

Usporedba korozijskog ponašanja AISI 304, AISI 316L i duplex čelika u otopini klorida

Kvrgić, Dario

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:784029>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**USPOREDBA KOROZIJSKOG PONAŠANJA AISI 304, AISI
316L I DUPLEX ČELIKA U OTOPINI KLORIDA**
ZAVRŠNI RAD

Dario Kvirgić
Matični broj: 915
Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

USPOREDBA KOROZIJSKOG PONAŠANJA AISI 304, AISI
316L I DUPLEX ČELIKA U OTOPINI KLORIDA
ZAVRŠNI RAD

Dario Kvrgić
Matični broj: 915
Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

COMPARSION OF THE CORROSION BEHAVIOR OF AISI
304, AISI 316L AND DUPLEX STEEL IN CHLORIDE
SOLUTION
BACHELOR THESIS

Dario Kvirgić

Parent number: 915

Split, September 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 29. studenog 2017. godine.

Mentor: prof. dr. sc. Senka Gudić

Pomoć pri izradi:

USPOREDBA KOROZIJSKOG PONAŠANJA AISI 304, AISI 316L I DUPLEX ČELIKA U OTOPINI KLORIDA

Dario Kvrgić, 915

Sažetak:

Korozijsko ponašanje različitih vrsta nehrđajućeg čelika (AISI 304, AISI 316L te duplex čelika) u NaCl otopini ispitano je mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga te primjenom cikličke i linearne polarizacije. Nakon mjerenja cikličkom polarizacijom površine elektroda snimljene su svjetlosnim mikroskopom. Duplex čelik pokazuje najpozitivniju vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga, najmanju gustoću korozijske struje i najšire područje pasivacije, što ukazuje na njegovu najveću korozijsku otpornost. Također, u usporedbi s drugim ispitivanim uzorcima, duplex čelik ima sposobnost obnavljanja površinskog oksidnog filma. S porastom koncentracije kloridnih iona potencijal depasivacije svih ispitivanih uzoraka čelika postaje negativniji. Nadalje, ukoliko se promjena potencijala u pozitivnom smjeru ostvaruje brže, potencijal depasivacije postaje pozitivniji, što znači da je za pojavu pittinga potrebno izvjesno vrijeme (indukcijsko vrijeme) nakon što se uspostavi stvarni potencijal depasivacije. Potencijal depasivacije i vrijeme nukleacije pitting korozije ispitivanih uzoraka raste redom: AISI 304 < AISI 316L < duplex čelik. Ispitivanjem uzoraka svjetlosnim mikroskopom uočena su oštećenja na površini AISI 304 i AISI 316L dok je površina duplex čelika gotovo neoštećena korozijom.

Glavne riječi: korozija, nehrđajući čelik, polarizacija, svjetlosna mikroskopija.

Rad sadrži: 46 stranica, 27 slika, 8 tablica i 24 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| 1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek | član |
| 3. prof. dr. sc. Senka Gudić | član-mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENT CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Undergraduated Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. III., November 29, 2017.

Mentor: Ph. D. Senka Gudić, Full Professor

Technical assistance:

COMPARISON OF THE CORROSION BEHAVIOR OF AISI 304, AISI 316L AND DUPLEX STEEL IN CHLORIDE SOLUTION

Dario Kvrđić, 915

Abstract:

The corrosion behavior of stainless steels (AISI 304, AISI 316L and duplex steel) in NaCl solution was investigated using open circuit potential measurements, cyclic polarization and linear sweep voltammetry measurements. After cyclic polarization measurements electrode surfaces were investigated by light microscope. Duplex steel have the most noble open circuit potential, the lowest corrosion current density and the largest width of the passive region indicates its highest corrosion resistance. Also, compared to other samples, duplex steel shows the possibility of self-healing of oxide film. Increasing the Cl⁻ ion concentration, the depassivation potential becomes more negative for all investigated samples. If the potential scan rate increases depassivation potential becomes more positive, meaning that a certain time (induction time) is needed for the pitting which occurs after the actual depassivation potential is established. Depassivation potential and pitting corrosion nucleation time of investigated samples increase in order: AISI 304 < AISI 316L < duplex steel. Light microscopy investigations of samples reveal pits on the surface of AISI 304 and AISI 316L steel while duplex steel surface is almost clear of any corrosion damage.

Keywords: corrosion, stainless steel, polarization, light microscopy.

Thesis contains: 46 pages, 27 pictures, 8 tables and 24 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

| | |
|---|--------------|
| 1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor | chair person |
| 2. Ph. D. Mario Nikola Mužek, Assistant Professor | member |
| 3. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Senke Gudić u razdoblju od veljače do svibnja 2018 godine.

Zahvala

Posebno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Senki Gudić na ukazanoj pomoći i savjetima tijekom izrade ovog završnog rada, te svim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju i zaštitu materijala Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu.

Zahvaljujem se i članovima komisije, prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću i doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku na korisnim sugestijama prilikom izrade ovog završnog rada.

Posebno se zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su mi bili velika potpora tijekom studija.

ZADATAK

1. Pripremiti tri različita uzorka nehrđajućeg čelika, AISI 304, AISI 316L i duplex čelik, radne površine 1.68 cm^2 . Radnu površinu svakog uzorka prije mjerenja mehanički i kemijski obraditi. Mehaničku obradu provesti brušenjem brusnim papirima različite finoće, a kemijsku odmaščivanjem u etanolu pomoću ultrazvučne kupelji.
2. Promatrati vremensku promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) AISI 304, AISI 316L te duplex čelika u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini u periodu od 45 minuta. Vrijednosti potencijala bilježiti svakih 30 sekundi.
3. Metodom cikličke polarizacije ispitati ponašanje AISI 304, AISI 316L i duplex čelika u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini u području potencijala od $-0.2 \text{ V vs. } E_{OC}$ do $0.6 \text{ V vs. } E_{OC}$ i nazad do potencijala od $-0.2 \text{ V vs. } E_{OC}$. U slučaju duplex čelika gornju granicu polarizacije proširiti do potencijala od $1.2 \text{ V vs. } E_{OC}$. Cikličke polarizacijske krivulje snimiti uz brzinu promjene potencijala od 0.1 mV s^{-1} .
4. Po završetku cikličkih polarizacijskih mjerenja površine AISI 304, AISI 316L te duplex čelika snimiti svjetlosnim mikroskopom.
5. Primjenom linearne polarizacijske metode ispitati depasivaciju AISI 304, AISI 316L i duplex čelika u NaCl otopini. Polarizacijske krivulje snimiti u granicama od E_{OC} do različitih vrijednosti potencijala u području aktivnog anodnog otapanja. Mjerenjem ispitati utjecaj koncentracije kloridnih iona te utjecaj brzine promjene potencijala.
 - Ispitivanje utjecaja koncentracije kloridnih iona
Na svakom pojedinom uzorku čelika, uz brzinu promjene potencijala od 1 mV s^{-1} , snimiti anodne polarizacijske krivulje u NaCl otopini različitih koncentracija ($0.01, 0.05, 0.1, 0.5$ i 1 mol dm^{-3}).
 - Ispitivanje utjecaja brzine promjene potencijala
Na svakom pojedinom uzorku čelika, u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini, snimiti anodne polarizacijske krivulje uz različite brzine promjene potencijala ($1, 5, 10, 50$ i 100 mV s^{-1}).

Sažetak:

Korozijsko ponašanje različitih vrsta nehrđajućeg čelika (AISI 304, AISI 316L te duplex čelika) u NaCl otopini ispitano je mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga te primjenom cikličke i linearne polarizacije. Nakon mjerenja cikličkom polarizacijom površine elektroda snimljene su svjetlosnim mikroskopom. Duplex čelik pokazuje najpozitivniju vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga, najmanju gustoću korozijske struje i najšire područje pasivacije, što ukazuje na njegovu najveću korozijsku otpornost. Također, u usporedbi s drugim ispitivanim uzorcima, duplex čelik ima sposobnost obnavljanja površinskog oksidnog filma. S porastom koncentracije kloridnih iona potencijal depasivacije svih ispitivanih uzoraka čelika postaje negativniji. Nadalje, ukoliko se promjena potencijala u pozitivnom smjeru ostvaruje brže, potencijal depasivacije postaje pozitivniji, što znači da je za pojavu pittinga potrebno izvjesno vrijeme (indukcijsko vrijeme) nakon što se uspostavi stvarni potencijal depasivacije. Potencijal depasivacije i vrijeme nukleacije pitting korozije ispitivanih uzoraka raste redom: AISI 304 < AISI 316L < duplex čelik. Ispitivanjem uzoraka svjetlosnim mikroskopom uočena su oštećenja na površini AISI 304 i AISI 316L dok je površina duplex čelika gotovo neoštećena korozijom.

Ključne riječi: korozija, nehrđajući čelik, polarizacija, svjetlosna mikroskopija.

SUMMARY

The corrosion behavior of stainless steels (AISI 304, AISI 316L and duplex steel) in NaCl solution was investigated using open circuit potential measurements, cyclic polarization and linear sweep voltammetry measurements. After cyclic polarization measurements electrode surfaces was investigated by light microscope. Duplex steel have the most noble open circuit potential, the lowest corrosion current density and the largest width of the passive region indicates its highest corrosion resistance. Also, compared to other samples, duplex steel shows the possibility of self-healing of oxide film. Increasing the Cl⁻ ion concentration, the depassivation potential becomes more negative for all investigated samples. If the potential scan rate increases depassivation potential becomes more positive, meaning that a certain time (induction time) is needed for the pitting occurs after the actual depassivation potential is established. Depassivation potential and pitting corrosion nucleation time of investigated samples increase in order: AISI 304 < AISI 316L < duplex steel. Light microscopy investigations of samples reveal pits on the surface of AISI 304 and AISI 316L steel while duplex steel surface is almost clear of any corrosion damage.

Keywords: corrosion, stainless steel, polarization, light microscopy.

Sadržaj završnog rada

| | |
|---|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 2 |
| 1.1. Definicija čelika | 2 |
| 1.2. Kemijski postojani čelici..... | 2 |
| 1.3. Podjela nehrđajućih čelika | 3 |
| 1.3.1. Feritni nehrđajući čelici | 4 |
| 1.3.2. Martenzitni nehrđajući čelici | 5 |
| 1.3.3. Austenitni nehrđajući čelici | 6 |
| 1.3.4. Duplex nehrđajući čelici | 7 |
| 1.4. Čelik 304..... | 8 |
| 1.5. Čelik 316L..... | 9 |
| 1.6. Korozija metala | 10 |
| 1.7. Korozijska otpornost nehrđajućih čelika..... | 12 |
| 1.7.1. Jamičasta korozija | 13 |
| 1.7.2. Korozija u procjepu (pukotini)..... | 15 |
| 1.7.3. Interkristalna korozija | 16 |
| 1.7.4. Napetosna korozija..... | 17 |
| 1.8. Eksperimentalne metode | 18 |
| 1.8.1. Pasivne anode i pojava pasiviteta..... | 18 |
| 1.8.2. Metoda anodne polarizacijske..... | 18 |
| 1.8.3. Metoda cikličke polarizacije | 20 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 22 |
| 2.1. Aparatura..... | 22 |
| 2.1.1. Elektrokemijska ćelija i elektrode..... | 23 |
| 2.1.2. Priprema otopine elektrolita..... | 24 |
| 2.2. Metode mjerenja | 25 |

| | | |
|------|---|----|
| 3. | REZULTATI..... | 27 |
| 3.1. | Potencijal otvorenog strujnog kruga | 27 |
| 3.2. | Mjerenja metodom cikličke polarizacije..... | 28 |
| 3.3. | Ispitivanja stanja površine uzoraka optičkim mikroskopom..... | 29 |
| 3.4. | Mjerenja linearnom polarizacijskom metodom | 30 |
| 4. | RASPRAVA | 34 |
| 5. | ZAKLJUČCI..... | 43 |
| 6. | LITERATURA..... | 44 |

UVOD

Visokolegirani korozijski postojani Cr-Ni nehrđajući čelici imaju sve širu primjenu u brojnim područjima: industriji, arhitekturi, građevinarstvu, medicini itd. Jedna od važnijih primjena je i izrada različitih konstrukcija izloženih morskom okolišu npr. u brodogradnji i off shore tehnicima.¹ Mnogi dijelovi opreme brodske novogradnje koji su u dodiru s morskom vodom kao npr. cjevovodi, kondenzatori pare, pumpe, ventili, isparivački uređaji i sl. moraju biti izrađeni od nehrđajućih čelika, koji osim dobre korozijske otpornosti imaju i dobra fizikalna i mehanička svojstva.² Nehrđajući čelik je bitan konstrukcijski materijal koji se često koristi kada su potrebna dobra mehanička svojstva, zavarljivost i dobra korozijska otpornost.³ Iako nehrđajući čelik posjeduje odličnu otpornost na opću koroziju podložan je na lokalizirane napade kao što je pitting korozija u mediju koji sadrži klor.⁴ Korozijska otpornost nehrđajućih čelika je svojstvo povezano sa stvaranjem pasivnog kromovog oksida, odnosno hidroksida. U određenim uvjetima tj. u prisutnosti kisika, ovaj pasivni film se formira spontano te ima sposobnost repasivacije. Debljina mu se kreće u granicama od 1 do 10 nm.⁵ Korozijska otpornost metala ovisi o legiranim elementima i njihovim udjelima te uvjetima okoline kojima je nehrđajući čelik izložen. Do najvećih oštećenja dolazi u kiselim ili neutralnim medijima koji sadrže kloridne ione. Kloridni ioni, zbog male veličine i velike pokretljivosti (sposobnosti difuzije) prodiru u oksidni sloj, ometaju pasivaciju te uzrokuju lokalnu koroziju metala.⁶ Jamičasta ili pitting korozija je autokatalitički proces, a predstavlja jedan od najopasnijih oblika korozijskog napada. Kada jamica nastane dolazi do korozijskog procesa usko lokaliziranog u području jamice. Medij unutar jamice se mijenja te postaje osiromašen katodnim reaktantima (npr. otopljenim kisikom), a obogaćen metalnim kationima i kloridnim ionima. Hidrolizom metalnih kationa povećava se koncentracija H^+ iona, te unutar jamice raste kiselost (smanjuje se pH vrijednost). Tako nastali agresivni kloridni medij sprečava repasivaciju i potiče daljnji rast jamice.⁷ Zbog velikog utjecaja kloridnih iona na nehrđajuće čelike u ovom radu je ispitana usporedba korozijskog ponašanja AISI 304, AISI 316L i duplex čelika u otopini klorida.

1. OPĆI DIO

1.1. Definicija čelika

Željezo u svom čistom (elementarnom) stanju nije pogodno za tehničku obradu i služi samo za određene namjene. Njegova proizvodnja je težak i skup proces. Čelik, u usporedbi sa željezom ima puno bolja mehanička svojstva te širu primjenu u industriji i svakodnevnom životu ljudi. Definicija čelika se mijenjala tijekom vremena. Europske norme definiraju čelik kao željezni materijal pogodan za toplinsku obradu. Svojstva čelika znatno ovise o udjelu ugljika te se stoga čelik može definirati kao legura željeza s najviše 2% masenog udjela ugljika i ostalim elementima (mangan, silicij, sumpor itd.). Čelici su danas najvažniji tehnički materijali u proizvodnji i primjeni.⁸

Čelike se može karakterizirati s obzirom na sljedeća obilježja:⁹

- ❖ kemijski sastav,
- ❖ područje primjene,
- ❖ način proizvodnje,
- ❖ mikrostrukturu,
- ❖ oblik i stanje,
- ❖ svojstva.

1.2. Kemijski postojani čelici

Materijal danas poznat kao nehrđajući čelik te pod trgovačkim imenom prokrom i inoks označava široki raspon različitih vrsta i kvaliteta čelika otpornih na koroziju. Nehrđajući čelik je legura napravljena od dva ili više legirana elementa. Razvijen je početkom 20. stoljeća kada je otkriveno da određeni iznos kroma (obično najmanje 10.5%) u običnom čeliku izaziva efekt sjaja te ga čini vrlo otpornim na koroziju.³ Postoji preko 50 vrsta nehrđajućeg čelika koji su priznati od strane AISI (*American Iron and Steel Institute*). Ugljični čelik sadrži najmanje 95% željeza i do 2% ugljika. Što je veći udio ugljika, to je čelik jači. Nehrđajući čelik isto sadrži željezo, ali istovremeno mora sadržavati

minimalno 10.5% kroma, udio ugljika je jako nizak, obično do 0.08%. Nehrđajući čelik dobiva svoju čvrstoću iz metalurške strukture, a ne od udjela ugljika.⁵

Glavna razlika ugljičnog čelika i nehrđajućeg čelika je u formiranju oksidnog sloja. Kod ugljičnog čelika željezo reagira s kisikom iz atmosfere formirajući željezove okside koji se mogu vidjeti kao crvena hrđa. Volumen nastalog površinskog oksidnog sloja je nekoliko puta veći od volumena osnovnog metala tj. željeza, što dovodi do pucanja i ljuštenja površinskog oksidnog sloja. Kod nehrđajućeg čelika zbog prisustva kroma (najmanje 10.5%) dolazi do stvaranja pasivnog površinskog sloja koji sprječava daljnju oksidaciju željeza. Ovo je vrlo tanki sloj, koji će se u slučaju odstranjivanja ili mehaničkog oštećenja vrlo brzo obnoviti te štiti nehrđajući čelik od daljnje korozije.⁵

1.3. Podjela nehrđajućih čelika

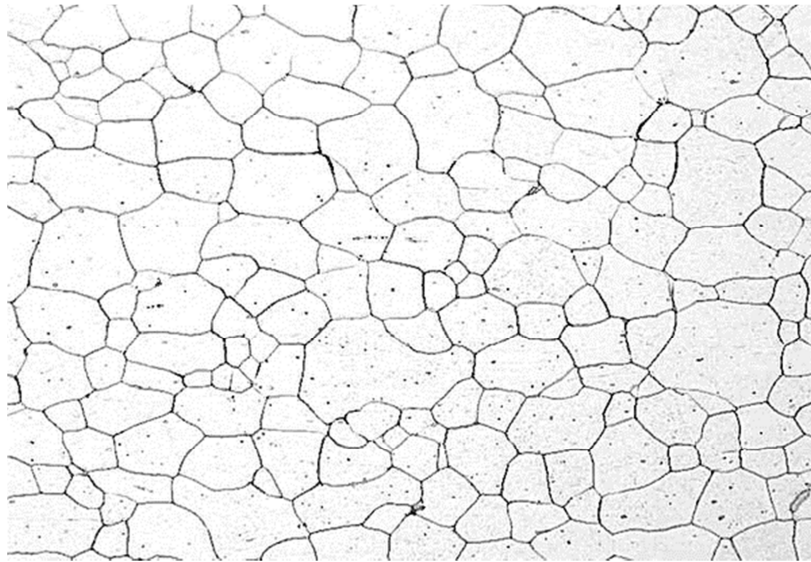
U osnovi se, danas, razlikuju četiri osnovne grupe – vrste nehrđajućih čelika, pri čemu je podjela izvršena na osnovi njihovih mikrostrukturnih obilježja. Tako postoje martenzitni, feritni, austenitni i duplex (austenitno – feritni) nehrđajući čelici.⁹

Prema AISI standardu (*American Iron and Steel Industry*) razlikuju se 4 grupe nehrđajućih čelika:⁴

- ❖ Grupa 200 - Pripada grupi austenitnih čelika, u kojoj je određeni postotak nikla zamijenjen povećanim udjelom mangana i dušika. Postotak nikla održava se u području od 3.5-6%.
- ❖ Grupa 300 - Glavna grupa austenitnih čelika, stabilizirani niklom od min. 8%.
- ❖ Grupa 400 - Martenzitni čelici, gdje se sadržaj nikla kreće od 1.5 do 2.5%.
- ❖ Grupa 500 - Grupa koja u potpunosti ne pripada ovim čelicima. Posjeduje nešto slabija antikorozivna svojstva, ali je određuje dobra otpornost na visokim temperaturama. Postotak kroma kreće se u rasponu 4 do 6%.

1.3.1. Feritni nehrđajući čelici

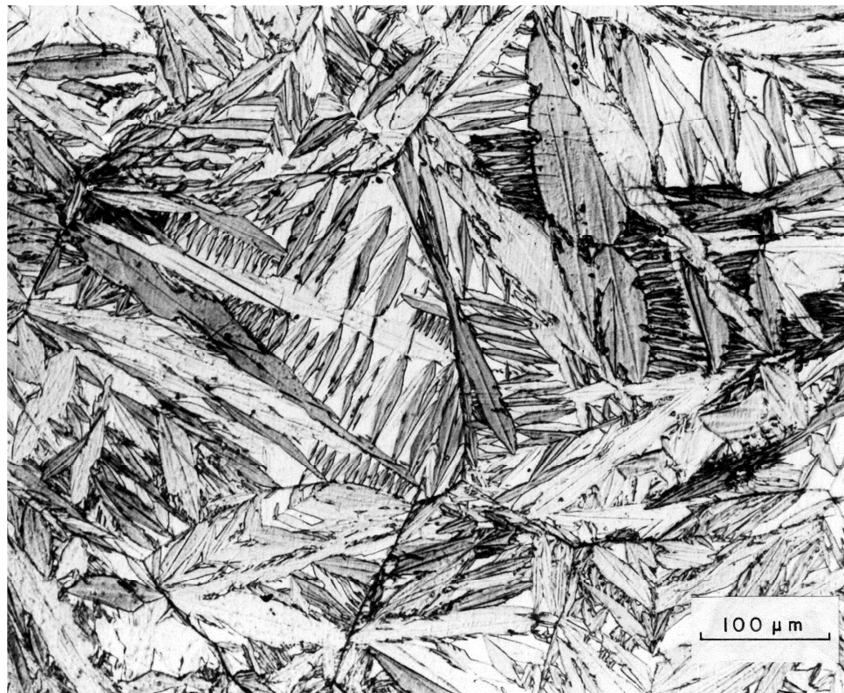
Najjednostavnija legura nehrđajućeg čelika koja se sastoji se od željeza i kroma. Ferit ima prostorno centriranu kubičnu rešetku.¹⁰ Feritne legure uobičajeno sadrže 11-17% Cr i manje od 0.1% C, uz dodatak nekih drugih elemenata (npr. Si, Al, Mo, Ti ili Nb). Izuzetno su otporni na djelovanje amonijeva nitrata, oksidirajućih kiselina, solne i fosforne kiseline, a nisu otporni na djelovanje rastaljenih metala te na brom, sulfitnu kiselinu, kloriranu vodu, barijev klorid, itd. Feritni čelici sklone su interkristalnoj koroziji ako su ugrižani na temperature preko 900 °C, dok je sklonost prema pitting koroziji osrednja te se smanjuje s povećanjem sadržaja Cr, Mo i N. Feritni nehrđajući čelici su feromagnetični i ne mogu očvrnuti postupcima toplinske obrade jer nemaju faznu pretvorbu. Slaba čvrstoća i osjetljivost na senzibilizaciju ograničavaju njihovu obradivost i upotrebu. Čvrstoća na povišenim temperaturama slabija je nego kod austenitnih čelika.¹ Prednost ove skupine čelika je otpornost na koroziju, a posebno na napetosnu koroziju u prisutnosti Cl⁻ iona.^{1,10} Na slici 1.1 prikazana je mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika.



Slika 1.1. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika

1.3.2. Martenzitni nehrđajući čelici

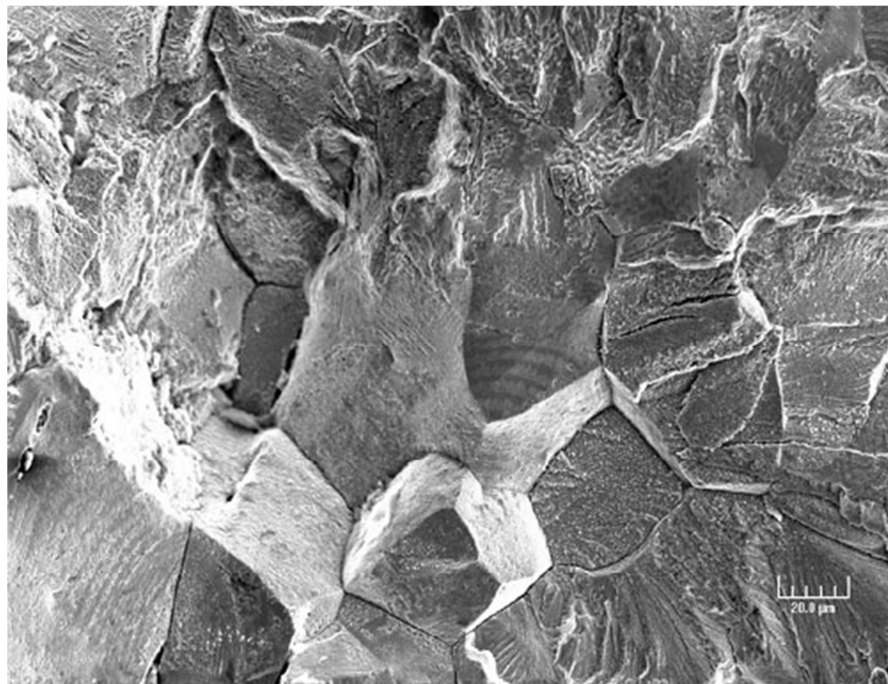
Martenzitni nehrđajući čelici uobičajeno sadrže 12-18% Cr i 0.15-1.2% C. Najčešće se primjenjuju u kaljenom stanju jer su tada vrlo tvrdi i čvrsti. Prema korozijskom ponašanju slični su feritnim nehrđajućim čelicima, iako su manje sklone interkristalnoj koroziji. Otporni su na atmosferske utjecaje, vodu, paru, slabije organske kiseline.¹² Zbog manje žilavosti podložni su vodikovoj krhkosti ili napetosnoj koroziji. Martenzitni čelici nastaju naglim hlađenjem nehrđajućeg čelika s malim omjerom Cr/C koji su bili zagrijani na visoke temperature u austenitnom temperaturnom području. Tim postupkom nastaje martenzit kao metastabilna intersticijska otopina ugljika u tetragonskoj rešetki FeCr-legure.¹¹ Najveći nedostatak martenzitnih čelika je osjetljivost prema vodikovoj krhkosti, posebno u sulfidnim okolišima.¹ Na slici 1.2 prikazana je mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika.



Slika 1.2. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika

1.3.3. Austenitni nehrđajući čelici

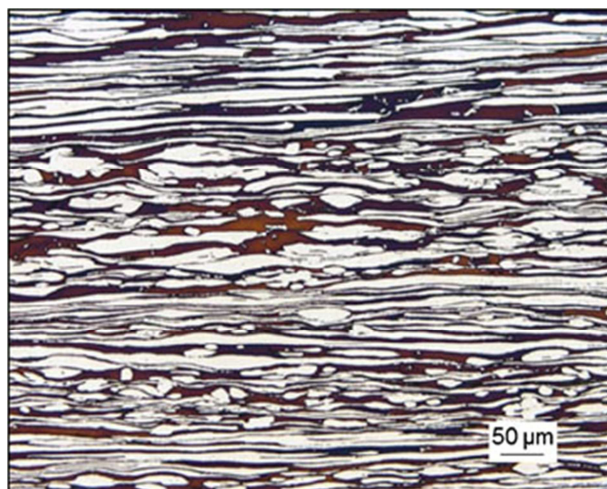
Od osnovnog 18-8 austenitnog čelika razvijeno je desetak novih legura, a temelje se na dodavanju npr. molibdena i dušika radi bolje otpornosti na koroziju. Nemagnetični su zbog austenitne strukture. Ovi čelici su poprilično čvrsti i žilavi, a osobito su prikladni za obradu deformiranjem u toplom i u hladnom stanju. Austenitni čelici uobičajeno sadrže 17-25% Cr, 8-20% Ni, 2% Mo te neki od njih manje količine Ti, Ta i Nb. U određenim uvjetima su skloni posebnim oblicima korozije, uglavnom interkristalnoj koroziji. Otporni su na djelovanje oksidirajućih i reducirajućih medija čemu najviše pridonosi sadržaj nikla. Austenitni čelici podložni su i pitting koroziji uz prisustvo halogenih elemenata. U tim slučajevima sitne nečistoće na površini metala najčešće predstavljaju malu anodu, dok ostatak površine veliku katodu, a halogeni elementi (osim fluora) elektrolit.¹² U posebno agresivnim okruženjima primjenjuju se austenitni čelici, tipa 25-2 koji sadrže 22-26% Cr i 12-15% Ni uz 0.06-0.2% C ili još kvalitetniji čelici tipa 25-20 s 17-22% Ni uz isti sadržaj Cr i C. Austenitni čelici nešto su bolji od nehrđajućih čelika s istim udjelom Cr. Dodatak nikla povećava sklonost, što ih čini plemenitijim od Cr – čelika s istim sadržajem kroma.¹¹ Na slici 1.3 prikazana je mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika.



Slika 1.3. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika.

1.3.4. Duplex nehrđajući čelici

Duplex nehrđajući čelici primjenjuju se od 1930. godine. 1970.-ih godina uvodi se AOD postupak (*argon-oxygen-decarburization*) koji omogućava masivno korištenje ove vrste čelika. Naime AOD postupkom moguće je proizvesti čelik s izuzetno niskim udjelom ugljika (tj. niskim udjelom austenitne faze) te omogućiti precizan nadzor cijelokupnog sastava gotovog proizvoda.¹ Također ova vrsta čelika može nastati spontano pri tehnološkoj preradi austenitnog 18-8 čelika. Nime, hladnim oblikovanjem austenitnog čelika dio austenite faze se pretvara u feritnu, pri čemu nastaje austenitno-feritni čelik. To su dvofazni čelici austenitno-feritne strukture u kojima omjer udjela A : F varira u granicama od 40 : 60 do 60 : 40. Pri temperaturi iznad 1000 °C raste udio ferita, a smanjuje se austenita, te na temperaturama iznad 1350 °C postoji jednofazna feritna mikrostruktura. Njihov sastav je uobičajeno 13% Cr, 4% Ni i 9% Mn uz 0.23% C. U duplex čelicima ferit predstavlja anodu austenitu, odnosno austenit je katodno zaštićen. Otporni su na reducirajuće i oksidirajuće kiseline. Imaju zadovoljavajući otpor na pitting koroziju te pokazuju povoljnije ponašanje od austenitnih čelika ukoliko su izloženi djelovanju klora i sumporovodika. Što je udio ferita veći, postojanost duplex čelika prema interkristalnoj koroziji je bolji. Na granici faza ferit/austenit nastaju karbidi, čija je mreža isprekidana, pa je napredovanje korozije sporije nego kod čistog austenita. Danas se najčešće oznaka duplex upotrebljava za čelike koji sadrže 22% Cr, a superduplex za čelike sa sadržajem kroma 25%.¹² Na slici 1.4 prikazana je mikrostruktura duplex nehrđajućeg čelika.



Slika 1.4. Mikrostruktura duplex nehrđajućeg čelika

1.4. Čelik 304

Čelik AISI 304 (UNS S30400) spada u grupu austenitnih čelika. Čelik 304 je standardni 18-8 nehrđajući čelik sa širokom upotrebom u raznim oblicima i proizvodima. Kemijski sastav čelika 304 varira ovisno o tipu koji se proizvodi. Najčešći su 304, 304L, 304H. Njihov kemijski sastav je prikazan u tablici 1.1.

Tablica 1.1. Kemijski sastav 3 vrste 304 nehrđajućeg čelika (u masenim %)

| Vrsta | | C | Mn | Si | P | S | Cr | Mo | Ni | N |
|-------|------|-------|-----|------|-------|-------|------|----|------|------|
| 304 | min. | - | - | - | - | - | 18.0 | - | 8.0 | - |
| | max. | 0.08 | 2.0 | 0.75 | 0.045 | 0.030 | 20.0 | - | 10.5 | 0.10 |
| 304L | min. | - | - | - | - | - | 18.0 | - | 8.0 | - |
| | max. | 0.030 | 2.0 | 0.75 | 0.045 | 0.030 | 20.0 | - | 12.0 | 0.10 |
| 304H | min. | 0.04 | - | - | - | - | 18.0 | - | 8.0 | - |
| | max. | 0.10 | 2.0 | 0.75 | 0.045 | 0.030 | 20.0 | - | 10.5 | - |

Korozivski su otporni na različite atmosferske utjecaje i mnoge korozivne medije. U toplim medijima u prisutnosti klordnih iona podložni su pitting koroziji, koroziji u procjepu, te napetosnoj koroziji kod temperatura većih od 60 °C.

Koriste se kao konstrukcijski materijal za izradu opreme u prehrambenoj industriji (pogotovo u proizvodnji piva, mlijeka i vina), zatim pri izradi spremnika za kemikalije, transportnih cjevovoda, te za izradu izmjenjivača topline itd.⁶

1.5. Čelik 316L

Čelik 316L je niskougljična verzija 316 nehrđajućeg čelika. Općenito pripada Cr-Ni-Mo 18-8-2 grupi čelika. Dodatak molibdena sprječava precipitaciju karbida na granicama zrna pa je ovaj čelik pogodan za upotrebu u jako korozivnim atmosferama. Ova vrsta čelika koristi se u kemijskoj i petrokemijskoj industriji, prehrambenoj industriji te u sustavima za pročišćavanje i transport voda.⁷

Prednosti 316L čelika:

- ❖ niski sadržaj ugljika što sprječava precipitaciju ugljika tijekom zavarivanja,
- ❖ može se koristiti u jako korozivnim medijima,
- ❖ poboljšano djelovanje protiv korozije zbog dodatka molibdena,

U tablici 1.2 naveden je uobičajeni kemijski sastav AISI 316L čelika.

Tablica 1.2. Kemijski sastav čelika AISI 316L (u masenim %)

| Verzija | C | Mn | Si | P | S | Cr | Mo | Ni | N |
|---------|------|-----|------|-------|-------|------|------|------|------|
| 316L | 0.08 | 2.0 | 0.75 | 0.045 | 0.030 | 16.0 | 2.00 | 10.0 | 0.10 |
| | | | | | | 18.0 | 3.00 | 40.0 | |

1.6. Korozija metala

Korozija se definira kao nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala djelovanjem fizikalnih, kemijskih i bioloških agensa.¹³ Korozija je spontani proces u kojem su reaktanti konstrukcijski materijal i okolina. Čini je skup kemijskih i elektrokemijskih promjena zbog kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Za vrijeme odvijanja korozijske reakcije javljaju se različiti otpori, koji ako su dovoljno veliki, znatno usporavaju proces korozije. Postoje dvije glavne vrste otpora koroziji, kinetički (aktivacijski) otpor i difuzijski (transportni) otpor. Intenzitet i ostala svojstva korozije ovise o prirodi materijala koji korodira (unutarnji čimbenici korozije) i njegovoj okolini (vanjski čimbenici korozije).^{11,14}

Kako je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više podjela i to prema:

- ❖ izgledu korozijskog napada,
- ❖ mehanizmu djelovanja,
- ❖ korozijskoj sredini.

Prema mehanizmu djelovanja procesi korozije dijele se na kemijsku i elektrokemijsku koroziju.

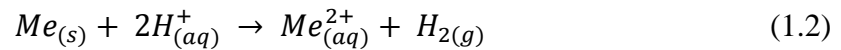
Kemijska korozija je posljedica kemijske reakcije između metala i okoliša, a odvija se u neelektrolitima i suhim plinovima. Primjer kemijske korozije je oksidacija metala:



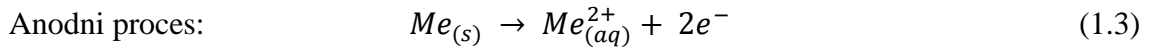
Brzina kemijske korozije ovisi o različitim čimbenicima među kojima su najznačajniji: svojstva metala koji korodira, agresivna okolina koja ga okružuje (temperatura, sastav, koncentracija, brzina gibanja u odnosu na metal), korozijski produkt itd.

Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala. Ona nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Elektrokemijska korozija metala je kemijski redukcijsko-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit. U elektrokemijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije koje međusobno ne utječu jedna na drugu, ali su povezane.¹⁵

Otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati slijedećom reakcijom:

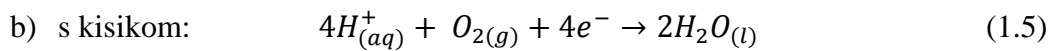
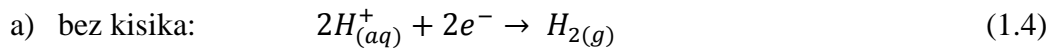


Rastavi li se ova reakcija na parcijalne elektrokemijske procese dobiva se:

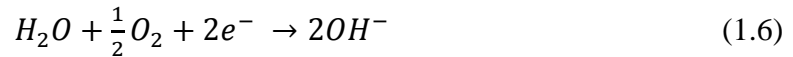


Katodni proces:

❖ Kiseli medij:



❖ Neutralni medij: katodna reakcija se odvija uz redukciju kisika⁽¹³⁾



Prema izgledu korozijskog napada razlikuju se:

- ❖ jednolika (opća) korozija,
- ❖ jamičasta ili rupičasta (pitting) korozija,
- ❖ transkristalna korozija,
- ❖ interkristalna korozija.

Prema korozivnim sredinama razlikuju se:

- ❖ atmosferska korozija,
- ❖ korozija u suhim plinovima,
- ❖ korozija u tlu,
- ❖ korozija u tekućinama (elektrolitima i neelektrolitima),
- ❖ biokorozija i dr.

1.7. Korozijska otpornost nehrđajućih čelika

Korozijska otpornost nehrđajućeg čelika ovisi o pasivnom filmu koji je formiran na njegovoj površini te stabilnosti i trajnosti tog filma. Ovaj pasivni film oksida, koji je bogat kromom nastaje spontano procesima oksidacije u medijima gdje je prisutna dovoljna koncentracija kisika. Film ima svojstvo samoobnove te ako dođe do njegovog oštećenja u sredini koja sadrži dovoljno kisika, gotovo trenutno doći će do njegove obnove.¹⁶ Područje postojanja pasivnog sloja (pasiviteta) ovisi o uvjetima okoliša kao i o vrsti i sastavu nehrđajućeg čelika. Kada su uvjeti povoljni za očuvanje pasivnog sloja, tada je brzina korozije nehrđajućeg čelika ekstremno mala. Ukoliko dođe do razaranja pasivnog sloja, a uvjeti okoline ne dopuštaju njegovu obnovu, nehrđajući čelik će korodirati slično kao ugljični ili nisko legirani čelik, ali će korozijski napad bit strogo lokaliziran.



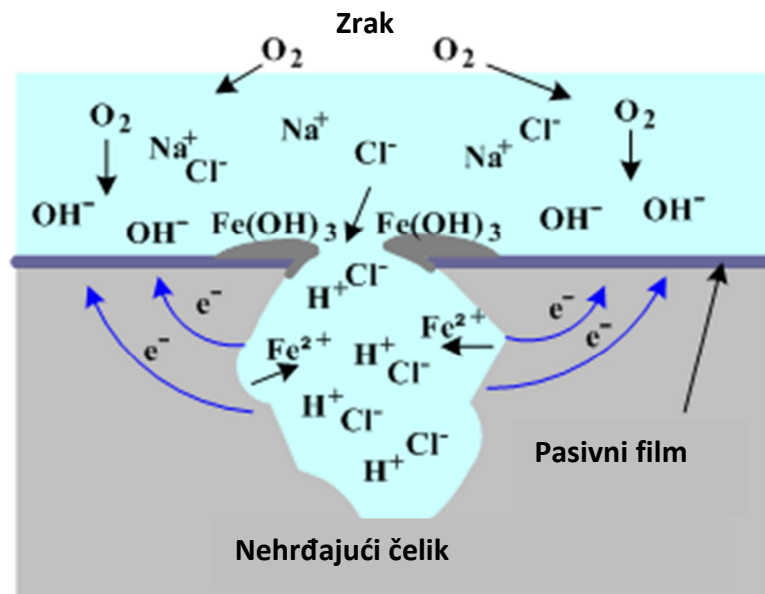
Slika 1.5. Prikaz mehanizma samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini

U određenim uvjetima nehrđajući čelici podložni su sljedećim oblicima lokalnog korozijskog napada:⁶

- ❖ jamičastoj koroziji,
- ❖ koroziji u pukotini,
- ❖ interkristalnoj koroziji,
- ❖ koroziji uz naprezanje.

1.7.1. Jamičasta korozija

Jamičasta (pitting) korozija je lokalizirani oblik korozije kod koje u prisustvu halogenih iona nastaju jamičasta oštećenja tj. šupljine. Jamice se šire od površine, tj. od mjesta gdje je površinski pasivni sloj oštećen, prema dubini metala. Ove jamice mogu biti malene ili velike, ali u većem broju slučajeva su male. Jamičasta korozija je najčešći oblik elektrokemijske korozije koja je uzrokovana prisustvom pasivnog stanja metala i agresivne sredine s Cl^- ionima.¹¹ Kod ove vrste korozije oštećeno mjesto predstavlja malu anodu dok okolna površina veliku katodu. Kloridni ioni su najčešći uzročnici pojave lokalnog korozijskog napada. Zbog male veličine i velike pokretljivosti (sposobnosti difuzije) prodiru u oksidni sloj, ometaju pasivaciju te uzrokuju lokalnu koroziju metala. Jamičasta ili pitting korozija je autokatalitički proces, a predstavlja jedan od najagresivnijih oblika korozijskog napada. Kada jamica nastane dolazi do korozijskog procesa usko lokaliziranog u području jamice. Medij unutar jamice se mijenja te postaje osiromašen katodnim reaktantima (npr. otopljenim kisikom), a obogaćen metalnim kationima i kloridnim ionima. Hidrolizom metalnih kationa povećava se koncentracija H^+ iona, te se unutar jamice smanjuje pH vrijednost. Tako nastali agresivni kloridni medij sprečava repasivaciju i potiče daljnji rast jamice. Mehanizam odvijanja jamičaste korozije prikazan je na slici 1.6.



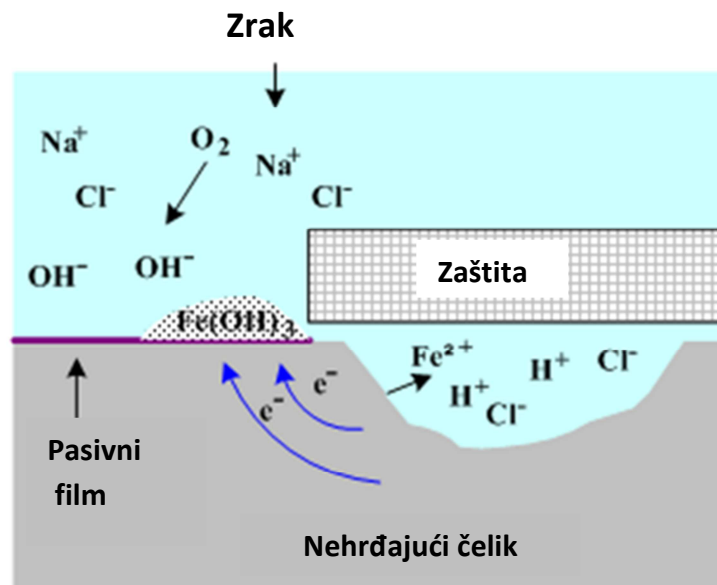
Slika 1.6. Mehanizam odvijanja jamičaste korozije

Jamičasta korozija nehrđajućih čelika može se smanjiti ili spriječiti na sljedeće načine:

- ❖ povišenjem pH-vrijednosti otopina soli,
- ❖ katodnom ili anodnom zaštitom,
- ❖ snažnom aeracijom otopina (npr. miješanjem),
- ❖ sniženjem temperature,
- ❖ poliranjem i održavanjem čistoće metalnih površina,
- ❖ dodatkom oksidansa,
- ❖ jednostavnijom izvedbom oblika konstrukcije, itd.

1.7.2. Korozija u procjepu (pukotini)

Korozija u procjepu je oblik lokalne korozije koja se pojavljuje na uskim otvorima ili pukotinama između dva metala ili metala i nemetala. Do pojave korozije dolazi isključivo nastankom lokalnih članaka zbog diferencijalne aeracije elektrolita u procjepu gdje se sav kisik potrošio (manjak kisika) i elektrolita izvan procjepa koji sadrži višak kisika. Materijal unutar procjepa postaje anoda dok materijal izvan katoda.¹⁴ Zbog otežanog pristupa kisika, nehrđajući čelik unutar procjepa se depasivira i ubrzano anodno otapa. Uz to, zbog hidrolize iona metala dolazi do povećanja kiselosti otopine što dodatno ubrzava razaranje metala. Što je veća električna vodljivost elektrolita i veća katodna površina metala izvan procjepa, veća je i brzina otapanja metala u procjepu. Koroziju u procjepu moguće je izbjeći odgovarajućim projektnim rješenjima.^{13,14} Na slici 1.7 prikazan je mehanizam odvijanja korozije u procjepu.



Slika 1.7. Mehanizam odvijanja korozije u procjepu

1.7.3. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija se definira kao selektivno otapanje granica između zrna. Otapanje je uzrokovano razlikom potencijala, precipitatima ili nečistoćama u graničnom području zrna. Ovom korozijom se razara materijal na granicama zrna šireći se na taj način u dubinu, što dovodi do znatnog pogoršanja mehaničkih karakteristika metala. Ovaj tip korozije javlja se u slučaju kada su nehrđajući čelici u tzv. senzibiliziranom stanju, tj. kada su na granicama zrna izlučene čestice krom-željezo-karbida između kojih se nalazi legura s manje od 12% Cr. Pri temperaturama iznad 1035 °C krom-karbidi su potpuno otopljeni u austenitnim nehrđajućem čelicima. Međutim, kada se ovi čelici polako ohlade (od visokih temperatura) ili ponovno zagrijavaju u rasponu od 425 do 815 °C, krom-karbidi se precipitiraju na granicama zrna. Ovi karbidi sadrže više kroma nego legura koja se nalazi između njih (manje od 12% Cr). U agresivnim elektrolitima na površini senzibiliziranog čelika nastaju aktivno-pasivni članci vrlo malih anoda smještenih u intergranularnom prostoru i velikih katoda koje čine „ogoljene“ jezgre zrna te izlučeni karbidi. Korozija, kao posljedica ovog procesa nastaje interkristalno spomenutom prostornom mrežom, a da se gotovo ne primjećuje na površini materijala sve do njegovog potpunog razaranja.^{1,11,14}

1.7.4. Napetosna korozija

Napetosna korozija se obično pojavljuje u elektrolitima pri povišenoj temperaturi uz vlačno naprezanje. Ona često započinje pojavom pitova ili jamica. U početku nastanu sitna klinasta žarišta pittinga koja se polagano produbljuju. Nakon toga se na dnu nekih žarišta pojavljuju vlasaste pukotine koje se brzo proširuju i prodiru u materijal. Te pukotine se zatim međusobno povezuju sve do krhkog loma. Najopasnija oštećenja nehrđajućeg čelika zbog djelovanja napetosne korozije nastaju gotovo uvijek uz interkristalnu koroziju. Naprezanja dovode do slabljenja pasivnog filma što olakšava depasivaciju, naročito na defektnim mjestima u rešetki oksida.^{13,14} Zbog lokalne pojave gubitka kromom, austenitni nehrđajući čelici su skloni napetosnoj koroziji, ne samo u otopinama klorida već i u drugim agresivnim medijima. Povećanje sadržaja nikla u austenitnim čelicima poboljšava otpornost prema napetosnoj koroziji.

Napetosna korozija se javlja kada su ispunjena sljedeća tri uvjeta:¹

- ❖ prisutnost vlačnog naprezanja uzrokovanog zaostalim ili radnim napreznjima,
- ❖ prisutnost iona klorida u mediju,
- ❖ minimalna temperatura od 60 °C, ispod koje se obično ne javlja ovaj oblik korozijskog napada (osim u jako kiselim otopinama).

1.8. Eksperimentalne metode

1.8.1. Pasivne anode i pojava pasiviteta

Izraz "pasivnost" često se koristi za poboljšanu korozijsku stabilnost metala u elektrolitu ili na zraku bez obzira na uzrok povećane korozijske stabilnosti metala. Međutim, u znanstvenoj literaturi jasno je ograničena upotreba ovog termina.

Wagner je dao sljedeću fenomenološku definiciju pasivnosti:¹⁷

"Metal se može smatrati pasivnim kada je brzina korozije metala u elektrokemijskoj reakciji, u danom vremenu, značajno manja u uvjetima koji odgovaraju većem termodinamičkom afinitetu reakcije (tj. pozitivnijim vrijednostima elektrodnog potencijala) nego u uvjetima koji odgovaraju manjem afinitetu reakcije (tj. negativnijim vrijednostima elektrodnog potencijala)".

Ta definicija omogućava da se bez nagađanja o prirodi površinskog filma uoči razlika između "pasivnosti" i "inhibicije" (smanjenje brzine korozije aditivima, organskim i anorganskim prevlakama ili prevlakama dobivenim elektrodepozicijom). Danas je poznato da je prijelaz metala u pasivno stanje povezano sa stvaranjem oksidnog filma na njegovoj površini, koji djeluje kao barijera između metala i okolne agresivne sredine.⁽¹⁷⁾

Pasivacija metala obično započinje adsorpcijom kisika ili hidroksilnih iona iz otopine na površinu, nakon čega slijedi nukleacija, formiranje i rast oksidnog filma prema reakcijama:



1.8.2. Metoda anodne polarizacije

Pasivnost metala obično se razmatra pomoću anodne polarizacijske krivulje. Mijenjanjem potencijala metalne elektrode (Fe, Cr, Ni) od korozijskog potencijala, E_{kor} , prema pozitivnijim vrijednostima dobiva se anodna polarizacijska krivulja prikazana na slici 1.8. Na krivulji se uočavaju aktivno, pasivno i transpasivno područje potencijala.¹⁷

U aktivnom području potencijala dolazi do aktivnog anodnog otapanja metala, ioni metala odlaze u otopinu gdje se potom hidratiziraju.¹⁷

Pri daljnjoj anodnoj polarizaciji na potencijalu pasivacije, E_p , postiže se granična struja pasivacije, i_p , a ubrzanje otapanja metala jednako je usporavanju tog procesa zbog

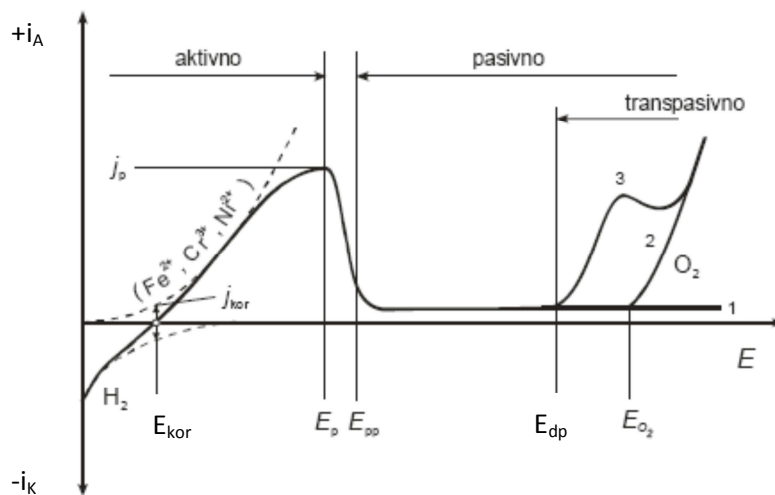
formiranja pasivnog filma. Daljnjim povećanjem potencijala, brzinu otapanja metala značajno usporava proces formiranja oksidnog filma, koji završava na E_{pp} .

Potencijal E_{pp} odgovara potencijalu prijelaza metala u pasivno stanje. Što je E_{pp} negativniji i što je njemu pridružena anodna struja i_{pp} manja, brže nastupa pasivno stanje metala u određenim uvjetima.¹⁷

Nakon potencijala E_{pp} neovisnost struje o potencijalu u potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta povezana je s podebljavanjem pasivnog filma ionskom vodljivošću. Ako se oksidacija metala odvija u više stupnjeva, tijekom anodne polarizacije prvo se stvaraju niži oksidi koji metal prevode u pasivno stanje, npr. Cr_2O_3 , NiO i dr.

Nagli porast struje nakon postizanja potencijala E_{O_2} povezan je s anodnim procesom izlučivanja kisika (krivulja 2), koji je rezultat elektronske vodljivosti nestehiometrijskih oksida (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 i NiO).¹⁷

Na potencijalu depasivacije, E_{dp} , nagli porast struje rezultat je istovremenog izlučivanja O_2 i transpasivnog otapanja metala u višem oksidacijskom stanju, npr. CrO_4^{2-} , Ni^{3+} . Transpasivno otapanje metala, može rezultirati pojavom sekundarnog pasiviteta zbog formiranja viših oksida: CrO_3 , Ni_2O_3 filma, koji pruža metalu ograničenu zaštitu u vrlo uskom području potencijala (krivulja 3).



Slika 1.8. Shematski i-E prikaz pasivacijskog procesa za metale Fe, Ni, Cr¹⁷

Potenciodinamička krivulja može pružiti važne informacije o:

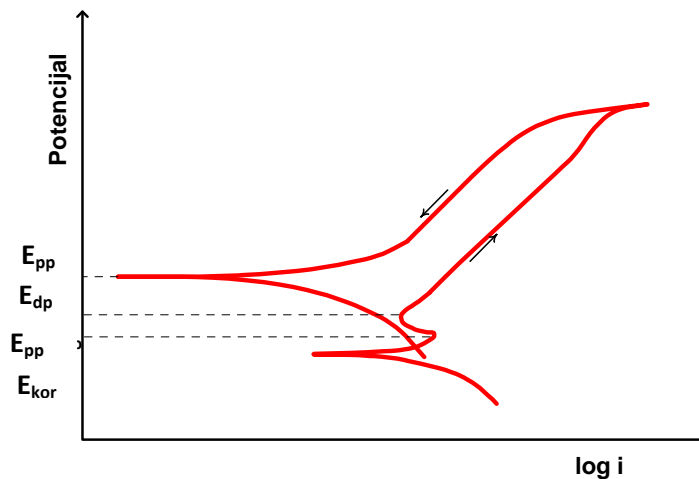
- 1) sposobnosti metala da se spontano pasivira u određenoj sredini,
- 2) području potencijala iznad kojeg metal ostaje pasivan,
- 3) brzini korozije u pasivnom području.

1.8.3. Metoda cikličke polarizacije

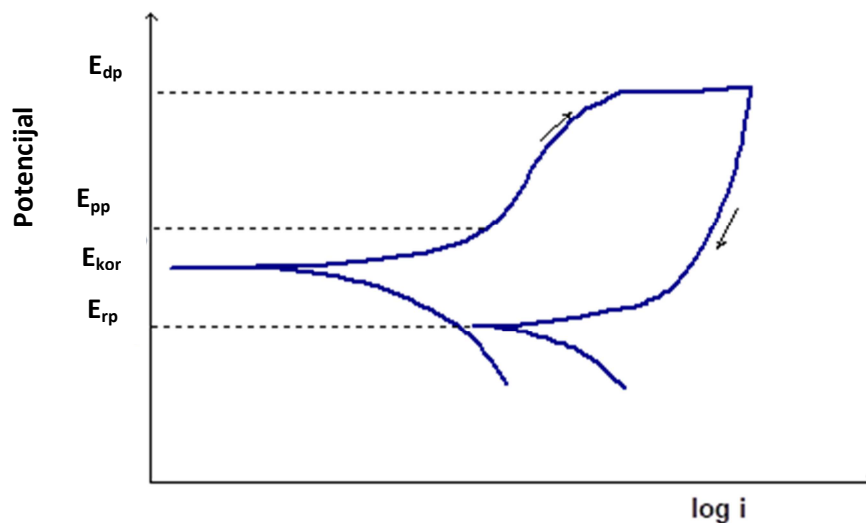
Ako se, nakon što se dosegne krajnja točka polarizacije (uzlazna promjena potencijala), potencijal uzorka vraća na vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga mogu se dobiti cikličke polarizacijske krivulje kao što su one prikazane na slici 1.9 i 1.10. Strelice pokazuju smjer promjene potencijala. Na slikama se uočava pojava:¹⁸

- negativne petlje,
- pozitivne petlje,
- repasivacijskog potencijala.

Negativna petlja se javlja u slučaju kada je struja u povratnoj promjeni potencijala manja nego u početnoj uzlaznoj promjeni potencijala, dok se pozitivna javlja u slučaju kada je struja u povratnoj promjeni potencijala veća nego pri uzlaznoj promjeni potencijala.



Slika 1.9. Ciklička polarizacijska krivulja s negativnom petljom



Slika 1.10. Ciklička polarizacijska krivulja s pozitivnom petljom

Pri određenoj vrijednosti potencijala u transpasivnom području, tj. na potencijalu depasivacije, E_{dp} , dolazi do razaranja oksidnog filma na površini metala. Na mjestima gdje je oksidni sloj oštećen može se pojaviti pitting korozija metala. Općenito, pitovi spontano rastu ako je korozijski potencijal, E_{kor} , određenog metala pozitivniji od potencijala repasivacije, E_{rp} . Isto tako, pitovi se neće razvijati ako je E_{kor} metala negativniji od E_{rp} .¹⁸

Petlja u cikličkom polarizacijskom dijagramu može pružiti dodatne informacije o brzini pitting korozije, kao i podatke o mogućnosti repasivacije metala. Pozitivna petlja se pojavljuje u slučaju kada se oštećenja pasivnog filma ne popravljaju i/ili pitovi se započinju stvarati. Negativna petlja se pojavljuje u slučaju kada se oštećenja u pasivnom filmu popravljaju te ne dolazi do stvaranja pitova.¹⁸

Može se reći da su potenciodinamička polarizacijska mjerenja pogodna za brzu identifikaciju sustava materijal/okolina kao i u predviđanjima ponašanja materijala u zadanim uvjetima.

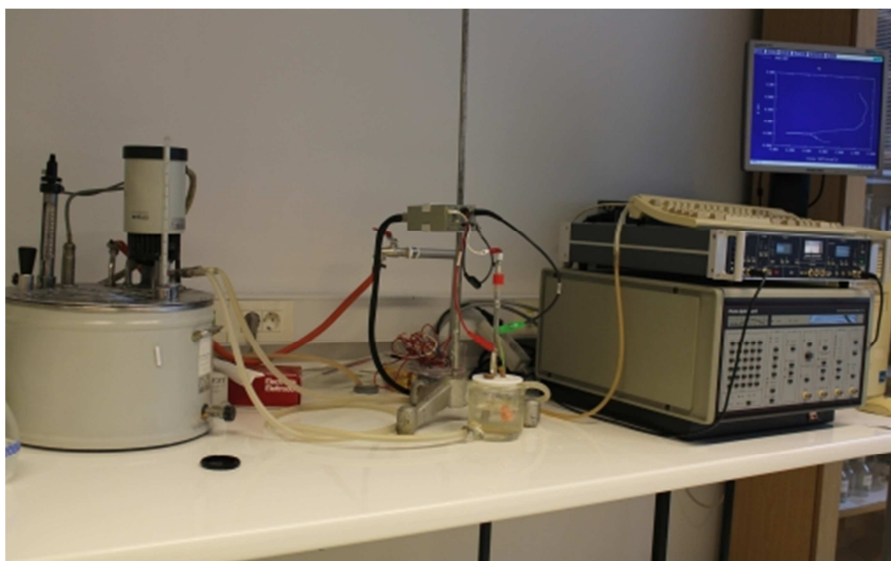
2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu provedena su na aparaturi koja je prikazana na slici 2.1, a koja se sastojala od sljedećih komponenti:

- potencioštata/galvanostata EG&G PAR model 273A,
- elektrokemijske ćelije,
- termostata,
- osobnog računala.

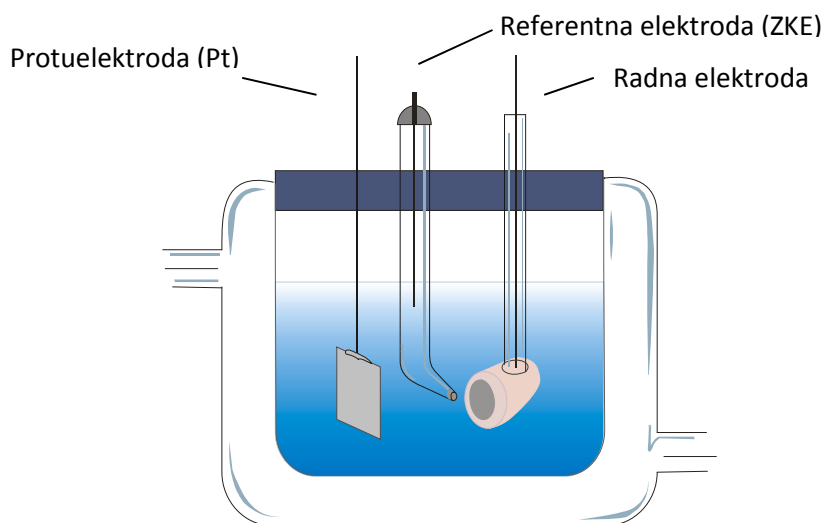
Potencioštat/galvanostat posjeduje mikroprocesor i omogućava punu potencioštatsku kontrolu potencijala (± 10 V), odnosno galvanostatsku kontrolu struje (± 2 A). Mjerenje, kao i pohranjivanje podataka, rađeno je putem računala pri čemu je korišten radni programi za korozijska ispitivanja.



Slika 2.1. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja

2.1.1. Elektrokemijska ćelija i elektrode

Pri izvođenju mjerenja korištena je standardna staklena elektrokemijska ćelija (slika 2.2) u kojoj su bile smještene radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda. Za vrijeme mjerenja elektrode su uvijek imale isti položaj. Ćelija je imala dvostruku stjenku čime je omogućeno njeno spajanje na termostatsku kupelj i podešavanje odgovarajuće temperature elektrolita. Mjerenja su provedena na temperaturi od 20 °C.



Slika 2.2. Elektrokemijska ćelija

Priprema radne elektrode

Ispitivanja u ovom radu izvršena su na različitim vrstama nehrđajućeg čelika, AISI 304, AISI 316L i duplex čelika. Kemijski sastav ispitivanih uzorka nehrđajućeg čelika naveden je u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika

| Materijal | Kemijski sastav, maseni % |
|--------------|--|
| AISI 304 | 19.05% Cr, 10.00% Ni, 1.30% Mn, 0.52% Si, 0.04% C, 0.05% N, 0.02% S, 69.00% Fe |
| AISI 316L | 16.64% Cr, 10.68% Ni, 2.53 % Mo, 0.47% Si, 0.002% C, 0.024% Nb, 0.009% S, 0.0045% P, 69.60% Fe |
| duplex čelik | 22.21% Cr, 5.47% Ni, 3.14% Mo, 1.52% Mn, 0.33% Si, 0.26% Cu, 0.012% C, 0.035% V, 0.012%, Nb, 67.00% Fe |

Od navedenih uzoraka izrađene su elektrode kvadratnog oblika. Električni kontakt ostvaren je lemljenjem izoliranih bakrovih žica na čelične uzorke. Uzorak je sa svih strana, osim jedne (površine 1.68 cm^2), zaštićen epoksi smolom. Nezaštićena površina elektrode je, bila u kontaktu s elektrolitom.

Radna površina elektrode je prije svakog mjerenja mehanički i kemijski obrađivana. Pri mehaničkoj obradi površina elektrode je sukcesivno brušena brusnim papirima različite finoće: 120, 240, 400, 600, 800, 1000 i 1200. Obrađene elektrode intenzivno su ispirane mlazom destilirane vode, odmašćene u etanolu pomoću ultrazvučne kupelji, isprane destiliranom i redestiliranom vodom i uronjene u otopinu elektrolita.

Protuelektroda i referentna elektroda

Pri mjerenju je korištena protuelektroda od Pt u obliku spiralne žice. Ona je postavljena nasuprot radnoj elektrodi, čime je postignuto simetrično električno polje. Zasićena kalomel elektroda (ZKE) upotrijebljena je kao referentna elektroda. Ona je smještena u Luggin kapilaru, čiji je vrh bio maksimalno priljubljen uz površinu radne elektrode.

2.1.2. Priprema otopine elektrolita

Opće korozijsko ponašanje (vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga, ciklička polarizacija) AISI 304, AISI 316L i duplex čelika ispitano je u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini, koja je pripravljena otapanjem krute soli NaCl (čistoće p.a., proizvodnje "Kemika" Zagreb) u redestiliranoj vodi.

Pri ispitivanju depasivacija čelika linearnom polarizacijskom metodom pripravljene su NaCl otopine različitih koncentracija: 0.01, 0.05, 0.5 i 1 mol dm^{-3} . U ovom slučaju, kao izvorna otopina za ispitivanja poslužila je 1 mol dm^{-3} NaCl. Razrjeđivanjem izvorne otopine redestiliranom vodom pripravljene su ostale otopine nižih koncentracija.

2.2. Metode mjerenja

- Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) AISI 304, AISI 316L te duplex čelika u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini promatrana je kroz vrijeme od 45 minuta. Vrijednosti potencijala bilježene su svakih 30 sekunda.
- Metoda cikličke polarizacije provedena je u području potencijala od $-0.2 \text{ V vs. } E_{OC}$ do $0.6 \text{ V vs. } E_{OC}$ i nazad do potencijala od $-0.2 \text{ mV vs. } E_{OC}$. U slučaju duplex čelika gornja granica polarizacije je proširena do potencijala od $1.2 \text{ V vs. } E_{OC}$. Cikličke polarizacijske krivulje snimljene su u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini uz brzinu promjene potencijala od 0.1 mV s^{-1} .
- Po završetku cikličkih polarizacijskih mjerenja elektrode su isprane deioniziranom vodom, osušene te im je površina snimljena svjetlosnim optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. (slika 2.3) uz uvećanje od 50 puta.



Slika 2.3. Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.

- Primjenom linearne polarizacijske metode ispitana je depasivacija AISI 304, AISI 316L i duplex čelika u NaCl otopini. Polarizacijske krivulje snimane su u granicama od potencijala otvorenog kruga do različitih vrijednosti potencijala u području aktivnog anodnog otapanja. Ispitan je utjecaj koncentracije kloridnih iona i brzine promjene potencijala.

Ispitivanje utjecaja koncentracije kloridnih iona

Na svakom pojedinom uzorku čelika, uz brzinu promjene potencijala od 1 mV s^{-1} , snimane su anodne polarizacijske krivulje u NaCl otopini različitih koncentracija ($0.01, 0.05, 0.1, 0.5$ i 1 mol dm^{-3}).

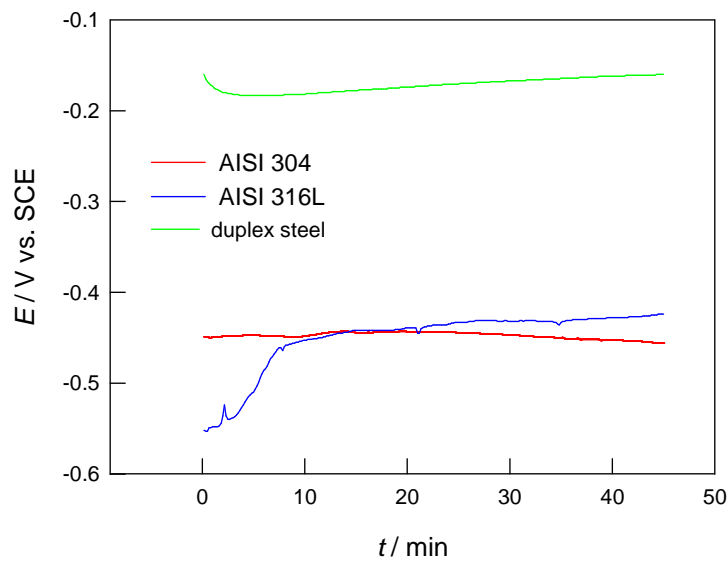
Ispitivanje utjecaja brzine promjene potencijala

Na svakom pojedinom uzorku čelika, u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini, snimane su anodne polarizacijske krivulje uz različite brzine promjene potencijala ($1, 5, 10, 50$ i 100 mV s^{-1}).

3. REZULTATI

3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga

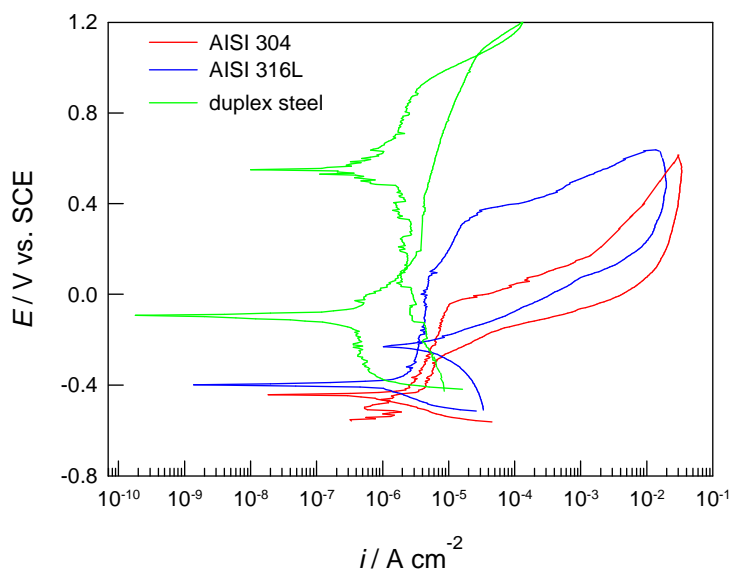
Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga za AISI 304, AISI 316L te duplex čelika u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini prikazana je na slici 3.1.



Slika 3.1. Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini

3.2. Mjerenja metodom cikličke polarizacije

Opće korozijsko ponašanje AISI 304, AISI 316L te duplex čelika u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini ispitano je primjenom cikličke polarizacijske metode u širokom području potencijala, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 3.2.



Slika 3.2. Cikličke polarizacijske krivulje ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini

Analizom polarizacijskih krivulja određeni su gustoća korozivne struje (i_{kor}) i korozivni potencijal (E_{kor}), a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Korozivni parametri ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika dobiveni metodom cikličke polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini

| | AISI 304 | AISI 316L | duplex čelik |
|--|-----------------|------------------|---------------------|
| $i_{\text{kor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$ | 1.201 | 1.032 | 0.350 |
| $E_{\text{kor}} / \text{V}$ | -0.442 | -0.399 | -0.108 |

3.3. Ispitivanja stanja površine uzoraka optičkim mikroskopom

Nakon cikličkih polarizacijskih mjerenja površine AISI 304, AISI 316L i duplex čelika snimljene su optičkim mikroskopom uz uvećanje od 50 puta. Stanje površine ispitivanih uzoraka prikazano je na slici 3.3.



a)



b)

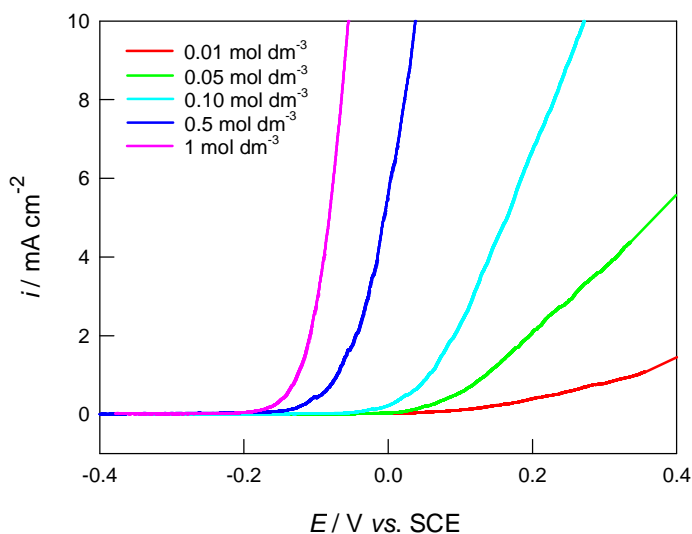


c)

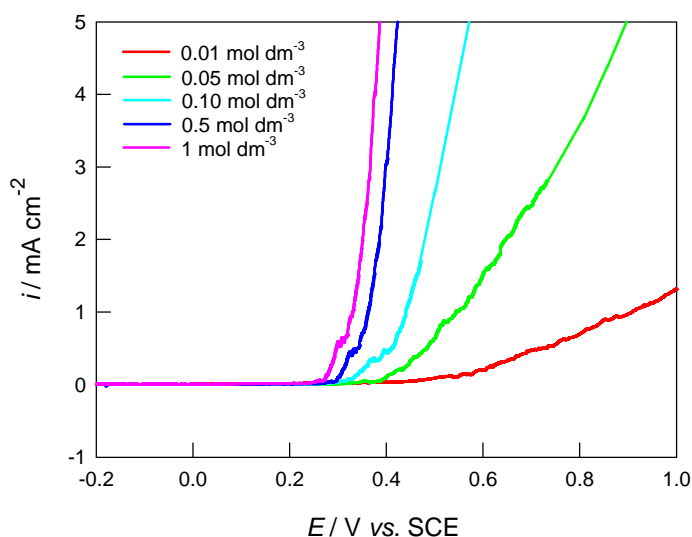
Slika 3.3. Mikroskopske snimke površina elektroda nakon mjerenja cikličkom polarizacijom za a) AISI 304, b) AISI 316L i c) duplex čelik

3.4. Mjerenja linearnom polarizacijskom metodom

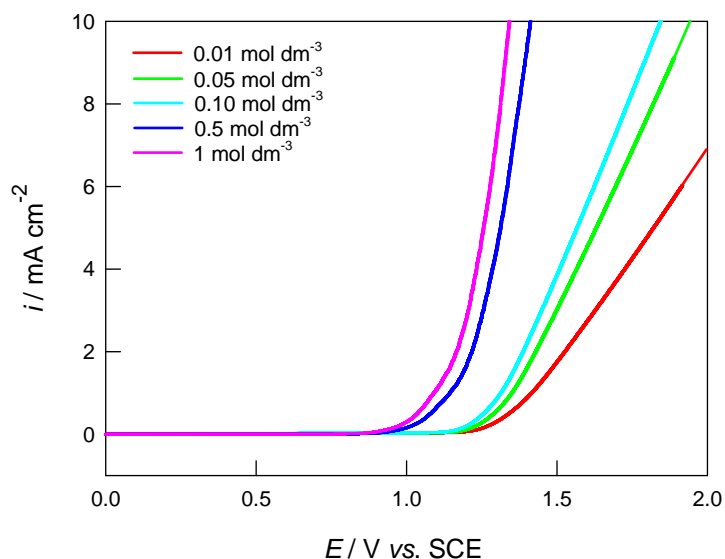
Primjenom linearne polarizacijske metode, u NaCl otopini proučavana je depasivacija AISI 304, AISI 316L te duplex čelika. U tu svrhu, za svaki uzorak zasebno, snimane su polarizacije krivulje u otopinama različitih koncentracije kloridnih iona (od 0.01 do 1 mol dm⁻³) uz brzinu promjene potencijala od 1 mV s⁻¹. Rezultati polarizacijskih mjerenja prikazani su na slikama 3.4-3.6.



Slika 3.4. Anodne polarizacijske krivulje AISI 304 čelika u funkciji koncentracije NaCl otopine ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$)



Slika 3.5. Anodne polarizacijske krivulje AISI 316L čelika u funkciji koncentracije NaCl otopine ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$)



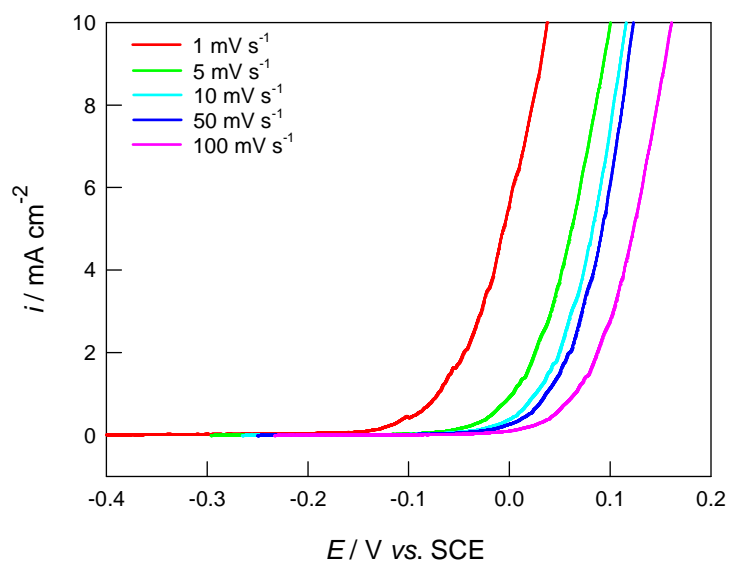
Slika 3.6. Anodne polarizacijske krivulje duplex čelika u funkciji koncentracije NaCl otopine ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$)

Analizom polarizacijskih krivulja određeni su potencijal depasivacije (E_{dp}) i polarizacijski otpor (R_p), a dobivene vrijednosti u funkciji koncentracije NaCl otopine navedene su u tablici 3.2.

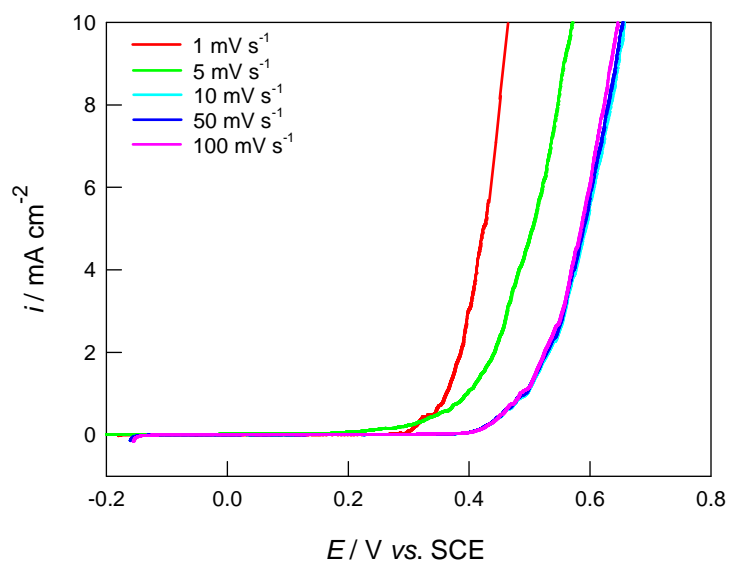
Tablica 3.2. Rezultati analize anodnih polarizacijskih krivulja za ispitivane uzorke nehrđajućeg čelika u funkciji koncentracije NaCl otopine ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$)

| $c / \text{mol dm}^{-3}$ | AISI 304 | | AISI 316L | | duplex čelik | |
|--------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| | E_{dp} / V | $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | E_{dp} / V | $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | E_{dp} / V | $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ |
| 0.01 | 0.099 | 225.988 | 0.485 | 303.690 | 1.283 | 95.570 |
| 0.05 | 0.045 | 59.746 | 0.424 | 102.219 | 1.255 | 64.680 |
| 0.10 | 0.042 | 22.462 | 0.381 | 45.147 | 1.231 | 56.720 |
| 0.50 | -0.044 | 5.875 | 0.359 | 12.20 | 1.184 | 20.220 |
| 1.00 | -0.083 | 2.786 | 0.335 | 9.48 | 1.159 | 15.610 |

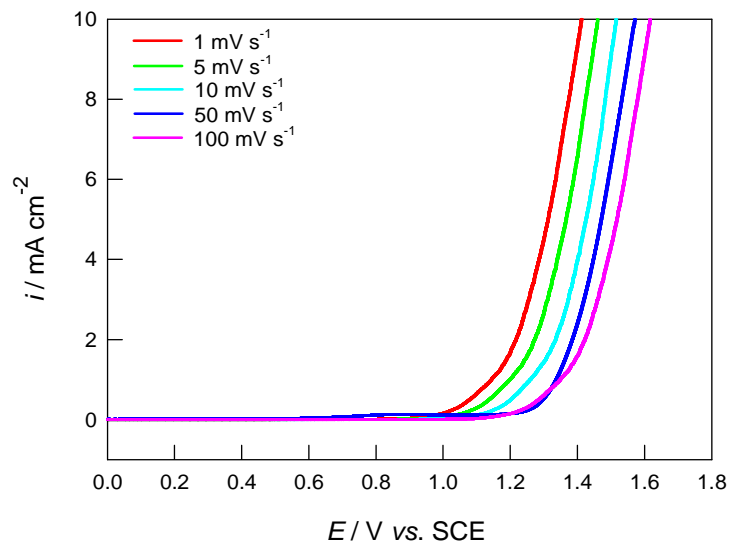
U radu je ispitan i utjecaj brzine promjene potencijala na depasivaciju AISI 304, AISI 316L te duplex čelika. U tu svrhu u NaCl otopini, koncentracije 0.5 mol dm^{-3} snimljene su polarizacijske krivulje uz različite brzine promjene potencijala (od $1 \text{ do } 100 \text{ mV s}^{-1}$), a rezultati mjerenja prikazani su na slikama 3.7-3.9 i u tablici 3.3.



Slika 3.7. Anodne polarizacijske krivulje AISI 304 čelika u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini u funkciji brzine promjene potencijala



Slika 3.8. Anodne polarizacijske krivulje AISI 316L čelika u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini u funkciji brzine promjene potencijala



Slika 3.9. Anodne polarizacijske krivulje duplex čelika u $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ otopini u funkciji brzine promjene potencijala

Tablica 3.3. Rezultati analize anodnih polarizacijskih krivulja za ispitivane uzorke nehrđajućeg čelika u $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ otopini u funkciji brzine promjene potencijala

| $\nu / \text{mV s}^{-1}$ | AISI 304 | | AISI 316L | | duplex čelik | |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| | E_{dp} / V | $R_{\text{p}} / \Omega \text{ cm}^2$ | E_{dp} / V | $R_{\text{p}} / \Omega \text{ cm}^2$ | E_{dp} / V | $R_{\text{p}} / \Omega \text{ cm}^2$ |
| 1 | -0.045 | 5.875 | 0.359 | 12.200 | 1.184 | 20.220 |
| 5 | 0.014 | 6.540 | 0.443 | 11.113 | 1.250 | 18.233 |
| 10 | 0.035 | 5.192 | 0.514 | 12.750 | 1.321 | 18.601 |
| 50 | 0.058 | 4.528 | 0.514 | 12.510 | 1.352 | 17.760 |
| 100 | 0.069 | 6.110 | 0.518 | 11.035 | 1.397 | 19.780 |

4. RASPRAVA

Korozijsko ponašanje različitih vrsta nehrđajućeg čelika (AISI 304, AISI 316L te duplex čelika) u NaCl otopini ispitano je mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga te primjenom cikličke i linearne polarizacije. Oštećenja na površini nastala anodnom polarizacijom snimljena su svjetlosnim mikroskopom.

Na slici 3.1 prikazana je vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga za AISI 304, AISI 316L te duplex čelik u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini. Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga posljedica je strukturnih promjena do kojih dolazi zbog odvijanja elektrodne reakcije na granici faza elektroda/otopina.

Očito je da potencijal ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika ovisi o njihovom kemijskom sastavu. Najpozitivniju vrijednost potencijala pokazuje duplex čelik, dok AISI 304 i AISI 316L uzorci imaju znatno negativnije i slične vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga. Porast potencijala s vremenom posljedica je formiranja i debljanja zaštitnog oksidnog filma. Ova pojava primijećena je kod AISI 316L, a naročito dolazi do izražaja u slučaju duplex čelika, ukazujući da njihova otpornost na koroziju vremenom značajno raste. Potencijal AISI 304 čelika vremenom opada, ukazujući na slaba zaštitna svojstva površinskog sloja na ovom uzorku.

Opće korozijsko ponašanje AISI 304, AISI 316L te duplex čelika u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini ispitano je primjenom cikličke polarizacijske metode u širokom području potencijala. Svrha ovih ispitivanja je bila procijeniti mogućnost pasivacije i repasivacije ispitivanih uzoraka. Dobiveni rezultati su prikazani na slici 3.2.

Uočavaju se značajne razlike u korozijskom ponašanju AISI 304 i AISI 316L u usporedbi s duplex čelikom. Tako je pri ispitivanju duplex čelika u cikličkom polarizacijskom dijagramu uočena negativna strujna petlja, dok AISI 304 i AISI 316L uzorci pokazuju odziv s pozitivnom strujnom petljom.

Negativna petlja se javlja u slučaju kada je struja pri povratnoj promjeni potencijala manja nego pri početnoj, uzlaznoj promjeni potencijala. Pozitivna petlja se javlja u slučaju kada je struja pri povratnoj promjeni potencijala veća nego pri uzlaznoj promjeni potencijala. Pri uzlaznoj promjeni potencijala (u prisutnosti agresivnih iona: Cl^- , Br^- , F^- itd.), kod određene vrijednosti potencijala tj. kod pitting potencijala, dolazi

do naglog porasta struje zbog razaranja oksidnog filma na površini metala. Postoji sada mogućnost da na mjestima gdje je oksidni sloj oštećen dođe do nukleacije pitova i pojave lokalne korozije metala. Dakle, pozitivna petlja se pojavljuje u slučaju kada se oštećenja pasivnog filma ne popravljaju te dolazi do nukleacije pitova. Nasuprot tome, negativna petlja ukazuje na činjenicu da se oštećenja u pasivnom filmu popravljaju te ne dolazi do stvaranja pitova (tj. dolazi do repasivacije oksidnog filma).¹⁸

Analizom polarizacijskih krivulja određeni su gustoća korozijske struje (i_{kor}) i korozijski potencijal (E_{kor}), a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 3.1. Vidljivo je da najmanju i_{kor} i naponativniju vrijednost E_{kor} ima duplex čelik. Kod njega je uočeno i najšire područje pasivacije, što ukazuje na dobru korozijsku stabilnost ovog materijala.

Po završetku cikličkih polarizacijskih mjerenja, površine AISI 304, AISI 316L i duplex čelika snimljene su optičkim mikroskopom uz uvećanje od 50 puta. Stanje površine ispitivanih uzoraka prikazano je na slici 3.3. Na površinama AISI 304 i AISI 316L čelika vidljiva su oštećenja u obliku dubokih pitova, dok na površini duplex čelika nisu primijećena značajnija oštećenja.

U radu je posebna pažnja posvećena pojavi depasivacije AISI 304, AISI 316L te duplex čelika. U tu svrhu, za svaki uzorak zasebno, snimane su polarizacije krivulje u otopinama različitih koncentracije kloridnih iona (od 0.01 do 1 mol dm⁻³). Rezultati mjerenja prikazani su na slikama 3.4 - 3.6.

Anodnom polarizacijom čelika, nakon prolaska kroz pasivno područje potencijala, postiže se potencijal pri kojem dolazi do naglog porasta struje. Naime, dolazi do razaranja oksidnog filma na površini metala i pojave lokalne aktivacije površine uz stvaranja sitnih rupica, "pitova". Potencijal kod kojeg dolazi do pojave pitting korozije u literaturi ima više naziva: pitting potencijal, kritični potencijal, potencijal depasivacije. Na potencijalima negativnijim od potencijala depasivacije ne dolazi do formiranja pitova, dok se na pozitivnijim potencijalima pitovi kontinuirano stvaraju. Na samom potencijalu depasivacije, stvoreni pitovi se produbljuju, ali se novi ne stvaraju. Daljnjim pomicanjem potencijala u anodnu stranu struja linearno raste.

Poznato je da vrijednost potencijala depasivacije ovisi o temperaturi te prirodi i koncentraciji agresivnih iona. Porastom koncentracije agresivnih iona potencijal depasivacije postaje negativniji, pri čemu aktivnost aniona opada redom Cl⁻, Br⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, I⁻, dok se OH⁻ ion pojavljuje kao inhibitor lokalne, ali ne i opće korozije.^{19,20}

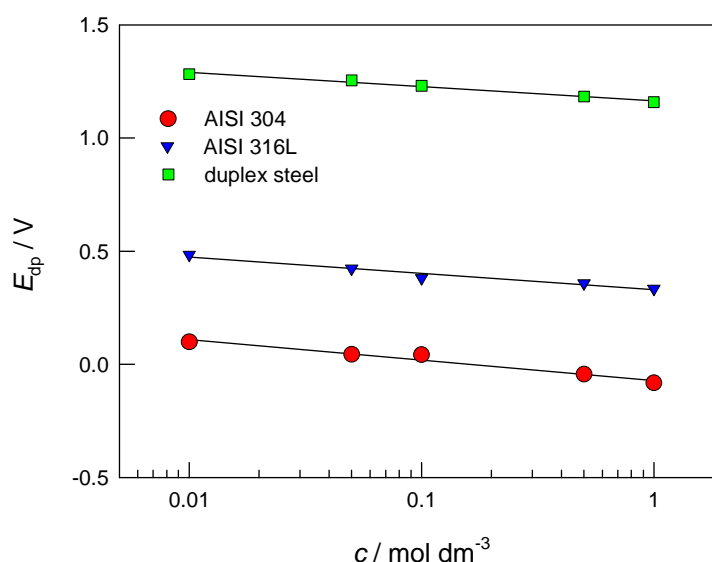
Razumljivo je da pitting može nastati jedino ukoliko uvjeti na površini metala omoguće prijenos Cl^- iona kroz oksidni sloj. Transport Cl^- iona ovisi o koncentraciji, temperaturi, potencijalu i defektnim mjestima u oksidu.

Kao što je navedeno u tablici 3.2, kod svih ispitivanih uzoraka čelika povećanjem koncentracije Cl^- iona potencijal depasivacije postaje negativniji. Pomak potencijala depasivacije u negativnu stranu znatno ovisi o sastavu uzorka, koji u slučaju AISI 304 iznosi $\approx 180 \text{ mV}$, u slučaju AISI 316L $\approx 150 \text{ mV}$ te kod duplex čelika $\approx 120 \text{ mV}$.

Ukoliko se grafički prikaže ovisnost E_{dp} o $\log c$, dobiva se pravac (slika 4.1) koji se može opisati empirijskom jednadžbom:^{21,22}

$$E_{\text{dp}} = A + B \log c_{\text{Cl}^-} \quad (4.1)$$

Konstante jednadžbe, A i B , određene su iz odsječka i nagiba linearnih $E_{\text{dp}} - \log c$ ovisnosti, a dobivene vrijednosti navedene su u tablici 4.1. Vrijednosti empirijskih parametara A i B za ispitivane uzorke čelika odlično se slažu s podacima danim u literaturi, a obično ovise o temperaturi.^{21,22}



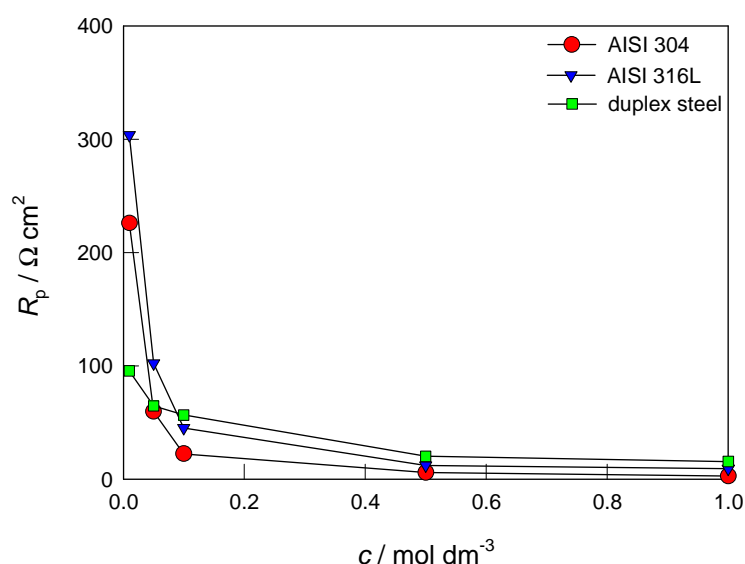
Slika 4.1. Ovisnost potencijala depasivacije ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika o koncentraciji NaCl otopine ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$)

Tablica 4.1. Vrijednosti parametara A i B ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika dobiveni u NaCl otopini različitih koncentracija ($\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$)

| | A / V | $B / \text{V mol}^{-1} \text{ dm}^3$ |
|---------------------|----------------|--------------------------------------|
| AISI 304 | -0.071 | -0.090 |
| AISI 316L | 0.330 | -0.073 |
| duplex čelik | 1.164 | -0.063 |

Kao što je rečeno, porastom koncentracije kloridnih iona potencijal depasivacije čelika postaje negativniji. Nadalje, paralelno s pomakom potencijala depasivacije prema negativnijim vrijednostima uočavaju se sve strmiji nagibi linearnog dijela $E-i$ krivulje, u području potencijala odgovornih za propagaciju pitova, tj. kod potencijala pozitivnijih od potencijala depasivacije (slike 3.4-3.6). Nagib linearnog dijela krivulje (dE/di) definira polarizacijski otpor (R_p) navedenog korozijskog procesa.^{19,20} Mnogi autori objašnjavaju ovu omsku kontrolu prisustvom tankog stabilnog sloja soli, koji je nastao iz prezasićene otopine prisutne unutar pita, a koji daje neki oblik pasivnosti.^{19,20}

Vrijednosti za R_p dobivene analizom polarizacijskih krivulja grafički su prikazane u funkciji koncentracije Cl^- iona na slici 4.2. Interesantno je primijetiti da se povećanjem koncentracije Cl^- iona od 0.01 do 1 mol dm^{-3} vrijednost R_p -a značajno smanjuje, a to smanjenje je najviše izraženo u slučaju AISI 304 čelika.



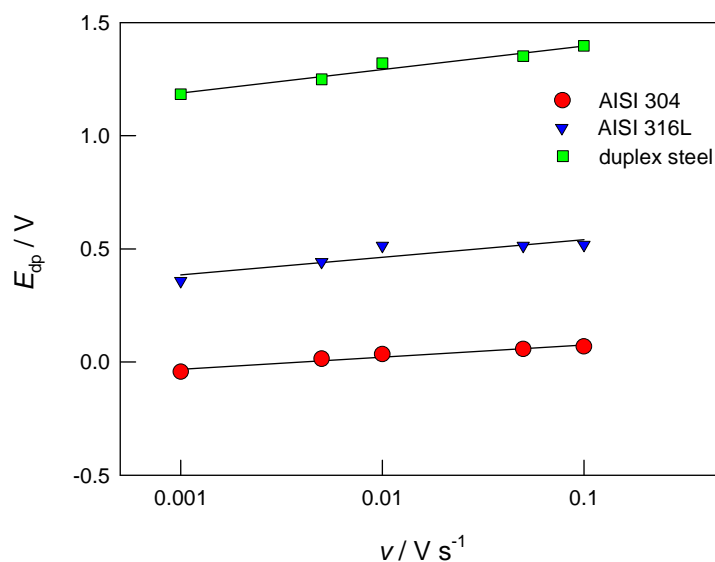
Slika 4.2. Ovisnost polarizacijskog otpora ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika o koncentraciji NaCl otopine ($\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$)

Na slikama 3.7-3.9 i tablici 3.3 prikazan je utjecaj brzine promjene potencijala na depasivaciju čelika u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaCl-a. Uočava se da potencijal depasivacije svih promatranih uzoraka postaje pozitivniji ukoliko se promjena potencijala u pozitivnom smjeru ostvaruje brže (taj pomak za AISI 304 iznosi $\approx 110 \text{ mV}$, za AISI 316L $\approx 160 \text{ mV}$ te za duplex čelik $\approx 200 \text{ mV}$), što znači da je za pojavu pittinga potrebno izvjesno vrijeme (indukcijsko vrijeme) nakon što se uspostavi stvarni potencijal depasivacije.²³

Ako se grafički prikaže ovisnost potencijala depasivacije o logaritmu brzine promjene potencijala (slika 4.3) dobiva se linearna ovisnost, koja se može opisati relacijom:

$$E_{dp} = A + B \log v \quad (4.2)$$

A i B su konstante te su navedene u tablici 4.2. Konstanta A u biti predstavlja stvarni potencijal depasivacije (za slučaj $v = 0 \text{ mV s}^{-1}$), dok B predstavlja vrijeme indukcije pitting korozije. Prema literaturi ove veličine ovise o temperaturi otopine.^{21,22}



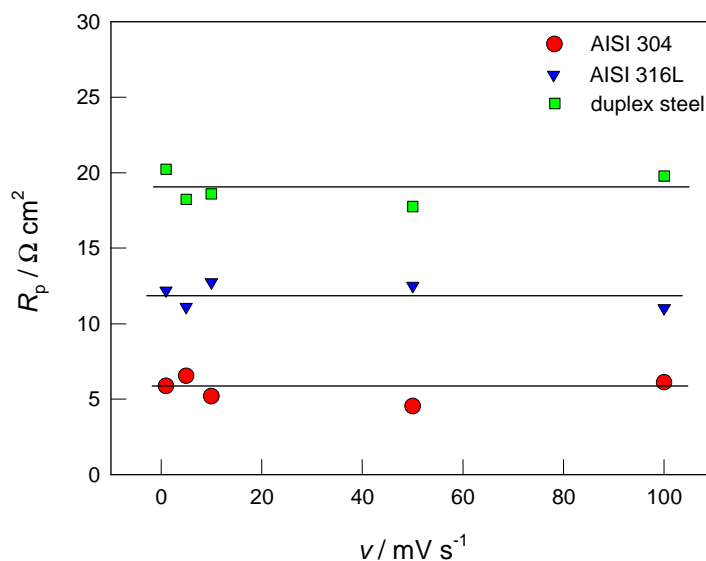
Slika 4.3. Ovisnost potencijala depasivacije ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika o brzini promjene potencijala u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini

Tablica 4.2. Vrijednosti parametara A i B ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika dobiveni u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini kod različitih brzina promjene potencijala

| | A / V | B / s |
|---------------------|----------------|----------------|
| AISI 304 | 0.130 | 0.054 |
| AISI 316L | 0.619 | 0.078 |
| duplex čelik | 1.500 | 0.104 |

Prema podacima u tablici 4.2 može se primijetiti da parametri A i B ispitivanih uzoraka rastu redom: AISI 304 < AISI 316L < duplex čelik. Naime, istim redom raste vrijeme indukcije pitting korozije, a potencijal depasivacije poprima pozitivnije iznose. Ovakvo ponašanje posljedica je fizikalno kemijskih svojstva oksidnih filmova na površini ispitivanih uzoraka.

Kao što to pokazuju podaci u tablici 3.3, neovisno o pomaku potencijala depasivacije prema pozitivnijim vrijednostima, brzina promjene potencijala ne utječe na vrijednost polarizacijskog otpora. Kod svih promatranih brzina dobivene su slične vrijednosti R_p -a, čija vrijednost ipak ovisi o sastavu ispitivanog uzorka te raste redom: AISI 304 < AISI 316L < duplex čelik (slika 4.4).



Slika 4.4. Ovisnost polarizacijskog otpora ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika o brzini promjene potencijala u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini

Oksidacijom čelika na njihovoj površini nastaju oksidni filmovi čija svojstva prvenstveno ovise o kemijskom sastavu osnovnog metala, tj. o sadržaju pojedinih legiranih elemenata u ispitivanim uzorcima (tablica 2.1). Ako legirani element utječe pozitivno na pasivaciju čelika, svojstva oksidnog filma će biti bolja (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura). Ovakav utjecaj legiranih elemenata će u konačnici dovesti do veće korozijske otpornosti metala u agresivnom mediju.

Uloga legiranih elemenata pri pasivaciji metala može se objasniti preko modela kojeg je 1994. godine u literaturi predložio Marcus.²⁴ Model se temelji na nekim od osnovnih svojstava metala kao što su:

- ❖ jakost veze metal-kisik, ϵ_{M-O} , (izražene preko topline adsorpcije kisika, $\Delta H_{ads(ox)}$);
- ❖ mogućnost pretvorbe monosloja kisika (1D) u višeslojni (3D) oksid pri čemu odlučujuću ulogu ima jakost veze metal-metal, ϵ_{M-M} .²⁴

Pasivacija obično započinje adsorpcijom kisika ili hidroksilnih iona iz otopine, nakon čega dolazi do nukleacije i rasta oksida. Očito je, da će se metali s visokom toplinom adsorpcije kisika lako pasivirati. Međutim, manje je očito i slabije prepoznatljivo, da je pri stvaranju pasivnih filmova potrebno savladati dodatnu barijeru za pretvorbu monosloja kisika, odnosno 1D oksida u 3D oksid, te da ovaj proces neizbježno dovodi do prekida veze metal-metal. Što je energija veze metal-metal manja, manja je i aktivacijska barijera za pretvorbu u 3D oksid.²⁴

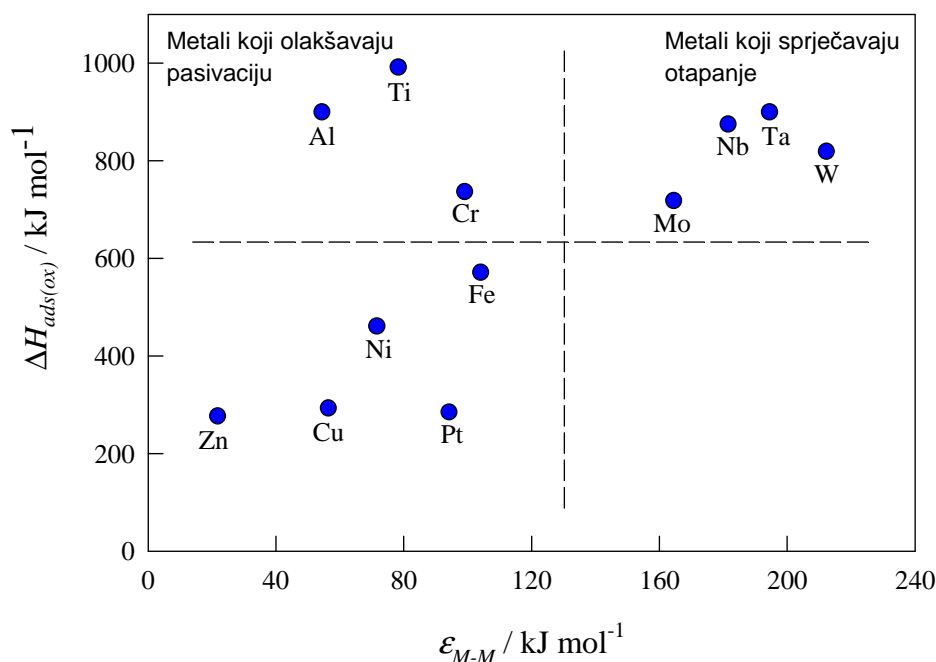
Kod metala na kojima se kisik (ili OH) jako adsorbira i kod kojih se veza metal-metal lako prekida oksidni film će se lakše formirati. Stoga će legirajući elementi s visokom energijom adsorpcije za kisik, i malom energijom veze metal-metal, pojačati pasivaciju osnovnog metala. Međutim, mali iznos energije veze metal-metal olakšava otapanje metala. Stoga fino balansiranje između efekta iznosa energije veze metal-metal i efekta topline adsorpcije kisika postaje odlučujući faktor kod određivanja utjecaja legirajućih elemenata na pasivaciju metala.

Na osnovu ovakvih razmatranja moguće je definirati legirajuće elemente koji olakšavaju pasivaciju i elemente koji priječe otapanje legure. Da bi iznesene ideje bile jasnije konstruiran je dijagram $\Delta H_{ads(ox)} - \epsilon_{M-M}$ (slika 4.5).²⁴

Na dijagramu se uočavaju dvije grupe legirajućih elemenata. U gornjem lijevom kvadratu dijagrama smješteni su elementi s visokim iznosom $\Delta H_{ads(ox)}$ i relativno malim

iznosom ϵ_{M-M} : Cr, Al, Ti. Ovo područje dijagrama odgovara promotorima pasivacije, odnosno legirajućim elementima koji olakšavaju pasivaciju legure.

U gornjem desnom kvadratu dijagrama nalaze se elementi s visokim iznosima $\Delta H_{ads(ox)}$ i ϵ_{M-M} (Mo, Nb, Ta i W). Visoka vrijednost ϵ_{M-M} ukazuje na teško kidanje veze metal-metal, pa stoga ovi elementi smanjuju brzinu otapanja legure. Nadalje, metali ove grupe također imaju visoki iznos $\Delta H_{ads(ox)}$ pa ne gube mogućnost pasivacije. Oni mogu sudjelovati u pasivaciji te se ugraditi u površinski oksidni sloj baznog metala.



Slika 4.5. Legirajući elementi koji olakšavaju pasivaciju te elementi koji priječe otapanje metala na osnovu ovisnosti $\Delta H_{ads(ox)}$ o ϵ_{M-M} ²⁴

Međutim, kod metala na kojima se kisik (ili OH^-) slabije adsorbira i kod kojih veza metal-metal lako puca, oksidni film će se teže formirati. Stoga će legirajući elementi s niskom energijom adsorpcije za kisik, i malom energijom veze metal-metal, smanjiti pasivaciju osnovnog metala. Osim toga, mali iznos energije veze metal-metal može ubrzati otapanje metala. Ovakvi metali nalaze se u donjem lijevom kvadratu dijagramu (Ni, Fe, Cu, Zn).

Na temelju iznesenih ideja, interesantno je usporedi ulogu ključnih legirajućih elementa, kao što su Cr, Mo i Nb na pasivaciju čelika, a čiji sadržaj u legurama uglavnom raste redom: AISI 304 < AISI 316L < duplex čelik. Specifična uloga Cr i Mo (ili Nb) može se dobro razumjeti u okvirima predloženog modela. Naime, ponašanje ovih elemenata u početnom stupnju pasivacije čelika je potpuno različito. Iako je toplina adsorpcije kisika na Cr, Mo i Nb sličnog iznosa, energija veze Cr-Cr je znatno manja od energije veze Mo-Mo i Nb-Nb.

Velika topline pri adsorpciji kisika na Cr može izazvati lakši prekid Cr-Cr veza te na taj način dovesti do nukleacije oksida i u slučaju kada se na površini legure nije u potpunosti adsorbirao monosloj oksida, čime se povećava mogućnost otapanja legure (površina se nije u potpunosti prekrila slojem oksida). S druge strane, Mo i Nb imaju visoku energiju veze ϵ_{M-M} koja sprječava otapanje uzorka u agresivnim otopinama. Energetska barijera za pretvorbu monosloja kisika u višeslojni oksidni film je ovim smanjena, pa se očekuje da fizikalna svojstva oksidnih filmova (debljina, otpor) rastu redom AISI 304 < AISI 316L < duplex čelik. Ovakav utjecaj legirajućih elemenata u osnovnoj masi željeza u konačnici je doveo da toga da i korozijska otpornost ispitivanih uzoraka raste istim redom. Sadržaj ostalih elementa u pojedinim uzorcima također pogoduje porastu korozijske otpornosti u skladu s navedenim nizom.

5. ZAKLJUČCI

U radu je proučavano korozijsko ponašanje različitih vrsta nehrđajućeg čelika (AISI 304, AISI 316L i duplex čelika) u NaCl otopini. Analizom dobivenih rezultata ustanovljeno je da:

- Anodnom polarizacijom svih uzoraka u NaCl otopini dolazi do razaranja prirodnog oksidnog filma i pojave lokalne (mjestimične) aktivacije površine uz stvaranja sitnih rupica, “pitova”. U usporedbi s drugim uzorcima, duplex čelik ima sposobnost obnavljanja površinskog oksidnog filma.
- S porastom koncentracije agresivnih iona potencijal depasivacije svih ispitivanih uzoraka čelika postaje negativniji, dok se polarizacijski otpor korozijskog procesa značajno smanjuje.
- Ukoliko se promjena potencijala u pozitivnom smjeru ostvaruje brže, potencijal depasivacije postaje pozitivniji, što znači da je za pojavu pittinga potrebno izvjesno vrijeme (indukcijsko vrijeme) nakon što se uspostavi stvarni potencijal depasivacije.
- Brzina promjene potencijala ne utječe na vrijednost polarizacijskog otpora.
- Korozijska otpornost ispitivanih uzoraka čelika raste redom: AISI 304 < AISI 316L < duplex čelik. Naime, istim redom raste potencijal depasivacije i vrijeme indukcije pitting korozije ispitivanih uzoraka.
- Ključnu ulogu na korozijsku otpornost ispitivanih legura imaju legirajući elementi kao što su Cr, Mo i Nb. Cr pripada grupi promotora pasivacije, a Mo i Nb grupi koja priječi otapanje osnovnog metala.

6. LITERATURA

1. <http://www.dtzi.hr/upload/pdf/4.%20SEMINAR/1.%20RAD.pdf>
2. I Batarelo, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Split, 1998.
3. http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/IntroductiontoStainlessSteel_English.pdf
4. ASM Handbook vol. 1, Properties and Selection: Iron Steels and High
5. http://www.ssina.com/download_a_file/corrosionfinal.pdf
Performance Alloys, ASM International, 1993.
6. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=965>
7. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5052>
8. M. Gojić, Metalurgija čelika, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški Fakultet, Sisak, 2006.
9. Tomislav Filetin, Franjo Kovačićek, Janez Indolf, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2002.
10. J. R. Davis-Alloying_ Understanding the Basics (06117G) -ASM International (2001)
11. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
12. Grupa autora, INŽENJERSKI PRIRUČNIK IP 4 - Proizvodno strojarstvo . sv. 1 - materijali, Školska knjiga Zagreb, 1999.
13. E. Stupnišek-Lisac, korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
14. J. R. Davis, Corrosion understanding the basic, ASM International, Materials Park Ohio, USA, 2000.
15. M. Šoš, ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.9 % NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
16. B. Bobić, B. Jegdić, Zavarivanje i zavarene konstrukcije (2005) 217-223.
17. M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.

18. W. S. Tait, *An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists*, Pair O Docks Publications, St. Clair. Racine, Wisconsin, USA. 1994.
19. J. R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 464.
20. D. M. Dražić, S. K. Zečević, R. T. Atanasoski, A. R. Despić, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 751.
21. A.U. Malik, P.C. Mayan Kutty, N.A. Siddiqi, I.N. Andijani, S. Ahmed, *Corros. Sci.* 33 (1992) 2283.
22. A.U. Malik, P.C. Mayan Kutty, N.A. Siddiqi, I.N. Andijani, S. Ahmed, *Corros. Sci.* 33 (1992) 1809.
23. T. R. Beck, *Electrochem. Acta* 29 (1984) 485.
24. P. Marcus, *Corros. Sci.* 36 (1994) 2155.