemijskog sastava ukazuje na podjelu uzoraka prema kristalografskoj strukturi u tablici 3.

Tablica 3. Vrste čelika po uzorcima

Uzorak	Čelik prema AISI standardu	Vrsta čelika
1	2101	dupleks nehrđajući
2	približno 904	super austenitni
3	304	austenitni nehrđajući
4	316	austenitni nehrđajući
5	2205	dupleks nehrđajući

4.3. Mjerenje gubitka mase

Mjerenje gubitka mase predstavlja kvantitativnu metodu ispitivanja uzorka prije i nakon izlaganja korozivnom mediju. Koristi se za ispitivanje brzine korozije i sklonosti materijala prema rupičastoj koroziji.

Nakon što su uzorci odmašćeni i očišćeni deterdžentom, isprani vodom i osušeni, vaganjem im se utvrdila početna masa. Za vaganje je korištena precizna analitička vaga tipa KERN ABS, prikazana na slici broj 38. Rezultati tog vaganja navedeni su u tablici broj 4.

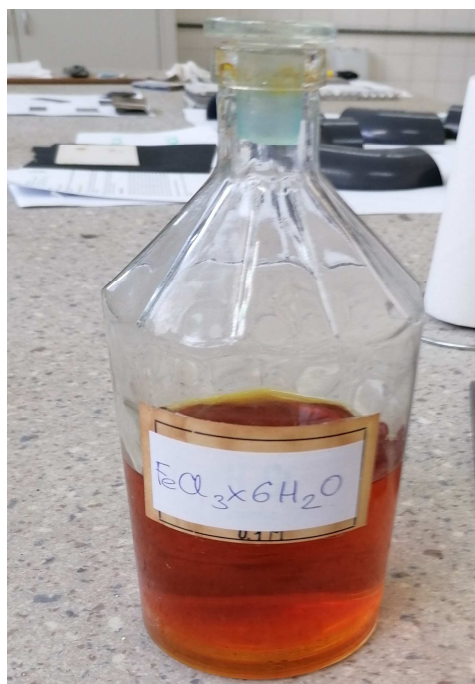


Slika 38. Precizna analitička vaga za vaganje uzoraka

4.4. Nagrizanje uzoraka u imitiranoj morskoj atmosferi

Nakon mjerenja početne mase, uzorci su izloženi djelovanju kemijskog reagensa radi ubrzane simulacije pojave korozijskog mehanizma. Pripravljena je otopina u koju će se potopiti uzorci, a koja imitira atmosferu u blizini mora, a to je 10 %-tna otopina željeznog (III) klorida, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Relativna učinkovitost ispitivanja legura otopinom željeznog klorida

povezana je s učinkom u određenim stvarnim okruženjima, kao što je prirodna morska voda na temperaturi okoline, jako oksidirajuća okruženja, te okruženja niske pH vrijednosti koja sadrže kloride. Slika 39 prikazuje pripravljenu otopinu.



Slika 39. Otopina $FeCl_3 \times 6 H_2O$

Uzorci su stavljeni u laboratorijske posude s 250 ml otopine i ostavljeni djelovanju klorida u trajanju od 72 sata na sobnoj temperaturi ($22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) kao što predviđa norma ASTM G 48.

ASTM G48 (Standardne metode ispitivanja otpornosti nehrđajućih čelika i srodnih legura na rupičastu i pukotinsku koroziju pomoću otopine željeznog klorida) uobičajeni je test za procjenu otpornosti na rupičastu koroziju nehrđajućih čelika i legura nikla. Ovo je jednostavan test uranjanja gdje se ispitni uzorak stavlja u temperaturno kontroliranu otopinu $FeCl_3$. Otopina $FeCl_3$ pruža agresivno okruženje za poticanje lokalizirane korozije zbog prisutnosti kloridnih iona, oksidacijskih uvjeta i niskog pH. Ova norma sadrži šest metoda, od A do F. Metode A, C i E su ispitivanja rupičaste korozije, dok su metode B, D i F ispitivanja korozije u pukotinama. Metode A i B određuju gubitak težine pri fiksnoj temperaturi (preporučuje se 22 ili 50°C) u otopini od 6% $FeCl_3$. Preporučeno vrijeme testiranja je 72 sata. Metode C do F određuju kritičnu temperaturu pitinga (CPT) ili kritičnu temperaturu pukotina (CCT) [32].

Po završetku predviđenog vremena, uzorci su dobro isprani, osušeni i podvrgnuti ponovnom mjerenju mase. Iznosi gubitka mase pojedinih uzoraka prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Rezultati mjerenja gubitka mase

Uzorak	Masa prije izlaganja [g]	Masa poslije izlaganja [g]	Gubitak mase-apsolutni [g]	Gubitak mase-relativni [%]
1	82,4145	81,5565	0,858	1,041
2	54,3015	54,3006	9×10^{-4}	1,657
3	14,4840	13,6918	0,7922	5,469
4	21,5417	21,2369	0,3048	1,415
5	131,4444	131,4419	$2,5 \times 10^{-3}$	1,902

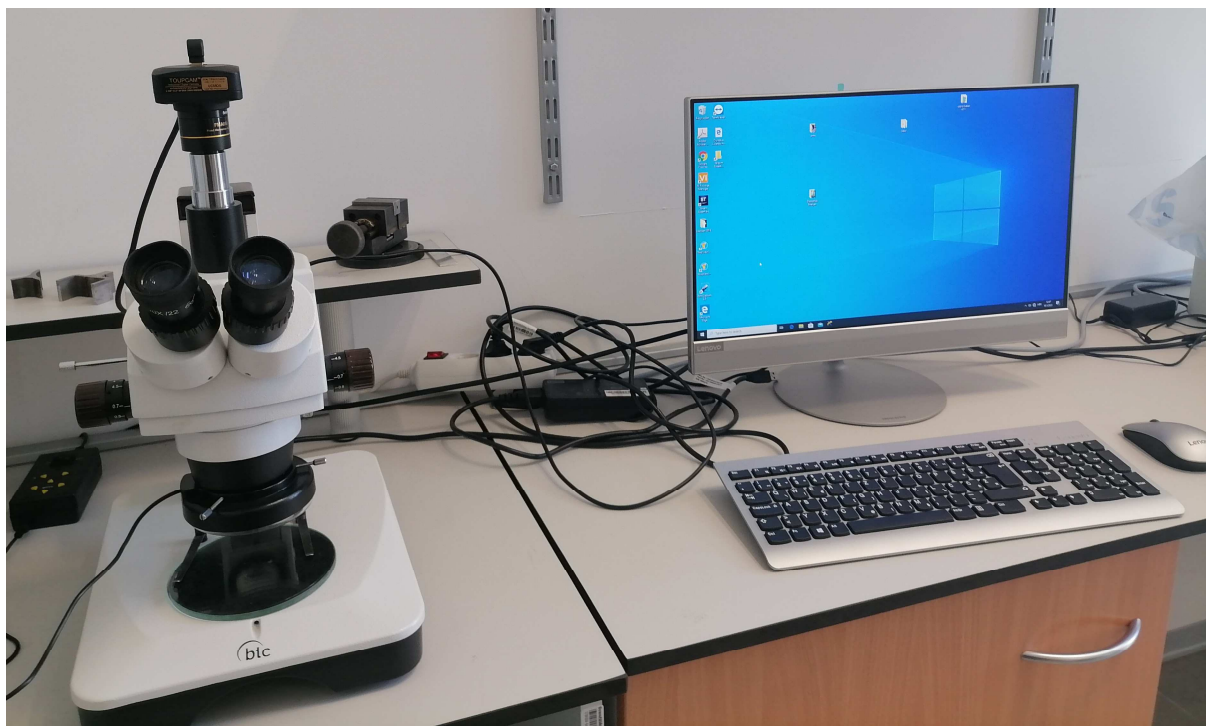
Izračunat je apsolutni i relativni gubitak mase ispitanih uzoraka. Relativni gubitak mase čelika AISI 304, uzorak broj 3, nekoliko puta je veći od gubitka mase ostalih čelika i to sugerira na veću brzinu korozije i veću sklonost rupičastoj koroziji od ostalih uzoraka.

4.5. Analiza uzoraka svjetlosnim mikroskopom

Analiza rezultata provedena je u laboratoriju Sveučilišta Sjever, Varaždin.

Vizualnim pregledom uzoraka, bez optičkih pomagala uz normalno dnevno svjetlo, primijećene su promjene uzrokovane korozijom na površini uzoraka broj 1 i broj 3.

Svi uzorci su detaljnije ispitani mikroskopom tipa BTC STM7T zoom-stereo s ugrađenom kamerom 5,1 MPixel i programom za fotografije Toup view prikazanim na slici 40.



Slika 40. Stereo mikroskop s opremom

Mikroskopskim pregledom, na uzorcima 2, 4, i 5 nisu pronađena oštećenja površine koja bi ukazivala na korozijske procese.

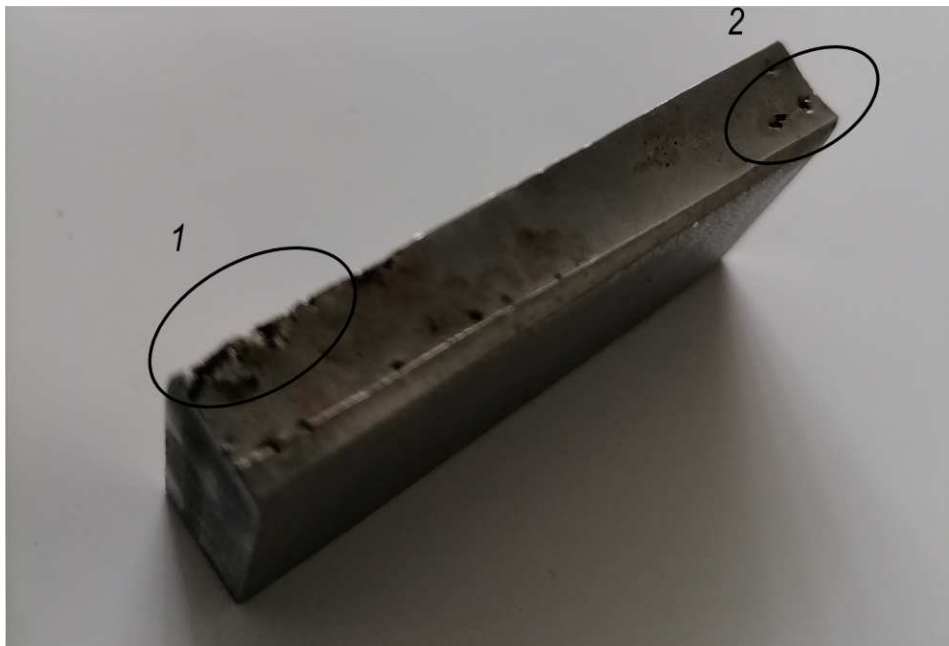
Na površinama uzoraka broj 1 i 3 vidljiva su oštećenja, izrađene su fotografije i provedena daljnja ispitivanja. Prema tablici 3, uzorak broj 1 je dupleks nehrđajući čelik AISI 2101, a uzorak broj 3 je austenitni čelik AISI 304.

Uzorak broj 1

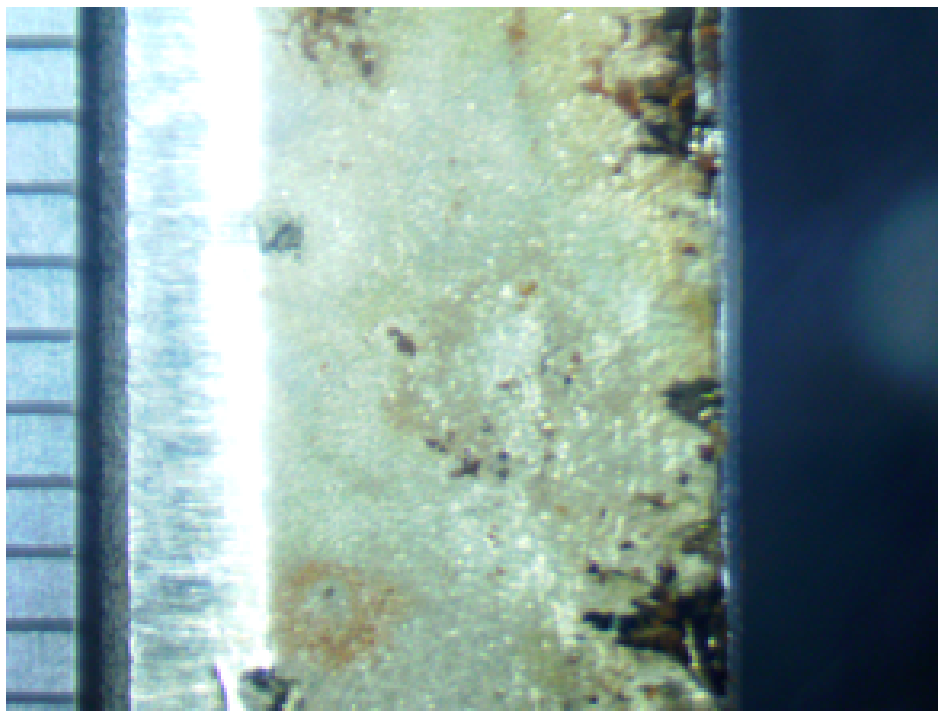
Slika broj 41 prikazuje fotografiju uzorka čelika AISI 2101 u naravnoj veličini, nakon izlaganja korozivnom okolišu. Brojkama 1 i 2 označeni su oštećeni dijelovi površine koji će se detaljnije ispitati stereomikroskopijom.

Dio oštećene površine površine broj 1, analiziran stereo mikroskopom, prikazan je na slici broj 42.

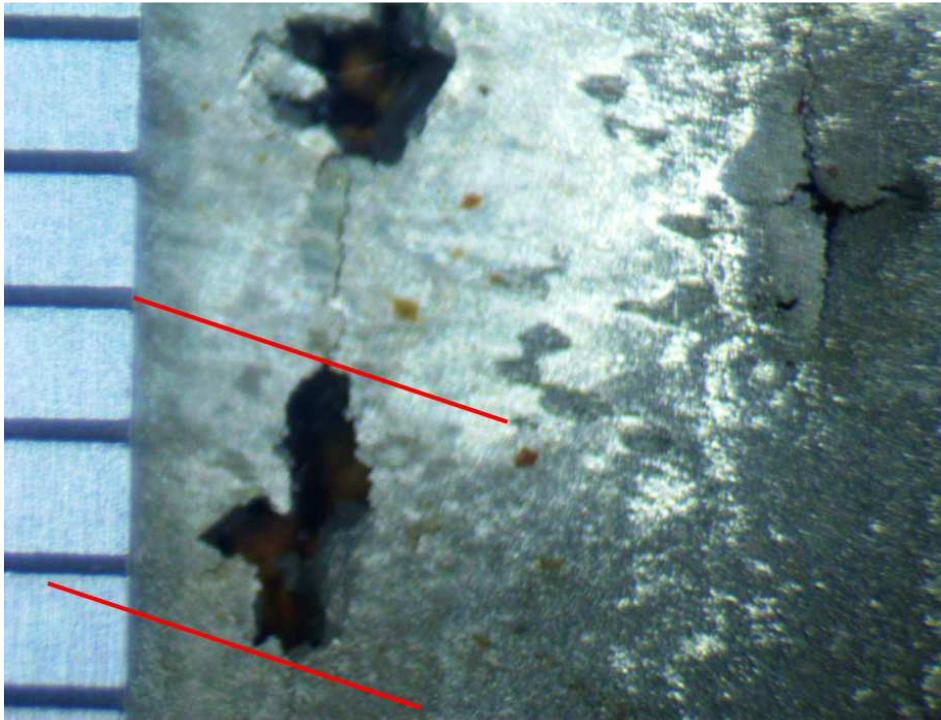
Na slici 43 prikazano je oštećeno područje površine uzorka označeno brojem 2.



Slika 41. Fotografija površine uzorka 1 (čelik AISI 2101) nakon izlaganja korozivnom okolišu



Slika 42. Fotografija bočne površine uzorka AISI 2101-područje 1



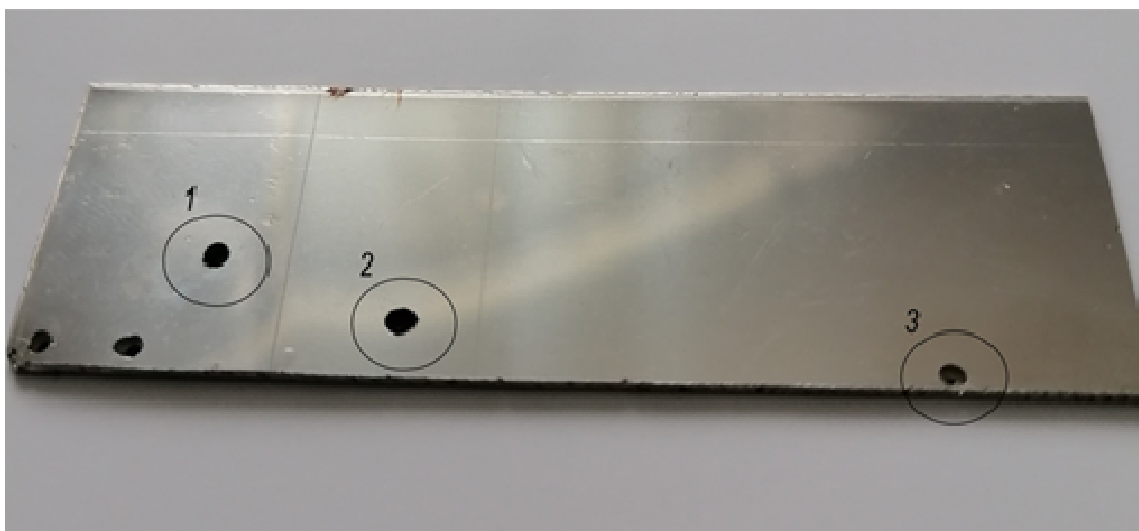
Slika 43. Fotografija bočne površine uzorka AISI 2101-područje 2

Vizualni pregled i analiza fotografija uzorka čelika AISI 2101 ukazuje da izlaganje uzorka korozivnom okolišu nije uzrokovalo nastanak rupičaste korozije na ispitivanoj površini uzorka. Oštećenja površine nastala su na bočnoj površini uzorka (slika 41). Ona su rezultat korozije zbog onečišćenja površine, povećane hrapavosti i eventualne promjene strukture nastale pri izradi uzorka rezanjem (štancanje) što je vidljivo na mikroskopskim fotografijama. Veličina oštećenja se može utvrditi prema mjernim oznakama na slici 43 gdje jedna podjela odgovara dimenziji 1,0 mm. Oštećenja su nepravilnog oblika, različite dubine i veličine do preko 2 mm. Takva oštećenja nisu tipična za rupičastu koroziju.

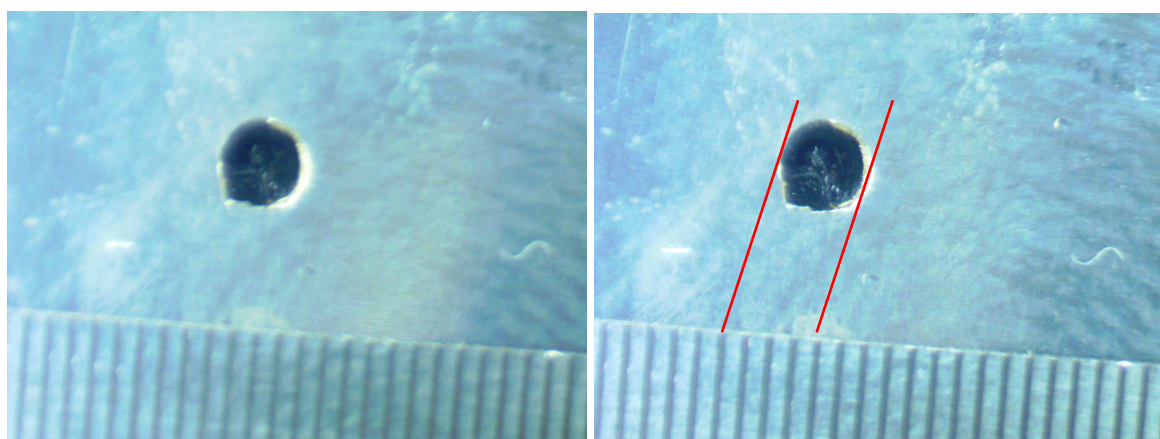
Uzorak broj 3

Slika broj 44 prikazuje fotografiju uzorka čelika AISI 304 u naravnoj veličini, nakon izlaganja korozivnom okolišu. Brojkama 1, 2 i 3 označeni su oštećeni dijelovi površine (rupice) koji će se detaljnije ispitati stereomikroskopijom.

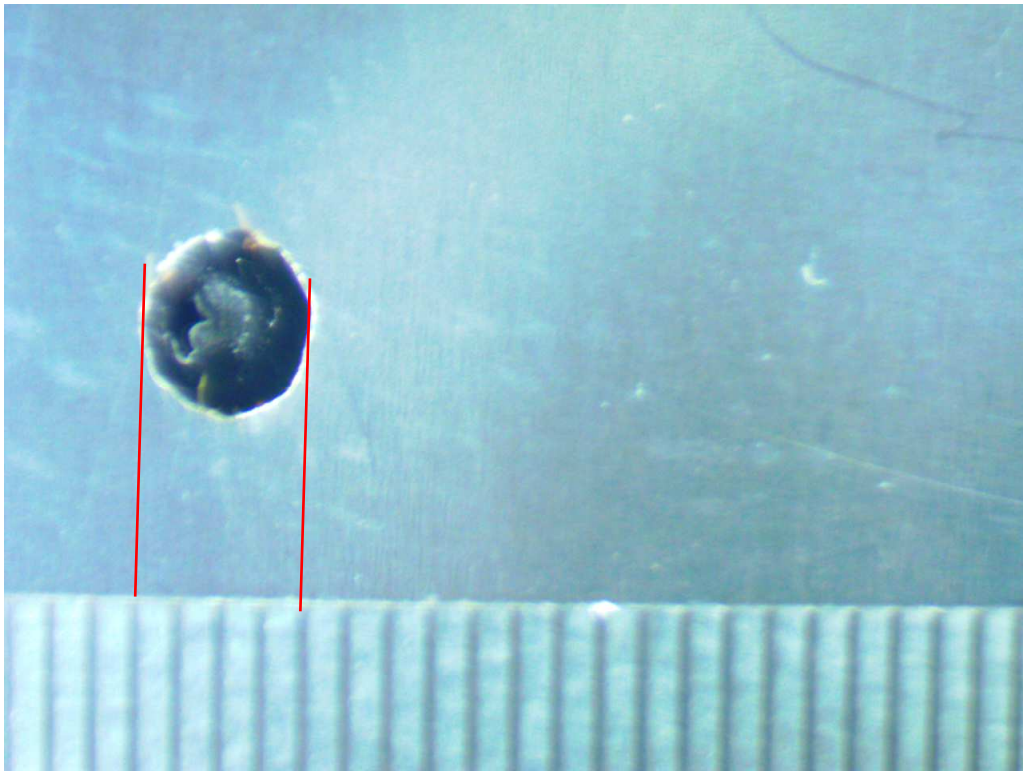
Slika broj 45 prikazuje mikroskopsku fotografiju rupice 1, slika broj 46 fotografiju rupice broj 2 i slika broj 47 fotografiju rupice broj 3.



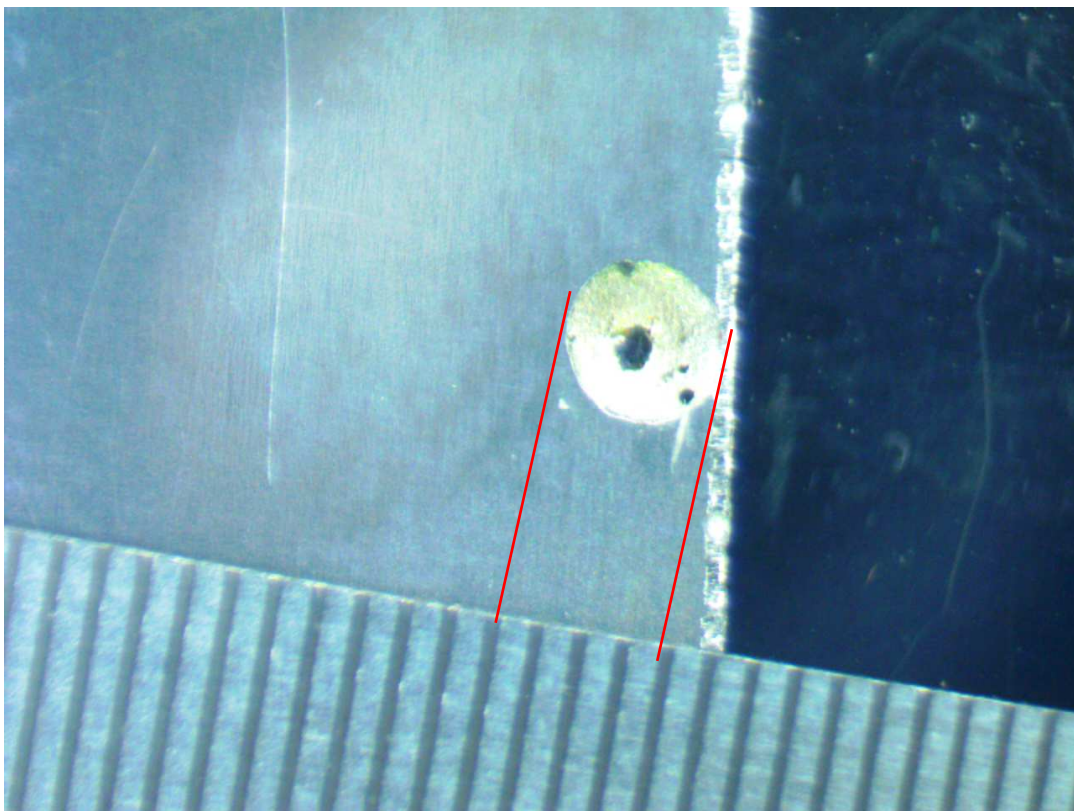
Slika 44. Fotografija površine uzorka 3(čelik AISI 304) nakon izlaganja korozivnom okolišu



Slika 45. Fotografije rupice 1 uzorka čelika AISI 304



Slika 46. Fotografija rupice 2 uzorka čelika AISI 304



Slika 47. Fotografija rupice 3 uzorka čelika AISI 304

Uzorak čelika AISI 304 pokazuje, već vizualnim pregledom, tipična oštećenja površine (rupice) koja se mogu okarakterizirati kao rupičasta korozija.

Veličina rupica je određivana pomoću mjerne skale umetnute prilikom mikroskopske analize na kojoj svaka podjela iznosi 0,5 mm. Približni promjer svih rupica iznosi 2 mm.

Zbog tehničkih ograničenja izvođenja eksperimenata dubina rupica nije mjerena.

4.6. Analiza rezultata i osvrt

Prema već spomenutoj normi ASTM G48, sklonost materijala rupičastoj koroziji se kvantificira prema [33]:

- gubitku mase po jediničnoj površini,
- broju rupica po jediničnoj površini.

Razmjer zahvaćenosti površine rupičastom korozijom, utvrđuje se definiranjem sljedećih značajki [33], [34]:

- gustoće rupica,
- površine otvora rupica,
- dubine rupica,
- pitting faktora.

Pitting faktor (PF) se može opisati kao omjer između najdublje rupice korozije (C_{max}) podijeljene s prosječnom dubinom rupice (C), a sve izračunato iz izgubljene težine materijala.

U tablici broj 5 navedeni su podaci o mjerenjima i ispitivanjima uzorka broj 3 koji kvantificiraju zahvaćenost površine uzorka rupičastom korozijom te ukazuju na sklonost materijala uzorka (čelik AISI 304) rupičastoj koroziji.

Tablica 5. Podaci za uzorak broj 3 (čelik AISI 304)

UZORAK br. 3 (čelik AISI 304)									
M_a [g]	M_r [%]	S [mm ²]	M_a/S [g/mm ²]	N	A [1/m ²]	B [mm ²]	C_{max} [mm]	C [mm]	PF
0,7922	5,469	1875	$4,225 \times 10^{-4}$	5	2667	3,14	nije mjereno	0,4 – 0,8 prema slici 48	nije izračunato

M_a → apsolutni gubitak mase uzorka

M_r → relativni gubitak mase uzorka

N → broj rupica

S → površina uzorka

A → gustoća rupica

B → površina rupice

C_{max} → maksimalna dubine rupice




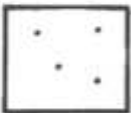


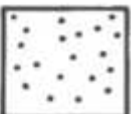


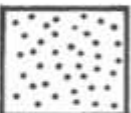


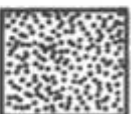


C → prosječna dubina rupice

PF → pitting faktor

Zbog, već spomenutih, tehničkih ograničenja u eksperimentalnom dijelu ovog rada nije mjerena dubina rupica na uzorku pa se nije izračunao pitting faktor te nije izvršena detaljnija karakterizacija rupičaste korozije ispitivanog uzorka.

Prema ASTM G46 - Standardni vodič za "Ispitivanje i procjenu rupičaste korozije" jedan je od najnaprednijih opisa karakterizacije rupičaste korozije. Shemu standardne procjene rupičaste korozije prema tom standardu prikazuje slika 48 [34].

Usporedivši rezultate ispitivanja uzorka iz tablice 5 s vrijednostima u shemi standardne procjene rupičaste korozije po ASTM G46, može se sklonost koroziji ispitivanog uzorka smjestiti između vrijednosti 1 – 3.

	<u>A</u> Gustoća rupica	<u>B</u> Površina rupice	<u>C</u> Prosječna dubina rupice
1	 $2.5 \times 10^3 / m^2$	 0.5 mm^2	 0.4 mm
2	 $1 \times 10^4 / m^2$	 2.0 mm^2	 0.8 mm
3	 $5 \times 10^4 / m^2$	 8.0 mm^2	 1.6 mm
4	 $1 \times 10^5 / m^2$	 12.5 mm^2	 3.2 mm
5	 $5 \times 10^5 / m^2$	 24.5 mm^2	 6.4 mm

Slika 48. ASTM standard G46 koji prikazuje načine karakterizacije gustoće, veličine i dubine rupica-
nacrtano prema literaturi [34]

5. ZAKLJUČAK

Korozija je identificirana kao jedan od glavnih problema u metalnoj industriji (metalne konstrukcije, naftna postrojenja, cjevovodi, ...) na koji se troše milijarde eura godišnje na sprječavanje ili pak saniranje već nastalih šteta. Znanje o korozivnim procesima i zaštiti materijala od korozije sve više napreduje, no primijećeno je da znanje dizajnera strojarskih konstrukcija ne napreduje istim intenzitetom.

Zbog navedenog je u ovom radu malo detaljnije obrađena teorija i kinetika korozije te rupičasta korozija na način da približi problematiku strojarskim dizajnerima, što može imati veliki utjecaj na pravilni odabir materijala pri dizajniranju.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitano je pet vrsta nehrđajućih čelika na otpornost rupičastoj koroziji u uvjetima morskog okoliša.

Ispitivanjem kemijskog sastava uzorka utvrđeno je da su dva uzorka austenitni čelici (AISI 304 i 316), jedan uzorak je superaustenitni čelik (AISI 904) i dva uzorka su dupleks čelici (AISI 2101 i 2205).

Izlaganje uzoraka korozivnom okolišu pokazuje očekivane rezultate:

- Austenitni čelici AISI 316 s povećanim %-tkom Mo (u odnosu na AISI 304), superaustenitni čelici (približno AISI 904) i dupleks čelici AISI 2101 i AISI 2205) s više Cr u strukturi su otporni na rupičastu koroziju u datim uvjetima.
- Austenitni čelik AISI 304, poznat i kao 18-8 čelik sa svojim kemijskim sastavom ne može stvoriti pasivirajući film dovoljno otporan na rupičastu koroziju u morskoj atmosferi.

Izvršeno ispitivanje mjerenjem gubitka mase nije relevantno za ova slučaj, ali podatci o relativnom gubitku mase nakon izlaganja uzoraka korozivnoj sredini također ukazuje na točnost zaključka da je čelik AISI 304 neotporan (najmanje otporan) na rupičastu koroziju u ispitivanom okolišu.

Zbog svega navedenog, čelik AISI 304 ne može se koristiti kao osnovni materijal pri zavarivanju dijelova i konstrukcija izloženih agresivnom okolišu kao u eksperimentu, a to je bila simulacija morske sredine bogate kloridima.

6. LITERATURNI IZVORI

- [1] I. Bačić: Poboljšanje korozijske zaštite nehrđajućega čelika nanostrukturnim sol-gel ZrO₂ filmovima, Prirodoslovno-matematički fakultet - doktorski rad, Zagreb, 2016.
- [2] V. Alar: Kemijska postojanost metala, FSB Zagreb, 2015.
- [3] M. McGuire: Stainless Steels for Design Engineers, ASM International, Materials Park, Ohio. 2008.
- [4] K. Mandić: Utjecaj klorida na korozijsku postojanost nehrđajućih čelika u vodi, FSB-diplomski rad, Zagreb, 2018.
- [5] S. Gorup: Usporedna analiza područja od interesa korištenjem računalne radiografije, FSB-diplomski rad, Zagreb, 2020.
- [6] I. Blažević: Korozijska oštećenja konstrukcija od nehrđajućih čelika, FSB-diplomski rad, Zagreb, 2013.
- [7] S. Šolić: Novi inženjerski materijali -predavanja, Sveučilište Sjever, Varaždin, ak. godina 2019/20.
- [8] S. Šolić: Metode ispitivanja materijala i konstrukcija-predavanja, Sveučilište Sjever, Varaždin, ak. godina 2020/21.
- [10] E.O. Obanijesu, V. Pareek, R. Gubner i M.O. Tade: Obrazovanje o koroziji, oruđe za opstanak industrije prirodnog plina, akademski članak za NAFTA 61 (12) 555-563 (2010)
- [11] I. Šoljić: Razvoj metode za ispitivanje zadržavanja inhibitora korozije na metalnim površinama-diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [12] S. Gorup: Usporedna analiza područja od interesa korištenjem računalne radiografije, FSB-diplomski rad, Zagreb, 2020.
- [13] D. Dugum: Korozija u naftnom rudarstvu, Rudarsko geološko naftni fakultet-diplomski rad, Zagreb, 2020.
- [14] T. Tomić: Zavarljivost i pogreške u zavarenim spojevima-predavanja, Sveučilište Sjever, Varaždin, ak. godina 2021/22.
- [15] D. Kvrgić: Usporedba korozijskog ponašanja aisi 304, aisi 316l i duplex čelika u otopini klorida, Kemijsko-tehnološki fakultet-završni rad, Split, 2018.
- [16] M. Grgić: Rupičasta korozija zavarenih spojeva nehrđajućih čelika, FSB-završni rad, Zagreb, 2020.

- [17] M. Metikoš-Huković: Elektrokemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije-interni udžbenik, Zagreb, 2000.
- [18] A. Pappo: Elektrokemijska svojstva nehrđajućih čelika, FSB-diplomski rad, Zagreb, 2016.
- [19] Esih, I., Alar, V.: Sklonost nehrđajućih čelika lokalnoj koroziji, Monografija: Korozija i zaštita materijala, Zagreb.
- [20] S. Gudić i dr.: Usporedba korozijskog ponašanja AISI 304, AISI 316L i duplex čelika u otopini klorida-naučni rad, Zaštita materijala 2018 (2), Beograd, 2018.
- [21] M. Hillert i M. Sellebi: Chomputerized Thermodynamics for Materials Scientists and Engineers, Stockholm, 2018.
- [22] S. Brajčinović i A. Begić Hadžipašić: Vježbe iz korozije i zaštite metala, Metalurški fakultet, Sisak, 2020.
- [23] J. Ågren: Uloga difuzije u materijalima, Thermo-Calc Software AB, Solna, Sweden. 2022.
- [24] I. Andrić: Korozija i zaštita od korozije poljoprivredne tehnike, Fakultet agrobiotehničkih znanosti-diplomski rad, Osijek, 2017.
- [25] <https://www.ktf.unist.hr/index.php/nastavni-materijali/zoak/nastavnimaterijali/category/87-opca-i-anorganska-kemija?download=2360:bspredavanje-11-kinetika-farm-14-15>, 3. 7. 2022.
- [26] https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/ELEKTRODNI_PROCESI_-_skripta.pdf, 4. 7. 2022.
- [27] D. Vrančić: Primjena nehrđajućih čelika u automobilskoj industriji, FSB-diplomski rad, Zagreb, 2019.
- [28] S. Kožuh: Specijalni čelici, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet-skripta, Sisak, 2010.
- [29] V. Šimunović, I. Stojanović, I. Juraga: Zavarivanje Cr-Ni čelika, rukovanje, korozijska postojanost (seminarski rad)
- [30] V. Desnica: Instrumentalna analiza (skripta), Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb, 2012.
- [31] M. Ondrušek: Razvoj i validacija metode za određivanje metala u uljima valno disperzivnom rendgenskom fluorescencijskom spektrometrijom, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Diplomski rad, Zagreb, 2020.
- [32] <https://onpetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR16/All-CORR16/NACE-2016-7198/123556>, dostupno 4. 9. 2022.

- [33] <https://toaz.info/doc-view> – ASTM G46-94, Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, dostupno 5. 9. 2022.
- [34] D. W. Hoepfner: Pitting corrosion: morphology and characterization, University of Utah, Salt Lake City, Utah, USA, 2015.

7. POPIS SLIKA

Slika 1. - Energetski ciklus metala [1]	3
Slika 2. Klasifikacija korozijskih procesa [24]	4
Slika 3. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja [24].....	4
Slika 4. Kemijska korozija metala u vrućem zraku [2]	5
Slika 5. Shematski prikaz stanice diferencijalne aeracije koja uključuje otapanje željeza [3] ..	6
Slika 6. Shematski prikaz diferencijalne aeracijske ćelije koji uključuju otapanje željeza s promjenjivim otpornikom i voltmetrom [3]	8
Slika 7. Shema galvanske ćelije-nacrtano prema literaturi [3].....	11
Slika 8. Redukcijski potencijali u odnosu na pH za željezo i redukciju plina kisika- nacrtano prema literaturi [3]	13
Slika 9. Redukcijski potencijal u odnosu na pH za željezo i redukciju vodikovih iona - nacrtano prema literaturi [3].....	14
Slika 10. E-pH dijagrami za željezo [1]	15
Slika 11. E-pH dijagrami za krom [1]	15
Slika 12. Energetska barijera između metalne elektrode i otopine koja se protivi prijenosu naboja za elektrokemijsku reakciju u ravnoteži (plava linija) i nakon anodne polarizacije (crvena linija)[1].....	18
Slika 13. Shematski prikaz kinetike korozije željeza u neutralnoj otopini uz kisikovu depolarizaciju [1].....	20
Slika 14. Shema pasivne krivulje polarizacije anode - nacrtano prema literaturi [3]	22
Slika 15. Učinak polarizacije katode - nacrtano prema literaturi [3]	23
Slika 16. Učinak transporta mase- nacrtano prema literaturi [3]	24
Slika 17. Fe-Cr fazni dijagram [27]	27
Slika 18. Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika [27].....	28
Slika 19. Struktura austenitnih nehrđajućih čelika [4]	31
Slika 20. Dijagram konstitucije nehrđajućih čelika Schaeffler-Delong, nacrtano prema literaturi [3]	32
Slika 21. Utjecaj sastava zaštitnog plina za zavarivanje na otpornost na koroziju pukotina autogenih zavara u leguri AL-6XN testiranoj prema Američkom društvu za ispitivanje i materijale (ASTM) G-48B na 35 ° C - nacrtano prema literaturi [3].....	34
Slika 22. Mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika [4]	36
Slika 23. Kinetika (tvorba) krhke feritne faze α' - nacrtano prema literaturi [3]	37

Slika 24. Kinetika stvaranja krhke faze σ na različitim razinama legura-nacrtano prema literaturi [3]	38
Slika 25. Shematski prikaz strukture pasivnog filma: A) u ranoj fazi nastanka i B) starenjem [1]	40
Slika 26. Shematski prikaz polarizacijske krivulje anodnog otapanja nehrđajućega čelika u kiseloj sredini, s učinkom legiranih elemenata [1]	42
Slika 27. Oblik oštećenja nastalih uslijed rupičaste korozije: A) uska i duboka, B) eliptična, C) široka i plitka, D) ispod površine, E) urezana ispod površine, F) vodoravno razgranata i G) okomito razgranata [1]	43
Slika 28. Shematski prikaz mehanizma rasta rupičastog oštećenja čelika [1]	46
Slika 29. SEM mikrografije razvoja rupičaste korozije na nehrđajućem čeliku: A) stvaranje rupice, B) rast rupice i C) stabilna rupičasta korozija [1]	47
Slika 30. Shematski prikaz polarizacijske krivulje nehrđajućega čelika u otopini agresivnih iona. Na slici su naznačeni kritični potencijali i područje metastabilnog rasta rupica, gdje su Epit – potencijal stabilnog rasta rupica, Er – potencijal repasivacije, Ek	48
Slika 31. Utjecaj razine sumpora na otpor rupičastoj koroziji nežarenih zavara za različite načine skrućivanja-nacrtano prema literaturi [3]	51
Slika 32. Utjecaj razine sumpora na otpor pitingu zavara bez homogenizacijskog žarenja-nacrtano prema literaturi [3]	52
Slika 33. Varijacija kritične temperature pitinga (CPT) s ekvivalentnim brojem otpora pitingu (PREN) austenitnih čelika u H ₂ O + 6% FeCl ₃ -nacrtano prema literaturi [3]	55
Slika 34. Diferencijalna varijacija kritične temperature pitinga nekoliko legura nehrđajućeg čelika za nezavareni kovani i zavareni materijal-nacrtano prema literaturi [3]	55
Slika 35. Fotografija uzorka 5 prije ispitivanja	58
Slika 36. Shematski princip XRF [30]	59
Slika 37. Uređaj XRF- Olympus	60
Slika 38. Precizna analitička vaga za vaganje uzoraka	62
Slika 39. Otopina FeCl ₃ x 6 H ₂ O	63
Slika 40. Stereo mikroskop s opremom	65
Slika 41. Fotografija površine uzorka 1 (čelik AISI 2101) nakon izlaganja korozivnom okolišu	66
Slika 42. Fotografija bočne površine uzorka AISI 2101-područje 1	66
Slika 43. Fotografija bočne površine uzorka AISI 2101-područje 2	67

Slika 44. Fotografija površine uzorka 3(čelik AISI 304) nakon izlaganja korozivnom okolišu	68
Slika 45. Fotografije rupice 1 uzorka čelika AISI 304.....	68
Slika 46. Fotografija rupice 2 uzorka čelika AISI 304.....	69
Slika 47. Fotografija rupice 3 uzorka čelika AISI 304.....	69
Slika 48. ASTM standard G46 koji prikazuje načine karakterizacije gustoće, veličine i dubine rupica-nacrtano prema literaturi [34]	72

8. POPIS TABLICA

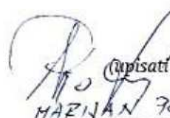
- Tablica 1. Standardni potencijali redukcije polustanica naspram normalne vodikove elektrode-nacrtano prema literaturi [3]
- Tablica 2. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika
- Tablica 3. Vrste čelika po uzorcima
- Tablica 4. Rezultati mjerenja gubitka mase
- Tablica 5. Podaci za uzorak broj 3 (čelik AISI 304)



IZJAVA O AUTORSTVU
I
SUGLASNOST ZA JAVNU OBJAVU

Završni/diplomski rad isključivo je autorsko djelo studenta koji je isti izradio te student odgovara za istinitost, izvornost i ispravnost teksta rada. U radu se ne smiju koristiti dijelovi tuđih radova (knjiga, članaka, doktorskih disertacija, magistarskih radova, izvora s interneta, i drugih izvora) bez navođenja izvora i autora navedenih radova. Svi dijelovi tuđih radova moraju biti pravilno navedeni i citirani. Dijelovi tuđih radova koji nisu pravilno citirani, smatraju se plagijatom, odnosno nezakonitim prisvajanjem tuđeg znanstvenog ili stručnoga rada. Sukladno navedenom studenti su dužni potpisati izjavu o autorstvu rada.

Ja, MAZUN JOSAVEC (ime i prezime) pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor/ica ~~završnog/diplomskog~~ (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom Popravnost rupičaste korozije kod neht. celika (upisati naslov) te da u navedenom radu nisu na nedozvoljeni način (bez pravilnog citiranja) korišteni dijelovi tuđih radova.


Student/ica:
(upisati ime i prezime)
MAZUN JOSAVEC
(vlastoručni potpis)

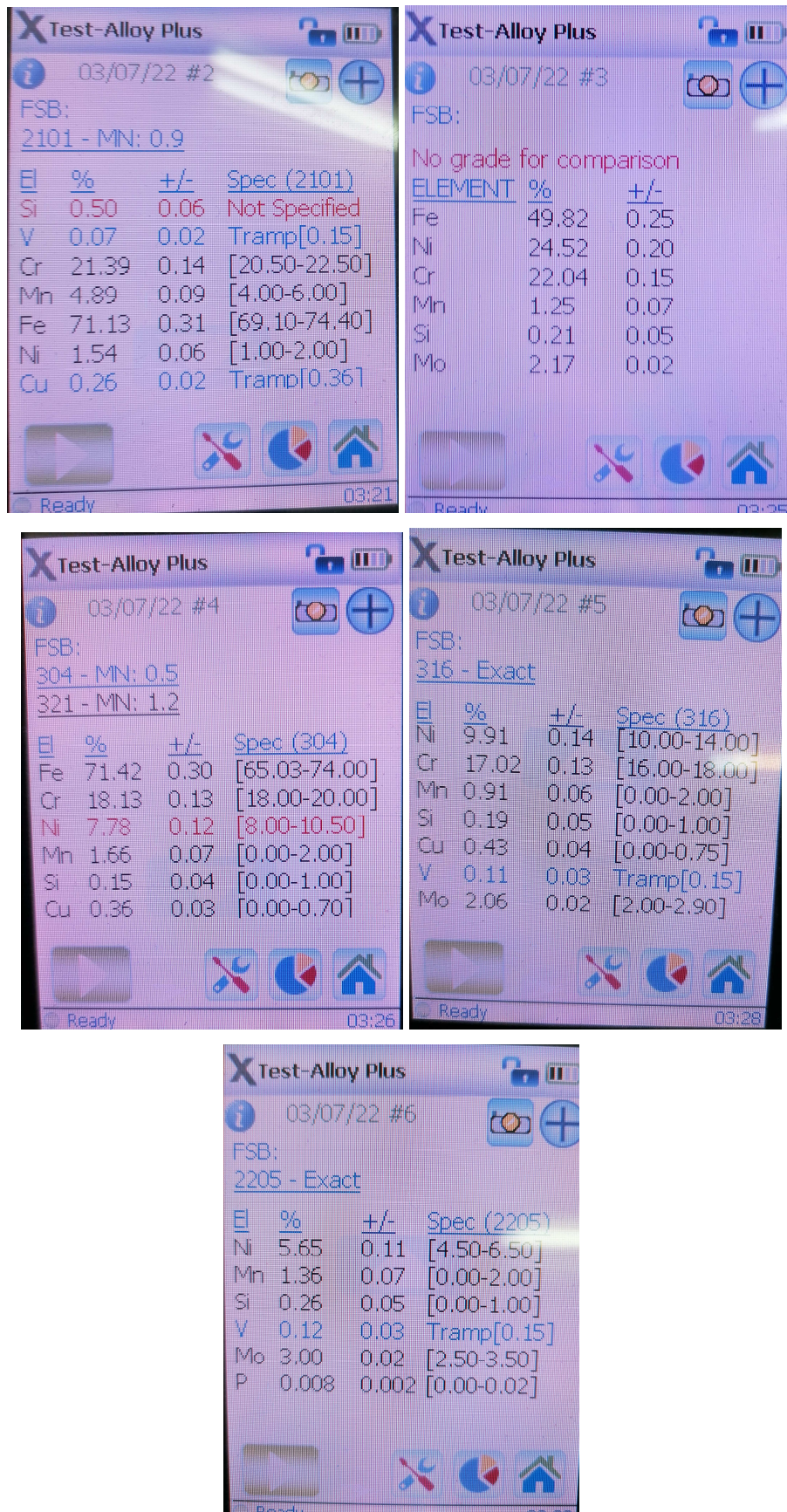
Sukladno Zakonu o znanstvenoj djelatnosti i visokom obrazovanju završne/diplomske radove sveučilišta su dužna trajno objaviti na javnoj internetskoj bazi sveučilišne knjižnice u sastavu sveučilišta te kopirati u javnu internetsku bazu završnih/diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice. Završni radovi istovrsnih umjetničkih studija koji se realiziraju kroz umjetnička ostvarenja objavljuju se na odgovarajući način.

Ja, MAZUN JOSAVEC (ime i prezime) neopozivo izjavljujem da sam suglasan/na s javnom objavom ~~završnog/diplomskog~~ (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom Popravnost rupičaste korozije kod neht. celika (upisati naslov) čiji sam autor/ica.

Student/ica:
(upisati ime i prezime)
MAZUN JOSAVEC
(vlastoručni potpis)

9. PRILOZI

(1) Kopije fotografija ispitivanja kemijskog sastava uzoraka 1 - 5



(2) Kopije fotografija vaganja uzoraka prije i poslije izlaganja korozivnoj sredini

