

Utjecaj temperature na korozijsko ponašanje niskolegiranog čelika

Belošević, David

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:190:142996>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

Sveučilišni diplomski studij strojarstva

Diplomski rad

**UTJECAJ TEMPERATURE NA KOROZIJSKO
PONAŠANJE NISKOLEGIRANOG ČELIKA**

Rijeka, studeni 2022.

David Belošević

0069076654

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

Sveučilišni diplomski studij strojarstva

Diplomski rad

**UTJECAJ TEMPERATURE NA KOROZIJSKO
PONAŠANJE NISKOLEGIRANOG ČELIKA**

Mentorica: Izv. prof. dr. sc. Sunčana Smokvina Hanza

Rijeka, studeni 2022.

David Belošević

0069076654

Rjeka, 11. ožujka 2022.

Zavod: **Zavod za materijale**
Predmet: **Zaštita materijala**
Granč: **2.11.03 proizvodno strojarstvo**

ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: **David Belošević (0000079954)**
Studij: **Diplomski sveučilišni studij strojarstva**
Modul: **Tehnološko informatičko inženjerstvo**

Zadatak: **Utjecaj temperature na korozijsko ponašanje niskolegiranog čelika / Effect of Temperature on Corrosion Behavior of Low-Alloy Steel**

Opis zadatka:

Opisati korozijske procese. Analizirati unutrašnje i vanjske čimbenike korozije. Analizirati posebne oblike korozije svojstvene niskolegiranim čelicima, njihove uzroke te metode zaštite. Prikazati elektrokemijska korozijska ispitivanja.

U eksperimentalnom dijelu rada provesti elektrokemijsko ispitivanje korozijskog ponašanja niskolegiranog čelika, sa svom analizom utjecaja temperature na brzinu korozije. Opisati materijal, postupak ispitivanja, korištenu opremu i pribor te prikazati rezultate ispitivanja. Dati odgovarajuće zaključke.

Rad mora biti napisan prema Uputama za pisanje diplomskih / završnih radova koje su objavljene na mrežnim stranicama studija.

Belošević D.

Zadatak unesen pristupniku: 21. ožujka 2022.

Mentor:

Suncana Smokvina Hanza

Izv. prof. dr. sc. Suncana Smokvina Hanza

Predsjednik povjerenstva za
diplomski ispit:

Kristian Lenić

Prof. dr. sc. Kristian Lenić

IZJAVA

Ovim putem izjavljujem da sam vlastiti diplomski rad radio samostalno koristeći dobiveno znanje tokom studiranja na Tehničkom fakultetu u Rijeci, koristeći navedenu literaturu i pod vodstvom mentorice izv. prof. dr. sc. Sunčane Smokvina Hanza.

David Belošević

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Sunčani Smokvina Hanza na prihvaćenom zahtjevu mentorstva, vrlo korisnim savjetima i podukama te izdvojenom vremenu za smjernice pri izradi ovog diplomskog rada.

Najveću zahvalu predajem svojoj obitelji na konstantnoj podršci i ohrabrivanju tijekom svih godina studiranja.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. KOROZIJA	2
2.1. Kemijska korozija	4
2.2. Elektrokemijska korozija.....	8
2.3. Unutrašnji i vanjski čimbenici korozije	12
2.4. Oblici korozije prema geometrijskom obliku razaranja	13
2.4.1. Opća korozija	13
2.4.2. Lokalna korozija.....	14
2.4.3. Selektivna korozija	18
2.4.4. Interkristalna korozija.....	20
2.5. Posebni oblici elektrokemijske korozije	21
2.5.1. Biološka korozija.....	21
2.5.2. Korozija uz mehanička djelovanja	23
2.5.3. Korozija nastala djelovanjem lutajućih struja	25
3. ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE	26
3.1. Primjena korozijski postojanih materijala.....	26
3.2. Konstrukcijsko – tehnološke mjere zaštite.....	27
3.2.1. Konstrukcijske mjere s ciljem zaštite od korozije.....	27
3.2.2. Tehnološke mjere s ciljem zaštite od korozije	28
3.3. Elektrokemijska zaštita	29
3.3.1. Katodna zaštita	29
3.3.2. Anodna zaštita	30
3.4. Zaštita inhibitorima korozije	30
3.5. Zaštita prevlakama	31
3.5.1. Metalne prevlake	32
3.5.2. Organske nemetalne prevlake	34
3.5.3. Anorganske nemetalne prevlake	35
4. ISPITIVANJE BRZINE KOROZIJE.....	37
4.1. Gravimetrijsko ispitivanje korozije	37
4.2. Elektrokemijsko ispitivanje korozije.....	38
4.2.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga	40
4.2.2. Tafelova krivulja	40
5. EKSPERIMENTALNI DIO.....	42
5.1. Materijal	42

5.2. Postupak elektrokemijskog ispitivanja brzine korozije.....	44
5.3. Rezultati elektrokemijskog ispitivanja	49
5.3.1. Ispitivanje pri temperaturi od 30 °C	49
5.3.2. Ispitivanje pri temperaturi od 50 °C	51
5.3.3. Ispitivanje pri temperaturi od 70 °C	53
5.3.4. Diskusija dobivenih rezultata	55
6. ZAKLJUČAK	58
LITERATURA	59
POPIS SLIKA	61
POPIS TABLICA.....	63
SAŽETAK I KLJUČNE RIJEČI.....	64
SUMMARY AND KEY WORDS	65

1. UVOD

Korozija je opći pojam koji se koristi za opisivanje različitih interakcija između materijala i njegove okoline što dovodi do degradacije svojstava materijala. Kada se spomene korozija najčešće se pomisli na metale, no pojavljuje se na bilo kojem materijalu kao što su metal, drvo, plastika itd. Doduše, najpoznatiji primjer korozije je hrđanje željeza. Obično se javlja kao narančasto-smeđe ljuskice koje se stvaraju na izloženoj čeličnoj površini kada atomi željeza u metalu reagiraju s kisikom u prisutnosti vode te nastaju željezovi oksidi. Ako se korozija ne zaustavi, ljuskice hrđe nastavit će se lomiti, izlažući metal daljnjoj koroziji dok se ne raspadne. Što se tiče praktičnih razloga, korozija metala je problematičnija od korozije drugih materijala. Također, ispitivanje korozije od iznimne je važnosti iz razloga što ogromne količine novca propadaju kada se konstrukcijski elementi uništavaju zbog pojave korozijskog procesa.

Nakon uvodnog dijela diplomskog rada, u drugom poglavlju opisan je proces korozije. Objašnjeni su kemijski procesi korozije s obzirom na mehanizam djelovanja, analizirani su unutrašnji i vanjski čimbenici korozije te su navedeni i ukratko opisani svi oblici korozije prema obliku razaranja. U trećem poglavlju opisana je zaštita materijala od korozije koja je podijeljena u pet metoda zaštite. Objašnjene su sve metode, njihova važnost te moguća primjena. U četvrtom poglavlju razrađene su dvije metode ispitivanja brzine korozije, a to su gravimetrijsko i elektrokemijsko ispitivanje. Metoda elektrokemijskog ispitivanja koristiti se u eksperimentalnom dijelu rada. Posljednje, peto poglavlje opisuje eksperimentalan dio rada u kojem je provedeno ispitivanje niskolegiranog čelika 42CrMo4 pri različitim temperaturama od 30 °C, 50 °C i 70 °C s ciljem analize utjecaja temperature na brzinu procesa korozije. Opisan je postupak eksperimentalnog dijela rada, a rezultati ispitivanja potvrđuju glavnu hipotezu rada da porastom temperature raste brzina korozije.

2. KOROZIJA

Materijali korišteni u strojarstvu podložni su postepenom uništavanju pri kemijskoj ili elektrokemijskoj reakciji s okolinom. Taj proces naziva se korozija, a najčešće je prisutna kod metala. Prema međunarodnom standardu, ISO 8044:2020, definicija korozije jest fizikalno-kemijsko međudjelovanje korozivne okoline i metala. Spomenuto međudjelovanje rezultira promjenama u karakteristikama metala te može znatno naštetiti funkciji za koju je namijenjen određeni metal, a samim time i okolišu, konstrukciji ili inženjerskoj komponenti 0.

Prema korozijskom ponašanju materijali mogu biti imuni, aktivni i pasivni. Imuni materijali su oni materijali koji ne korodiraju jer se isključuje afinitet za korozijski proces. Kada materijali korodiraju tada se radi o aktivnim materijalima. Pasivni materijali poprilično sporo korodiraju zbog stvaranja pasivnog filma i ubrzanog kočenja korozijskog procesa [2].

Na slici 2.1. prikazan je primjer korozije. Lijevo je vidljiv nekorodirani vijak, a desno su prikazana tri korodirana vijka.



Slika 2.1. Nekorodirani vijak (lijevo) i tri korodirana vijka (desno) [3]

Kako bi se smanjio negativan ekonomski utjecaj korozije, inženjeri, istraživači i znanstvenici nastoje minimizirati materijalne gubitke. Nadalje, iste skupine ljudi nastoje smanjiti ekonomske gubitke koji nastaju kao posljedica korozivnog djelovanja. Konkretni štetni primjeri korozije su: korozija cjevovoda, tlačnih spremnika, brodova i brodskih dijelova, mostova, dijelova automobila, avionskih dijelova te pomorskih komponenti, konstrukcija i sličnih inženjerskih dijelova. Pri projektiranju opreme za nuklearne elektrane i za odlaganje nuklearnog otpada sigurnost je ključan dio procesa projektiranja. Zbog toga je potrebno veliku pažnju posvetiti oštećenju koje nastaje pri korozivnom djelovanju. Pri oštećenju i gubitku metala uzrokovanog korozijom, nastaju dodatni gubitci energije, vode te ljudskog napora utrošenog na izradu metalne konstrukcije ili komponente. Zanimljiv je podatak da se svake godine samo u SAD-u potroši oko 400 milijardi dolara zbog korozije (što je oko 3 % BDP-a države), iz razloga što se proizvodi troše, lome i kvare te je potrebna njihova zaštita [4].

Konkretni primjer štete korozije prikazan je na avionskom dijelu vidljivom na slici 2.2. Takvo oštećenje naziva se korozija u procjepu te nastaje prilikom odvajanja boje [5].



Slika 2.2. Korozija u procjepu kod avionskog dijela [5]

Za nastanak korozije potrebna je prisutnost afiniteta između okoline i materijala. Afinitet je kvantitativno izražena težnja nekih tvari za međusobnom spontanom reakcijom. U konkretnom slučaju korozije, afinitet predstavlja kvantitativnu težnju između okoline i materijala, za spontanom reakcijom između njih [6]. Brzina korozivnog djelovanja te njezin tok ovisni su o

prethodno spomenutom afinitetu te o djelovanju otpora koji se suprotstavljaju korozijskom procesu. Brzina korozije u većini slučajeva nije konstantna, a tok nije linearan. Razlog tome je velik broj čimbenika koji utječu na korozijski proces, kao i utjecaj okoline. Neki od čimbenika su:

- vrsta korozijskog procesa,
- temperatura okoline,
- tlak produkata okoline,
- brzina gibanja agresivne okoline ili medija u odnosu na metal [6].

Korozijski procesi se s obzirom na mehanizam djelovanja dijele na kemijsku i elektrokemijsku koroziju.

2.1. Kemijska korozija

Vrsta korozijskog procesa koji nastaje pri interakciji metala i nevodljive okoline pri povišenoj temperaturi naziva se kemijska korozija. Nevodljiva okolina mogu biti suhi i vrući plinovi, pare te nevodljive kapljevine kao što su maziva ulja, nafta i njezini derivati [6]. Pri različitim postupcima obrade i prerade, kod povišenih temperatura, metali i metalne legure ulaze u reakciju sa zrakom te drugim plinovima. Kod takvih uvjeta na površini metala dolazi do nastajanja termički oksidnog sloja. U tom slučaju se različite debljine te sastav oksidnog filma odražavaju u različitim bojama [7].

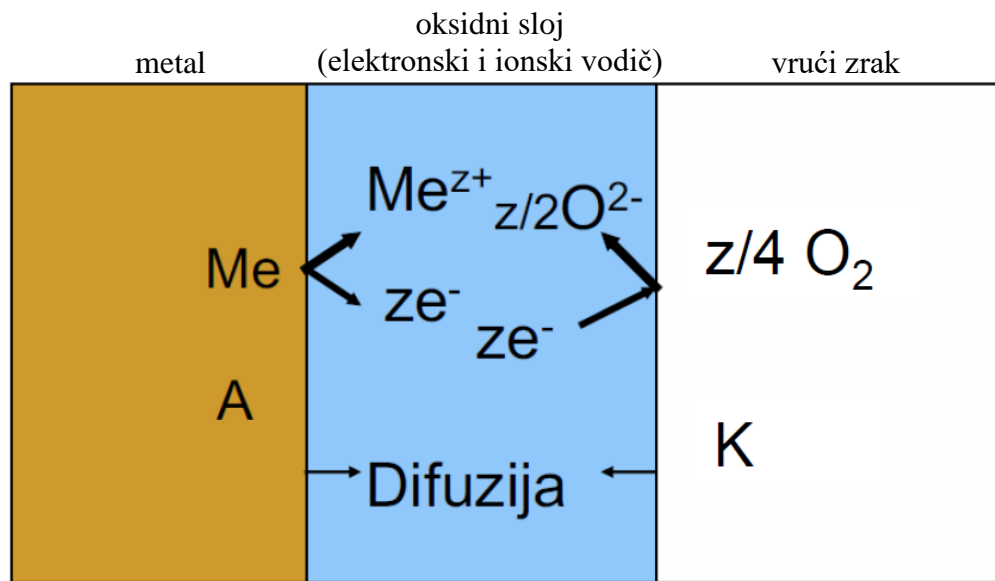
Kemijska korozija najčešće se pojavljuje kao interakcija metala s kisikom, koja rezultira korozijskim produktom. Taj korozijski produkt naziva se metalni oksid. Spomenuta kemijska reakcija može se zapisati kao:



gdje prvi član predstavlja atome metala, drugi molekule kisika te je produkt metalni oksid. x i y su broj atoma metala odnosno kisika [6].

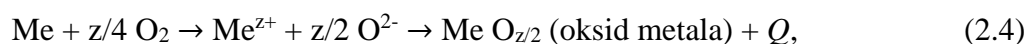
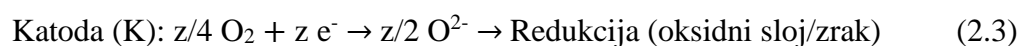
Na slici 2.3. prikazana je Wagnerova teorija o kemijskoj koroziji. Slovom A označena je anoda, slovom K katoda, dok je slovom z valencija metala. Wagner je svoju teoriju temeljio na pretpostavci da se oksidacija metala odvija uglavnom putem difuzija nabijenih čestica. Temeljio ju je na teoriji ionske difuzije u elektrolitima. Za slučaj da je metal izložen sobnoj temperaturi, visokoj temperaturi ili oksidacijskim plinovima može se pojaviti kemijska korozija. Ovakva

korozija pojavljuje se u odsustvu tekućeg elektrolita. Takav korozijski proces može rezultirati korozijskim produktom poput čvrstih slojeva, tekućine te hlapljivih spojeva [4, 6].



Slika 2.3. Wagnerova teorija kemijske korozije [6]

U procesu oksidacije (ionizacija metala) atom metala se gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion tj. slobodni metalni kation. Istovremeno dolazi do procesa prihvatanja slobodnih elektrona (depolarizacije). Taj se proces naziva redukcija [8]. Proces oksidacije i redukcije (redoks proces) može se prikazati kao:



gdje je:

Q toplina koja se oslobađa [6].

Oksidacija se još može interpretirati kao otpuštanje negativnih elektrona, a redukcija prihvatanje negativnih elektrona. Takve reakcije se javljaju kada valentni elektroni prijeđu s molekule, atoma ili iona jedne tvari na molekulu, atom ili ion neke druge tvari, što se može ostvariti izravno, na elektrodama elektrolitske ćelije ili galvanskog članka. Reducensi su tvari koje otpuštaju elektrone i oksidiraju te omogućuju redukciju druge tvari svojim otpuštanjem elektrona, dok su oksidansi tvari koje primaju elektrone i reduciraju te omogućuju oksidaciju one tvari od koje su primili elektrone [9].

Čimbenici o kojima ovisi brzina kemijske korozije su:

- metal koji korodira (kemijski sastav, struktura, stanje površine),
- naprezanja,
- temperatura,
- koeficijent difuzije iona (kroz korozijski produkt),
- transport elektrona,
- parcijalni tlak kisika (za okside),
- kvaliteta oksidnog sloja (ili drugih korozijskih produkata),
- sastav i koncentracija agresivne okoline (vrući plinovi O₂, Cl₂, N₂, H₂S) [6].

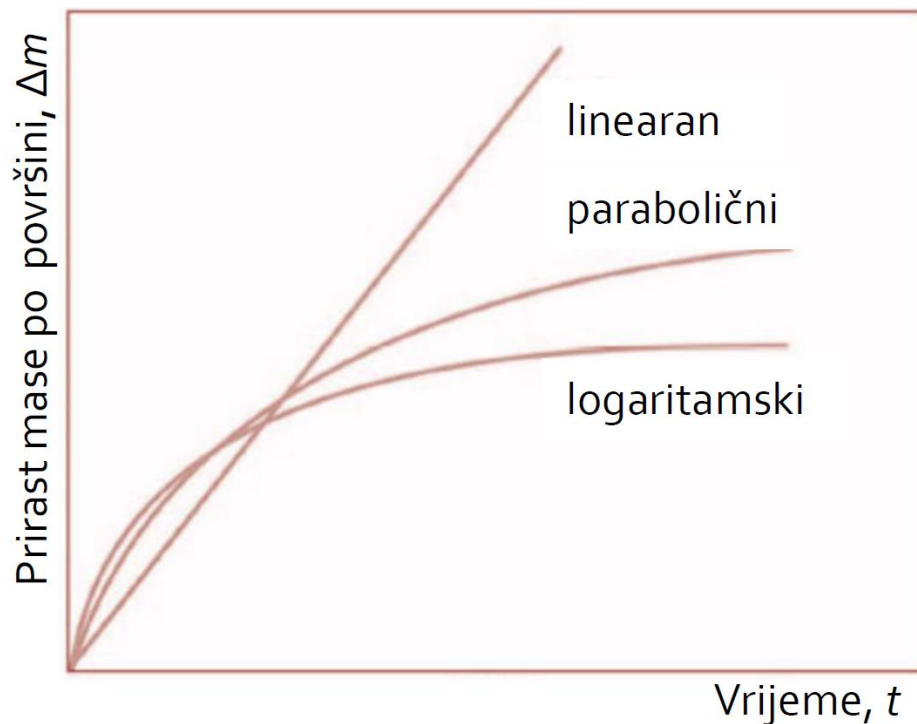
Iz navedenih faktora može se zaključiti da postoji mogućnost smanjenja brzine korozije. Jedan od primjera je smanjenje temperature okoline konstrukcije ili inženjerske komponente koja je podložna koroziji. Smanjenjem temperature moguće je utjecati na smanjenje energijskog nivoa reaktanata, odnosno postižu se manje brzine korozije. Još jedan primjer prevencije visoke brzine korozije je održavanje čistih i glatkih površina materijala. Ova pojava je vezana uz činjenicu da čišće i glađe površine sporije korodiraju od prljavih, hrapavih ili grubih koje su podložne bržem korodiranju jer je njihova stvarna površina mnogo veća od idealizirane geometrijske površine. Prema tome, razne vrste onečišćenja, prljavština (npr. prašina) te oštećenja koja se javljaju na površini, sprječavaju nastanak kvalitetnih zaštitnih slojeva [6].

Prethodno spomenut zaštitni sloj naziva se i oksidni sloj. On se stvara na površinama metalne konstrukcije ili komponente zbog reakcija koje se odvijaju na međupovršini metala i oksida te oksida i plina. Osim toga, oksidni slojevi povećavaju debljinu materijala, kao i njegovu masu. Na taj se način sprječavaju izravni sudari molekula reaktanata iz okoline s atomima na površini metala. Nadalje, oksidni slojevi mogu smanjiti koroziju ako se zadovolje sljedeći uvjeti:

- kompaktnost,
- fizikalno-kemijska stabilnost,
- mogućnost potpunog prijanjanja i prekrivanja metalne površine (volumen korozijskog produkta > volumena metala) [6].

Postoje tri tipa rasta oksidnih slojeva na metalnim površinama (slika 2.4.):

- Linearan rast – ovakav rast rezultira time da oksidni sloj nema zaštitna svojstva (brzina korozije je konstantna),
- Parabolični rast - omogućuje zaštitu pri povišenim temperaturama (primjer: Fe iznad 250 °C, Cu i Ni iznad 500 °C),
- Logaritamski rast – omogućuje zaštitu pri niskim temperaturama [6, 7].



Slika 2.4. Prirast mase oksidnog sloja po površini u ovisnosti o vremenu i tipu rasta [6]

Kako bi se na pravilan način provela procjena kompaktnosti oksidnog sloja koristi se Pilling-Bedworthov omjer koji se prikazuje kao:

$$PB = \frac{V_{KP}}{V_m} = \frac{M_{KP} \rho_m}{x M_m \rho_{KP}} \quad (2.2)$$

gdje je:

V volumen,

M molarna masa koja se odnosi na korozivski produkt (KP) i metal (m),

ρ gustoća,

x broj atoma metala u molekuli korozivskog produkta [6].

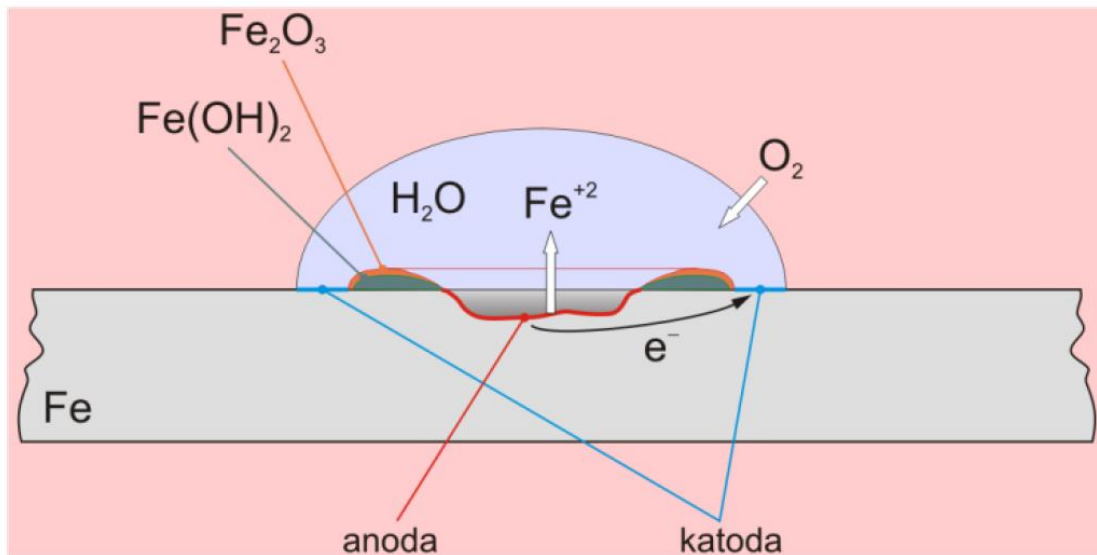
Izraz (2.2) može poprimiti tri vrijednosti:

- $PB < 1$ pri čemu su prisutna velika vlačna naprezanja zbog čega dolazi do mrvljenja oksidnog sloja,
- $PB > 1$ pri čemu je oksidni sloj kompaktan,
- $PB > 2$ (2,5) pri čemu su prisutna velika tlačna naprezanja te dolazi do bubrenja oksidnog sloja [6].

2.2. Elektrokemijska korozija

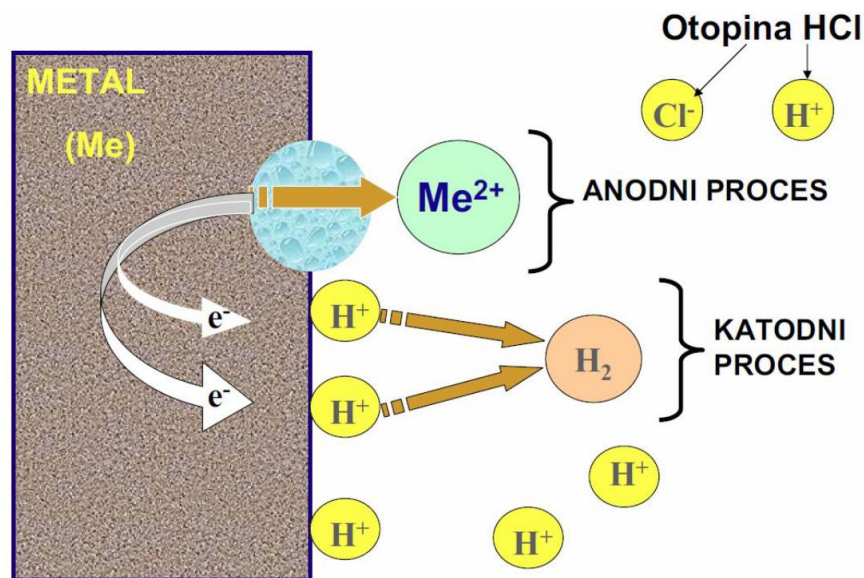
Elektrokemijska korozija nastaje na površini metala, legura i sličnih materijala pri kemijskom djelovanju elektrolita. Elektrolit se definira kao medij koji provodi električnu struju. Primjeri elektrolita prisutnih u industriji su kiseline, lužine i otopine soli u vodi. Pri djelovanju elektrolita odvijaju se procesi oksidacije i redukcije. Većina korozijskih procesa je elektrokemijske prirode [6, 10].

Elektrokemijska korozija javlja se samo u slučaju da su prisutni sljedeći elementi: anoda, katoda i elektrolit. Anoda i katoda nisu pozicionirane na istom mjestu površine metala koji korodira. Na slici 2.5. prikazan je primjer položaja anode i katode kod procesa korozije željeza ispod kapi vode. Na anodi se odvija proces oksidacije, odnosno željezo oslobađa valentne elektrone, pošto je željezni hidroksid nestabilan u vodi te brzo oksidira u hrđu. Tvari koji sudjeluju u opisanom procesu nazivaju se elektron donori ili reducensi. Kod katode se odvija suprotan proces, redukcija, povećava se broj elektrona pri čemu oksidacijski broj pada. Tvari se u ovom slučaju nazivaju elektron akceptori ili oksidansi. Prethodne dvije opisane reakcije odvijaju se istovremeno [6].



Slika 2.5. Korozija željeza ispod kapi vode [6]

Kako bi nastala elektrokemijska korozija potrebno je ispuniti uvjet prisutnosti anode, katode te metala u kontaktu s elektrolitom. Ako jedan od uvjeta nije ispunjen ne dolazi do nastanka korozije [6]. Proces elektrokemijske korozije prikazan je na slici 2.6.



Slika 2.6. Model elektrokemijske korozije [6]

Na površini metala uronjenog u elektrolit nastaju korozijski članci. Oni su posljedica razlike između potencijala na anodnim i katodnim mjestima [6]. Određeni dijelovi površine metala uronjenog u elektrolitu su elektrokemijski značajno različiti. Takva pojava nastaje zbog nejednakih

unutarnjih i vanjskih faktora korozije, odnosno zbog nejednolike koncentracije elektrolita te nejednolikog sastava koji je u dodiru s različitim površinama metala. Takve nejednolikosti nastupaju kod miješanja i razrjeđivanja elektrolita te prilikom otapanja soli. Nejednolika raspodjela rezultira činjenicom da su neki dijelovi metala prikladniji za proces oksidacije, dok su drugi prikladniji za proces redukcije. Uz koncentraciju elektrolita s obzirom na te tvari ili neravnomjeran sastav, pojedina područja površine metala postaju anodična, a druga katodična što znači da će se formirati korozijski članci [6, 7].

Standardni elektrodni potencijal definira se kao mjera za tendenciju oslobađanja elektrona u redoks sustavu. Određuje se mjerenjem elektrodnih potencijala uz standardne uvjete (tlak od 101 325 Pa i temperatura od 25 °C), a predstavlja razliku elektrodnog potencijala metala i referentnog elektrodnog potencijala standardne vodikove elektrode [6]. Vrijednosti standardnog elektrodnog potencijala za različite metale prikazane su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Standardni elektrodni potencijal metala [6]

Metal	Oksidacija (ionizacija)	Standardni elektrodni potencijal, E° VRIJEDI ZA: p = 101325 Pa, θ = 25°C
Kalij	$K \rightarrow K^+ + e^-$	-2,924
Natrij	$Na \rightarrow Na^+ + e^-$	-2,714
Magnezij	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	-2,363
Aluminij	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	-1,662
Cink	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	-0,763
Krom	$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	-0,744
Željezo	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0,440
Kadmij	$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	-0,403
Kobalt	$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$	-0,277
Nikal	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	-0,250
Kositar	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	-0,136
Olovo	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	-0,126
VODIK	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0,000
Bakar	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+0,340
Srebro	$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	+0,800
Platina	$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^-$	+1,200
Zlato	$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$	+1,420

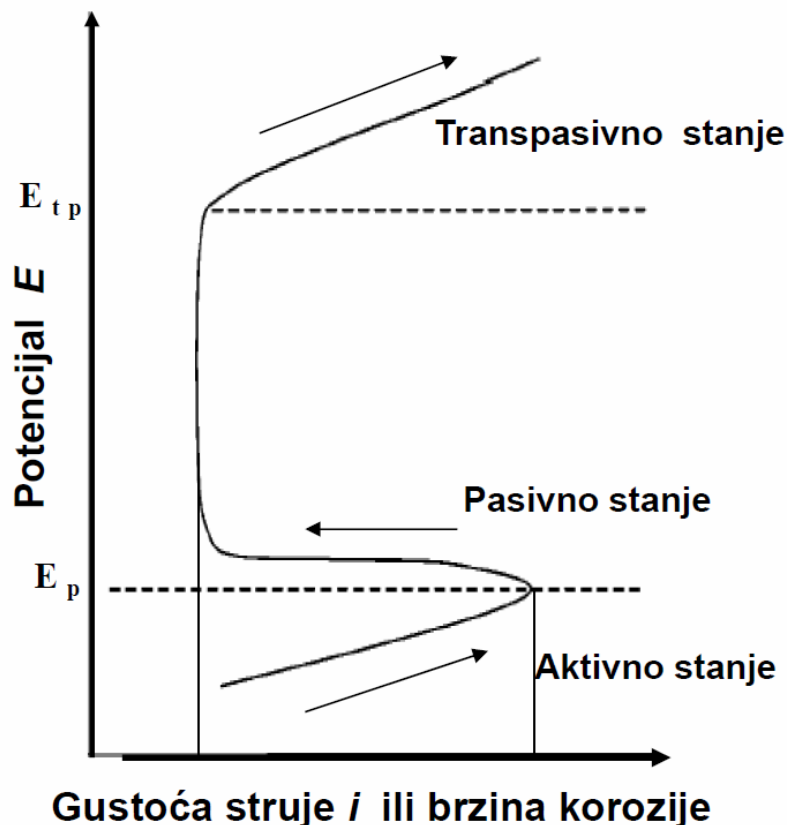
NEPLEMENITI METALI
POVEĆANJE SKLONOSTI KOROZIJU

PLEMENITI
(NE KORODIRAJU)

Oksidacija i redukcija kod elektrokemijske korozije odvijaju se dok ne nastane stanje ravnoteže prilikom polarizacije. Polarizacija je pojava pri kojoj korozijski produkti smanjuju protok struje u procesu korozije. Radni napon korozijskog članka je manji od njegove elektromotorne sile. To dovodi do činjenice da je brzina korozije manja zbog katodne i anodne polarizacije koje sprječavaju protok struje. Stanje ravnoteže oksidacije i redukcije usporava proces korozije. Polarizacijom se razlika elektrodnih potencijala anode i katode smanjuje. Istovremeno se pri polarizaciji električni otpor korozijskog članka povećava. To rezultira težim protokom elektrona [6].

Na slici 2.7. prikazana je polarizacijska krivulja anode koja se pasivira. Vidljiva su područja aktivnog, pasivnog i transpasivnog stanja. Unutar aktivnog stanja metal korodira uz povećanje brzine korozije. Unutar pasivnog područja, brzina korozije je znatno smanjena. Unutar transpasivnog stanja brzina korozije ponovno počinje rasti. Razlog tome je pucanje anodnog zaštitnog filma koji je u pasivnom području bio stabilan. Granice potencijala između različitih stanja označene su sa:

- E_p – elektrodni potencijal pasivacije,
- E_{tp} – elektrodni potencijal transpasivacije [6].



Slika 2.7. Ovisnost potencijala o gustoći struje [6]

2.3. Unutrašnji i vanjski čimbenici korozije

Pojavom pokretačke sile korozije koja može biti biološke, mehaničke, električne ili kemijske prirode, dolazi do narušavanja konstrukcijskog materijala i time se prouzrokuje štetna pojava. Ukoliko je pokretačka sila veća dolazi do bržeg narušavanja konstrukcijskog materijala. O unutrašnjim i vanjskim čimbenicima korozije i njihovom kombinacijom ovisi veličina pokretačke sile i jačina otpora. Unutrašnji čimbenici odnose se na materijal izložen korozivnom djelovanju, a vanjski čimbenici na nametnute fizikalne okolnosti i obilježja nekog medija. Kombinacijom unutarnjih i vanjskih čimbenika korozije na nekom postojećem materijalu pokretačka sila je osjetno veća čime je i njegovo oštećivanje značajnije. Takvo oštećivanje materijala veoma je rizično iz razloga što je pokretačka sila toliko velika da naglo dolazi do značajnijeg oštećivanja i/ili su otpori određenoj pokretačkoj sili toliko mali da ne usporava oštećivanje. Unutarnji i vanjski čimbenici koji utječu na proces korozije prikazani su u tablici 2.2. [11].

Tablica 2.2. Čimbenici korozije

UNUTARNJI ČIMBENICI KOROZIJE (materijal)	VANJSKI ČIMBENICI KOROZIJE (medij/okolina)
Struktura i sastav materijala	Vlaga i kondenzacija okoline
Nepravilnost kristalne rešetke	Temperatura
Zaostala naprezanja u materijalu	Relativna vlažnost zraka
Stanje površine	Zagađenost zraka
Oblik predmeta	Brzina strujanja medija
	Biološka aktivnost
	Radijacija
	Pritisak

2.4. Oblici korozije prema geometrijskom obliku razaranja

Korozija se prema geometrijskom obliku razaranja dijeli na: opću, lokalnu, selektivnu i interkristalnu koroziju.

2.4.1. Opća korozija

Opća korozija je najčešći oblik korozije koji se pojavljuje u praksi. Uz to je i najmanje opasan oblik razaranja metala korozijom. Razlog tome je činjenica da zahvaća cijelu metalnu površinu izloženu okolini koja izaziva koroziju. Pod utjecajem elektrokemijskih mehanizama korozije metalni dio postaje sve tanji i postizanjem granične debljine nastupa lom metala. Tipičan primjer opće korozije u praksi je površina metala izložena atmosferskom djelovanju [6]. Na slici 2.8. prikazan je konkretan primjer opće korozije oštećene čelične oplata trupa broda.



Slika 2.8. Opća korozija čelične oplata trupa broda [7]

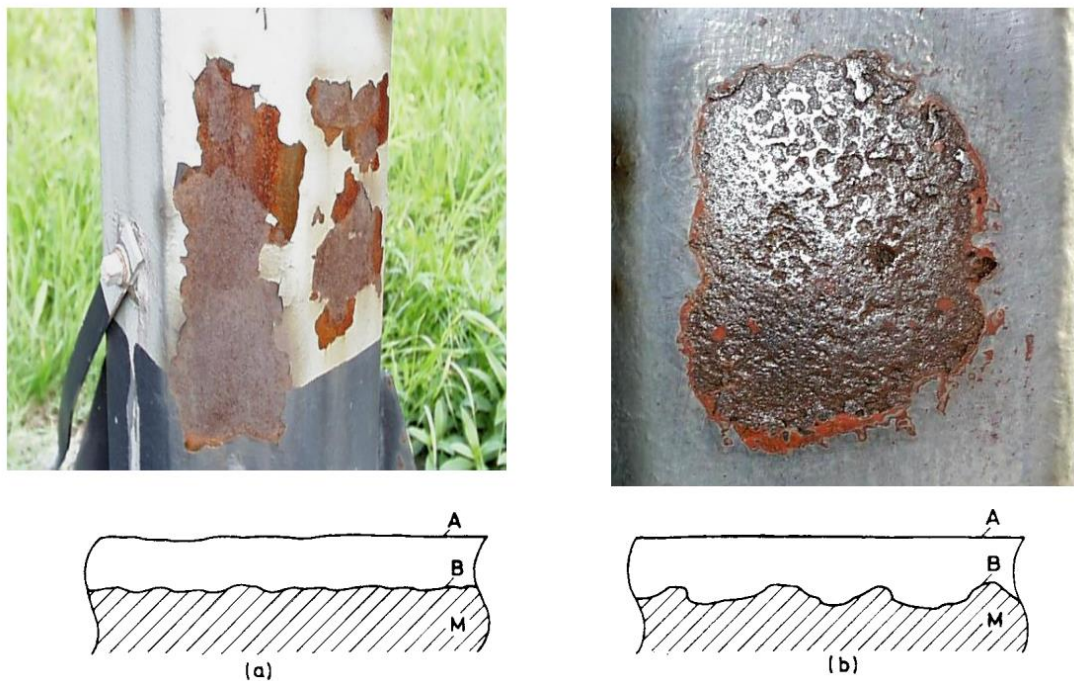
Opća korozija djeluje na čitavu izloženu površinu metala te se dijeli na ravnomjernu i neravnomjernu [6].

Ravnomjerna opća korozija je oblik korozije koji zahvaća cjelokupnu površinu metala podjednako. Ova vrsta korozije se najčešće pojavljuje i vrlo je raširena u industriji. Obuhvaća cijelu površinu zbog istovremenih katodnih i anodnih reakcija po cjelokupnoj površini metala na kojem nastaje opća korozija. Brzina rasta ravnomjerne opće korozije se izražava kao prosječna dubina godišnjeg

prodiranja korozije u materijal u određenom vremenskom intervalu (mm/god). Prilikom projektiranja određene strojarske konstrukcije ili inženjerske komponente, brzina opće korozije se prihvaća kao mjerodavna veličina. Uz to se u obzir uzima uvjet ravnomjerne brzine korozije koji ovisi o vrsti i svojstvima materijala te okolini kojom je materijal okružen. Ravnomjerna opća korozija se često javlja na plohama većih dimenzija kao što su limovi, brodovi ili čelični spremnici [6, 10].

Neravnomjerna opća korozija je znatno opasnija od ravnomjerne. Razlog tome je to što prosječna dubina prodiranja korozije u metal ne daje stvarnu sliku o stanju postojanosti konstrukcije. Ova vrsta korozije također zahvaća cjelokupnu površinu, ali uz neravnomjernu dubinu prodiranja. Korozijski produkti koji pri tom nastaju su najčešće voluminozni [6, 7].

Usporedba ravnomjerne i neravnomjerne opće korozije prikazana je na slici 2.9. gdje slovo A predstavlja površinu prije korozije, B površinu nakon korozije, a M materijal.



Slika 2.9. Primjer opće korozije: a) ravnomjerna korozija i b) neravnomjerna korozija. [7]

2.4.2. Lokalna korozija

Kod lokalne korozije, za razliku od prethodno opisane opće korozije, nije prisutno zahvaćanje cijele površine, već su zahvaćeni samo neki dijelovi metalne površine dok ostatak

površine korodira puno manjom brzinom zbog stvaranja zaštitnog oksidnog filma. Gubitak mase kod lokalne korozije nije moguće mjeriti. Strojarska konstrukcija ili inženjerska komponenta može biti neupotrebljiva čak i uz mali gubitak mase. Ukoliko dođe do oštećenja zaštitnog pasivnog sloja, može se pojaviti na površini materijala kao posljedica mehaničkog ili kemijskog djelovanja [6].

Prema obliku lokalna korozija se može podijeliti na rupičastu, potpovršinsku, u procijepu i galvansku koroziju [6].

Rupičasta korozija je vrlo štetan i razoran oblik korozije lokalizirana s približno kružnim oblikom u uskom području. Za ovu vrstu korozije često se koristi naziv *pitting* korozija. Vrijednost dubine prodiranja je nekoliko puta veća od vrijednosti površinskog promjera korozije. Uzroci ove vrste korozije su lokalna oštećenja zaštitnog filma na metalnoj površini. Oštećenja mogu biti mehanička, kemijska, nehomogenost strukture materijala te lokalni utjecaj mikroorganizama. Gustoća, veličine i dubine rupa nastalih korozijom određuju stanje površine. Veći broj rupa upućuje na veću dubinu prodiranja rupičaste korozije [6, 7]. Primjer rupičaste korozije prikazan je na slici 2.10.

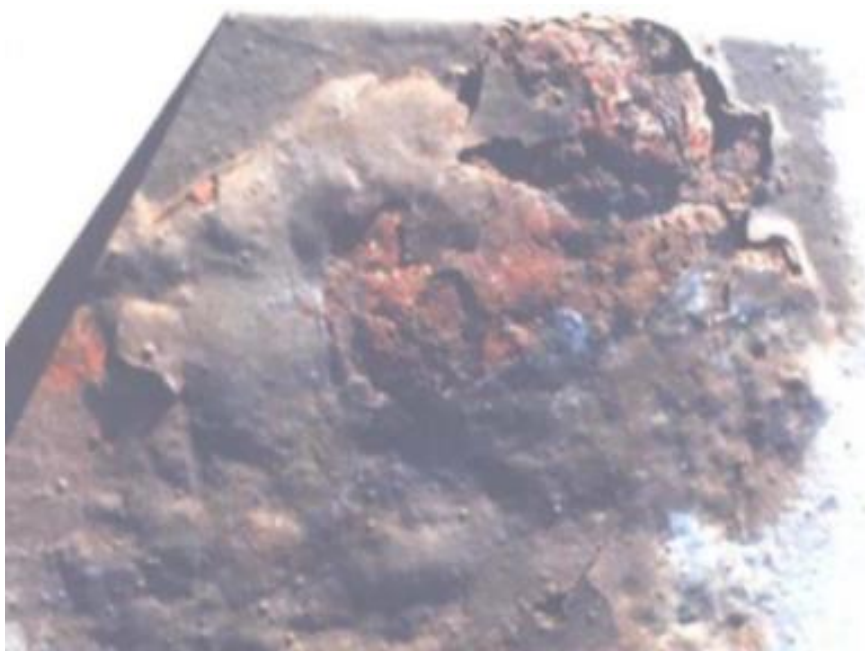


Slika 2.10. Rupičasta korozija [12]

Prilikom probijanja pasivnog filma materijala dolazi do nastanka spontane repasivacije (mehanizam samoobnavljanja pasivnog filma). Do probijanja pasivnog filma dolazi zbog djelovanja okolnog medija na neki od oslabljenih dijelova materijala. U slučaju da je medij vrlo

agresivan, ne može se uspostaviti brza repasivacija. Razlog tome je mala prisutnost kisika unutar nastalih rupa pa unutar njih dolazi do nakupljanja halogenih aniona (primjer medija koji može izazvati takvu pojavu su otopine halogenih elemenata). Nakon toga dolazi do postepenog povećanja broja rupa te dubine prodiranja korozije kod metala koji nije zaštićen pasivnim filmom. Prilikom toga metal oksidira te se razlaže na katione koji se otapaju u otopini. Rupičasta korozija se najčešće pojavljuje prilikom zavarivanja nehrđajućih čelika. Prilikom zavarivanja nastaje oksidni sloj koji se znatno razlikuje od zaštitnog sloja. Iz tog razloga novonastali oksidni sloj nema zaštitna svojstva te dolazi do mogućnosti nastanka korozije [6, 12].

Kod potpovršinske korozije može doći do bubrenja i eksfolijacije. Kod bubrenja korozijski produkti imaju veću vrijednost volumena u odnosu na vrijednost volumena metala koji korodira. Primjer bubrenja prikazan je na slici 2.11. [6].



Slika 2.11. Bubrenje čelika [6]

Eksfolijacija je oblik interkristalne korozije koja se širi granicama zrna paralelno površini. Najčešće se pojavljuje kod metala oblikovanih valjanjem te kod aluminijskih. Eksfolijacija izaziva listanje ili raslojavanje materijala. Proces ove vrste korozije započinje na zrnima koja su najbliže površini te se postepeno širi po granicama zrna paralelno površini [6]. Primjer eksfolijacije prikazan je na slici 2.12.



Slika 2.12. Eksfolijacija Al-legure u morskoj atmosferi [6]

Korozija u procijepu je vrlo slična rupičastoj koroziji uz razliku što se umjesto jamica javlja procjep. Najčešće se pojavljuje blizu procjepa, pukotina te razmaka među površinama. Osim toga, pojavljuje se i zbog nakupljanja korozijskog medija u pukotinama te površinskim mjestima gdje je u potpunosti smanjen ili omogućen dovod kisika. U slučaju kada je materijal cijelim svojim volumenom uronjen u otopinu, u unutrašnjosti pukotine dolazi do promjene uvjeta te na taj način raste utjecaj agresivnog medija [6, 7]. Primjer korozije u procijepu prikazan je na slici 2.13.



Slika 2.13. Korozija u procijepu [6]

Galvanska korozija nastaje prilikom formiranja galvanskog članka. Najveća opasnost galvanske korozije jest brzina korodiranja. Nastaje kada su dva metala različitih elektrodnih potencijala u električnom kontaktu uz prisutnost nekog elektrolita. U tom slučaju metal s nižim elektrodnom potencijalom korodira. Taj metal predstavlja anodu galvanskog članka. Ovo se pojavljuje kod konstrukcija gdje se ne koriste jednaki materijali za sve dijelove. Intenzitet ove vrste korozije ovisi o razlici potencijala između različitih spojenih materijala. Također, bitni faktori galvanske korozije su okolina, polarizacija i geometrijska struktura spojenih dijelova. Na ovu vrstu korozije veliki utjecaj ima veličina katode i anode. Korozija je posebice opasna ukoliko su vijci, zavari ili ostali spojni elementi anode u odnosu na ostatak konstrukcije jer se galvanska struja koncentrira na malom anodnom području. Kako bi se izbjegla ova vrsta korozije potrebno je birati kombinacije materijala sa sličnim potencijalima. Ako to nije moguće, potrebno je odabrati materijale s čim manjom razlikom potencijala. U slučaju kada su različiti materijali spojeni u elektrolitu, uz dobru izolaciju, korozijski proces se neće ostvariti. Prema tome, izbjegavanje dodira različitih materijala te odvajanje materijala i okoline vrlo su bitni faktori izbjegavanja ove vrste korozije [6, 13]. Primjer galvanske korozije prikazan je na slici 2.14.



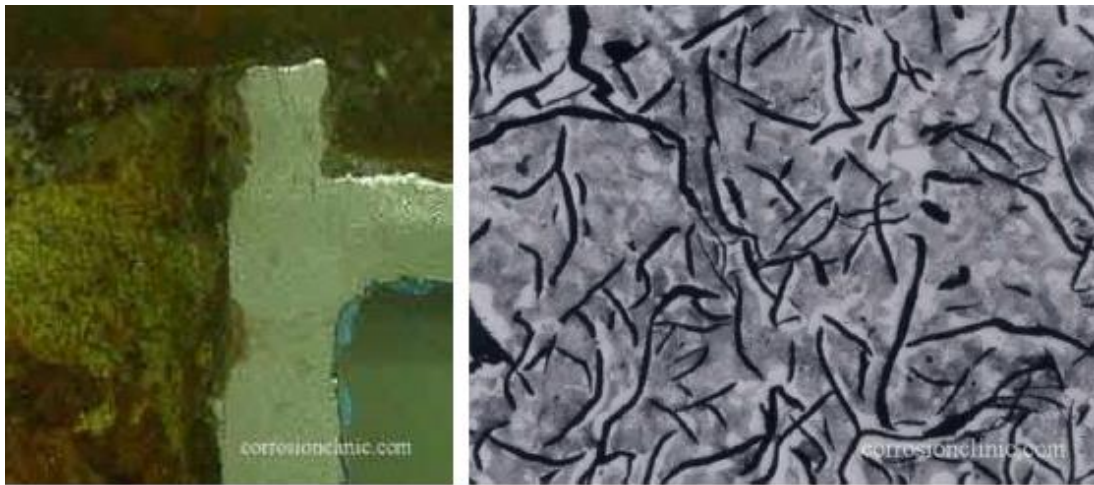
Slika 2.14. Galvanska korozija [12]

2.4.3. Selektivna korozija

Selektivna korozija je vrsta korozije kod koje korodira samo jedna komponenta materijala ili jedna faza materijala. Faza ili komponenta koja korodira je manje plemenita u višefaznom ili višekomponentnom materijalu. Kod ove vrste korozije određene faze ili komponente su aktivnije

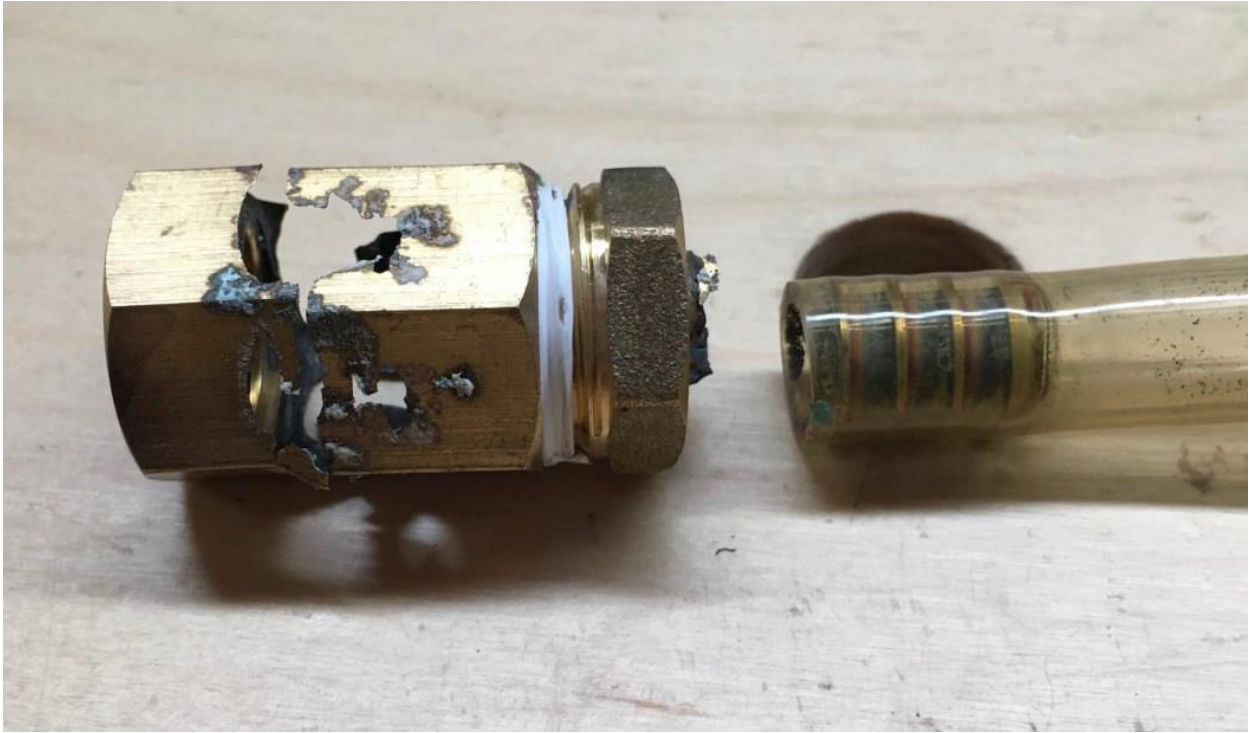
u elektrokemijskom smislu. Opasnost selektivne korozije leži u mogućnosti pretvorbe čvrstih i duktilnih materijala u krhke materijale podložne lomu. Uz to, problem je što kod promjene duktilnosti tih materijala ne dolazi do promjena dimenzija te se time otežava uočavanje selektivne korozije [6, 10]. Najčešći primjeri selektivne korozije su grafitizacija i decinkacija [6].

Grafitizacija predstavlja faznu selektivnu koroziju. Primjer jest grafitizacija sivog lijeva u slanoj vodi, razrijeđenim kiselinama i nekim vrstama tla, gdje dolazi do otapanja ferlita i perlita te zaostaje spužvasti grafit prožet hrđom [6]. Primjer grafitizacije prikazan je na slici 2.15.



Slika 2.15. Grafitizacija ventila iz sivog lijeva [6]

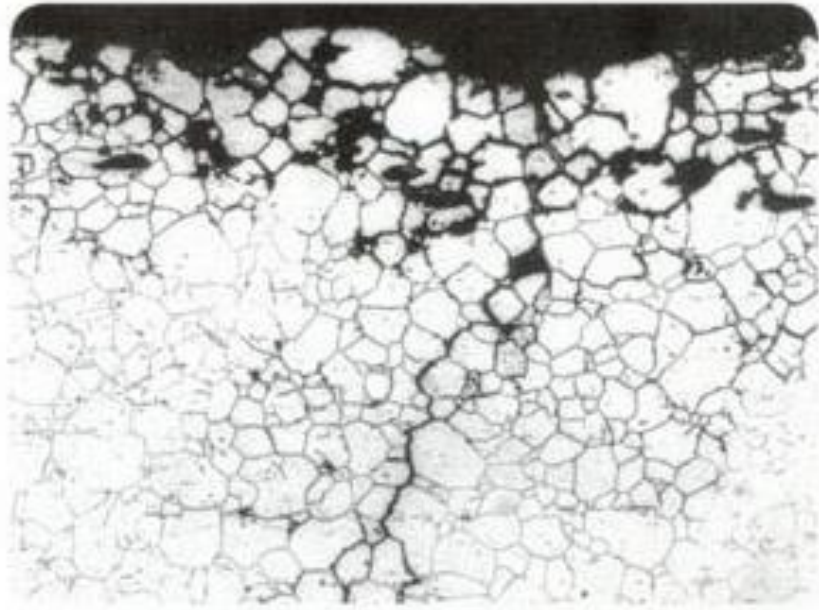
Decinkacija je vrsta komponentne selektivne korozije koja je najprisutnija kod legura sa jednom fazom. Kao primjer može se spomenuti decinkacija mjedi sa više od 15 % cinka u vodi i tlu, gdje dolazi do otapanja cinka, a ostaje porozna bakrena matrica. U mjedi (leguri bakra s cinkom) cink je aktivniji element od bakra te se jednostavno izlučuje iz mjedi što dovodi do nastanka poprilično čistog poroznog bakra čime se dobivaju slaba mehanička svojstva legure [6, 7]. Primjer decinkacije prikazan je na slici 2.16.



Slika 2.16. Decinkacija mjedi [7]

2.4.4. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je vrsta korozije koja se nevidljivo proteže po granicama kristalnih zrna u dubinu metala. Na taj način dolazi do razaranja veza među zrnima što rezultira brzim smanjenjem žilavosti i čvrstoće materijala. Na kraju dolazi do loma materijala te se gubi integritet konstrukcije. U većini slučajeva zahvaća nehrđajuće čelike (austenitne i feritne) te legure na bazi nikla i aluminijske. Ova vrsta korozije pojavljuje se kod senzibilizacije uslijed dovođenja toplote. To uključuje tehnologije obrade materijala poput zavarivanja i toplinske obrade. Interkristalna korozija je najčešća kod difuzijskih procesa te velike sklonosti ugljika kromu kod temperatura od 400 – 800 °C. Takav proces se događa uslijed formiranja karbida te su pri tomu područja uz granice zrna osiromašena kromom. Time su ostvareni uvjeti za postojanost na koroziju [6, 7]. Primjer interkristalne korozije austenitnog čelika prikazan je na slici 2.17.



Slika 2.17. Interkristalna korozija austenitnog čelika [6]

Interkristalnu koroziju moguće je izbjeći sprječavanjem senzibilizacije. To se postiže smanjenjem udjela ugljika, manjom kiselosti i slabijim oksidativnim uvjetima. Konkretno je potrebno provesti legiranje s titanijem [7].

2.5. Posebni oblici elektrokemijske korozije

U inženjerstvu materijala postoje još i posebne vrste korozije koje se mogu podijeliti na:

- biološku,
- uz mehanička djelovanja,
- djelovanjem lutajućih struja [6].

2.5.1. Biološka korozija

Biološka korozija dijeli se na bakterijsku koroziju i koroziju u ljudskom tijelu.

Bakterijska korozija izaziva oštećenje materijala pri pojavi metaboličke aktivnosti mikroorganizama. Značajan dio bakterija koje uzrokuju koroziju pojavljuju se na temperaturi od 10 °C do 50°C i pH vrijednosti od 4 do 9. Ovaj oblik korozije najčešće se javlja kod cjevovoda i

spremnika unutar kojih se nalaze fluidi poput otpadnih voda, nafte, plina. Osim toga, može se pojaviti i u rashladnim sustavima (rashladnim tornjevima, izmjenjivačima topline), dokovima, spremnicima goriva u automobilima te kod kondenzatora nuklearnih i termo elektrana [6]. Primjer biološke korozije kod cijevi prikazan je na slici 2.18.



Slika 2.18. Biološka korozija u cijevi [7]

Druga vrsta biološke korozije je korozija u ljudskom tijelu. Pojavljuje se kod implantata u ljudskom tijelu koji se izrađuju od titanija, kolbata i nehrđajućih čelika. Popraćena je bolnim reakcijama kod pacijenta te može dovesti do loma implantata kojeg je potrebno zamijeniti. Čimbenici o kojima ovisi korozija u ljudskom tijelu su koncentracija iona, brzina fluida, pH fluida, tjelesna temperatura, mehanička naprezanja, vrsta materijala, način izrade i kvaliteta materijala [6].

2.5.2. Korozija uz mehanička djelovanja

Korozija uz mehanička djelovanja je posebna vrsta korozije koja se dijeli na napetosnu koroziju, korozijski zamor, tarnu koroziju, erozijsku koroziju i kavitacijsku koroziju.

Do nastanka napetosne korozije dolazi prilikom zajedničkog djelovanja vlačnih naprezanja i agresivne okoline na materijal. Naprezanja u materijalu mogu biti zaostala ili posljedica vanjskih opterećenja. Budući da kod napetosne korozije nema jasno vidljivih znakova, teško ju je predvidjeti. Posljedica ove vrste korozije je lom materijala. Kombinacija nepredvidivosti napetosne korozije te lomovi izazvani njome doprinose velikim troškovima koje ova vrsta korozije izaziva. Napetosna korozija najčešće nastaje na mjestima hladne deformacije te oko zavora [6, 7]. Primjer loma izazvanog napetosnom korozijom prikazan je na slici 2.19.



Slika 2.19. Lom izazvan napetosnom korozijom [5]

Korozijski zamor je poseban oblik elektrokemijske korozije koji nastaje na metalima i legurama kada su izloženi istovremenom djelovanju korozivne okoline i dinamičkih (cikličkih) naprezanja. Istovremeno djelovanje korozivne okoline i cikličkog naprezanja rezultira bržim proširenjem oštećenja metala te samim time i loma. Ovakva vrsta korozije kao posljedicu ima lom metala koji je i čest uzrok katastrofe [6].

Tarna korozija nastaje djelovanjem trenja (abrazijska). Nastaje na kontaktnoj površini materijala koji je pod opterećenjem. Mehanizmi koji mogu izazvati ovu vrstu korozije su djelovanje vibracija, klizanja i korozivne okoline. Ova vrsta korozije ima izgled malih rupa te žljebova, a primjer korozije na osovini prikazan je na slici 2.20. [6].



Slika 2.20. Nastanak tarne korozije na osovini [6]

Erozijska korozija nastaje prilikom istovremenog djelovanja erozije i korozije. Najčešće se javlja u konstrukcijama koje služe za prijenos i transport tekućina i fluida. U takvim sustavima oštećenja nastaju vrlo brzo. Oštećenja mogu nastati čak i pri vrlo maloj korozivnosti materijala. Takva pojava je prisutna zbog kombinacije utjecaja korozije i velikih brzina strujanja. Erozijom dolazi do uništavanja te skidanja zaštitnog sloja s površine materijala. Nestankom zaštitnog sloja njihov zaštitni utjecaj nestaje pa je materijal izložen korozivnom utjecaju okoline. Kod nastanka korozije dolazi do povećanja površinske hrapavosti. Metali koji imaju zaštitne slojeve veće debljine podložniji su ovom obliku korozije od pasivnih metala. Razlog tome je činjenica da je oksidni sloj tanji i bolje prijanja uz površinu. Na erozijsku koroziju utječu čimbenici poput vrste metala, karakteristike erozivnih čestica, brzina i agresivnost medija te pojava turbulencija. Erozijska korozija ima oblik potkove, brazdi ili malih rupa. Oblici oštećenja su uvijek u smjeru toka medija [6, 7].

Kavitacijska korozija nastaje istovremenim djelovanjem korozije i kavitacije na površini metala u kontaktu s elektrolitom. Do ovakve vrste korozije dolazi zbog razlike tlakova u elektrolitu, čime se oslobađaju mjehurići elektrolita koji se razbijaju o metalnu površinu. Na metalnoj površini pod

takvim utjecajem nastaju lokalne deformacije i rupičasta korozija metala. Prilikom procesa odnošenja metala sa površine, ona postaje hrapava. Kod dijelova metala gdje je najveća koncentracija kavitacijske korozije dolazi do značajnog smanjenja debljine metala [6].

2.5.3. Korozija nastala djelovanjem lutajućih struja

Korozija nastala utjecajem lutajućih struja se pojavljuje u slatkim i slanim vodama te u tlu. Takva vrsta korozije redovito uzrokuje oštećenja koja mogu dovesti do velikih i razornih šteta s visokim troškovima. Prilikom djelovanja vanjskog električnog polja na metal koji se nalazi u kontaktu sa elektrolitom, nastaju prividni korozijski članci. Korozijski članci nastaju zbog vanjskog električnog polja, tj. lutajućih struja koje proizlaze iz postrojenja koja koriste istosmjernu struju (npr. izvor uređaja za zavarivanje, električne mreže tramvaja i sl.). Na mjestima površine metala gdje pozitivna struja ulazi iz elektrolita u metal nastaju katode, a na mjestima gdje izlazi iz metala u elektrolit anode [6, 7].

3. ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE

Zaštita materijala od korozije provodi se smanjenjem ili poništenjem pokretačke sile, odnosno uzroka oštećivanja. Metode koje omogućuju povećanje otpora sili pokretanja su: promjena unutarnjih čimbenika oštećivanja (obilježja konstrukcijskog materijala), promjena vanjskih čimbenika oštećivanja (obilježja medija i fizikalnih okolnosti) te odvajanje konstrukcijskog materijala od medija [6].

Metode zaštite od korozije dijele se na:

- primjenu korozijski postojanih materijala,
- konstrukcijsko - tehnološke mjere zaštite,
- elektrokemijsku zaštitu,
- zaštitu inhibitorima korozije,
- zaštitu prevlačenjem [6].

3.1. Primjena korozijski postojanih materijala

Pravilan odabir materijala konstrukcije, sustava ili inženjerske komponente je prva i najvažnija metoda zaštite metala od korozije. Pri odabiru materijala treba uzeti u obzir kombinacije svojstva s obzirom na mehanička naprezanja, radnu okolinu te cijenu. Odabir optimalnog materijala je bitan jer je šteta od korozije najčešće povezana sa lošim odabirom materijala. Korozijska postojanost procjenjuje se preko otpornosti materijala na djelovanje okolnog medija, a mjeri se preko gubitka mase, promjene mehaničkih svojstva tijekom korozijskog djelovanja te opažanjem površinskih oštećenja ili promjena strukture u unutrašnjosti presjeka. Materijal kod kojeg u identičnim vanjskim uvjetima dolazi do manje štetnih izmjena mikrostrukture ili manje učestalih razaranja na površini smatra se korozijski postojanijim [6].

Iskoristivost materijala za neku namjenu iskazana je njegovom cijenom te mehaničkim, tehnološkim i korozijskim svojstvima. U većini slučajeva brzina korozije izražava se u mm/god., kao prosječna dubina godišnjeg prodiranja korozije u materijal. Izraz je kompetentan ukoliko proces korozije djeluje po čitavom materijalu, tj. zahvaća cijelu površinu, što je primjer kod opće korozije. Materijal je u potpunosti spreman za uporabu ukoliko je ta brzina manja od 0,1 mm/god. što u samoj praksi najčešće nije slučaj [6, 8].

U strojarским konstrukcijama najčešće se kao korozijski postojani materijali koriste: nehrđajući čelik, aluminij te bakar i njegove legure.

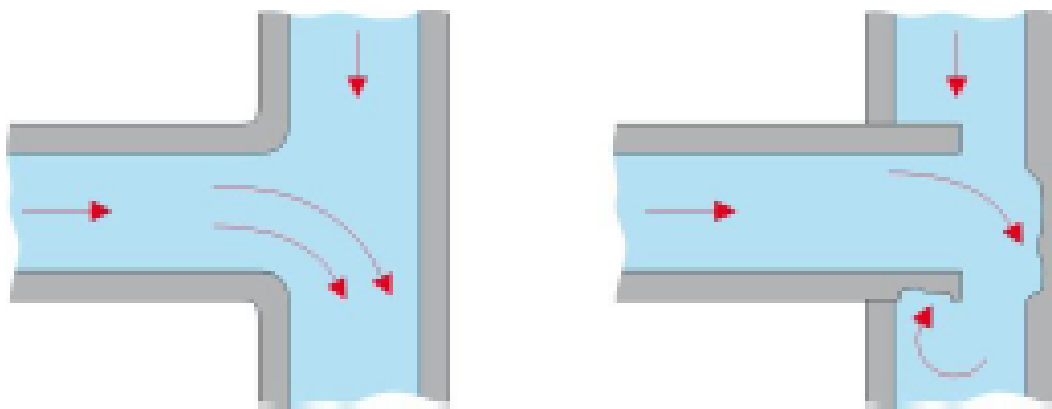
- Nehrđajući čelik sadrži veliki postotak kroma i nikla čime se uvelike povećavaju svojstva otpornosti na koroziju. Otporan je na koroziju zahvaljujući pasivnom oksidnom filmu. Taj zaštitni film je jako tanak i teško vidljiv oku te se dobro veže na metalni supstrat kojeg štiti od međusobnog dodira s okolinom, pa iz toga proizlazi zaustavljanje korozije. Ako dođe do oštećenja oksidnog sloja u nekim dijelovima, dovedeno je u opasnost pasivno stanje koje garantira za korozijsku postojanost te iz tog razloga dolazi do pojave nekog korozijskog fenomena.
- Aluminij je vrlo lagan i otporan na koroziju pa se od njega proizvode mnogi dijelovi zrakoplova, automobila i bicikala. Aluminijske legure vrlo su čvrste i lake te imaju visoku električnu i toplinsku vodljivost. Kada je legura izložena vodi, na površini se brzo stvara film od aluminijevog oksida. Tvrdi oksidni sloj otporan je na daljnju koroziju i štiti metal.
- Bakar i njegove legure sadrže malo ili nimalo željeza te su korozijski postojaniji. Bakar s vremenom oksidira i stvara zelenu patinu, štiteći metal od daljnje korozije. Bronca je mješavina bakra i kositra te malih količina drugih elemenata i prirodno je mnogo otpornija na koroziju od bakra. Mjed je legura bakra, cinka i drugih materijala otpornih na koroziju [14].

3.2. Konstrukcijsko – tehnološke mjere zaštite

3.2.1. Konstrukcijske mjere s ciljem zaštite od korozije

Kako bi se zaštitio materijal od korozije od iznimne je važnosti pravilno oblikovati konstrukciju proizvoda pošto ona uvelike može utjecati na pojavu procesa korozije i što je najvažnije usporiti ga. Zaštitu konstrukcijskog proizvoda potrebno je planirati od samog koncipiranja, projektiranja i konstrukcijske razrade, prilikom proizvodnje te montaže gotovog proizvoda. U obzir treba uzeti i ekonomičnost izrade te joj se prilagoditi. Kako bi se površina mogla što jednostavnije čistiti i upotrebljavati potrebno je izbjegavati oštre rubove i bridove jer u tim područjima može doći do slabijeg upijanja i sušenja zaštitnih prevlaka. Time se mogu ukloniti nečistoće, nakupine i sedimenti pri redovitom održavanju te se smanjuje opasnost od erozijske korozije. Nagomilavanje vode i agresivnih tekućina potrebno je izbjegavati te onemogućiti pri pranju i eksploataciji. Nakupljanje vode zadaje znatne korozijske probleme konstrukciji kao i zadržavanje vlage pa može nastati korozija u procijepu pošto se nakuplja elektrolit. Spajanje

metala različitih stupnjeva plemenitosti potrebno je izbjegavati zbog pojave galvanske korozije. Ukoliko su zavareni spojevi pravilno realizirani, poželjniji su od spojeva vijcima ili zakovicama jer je manja šansa od korozije u procjepu te je manja težina konstrukcije. Ponekad su upravo zavareni spojevi od presudne važnosti pojave korozivnog procesa. Potrebno je izbjegavati ubrzano zagrijavanje konstrukcije te velika lokalna naprezanja, visoke tlakove i temperature elektrolita. Uvijek kada je moguće treba izbjegavati kontakt s agresivnim česticama. Kako bi se smanjila pojava napetosne korozije potrebno je eliminirati mehanička naprezanja. Izbjegavanjem oštih zavoja u cjevovodima smanjuje se opasnost od erozijske korozije jer se time sprečava stvaranje nanosa i nečistoća u sustav (slika 3.1.) [6].



Slika 3.1. Smanjenje opasnosti od erozijske korozije [6]

3.2.2. Tehnološke mjere s ciljem zaštite od korozije

Tehnološkim mjerama (promjenama okoline) uvelike se može usporiti proces korozije. Treba imati na umu da promjena okoline kod pojedinih materijala može ubrzati proces korozije te kod toga treba biti na oprezu. Tehnološke mjere s namjenom zaštite od procesa korozije su:

- manja temperatura elektrolita iz razloga jer je tada sporija reakcija korozije,
- smanjenjem brzine elektrolita smanjuje se proces korozije i izbjegava brža erozijska i kavitacijska korozija,
- u radnoj okolini kao što je tvornica ili pogon koncentracija agresivnih plinova treba biti što manja,
- deaeracijom se uklanja zrak, a samim time i kisik iz radnih fluida [6].

3.3. Elektrokemijska zaštita

Postoje dva glavna postupka elektrokemijske zaštite, koja ovise o načinu polarizacije, a to su katodna i anodna zaštita. Pri katodnoj zaštiti snižavanjem potencijala metal se dovodi u imuno stanje, dok se kod anodne zaštite potencijal metala povisuje kako bi se doveo u pasivno stanje kada korozijski produkti tvore barijeru i djeluju zaštitno prema mediju u kojem se nalazi konstrukcija.

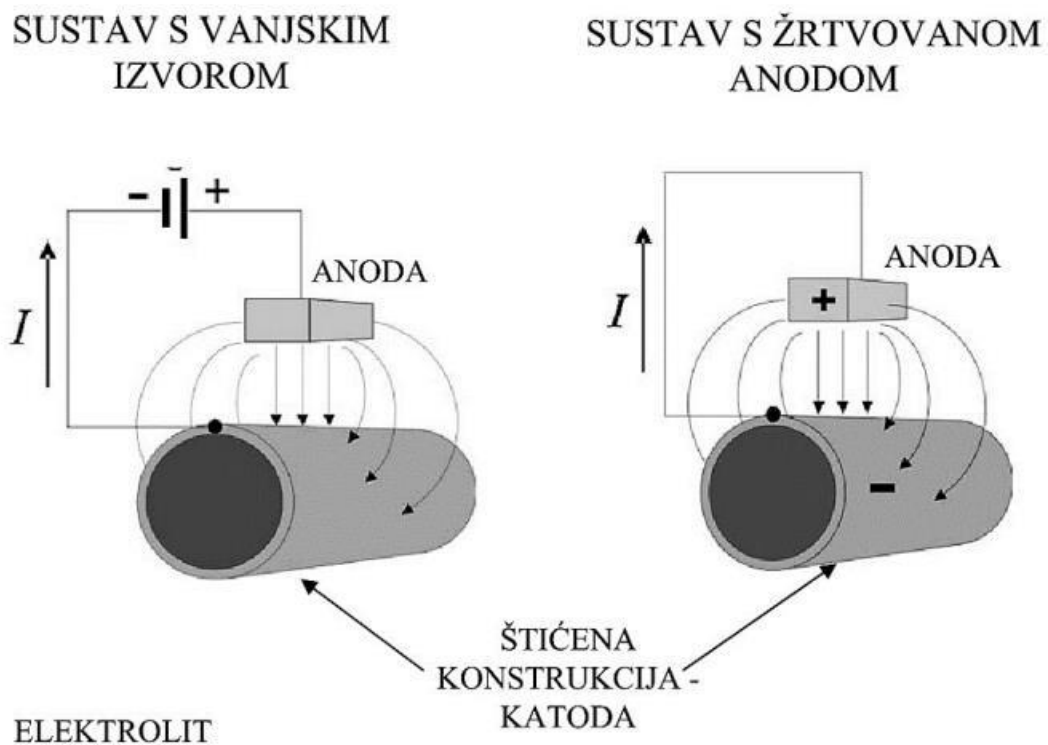
3.3.1. Katodna zaštita

Katodna zaštita češće je korištena od ove dvije metode, a naširoko se primjenjuje na konstrukcijama od ugljičnog čelika i lijevanog željeza, ali se također uspješno koristi na raznim drugim metalima. Koncept rada zasniva se na pomaku elektrokemijskog potencijala u negativnom smjeru, tj. na katodnoj polarizaciji.

Postoje dvije vrste provedbe katodne zaštite: katodna zaštita žrtvovanim anodama i katodna zaštita vanjskim izvorom istosmjerne struje zatvorenog strujnog kruga (slika 3.2.). Izvedba s žrtvovanim anodama radi kao galvanska ćelija, a metal koji treba zaštititi povezan je s materijalom čija je anoda veće elektrokemijske aktivnosti koja će se otopiti kako bi zaštitila strukturu (katoda ćelije). Verzija s vanjskim izvorom radi poput elektrolitičke ćelije, gdje je vanjski izvor struje spojen na negativni pol i koristi se za katodnu polarizaciju metala kojeg treba zaštititi. Tim metodama brzina korozije je minimalna te metal može ostati u korozivnoj okolini bez propadanja.

Najčešći objekti koji se katodno štite su cjevovodi i ukopane metalne konstrukcije koje nisu pristupačne za korozijsko održavanje prevlakama.

Osnovne prednosti katodne zaštite metala su lakoća izvedbe, smanjena potreba za kontrolom i neovisnost o izvoru energije te slab utjecaj na građevine čija je konstrukcija zaštićena tim načinom[16].



Slika 3.2. Vrste katodne zaštite [7]

3.3.2. Anodna zaštita

Kako bi se postigla anodna zaštita potrebno je povezati metalnu konstrukciju sa metalom kojemu je elektrodni potencijal pozitivniji ili sa pozitivnim polom izvora istosmjerne struje. Metalne konstrukcije u oba postupka imaju ulogu anode. Takve kreirane anode na početku se otapaju, dok potom dolazi do njihovog pasiviranja. Vrijeme otapanja metala treba biti što kraće iz razloga da bi se čim prije stvorio zaštitni sloj [8].

Povremeno se koristi u kemijskoj i rudarskoj industriji gdje su prisutna izrazito agresivna okruženja. Anodna zaštita se najčešće primjenjuje na nehrđajuće čelike i druge metale otporne na koroziju kojima je potrebna dodatna otpornost na koroziju u određenim okruženjima [16].

3.4. Zaštita inhibitorima korozije

Inhibitori korozije su kemijske tvari koje se u malim količinama dodaju otopini s ciljem da joj se poveća otpornost na koroziju. Rade na principu modificiranja elektrokemijskih reakcija metala i otopine pri čemu se postiže veća otpornost na koroziju. Uklanjanjem kemijski aktivnih tvari u otopini odgovornoj za koroziju inhibitori sprječavaju nastajanje korozije. Smanjena količina brzine može biti i do 0,1 mm/god. Također, inhibitori djeluju kao barijera formiranjem

adsorbiranog sloja. Korištenje inhibitora smatra se jednom od najboljih metoda zaštite od korozije [17].

Prema mehanizmu djelovanja razlikuju se anodni (koče ionizaciju metala), katodni (koče katodnu reakciju), mješoviti (koče anodnu i katodnu reakciju) i hlapljivi inhibitori (štite od atmosferske korozije) [6].

Inhibitor korozije temelji se na jednom ili više od ova tri opća mehanizma:

- molekula inhibitora adsorbira se na površini metala procesom kemisorpcije, stvarajući tanak zaštitni film bilo samo po sebi ili u kombinaciji s metalnim ionima,
- inhibitor uzrokuje da metal stvori vlastiti zaštitni film od metalnih oksida, čime se povećava njegova otpornost,
- inhibitor reagira s potencijalno korozivnom tvari u vodi [17].

Prilikom odabira inhibitora za zaštitu od korozije potrebno je uzeti u obzir sljedeće stvari:

- materijale koje treba zaštititi,
- način nanošenja inhibitora (uranjanje, sprej, četka, itd.),
- potrebna vrsta zaštite materijala (u procesu, skladištenje ili otprema),
- željena vrsta i debljina ostatka premaza,
- uvjete skladištenja i pakiranja inhibitora (temperatura, sezonski uvjeti vlažnosti),
- interakcija s kasnijim procesima (ukoliko nije uklonjena),
- zahtjevi zaštite okoliša, zdravlja i sigurnosti,
- vrsta proizvoda (ulje / otapalo ili na bazi vode) [17].

3.5. Zaštita prevlakama

Najčešće primijenjena metoda zaštite materijala od korozije je zaštita nanošenjem prevlaka drugog materijala na površinu metala. Prevlake služe kao granica između metala i agresivnog medija, a mogu služiti kao dekoracija samom konstrukcijskom proizvodu i imati svrhu zaštite od mehaničkog trošenja. Koliko će prevlaka štiti od razaranja metala ovisi o stupnju kompaktnosti prevlake, njenom prijanjanju na površinu metala, debljini sloja, vrsti materijala, hrapavosti dodirne površine itd. Prevlake koje su veće debljine sloja nazivaju se oblogama, dok se one manjih debljina nazivaju opnama ili filmovima.

Zbog što boljeg iskorištenja metalnih prevlaka od velike je važnosti adekvatno pripremiti metalnu podlogu. Ukoliko je površina čišća postiže se bolje prijanjanje. Čišćenje površine dijeli se u dvije kategorije: mehaničko i kemijsko. Mehaničkim se čišćenjem odstranjuju masne naslage i prljavštine uporabom ručnih ili električnih alata, dok se kemijsko čišćenje vrši pomoću odmašćivača ili deterdženata. Slika 3.3. prikazuje ručno mehaničko čišćenje brusnim papirom (lijevo) i žičanom četkom (desno) [6, 18].



Slika 3.3. Ručno brušenje brusilicom [18]

Za zaštitu prevlačenjem koriste se:

- metalne prevlake (galvanizacija, vruće uranjanje, vruće prskanje)
- nemetalne prevlake
 - organske (bojanje, lakiranje)
 - anorganske (emajliranje)

3.5.1. Metalne prevlake

Metalne prevlake se nanose na podlogu na fizički ili kemijski način metodama platiniranja ili metalizacije. Uz zaštitu od korozije, promjena tvrdoće, električne vodljivosti ili otpornosti na trošenje također su razlog nanošenja metalnih prevlaka na površinu drugog metala. Kako bi se

zaštitile strojarske konstrukcije najvećim djelom koriste se postupci galvanizacije, vrućeg prskanja i vrućeg uranjanja.

Najučestaliji postupak nanošenja metalnih prevlaka na metalne i nemetalne obratke je galvanizacija. Nanosi se tanak sloj metala na površinu drugog metala. Kako bi proces galvanizacije bio učinkovit, električna struja prolazi kroz metalni proizvod i otopinu gdje su prisutni ioni. Obradak koji je izložen elektrolitu je katoda te je spojen na negativni pol istosmjerne struje dok se kao anoda koristi čisti metal koji tvori metalnu prevlaku. Između ostalog, galvanizacijom se dobiva estetski ugodna završna obrada, što ju čini pogodnim za premazivanje nakita i ukrasa, ali može proizvesti prevlake koje nisu ravnomjerne debljine [6, 19].

Sljedeći postupak zaštite materijala metalnim prevlakama jest vruće prskanje. Vruće prskanje naziva se i toplinsko naštrcavanje ili *šopiranje* te predstavlja jedan od fizikalnih postupaka metalizacije. Tim procesom stvara se efikasna prevlaka, korištenjem topline za taljenje materijala koji su obično u obliku praha, keramičke šipke ili žice. Sam postupak se prakticira pomoću zračnog mlaza koji prskanjem kapljica rastaljenog metala ili slitine pokriva površinu predmeta te ga na taj način zaštićuje. Primarna namjena je zaštita od korozije i poboljšavanje triboloških svojstava, dok je sekundarna namjena poboljšanje električnih, optičkih, elektroničkih, kemijskih te magnetnih svojstava poprskanog materijala. Tehnologija je primjenjiva u gotovo svim industrijskim područjima, primjerice: automobilska i zrakoplovna industrija, termoelektrane i hidroelektrane, procesna industrija, petrokemijska industrija, industrija stakla, papirna i tiskarska industrija te biotehnologija. U tablici 3.1. prikazani su prednosti i nedostaci vrućeg prskanja [8, 19].

Tablica 3.1. Prednosti i nedostaci vrućeg prskanja

PREDNOSTI	NEDOSTACI
Zaštita velikih konstrukcija i elemenata u završnom stanju	Velika poroznost prevlake
Mogućnost prevlačenja bilo kojeg materijala	Veliki gubitak materijala pri prskanju
Jednostavan način rada	Nedovoljna čvrstoća spajanja prevlake na podlogu
Mogućnost zaštite na terenu	Ovisi o radniku koji izvodi radove
Jednostavna primjena za naknadnu zaštitu	

Vruće uranjanje je proces kojim se stvara zaštitna antikorozijska prevlaka na površini konstrukcije uranjanjem predmeta u kupku rastaljenog metala. Za primjenu vrućeg uranjanja glavni uvjet je da talište podloge bude mnogo više od tališta prevlake. Prevlake dobivene vrućim uranjanjem su deblje od prevlaka koje se dobiju galvanizacijom, pa se primjenjuju kad je potrebna deblja prevlaka jer je galvanizacija u tom slučaju neekonomična. Metali koji se koriste u svrhu stvaranja zaštitnog sloja su cink, kositar, olovo i aluminij, a pocinčavanje je najrašireniji proces vrućeg uranjanja. Na slici 3.4. prikazani su čavli dobiveni procesom pocinčavanja.



Slika 3.4. Pocinčani čavli [18]

3.5.2. Organske nemetalne prevlake

Organske nemetalne prevlake danas se koriste na gotovo svim vrstama metala. Uglavnom se postupak koristi kao završna obrada. Dobivaju se postupcima plastificiranja, gumiranja, bitumenizacijom te lakiranjem i bojanjem. Osnovni cilj plastifikacije je dobiti sloj (najčešće od PVC-a i PE-a) čime će se zaštititi metal od korozije. Gumiranje se koristi ukoliko je neophodno štititi metal od nagrizanja kiseline i udarnih opterećenja pri čemu se gumene podloge lijepe na metal. Bitumenizacijom se sloj metala prevlači u oblik naftnog bitumena ili katranovog ugljena. Lakiranje i bojanje svakako je najjednostavniji način zaštite od korozije pri čemu se nanose na metal u nekoliko slojeva. Prije nanosa svakog sloja prethodni sloj treba biti dobro osušen. Lakovi i boje razlikuju se u tome što su lakovi sjajniji, tvrdi i glađi [18, 19, 20].

Glavne komponente od kojih se sastoje organske nemetalne prevlake su:

- veziva – praškaste ili organske tvari koje poslije nanošenja formiraju zaštitni sloj (smola ili viskozne kapljevine),
- pigmenti – otapaju se u vezivu i zaštitnom sloju daju boju,
- aditivi i punila – toj grupi pripadaju organski inhibitori korozije te umjetne i prirodne anorganske tvari koje zaštitne prevlake čine ekonomski prihvatljivim te mogu utjecati na određena svojstva (poboljšati),
- otapala – smjese organskih spojeva gdje se vezivo otapa i kod toga ne dolazi do nikakvih kemijskih promjena.

Na slici 3.5. prikazan je postupak nanošenja svježeg sloja boje na metalnu konstrukciju.



Slika 3.5. Postupak bojanja [20]

3.5.3. Anorganske nemetalne prevlake

Općenito anorganske nemetalne prevlake su filmovi ili slojevi odgovarajućeg kemijskog spoja koji se nanose kemijskim ili fizikalnim postupkom. Kemijskim postupkom zaštićeni materijal poprima drugu boju kao rezultat kemijske reakcije komponenata okoline i metala te se dobivaju oksidne, fosfatne, kromatne i nitridne prevlake, dok fizikalni postupci obuhvaćaju prevlake emajla ili nanošenje sloja betona te su to prevlake koje se nanose izvana, tj. bez sudjelovanja podloge.

Emajliranje je najvažniji fizikalni postupak nanošenja anorganskih prevlaka. Prevlače se metalne površine specijalnim vrstama stakla, odnosno emajlom, da bi se zaštitile od korozije (i/ili da bi im se uljepšao izgled). Zasniva se na nanošenju sloja na bazi alkalijsko - borosilikatnog stakla

na površinu metala. Emajli su anorganske staklaste čvrste tvari dobivene taljenjem, koje se pečenjem fiksiraju na metalnu površinu kako bi je zaštitili od kemijskih utjecaja. Proces se sastoji u tome da se na pripremljenu površinu, zajedno s dodacima, nanese sloj mljevenog stakla, odnosno frite, koji se pečenjem fiksira i tvori kompaktni sloj na površini. Emajliranjem se dobivaju lijepe i glatke prevlake koje su izrazito prikladne za zaštitu metala od korozije u veoma agresivnim sredinama. Najčešće se emajliraju kuhinjsko posuđe, industrijski i kućanski aparati, termički napregnuti dijelovi strojeva, hladnjaci, peći, štednjaci, kade, umivaonici, perilice rublja i posuđa, itd. Slika 3.6. predstavlja izgled umivaonika prije i poslije procesa emajliranja [19].



Slika 3.6. Emajlirani umivaonik [6]

4. ISPITIVANJE BRZINE KOROZIJE

Zbog raznovrsnosti korozivne problematike, postoji mnogo metoda ispitivanja brzine korozije pri čemu su dvije osnovne metode gravimetrijsko i elektrokemijsko ispitivanje.

4.1. Gravimetrijsko ispitivanje korozije

Gravimetrijsko ispitivanje je najraširenija kvantitativna metoda određivanja brzine korozije. Kod te metode gubitci mase se određuju vaganjem uzoraka prije nastanka korozije te nakon njezinog nastanka i uklanjanja korozivnih produkata. Ispitivanje korozije dugotrajan je postupak i traje po nekoliko mjeseci te se najčešće primjenjuje kod opće korozije. To su glavni nedostaci gravimetrijskog ispitivanja. Za ovakvu vrstu ispitivanja koristi se precizna vaga, a njen primjer prikazan je na slici 4.1. [6].



Slika 4.1. Precizna vaga koja se koristi za gravimetrijsko ispitivanje

Povećanjem gubitka mase metala prosječna brzina korozije također se povećava što dokazuje sljedeća formula:

$$v_{\text{KOR}} = \frac{\Delta m}{A t} [\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (4.1)$$

gdje je:

- Δm gubitak mase metala,
- A površina metala koja se troši,
- t vrijeme izlaganja agresivnoj okolini.

Prosječna brzina prodiranja korozije određuje se prema sljedećem izrazu:

$$v_p = \frac{h}{t} = \frac{\Delta V}{A t} = \frac{\Delta m}{\rho A t} = \frac{v_{\text{KOR}}}{\rho} [\text{mm god}^{-1}] \quad (4.2)$$

gdje je:

- h dubina prodiranja,
- ρ gustoća materijala [6].

4.2. Elektrokemijsko ispitivanje korozije

Druga vrsta ispitivanja korozije je elektrokemijsko ispitivanje. Elektrokemijskim ispitivanjem dobivaju se podatci o ponašanju metala u nekom elektrolitu u kraćem vremenskom periodu.

Prednosti elektrokemijske metode su:

- velika preciznost rezultata,
- relativno kratko vrijeme provedbe ispitivanja,
- ispitivanje se provodi kontinuirano [6].

Za provedbu elektrokemijskog ispitivanja potrebno je imati :

- potencijostat koji uspostavlja određeni potencijal na radnoj elektrodi kako bi bilo omogućeno mjerenje struje odziva sustava,
- računalo za obradu podataka,
- peterogrlenu ispitnu ćeliju [6].

Peterogrlena ispitna ćelija se sastoji od tri elektrode koje se spajaju na potencijostat. Prva je radna elektroda, koja je zapravo ispitni uzorak korišten u ispitivanju. Površina radne elektrode izložena

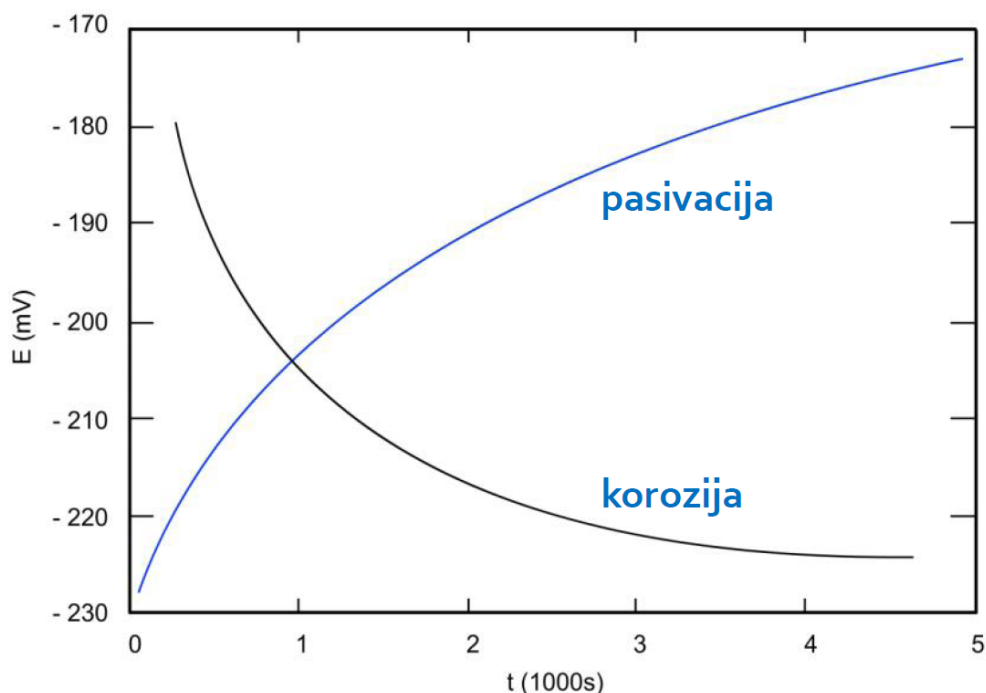
elektrolitu iznosi 1 cm^2 . Sljedeća je referentna elektroda kod koje je poznata vrijednost potencijala te ne sudjeluje u strujnom krugu, već se pomoću nje jedino mjeri potencijal radne elektrode. Najčešće se primjenjuje zasićena kalomel elektroda čiji je standardni elektrodni potencijal $+0,242 \text{ V}$ s obzirom na vodikovu elektrodu. Na kraju je još potrebno spomenuti pomoćne elektrode često nazvane kao protuelektrode. To su elektrode napravljene od korozijski postojanog materijala (npr. grafit) koji vodi struju i njihova je zadaća zatvoriti strujni krug [6]. Na slici 4.2. prikazan je primjer peterogrlene ispitne ćelije s prikazanim dijelovima.



Slika 4.2. Peterogrlena ispitna ćelija

4.2.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Pri elektrokemijskim ispitivanjima slika korozijskog ponašanja materijala prikazuje se prema krivulji potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu i Tafelovoj krivulji. Praćenjem vremenske promjene stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) dobiva se informacija o ponašanju materijala, odnosno ispitnog uzorka tijekom odvijanja korozije unutar pojedinog elektrolita. Moguće su dvije vrste rezultata – rast i pad vrijednosti krivulje potencijala otvorenog strujnog kruga. Rast vrijednosti naznačuje stabilnost odnosno imunost uzorka na elektrolit u kojem se nalazi. Pad vrijednosti naznačuje otapanje uzorka tj. njegovu nestabilnost. Samim time u slučaju negativnih vrijednosti dolazi do nastanka korozije [6]. Primjer krivulje potencijala otvorenog strujnog kruga prikazan je na slici 4.3.

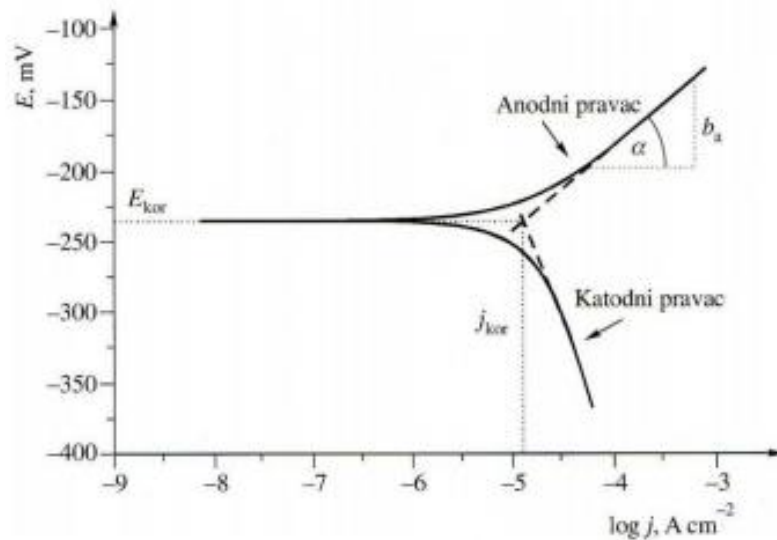


Slika 4.3. Krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga [6]

4.2.2. Tafelova krivulja

Nakon mjerenja vrijednosti stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga, vrši se anodna i katodna polarizacija s ciljem dobivanja Tafelovih krivulja. Procesom anodne i katodne polarizacije dobiju se rezultati u rasponu vrijednosti potencijala $E = E_{OC} \pm 250$ mV. Ti rezultati se prikazuju grafički u polulogaritamskom obliku. Temeljem nacrtanih krivulja katodne i anodne

polarizacije, radi se njihova eksploatacija (povlače se pravci) te se dobije sjecište kojim se definira iznos gustoće korozivne struje na apscisi i korozivnog potencijala na koordinati [6]. Ti podaci iz Tafelove krivulje koriste se za dobivanje podataka o brzini korozije. Primjer Tafelove krivulje prikazan je na slici 4.4. Na slici je vidljiva oznaka α koja predstavlja nagib pravca, a oznaka b odsječak Tafelovih pravaca polarizacije [6].



Slika 4.4. Tafelova krivulja [6]

Brzina korozije se računa prema:

$$v_{kor} = \frac{0,0033 j_{kor} E_k}{\rho} \text{ [mm god}^{-1}\text{]} \quad (4.3)$$

gdje je:

- j_{kor} gustoća korozivne struje,
- E_k ekvivalentna masa materijala,
- ρ gustoća materijala [6].

Izraz (4.3) sadrži broj 0,0033 iz razloga jer je to empirijski određen broj koji daje brzinu prodiranja korozije u mjernoj veličini mm god⁻¹.

5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ispitan je utjecaj temperature na brzinu korozije niskolegiranog čelika pri različitim vrijednostima temperatura od 30 °C, 50 °C i 70 °C uz konstantan udio NaCl otopine od 3,5 %. Provedena su ukupno tri mjerenja, pri čemu je za svaki dobivena krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga i Tafelova krivulja. Postavljena je glavna hipoteza rada da se porastom temperature povećava brzina korozije.

5.1. Materijal

Za ispitivanje je korišten niskolegirani čelik 42CrMo4 (slika 5.1.). Čelik se najčešće primjenjuje za izradu vijaka, zupčanika, koljenastih vratila, klipnjača, rukavca, osovina i ostalih elementa strojeva koji su podložni visokim i promjenjivim opterećenjima. Spada u grupu čelika za poboljšavanje te je jedan od najčešće korištenih niskolegiranih čelika. Prije samog početka ispitivanja brzine korozije potrebno je odrediti kemijski sastav čelika 42CrMo4 koji je testiran pomoću spektrometra modela GDS500A (Slika 5.2).



Slika 5.1. Ispitni uzorci od niskolegiranog čelika 42CrMo4



Slika 5.2. Spektrometar GDS500A

Osim kemijskog sastava, tablica 5.1 sadrži i prikaz podataka o njihovim udjelima u čeliku izraženih u postocima, atomskoj masi pojedinih elementa koji se određuje iz periodnog sustava elemenata te njihovim valentnim elektronima.

Tablica 5.1. Kemijski sastav niskolegiranog čelika 42CrMo4

Kemijski element	Udio u čeliku, %	Atomska masa	Valentni elektroni
C	0,43	12,01	4
Si	0,26	28,086	4
Mn	0,65	54,938	4
P	0,015	30,974	5
S	0,021	32,065	6
Cr	1,07	58,693	3
Ni	0,19	58,69	2
Mo	0,16	95,95	2
Cu	0,16	63,546	2
Al	0,021	26,982	3
Sn	0,006	118,71	2
Fe	97,017	55,845	2

Za izračun brzine korozije prema izrazu (4.3.) potrebno je odrediti gustoću čelika i ekvivalentnu masu. Gustoća čelika 42CrMo4 iznosi $7,8 \text{ g/cm}^3$. Temeljem podataka iz prethodne tablice izračunata je ekvivalentna masa E_k prema sljedećem izrazu:

$$E_k = \sum \frac{M f}{n} \quad (5.1)$$

gdje je:

- M atomska masa,
- f udio u čeliku,
- n broj valentnih elektrona.

Na osnovu izraza (5.1) dobiveno je da ekvivalentna masa ispitnog uzorka iznosi 28,804 g. Ekvivalentna masa je ona masa tvari koja troši 1 mol elektrona u redoks procesu.

5.2. Postupak elektrokemijskog ispitivanja brzine korozije

Prije samog početka ispitivanja napravljeno je brušenje i čišćenje površine s ciljem postizanja jednolike glatke površine. Za brušenje je korišteno 5 brusnih papira od silicij karbida različitih granulacija. Svako brušenje izvedeno je ručno najmanje 5 minuta. Započeto je s brušenjem na brusnom papiru P180, nakon čega je korišten brusni papir P320, pa P600, P800 i na kraju za najfiniju obradu P1200. Prije svakog prelaska s brusnog papira različitih granulacija uzorak je očišćen pod mlazom vode kako bi se uklonile novonastale čestice. Granulacija brusnog papira označena je slovom P i brojevima, a što je broj veći granulacija je sitnija i samim time postignuta je glađa površina ispitnog uzorka. Iz tog razloga brušenje je rađeno navedenim redoslijedom. Slika 5.3. prikazuje najgrublji i najfiniji korišteni brusni papir.



Slika 5.3. Brusni papiri P180 i P1200

Za sljedeći korak pripreme površine uzorka korišten je ultrazvučni čistač (slika 5.4.) napunjen vodom na temperaturi od 30 °C u trajanju od 2 minute. Zbog postizanja čim čistijeg uzorka, ispitni

uzorak je očišćen 96 %-nim alkoholom (slika 5.5.) prije stavljanja u peteroglenu ćeliju. Također, zbog čim veće čistoće u prethodna dva koraka korištene su gumene kirurške rukavice kako ne bi ostao otisak prsta na površini uzorka. Veoma je važno da svi uzorci budu pripremljeni na jednak način kako hrapavost površine uzorka ne bi utjecala na rezultate.



Slika 5.4. Ultrazvučni čistač



Slika 5.5. 96 % alkohol

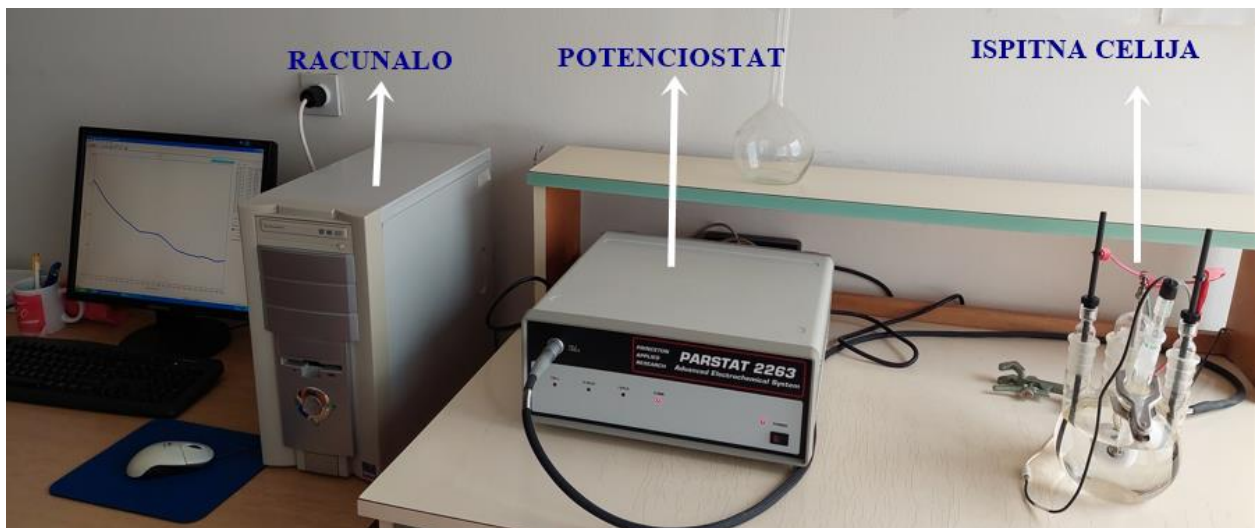
Nakon obavljenog brušenja i čišćenja, pripravljena je otopina za ispitivanje. Za sva tri eksperimenta korištena je jednaka otopina od 3,5 % NaCl-a u destiliranoj vodi koja je dobivena dodavanjem 26,25 g na 750 ml destilirane vode. Prvi eksperiment proveden je na 30 °C. Kod drugog eksperimenta temperatura otopine je 50 °C, dok je posljednji eksperiment proveden na temperaturi od 70 °C.

Za sljedeći korak potrebno je elektrode postaviti u peteroglenu ćeliju. U radu je predhodno opisan značaj pojedinih elektroda te izgled peteroglene ispitne ćelije (poglavlje 4.2.). Prilikom drugog i trećeg eksperimentalnog dijela korišten je i peti otvor peteroglene ćelije koji je u većini slučajeva slobodan. Korišten je zbog kontinuiranog praćenja visoke temperature otopine uronjivanjem termometra. Na slici 5.6. nalaze se rastavljeni dijelovi koje je potrebno sastaviti za početak eksperimentalnog rada (peteroglenu ispitna ćelija, radna elektroda, pomoćne elektrode, referentna elektroda, Lugginov most, destilirana voda, NaCl, držači radne elektrode).



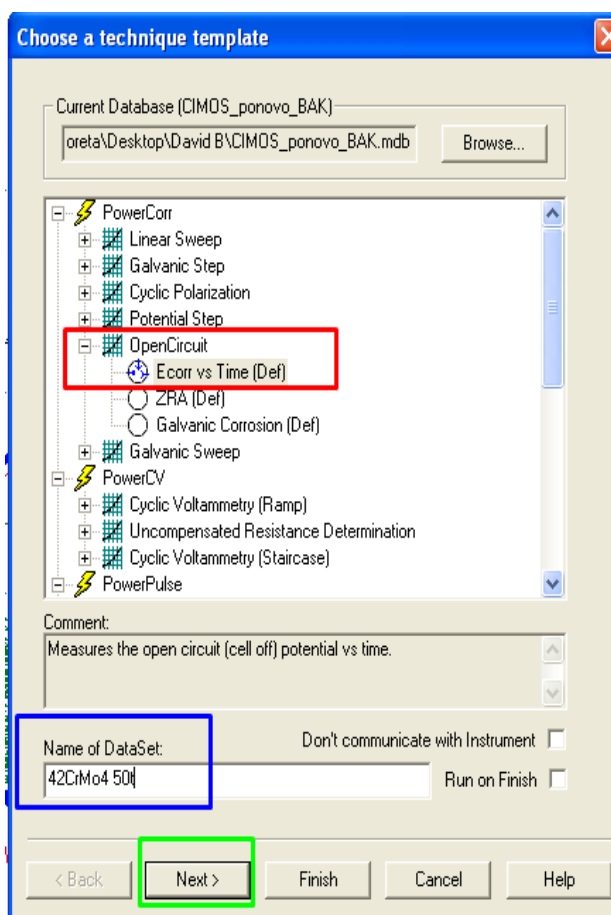
Slika 5.6. Dijelovi eksperimentalnog rada

Slika 5.7. prikazuje korištenu opremu u eksperimentalnom dijelu koja se sastoji od ispitne ćelije sa referentnom, radnom i pomoćnom elektrodom, potenciostata marke „Parstat 2263“ i računala sa specijaliziranim programom „PowerSuite“.

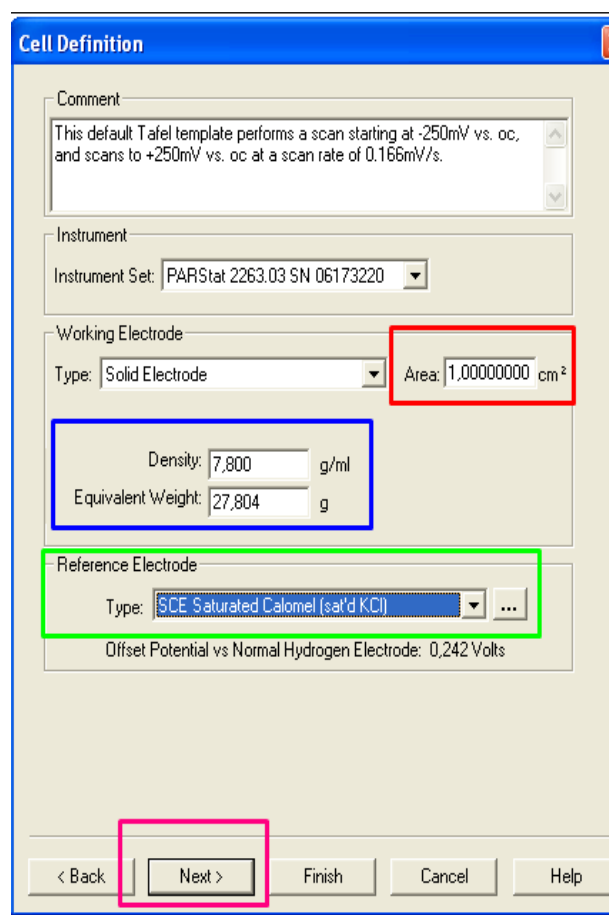


Slika 5.7. Korištena oprema eksperimentalnog dijela

Programom PowerSuite određuje se potencijal radne elektrode. U programu je najprije potrebno izabrati tehniku mjerenja, mjerenje otvorenog strujnog kruga „Open Circuit“ i da elektrokemijska korozija ovisi o vremenu kao i ime samog programskog modela (slika 5.8.). Nadalje, upisani su parametri ispitnog uzorka (materijala) kako bi se iz gustoće korozijske struje izračunala brzina prodiranja po godini. Površina materijala koji je izložen elektrolitu iznosi 1 cm² (slika 5.9.).

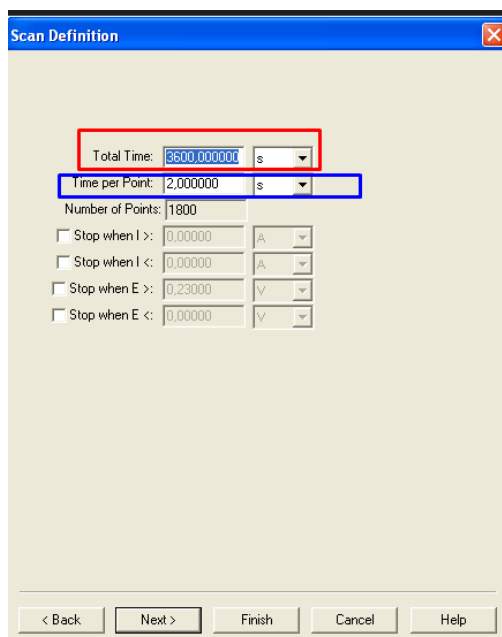


Slika 5.8. Mjerenje otvorenog strujnog kruga



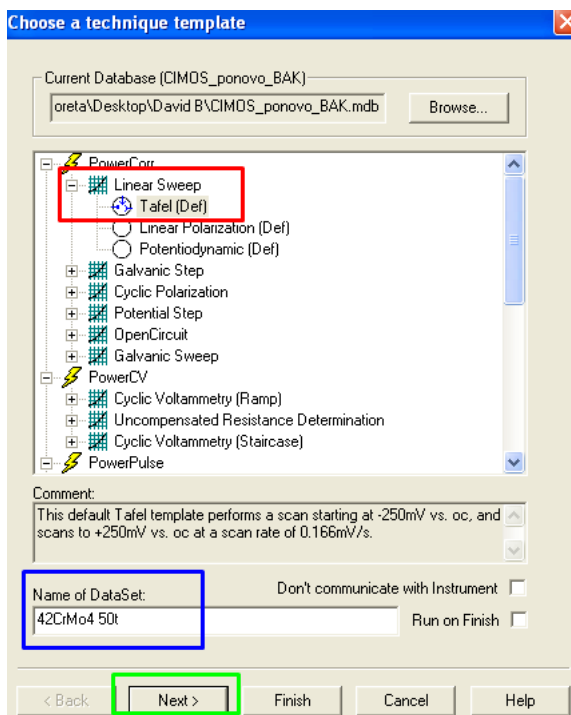
Slika 5.9. Podaci o materijalu (radnoj elektrodi)

Zatim je potrebno odabrati trajanje ispitivanja. Postupak ispitivanja traje 3600 sekundi (1 sat). Točka ispitivanja na dijagramu se očitava svake dvije sekunde. (slika 5.10.)

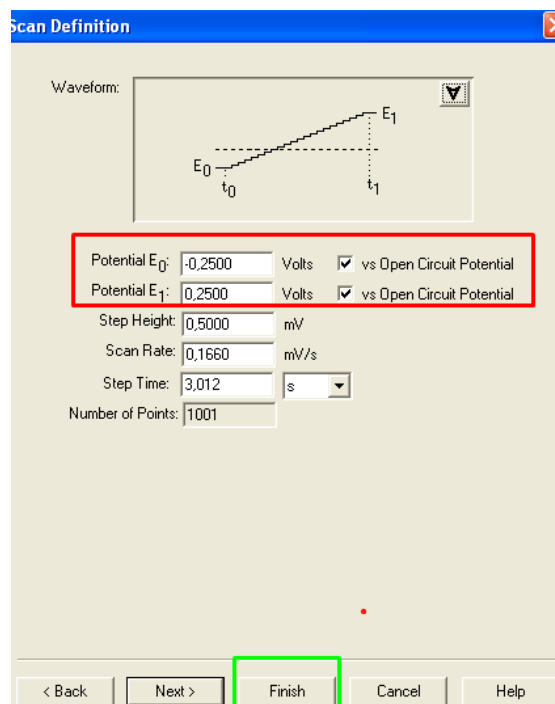


Slika 5.10. Parametri vremena ispitivanja

Pri drugom ispitivanju za dobivanje slike korozivnog ponašanja materijala koristi se Tafelova krivulja (slika 5.11). Korištenjem potencijala otvorenog strujnog kruga dobivena je točka stabilizacije, polazna točka za crtanje Tafelove krivulje, a od te točke postavljaju se granice potencijala $\pm 0,250\text{V}$ (slika 5.12).



Slika 5.11. Ispitivanje Tafelove krivulje

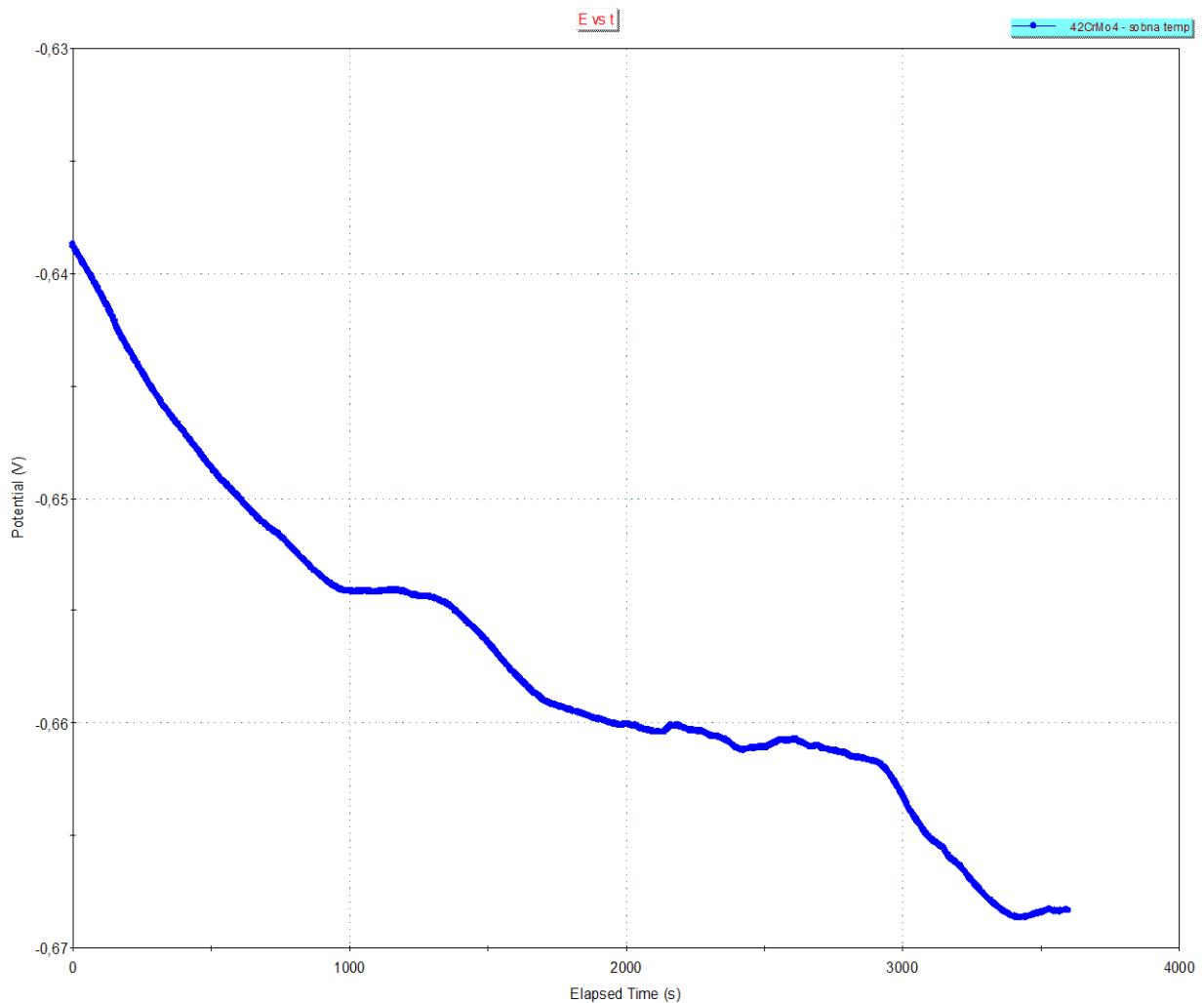


Slika 5.12. Parametri ispitivanja za Tafelovu krivulju

5.3. Rezultati elektrokemijskog ispitivanja

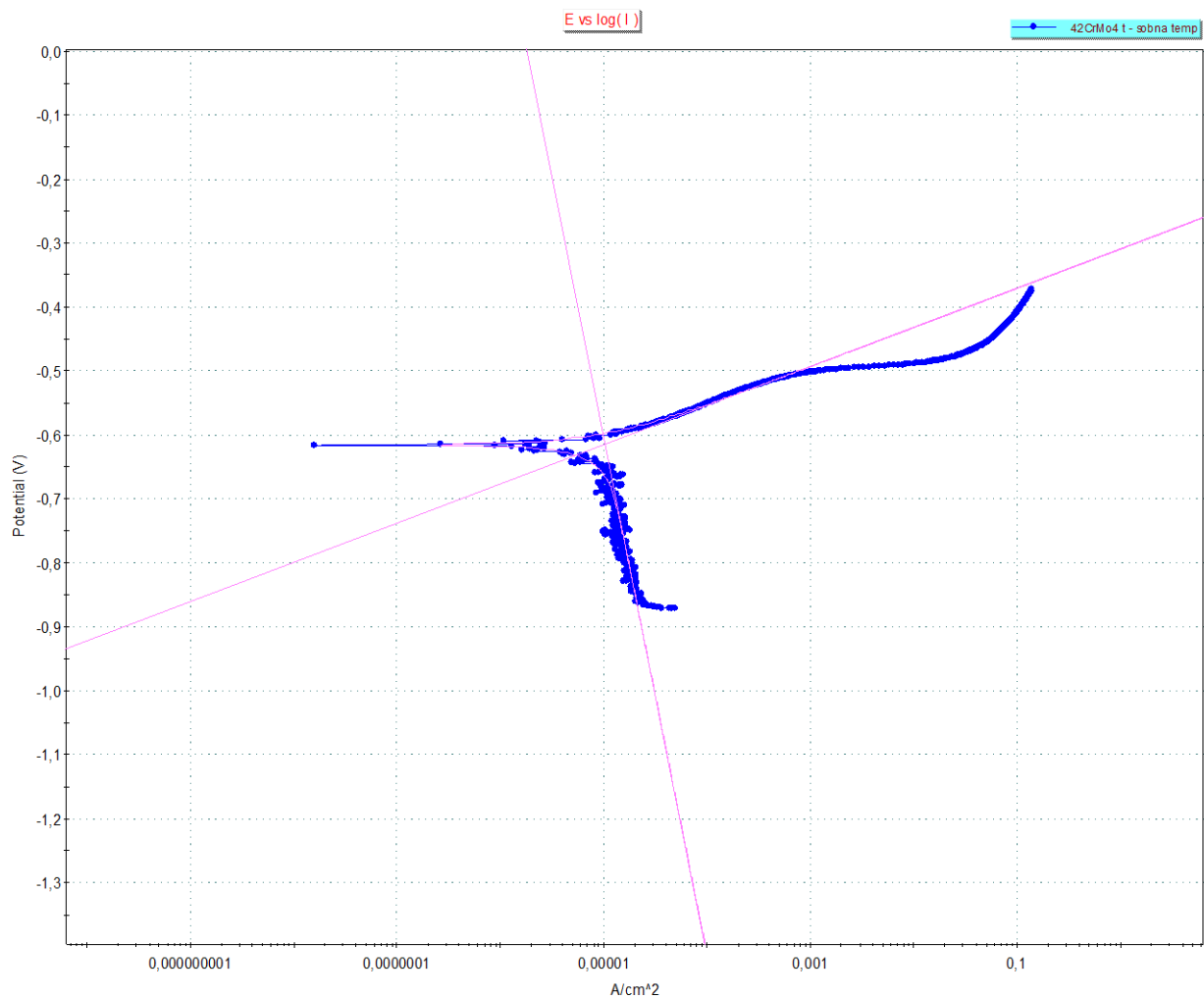
5.3.1. Ispitivanje pri temperaturi od 30 °C

Iz krivulje potencijala otvorenog strujnog kruga ispitnog uzorka na 30 °C (Slika 5.13.) zaključuje se da se na površini odvija korozijski proces jer izmjere potencijala idu prema negativnim vrijednostima. Na krivulju najviše utječe kretanje fluida u ćeliji te iz tog razloga ne pada kontinuirano. U početnom trenutku električni potencijal iznosi -0,639 V dok je nakon jednog sata dobiven potencijal otvorenog strujnog kruga od -0,668 V.



Slika 5.13. Krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga (30 °C)

Za određivanje brzine korozije korištena je formula (4.3.) pri čemu se vrijednost korozijske struje dobiva iz Tafelove krivulje (slika 5.14.).



Slika 5.14. Tafelova krivulja (30 °C)

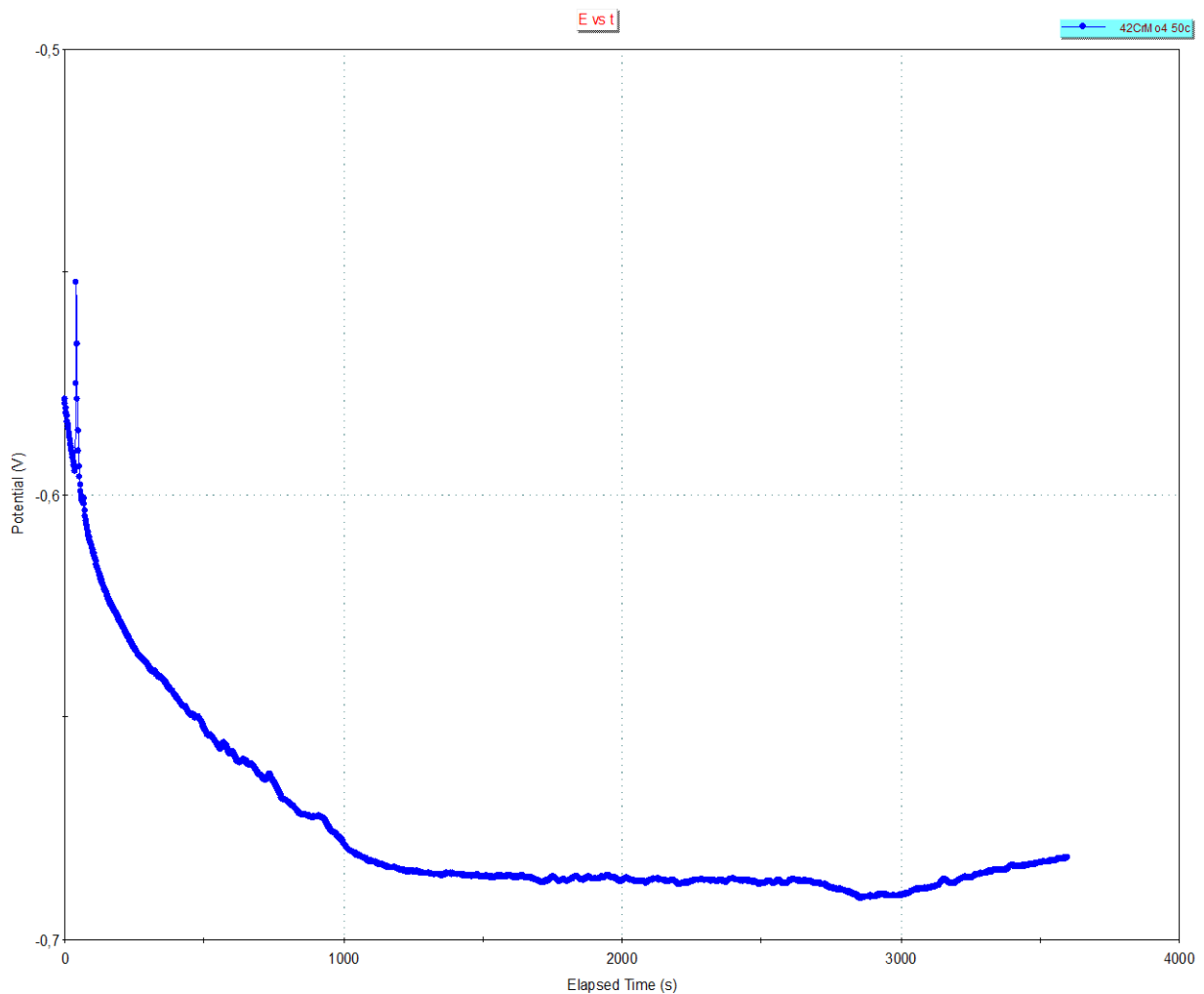
Sjecištem katodnog i anodnog pravca dobivena je vrijednost gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala. Dobiveni podatci prikazani su u tablici 5.2.

Tablica 5.2. Softverski određene vrijednosti iz Tafelove krivulje za 30 °C

1. UZORAK - 30°	
Korozijska struja [μA]	10,35
Korozijski potencijal [V]	-0,615
Brzina korozije [mm/god]	0,1206

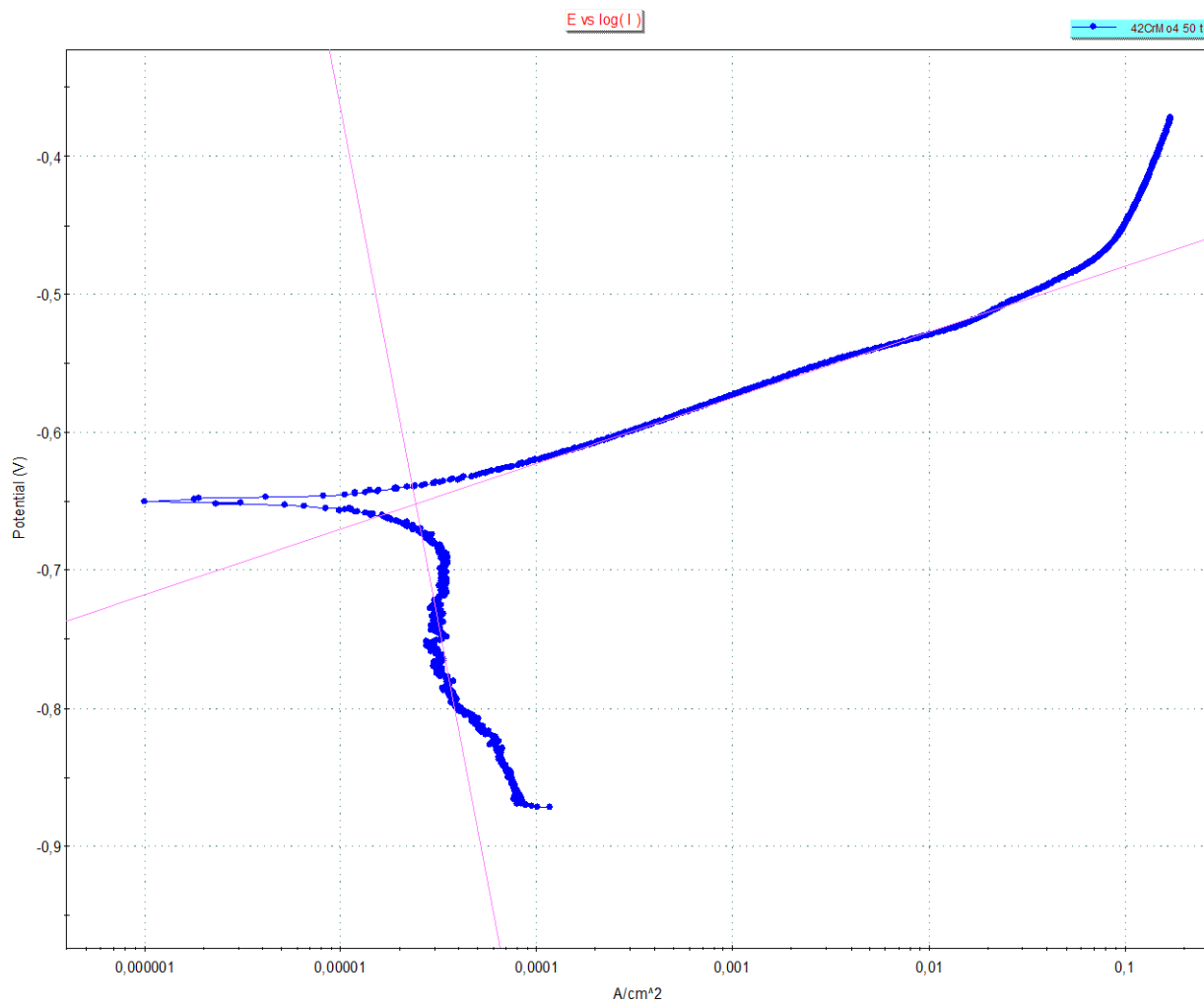
5.3.2. Ispitivanje pri temperaturi od 50 °C

Kao i kod prvog ispitnog uzorka i ovdje je iz krivulje potencijala otvorenog strujnog kruga (slika 5.15.) vidljivo da krivulja pada što znači da je uzorak nestabilan i dolazi od korozije. Pretpostavlja se da se nagli skok potencijala na početku dogodio zbog kratkog fizičkog pomaka peterograne ćelije pa je došlo do izmjene iona između vode i materijala pošto se tekućina promiješala. Iz razloga jer se većina elektrona zadržala na strani metala, krivulja se vrlo brzo vratila u padajući položaj. Potencijal otvorenog strujnog kruga koji služi za određivanje Tafelove krivulje iznosi -0,681 V.



Slika 5.15. Krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga (50 °C)

Kao i kod prethodnog uzorka, za dobivanje vrijednosti o brzini korozije kod ispitnog uzorka na temperaturi od 50 °C, potrebno je odrediti podatak o korozijskoj struji iz Tafelove krivulje. Na slici 5.16. prikazana je Tafelova krivulja za drugi ispitni uzorak.



Slika 5.16. Tafelova krivulja (50 °C)

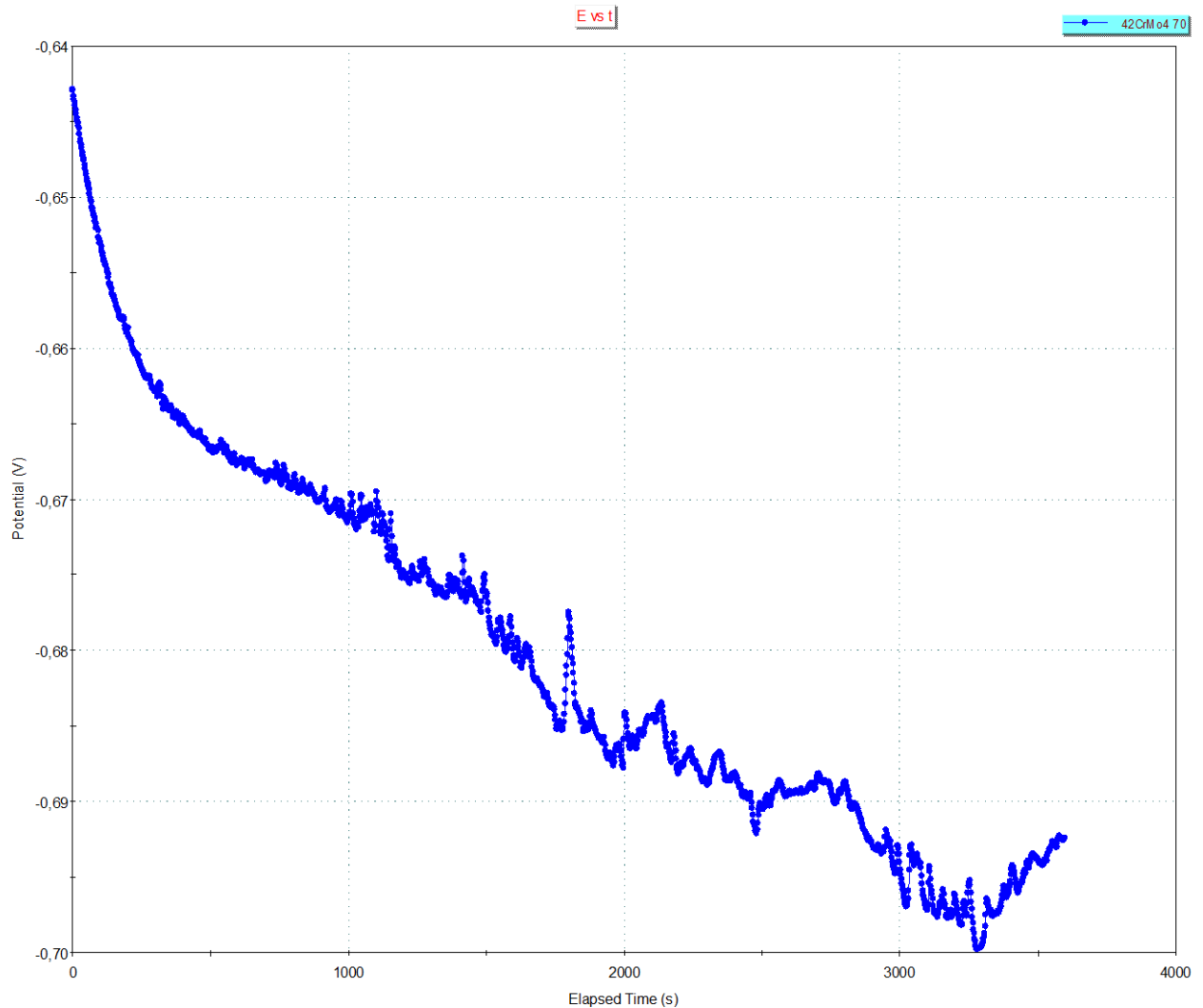
Prikaz podataka ispitivanja uzorka na temperaturi od 50 °C dobivenih iz Tafelove krivulje nalazi se u tablici 5.3.

Tablica 5.3. Softverski određene vrijednosti iz Tafelove krivulje za 50 °C

2. UZORAK - 50°	
Korozijska struja [μ A]	24,1
Korozijski potencijal [V]	-0,652
Brzina korozije [mm/god]	0,2808

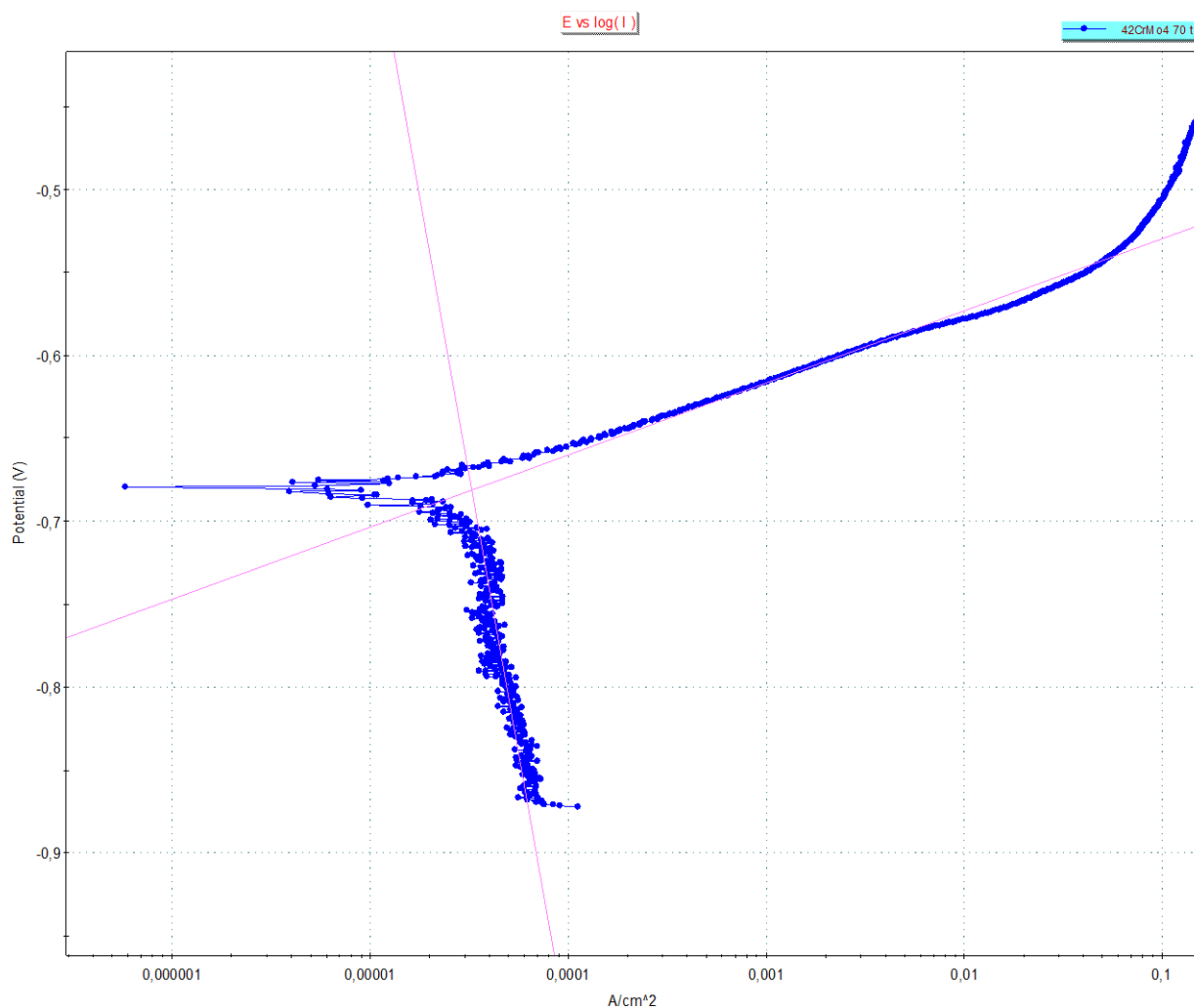
5.3.3. Ispitivanje pri temperaturi od 70 °C

Iz krivulje potencijala za treći ispitni uzorak na 70 °C (slika 5.17.) također je vidljivo da se potencijal kreće od negativnih prema negativnijim vrijednostima što dovodi do jasnog zaključka da pada i da se nisu stvarali nikakvi pasivni slojevi na površini pa je korozijski proces također aktivan. Završna točka krivulje potencijala otvorenog strujnog kruga iznosi -0,693 V.



Slika 5.17. Krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga (70 °C)

Tafelova krivulja za treći ispitni uzorak (70°C) prikazana je na slici 5.18.



Slika 5.18. Tafelova krivulja (70 °C)

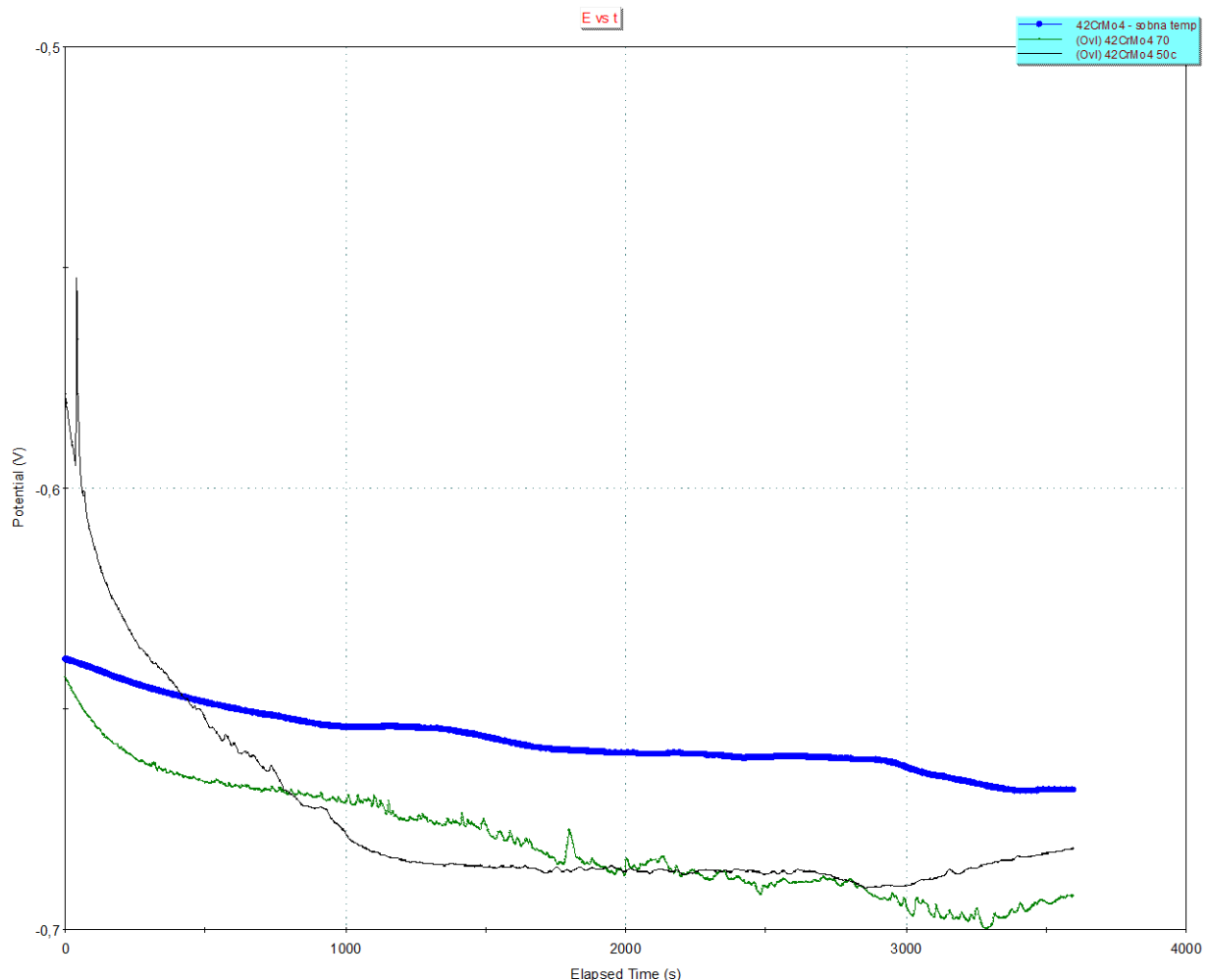
Prikaz podataka ispitivanja uzorka na temperaturi od 70°C dobivenih iz Tafelove krivulje nalazi se u tablici 5.4.

Tablica 5.4. Softverski određene vrijednosti iz Tafelove krivulje za 70 °C

3. UZORAK - 70°	
Korozijska struja [μA]	32,66
Korozijski potencijal [V]	-0,682
Brzina korozije [mm/god]	0,3805

5.3.4. Diskusija dobivenih rezultata

Na slici 5.19. prikazana je usporedba svih rezultata ispitnih uzorka krivulje potencijala otvorenog strujnog kruga. Plavom bojom prikazano je prvo mjerenje potencijala na 30 °C, crnom bojom prikazano je drugo mjerenje na 50 °C, dok je posljednje mjerenje ispitnog uzorka u peterogrljenoj ćeliji na temperaturi od 70 °C prikazano zelenom bojom.

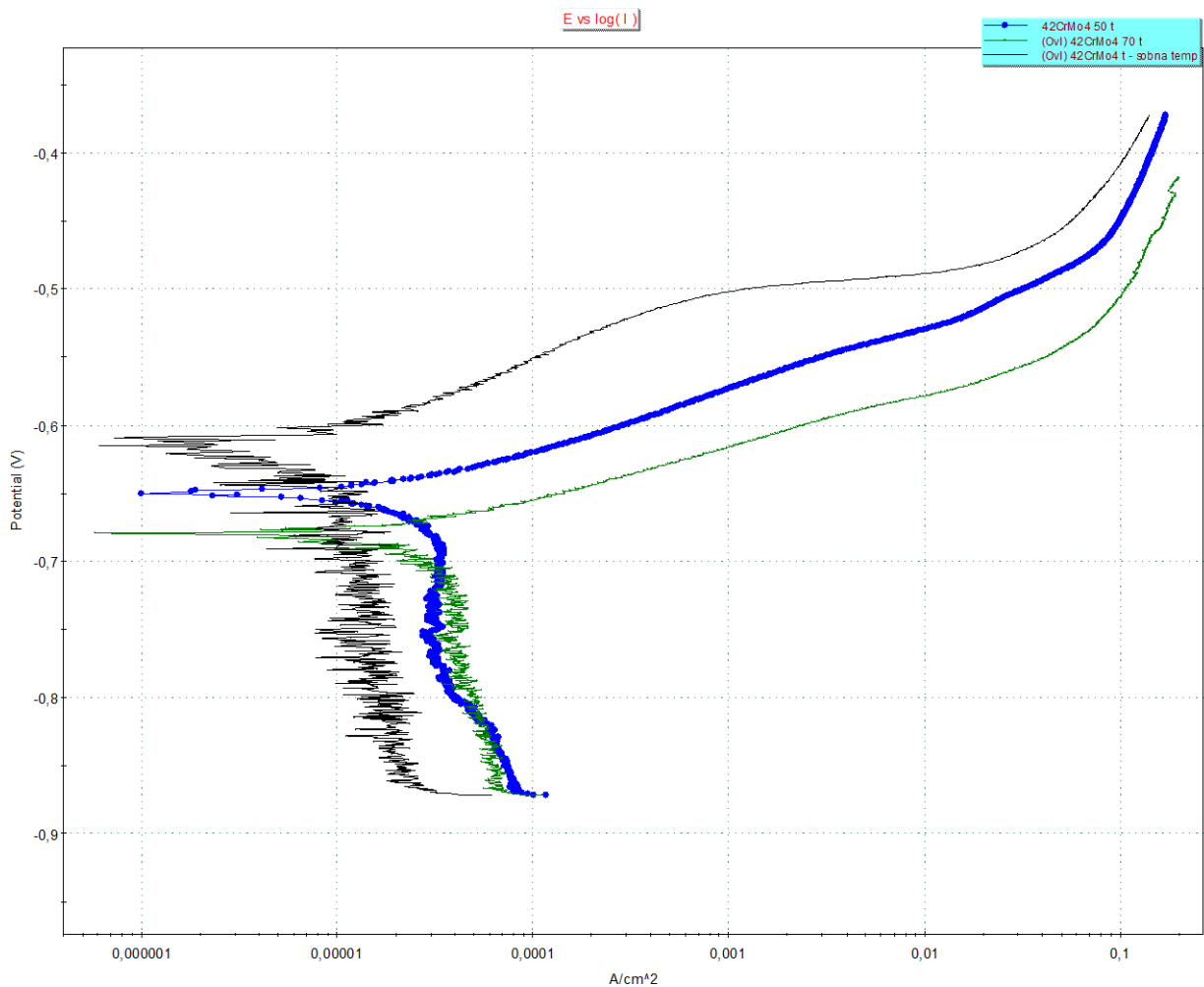


Slika 5.19. Krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga svih uzoraka

Kod svakog uzorka pad potencijala je negativan te je kod svih prisutna nestabilnost (na površini se odvija korozivni proces). Jedan od zaključaka prethodne krivulje je da što je viša temperatura potencijal otvorenog strujnog kruga je sve niži i time se pretpostavlja da je veća sposobnost korodiranja. Same krivulje ne padaju idealno iz razloga što peterogrljena ćelija nije dovoljno stabilna i na krivulju utječu razni vanjski utjecaji kao što su vibracije, zvukovi groma i sl. Najveći korozivni potencijal od -0,615 V dobiven je ispitivanjem pri temperaturi od 30 °C gdje je brzina korozije najniža, dok je najniži korozivni potencijal od -0,682 V dobiven ispitivanjem pri

temperaturi od 70 °C gdje je najveća brzina korozije. Time se zaključuje da je pri višim vrijednostima korozijskog potencijala brzina korozije niža.

Promatrajući Tafelove krivulje (slika 5.20.) vidljivo je da porastom temperature raste i korozijska struja čime će brzina prodiranja korozije biti veća iz razloga što se krivulje kreću prema dolje i udesno. Korozijska struja najniža je kod ispitnog uzorka pri 30 °C i iznosi 10,35 μA , dok je najviša kod ispitnog uzorka pri temperaturi od 70 °C i iznosi 32,66 μA .



Slika 5.20. Tafelova krivulja svih uzoraka

U tablici 5.5. nalaze se usporedbe svih rezultata ispitnih uzoraka.

Tablica 5.5. Usporedba rezultata ispitivanja

ISPITNI UZORAK	KOROZIJSKA STRUJA [μ A]	KOROZIJSKI POTENCIJAL [V]	BRZINA KOROZIJE [mm/god]
1. 42CrMo4 - 30 °C	10,35	-0,615	10,35
2. 42CrMo4 - 50 °C	24,1	-0,652	24,1
3. 42CrMo4 - 70 °C	32,6	-0,682	32,66

Temeljem provedenih ispitivanja doneseni su sljedeći zaključci:

- Niskolegirani čelik 42CrMo4 ne spada u korozivno postojane materijale.
- Porastom temperature 3,5 %-tne otopine NaCl-a s 30 °C na 50 °C brzina prodiranja korozije povećava se za 132,85 %.
- Porastom temperature 3,5 %-tne otopine NaCl-a s 50 °C na 70 °C brzina prodiranja korozije povećava se za 35,26 %.
- Porastom temperature 3,5 %-tne otopine NaCl-a s 30 °C na 70 °C brzina prodiranja korozije povećava se za 214,98 %.
- Pri višim temperaturama niskolegiriranog čelika 42CrMo4 veća je brzina korozije.

Na slici 5.21. prikazani su ispitni uzorci nakon provedbe eksperimentalnog djela u peteroglenoj čeliji na svim temperaturama.



Slika 5.21. Ispitni uzorci na kraju provedbe eksperimentalnog djela

6. ZAKLJUČAK

Korozija je posljedica fizikalno-kemijskog međudjelovanja metala i okoline. Prema mehanizmu djelovanja dijeli se na kemijsku i elektrokemijsku. Ključna razlika je u tome što kemijska nastaje u interakciji metala s neelektrolitima (nevodljiva okolina) dok je kod elektrokemijske metal u kontaktu s elektrolitom.

Korozija se prema obliku razaranja može podijeliti na opću, lokalnu, selektivnu te interkristalnu. Postoje i posebne vrste korozije, a to su biološka korozija, korozija uz mehanička djelovanja i korozija djelovanjem lutajućih struja.

Unutrašnji i vanjski čimbenici korozije uvelike utječu na proces korozije. Unutrašnji čimbenici korozije odnose se na materijal, dok se vanjski čimbenici odnose na nametnute fizikalne okolnosti i obilježja nekog medija. Materijal se zaštićuje od korozije smanjenjem uzroka oštećivanja korozije ili povećanjem otpora koroziji, da se ne ugrozi izgled metala ili smanji čvrstoća i sposobnost nosivosti konstrukcije. Postoje učinkovite metode za sprječavanje korozije koje mogu produžiti vijek trajanja metalne opreme pri čemu je nanošenje boja i lakova svakako jedan od najlakših i najjeftinijih načina za sprječavanje procesa korozije.

Postoje dvije osnovne metode ispitivanja brzine korozije, gravimetrijska i elektrokemijska gdje je elektrokemijskoj najveća prednost brzina provođenja te je korištena u eksperimentalnom dijelu. U eksperimentalnom dijelu provedeno je ispitivanje korozijskog ponašanja niskolegiranog čelika 42CrMo4 na različitim temperaturama elektrolita od 30 °C, 50 °C i 70 °C. Temeljem provedenih ispitivanja doneseni su sljedeći zaključci:

- a. Niskolegirani čelik 42CrMo4 ne spada u korozijski postojane materijale.
- b. Porastom temperature 3,5 %-tne otopine NaCl-a s 30 °C na 50 °C brzina prodiranja korozije povećava se za 132,85 %.
- c. Porastom temperature 3,5 %-tne otopine NaCl-a s 50 °C na 70 °C brzina prodiranja korozije povećava se za 35,26 %.
- d. Porastom temperature 3,5 %-tne otopine NaCl-a s 30 °C na 70 °C brzina prodiranja korozije povećava se za 214,98 %.
- e. Pri višim temperaturama niskolegiranog čelika 42CrMo4 veća je brzina korozije.

LITERATURA

- [1] ISO 8044:2020: „Corrosion of metals and alloys — Vocabulary“, 2020.
- [2] Esih, I.: „Osnove površinske zaštite“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.1
- [3] s Interneta, <https://www.bhamfast.com/fastener-corrosion/>, 04. 05. 2022.
- [4] R. W. Revie, H. H. Uhlig: „Corrosion and Corrosion Control - An Introduction to Corrosion“, Hoboken, New Jersey, SAD, John Wiley & Sons, 2008.
- [5] s Interneta, <https://aerocorner.com/blog/types-of-aircraft-corrosion/>, 04. 05. 2022.
- [6] S. S. Hanza: „Zaštita materijala - materijali s predavanja“, Rijeka, Tehnički fakultet Rijeka, 2020./2021.
- [7] V. Alar: „Kemijska postojanost metala“, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [8] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga: „Teorijske osnove korozivnih procesa i metode zaštite“, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje sveučilište u Zagrebu, 2011.
- [9] T. P. Silverstein: „Oxidation and Reduction: Too Many Definitions?“, Galway, School of Chemistry, National University of Ireland, 2020.
- [10] F. King: „Nuclear Corrosion Science and Engineering“, SAD, Woodhead Publishing, 2012.
- [11] C. Q. Jessen: „Stainless Steel and Corrosion, Daamstahl, Skanderborg“, 2011.
- [12] S. Lyon: „Corrosion of Carbon and Low Alloy Steels“, 2010.
- [13] s Interneta, <https://facilityexecutive.com/2017/06/galvanic-corrosion-what-to-do-about-it/>, 29. 05. 2022.
- [14] s Interneta, <https://www.industrialmetalsupply.com/blog/4-types-of-metal-that-are-corrosion-resistant-or-dont-rust>, 20.08.2022.
- [15] s Interneta, <https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-c06-cathodic.htm>, 20.08.2022.

[16] s Interneta, <https://www.laser-ing.com/blog/electrochemical-metal-protection>,

20.8.2022.

[17] s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/definition/334/corrosion-inhibitor>,

20.08.2022.

[18] D. Koren: „Osnove korozije i zaštita konstrukcije primjenom premaza“, Završni rad, Sveučilište Sjever, Varaždin, 2016.

[19] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.

[20] s Interneta, <https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/how-to-prevent-corrosion>,

20.08.2022.

POPIS SLIKA

Slika 2.1. Nekorodirani vijak (lijevo) i tri korodirana vijka (desno) [3]	2
Slika 2.2. Korozija u procjepu kod avionskog dijela [5].....	3
Slika 2.3. Wagnerova teorija kemijske korozije [6].....	5
Slika 2.4. Prirast mase oksidnog sloja po površini u ovisnosti o vremenu i tipu rasta [6].....	7
Slika 2.5. Korozija željeza ispod kapi vode [6].....	9
Slika 2.6. Model elektrokemijske korozije [6]	9
Slika 2.7. Ovisnost potencijala o gustoći struje [6]	11
Slika 2.8. Opća korozija čelične oplata trupa broda [7]	13
Slika 2.9. Primjer opće korozije: a) ravnomjerna korozija i b) neravnomjerna korozija. [7]	14
Slika 2.10. Rupičasta korozija [12]	15
Slika 2.11. Bubrenje čelika [6].....	16
Slika 2.12. Eksfolijacija Al-legure u morskoj atmosferi [6]	17
Slika 2.13. Korozija u procjepu [6]	17
Slika 2.14. Galvanska korozija [12]	18
Slika 2.15. Grafitizacija ventila iz sivog lijeva [6].....	19
Slika 2.16. Decinkacija mjedi [7].....	20
Slika 2.17. Interkristalna korozija austenitnog čelika [6].....	21
Slika 2.18. Biološka korozija u cijevi [7].....	22
Slika 2.19. Lom izazvan napetosnom korozijom [5]	23
Slika 2.20. Nastanak tarne korozije na osovini [6]	24
Slika 3.1. Smanjenje opasnosti od erozijske korozije [6]	28
Slika 3.2. Vrste katodne zaštite [7]	30
Slika 3.3. Ručno brušenje brusilicom [18].....	32
Slika 3.4. Pocinčani čavli [18]	34
Slika 3.5. Postupak bojanja [20].....	35
Slika 3.6. Emajlirani umivaonik [6]	36
Slika 4.1. Precizna vaga koja se koristi za gravimetrijsko ispitivanje	37
Slika 4.2. Peteroglana ispitna ćelija	39
Slika 4.3. Krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga [6].....	40
Slika 4.4. Tafelova krivulja [6]	41
Slika 5.1. Ispitni uzorci od niskolegiranog čelika 42CrMo4.....	42
Slika 5.2. Spektrometar GDS500A	43

Slika 5.3. Brusni papiri P180 i P1200	44
Slika 5.4. Ultrazvučni čistač.....	45
Slika 5.5. 96 % alkohol	45
Slika 5.6. Dijelovi eksperimentalnog rada	46
Slika 5.7. Korištena oprema eksperimentalnog dijela.....	46
Slika 5.8. Mjerenje otvorenog strujnog kruga.....	47
Slika 5.9. Podaci o materijalu (radnoj elektrodi).....	47
Slika 5.10. Parametri vremena ispitivanja.....	48
Slika 5.11. Ispitivanje Tafelove krivulje	48
Slika 5.12. Parametri ispitivanja za Tafelovu krivulju.....	48
Slika 5.14. Tafelova krivulja (30 °C)	50
Slika 5.15. Krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga (50 °C)	51
Slika 5.16. Tafelova krivulja (50 °C)	52
Slika 5.17. Krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga (70 °C)	53
Slika 5.18. Tafelova krivulja (70 °C)	54
Slika 5.19. Krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga svih uzoraka	55
Slika 5.20. Tafelova krivulja svih uzoraka.....	56
Slika 5.21. Ispitni uzorci na kraju provedbe eksperimentalnog djela	57

POPIS TABLICA

Tablica 2.1. Standardni elektrodni potencijal metala [6]	10
Tablica 2.2. Čimbenici korozije	12
Tablica 3.1. Prednosti i nedostaci vrućeg prskanja	33
Tablica 5.1. Kemijski sastav niskolegiranog čelika 42CrMo4.....	43
Tablica 5.2. Softverski određene vrijednosti iz Tafelove krivulje za 30 °C	50
Tablica 5.3. Softverski određene vrijednosti iz Tafelove krivulje za 50 °C	52
Tablica 5.4. Softverski određene vrijednosti iz Tafelove krivulje za 70 °C	54
Tablica 5.5. Usporedba rezultata ispitivanja	57

SAŽETAK I KLJUČNE RIJEČI

Svrha ovog diplomskog rada je ispitivanje i analiza utjecaja temperature na korozijsko ponašanje niskolegiranog čelika. U teoretskom dijelu rada opisani su korozijski procesi te osnovno objašnjene značajke kemijske i elektrokemijske korozije. Analizirani su unutrašnji i vanjski čimbenici korozije te su objašnjene vrste korozije prema obliku korozijskog razaranja metala. Razrađene su metode zaštite materijala od korozije te su opisane i obrađene dvije osnovne metode ispitivanja brzine korozije. U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je elektrokemijsko ispitivanje utjecaja temperature na brzinu korozije niskolegiranog čelika 42CrMo4 pri različitim vrijednostima temperatura od 30 °C, 50 °C i 70 °C, uz konstantan udio NaCl otopine od 3,5 %. Temeljem eksperimenta utvrđeno je da niskolegirani čelik 42CrMo4 ne spada u korozijski postojane materijale te da povećanjem temperature elektrolita brže dolazi do korozijske reakcije. Porastom temperature sa 30 °C na 70 °C brzina korozije porasla je za 214,98 %.

Ključne riječi: korozijski proces, elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije, niskolegirani čelik, zaštita od korozije

SUMMARY AND KEY WORDS

The purpose of this thesis is examination and analysis of the influence of temperature on the corrosion behavior of low-alloy steel. In the theoretical part of the work, corrosion processes and basic features of chemical and electrochemical corrosion are described and explained. The internal and external factors of corrosion are analyzed and the types of corrosion are explained according to the form of corrosion destruction of metals. Methods of protecting materials from corrosion have been elaborated, and two basic methods of corrosion rate testing have been described and processed. In the experimental part of the work, an electrochemical test of the effect of temperature on the corrosion rate of low-alloy steel 42CrMo4 was carried out at different temperature values of 30 °C, 50 °C and 70 °C, with a constant proportion of NaCl solution of 3,5 %. Based on the conducted experiments, it was concluded that low-alloy steel 42CrMo4 cannot be classified as corrosion-resistant material and that the rate of corrosion reaction is conditioned by the increase of temperature of the electrolyte. The increase of temperature from 30 °C to 70 °C increased the rate of corrosion reaction for 214,98 %.

Key words: corrosion process, electrochemical testing of corrosion rate, low - alloy steel, corrosion protection