

# Utjecaj mikrostrukture na korozijsku otpornost čelika

---

Prikratki, Karlo

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:190:821723>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-04**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U RIJECI

**TEHNIČKI FAKULTET**

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**UTJECAJ MIKROSTRUKTURE NA KOROZIJSKU  
OTPORNOST ČELIKA**

Rijeka, srpanj 2022.

Karlo Prikratki

0069077919

SVEUČILIŠTE U RIJECI

**TEHNIČKI FAKULTET**

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**UTJECAJ MIKROSTRUKTURE NA KOROZIJSKU  
OTPORNOST ČELIKA**

Mentor: izv. prof. dr. sc. Sunčana Smokvina Hanza

Komentor: doc. dr. sc. Matej Fonović

Rijeka, srpanj 2022.

Karlo Prikratki

0069077919

**SVEUČILIŠTE U RIJECI**  
**TEHNIČKI FAKULTET**  
**POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE**

Rijeka, 11. ožujka 2022.

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

## ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: **Karlo Prikratki (0069077919)**  
Studij: **Diplomski sveučilišni studij strojarstva**  
Modul: **Tehnološko informatičko inženjerstvo**

Zadatak: **Utjecaj mikrostrukture na korozijsku otpornost čelika / Influence of microstructure on the Corrosion Resistance of Steel**

### Opis zadatka:

Opisati korozijske procese i vrste korozije prema obliku korozijskog razaranja. Utvrditi i opisati metode zaštite od korozije. Analizirati unutrašnje i vanjske čimbenike korozije. Analizirati postupke toplinske obrade te utjecaj mikrostrukture na korozijsku otpornost čelika. Opisati elektrokemijska korozijska ispitivanja.

U eksperimentalnom dijelu rada, provesti elektrokemijsko ispitivanje korozije čelika prije i nakon toplinske obrade. Opisati materijal, postupak ispitivanja, korištenu opremu i pribor. Rezultate ispitivanja kritički analizirati.

Dati odgovarajuće zaključke.

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

*Karlo Prikratki*

Zadatak uručen pristupniku: 21. ožujka 2022.

Mentor:

*Sunčana Smokvina Hanza*

Izv. prof. dr. sc. Sunčana Smokvina Hanza

*Matej Fonović*

Doc. dr. (sc) Matej Fonović (komentor)

Predsjednik povjerenstva za  
diplomski ispit:

*Kristian Lenić*

Prof. dr. sc. Kristian Lenić

# IZJAVA

Izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod nazivom „Utjecaj mikrostrukture na korozijsku otpornost čelika“ koristeći se vlastitim znanjem, literaturom i provedenim istraživanjima te uz konzultacije s mentorom.

Karlo Prikratki

---

# ZAHVALA

Želim se osobito zahvaliti mentorici ovog diplomskog rada, izv. prof. dr. sc. Sunčani Smokvina Hanza i komentoru doc. dr. sc. Mateju Fonoviću na uloženom vremenu, trudu, strpljenju, predloženim idejama te ponajviše prenesenom znanju.

Zahvale idu i izv. prof. dr. sc. Dariju Iljkiću i asistentu Dariju Kvirgiću na njihovom doprinosu kod provedbe eksperimentalnog dijela ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se obitelji i djevojci koji su mi bili velika podrška, ne samo za vrijeme izrade diplomskog rada, već tijekom cijelog fakultetskog obrazovanja.

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PROCESI KOROZIJE .....	2
2.1. Općenito o koroziji .....	2
2.2. Korozija s ekonomskog gledišta .....	4
2.3. Unutrašnji i vanjski čimbenici korozije .....	5
2.4. Podjela korozijskih procesa.....	6
2.5. Korozija u različitim okolinama .....	7
2.6. Klasifikacija korozije prema mehanizmu djelovanja .....	8
2.6.1. Kemijska korozija metala .....	9
2.6.2. Elektrokemijska korozija metala .....	11
2.7. Elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije .....	16
3. KLASIFIKACIJA KOROZIJE PREMA OBLIKU KOROZIJSKOG RAZARANJA .....	21
3.1. Osnovni oblici korozijskog razaranja .....	21
3.1.1. Opća korozija.....	22
3.1.2. Lokalna korozija.....	24
3.1.3. Selektivna korozija.....	29
3.1.4. Interkristalna korozija .....	31
3.2. Posebni oblici korozijskog razaranja .....	33
3.2.1. Biološka korozija.....	34
3.2.2. Korozija uz mehanička djelovanja .....	36
3.2.3. Korozija djelovanjem lutajućih struja .....	41
4. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE.....	43
4.1. Odabir materijala .....	43
4.2. Konstrukcijsko-tehnološke mjere.....	45
4.3. Elektrokemijska zaštita .....	46
4.3.1. Anodna zaštita.....	46
4.3.2. Katodna zaštita .....	47
4.4. Zaštita inhibitorima .....	48
4.5. Zaštita prevlačenjem .....	49
4.5.1. Metalne prevlake.....	50
4.5.2. Anorganske nemetalne prevlake.....	51
4.5.3. Organske nemetalne prevlake .....	52

5. POSTUPCI TOPLINSKE OBRADE .....	54
5.1. Žarenje .....	56
5.1.1. Normalizacijsko žarenje .....	57
5.1.2. Rekristalizacijsko žarenje .....	58
5.1.3. Meko (sferoidizacijsko) žarenje .....	58
5.1.4. Žarenje za redukciju zaostalih naprezanja .....	59
5.2. Kaljenje .....	59
5.3. Popuštanje .....	60
5.4. Poboljšavanje .....	61
5.5. Cementiranje .....	63
5.6. Nitiranje .....	64
5.7. Boriranje .....	65
6. Eksperimentalni dio .....	66
6.1. Materijal .....	66
6.2. Toplinska obrada uzoraka .....	67
6.3. Elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije čelika .....	71
6.4. Rezultati eksperimenta .....	75
6.4.1. Ispitivanje uzorka u normaliziranom stanju .....	75
6.4.2. Ispitivanje cementiranog uzorka .....	79
6.4.3. Diskusija dobivenih rezultata .....	82
7. ZAKLJUČAK .....	86
LITERATURA .....	88
POPIS SLIKA .....	92
POPIS TABLICA .....	95
SAŽETAK .....	96
ABSTRACT .....	97



## 1. UVOD

Korozija se karakterizira kao proces koji neumoljivo napreduje, sa ili bez ljudske prisutnosti, te stvara nepovratna oštećenja na gotovo svim poznatim materijalima. Čak i okolni zrak bogat vlagom i kisikom može započeti ovaj devastirajući proces. Osim metala, ovom pojavom mogu biti zahvaćeni i drugi konstrukcijski materijali poput betona, keramike, stakla i polimera. Neophodno je razumijevanje procesa koji vode do korozije te iznaći načine, ako već ne eliminiranja, onda barem kočenja spontanog procesa. Stoga, na pomno projektiranim konstrukcijama nužna je adekvatna korozijska zaštita radi osiguravanja dugotrajnosti, funkcionalnosti i predviđenih eksploatacijskih svojstava.

Toplinska obrada predstavlja postupak namjernog izlaganja materijala povišenoj temperaturi, držanja na toj temperaturi traženo vrijeme te naposljetku hlađenja određenom brzinom. Postupci toplinske obrade provode se radi postizanja tražene mikrostrukture, a u skladu s time i poželjnih mehaničkih, fizikalnih i kemijskih svojstava. Kako bi se proveo na ispravan način, za postupak je potrebno koristiti specijaliziranu opremu za zagrijavanje i kontrolu temperature. Iako se toplinska obrada provodi se svrhom poboljšanja mehaničkih svojstava metalnih materijala, pri njoj dolazi i do promjene korozijske otpornosti čelika, što je posljedica promjene mikrostrukture.

Cilj ovog diplomskog rada je analiza utjecaja mikrostrukture na korozijsku otpornost čelika. Rad je podijeljen na teorijski i eksperimentalni dio. Nakon uvodnog poglavlja, drugo poglavlje informira temeljnim činjenicama o korozijskim procesima, ekonomskom aspektu korozije, unutarnjim i vanjskim čimbenicima korozije te o koroziji u različitim okolinama. Ostatak poglavlja donosi podjelu korozije s obzirom na mehanizam djelovanja te opis elektrokemijskih ispitivanja brzine korozije. U trećem poglavlju procesi korozije klasificiraju se prema obliku korozijskog razaranja. Metode zaštite od korozije obuhvaćene su četvrtim poglavljem. Posljednje teoretsko poglavlje posvećeno je toplinskim postupcima i utjecaju mikrostrukture na korozijsku postojanost. U eksperimentalnom dijelu rada sprovedena je toplinska obrada cementiranja te elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije čelika C15E (Č1221) u 3,5%-tnoj vodenoj otopini NaCl prije i nakon toplinske obrade. Korištena oprema i pribor, materijal, postupak ispitivanja te dobiveni rezultati prikazani su u šestom poglavlju te su u skladu s time dani i adekvatni zaključci.

## 2. PROCESI KOROZIJE

### 2.1. Općenito o koroziji

Pojam korozija proizlazi iz latinske riječi „corrodere“ što bi značilo nagrizzati. Taj izraz se općenito koristi u tehničkom smislu za kemijsko oštećivanje svih znanih čvrstih materijala [1]. Primjer korozije karoserije automobila vidljiv je na slici 2.1.



Slika 2.1. Primjer korozije na karoseriji automobila [2]

Kemijsko oštećivanje materijala mogu izazvati vlažna atmosfera, oborine (kiša, magla, rosa itd.), vlažno tlo, slatka i morska voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli i drugih tvari, taline spojeva, vrući plinovi, neprikladna maziva, druge organske tekućine, itd. Pritom se materijal kemijski mijenja, odnosno korodira počevši od površine prema unutrašnjosti [1].

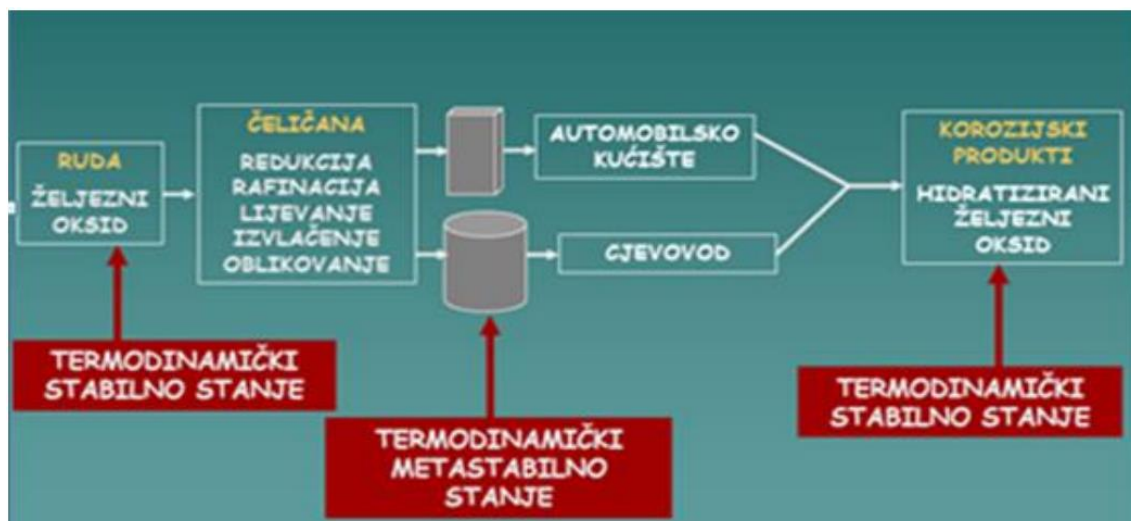
Korozija predstavlja propadanje i gubitak materijala te njegovih vitalnih karakteristika uslijed kemijskih, elektrokemijskih ili nekih drugih reakcija materijala izloženog korozivnoj okolini. Korozija metala i nemetala nastaje zbog postepene okolišne interakcije na površini materijala raznih konstrukcija te postrojenja. Korozija nepovratno narušava mikrostrukturu, mehanička svojstva i estetsku pojavu materijala. Hrđanje i drugi tipovi propadanja drastično smanjuju kapacitet cjevovoda i ostale opreme rezultirajući smanjenjem izlaznih vrijednosti i gubitkom opreme te u najgorem slučaju i tragičnim ishodima. Stoga se preporuča korištenje antikorozivne zaštite koja usporava korozijska oštećenja na dijelovima konstrukcija i opreme [3].

Tri najutjecajnija faktora vezana za nastanak korozije su materijal, okoliš i mehanički uzroci. Karakteristike materijala poput uključaka i nepravilnosti u metalu, segregacije na granicama zna

metala te kontakt različitih materijala ili komponenata čvrste otopine imaju značajan utjecaj na pojavu korozije. Okoliš diktira bitne značajke poput prisutnosti kloridnih ili drugih agresivnih iona, koncentracijskih i temperaturnih gradijenata, lutajućih struja, prisutnosti adsorbiranog vodika na metalu, velike brzine protoka elektrolita, prisutnosti rupa, pukotina, nakupina, itd. Naposljetku, mehanički uzroci odnose se na statička i fluktuirajuća naprezanja [4].

S obzirom na korozijsko ponašanje razlikuju se imuni, aktivni i pasivni materijali. Imuni materijali predstavljaju materijale koji ne korodiraju jer ne postoji afinitet za proces korozije. Ukoliko materijali korodiraju, radi se o aktivnim materijalima. Pasivni materijali vrlo sporo korodiraju zbog snažnog kočenja procesa korozije [5].

Većina metala postoji u prirodi u vezanom stanju (u obliku spojeva). Njihove rude ili prirodni spojevi moraju se podvrgnuti pirometalurškim postupcima i procesima kemijske rafinacije koji zahtijevaju dodavanje energije da bi se rude dovele do metalnog stanja. Metalno stanje predstavlja stanje koje sadrži visoku energiju. Prirodna težnja metala je spojiti se s drugim tvarima i oslobađanjem energije vratiti se u stanje niže energije. Ovo smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila korozijskih reakcija. Dakle, spontana kemijska reakcija ide uz oslobađanje energije za razliku od onih reakcija u kojima treba uložiti energiju – one se ne događaju spontano [6]. Na slici 2.2. je karikirano termodinamički uzrok odvijanja korozije.



Slika 2.2. Prikaz termodinamičkog uzroka korozije [6]

Uzroci, načini djelovanja i oblici korozijskog razaranja čine koroziju aktualnom problematikom gotovo svakog strojarskog područja te je neophodno usvojiti procese po kojima se ona odvija, materijale koji su njome zahvaćeni i metode zaštite.

## 2.2. Korozija s ekonomskog gledišta

Korozija uzrokuje godišnji gubitak značajnog postotka BDP-a u svijetu te je stoga postala globalni problem. Gospodarska kriza svake zemlje treba uzeti u obzir koroziju kao izuzetno bitan čimbenik [7]. Ekonomski aspekt korozije je izuzetno bitan te raste s industrijalizacijom. Ukupnu štetu izazvanu korozijom je gotovo nemoguće izračunati, a strmoglavo raste primjenom skupih materijala osjetljivih na koroziju.

Korozija negativno djeluje na proizvode i industrijsku opremu tako da im skraćuje vijek trajanja, smanjuje masu i upotrebnu vrijednost metala. Kao posljedica javlja se povećanje troškova i pojava većih šteta. [8] Neke od posljedica uzrokovane korozijom prikazane su slikom 2.3.



Slika 2.3. Posljedice korozijskog djelovanja [6]

U današnje vrijeme gospodarski značaj korozije postaje sve veći zato što se često različiti metalni materijali koriste u uvjetima kao što su visoka naprežanja, temperature i tlakovi, zagađeni okoliš te različite nagrizajuće kemikalije [8].

Korozija smanjuje životni vijek materijala, a nikome nije u cilju skratiti vijek trajanja neke konstrukcije. Također, ona poskupljuje održavanje metalnih konstrukcija, čime uzrokuje gubitke u proizvodnji, zastoje u radu, havarije i nesreće, ugroženost zdravlja ljudi, ekološke katastrofe, propadanje kulturne baštine i sl. Korozija je danas jedan od važnih čimbenika svjetske krize materijala i energije te uzrok je znatnih gubitaka u gospodarstvu svake zemlje. Primjerice, prema

istraživanju iz 2003. godine u SAD-u direktni troškovi korozije iznose: 3.1% BDP-a, 276 milijardi US \$ odnosno 1000 US \$ godišnje po stanovniku. Ovi podaci nisu cjeloviti budući da njima nisu obuhvaćene sekundarne štete nastale od korozije, npr. nesreće, ugroženost zdravlja ljudi, gubici u proizvodnji, teške ekološke katastrofe, propadanje spomeničke baštine i dr. Istraživanja su pokazala da se četvrtina šteta od korozije može spriječiti uporabom suvremenih tehnologija zaštite [4].

Razlikuju se dvije osnovne vrste troškova: izravni i neizravni. Izravni se odnose na operatera odnosno vlasnika nekog postrojenja, a indirektni na samog korisnika. Istraživanjima je zaključeno kako je indirektni troškove teže utvrditi od neizravnih [9].

Istraživanja provedena 2003. godine u SAD-u ukazuju na direktne troškove korozije poput održavanja i zamjene korodirane opreme te provođenja antikorozivne zaštite. Indirektni troškovi izazvani korozijom odnose se na zaustavljanje proizvodnje, smanjenje stupnja iskoristivosti, gubitak proizvoda poput curenja iz cjevovoda te kontaminaciju okoliša i proizvoda [10].

### **2.3. Unutrašnji i vanjski čimbenici korozije**

Ako se pojavi mehanička, kemijska, električna ili biološka pokretačka sila može doći do oštećenja konstrukcijskog materijala. Kojom brzinom će doći do oštećenja konstrukcijskog materijala ovisi o iznosu te sile. Brzina oštećivanja bit će veća što je veća pokretačka sila. Jačina otpora kao i veličina pokretačke sile ovisi o vanjskim i unutrašnjim čimbenicima korozije. Ako dođe do kombinacije unutarnjih i vanjskih čimbenika rezultat je još veća pokretačka sila koja vodi prema znatno bržem i većem oštećenju materijala. Oštećenje materijala se tada javlja jer su otpori prema pokretačkoj sili puno manji pa ne mogu usporiti oštećenje, te se iz tog razloga zaštita koristi za dva cilja: smanjenje i poništenje sile pokretanja, te povećanje otpora da se opire sili pokretanja [5].

Kod govora o unutarnjim čimbenicima, misli se na materijal izložen korozivnom djelovanju, a vanjski čimbenici odnose se na fizikalne uvjete odnosno obilježja okolnog medija kojem je materijal izložen.

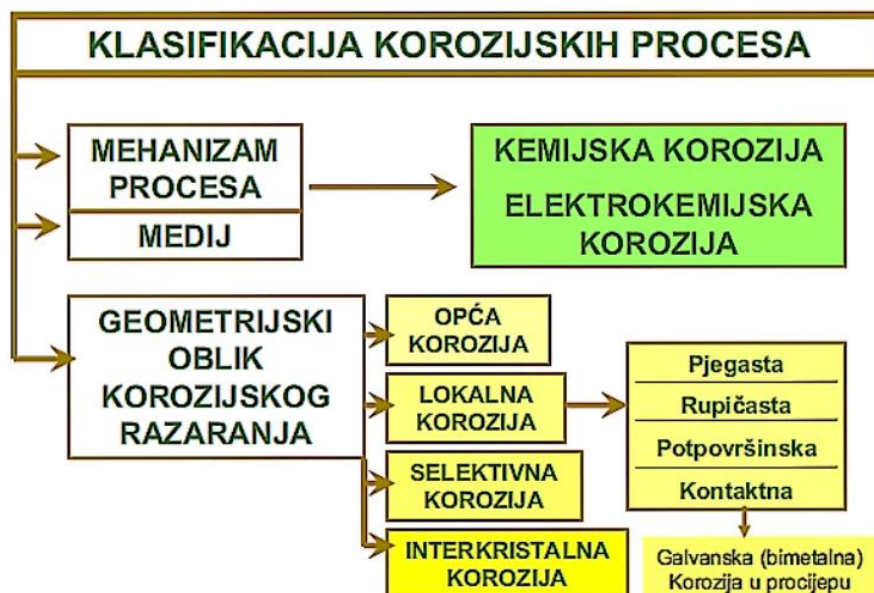
Unutrašnji čimbenici korozije definirani su sastavom materijala, nesavršenostima kristalne rešetke, zaostalim mehaničkim naprezanjima (posljedica oblikovanja deformiranjem), oblikom predmeta i stanjem površine [11].

Vanjski čimbenici korozije obuhvaćaju sastav i čistoću okolnog medija, brzinu i turbulenciju gibanja medija, tlak, temperaturu, izloženost zračenju, mehanička naprezanja i kontakt s drugim materijalima [11].

Brzina nastajanja korozije ovisi o termodinamičkim i kinetičkim uvjetima, odnosno o navedenim činiteljima. Navedeni činitelji utječu na pokretačku silu korozije i na otpore koji se suprotstavljaju toj sili. Korozija je uvijek spontan proces, čija je pokretačka sila kemijski afinitet između tvari u materijalu i mediju [11].

## 2.4. Podjela korozijskih procesa

Općenito, procesi korozije klasificiraju se s obzirom na mehanizam procesa korozije i prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja kao što je prikazano slikom 2.4. S obzirom na mehanizam procesa razlikuju se kemijska i elektrokemijska korozija (ovisno o električnoj provodljivosti okolnog medija kojem je materijal izložen). Podjela s obzirom na geometrijski oblik korozijskog razaranja je na opću, lokalnu, selektivnu i interkristalnu koroziju. Sama pojava korozije dešava se kod metalnih i nemetalnih materijala pa se skladno tome dijeli i na koroziju metala, odnosno nemetala.



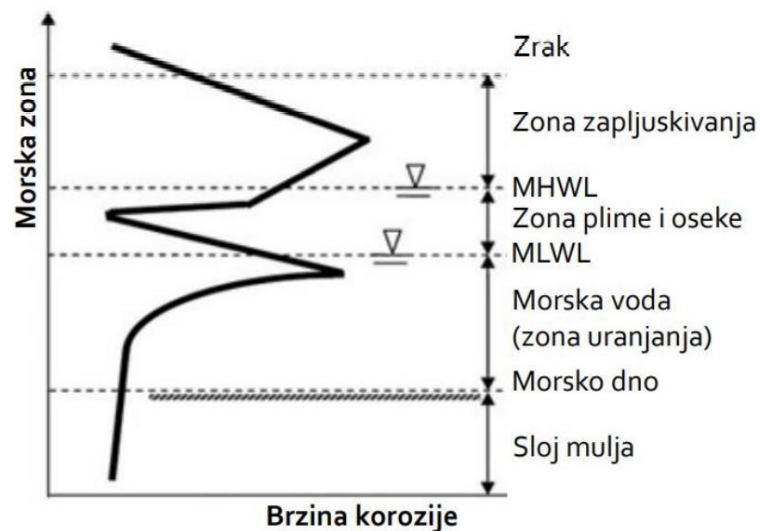
Slika 2.4. Klasifikacija procesa korozije [10]



## 2.5. Korozija u različitim okolinama

Prema okolini postoji više tipova korozije, to su korozija u morskoj vodi, korozija u tlu i atmosferska korozija. Najopasnija korozija javlja se u tlu ili morskoj vodi [8].

Morska voda sadrži velike koncentracije soli pa posljedično tome ima visoku pH vrijednost i visoki salinitet. Izuzetna svojstva električne vodljivosti posljedica su velikog stupnja disocijacije te predstavlja vrlo korozivni elektrolit i jedan od najznačajnijih uzročnika pojave korozije. Slika 2.5. prikazuje brzinu korozije u morskoj okolini (npr. sidreni lanac uronjen u morskoj vodi). U takvom slučaju područje djelovanja korozije se dijeli u četiri smislene zone: zona zraka, zona zapljuskivanja, zona pod morem i posljednja zona u sloju mulja.



Slika 2.5. Brzina korozije u morskoj okolini [12]

Zbog izloženosti korozivskim produktima vjetru, vlaženju, sušenju i naglih temperaturnih promjena koji sprečavaju ostvarivanje zaštite, brzina korozije kod zapljuskivanja je mnogo veća (četiri puta) u odnosu na uronjeni dio i to je jedan od maksimuma prikazanih na slici. Drugi maksimum nalazi se malo ispod razine oseke, a minimalna brzina korozije javlja se u području plime. Iz toga se može zaključiti da je zona plime dobro aerirano područje koje se javlja u obliku katode, a područje metala koje se nalazi malo ispod površine morske vode je anodno. Prema tome se može zaključiti da je u mjestima promjene koncentracije kisika na površini metala brzina korozije najveća [8].

Tlo je kompleksni aglomerat minerala, vode, plinova i organske tvari. Svaka sastavnica utječe na brzinu i razvoj korozije, te je stoga tlo najkompleksniji sustav za procjenu. Korozija u tlu se

odvija po elektrokemijskom mehanizmu djelovanja prvenstveno zbog utjecaja vlažnosti i zbijenosti tla [13].

Propusno tlo lako propušta vodu i omogućava njeno dugotrajno zadržavanje u podzemlju gdje će nepovratno narušiti bilo koju neadekvatno zaštićenu metalnu konstrukciju koja se tu zatekne. U tlu su ukopani razni spremnici, vodovodi, naftovodi, plinovodi i ostale konstrukcije koje imaju ključnu ulogu u normalnom svakodnevnom funkcioniranju čitavih gradova i mjesta [14].

Najrasprostranjenija i najuočljivija vrsta korozijskog procesa je atmosferska korozija. Uzrok tome su kisik i vlaga iz atmosfere, no procesi se odvijaju puno sporije nego u vodenim površinama ili tlu. Atmosferska korozija može se podijeliti na ruralnu, gradsku, maritimnu, industrijsku i koroziju u zatvorenim prostorima [4].

U atmosferi stalno postoji vodena para koja kondenzira na površini metala i na taj način tvori korozijski članak pa iz toga slijedi da atmosferska korozija pripada elektrokemijskom tipu korozije. Prašina, plinovi te nečistoće koje postoje u zraku poboljšavaju kondenzaciju vlage na metalnoj površini [8].

## **2.6. Klasifikacija korozije prema mehanizmu djelovanja**

Osnovna i najvažnija klasifikacija korozije temelji se na električnoj vodljivosti medija koji sudjeluje u korozijskim procesima na metalima i nemetalima. Kao što je prikazano slikom 2.6., s obzirom na mehanizam djelovanja, korozija se dijeli na kemijsku odnosno elektrokemijsku koroziju.

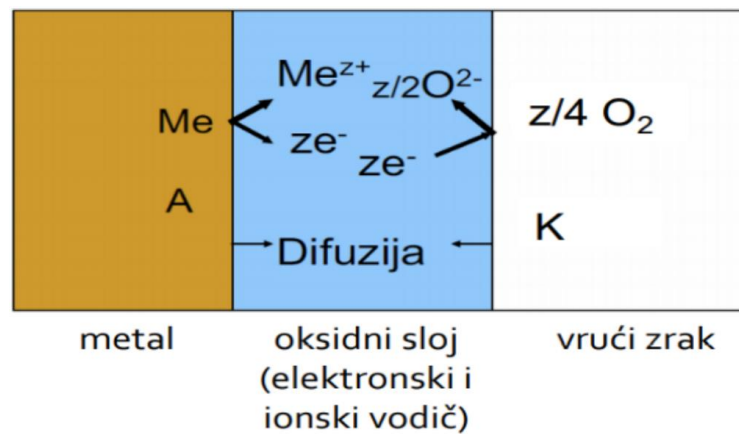




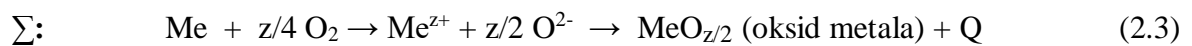
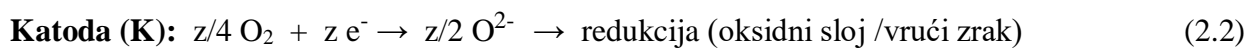
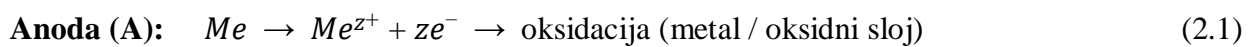
Slika 2.6. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja [6]

### 2.6.1. Kemijska korozija metala

Kemijska korozija metala stvara se reagiranjem atoma metala koji se nalaze u kristalnoj rešetci, uz sudjelovanje električki nevodljive okoline, gdje najčešće nastaju oksidi i sulfidi (molekule spoja). Kemijska korozija još nosi naziv plinska korozija koja se javlja kod vruće obrade metala kao što su zavarivanje, lijevanje, kovanje, žarenje, kaljenje i sl. Takav oblik korozije nastaje u uvjetima izloženosti površine vrućim suhim plinovima pri čemu je onemogućeno stvaranje vodene otopine na površini metala. Kemijsku koroziju mogu prouzročiti organske tekućine pod uvjetom da su bezvodne kako ne bi došlo do elektrokemijske korozije. Tekućine za razrjeđivanje boja i lakova, tekućine za odmašćivanje, nafta i njezini derivati su najbitnije tekućine bez vode. Ovaj tip korozije javlja se na području djelovanja maziva na pojedine dijelove strojeva [15]. Oksidacija metala na vrućem zraku prikazana je slikom 2.7.



Slika 2.7. Oksidacija metala na vrućem zraku



Izraz 2.1 predstavlja reakciju oksidacije na anodi kojom nastaju metalni kationi  $Me^{z+}$  i slobodni elektroni  $ze^{-}$ , a odvija se između površine metala (anode) i oksidnog sloja. Izrazom 2.2 prikazana je reakcija redukcije na katodi kojom nastaju anioni kisika  $z/2 O^{2-}$ , a odvija se između vrućeg zraka (katode) i oksidnog sloja. Ukupna reakcija na katodi i anodi, odnosno nastanak oksidnog sloja  $MeO_{z/2}$  prikazan je izrazom 2.3.  $Q[J]$  označava oslobođenu toplinu prilikom stvaranja metalnog oksida pošto se radi o egzotermnom kemijskom procesu [12].

Prema Wagnerovoj teoriji, kod kemijske korozije kationi metala, anioni kisika i elektroni difundiraju kroz sloj te iz tog razloga oksidni slojevi najčešće imaju poluvodička svojstva, dok atomi i molekule ne difundiraju. Kako je radijus iona kisika veći od radijusa iona metala, najčešće se javlja difuzija metala prema površini [15].

Brzina kemijske korozije ovisna je o temperaturi, napreznjima, transportu elektrona, kvaliteti oksidnog sloja, koeficijentu difuzije iona, parcijalnom tlaku kisika te metalu koji korodira. Stvarna površina onečišćenih i hrapavih površina je puno veća od njihove geometrijske površine, te je u tom slučaju korozijska reakcija ubrzana. Površine koje su čiste i glatke puno manje korodiraju od prethodno navedenih površina [8]. Brzina odvijanja kemijske korozije može se usporiti na dva načina. Prvi način je snižavanjem temperature, odnosno snižavanjem energijskog nivoa reaktanata (molekula i atoma koji sudjeluju u reakciji). Takav način usporavanja naziva se kinetičkim odnosno aktivacijskim otporom koroziji. Drugi način je da se na površini metala stvaraju produkti korozije koji imaju ulogu zaštitnog sloja te se takav otpor koroziji naziva difuzijski odnosno

transportni (npr. nehrđajući čelik, Ti, Al). Zaštitni sloj pruža antikorozivnu zaštitu pod uvjetom da je kompaktan te fizikalno-kemijski stabilan pri čemu povećava masu i debljinu metalnog komada te smanjuje njegov nosivi presjek [12].

Za procjenu kompaktnosti zaštitnog (oksidnog) sloja koristi se PB omjer (Pilling-Bedworthov omjer), a računa se preko omjera volumena oksida metala i volumena površine metala gdje se formirao oksid. Metalima se nerijetko dodaje krom (Cr) jer omogućava efikasno formiranje površinskog oksidnog sloja sprječavajući napredovanje korozije. Vrijednosti Pilling-Bedworthovog omjera manje od 1 ukazuju na velika vlačna naprezanja te mrvljenje oksidnog sloja kod materijala kao što su kalij, natrij, kalcij, berilij, magnezij. Vrijednosti veće od 1 označuju kompaktan oksidni sloj karakterističan za aluminij, olovo, cink, nikal, bakar, titanij, željezo, kadmij, krom. PB omjer veći od 2 (2,5) podrazumijeva tlačna naprezanja i bubrenje (pucanje) oksidnog sloja, a karakterističan je za molibden, vanadij i volfram [12].

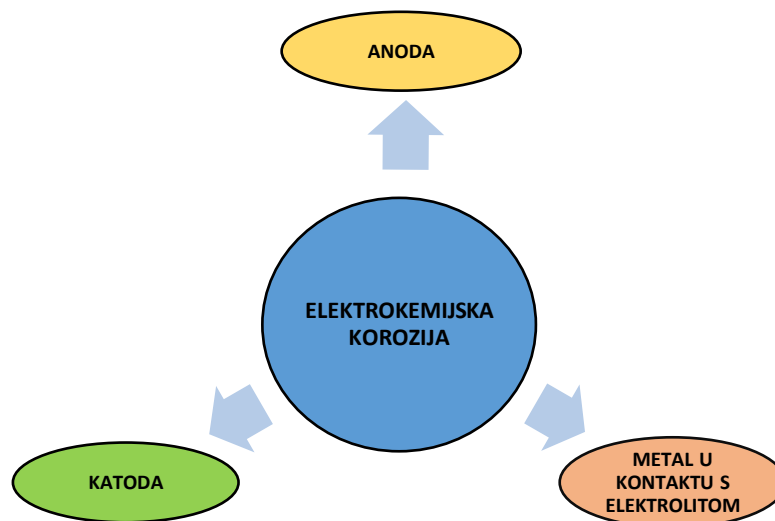
Termodinamički uvjeti o kojima ovisi nastajanje kemijske korozije prikazuju se Gibbsovom energijom ( $\Delta G$ ) koja predstavlja oslobođenu energiju povratnog procesa kod konstantnog tlaka i temperature. Gibbsova energija pokazuje hoće li se kemijska korozija pokrenuti spontano, a predstavlja promjenu slobodne entalpije. Spontane reakcije odvijat će se sve dok vrijedi  $\Delta G < 0$  jer kada  $\Delta G$  postigne vrijednost nule, dolazi do uspostavljanja ravnoteže. U slučajevima kada je  $\Delta G > 0$  nema reakcije i sustav je inertan, a primjer toga su zlato i platina [8].

## 2.6.2. Elektrokemijska korozija metala

Najraširenija vrsta korozije je elektrokemijska korozija. Temeljni uvjet za nastajanje procesa elektrokemijske korozije je prisutnost elektrolita, odnosno medija koji provodi električnu struju. Javlja se na površini čistih metala ili legura kemijskim djelovanjem elektrolita poput vode, otopina soli, lužina i kiselina. Kada je postignut određeni nivo vlažnosti u uvjetima izloženosti atmosferskim uvjetima, na površini metala se formira tanki film elektrolita. Utvrđeno je da je za željezo kritičan nivo vlažnosti 60% ukoliko atmosfera ne sadrži sumporov dioksid. Kritičan nivo vlažnosti nije konstantan i ovisi o vrsti korodirajućeg materijala, tendenciji korozijskih produkata i površine materijala da apsorbira vlagu i prisutnosti atmosferskih polutanata. U prisutnosti elektrolita, elektrokemijska korozija napreduje balansirajući između anodne i katodne reakcije. Na površini metala nastaju mikro-anode i mikro-katode koje nisu povezane, a proizvedena struja se ne koristi, nego se metal neželjeno oštećuje na anodnim mjestima površine metala reakcijom oksidacije, dok se tvar iz elektrolita reducira na katodi [17].

Između elektrolita i metala nastaje kemijska reakcija koja je sastavljena od redukcije i oksidacije. Redukcija i oksidacija su dva elektrokemijska procesa. Oksidacija predstavlja gubitak valentnih elektrona pri čemu dolazi do rasta oksidacijskog broja. Tvari koje daju elektrone još se nazivaju i reducensi - elektron donori. Redukcija predstavlja povećanje broja elektrona što dovodi do pada oksidacijskog broja. Tvari koje primaju elektrone još se nazivaju i oksidansi – elektron akceptori. Ubrzo se uspostavlja ravnoteža te su pri njoj brzina redukcije i oksidacije jednake. Metalurška i energetska postrojenja, oružje, bijela tehnika te ostala rudarska instalacija podložni su elektrokemijskoj koroziji [15]. Anodna i katodna reakcija odvijaju se istovremeno, a anode i katode nisu na istom mjestu površine metala koji korodira [12].

Slikom 2.8. prikazani su nužni uvjeti za ostvarivanje elektrokemijske korozije, a to su katoda, anoda i materijal u kontaktu s elektrolitom. Ukoliko jedan od elemenata nedostaje, korozija se neće pokrenuti [12].



Slika 2.8. Nužni uvjeti elektrokemijske korozije [12]

Izrazom 2.4. prikazana je depolarizacija kisika [12]:



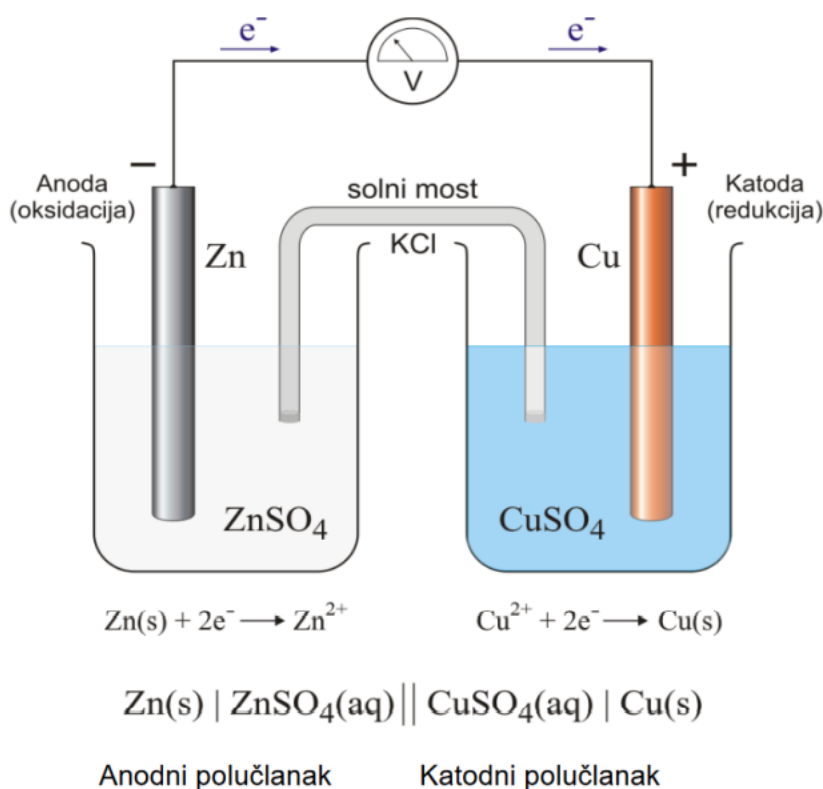
Kod depolarizacije kisika, molekule kisika i vode pri reagiranju s elektronima stvaraju hidroksilne ione. Ta depolarizacija je česta pojava u prirodi, te se najviše javlja u morskoj okolini uz prisustvo velikih količina kisika [8].

Izrazom 2.5. prikazana je depolarizacija vodika [12]:



Vodikova depolarizacija je osnovni katodni proces pri koroziji metala u kiselim otopinama. Elektroni koji dolaze na katodu privlače vodikove ione ( $H^+$ ) tvoreći vodikove atome koji se vežu u molekule vodika  $H_2$  i izlaze iz otopine u obliku mjehurića plina [12].

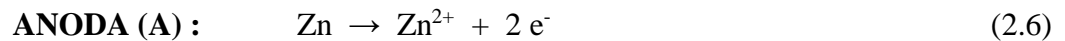
Princip proizvodnje električne struje iz elektrokemijskih reakcija može se prikazati na primjeru Daniellovog članka (galvanski članak). U primjeru prikazanom slikom 2.9., anoda (Zn) i katoda (Cu) su uronjene u sulfatno kiselu otopinu svojih iona te su spojene metalnim vodičem na voltmetar, a otopine su povezane solnim mostom.



Slika 2.9. Daniellov članak na primjeru Zn i Cu [10]

Ioni putuju preko solnog mosta, a elektroni putuju kroz metalni vodič od anode prema katodi. Posljedica proizvodnje struje je trošenje anode (Zn). Za vrijeme redoks procesa, anoda odnosno Zn uslijed otpuštanja elektrona postaje sve pozitivniji, dok katoda odnosno Cu uslijed primanja elektrona postaje sve negativniji. Pritom dolazi do spontane oksidacije Zn u  $Zn^{2+}$  i redukcije  $Cu^{2+}$ . Tim primjerom pokazano je smanjivanje razlika potencijala anode i katode, što se još naziva

elektromotornom silom galvanskog članka [12]. Izrazima 2.6., 2.7. i 2.8. prikazane su reakcije oksidacije i redukcije za prethodni primjer Daniellovog članka.



Standardni elektrodni potencijal definira se kao mjera za tendenciju oslobađanja elektrona u redoks sustavu. Standardni elektrodni potencijal metala ima oznaku  $E^0$  te se određuje na temelju standardne vodikove elektrode u otvorenom strujnom krugu. Ustvari predstavlja razliku elektrodnog potencijala metala i referentnog elektrodnog potencijala standardne vodikove elektrode. Standardna vodikova elektroda izrađena je od platinske žice te se prema njoj određuje vrijednost standardnog elektrodnog potencijala materijala. Anoda ima negativniji standardni elektrodni potencijal od katode te je zbog toga podložnija koroziji. U prethodnom primjeru cink standardnog elektrodnog potencijala  $-0,763 \text{ V}$  bio je anoda, dok je bakar sa standardnim elektrodnim potencijalom  $+0,340 \text{ V}$  bio katoda [12].

Standardni elektrodni potencijali pojedinih metala prikazani su tablicom 2.1. i vidljivo je da su metali manjeg standardnog elektrodnog potencijala (neplemeniti metali) skloniji koroziji, dok plemeniti metali ne korodiraju.

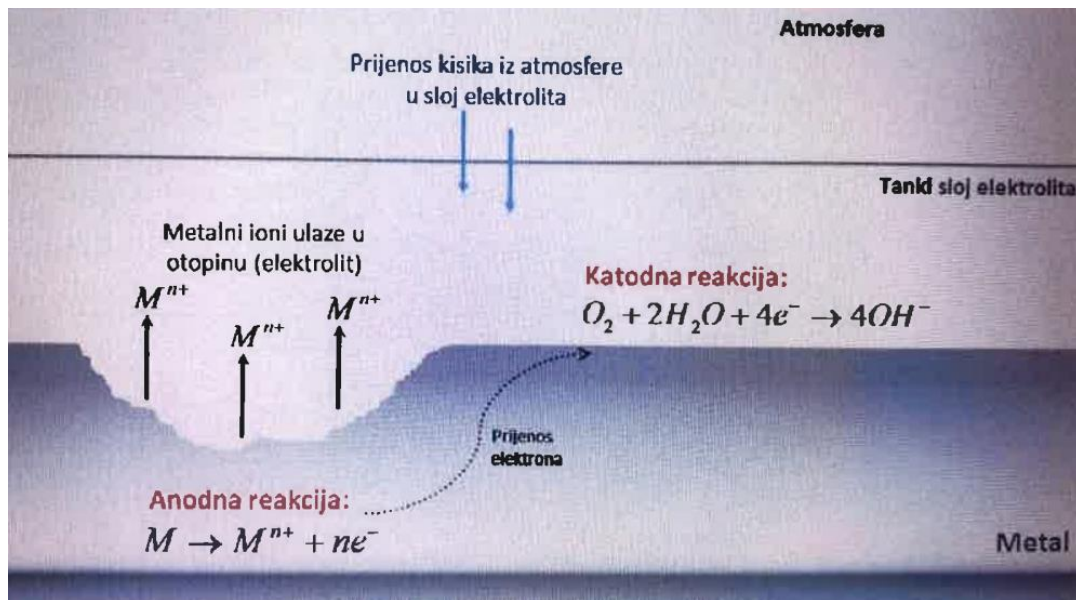
Tablica 2.1. Prikaz standardnih elektrodnih potencijala pojedinih materijala [12]

Metali	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 KOROZIJI

PLEMENITI  
(NE KORODIRAJU)

Mehanizmom elektrokemijske korozije odvija se i atmosferska korozija pri čemu na površini materijala mora biti prisutan elektrolit kako bi se korozija pokrenula. U odsutstvu vlage koja se često dovodi u vezu s elektrokemijskom korozijom, korozija se odvija neznatnom brzinom. Na primjer, proizvodi od ugljičnog čelika izloženi pustinjskoj atmosferi ostaju sjajni i neoštećeni unatoč njihovom dugom izlaganju takvim uvjetima. Također, u klimama gdje je temperatura zraka kojoj je materijal izložen ispod temperature smrzavanja vode, korozija je izuzetno spora jer je led loš vodič struje odnosno loš elektrolit [17]. Mehanizam atmosferske korozije prikazan je slikom 2.10.



Slika 2.10. Mehanizam atmosfere korozije [17]

## 2.7. Elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije

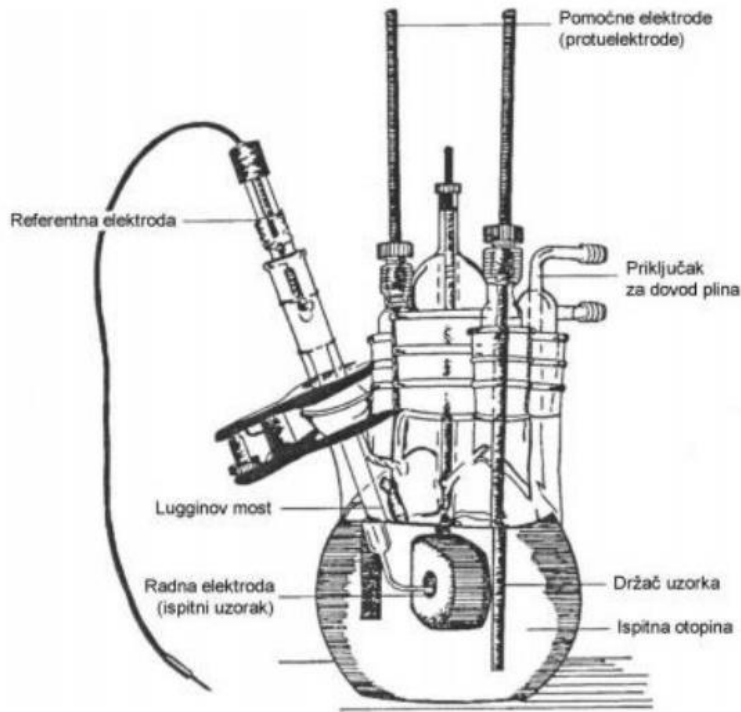
Razlikuju se dvije metode utvrđivanja brzine elektrokemijske korozije, a to su elektrokemijska i gravimetrijska metoda. Gravimetrijska metoda najraširenija je kvantitativna metoda ispitivanja korozije i temelji se na određivanju gubitka mase vaganjem uzoraka prije korozije te nakon korozije i uklanjanja korozivskih produkata. Zbog nedostataka kao što su primjenjivost samo kod jednolike korozije i same dugotrajnosti takvog postupka često se koriste elektrokemijska ispitivanja. Takva ispitivanja daju podatke o korozivskom ponašanju materijala u određenom vremenu i elektrolitu [12].

Cilj mnogih eksperimenata je dugotrajnije procese provesti u kraćem vremenu (u ovom slučaju oksidacija metala uslijed korozije) te kombinirati željene eksploatacijske uvjete. Upravo to se može postići elektrokemijskim ispitivanjem brzine korozije, a takvo ispitivanje je znatno sofisticiranije i posljedično iziskuje složeniju opremu.

Najbitniji čimbenici koji djeluju na brzinu elektrokemijske korozije su: vodljivost, difuzija, temperatura, kiselost, vrsta iona te elektrodni potencijal. Oprema koja se koristi kod elektrokemijskog ispitivanja brzine korozije: potenciostat, računalo s programima, petrogrlena ispitna ćelija na kojoj se nalazi radna elektroda, referentne elektrode i pomoćna elektroda. Zadaća potenciostata je uspostaviti određeni potencijal na radnoj elektrodi i mjeriti struju odziva sustava. Radna elektroda predstavlja ispitni uzorak u obliku valjka, postavljen u držač. Referentna elektroda služi za mjerenje potencijala radne elektrode, dok se pomoćna elektroda sastoji od dvije



grafitne protuelektrode te se tom elektrodom zatvara strujni krug. Prednosti ove metode su preciznije i kontinuirano ispitivanje te kraće potrebno vrijeme za ispitivanje [8]. Na slici 2.11. vidljiv je primjer ćelije za elektrokemijsko ispitivanje.



Slika 2.11. Primjer ćelije za elektrokemijska ispitivanja [18]

Elektrokemijska ispitivanja nalaze sve češću primjenu ne samo u korozivnim istraživanjima, već i u praktičnoj primjeni, posebno u kemijskoj i naftnoj industriji. To je iz razloga boljeg razumijevanja osnovnih mehanizama i kinetike elektrokemijskih reakcija koje diktiraju korozivno ponašanje kombinacija različitih metala i elektrolita. Također zbog utvrđivanja raspoloživosti poboljšanih elektrokemijskih metoda za istraživanje fenomena korozije i demonstracije kako se takve tehnike mogu uspješno primijeniti za praćenje i kontrolu korozije [19].

Elektrokemijskim ispitivanjem brzine korozije utvrđuje se stadij korozije na metalnom ili betonskom uzorku. Temeljeno na principu elektrokemijske korozije, elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije omogućuje karakteriziranje štete uzrokovane korozijom i procjenu brzine korozije ukoliko je to moguće [20].

Elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije koristi se za određivanje:

- brzine korozije (Tafelove krivulje)
- aktivnih/pasivnih karakteristika za specifični uzorak

- brzine pasivacije
- anodne i katodne zaštite [20].

Neke od primjena elektrokemijskog ispitivanja brzine korozije su:

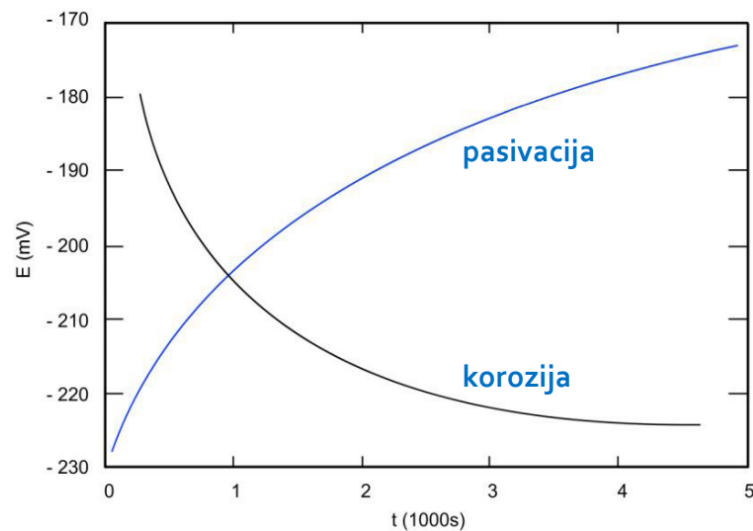
- analiza osjetljivosti završenih medicinskih naprava na rupičastu koroziju i pukotine
- usporedba sirovih materijala u svrhu utvrđivanja njihovih karakteristika
- vrednovanje utjecaja pasivacije ili modifikacije površine na korozijsko ponašanje
- vrednovanje utjecaja strojne obrade na korozijske karakteristike
- vrednovanje bimetalnih kombinacija po pitanju galvanske korozije [20].

Elektrokemijska ispitivanja mjere (kontroliraju) potencijal i električnu struju reakcija oksidacije i redukcije. Mjerenjem te dvije varijable moguće je provesti nekoliko tipova eksperimenata. Većina eksperimenata zadaju određeni potencijal radne elektrode i mjere rezultirajuću električnu struju. Takva ispitivanja mogu direktno pojačati utjecaj korozijskih procesa iz razloga jer sva elektrokemijska ispitivanja koriste neki temeljni model kinetike elektroda povezan s korozijskim procesima kako bi se kvantificirala brzina korozije. Pojačavanje električnih signala generiranih tijekom ispitivanja dopušta provođenje vrlo osjetljivih i preciznih mjerenja. Dvije su osnovne metode elektrokemijskih ispitivanja su [19]:

- primjena vanjske električne struje kako bi se generirali elektrokemijski podaci s obzirom na proizvoljni potencijal korozije – takva ispitivanja uglavnom istražuju odnos između elektrokemijskog potencijala i električne struje
- elektrokemijska ispitivanja kod proizvoljnog potencijala korozije bez primjene vanjske električne struje [19].

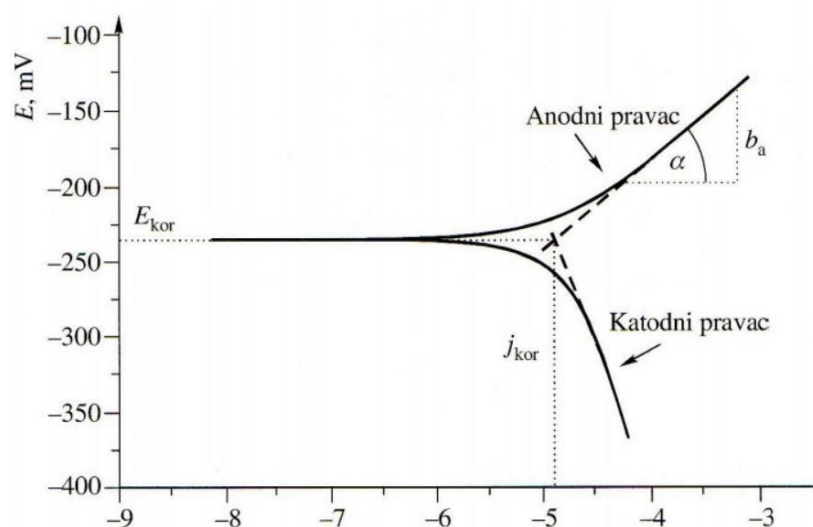
Kod elektrokemijskih ispitivanja, slika korozijskog ponašanja materijala najčešće se prikazuje krivuljama potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu i Tafelovim krivuljama, odnosno krivuljama anodne i katodne polarizacije. Kod krivulja stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ) u ovisnosti o vremenu, mjeri se potencijal otvorenog strujnog kruga između radne i protuelektrode. Na taj način dobiva se krivulja u dijagramu koja prikazuje potencijal otvorenog strujnog kruga u funkciji vremena ( $E-t$ ). Ovisno o vrsti ispitivanog materijala krivulja može poprimiti neke od oblika prikazanih slikom 2.12. Nakon nekog vremena krivulja uspostavlja stacionarno stanje koje se slaže s vrijednošću stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{OC}$ . Vremenska promjena vrijednosti potencijala daje podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog materijala u danom elektrolitu. Kod prisutnosti pozitivnog trenda stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga uspostavlja se stabilnost uzorka u elektrolitu i

takva krivulja na dijagramu je prikazana plavom bojom. S druge strane, pad prema negativnijim vrijednostima stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga ukazuje na otapanje odnosno nestabilnost uzorka i taj trend je na dijagramu prikazan krivuljom crne boje. Rast potencijala prema pozitivnijim vrijednostima ukazuje na postizanje pasivacije, a pad prema negativnijim na pojavu korozije [12].



Slika 2.12. Određivanje stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu [12]

Poslije mjerenja stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga, u drugom koraku elektrokemijskog ispitivanja provodi se anodna i katodna polarizacija sa svrhom dobivanja Tafelovih krivulja prikazanih slikom 2.13.



Slika 2.13. Tafelove krivulje (krivulje anodne i katodne polarizacije) [12]

U sjecištu ekstrapoliranih anodnih i katodnih Tafelovih pravaca očitava se korozijski potencijal  $E_{kor}$  te gustoća korozijske struje  $j_{kor}$  iz koje se lako može izračunati brzina korozije. Pomoću vrijednosti gustoće korozijske struje,  $j_{kor}$  [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ], poznate ekvivalentne mase materijala,  $EW$  [g] i gustoće materijala,  $\rho$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ], izračunava se brzina korozije prema izrazu 2.9 [12].

$$v_{kor} = \frac{0,0033 \cdot j_{kor} \cdot EW}{\rho} \text{ [mm/god]} \quad (2.9)$$

Ekvivalentna masa  $EW$  [g] predstavlja onu masu tvari koja troši 1 mol elektrona u redoks procesu, a izračunava se prema izrazu 2.10.:

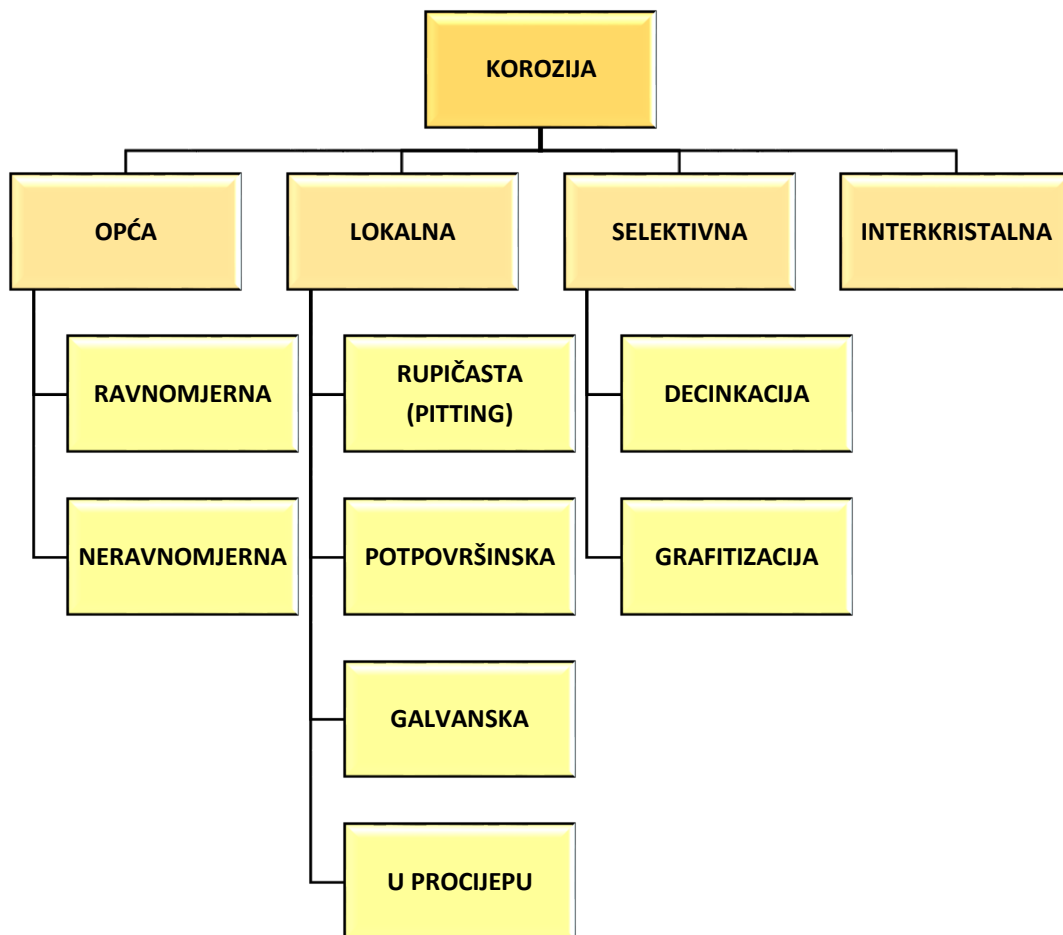
$$EW = \sum_{i=1} \frac{f_i \cdot M_{ri}}{n_i} \text{ [g]} \quad (2.10)$$

Pritom  $f_i$  predstavlja maseni udio  $i$ -tog elementa,  $M_{ri}$  relativnu atomsku masa  $i$ -tog elementa, a  $n_i$  broj otpuštenih elektrona [12].

### 3. KLASIFIKACIJA KOROZIJE PREMA OBLIKU KOROZIJSKOG RAZARANJA

#### 3.1. Osnovni oblici korozijskog razaranja

Podjela korozije s obzirom na osnovne oblike korozijskog razaranja je na opću, lokalnu, selektivnu i interkristalnu koroziju kao što je prikazano slikom 3.1. [4]. Dva tipa opće korozije su ravnomjerna i neravnomjerna, dok se lokalna dijeli na rupičastu (pitting), potpovršinsku, galvansku i koroziju u procijepu. Primjeri selektivne korozije su decinkacija i grafitizacija.



Slika 3.1. Podjela korozije s obzirom na osnovne oblike korozijskog razaranja [12]

### 3.1.1. Opća korozija

Opća korozija predstavlja najučestaliji, ali najmanje opasan oblik korozijskog razaranja metala jer zahvaća čitavu površinu materijala izloženu agresivnoj okolini. Uobičajen primjer takvog tipa korozije je hrđanje metala izloženog atmosferskom djelovanju. Opća korozija dijeli se na ravnomjernu i neravnomjernu [12].

Vjerojatnost pojavljivanja i brzina razvoja oba tipa opće korozije raste s porastom koncentracije ugljikovog dioksida [21].

Opća korozija se karakterizira korozijskim napadom preko većeg dijela površine ili čak preko cijele površine podjednako pa otkaz nastupa uslijed postupnog i dugotrajnog stanjivanja materijala. Po pitanju izgubljenog materijala, opća korozija predstavlja najvažniji tip korozije. Međutim, relativno lako se mjeri i predviđa njeno napredovanje pa su kobne posljedice uzrokovane ovim tipom korozije izrazito rijetke. U većini slučajeva ovakva korozija je nepoželjna zbog narušenog estetskog izgleda, a do toga uglavnom dolazi zbog neprikladne zaštite ili oštećivanjem zaštitnog premaza na površini. Ukoliko se općoj koroziji dopusti napredovanje, površina postaje sve grublja te ona može dovesti do ozbiljnijih tipova korozije [16].

#### 3.1.1.1. Ravnomjerna opća korozija

U blago korozivnom okolišu s malim brojem faktora koji pogoduju iniciranju korozijskih procesa (kloridi, ugljikov dioksid, erozijsko trošenje) stvara se tanki slabo zaštitni film korozijskih produkata koji ne ograničava pristup korozivne okoline površini metala pa se razvija opća ravnomjerna korozija. Ovaj tip korozije karakterizira ravnomjerno oštećivanje materijala i u većini slučajeva predstavlja inicijalni oblik korozije, neovisno o sadržaju i omjeru agresivnih plinova [21].

Brzina ravnomjerne opće korozije se predstavlja dubinom prodiranja u materijal u određenom vremenskom intervalu (mm/god). Takva korozija se može lako pratiti i predvidjeti popravak ili zamjenu određenog dijela te je stoga mjerodavna za odabir materijala pri projektiranju i najmanje je opasna [12]. Ravnomjerna opća korozija kipa (stvaranje zelene patine na bakrenoj površini) vidljiva je na slici 3.2.



Slika 3.2. Ravnomjerna opća korozija na spomeniku Kip slobode [22]

### 3.1.1.2. Neravnomjerna opća korozija

S druge strane, opća korozija na materijal može djelovati i neravnomjerno što znatno otežava predviđanje korozijskog ponašanja i prodiranja jer će se pojedini dijelovi površine više oštetiti i narušiti stabilnost konstrukcije prije nego je to predviđeno. Takav oblik opće korozije je opasniji od ravnomjerne jer prosječna dubina prodiranja u materijal ne daje uvid u stvarnu sliku postojanosti konstrukcije. Slikom 3.3. prikazana je neravnomjerna opća korozija vijka.



Slika 3.3. Neravnomjerna opća korozija vijka [23]

### 3.1.2. Lokalna korozija

Ova vrsta korozije, za razliku od opće korozije, napada samo maleni dio površine metala. Pošto zahvaća usko lokalizirana područja na konstrukciji doima se bezazlenijom od opće korozije, ali nije tako jer su takva oštećenja konkretnija i pogubnija po materijal. Lokalna korozija odvija se u uvjetima povišene temperature, prisutnosti kloridnih iona i oksidansa, nakupina na metalu, naprezanja u materijalu, nepovoljnog pH okoline, uključaka i različitih faza. Lokalna korozija dijeli se na rupičastu (pitting), potpovršinsku, galvansku i koroziju u procijepu [16].

#### 3.1.2.1. Rupičasta (pitting) korozija

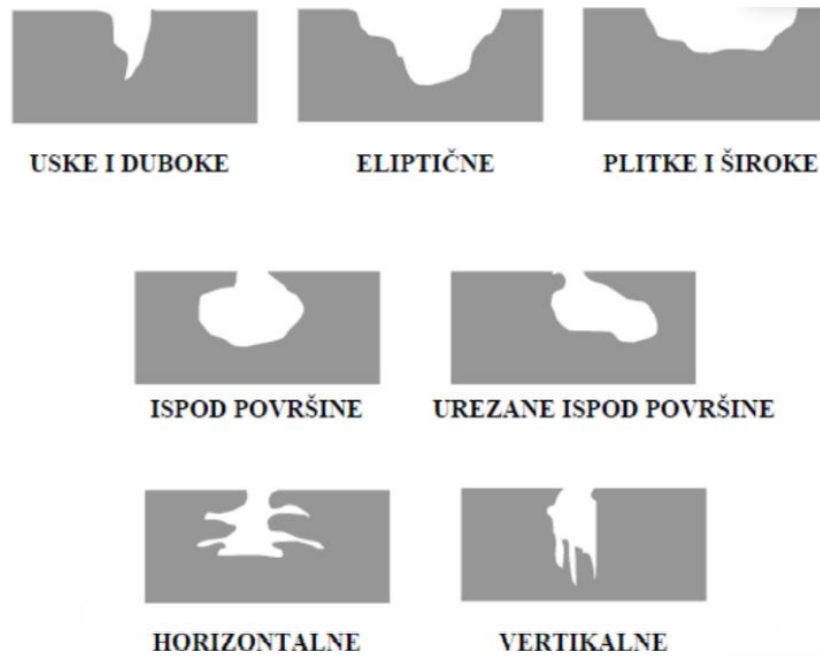
Rupičasta korozija je lokalizirani oblik korozije koji se karakterizira formiranjem defekata u obliku dubokih oštećenja, obično u okolinama s velikom koncentracijom kloridnih iona i nakon tretmana klorovodičnom kiselinom pri čemu se razara pasivni film. Kod rupičaste korozije specifična područja materijala podvrgnuta su brzom korozijskom napadu dok okolno područje materijala ostaje gotovo netaknuto [21]. Unutar nastale rupe dolazi do nakupljanja klorida i metalnih kationa, uz sve manji udio otopljenog kisika, a kloridni medij vrlo je agresivan, sprječava repasivaciju i potiče rast rupe. Rupe su približno kružnog oblika dok je dubina prodiranja nekoliko puta veća od njezine širine na površini materijala. Najčešće zahvaća nehrđajuće čelike kao posljedica zavarivanja. U okolini zavara formira se oksidni sloj koji se strukturom i kemijskim sastavom razlikuje od zaštitnog oksidnog sloja te ne pruža adekvatnu zaštitu [12].

Uzroci nastajanja rupičaste korozije su [12]:

- lokalna kemijska ili mehanička oštećenja zaštitnog pasivnog filma na površini metala
- nehomogenosti u strukturi metala
- lokalno djelovanje mikroorganizama

Rupičasta korozija smatra se opasnijim oblikom korozije od opće jer ga je teže uočiti, predvidjeti i dizajnirati proizvod otporan na ovaj tip korozije, a razlog tome je što korozijski produkti često prekriju navedene šupljine. Mala i uska rupa s nezamjetnim ukupnim gubitkom materijala može dovesti do rupičaste korozije cijelog sustava. Ovaj tip korozije je uobičajeno predvodnik svih tipova lokalne korozije, a može se pojaviti u raznim oblicima kao što je prikazano slikom 3.4. Razlikuju se uske i duboke, eliptične, plitke i široke šupljine, one ispod površine i urezane ispod površine, horizontalne te vertikalne šupljine. Pritom nastale šupljine mogu biti otvorene ili zatvorene membranom korozijskih produkata [16].





Slika 3.4. Oblici šupljina kod rupičaste korozije

Specifični utjecaji prisutni u okolišu često igraju ulogu u inicijaciji i propagiranju nastajanja šupljina što uvelike otežava zadatak predviđanja ovog nepoželjnog oblika korozije. Osim lokaliziranog gubitka materijala, nastale šupljine mogu biti štetne predstavljajući koncentratore naprezanja. Na dnu takvih šupljina može doći do razvoja korozijskog zamora i napetosne korozije [16]. Primjer rupičaste korozije je na slici 3.5.

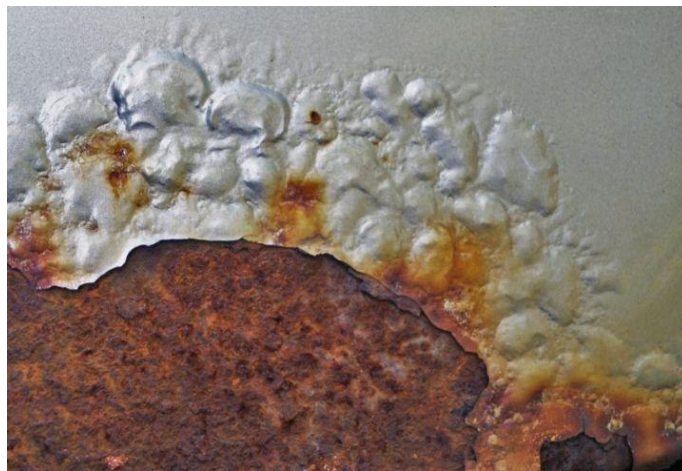


Slika 3.5. Rupičasta korozija (pitting) [24]

### 3.1.2.2. Potpovršinska korozija

Potpovršinska korozija uzrokuje listanje i bubrenje korozijskih produkata ispod površine oksidnog sloja. U sklopu potpovršinske korozije razlikuju se tri oblika razaranja a to su bubrenje, eksfolijacija i filiformna korozija.

Kod bubrenja ispod površine oksidnog sloja dolazi do bubrenja korozijskih produkata koji imaju veći volumen od volumena korodiranog metala i to je vidljivo na slici 3.6. [12].



Slika 3.6. Bubrenje čelika [25]

Eksfolijacija (listanje, raslojavanje) je tip lokalne korozije koji propagira duž velikog broja atomskih ravnina paralelnih smjeru valjanja ili ekstruzije (izvlačenja). Materijali podvrgnuti upravo tim postupcima hladne deformacije su osjetljivi na navedeni oblik korozije jer se kristalna zrna deformiraju, pa se materijal raslojava u slojeve te postaje vrlo krhak kao što je vidljivo na slici 3.7. Eksfolijacija je oblik interkristalne korozije koji zahvaća proizvode od legura aluminija koje imaju pravilnu kristalnu strukturu, uzrokujući velike gubitke materijala s površine. Česta pojava ovog tipa korozije je u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji te kod zdanja na morskoj pučini. Osnovna opasnost raslojavanja je potencijalno smanjenje poprečnog presjeka [26].



Slika 3.7. Eksfolijacija (raslojavanje, listanje) aluminijske legure u morskoj sredini [27]

Filiformna korozija je oblik lokalne korozije koji se često povezuje s aluminijskim i magnezijevim legurama s organskim prevlakama. Navedena korozija se može i pogoršati ukoliko je predmet izložen okolini s visokom razinom vlažnosti (75%) i sobnoj temperaturi ili višoj. Sama korozija ima izgled nitastog filamenta ispod prevlake, a korozijski produkti uzrokuju ispupčenja kao što je vidljivo na slici 3.8. Oštećenje materijala ovim tipom korozije nije devastirajuće, ali je zato estetski izgled znatno narušen [28]. Pojavljuje se ispod zaštitnih prevlaka i to na mjestima njihovih lokalnih oštećenja, takvu pojavu moguće je vidjeti na poklopcima staklenki za hranu [12].



Slika 3.8. Filiformna korozija metalnog kućišta automobilske svjetla [28]

### 3.1.2.3. Galvanska korozija

Galvanska korozija se pojavljuje kada se raznorodni metalni materijali nađu u kontaktu uz prisutnost elektrolita. Elektrokemijski korozijski članak (galvanski članak) nastaje uslijed razlika

elektrodnih potencijala materijala u kontaktu. Materijal s većim elektrodnom potencijalom (plemenitiji) postaje katoda galvanskog članka, dok onaj manje plemenit postaje anoda te će se nepoželjno trošiti. Omjer površina dva materijala u kontaktu je izuzetno bitan. Ako je omjer površina anode i katode malen, galvanska struja se koncentrira na malom anodnom području [16]. U slučaju velike anode i male katode, katoda ima mali utjecaj na anodu zbog manje površine za redukciju i manje gustoće korozijske struje. U slučaju velike katode i male anode, utjecaj katode na anodu je značajan te mala anoda ubrzano korodira. Stoga treba izbjegavati da spojni elementi poput vijaka, zakovica i zavora budu anode u odnosu na ostatak konstrukcije [12]. Na slici 3.9. je vidljivo kako su vijak i matica anoda koja se oštećuje u odnosu na prirubnicu koja predstavlja katodu.



*Slika 3.9. Galvanska korozija vijčanog spoja s prirubnicom*

Brzina napredovanja korozije, vidljiva na gubitku materijala tijekom vremena, za anodu može postati značajna. Na primjer, ako se koriste aluminijske zakovice na čeličnim pločama, zakovice korodiraju ekstremno brzo pošto je aluminij nižeg elektrodnog potencijala pa predstavlja anodu. Općenito, što su elektrodni potencijali dva materijala međusobno udaljeniji, veći je rizik pojave galvanske korozije. Ipak, ta razlika potencijala ne daje informaciju o brzini napredovanja korozije. Efekti galvanske korozije se mogu manifestirati ne samo na makroskopskoj razini, već i na razini mikrostrukture materijala. Pojedine faze, odnosno precipitati koji su postali anode će doživjeti rastvaranje uslijed mikrogalvanskih efekata. Iako je princip galvanske korozije dobro poznat, neobično je da i dalje uzrokuje tolika korozijska oštećenja [16].



### 3.1.2.4. Korozija u procijepu

Korozija u procijepu je lokalni tip korozije obično povezan s ustajalim otopinama na razini mikrookoline. Takve stacionarne mikrookoline često nastaju u procijepima (zaštićenim područjima) poput onih ispod brtvi, podloški, izolacijskog materijala, glava vijaka, odvojenih prevlaka, navoja, spojeva preklopom, steznih elemenata. Pritom su materijali u spoju istih korozijskih potencijala. Zbog ograničenosti difuzije kisika u procijep, stvara se članak diferencijalne aeracije između procijepa (mikrookoline) i vanjske površine u kontaktu s ostatkom okoline [16]. Područje unutar procijepa zbog slabog prisutstva kisika i manje pH vrijednosti otopine (kloridne) bit će anoda i nepovratno se trošiti, dok će površina izvan procijepa zbog većeg pH i veće koncentracije kisika biti katoda. Korozija u procijepu slična je i rupičastoj koroziji samo što je ovdje kao inicijator korozije umjesto klice jamice prisutan procijep [12]. Filiformna korozija je usko povezana s korozijom u procijepu jer nastaje ispod zaštitne prevlake poput lakova i karakteriziraju je međusobno povezani tragovi korozijskih produkata [16]. Korozija u procijepu vidljiva je na slici 3.10.



*Slika 3.10. Korozija u procijepu na spoju dva metalna dijela konstrukcije*

### 3.1.3. Selektivna korozija

Dva su oblika selektivne korozije, a to su decinkacija i grafitizacija. Takva korozija se naziva selektivnom jer korodira samo jedna (neplemenitija) faza višefaznog materijala ili jedna

komponenta višekomponentnog materijala. Opasna je jer pretvara čvrst i duktilan metal u slab, krhak i podložan lomu te zbog malih promjena u dimenzijama [12].

### 3.1.3.1. Decinkacija

Decinkacija je proces koji selektivno isključuje, odnosno rastvara cink iz legura koje ga sadrže, a izložene su vodenim okolinama. Decinkacija može zahvatiti samo površinu, ali isto tako i prodrijeti u dubinu materijala. Česta je pojava decinkacije komponenata od mjeda (legura bakra i cinka), pri čemu komponenta zadržava prvotni oblik i dimenzije unatoč korozijskom razaranju. Tako nastala porozna i bakrom bogata struktura slabe je mehaničke otpornosti jer joj je čvrstoća znatno narušena. Takav oblik korozije je zamjetan u obliku crvenih mrlja na površini, a intenzitet je ovisan o sastavu vodene otopine i eksploatacijskim uvjetima. Ekstremna decinkacija može uzrokovati krhki lom pri čemu je u poprečnom presjeku puknuća vidljiva bakrena površina poput one prikazane slikom 3.11. Bakrene legure koje sadrže manje od 15% cinka i mjed inhibiran arsenom ili antimonom su otporni na ovu pojavu pri eksploatiranju u vodenim okolinama ili u tlu [29].



Slika 3.11. Decinkacija mjedene čahure s navojem [30]

### 3.1.3.2. Grafitizacija

Grafitizacija se definira kao selektivno otapanje željeza iz sivog lijeva gdje željezna matrica (ferit i perlit) iščezava, a ostaje šupljikavi grafit prožet hrđom. Pokretačku silu za korozijski napad predstavljaju različiti elektrodni potencijali legirajućih elemenata prilikom izloženosti elektrolitu. Do selektivnog otapanja dolazi jer je grafit katodan u odnosu na željezo, a struktura sivog lijeva razvija pogodan galvanski članak. Razvija se u korozivno relativno blagim okolinama poput:

- meke vode, blago kisele vode, vode s malim sadržajem sumporovodika i ostale dobro električki vodljive vode
- većina tla, a osobito ona bogata sulfatima
- lutajuće struje se također identificiraju kao uzrok grafitizacije podzemnih cjevovoda [31]

Slučaj grafitizacije cjevovoda prikazan slikom 3.12.



Slika 3.12. Grafitizacija ukopanog cjevovoda od sivog lijeva [32]

Iako takva pojava ne vodi promjenama u dimenzijama, može uzrokovati značajne probleme jer sivi lijev gubi svoju čvrstoću i metalne značajke. Stoga, bez prikladne zaštite može doći do opasnih situacija izlaganjem takvih komponenata raznim naprezanjima [31].

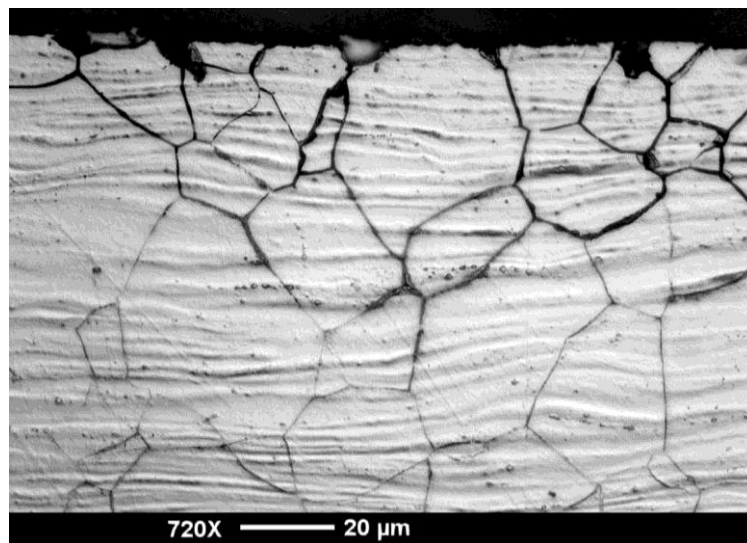
### 3.1.4. Interkristalna korozija

Mikrostruktura metala i legura sačinjena je od kristalnih zrna odvojenih granicama zrna. Interkristalna korozija predstavlja usmjereni korozijski napad duž granica zrna ili u neposrednoj

okolini granica zrna razarajući metalnu vezu među zrnima dok središte zrna ostaje uglavnom netaknuto. Ovaj oblik korozije ima karakteristike kemijskog izdvajanja jer precipitati nastali na granicama zrna imaju tendenciju obogaćivanja kromom osiromašujući okolno područje. Takva precipitacija može stvoriti zone smanjene korozijske otpornosti u neposrednoj blizini. Uobičajen primjer je senzibilizacija nehrđajućih čelika (austenitnih i feritnih). Ovaj problem se često manifestira u zonama zavara uslijed izloženosti visokim temperaturama gdje električni luk zavarivanja stvara senzibiliziranu strukturu materijala [16].

Pri temperaturama od 400 °C do 800 °C (npr. vruće oblikovanje, zavarivanje, toplinska obrada), zbog difuzijskih procesa i velike sklonosti ugljika prema kromu, na granicama zrna dolazi do senzibilizacije čelika uslijed formiranja karbida ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ), pri čemu se područja uz granice zrna osiromašuju kromom ( $\text{Cr} < 12\%$ ) te više ne ispunjavaju uvjete postojanosti na koroziju ( $\text{Cr} > 12\%$ ). U elektrolitu se zatvara galvanski članak između formiranih karbida kao katode i anodnog područja sa smanjenim udjelom kroma. Mikrogalvanski članak predstavlja početak interkristalne korozije na površini metala koja se interkristalno širi u dubinu. Znatno se smanjuje čvrstoća i žilavost metala te interkristalna predstavlja opasan oblik korozije [12].

Precipitati bogati kromom na granicama zrna vode do lokalnog trošenja kroma u samoj blizini tih precipitata ostavljajući ovo područje osjetljivim na koroziju u određenim elektrolitima. Stabilizacijski elementi (osobito titanij i niobij) se dodaju nehrđajućem čelicima radi prevencije interkristalne korozije, odnosno stvaranja precipitata bogatih kromom na granicama zrna. Ti elementi formiraju karbide radi očuvanja kroma u austenitnim nehrđajućim čelicima [16]. Interkristalna korozija austenitnog čelika prikazana je slikom 3.13.

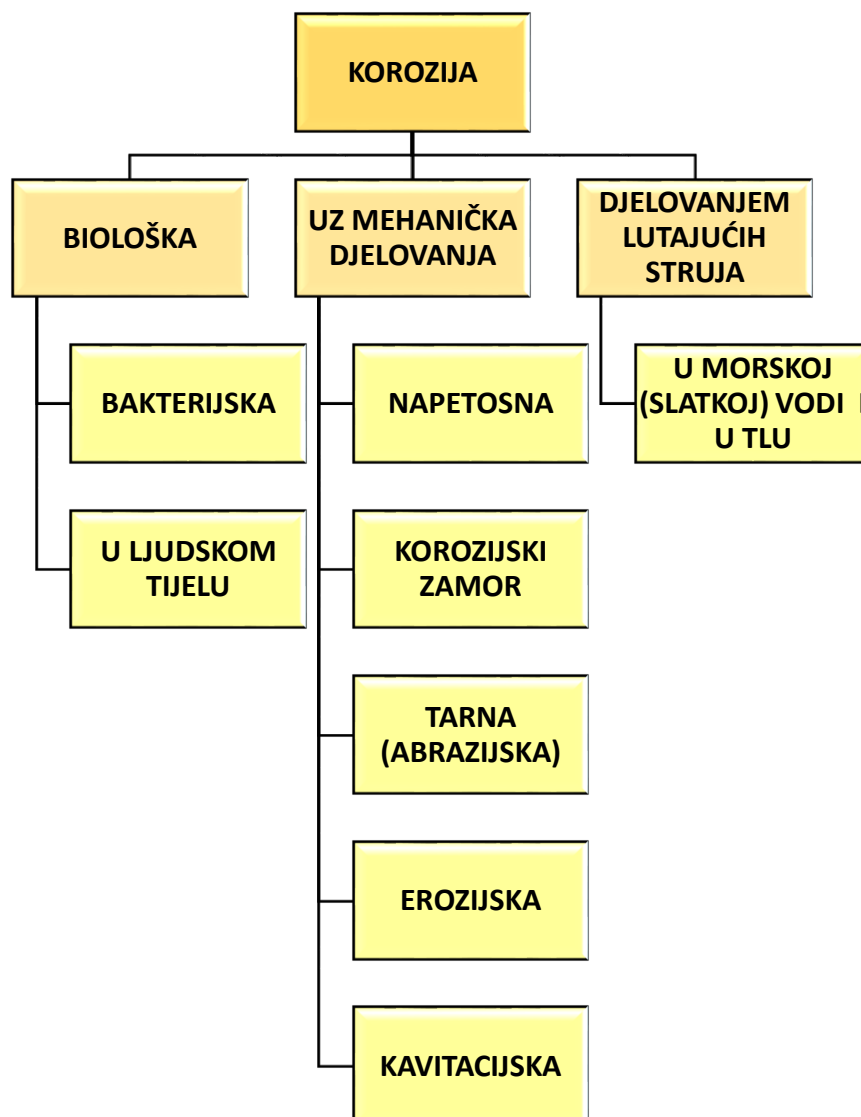


Slika 3.13. Interkristalna korozija austenitnog čelika [33]



### 3.2. Posebni oblici korozijskog razaranja

Korozija se s obzirom na posebne oblike korozijskog razaranja dijeli na biološku koroziju, koroziju uz mehanička djelovanja i koroziju djelovanjem lutajućih struja kao što je prikazano slikom 3.14. Dva tipa biološke korozije su bakterijska i korozija u ljudskom tijelu. Korozija uz mehanička djelovanja dijeli se na napetosnu, korozijski zamor, tarnu (abrazijsku), erozijsku i kavitacijsku koroziju. Korozija djelovanjem lutajućih struja se dijeli na onu u morskoj ili slatkoj vodi i koroziju u tlu [12].



3.14. Podjela korozije s obzirom na posebne oblike korozijskog razaranja [12]

### 3.2.1. Biološka korozija

Biološka korozija dijeli se na bakterijsku i onu u ljudskom tijelu. Na metalima se biološka korozija najčešće karakterizira kao mikrobiološka korozija koju uzrokuju bakterije, koje oslobađaju sumpor i kisik, a hrane se zaštitnim prevlakama.

#### 3.2.1.1. Bakterijska korozija

Mikrobiološki poticana korozija je nepoželjno trošenje metala uslijed štetnog djelovanja metaboličkih reakcija mikroorganizama. Vrste živih bića koje je mogu uzrokovati su alge, gljivice i bakterije. Najdestruktivnije po pitanju korozije su bakterije. Sve bakterije su jednostanične te svojim metaboličkim procesima stvaraju različite spojeve koji agresivno djeluju na metal. Osim što mikroorganizmi štetno djeluju na metale zbog svojih metaboličkih reakcija, oni također stvaraju jamice po površini metala, mogu svojim hranjenjem uzimati neke legirajuće elemente i na taj način poništiti poboljšana svojstva čelika koja su se dobila legiranjem, pojačavaju galvanske reakcije (elektrokemijsku koroziju), pospješuju erozijsku koroziju i napetosnu koroziju te mogu dovesti do pojave vodikove krhkosti. Bakterije se mogu podijeliti s obzirom na oblik, izvor energije, potrebu za kisikom i po tipu okoliša u kojem žive. Iako mogu živjeti pojedinačno, gotovo uvijek žive u kolonijama. Razmnožavaju se binarno gdje se jedna stanica podijeli na dvije iste stanice sa identičnim DNA [34].

Razvoj i metabolizam mikroorganizama ovisi o raspoloživosti vode pošto se oni hrane nutrijentima koji su tamo prisutni. U pogodnim uvjetima, neke bakterije mogu se brojčano udvostručiti svakih 20 minuta ili manje. Stoga, jedna bakterija može proizvesti koloniju od milijun jedinki u vremenu ispod 7 sati. Bakterije mogu preživjeti temperature od  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vodu pH vrijednosti u rasponu od približno 0-10,5 i saliniteta do 30 ‰ te tlak u vakuumu preko 31 MPa. Većina bakterija uključenih u koroziju najbolje se razvijaju kod temperature  $15\text{-}45\text{ }^{\circ}\text{C}$  i pH vrijednosti od 6-8 [9]. Primjer oštećenja uslijed bakterijskog djelovanja prikazan je slikom 3.15.



Slika 3.15. Posljedice djelovanja bakterijske korozije na unutrašnjost cijevi [35]

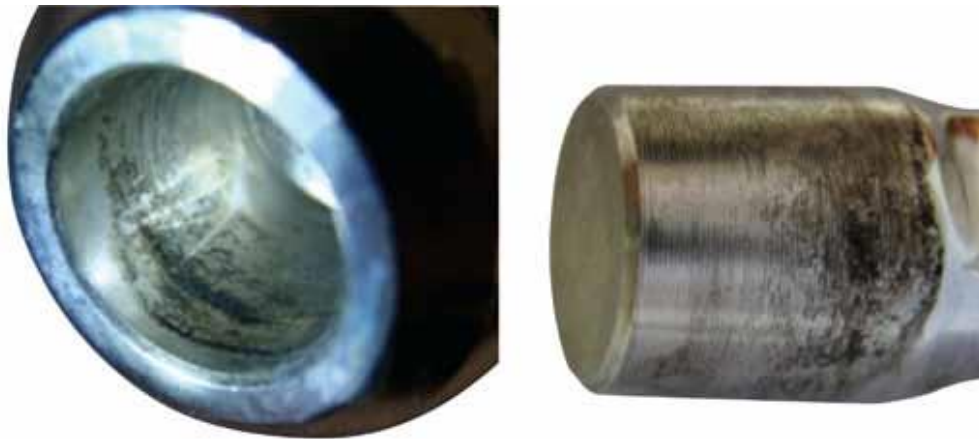
Česta pojava bakterijske korozije je u [12]:

- cjevovodima i spremnicima vode, otpadnih voda, plina i nafte
- rashladnim sustavima: rashladnim tornjevima, izmjenjivačima topline
- dokovima, vodenim strukturama u zoni zapljuskivanja i niske plime
- tankovima za gorivo u vozilima
- kondenzatorima termo- i nuklearnih elektrana

### 3.2.1.2. Korozija u ljudskom tijelu

Ljudsko tijelo predstavlja izuzetno slan i kisikom bogat elektrolit s pH vrijednošću 7,4 i temperaturom od 37°C pa se kao takvo ne smatra pogodnom okolinom za metalni implantat. Temeljni zahtjev kod odabira materijala u izradi implantata jest da mora biti biokompatibilan, odnosno da ne pokazuje nikakve znakove toksičnosti u biološkom sustavu koji ga okružuje. Više od 100 godina, razni materijali poput aluminijskih, bakra, cinka, željeza i ugljičnih čelika, srebra, nikla i magnezija bili su isprobavani za ugradnju u ljudsko tijelo. Svaki od navedenih materijala bio je odbačen zbog prevelike reaktivnosti u tijelu pacijenta tijekom dugogodišnje primjene. U današnje vrijeme, implantati se uglavnom izrađuju od nehrđajućih čelika, legura na bazi kroma, kobalta i titanija. Poznato je da je kloridna okolina jedna od najagresivnijih za metale, a ionski

sastav i koncentracija proteina u tjelesnim tekućinama još dodatno otežavaju uvjete u koje se implantat ugrađuje. Varijacije u sastavu materijala implantata vode do blagih razlika u mehaničkim, fizikalnim i elektrokemijskim svojstvima materijala. Te razlike su zanemarive u odnosu na varijabilnost u metodologiji proizvodnje, toplinskoj obradi, hladnoj obradi i završnoj obradi gdje su metode površinske obrade izuzetno bitne za korozijsku postojanost i otpornost na trošenje. Prije ugradnje, implantati se pasiviraju kiselom kupkom ili nekim drugim elektrokemijskim anodizirajućim procesom (titanijeve legure) ili metodom elektropoliranja (nehrđajući čelici i legure kobalta) [36]. Primjer korodiranog implantata vidljiv je na slici 3.16.



Slika 3.16. Primjer korodiranog implantata [37]

### 3.2.2. Korozija uz mehanička djelovanja

Korozija uz mehanička djelovanja dijeli se na napetosnu, korozijski zamor, tarnu (abrazijsku), erozijsku i kavitacijsku koroziju.

#### 3.2.2.1. Napetosna korozija

Napetosna korozija (eng. SCC - stress corrosion cracking) predstavlja oblik korozije kojeg karakteriziraju pukotine na površini metala nastale istovremenim utjecajem vlačnog naprezanja i korozivne okoline. Vlačno naprezanje može biti u obliku izravno primjenjenog opterećenja ili zaostalog naprezanja. Zaostala naprezanja nastaju kao posljedica hladne deformacije, zavarivanja, strojne obrade, brušenja, itd. Obično većina površine ostaje netaknuta, ali uz prisutnost sitnih pukotina koje penetriraju duboko u materijal. Na razini mikrostrukture, takve pukotine napreduju

interkristalno (granicama kristalnih zrna) ili transkristalno (kroz kristalna zrna). Makroskopski, lom materijala uslijed napetosne korozije ima krhak izgled. Uglavnom se događa u određenoj kombinaciji legure, korozivne okoline i naprezanja pa tako napetosna korozija aluminijskih legura ovisi o orijentaciji kristalnih zrna. Napetosna korozija se klasificira kao katastrofalan oblik korozije zbog otežanog uočavanja takvih finih pukotina i samim time nemogućnosti predviđanja mogućih oštećenja. Do razorne štete može doći iznenadno uz minimalan gubitak materijala [16]. Napetosna korozija se sagledava kroz djelovanje korozivnog medija koji sadrži sumporovodik ( $H_2S$ ). Na mjestima spajanja konstrukcijskih elemenata zatezanje ključem zna ostaviti udubljene tragove koji predstavljaju koncentratore naprezanja i mogu biti izvorište napetosne korozije u kombinaciji s korozivnom okolinom [21]. Specifičan razgranati oblik oštećenja kao posljedica napetosne korozije prikazan je slikom 3.17.



Slika 3.17. Razgranati oblik oštećenja izazvan napetosnom korozijom [38]

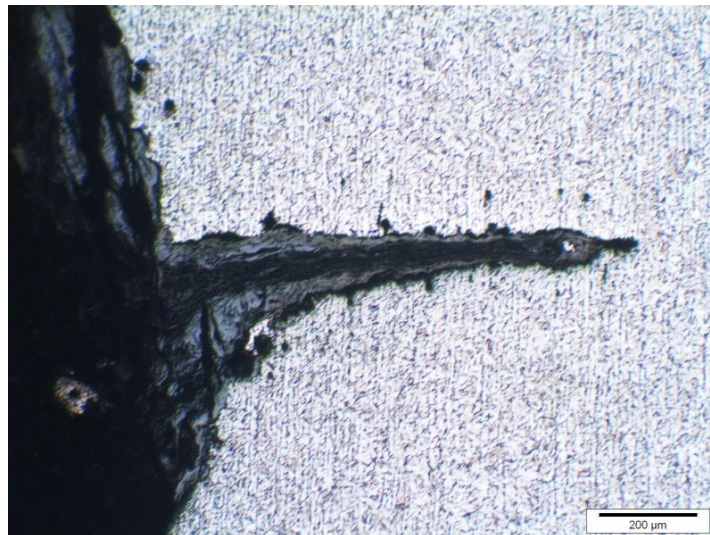
Napetosna korozija zahvaća [12]:

- nehrđajuće čelike (austenitne i martenzitne) u elektrolitima visoke pH-vrijednosti ili u dodiru sa  $H_2S$ , pri temperaturama višim od  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ugljične i niskolegirane u dodiru sa sumporovodikom

### 3.2.2.2. Korozijski zamor

Korozijski zamor (eng. corrosion fatigue) zahvaća metale i legure podvrgnute istovremenom djelovanju dinamičkih (ponavljajućih) naprezanja i korozivne okoline. Ponavljajući ciklusi

opterećivanja i rasterećivanja kojima je površina materijala izložena mogu inicirati formiranje pukotina na površini ili ispod nje koje nakon kritičnog broja ciklusa mogu dovesti do eventualnog razdvajanja površine uz stvaranje velikih jama. Kod ovog tipa korozije prisutno je zanemarivo habanje, ali do oštećenja ipak dolazi unatoč odsutnosti izravnog fizičkog kontakta dvije površine. Površine u kontaktu izložene su velikim opterećenjima koja se tijekom kotrljajućih pokreta prenose kroz lubrikantski film poput onih u dobro dizajniranim kotrljajućim elementima kugličnih i valjnih ležajeva. Prevencija korozijskog zamora uključuje odabir legure karakterističnih fizikalnih svojstava. Na primjer, zupčanik mora biti žilav i postojan na zamor uz visoku površinsku otpornost. U eksploatacijskim uvjetima koji zahtijevaju umjerenu otpornost na udarna opterećenja te otpornost na korozijski zamor i habanje, poželjno je koristiti čelike očvrsnute površine [9]. Pukotina uslijed korozijskog zamora je na slici 3.18.



Slika 3.18. Pukotina uslijed korozijskog zamora [39]

### 3.2.2.3. Tarna (abrazijska) korozija

Jedan od uobičajenih primjera korozije nastale mehaničkim trošenjem je tarna korozija (eng. fretting corrosion), a naziva se još i korozija djelovanjem trenja ili abrazijska [12]. Karakterizira je klizanje između hrapavih kontaktnih površina uz prisutnost korozivne okoline. Takva oštećenja su inducirana pod djelovanjem opterećenja uz prisutnost relativnog ponavljajućeg gibanja površine izazvano npr. vibracijama [16]. Tarna korozija između dvije površine koje inače miruju nastaje uz prisutnost oscilirajućeg gibanja male amplitude u tangencijalnom smjeru. Najčešći faktor kod trenja je oksidacija. U oksidacijskim sustavima, sitne čestice metala skinute abrazijskim trošenjem



oksidiraju i bivaju zarobljene između tarnih površina. Takvi oksidi ponašaju se kao abrazivi i dodatno intenziviraju odvajanje materijala s površine. Primjer tarne korozije željeznih legura je u vidu odvaljenih crvenih čestica između kontaktnih površina [9]. Brazde, rupice i krhotine oksida karakteriziraju ovaj tip oštećenja na strojevima, sklopovima s vijčanim spojevima i kugličnim, odnosno valjnim ležajevima. Kontaktne površine izložene vibracijama ne samo tijekom rada, već i tijekom transporta su također podložne abrazivskoj koroziji [16]. Klasičan primjer ovog tipa korozije je trošenje na unutarnjoj površini cijevi (ležišta), a nastaje mehaničkim kontaktom s osovinom ili klipom koji prolazi kroz to ležište kod raznih crpki [21]. Primjer tarne (abrazivske) korozije unutarnjeg prstena kugličnog ležaja uzrokovan vibracijama prikazan je slikom 3.19.



3.19. Tarna korozija unutarnjeg prstena kugličnog ležaja [40]

#### 3.2.2.4. Erozijska korozija

Erozijska korozija predstavlja kumulativno oštećenje izazvano elektrokemijskom korozijom u kombinaciji s mehaničkim efektima relativnog gibanja između elektrolita i korodirajuće površine. Definira se kao ubrzana degradacija materijala u prisutnosti tog relativnog gibanja. Gibanje je nerijetko velike brzine uz mehaničko trošenje i abrazivske efekte. Brazde, žlijebovi, zaobljeni rubovi i valovitost površine ukazuju na prisutnost ovog tipa korozije. Česta je pojava ovog tipa korozije u sustavima poput cjevovoda (posebno na spojevima, koljenima, račvanjima), ventila, crpki, mlaznica, izmjenjivača topline, lopaticama turbine, pregradama za usmjeravanje protoka i

sl. Udarne i kavitacijska korozija su specijalni oblici erozijske korozije. Kod udarne korozije čestice u fluidu uzrokuju oštećenje, a kod kavitacijske nestabilni mjehurići zraka [16]. Primjer erozijske korozije može biti oštećenje završetaka cijevi u navojnom spoju dvije cijevi uslijed turbulencije struje [21]. Erozijskoj koroziji su podložni ugljični čelici jer stvaraju debele zaštitne slojeve koji slabo prijanjaju te meki metali poput bakra i bakrovih legura. Posebno je opasna u cijevima jer dovodi do oštećenja stijenke cijevi i curenja fluida koji se njima prenosi [12]. Erozijska korozija unutrašnjosti bakrene cijevi prikazana je na slici 3.20.



Slika 3.20. Erozijska korozija unutrašnjosti bakrene cijevi [41]

#### 3.2.2.5. Kavitacijska korozija

Ovaj oblik korozije je uzrokovan opetovanom nukleacijom, rastom i naglim iščezavanjem mjehurića zraka unutar tekućine u neposrednoj blizini stijenke. Kavitacijska korozija nastaje kad su kruta stijenka i fluid u relativnom gibanju, a mjehurić zraka ili plina formiran unutar fluida uslijed pada tlaka postaje nestabilan te implodira o metalnu stijenku [9]. Kavitacijska korozija nastaje zajedničkim djelovanjem korozije i kavitacije na metalnoj površini u kontaktu s elektrolitom gdje razlika tlakova u elektrolitu oslobađa mjehuriće elektrolita koji se razbijaju o metalnu površinu i uzrokuju lokalne deformacije i rupičastu koroziju metala. Eksplozivni udar prelazi granicu razvlačenja metala te nastaju teška oštećenja i gubitak metala [12]. Ovaj tip korozije sličan je korozijskom zamoru, a sama pojava na metalu ima izgled sličan rupičastoj



koroziji. Kod kavitacijske korozije površina metala unutar nastale rupice je obično puno grublja od onih uzrokovanih rupičastom korozijom. Kavitaciju karakterizira uništavanje oksidnog sloja formiranog korozijom. Takav tip korozije zastupljen je kod komponenata poput propelera broda, dijelova hidrauličkih turbina, rotora crpki te na površinama metala u dodiru s tekućinama velike brzine i varijabilnog tlaka. Kako bi se minimizirale razlike hidrodinamičkih tlakova, potrebno je primijeniti odgovarajući dizajn, kao i finu završnu obradu površine na kritičnim dijelovima konstrukcije. Kako bi se smanjila učestalost formiranja nepoželjnih mjehurića pare, tlak i temperatura moraju biti adekvatno prilagođeni eksploatacijskim uvjetima. Također je poželjno pravilno upravljanje crpkama i ostalom opremom od strane čovjeka [9]. Na slici 3.21. vidljiva je kavitacijska korozija rotora crpke.



*Slika 3.21. Kavitacijska korozija rotora crpke [42]*

### 3.2.3. Korozija djelovanjem lutajućih struja

Korozija uzrokovana djelovanjem lutajućih struja može se odvijati u morskoj ili slatkoj vodi i u tlu. Većina problema s lutajućim strujama javlja se u sustavima katodne zaštite. Potisnuta struja iz sustava katodne zaštite nekog čeličnog spremnika će proći kroz metal obližnjeg cjevovoda na nekoj udaljenosti prije negoli se vrati nazad na zaštićenu površinu spremnika. Intenzivnija anodna oštećenja su često lokalizirana na mjestima gdje lutajuća struja napušta cijev vraćajući se u zaštićeni spremnik. Takva lutajuća struja koja teče duž cijevi vrlo često neće stvoriti oštećenja s unutarnje strane cijevi. Oštećenja nastaju kad se struja ponovno vraća u elektrolit (npr. vlažno tlo) i lokalizirana su na vanjskoj površini metala. Ukoliko cijev ima izolirane spojeve i lutajuća struja

uđe u fluid, lokalizirana korozija će nastati i na unutarnjoj stijenci. Najbolja prevencija ovog tipa korozije je električno vezivanje obližnje konstrukcije i dodavanje žrtvovanih anoda te povećanje kapaciteta ispravljača izmjenične struje. Lutajuća struja napušta predviđeni put zbog loših električnih svojstava vodljivog materijala te prelazi u zemlju, vodu ili bilo koji prikladni elektrolit kako bi našla plitko ukopanu konstrukciju poput metalnog cjevovoda. Tako izloženi cjevovodi mogu biti udaljeni nekoliko stotina metara od zaštićene konstrukcije. Mjesto gdje lutajuća struja ulazi u konstrukciju postaje katodno zbog promjene u elektrodnim potencijalima, a područje gdje izlazi postaje anodno nepoželjno se trošeći. Lutajuće struje stvaraju uređaji za vuču, aparati za zavarivanje i svi uređaji istosmjerne struje, kod kojih je jedan vod uzemljen. Zahvaća podzemne objekte, posebno cjevovode, ali i poluukopane spremnike koji nisu zaštićeni katodnom zaštitom. Iako su takva oštećenja obično lokalizirana na nekom dijelu sustava, lutajuće struje mogu dovesti do ravnomjerne korozije tog dijela pa se stoga smatra i općim tipom korozije. Takva korozija se uglavnom manifestira lokaliziranim rupicama [16]. Korozija vanjske površine cijevi nastala djelovanjem lutajućih struja prikazana je slikom 3.22.



Slika 3.22. Korozija vanjske površine cijevi nastala djelovanjem lutajućih struja [43]

## 4. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

U današnje vrijeme, antikorozivnoj zaštiti materijala treba posvetiti značajniju pažnju zbog raznih faktora poput [4]:

- brzog razvoja svih industrijskih grana i potrebe za konstrukcijskim materijalima poboljšanih svojstava prilagođenih točno definiranim eksploatacijskim uvjetima
- izrade lakših i osjetljivijih konstrukcija reduciranog poprečnog presjeka i dimenzija
- intenzivnije agresivnosti korozivnog okruženja kao posljedica zagađenja zraka, tla i voda

Načela metoda zaštite od korozije su [12]:

- smanjenje ili poništenje pokretačke sile, tj. uzroka oštećivanja
- povećanje otpora koji se opiru djelovanju te pokretačke sile

Kako bi se produljio životni vijek konstrukcije, a samim time i smanjili posljedični troškovi, primjenjuju se razne metode zaštite od korozije. Metode antikorozivne zaštite kojima se konstrukcijski materijali štite od korozije su [4]:

- odabir materijala
- konstrukcijsko-tehnološke mjere
- elektrokemijska zaštita
- zaštita inhibitorima
- zaštita prevlačenjem

### 4.1. Odabir materijala

Odabir materijala pri projektiranju predstavlja prvu i najvažniju metodu zaštite metala od korozije kako bi se izbjegle kasnije štete uzrokovane lošim odabirom. Korozijska otpornost različitih vrsta čelika proizlazi iz kemijskog sastava ili pak njihove mikrostrukture. Korozijski je postojaniji onaj materijal kod kojeg, u jednakim korozivnim uvjetima, dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do manje neželjenih promjena mikrostrukture i svojstava. Dva uvjeta korozijske postojanosti čelika su [12]:

- minimalno 12% kroma otopljenog u kristalu mješancu željeza čime se teži pasiviranju površine stvaranjem gustog i tankog zaštitnog filma te eventualne potpune korozijske postojanosti (težnja velikom udjelu kroma i manjem udjelu ugljika)

- homogena monofazna mikrostruktura radi sprječavanja nastanka lokaliteta različitog elektrodnog potencijala u odnosu na potencijal osnovne mase čelika, tj. sprječavanje pojave galvanskih članaka u strukturi

Kada bi korozijski postojani čelici imali samo austenitnu, martenzitnu ili feritnu mikrostrukturu bez oksida, karbida te ostalih intermetalnih faza moglo bi se izbjeći stvaranje mikrogalvanskih članaka, odnosno nastanak korozije. Feritna monofazna mikrostruktura dobiva se legiranjem čelika s Cr, Al, Nb, Mo, V, Ti i Si, a austenitna monofazna mikrostruktura legiranjem čelika s Co, N, Mn, Cu i Ni [8].

Gledajući samo s tehničkog stajališta, smisleno rješenje za probleme s korozijom bilo bi korištenje korozijski postojanijih materijala. U mnogim slučajevima, ovaj pristup predstavlja ekonomsku alternativu drugim metodama kontrole korozije. Korozijska postojanost nije jedino razmatrano svojstvo kod odabira materijala za određenu primjenu, ali u industrijama poput kemijske procesne od neopisive je važnosti. Odabir materijala je rezultat nekoliko kompromisa. Na primjer, tehnička procjena legure će uglavnom biti kompromis između otpornosti na koroziju i nekih drugih svojstava poput tvrdoće ili zavarljivosti. Završni odabir pak predstavlja kompromis između tehničkih kompetencija i ekonomskih faktora. Faze koje zadatak vezan uz izbor materijala obično obuhvaća su [16]:

- navođenje popisa traženih karakteristika materijala
- selekcija i vrednovanje materijala koji su kandidati za odabir
- odabir najekonomičnijeg materijala

Dodatni trošak obično asociran s odabirom korozijski postojanijeg materijala uvijek je manji od kasnijih troškova gubitka proizvodnje, kontaminacije proizvoda i zahtjevnog održavanja koji proizlaze iz preuranjenog ispada sustava. Bez adekvatne korozijske otpornosti, komponente obično otkazuju prije predviđenog vremena [16].

Korozijski postojane legure koriste se kako bi se spriječila korozija ugljičnih čelika sklonih koroziji, kod prisutnosti izuzetno agresivne korozivne okoline te ukoliko zaštitne prevlake ne pružaju željenu zaštitu ili nisu zadovoljavajuće s ekonomskog stajališta. S tog aspekta, poželjno je koristiti nehrđajuće čelike i legure aluminijske i bakra, a u jako korozivnim uvjetima koriste se nešto skuplje legure na bazi nikla i titanija. Legure na bazi nikla intenzivno se koriste u rafinerijama, kemijskoj procesnoj industriji i drugim industrijama gdje su prisutni agresivni korozivni uvjeti i visoke temperature. Primarna upotreba titanijevih legura je u avioindustriji, trkaćim bolidima i vojsci gdje se iziskuje velik omjer čvrstoće naspram masi te velika otpornost na visoke

temperature. Titanij i njegove legure su korozijski postojane u mnogim okolinama poput one u rafinerijama, kemijskoj industriji i industriji papira [9].

## 4.2. Konstrukcijsko-tehnološke mjere

Pojava korozije često je uvjetovana izvedbom same konstrukcije pa je idući zadatak nakon odabira prikladnog materijala, posvetiti vrijeme oblikovanju konstrukcije. Na usporavanje procesa korozije može se utjecati raznim konstrukcijsko-tehnološkim mjerama. Te aktivnosti se ne primjenjuju sustavno, već se rješenju svakog problema pristupa individualno primjenjujući teoriju zaštite od korozije. Tehnološke mjere koje se poduzimaju radi prevencije korozije uključuju sniženje temperature i brzine elektrolita. Naime, u hladnijem i sporijem elektrolitu korozija napreduje sporije pa se takvom mjerom izbjegava nastanak erozijske i kavitacijske korozije. Korozija se koči i smanjenjem koncentracije agresivnih plinova u radnoj okolini i uklanjanjem zraka, odnosno kisika iz radnih fluida. Konstrukcijske mjere usmjerene su modifikaciji konstrukcijskog rješenja u cilju izbjegavanja naknadnih problema s korozijskim oštećenjima konstrukcije [12]. Stoga, u svrhu što djelotvornije zaštite od korozije, kod procesa konstruiranja proizvoda poželjno je pridržavati se konstrukcijskih rješenja kao što su [12]:

- jednostavno oblikovanje konstrukcije radi lakšeg čišćenja i kvalitetnije zaštite premazima
- onemogućavanje sakupljanja agresivnih tekućina i vode na konstrukciji te osiguravanje njihovog lakog otjecanja pri čišćenju i eksploataciji
- izbjegavanje konstrukcijskih rješenja s velikim brojem različitih procijepa
- izbjegavanje spajanja metala različitih potencijala radi prevencije galvanske korozije
- ispravno izvođenje zavarenih spojeva koji su poželjniji od zakovičnih i vijčanih spojeva jer smanjuju mogućnost korozije u procijepu te reduciraju masu konstrukcije
- izbjegavanje visokih tlakova, temperatura, naprezanja i brzine gibanja medija osim ako normalno funkcioniranje sustava to ne iziskuje
- izbjegavanje oštih zavoja u cjevovodima radi prevencije erozijske korozije
- izbjegavanje mehaničkih naprezanja radi prevencije napetosne korozije

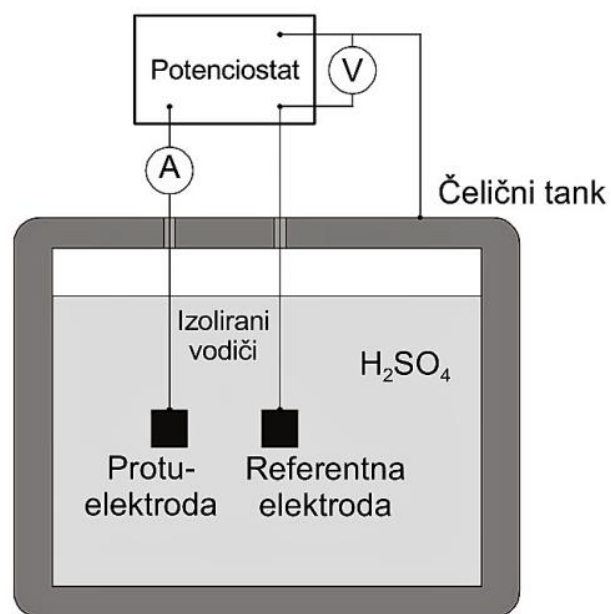
Iz toga se zaključuje da se konstrukcijsko-tehnološke mjere koriste za prevenciju galvanske, erozijske i napetosne korozije te korozije u procijepu [4].

### 4.3. Elektrokemijska zaštita

Zaštita metala elektrokemijskim putem upotrebljava se kako bi se on preveo u imuno ili pasivno stanje kod kojeg ne dolazi do pojave korozije. Uronjene ili ukopane čelične konstrukcije poput izmjenjivača topline, brodova, cjevovoda, rezervoara, lučkih postrojenja i dr. štite se ovakvom vrstom antikorozivne zaštite. S obzirom na način polarizacije, razlikuju se anodna i katodna zaštita [9].

#### 4.3.1. Anodna zaštita

Ovakav tip zaštite postiže se spajanjem metalne konstrukcije sa metalom pozitivnijeg elektrodnog potencijala (žrtvovane katode) ili spajanjem s pozitivnim polom izvora istosmjerne struje. Kod oba korištena rješenja, metalna konstrukcija ponaša se kao anoda. Tako stvorene anode u početku se rastvaraju sve dok ne dođe do pasiviranja materijala. Poželjno je da period rastvaranja materijala bude što kraći kako bi se zaštitni sloj stvorio što prije [18]. Anodna zaštita čeličnog spremnika prikazan je slikom 4.1.



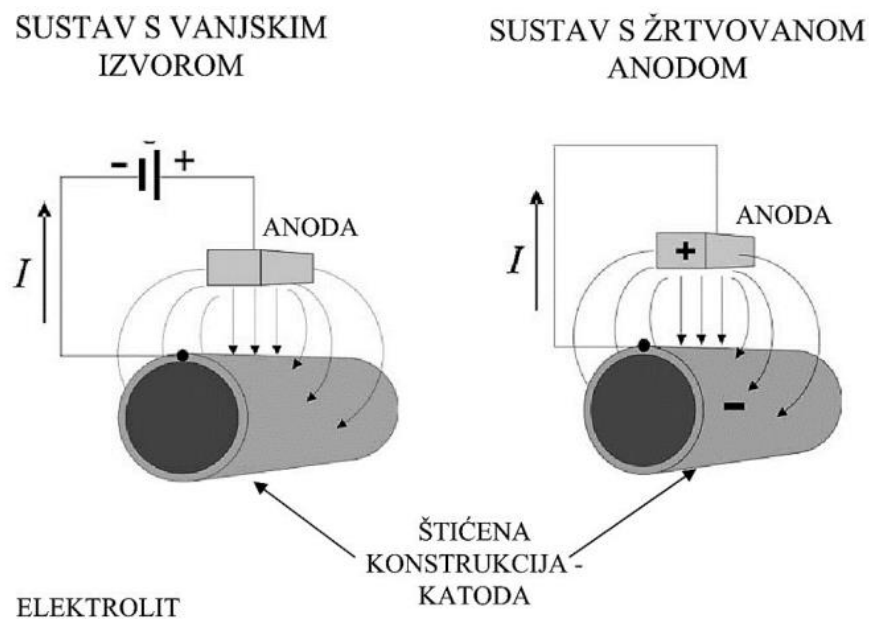
Slika 4.1. Anodna zaštita čeličnog spremnika [44]

Anodna se zaštita zbog ograničenog područja primjene koristi samo u nekim specifičnim slučajevima. Kod anodne zaštite postoji opasnost da polarizacijski napon prijeđe gornju granicu

pri čemu se razara formirani zaštitni film i nastupa intenzivna korozija metala. Obično se koristi kako bi se zaštitile čelične konstrukcije u jako korozivnoj sredini gdje nema prisutnosti iona koji imaju ulogu aktivatora. Primjenu nalazi i kod zaštite nehrđajućih čelika, titanija i njegovih legura, nikla, aluminija, prevlaka od kroma i ugljičnih čelika u otopinama nitrata i sulfata. [18]

#### 4.3.2. Katodna zaštita

Katodna zaštita predstavlja najznačajniju metodu antikorozivne zaštite u elektrolitima, a princip joj se temelji na katodnoj polarizaciji, odnosno pomaku elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. Ostvaruje se spajanjem konstrukcije na negativni pol vanjskog izvora istosmjerne struje zatvorenog strujnog kruga ili kontaktom konstrukcije s metalom negativnijeg elektrodnog potencijala koji se ponaša kao žrtvovana anoda. Slika 4.2. prikazuje oblike katodne zaštite [18].



Slika 4.2. Oblici katodne zaštite [44]

Takvom metodom zaštite od korozije, brzina korozije se svodi praktički na nulu pa metal može ostati izložen korozivnoj okolini na neodređeno vrijeme bez propadanja. U praksi, katodna zaštita se može primjenjivati za zaštitu čelika, mjedi, bakra, olova i aluminija u tlima i gotovo svim vodenim otopinama. Iako se ne može primjenjivati iznad površine vode, efektivno se primjenjuje za eliminaciju korozijskog zamora, interkristalne korozije, napetosne korozije, decinkacije mjedi

i rupičaste korozije nehrđajućeg čelika u morskoj vodi ili čelika u tlu. Katodna zaštita se ostvaruje primjenjivanjem elektrokemijskih principa na metalnim komponentama zakopanim u tlu ili okruženih vodom [17].

#### 4.4. Zaštita inhibitorima

Inhibitor korozije u općenitom smislu podrazumijeva kemijsku supstancu koja se dodaje okolini u maloj koncentraciji te efektivno smanjuje brzinu korozije metala ili legure izložene korozivnoj okolini. Takve tvari reagiraju s površinom metala ili okolinom kojoj je ta površina izložena te joj daju određenu razinu zaštite, odnosno adsorbiraju se na metalnu površinu stvarajući zaštitni film. Funkcioniraju na principu modificiranja elektrokemijskih reakcija otopine i metala čime se ostvaruje veća otpornost koroziji [9, 16]. Inhibitori usporavaju korozijski proces [16]:

- intenziviranjem anodne i katodne polarizacije
- smanjujući difuziju iona na površinu metala
- povećavajući električnu otpornost metalnih površina

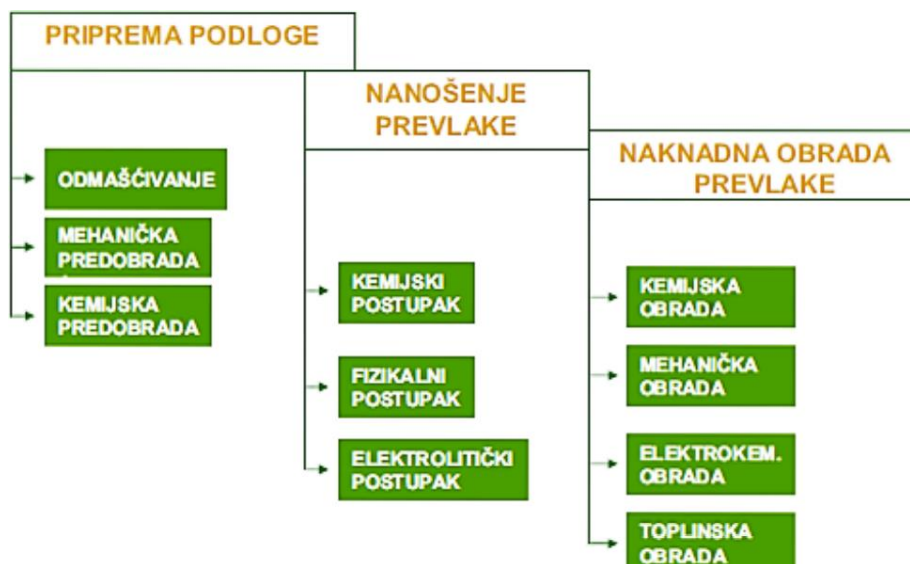
Inhibitori se uglavnom klasificiraju prema mehanizmu djelovanja, sigurnosti te sastavu i svojstvima. S tehničkog gledišta, podjela s obzirom na mehanizam djelovanja predstavlja najznačajniju podjelu, a razlikuju se katodni (kočenje katodne reakcije), anodni (kočenje anodne reakcije) i mješoviti inhibitori (kočenje oba procesa). S obzirom na sigurnost razlikuju se sigurni i opasni inhibitori, a ova podjela odnosi se na vrstu korozije koja nastupa ukoliko dođe do pada koncentracije inhibitora ispod najmanje dozvoljene vrijednosti. Sigurni inhibitori omogućit će stvaranje jednolikog tipa korozije s manjom brzinom od one u nezaštićenom sustavu. Opasni inhibitori omogućuju intenzivniju lokaliziranu koroziju, a često i razorniju nego u nezaštićenom sustavu. S obzirom na sastav i svojstva razlikuju se razne kategorije kao što su oksidirajući i neoksidirajući inhibitori, hlapljivi i nehlapljivi, organski i anorganski, alkalni i neutralni [4].

Inhibiranje korozije koristi se na unutrašnjoj strani cijevi od ugljičnih čelika i kod plovila kao ekonomska alternativa antikorozivne zaštite nehrđajućim čelicima, prevlakama i kompozitima. Značajna prednost ovog tipa zaštite je da može biti implementiran ili izmjenjen u nekom sustavu bez ometanja samog procesa. Na primjer, kod procesa koji s vremenom stvaraju sve korozivniju okolinu (npr. stvaranje sve kiselijeg tla kod naftnih polja), korozija može biti efektivno kontrolirana primjenom odgovarajućeg inhibitora. Industrije koje uglavnom koriste ovaj tip zaštite su kemijska industrija, rafinerije i ostala teška industrijska proizvodnja [9].



#### 4.5. Zaštita prevlačenjem

Nanošenje zaštitnih prevlaka vjerojatno je jedna od najraširenijih metoda zaštite od korozije. Ovom metodom osigurava se dugotrajna zaštita pred širokim spektrom korozivnih uvjeta, od blagih poput izloženosti atmosferi pa sve do izrazito korozivnih uvjeta u procesnoj industriji. Prevlake pružaju malu ili gotovo nikakvu strukturnu čvrstoću, ali održavaju postojeću čvrstoću osnovnog materijala i integritet površine. Glavna funkcija zaštitnih prevlaka je izoliranje reaktivnih elemenata strukture od korozivnog djelovanja stvaranjem kontinuirane barijere. Svaka nepravilnost na sloju zaštite može biti izvor napredovanja korozivnog razaranja. Prevlake imaju i ulogu zaštite od mehaničkog trošenja te estetsku ulogu. Zbog raznih varijacija korozivne okoline, postoji velik broj različitih zaštitnih prevlaka. Zaštitni učinak prevlaka ovisan je o debljini i vrsti prevlake, čvrstoći prijanjanja, kompaktnosti prevlake te postupku nanošenja. Postupku nanošenja prevlake obavezno prethodi predobrada metalnih površina koja obuhvaća uklanjanje nečistoća postupcima poput mehaničkih, kemijskih, elektrokemijskih te odmašćivanja [18]. Slikom 4.3. dan je uvid u aktivnosti pripreme podloge, nanošenja prevlake i njene naknadne obrade.



Slika 4.3. Aktivnosti pripreme podloge, nanošenja prevlake i naknadne obrade prevlake [18]

Općenita podjela prevlaka je na metalne i nemetalne, dok se nemetalne dijele na organske i anorganske prevlake [16]. Metalne i nemetalne prevlake koriste se kako bi osigurale zaštitu od korozije na metalnim materijalima. Metalni materijali bez adekvatne prevlake, a osobito ugljični

čelici ubrzano će korodirati što će rezultirati smanjenjem predviđenog vijeka trajanja komponente [9].

#### 4.5.1. Metalne prevlake

Zaštita metalnim prevlakama primjenjuje se kada je osim antikorozivne zaštite potrebno da osnovni materijal zadrži metalne karakteristike, tj. da prevlaka pogoduje povećanju tvrdoće, čvrstoće, sjaja, toplinske ili električne vodljivosti materijala. Metalne prevlake nanose se sljedećim postupcima: difuzijska metalizacija, metalizacija prskanjem, vruće uranjanje, galvanizacija, metode oblaganja, kemijska i fizikalna metalizacija iz parne faze, ionska izmjena i katalitička redukcija. Radni komad postaje kompozitni materijal sa svojstvima koja nisu ostvariva ako se prevlaka ili osnovni materijal koriste zasebno. Prevlaka osigurava izdržljiv i korozijski postojan sloj, a osnovni materijal nosivost. Značajniji materijali metalnih prevlaka su kadmij, krom, nikal, aluminij i cink. Bakar se koristi kao temeljni sloj kod višeslojne galvanizacije, srebro kao zaštita od tarne korozije, a zlato zajedno sa bakrom i srebrom kod električnih komponenti zbog dobrih svojstava električne vodljivosti. Galvanizacija (galvanostegija, elektroplatanje) postiže se puštanjem električne struje kroz otopinu metalnih iona u koji se osnovni metal uranja. Osnovni metal ponaša se kao katoda elektrokemijskog članka privlačeći na sebe metalne ione iz otopine. Željezni i neželjezni materijali se elektroplatiraju metalima poput aluminija, mjedi, bronce, kroma, olova, kadmija, nikla, cinka te plemenitim metalima poput zlata, srebra i platine. Kod vrućeg uranjanja dva su osnovna uvjeta za uspješnu provedbu postupka, a to su mnogo više talište osnovnog metala od metala prevlake i da međusobno otapanje (tvorba intermetalnih spojeva) osigura legiranje tih metala. Skrutnjavanjem na površini stvara se vrlo krhka legura pa je poželjan njezin što tanji sloj radi otežanog nastanka mehaničkih oštećenja. Najrašireniji postupak vrućeg uranjanja je pocinčavanje. Vruće prskanje uključuje štrcanje kapljica rastaljenog metala na podlogu zračnim mlazom, a preduvjet za prionjivost je hrapavost površine i prethodno zagrijavanje osnovnog materijala. Slika 4.4. prikazuje čelične cijevi zaštićene postupkom pocinčavanja [16].



Slika 4.4. Pocinčane čelične cijevi [45]

#### 4.5.2. Anorganske nemetalne prevlake

Anorganske nemetalne prevlake predstavljaju sloj prikladnog kemijskog spoja na površini metala nastalog kemijskim ili mehaničkim putem. Anorganske nemetalne prevlake mogu biti ostvarene kemijskom reakcijom, sa ili bez pomoći električne struje. Postupak nanošenja anorganske nemetalne prevlake površinu metala pretvara u sloj metalnog oksida ili spoj koji ima bolju korozivnu postojanost od prirodno nastalog oksida. Osigurava efektivnu podlogu za dodatnu zaštitu pa se u nekim slučajevima koristi kao pripremni korak za zaštitu npr. bojom [16]. Razlikuju se fizikalni i kemijski postupci nanošenja. Fizikalni postupci obuhvaćaju prevlake emajla i betona, a kod kemijskih postupaka osnovni metal sudjeluje u stvaranju prevlake koja dobro prijanja (oksidne, fosfatne, kromatne, nitridne prevlake). Kemijskim postupkom zaštićeni materijal poprima drugu boju kao rezultat kemijske reakcije metala i komponenata okoline. Emajliranje predstavlja najznačajniji mehanički postupak zaštite anorganskim nemetalnim prevlakama. Tim se postupkom na metalnu površinu nanose slojevi mljevenog alkalijsko-borosilikatnog stakla koji se fiksiraju pečenjem kako bi stvorili kompaktan sloj zaštite. Emajliranje se koristi za zaštitu metala izloženih vrlo korozivnoj okolini. U anorganske nemetalne prevlake ubrajaju se i oksidne prevlake koje se obično nanose na čelik, aluminij, bakar te njihove legure i tu valja istaknuti bruniranje i eloksiranje (anodizaciju). Postupak bruniranja na površini čelika stvara oksidni sloj magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) koji je porozan pa se impregnira uljem, a koristi se za zaštitu vanjskih dijelova oružja (crna boja) [12]. Eloksiranje predstavlja elektrolitičku oksidaciju površine u svrhu stvaranja dobro prijanjajućeg oksidnog sloja debljeg od onog prirodno nastalog. U takvom elektrokemijskom procesu aluminij predstavlja anodu uronjenu u elektrolit, a električna struja prolazeći kroz

elektrolit pretvara površinu anode u izdržljiv aluminijev oksid [16]. Slika 4.5. prikazuje svakodnevno korišten proizvod zaštićen postupkom emajliranja.



Slika 4.5. Emajlirano kuhinjsko posuđe [46]

#### 4.5.3. Organske nemetalne prevlake

Boje, premazi i organske prevlake visokih performansi razvijeni su kako bi zaštitili opremu od korozijskog razaranja. U razvoju organskih prevlaka od ključne važnosti je bila naftna industrija koja proizvodi većinu osnovnih sastojaka koji se nalaze u sastavu sintetičkih smola. Derivati prirodnog plina i nafte koriste se u proizvodnji otapala za epoksidne i druge smole, poliuretanskih premaza te polimera na bazi smole poput akrila i vinila [16]. Organski premazi imaju izuzetno bitnu ulogu u antikorozivnoj zaštiti metalnih konstrukcija te se zbog relativno niske cijene u odnosu na druge metode zaštite često primjenjuju. Koriste se kako bi odvojili površinu metala od štetnog utjecaja okoline pa ih mora karakterizirati otpornost i trajnost tijekom eksploatacije. Organski premazi pored zaštitne uloge mogu imati i ulogu električne izolacije, protupožarna svojstva ili biti korišteni za označavanje [18]. Danas organske prevlake čine 75% svih zaštita na metalnim površinama. Na konstrukcijama kao što su ukopani cjevovodi, spremnici i dio podvodnog broskog trupa potrebno je koristiti organske prevlake. Organske prevlake dobivaju se sljedećim postupcima: plastificiranjem, bitumenizacijom, gumiranjem, podmazivanjem te lakiranjem i bojanjem. Čest postupak nanošenja organskih prevlaka je bitumenizacija, a predstavlja postupak prevlačenja metala bitumeniziranim slojevima u obliku katranovog ugljena ili naftnog bitumena uz zagrijavanje plamenom. Čelične i betonske konstrukcije potrebno je

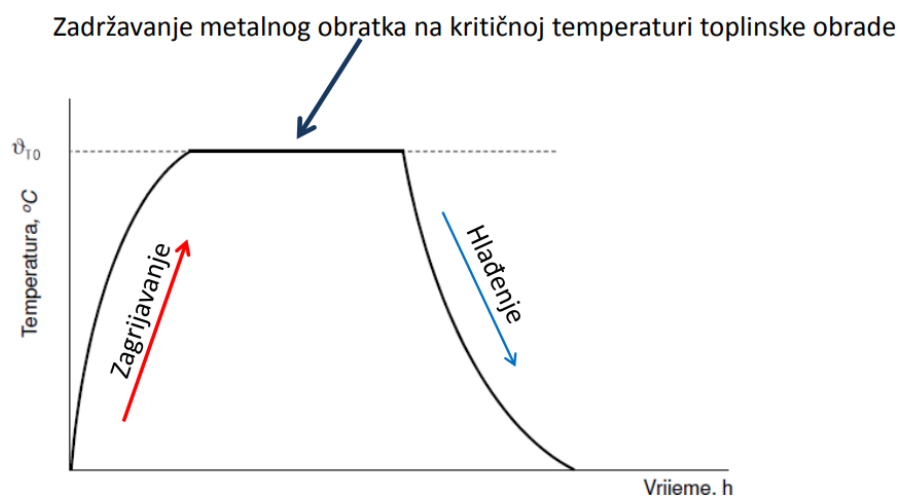
bitumenizirati kako bi se postigla njihova hidroizolacija [8]. Također se koristi i kod zaštite ravnih krovova proizvodnih hala, stambenih zgrada i modernih kuća kao što je prikazano slikom 4.6.



*Slika 4.6. Bitumenizacija ravnog krova [47]*

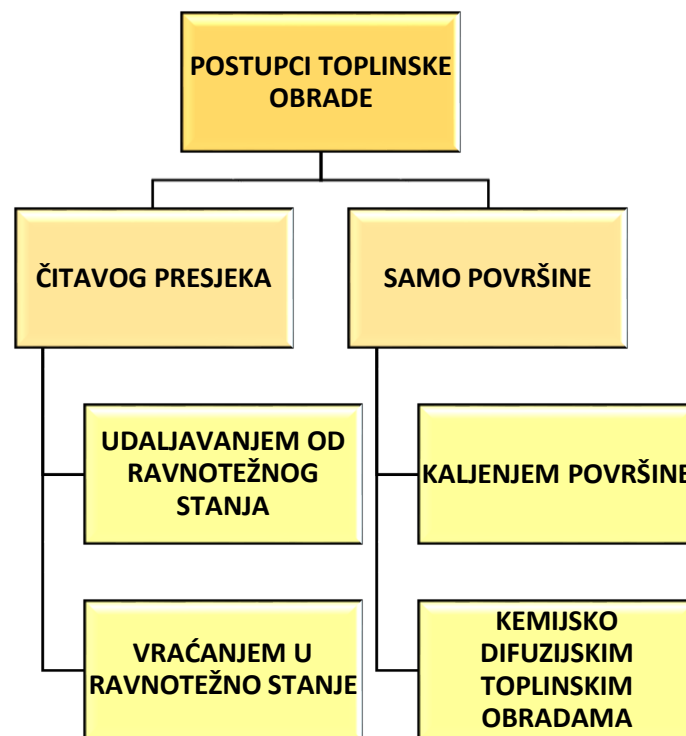
## 5. POSTUPCI TOPLINSKE OBRADE

Toplinska obrada predstavlja procese u kojima se metalni materijali namjerno zagrijevaju do kritične temperature, zadržavaju na toj temperaturi određeno vrijeme te hlade određenom brzinom i na određen način s ciljem postizanja željene mikrostrukture, a time i mehaničkih, fizikalnih i kemijskih svojstava. Odgovarajućom mehaničkom i toplinskom obradom manje kvalitetnih materijala mogu se postići svojstva koja karakteriziraju skuplje i kvalitetnije materijale poput superlegura i visokolegiranih metala. Gotovo svi metali i legure mogu se podvrgnuti nekom od postupaka toplinske obrade. Toplinskoj obradi najčešće se podvrgava čelik koji predstavlja leguru željeza s malim udjelom ugljika i ostalih legirajućih elemenata poput mangana, kroma, molibdena i nikla. Važan faktor koji pogoduje toplinskoj obradi čelika je veličina atoma ugljika naspram atoma željeza. Atomi ugljika su 30 puta manji od atoma željeza pa zauzimaju praznine između mnogo većih susjednih atoma željeza. Intersticijski atomi ugljika mogu lako mijenjati položaj u kristalnoj rešetci čemu pogoduje temperatura difuzije. Drugi važan metalurški fenomen je alotropija atoma željeza što znači da atomi željeza mogu zauzimati različiti prostorni razmještaj. Primjer toga su plošno centrirana jedinična ćelija austenita i prostorno centrirana jedinična ćelija ferita [48]. Nedostatak toplinske obrade je da poboljšanje određenih svojstava poput čvrstoće i tvrdoće može uzrokovati pogoršanje drugih kao što su istežljivost i žilavost materijala. Temperatura i vrijeme predstavljaju glavne parametre toplinske obrade, a njihova ovisnost na dijagramu postupka toplinske obrade prikazana je slikom 5.1. Temperatura  $\vartheta_{T0}$  označena na dijagramu označava vrijednost temperature u °C pri kojoj se odvija toplinska obrada.



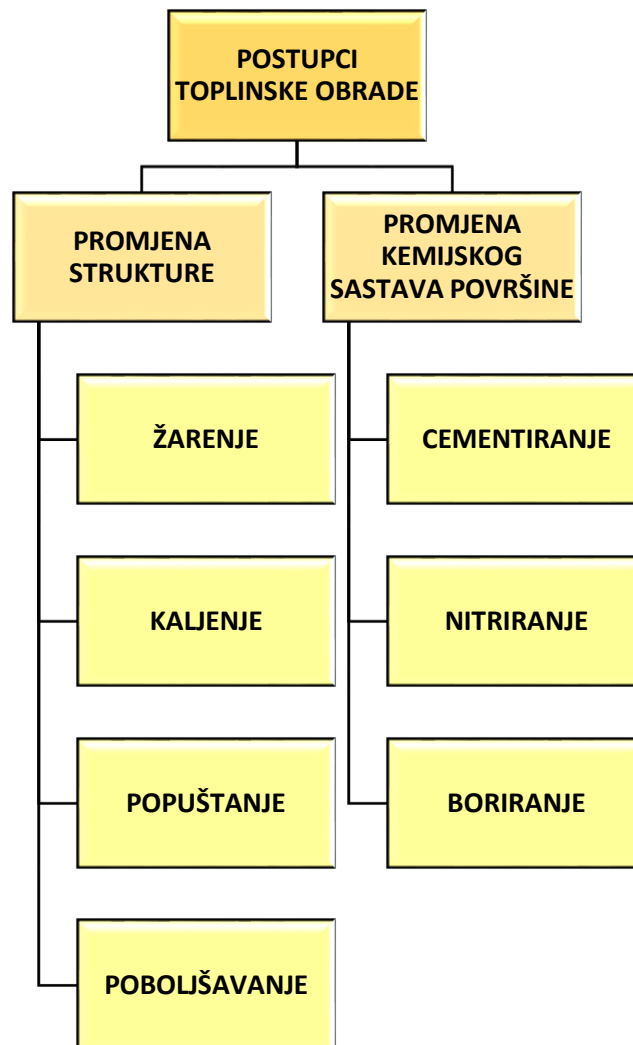


Iz osnovnih parametara izvedeni su sporedni parametri poput brzine zagrijavanja, vremena progrijavanja, držanja na određenoj temperaturi i brzine hlađenja. Kako bi se proveo postupak toplinske obrade, metalnom izratku je potrebno dovesti toplinu, a to se može postići na dva načina. Kod prvog načina toplina se zračenjem prenosi na površinske slojeve izratka, a to se postiže u solnim kupkama i komornim pećima ili se toplina provodi dodirom. Drugi način je stvaranjem topline u masi proizvoda (npr. otpornim ili indukcijskim zagrijavanjem). Provođenjem topline osigurava se daljnji prijenos topline prema jezgri pa se iz toga zaključuje da će se površina zagrijati prije jezgre. Postupak toplinske obrade odabire se ovisno o učincima koji se žele ostvariti te o namjeni izratka. Legure aluminijske, bakra, mjedi i bronce se žare (otapaju) i gase što rezultira precipitacijskim očvršćivanjem [49]. Podjela postupaka toplinske obrade prema dubini prodiranja utjecaja topline prikazana je slikom 5.2.



Slika 5.2. Podjela postupaka toplinske obrade prema dubini prodiranja utjecaja topline

Postupci toplinske obrade mogu se podijeliti s obzirom na cilj provedbe koji može biti promjena strukture ili promjena kemijskog sastava površine kao što je prikazano slikom 5.3. Postupci toplinske obrade s ciljem promjene strukture su žarenje, kaljenje, popuštanje i poboljšavanje, a postupci toplinske obrade s ciljem promjene kemijskog sastava površine su cementiranje, nitriranje i boriranje.



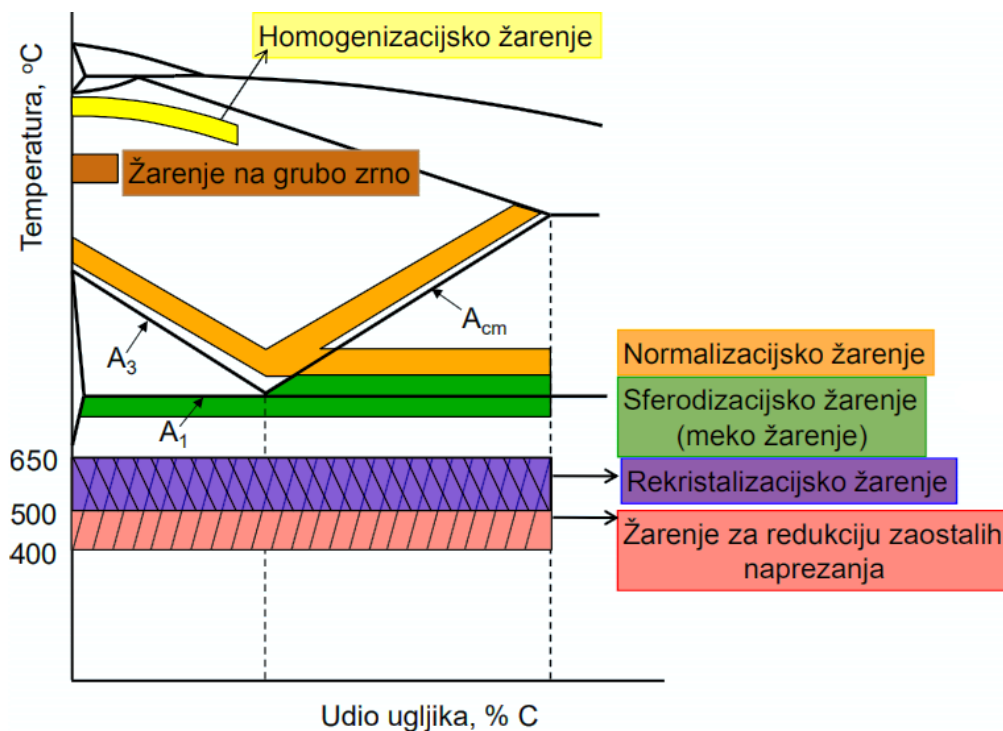
Slika 5.3. Podjela postupaka toplinske obrade s obzirom na cilj provedbe

## 5.1. Žarenje

Žarenjem se nazivaju svi postupci toplinske obrade koji se sastoje od sporog zagrijavanja materijala do određene temperature, dugog držanja na toj temperaturi te naknadnog sporog hlađenja. Hlađenje nakon žarenja uglavnom se provodi veoma sporo izlažući izradak mirnom zraku. Žarenje se provodi nakon tople ili hladne obrade deformiranjem radi ujednačavanja strukture materijala, poboljšanja mehaničkih svojstava i omogućavanja daljnje obrade. Najčešći postupci žarenja su normalizacijsko žarenje, rekristalizacijsko žarenje, meko žarenje (sferoidizacija) i žarenje za redukciju napetosti. Glavna razlika postupaka žarenja su različite temperature ugrijavanja, a svaki od postupaka koristi se za određeni materijal te ima svoje ciljeve. Ipak, sve vrste žarenja imaju i zajedničke ciljeve poput postizanja strukture bez zaostalih naprezanja, ujednačavanja strukture i kemijskog sastava po presjeku i stvaranja stabilnih



strukturnih faza [50]. Temperature na koje se izradak zagrijava pri određenom postupku žarenja prikazane su slikom 5.4.



Slika 5.4. Temperature na koje se izradak zagrijava pri određenom postupku žarenja [52]

### 5.1.1. Normalizacijsko žarenje

Normalizacijsko žarenje predstavlja postupak toplinske obrade koji obuhvaća austenitizaciju i ohlađivanje na mirnome zraku s ciljem postizanja jednolične i sitnozrnate mikrostrukture s perlitom (perlit s feritom za pondeutektoidne čelike te perlit s karbidima za nadeutektoidne čelike). Provodi se kod izradaka nehomogene strukture u presjeku po pitanju veličine kristalnog zrna ili kristalnih faza. Normalizirana mikrostruktura ne smije sadržavati martenzit ni u tragovima, pa stoga brzina ohlađivanja mora biti sporija od donje kritične brzine gašenja. Postupci nakon kojih je poželjna provedba normalizacijskog žarenja su lijevanje, zavarivanje i plastična obrada metala u toplom stanju (valjanje toplim izvlačenjem, kovanje, prešanje, itd.) [49]. Temperatura normalizacijskog žarenja je 30-70 °C veća od temperature završetka fazne transformacije ferita u austenit ( $A_3$ ) za pondeutektoidne čelike te 50-70 °C viša od  $A_1$  kod nadeutektoidnih čelika. Normalizacijsko žarenje može uzrokovati otapanje karbidne mreže čelika pri temperaturama 10-20 °C višim od temperature stvaranja sekundarnog cementita nadeutektoidnih čelika ( $A_{cm}$ ). Nelegiranim i niskolegiranim čelicima s udjelom ugljika manjim od 0,4% normalizacijskim se

žarenjem poboljšavaju svojstva žilavosti i istežljivosti pa je u tom slučaju toplinska obrada ujedno i završna obrada [51].

### 5.1.2. Rekrystalizacijsko žarenje

Rekrystalizacijsko žarenje provodi se nakon postupaka hladnog deformiranja (npr. ekstruzija, valjanje, prešanje, duboko vučenje i sl.) kojim se dobivaju proizvodi poput žice, lima, pletene čelične užadi, cijevi, itd. Takvi postupci uzrokuju stvaranje zaostalih naprezanja i promjenu teksture materijala (deformirana i usmjerena kristalna zrna) što rezultira povećanjem tvrdoće i čvrstoće te smanjenjem žilavosti i istežljivosti u smjeru obrade [49]. Pri rekrystalizacijskom žarenju legirani čelici se zagrijavaju na temperaturu nešto višu od  $A_1$ , dok se ugljični čelici zagrijavaju na temperaturu nešto nižu od  $A_1$  koja iznosi 550 - 680°C. Nakon određenog vremena izloženosti deformiranog materijala povišenoj temperaturi slijedi sporo hlađenje koje pospešuje rekrystalizaciju zrna. Nastala poligonalna kristalna zrna su manja, ali više nisu deformirana ni usmjerena. U čelicima podvrgnutim rekrystalizacijskom žarenju smanjuju se zaostala naprezanja, tvrdoća i čvrstoća, a povećava im se duktilnost i posljedično tome deformabilnost. Rekrystalizacijsko žarenje osim kod čelika, primjenu nalazi i kod lakih i obojenih metala [51, 52].

### 5.1.3. Meko (sferoidizacijsko) žarenje

Meko, odnosno sferoidizacijsko žarenje predstavlja postupak toplinske obrade koji svim vrstama čelika prethodno obrađivanim na visokim temperaturama osiguravanja bolju obradivost. Meko žarenje prevodi lamelarne (eutektoidne) i mrežaste (sekundarne) cementite u kuglasti oblik pogodan za obradu odvajanjem čestica i oblikovanje deformiranjem. Nakon postupaka kovanja i normalizacije, hlađenje tankih stijenki teče brže od onih debljih što za posljedicu ima nastanak vrlo tvrde perlitne strukture uz prisutnost cementita (karbida) u obliku lamelica [51]. Takva struktura je vrlo otporna na bilo kakvu obradu pa je poželjna provedba mekog žarenja koje se sastoji od zagrijavanja izratka do temperature  $A_1$  koja iznosi 650-750 °C, dugotrajnog održavanja te temperature i vrlo sporog hlađenja na zraku. Grijanje podeutektoidnih čelika je na temperaturu malo nižu od  $A_1$ , a nadeutektoidnih čelika na temperaturu malo višu od  $A_1$ . Proces sferoidizacije temelji se na djelovanju površinskih napetosti koje omogućavaju da lamele cementita postaju sve kraće i deblje prelazeći u približno kuglasti oblik raspoređen u feritnoj osnovi. Time je obrada odvajanjem čestica uvelike olakšana jer su prilikom procesa rezanja zrnca cementita „odgurnuta“

u stranu dok oštrica alata prodire samo kroz ferit. Meko žarenje ostvaruje poboljšanje istežljivosti uz smanjenje tvrdoće i čvrstoće, a provodi se samo kod čelika s udjelom ugljika većim od 0,5% [49, 52].

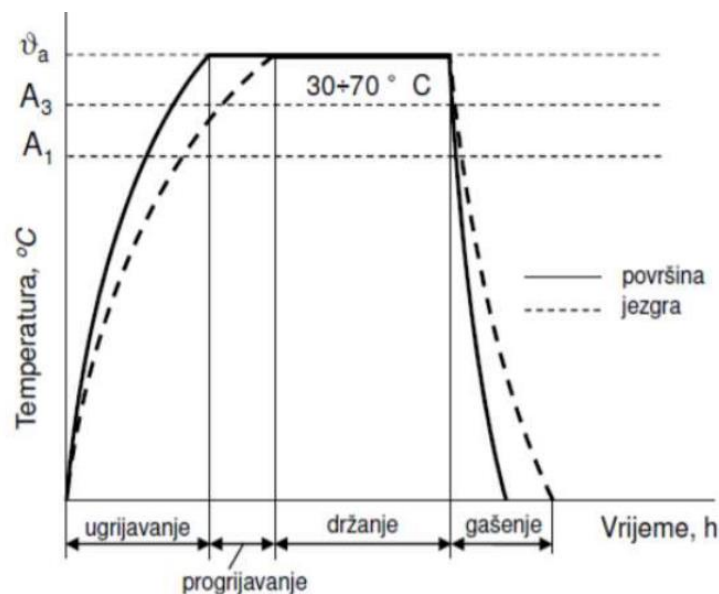
#### 5.1.4. Žarenje za redukciju zaostalih naprezanja

Žarenje za redukciju zaostalih naprezanja izvodi se kako bi se razgradila zaostala naprezanja nastala prilikom obrade odvajanjem čestica, oblikovanja deformiranjem ili uslijed prebrzog ohlađivanja nakon toplinskih postupaka kao što su kaljenje, zavarivanje, lijevanje, kovanje, itd. Žarenje za redukciju zaostalih naprezanja se sastoji od zagrijavanja izratka na temperaturu žarenja od 400 – 650 °C i držanja pri toj temperaturi najmanje dva sata te vrlo sporog hlađenja do sobne temperature kako hlađenje ne bi izazvalo nova toplinska naprezanja. Žarenje za redukciju zaostalih naprezanja ne uzrokuje značajnije promjene mikrostrukture niti mehaničkih svojstava izratka [51]. Za nastanak unutarnjih naprezanja ključan je trenutak kod kojeg brzina hlađenja jezgre postaje veća od brzine hlađenja površine koja je već djelomično ohlađena, pa metal više nije sposoban plastičnom deformacijom poništiti nastala naprezanja. Brže hlađenje jezgre nastoji komprimirati hladnije površinske slojeve pa su stoga na kraju hlađenja u jezgri prisutna vlačna, a u površinskim slojevima tlačna naprezanja. Nastanak unutarnjih naprezanja može biti izbjegnut ukoliko se ostvari dovoljno sporo hlađenje izratka. Zaostala naprezanja moraju se reducirati koliko je maksimalno moguće jer na izratcima od čelika i drugih metala uzrokuju štetne posljedice poput deformacija, a često i pucanja dijelova. Razmjerno sporim zagrijavanjem izratka u kojem su prisutne napetosti, onemogućit će im se prekoračenje vrijednosti granice razvlačenja primjerene temperaturi te će se vremenom razgrađivati plastičnom deformacijom [49, 50].

## 5.2. Kaljenje

Kaljenje predstavlja toplinsku obradu koja uključuje zagrijavanje metalnog materijala do temperature austenitizacije koja ovisi o vrsti čelika (750-1200 °C), držanja na toj temperaturi i naposljetku gašenja. Za razliku od žarenja gdje je hlađenje vrlo sporo, kod kaljenja se hlađenje provodi veoma naglo. Sredstva u kojima se odvija hlađenje su voda temperature 20 °C (niža temperatura uzrokovala bi pucanje izratka), ulje (30-60 °C), zrak, suhi led ili neko drugo sredstvo. Tako naglo hlađenje omogućuje nastanak sitnozrnate strukture martenzita zaslužne za povećanje tvrdoće te smanjenje žilavosti. Kako bi čelik bio zakaljiv, mora sadržavati minimalno 0.35%

ugljika u svome sastavu. Dva osnovna cilja kaljenja čelika su ostvarivanje najveće moguće tvrdoće s obzirom na udio ugljika i što jednoličnije prokaljenje poprečnog presjeka. Ohlađivanje uslijed uranjanja zagrijanog izratka u sredstvo za hlađenje sastoji se od faze parnog omotača, faze vrenja i faze konvekcije. U fazi parnog omotača, vrući izradak se uranjanja u sredstvo za gašenje pri čemu se oko njega stvara parni omotač koji sprječava kontakt površine metala i sredstva djelujući kao izolator. Sredstva poput mirnog i komprimiranog zraka, fluidiziranih kupki, tehničkih plinova i rastaljenih soli ne stvaraju parni omotač dok ga ulja, voda, emulzije i polimeri stvaraju. Hlađenjem izratka parni omotač postaje sve manje stabilan dopuštajući kontakt izratka sa sredstvom za gašenje, a trajanje ove faze ovisno je o sredstvu za gašenje. Fazu vrenja karakterizira maksimalna brzina hlađenja jer dolazi do vrenja sredstva za gašenje i oslobađanja mjehurića čime se brzo odvodi toplina s izratka. U fazi konvekcije, temperatura izratka niža je od temperature vrenja sredstva gašenja pa se toplina izmjenjuje samo konvekcijom između izratka i sredstva za hlađenje. Cirkulacija sredstva za gašenje ili gibanje izratka kroz sredstvo može ubrzati ovu fazu [49]. Dijagram postupka kaljenja podeutektoidnog čelika prikazan je slikom 5.5.



Slika 5.5. Dijagram postupka kaljenja podeutektoidnog čelika [49]

### 5.3. Popuštanje

Postupak toplinske obrade koji se obično izvodi nakon kaljenja naziva se popuštanje, a karakterizira ga zagrijavanje čelika do određene temperature ispod temperature  $A_1$ . Ovaj postupak toplinske obrade vraćanja u ravnotežno stanje provodi se s ciljem eliminacije zaostalih naprezanja,

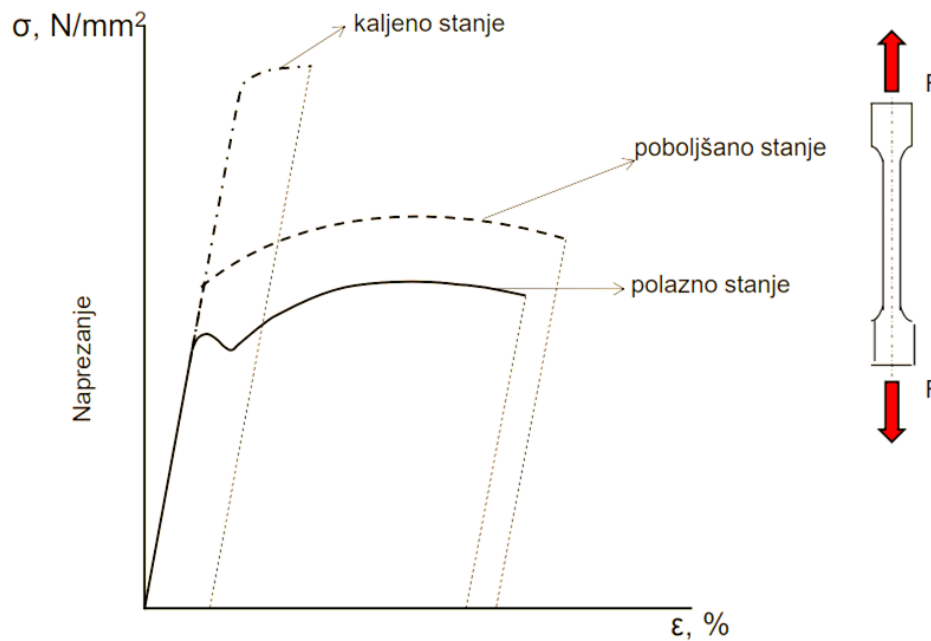
povećanja žilavosti i dimenzijske stabilnosti izratka. Popuštanjem se eliminira krhki tetragonalni martenzit s loše izraženim svojstvima žilavosti i istežljivosti, a kod visokolegiranih alatnih čelika već na nižim temperaturama zaostali austenit pretvara se u martenzit i karbide popuštanja uzrokujući promjenu volumena (dimenzija). U eksploataciji, česta je pojava puknuća izradaka složenog geometrijskog oblika koji su toplinski obrađeni samo kaljenjem bez popuštanja. Kako bi se to izbjeglo, nakon kaljenja mora se provesti popuštanje kojim se postiže mehanička ravnoteža (eliminiranje zaostalih naprezanja nastalih kaljenjem) i ravnoteža faza (npr. struktura koja sadrži perlit i ferit). U odnosu na zakaljeno stanje, popuštanjem se postiže smanjenje tvrdoće, čvrstoće i granice razvlačenja uz istovremeno povećavanje istežljivosti i žilavosti. Više temperature popuštanja povećavaju vrijednosti svih navedenih svojstava u odnosu na stanje prije kaljenja. S obzirom na temperaturu, razlikuju se visokotemperaturno popuštanje, srednetemperaturno popuštanje i niskotemperaturno popuštanje [50, 51]. Temperaturna područja i materijali kod kojih se primjenjuje pojedini od postupaka obrade popuštanjem prikazani su tablicom 5.1.

Tablica 5.1. Postupci obrade popuštanjem [52]

Vrsta popuštanja	Temperaturno područje °C	Primjena
Nisko	do 220	- niskolegirani i ugljični alatni čelici za hladni rad - visokolegirani alatni čelici za hladni rad - pougljičeni i kaljeni čelici (za cementiranje)
Srednje	220 ...450	- (čelici za opruge)
Visoko	Od 450 do $A_1$	- alatni čelici za rad u toplom stanju - brzorezni čelici - konstrukcijski čelici za poboljšavanje (i opruge)

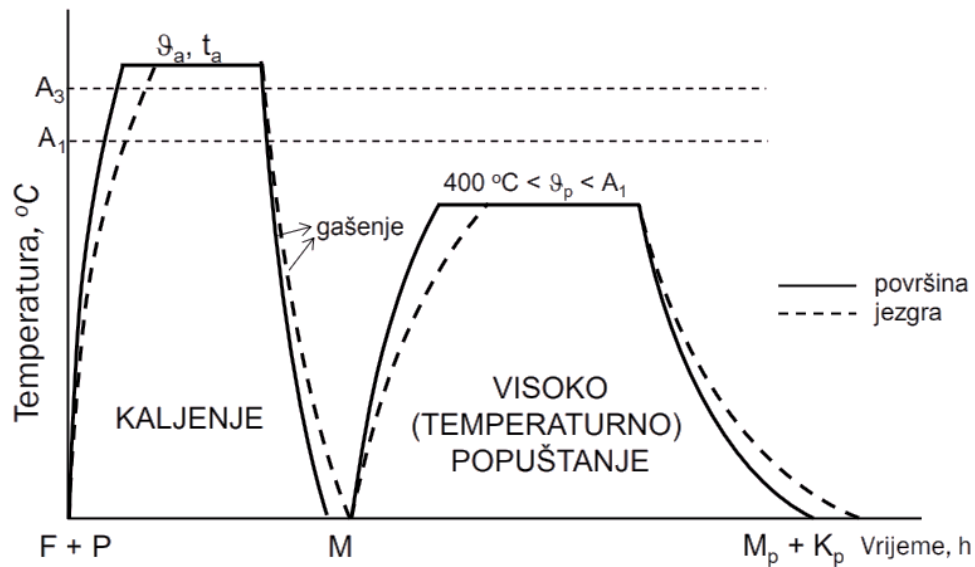
#### 5.4. Poboljšavanje

Poboljšavanje predstavlja postupak toplinske obrade čelika koji obuhvaća kaljenje i visokotemperaturno popuštanje, a u praksi se još naziva i oplemenjivanje. Poboljšavanje se provodi samo kod podeutektoidnih čelika sa sadržajem ugljika od 0,3% do 0,6%. Ovaj postupak toplinske obrade kao osnovni cilj ima stvaranje sitnozrnate strukture poboljšane žilavosti i povišene čvrstoće, odnosno više granice razvlačenja. Efekti poboljšavanja u dijagramu naprezanje – deformacija (statički vlačni pokus) prikazani su slikom 5.6.



Slika 5.6. Efekti poboljšavanja u  $\sigma$ - $\epsilon$  dijagramu [52]

Žilavost proizlazi iz duktilnosti i čvrstoće i od izuzetnog je značaja kod strojnih elemenata koji su u eksploataciji izloženi dinamičkim opterećenjima pa takvi strojni elementi iziskuju obradu poboljšavanjem. Poboljšani strojni element obično je veće duktilnosti i čvrstoće, a time i žilavosti, od strojnog elementa u normaliziranom ili zakaljenom stanju. Svojstva postignuta poboljšanjem u korelaciji su sa mikrostrukturom postignutom kaljenjem, ali i onom postignutom visokim popuštanjem [49]. Maksimalna žilavost dobiva se popuštanjem zakaljene mikrostrukture koja sadrži fino-zrnati martenzit koji se popuštanjem pretvara u ferit sa sitnim česticama karbida. Kod čelika za poboljšavanje, prokaljivost predstavlja izuzetno bitno svojstvo zbog postizanja što jednoličnijih svojstava poprečnog presjeka izratka (osobito kod izradaka većih dimenzija). U sklopu postupka poboljšavanja, kaljenjem se teži postizanju martenzitne strukture u jezgri izratka, dok se popuštanjem ostvaruje daljnje ujednačavanje svojstava poprečnog presjeka. Kod čelika veće prokaljivosti i više temperatura popuštanja, postignut će se jednoličnija svojstva po poprečnom presjeku izratka. Razlikuju se klasično i izotermičko poboljšavanje. Izotermičko poboljšavanje omogućuje postizanje boljih mehaničkih svojstava kod visokih granica razvlačenja i manjih toplinskih napreznja uz izostanak strukturnih napreznja što rezultira manjim i ujednačenijim deformacijama te manjom opasnosti nastajanja pukotina. Takav postupak je kontinuiran uz kraće trajanje i jednostavniju automatizaciju [51]. Slika 5.7. prikazuje dijagram postupka poboljšavanja čelika.

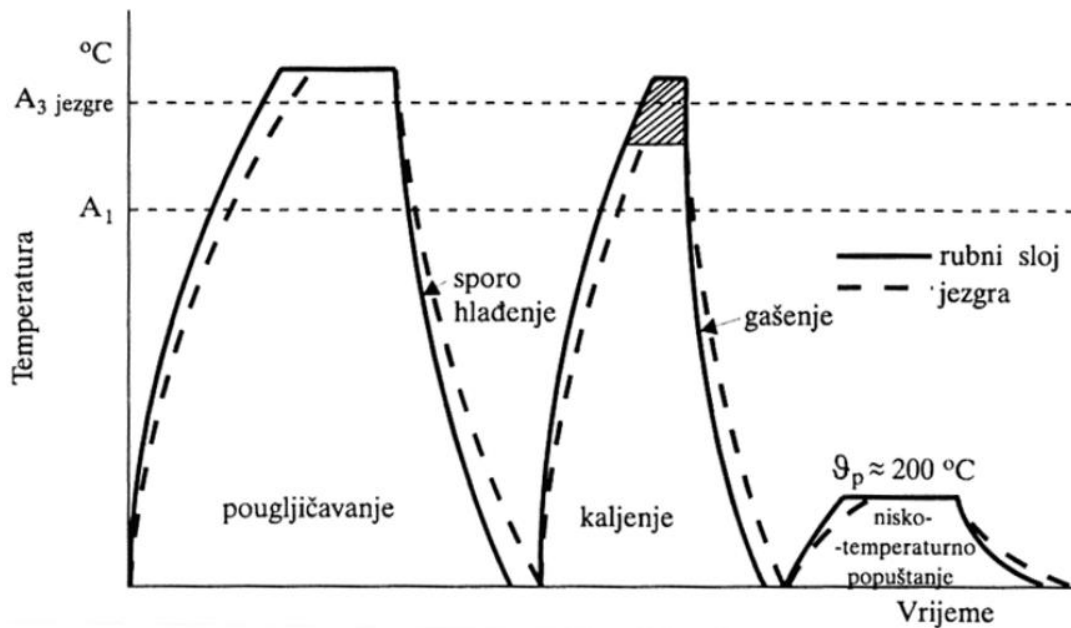


Slika 5.7. Dijagram postupka poboljšavanja čelika [52]

## 5.5. Cementiranje

Cementiranje predstavlja skup postupaka toplinske obrade koji uključuje termo-kemijsku obradu pougljičavanja te kaljenje i niskotemperaturno popuštanje tako pougljičenog izratka (do približno  $220\text{ °C}$ ). Cementiranje se provodi s ciljem postizanja tvrdog površinskog sloja otpornog na trošenje uz istovremenu visoku otpornost jezgre izratka na udarna opterećenja (žilavost). Sredstva za pougljičavanje su solne i fluidizirane kupke, granulat te plinska atmosfera ili ionizirani plin. Toplinska obrada cementiranja najčešće se provodi kod ugljičnih i niskolegiranih čelika s maksimalno  $0,25\%$  ugljika u svom sastavu. Tipičan primjer strojnih dijelova koji se podvrgavaju cementiranju su zupčanici (osobito oni manji u zupčaničkom paru) te bregaste osovine automobila [49, 50]. Na slici 5.8. prikazan je dijagram postupka toplinske obrade cementiranja.





Slika 5.8. Dijagram postupka toplinske obrade cementiranja [52]

## 5.6. Nitriranje

Nitriranje predstavlja toplinsko-kemijski postupak koji obuhvaća toplinsku obradu i obogaćivanje površine čelika dušikom. Postupku nitriranja mogu se podvrgnuti sve vrste čelika i željeznih slitina, a učinak je najintenzivniji kod čelika i slitina koji sadrže legirne elemente poput vanadija, molibdena, kroma, aluminijskih i sl. Legirni elementi alatnih i konstrukcijskih čelika pogoduju stvaranju temperaturno stabilnih nitrida i ostvaruju svojstva poput prokaljivosti i otpornosti prema popuštanju. Za nitriranje su osobito primjereni čelici legirani aluminijem. Postupak nitriranja može se odvijati u solnim kupkama, prašku, plinu i u plazmi ioniziranih plinova. Svaka od metoda provedbe postupka nitriranja daje određena svojstva i strukturu rubnog sloja. Postupkom nitriranja izradaka obično se postižu svojstva poput povećane otpornosti na (adhezijsko) trošenje, povećane otpornosti na koroziju, dobre otpornosti trošenju na visokim temperaturama (500-550 °C), otpornosti toplinskom umoru, povećane dinamičke izdržljivosti i povećane tvrdoće površine, male ili zanemarive deformacije obratka.

## 5.7. Boriranje

Boriranje je postupak toplinske obrade kod kojeg pri povišenim temperaturama atomi bora malog promjera, ali velike mobilnosti difundiraju u površinske slojeve i s atomima osnovnog materijala tvore jednofazne ili višefazne intermetalne spojeve. Nastali spojevi nazivaju se boridi, a karakterizira ih izrazito visoka tvrdoća koja borirane površine čini veoma otpornima na abrazijsko trošenje. Nadalje, postupak boriranja povećava i korozijsku postojanost kod djelovanja kiselina te otpornost prema adhezijskom trošenju. Pravilnim odabirom materijala, prikladnim parametrima boriranja i debljinom boridnog sloja, boriranje može produžiti radni vijek strojnih elemenata za 3 do 10 puta. Sredstva u kojima se provodi boriranje su: prašak (granulat), pasta (pogodna kod lokalnog boriranja), plinska atmosfera (zbog otrovnosti postupka rijetko korišteno sredstvo), solne kupke te plazma ioniziranih plinova. Boridni slojevi dosežu dobinu od nekoliko desetaka  $\mu\text{m}$  do 0,3 mm. Tvrdoća boridnog sloja iznosi oko 2000 HV. Boriranje najbolje rezultate ostvaruje kod nelegiranih i niskolegiranih čelika, iako je primjenjiv i kod visokolegiranih čelika, ljevova i legura na bazi titanijuma, molibdena, volframa, kobalta, nikla i sl. Temperature postupka boriranja nelegiranih čelika kreću se između 800 i 1050 °C uz trajanje postupka od 1 do 12 h. Postupak boriranja postiže prednosti poput postojanosti tvrdoće na visokim temperaturama, otpornosti na agresivno djelovanje rastaljenih metala, visoke otpornosti na trošenje (erozijsko, adhezijsko, abrazijsko), mogućnosti toplinske obrade nakon boriranja, visoke tvrdoće boridnih površina te velike postojanosti na djelovanje neoksidirajućih kiselina. Boriranje ima i nedostataka, a to su da je skuplji postupak nego nitriranje ili cementiranje, tijekom boriranja mijenjaju se dimenzije izratka, postiže se zanemarivo povećanje otpornosti na zamor te se ostvaruje negativan utjecaj na dinamičku izdržljivost.

## 6. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog diplomskog rada izvodio se u laboratorijima Tehničkog fakulteta u Rijeci, a uključivao je elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije uzoraka čelika C15E u 3,5%-tnoj otopini NaCl prije i nakon toplinske obrade. Ovakvim ispitivanjem dobiveni su dijagrami s krivuljama stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga i Tafelove krivulje koji ukazuju na korozijsko ponašanje ispitnog uzorka u danom elektrolitu.

### 6.1. Materijal

Za elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije pripremljena su dva uzorka materijala C15E dimenzija  $\varnothing 16$  mm x 3,5 mm. Prvi uzorak elektrokemijski je ispitan u normaliziranom stanju, dok je drugi ispitan nakon toplinske obrade cementiranjem. Ispitni uzorci prije i nakon toplinske obrade prikazani su slikom 6.1.



Slika 6.1. Ispitni uzorci prije i nakon toplinske obrade

Niskouglični čelik za cementiranje C15E u normaliziranom stanju ima feritno-perlitnu mikrostrukturu. Svojstvena mu je visoka žilavost uz relativno malu vlačnu čvrstoću i pogodan je za hladno deformiranje, strojnu obradu (osobito ako je hladno obrađen) te je zavarljiv bez posebnih zahtjeva. U svrhu poboljšanja svojstava, preporučuje se njegova toplinska obrada mekim žarenjem na temperaturama između 650 i 700 °C te normaliziranjem na temperaturama između 890 i 920 °C [53]. Toplinska obrada cementiranjem pogoduje visokoj otpornosti na trošenje, uz otpornost na zamor. Čelik C15E primjenu nalazi u dizajnu odnosno proizvodnji elemenata autoindustrije i

općenito strojarskih elemenata izloženih manjim opterećenjima kao što su osovine, zupčanci, čahure, vijci, matice, podloške, rascjepke, i ostali spojni elementi [54].

Kemijski sastav čelika C15E dan je tablicom 6.1.

Tablica 6.1. Kemijski sastav niskougličnog čelika C15E [55]

Element	Maseni udio elementa [%]
C	0,13
Si	0,18
Mn	0,43
P	0,018
S	0,016
Fe	99,226

Iz tablice 6.1. je razvidno kako većinski udio u kemijskom sastavu čelika C15E ima željezo, stoga je ekvivalentna masa čelika u iznosu od 27,923 g izračunata na temelju 100%-tnog udjela željeza (izraz 2.9.), uz relativnu atomsku masu željeza od 55,845 i dva otpuštena elektrona u reakciji oksidacije. Gustoća čelika iznosi  $7,8 \text{ g/cm}^3$ .

## 6.2. Toplinska obrada uzoraka

Toplinska obrada cementiranjem provedena je u Laboratoriju za toplinsku obradu i inženjerstvo površina na Zavodu za materijale Tehničkog fakulteta u Rijeci. Cementiranje se sastoji od niza postupaka koji se provode s ciljem postizanja tvrdog površinskog sloja izratka uz zadržavanje žilavosti jezgre. Cementiranje obuhvaća postupke termo-kemijske obrade pougljičavanjem, nakon čega slijedi kaljenje te naposljetku niskotemperaturno popuštanje. Pougljičavanjem se rubni slojevi čelika obogaćuju ugljikom sa svrhom postizanja tvrde martenzitne mikrostrukture nakon kaljenja.

Pougljičavanje uzoraka provedeno je u krutom sredstvu (granulatu). Uzorak čelika postavljen je u čeličnu posudu ispunjenu granulatom te dodatno zasipan novom količinom granulata, što je vidljivo na slici 6.2.



Slika 6.2. Ispitni uzorci položeni u granulat (lijevo) te prekriveni granulatom (desno)

Nakon što se posuda tako ispunila granulatom, zatvorila se poklopcem i stavila u komornu peć za toplinsku obradu (slika 6.3). Postupak pougljičavanja proveo se na temperaturi od 920 °C u trajanju od 4 sata od trenutka kad se čelična posuda užarila (slika 6.4.) i poprimila boju unutrašnjosti peći.



Slika 6.3. Peć za toplinsku obradu „OVER tip 0065-84-05“



Slika 6.4. Užarena posuda s uzorcima unutar komorne peći

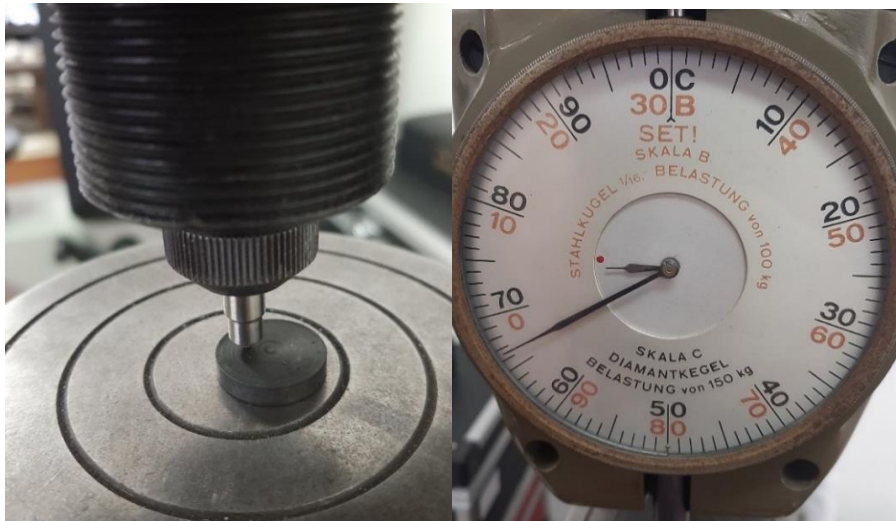
Nakon isteka predviđenog vremena, uzorak je izvađen iz granulata i stavljen u drugu peć sa svrhom austenitizacije na temperaturi od 770 °C u vremenskom trajanju od samo 20 minuta. Korištena peć za zagrijavanje izratka u postupku kaljenja prikazana je slikom 6.5.



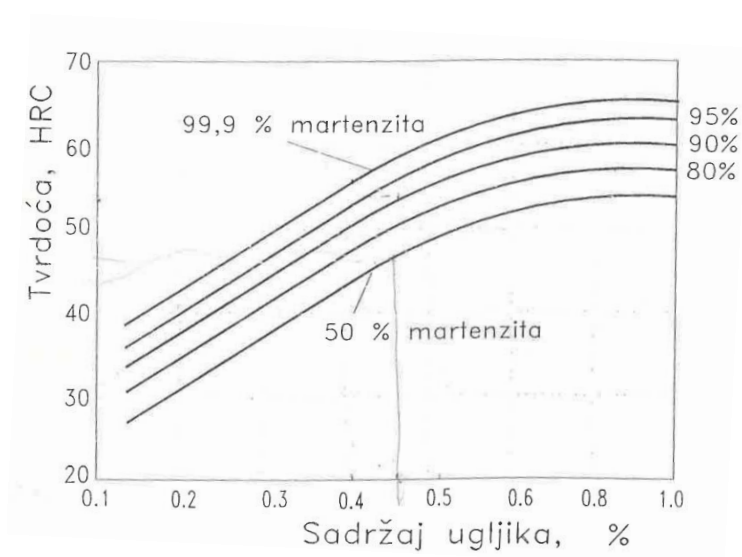
Slika 6.5. Peć za toplinsku obradu „Estherm“



Nakon 20 minuta, uzorak je izvađen iz peći i gašen u rashladnom sredstvu - vodi. Uspješnost provedenog postupka pougljičavanja i kaljenja ispitana je mjerenjem tvrdoće prema Rockwell-ovoj metodi. Utvrđena je tvrdoća uzorka nakon kaljenja od 66 HRC što je prikazano slikom 6.6. Postupkom kaljenja postignuta je transformacija feritno-perlitne mikrostrukture u martenzitnu po cijelom poprečnom presjeku uzorka. Pritom svojstva uzorka u različitim slojevima odgovaraju brzinama gašenja u tim slojevima pošto se uzorak hladi različitim brzinama na površini i u jezgri. Uobičajeno je da se kao donja granica zakaljene mikrostrukture prihvaća mikrostruktura s 50% martenzita, a zbog malih dimenzija uzorka pretpostavljena je 100%-tna martenzitna mikrostruktura. Prateći ovisnost krivulje 100%-tne martenzitne mikrostrukture i postignute tvrdoće od 66 HRC u Burnsovom dijagramu, uviđa se da je udio ugljika u mikrostrukturi čelika C15E porastao s 0,15% na 0,8% (slika 6.7.).



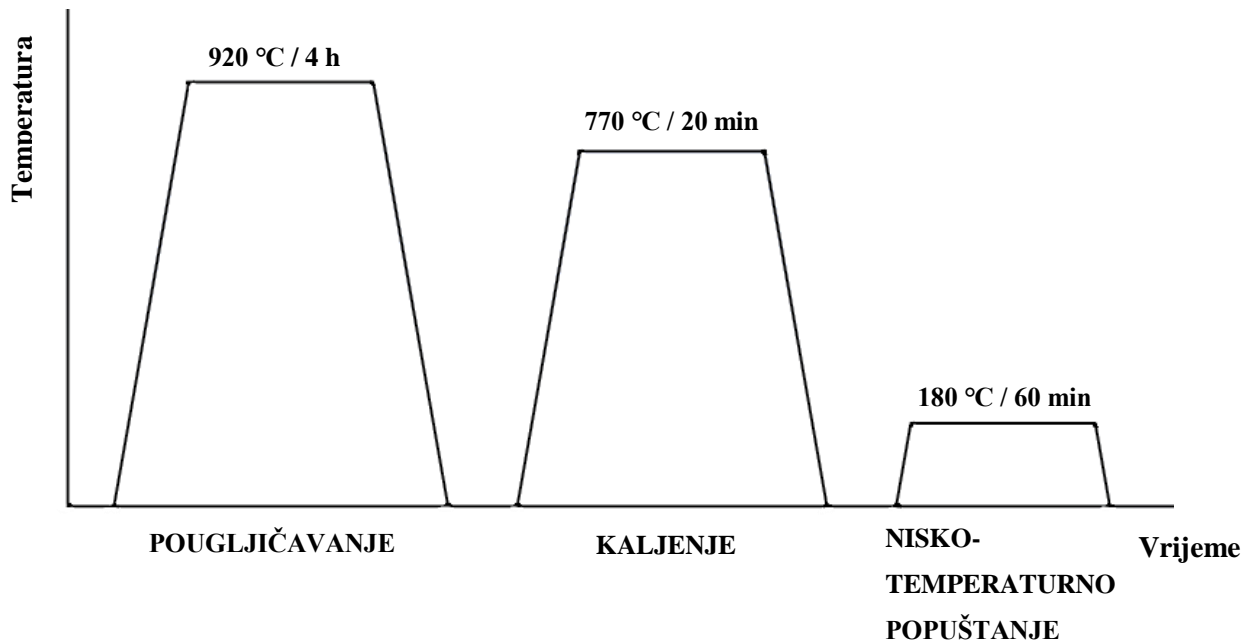
Slika 6.6. Ispitivanje tvrdoće zakaljenog izratka Rockwellovom metodom



Slika 6.7. Burnsov dijagram ovisnosti tvrdoće i udjela ugljika martenzitne mikrostrukture [54]



Posljednji korak cementiranja bilo je niskotemperaturno popuštanje koji se provodilo u istoj peći kao i kaljenje, ali pri temperaturi od 180 °C u trajanju od 60 minuta. Slika 6.8. prikazuje dijagram postupka toplinske obrade cementiranja za specifičan slučaj uzorka materijala C15E.



Slika 6.8. Dijagram postupka toplinske obrade cementiranja uzorka materijala C15E

### 6.3. Elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije čelika

Prije samog elektrokemijskog ispitivanja brzine korozije uzorci su brušeni i polirani s ciljem postizanja što glađe površine te ultrazvučno čišćeni. Za brušenje su korištena tri tipa brusnog papira, redom brusni papir P600 kod prvog poliranja, P800 kod drugog te na kraju P1200 (slika 6.9.). Brojčana vrijednost uz slovo P ukazuje na granulaciju brusnog papira i pritom P600 predstavlja najgrublji, a P1200 najfiniji od korištenih brusnih papira.



Slika 6.9. Brusni papiri P600, P800 i P1200 korišteni kod brušenja uzoraka

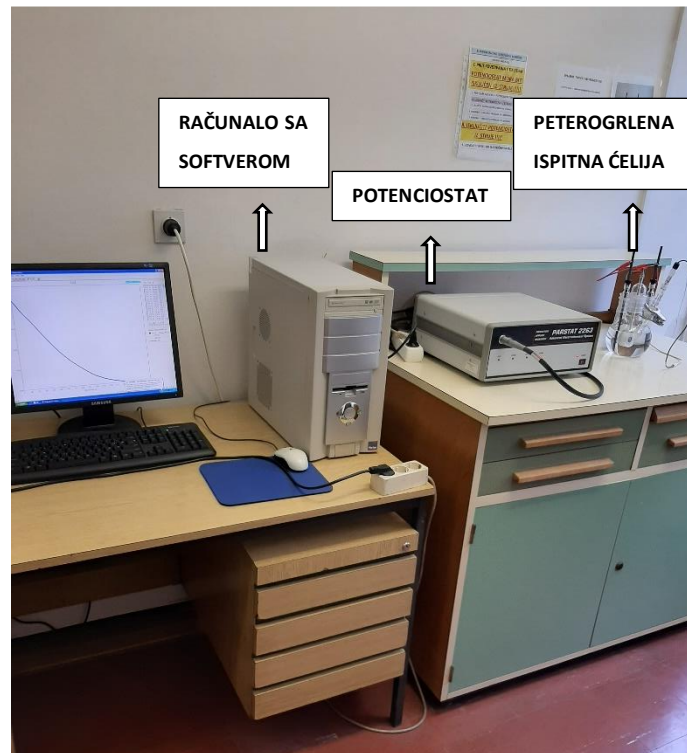
Ispitni uzorak se prije svakog prelaska na papir sitnije granulacije ispirao vodom kako bi se s brušene površine isprale čestice skinutog metala. Nakon završetka brušenja, izradak je uronjen u ultrazvučnu kupelj kako bi se ultrazvukom dodatno odstranile strane čestice i čestice skinutog materijala (slika 6.10.).

Elektrokemijsko ispitivanje oba uzorka, normaliziranog i cementiranog, provedeno je u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a, na sobnoj temperaturi. Prije samog ispitivanja, uzorci su dodatno očišćeni alkoholom kako bi se otklonile masnoće kao posljedica eventualnog dodira prstom i sl. 3,5%-tna otopina NaCl-a pripremljena je otapanjem 26,25 g NaCl u 0,75 l destilirane vode.



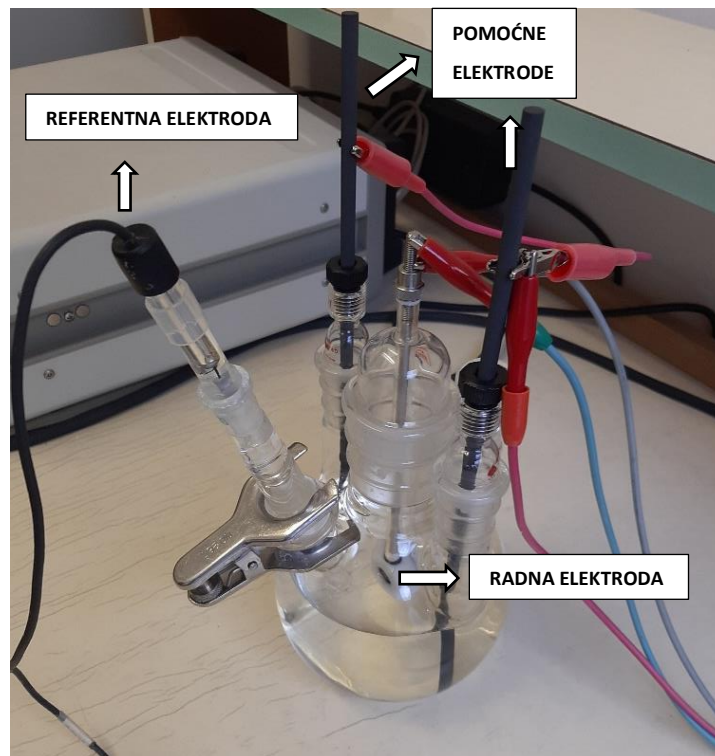
Slika 6.10. Čišćenje uzoraka u ultrazvučnoj kupelji „ASonic PRO 30“

Oprema korištena za elektrokemijsko ispitivanje korozije uključuje računalo sa specijaliziranim softverom „PowerSuite“, potenciostat „Parstat 2263“ te peterogrlenu ispitnu ćeliju u koju se postavljaju radna, referentna i pomoćne elektrode (slika 6.11.).

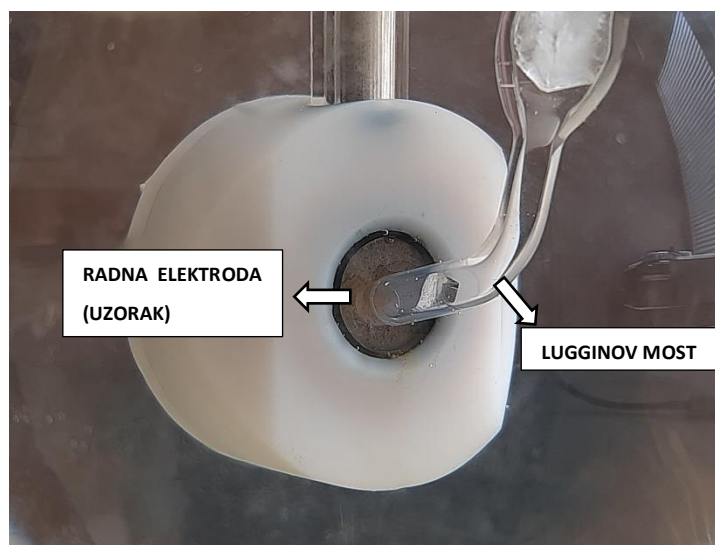


Slika 6.11. Oprema korištena u elektrokemijskom ispitivanju

Peterogrlena ispitna ćelija ispunila se pripremljenom 3,5%-tnom otopinom NaCl u koju su se uronile radna, referentna i pomoćne elektrode (slika 6.12.). Ispitni uzorak predstavlja radnu elektrodu koja je postavljena u držač i preko Lugginovog mosta je povezana s referentnom elektrodom (slika 6.13.). Korištena referentna elektroda čuva se u zasićenoj otopini kalijevog klorida (zasićena kalomel elektroda) i ne sudjeluje u strujnom krugu već samo služi za mjerenje potencijala radne elektrode. Pomoćne elektrode su dvije grafitne protuelektrode koje imaju ulogu vodiča te zatvaraju strujni krug. Sve elektrode spojene su sa potenciostatom koji uspostavlja određeni potencijal na radnoj elektrodi i mjeri struju odziva sustava.



Slika 6.12. Peterograna ispitna ćelija s radnom, referentnom i pomoćnim elektrodama



Slika 6.13. Lugginov most povezuje referentnu elektrodu s radnom elektrodom

U prvom koraku elektrokemijskog ispitivanja mjerena je ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu. Podaci koje softver iziskuje za određivanje potencijala radne elektrode su ekvivalentna masa materijala, gustoća, površina uzorka izložena elektrolitu, vrijeme trajanja ispitivanja i vrsta referentne elektrode (tablica 6.2.).

Tablica 6.2. Podaci uvršteni u softver "PowerSuite"

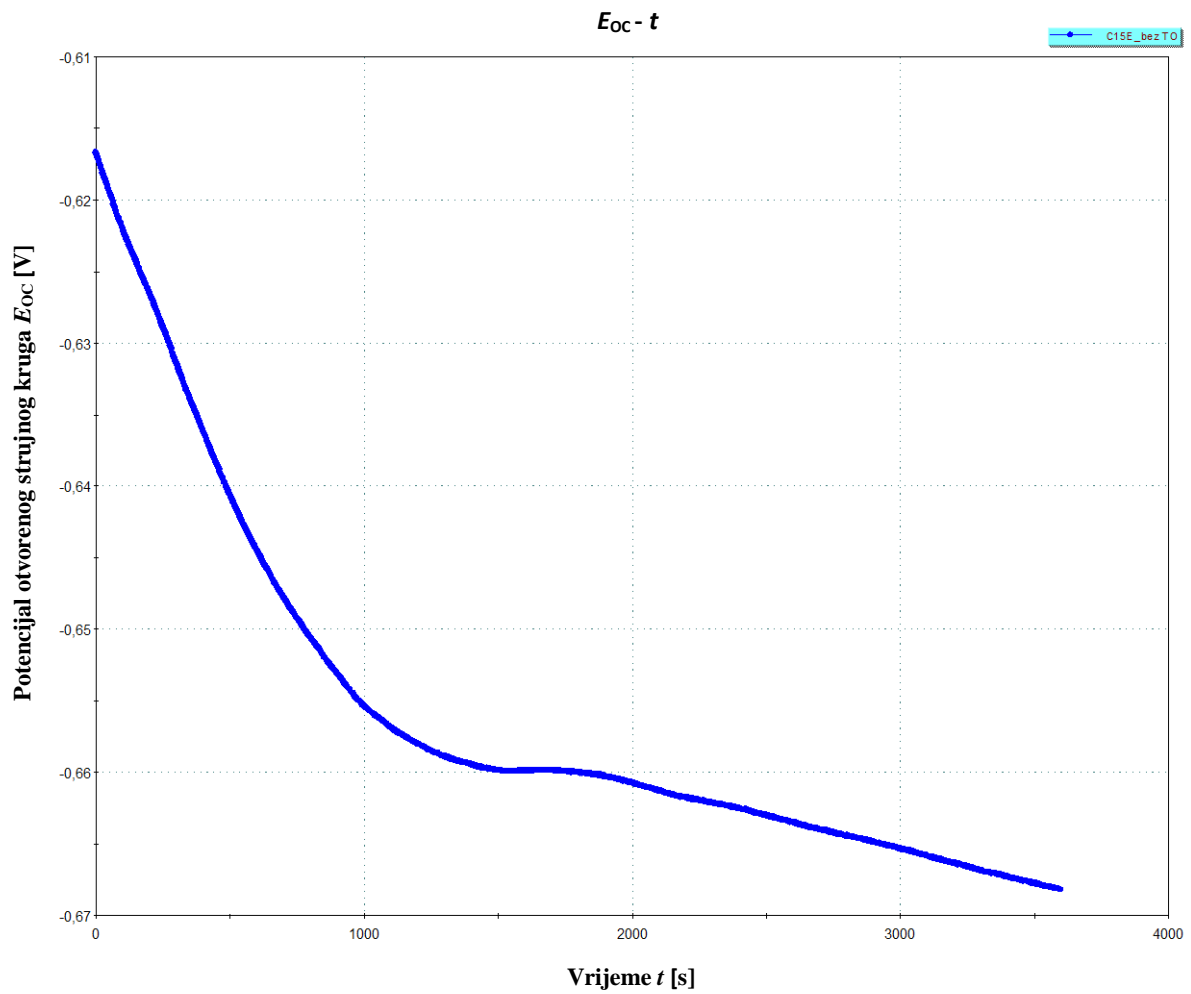
Traženi podatak	Vrijednost
Ekvivalentna masa materijala	27,923 g
Gustoća	7,8 g/cm <sup>3</sup>
Površina uzorka izložena elektrolitu	1 cm <sup>2</sup>
Vrijeme trajanja ispitivanja	1 h (3600 s)
Vrsta referentne elektrode	Zasićena kalomel elektroda

Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ), provedena su polarizacijska mjerenja sa svrhom dobivanja krivulja anodne i katodne polarizacije u području potencijala  $E_{OC} \pm 250$  mV. Nakon provedenog mjerenja, ekstrapolirani su pravci anodne i katodne polarizacije u čijem je sjecištu očitana gustoća korozijske struje  $j_{kor}$  te korozijski potencijal  $E_{kor}$ . Iz gustoće korozijske struje i poznatih karakteristika materijala (tablica 6.2.), moguć je izračun brzine korozije prema izrazu 2.9.

## 6.4. Rezultati eksperimenta

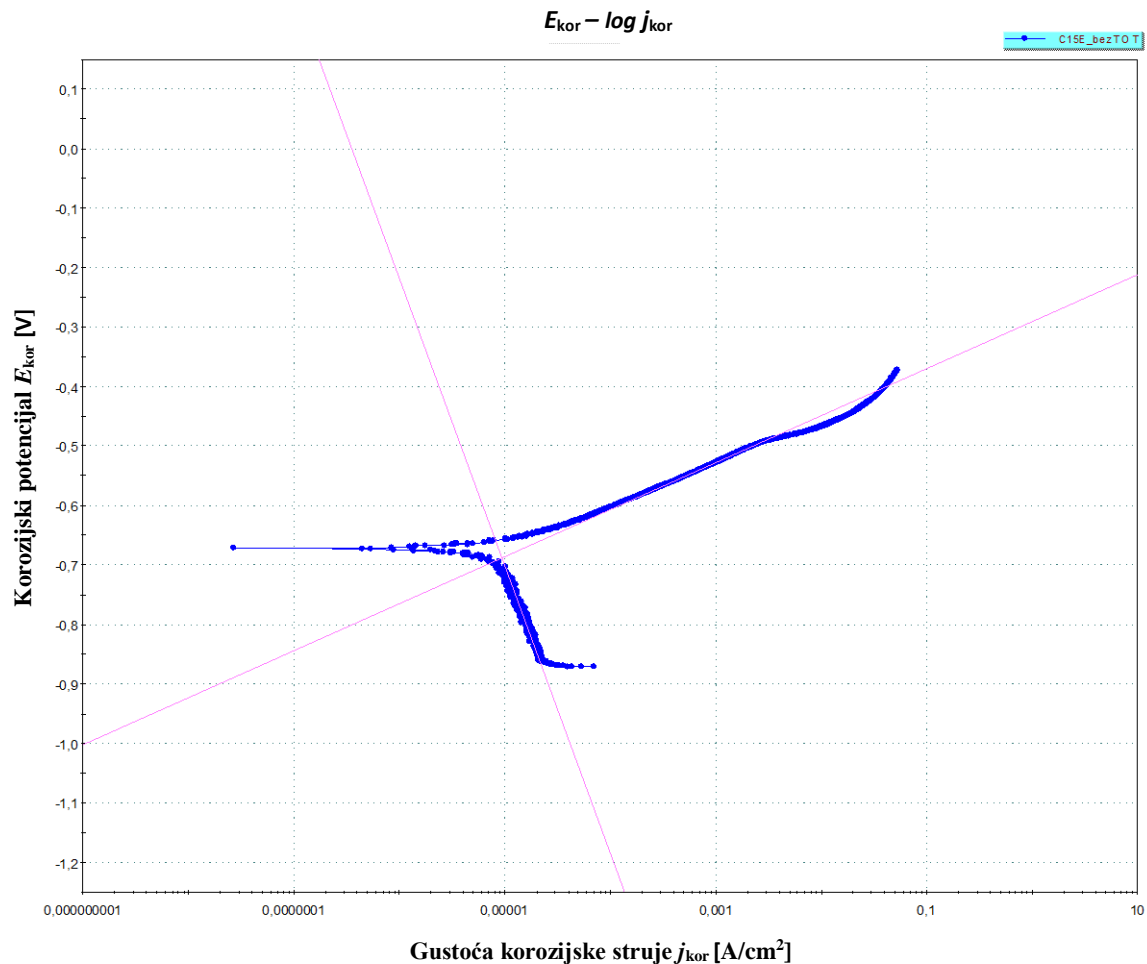
### 6.4.1. Ispitivanje uzorka u normaliziranom stanju

Rezultati mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu (slika 6.14.) prikazuju pad potencijala prema negativnijim vrijednostima što ukazuje na aktivno stanje površine te na odvijanje korozijskog procesa.



Slika 6.14. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu – uzorak u normaliziranom stanju

Na slici 6.15. prikazane su krivulje anodne i katodne polarizacije te njihovi ekstrapolirani pravci u čijem su sjecištu očitane vrijednosti korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje (logaritamsko mjerilo).



Slika 6.15. Ovisnost korozijskog potencijala o gustoći korozijske struje – uzorak u normaliziranom stanju

Tablicom 6.3. prikazane su očitane, odnosno izračunate vrijednosti od strane softvera za ispitivanje uzorka u normaliziranom stanju u 3,5%-tnoj NaCl otopini.

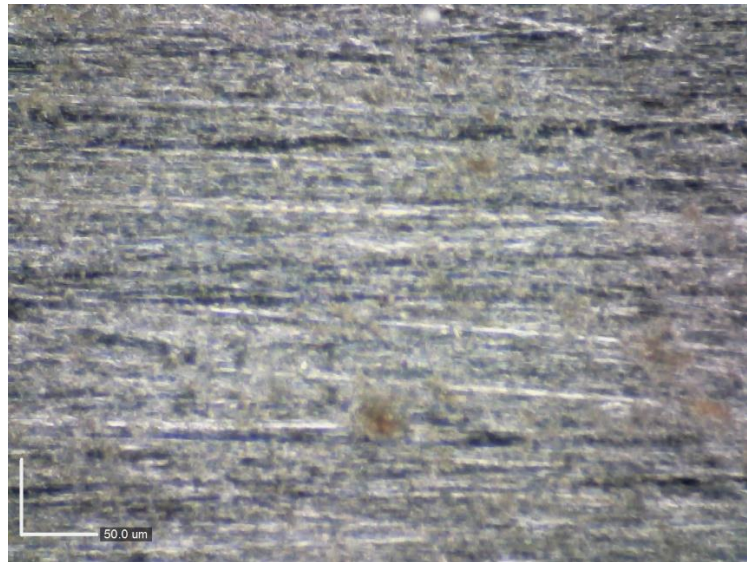
Tablica 6.3. Vrijednosti dobivene ispitivanjem uzorka u normaliziranom stanju u 3,5%-tnoj NaCl otopini

<b>Korozijski potencijal <math>E_{kor}</math> [mV]</b>	-688,285
<b>Gustoća korozijske struje <math>j_{kor}</math> [<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>]</b>	9,39
<b>Brzina korozije <math>v_{kor}</math> [mm/god]</b>	0,11

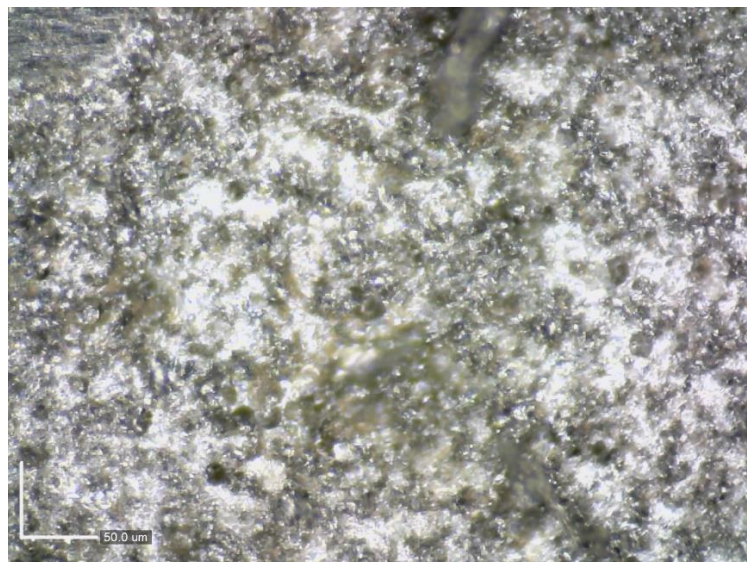
Brzina korozije od 0,11 mm/god za uzorak u normaliziranom stanju dobivena je softverom, a može se izračunati i izrazom 2.9. uz dobivanje iste vrijednosti.

Slike 6.16., 6.17. i 6.18. dobivene su digitalnim mikroskopom i ukazuju na to kako je korozija površine uzorka uznapredovala u relativno kratkom vremenu ispitivanja. Slike su napravljene uz isto povećanje sa svrhom lakše usporedbe s korodiranom površinom cementiranog uzorka.

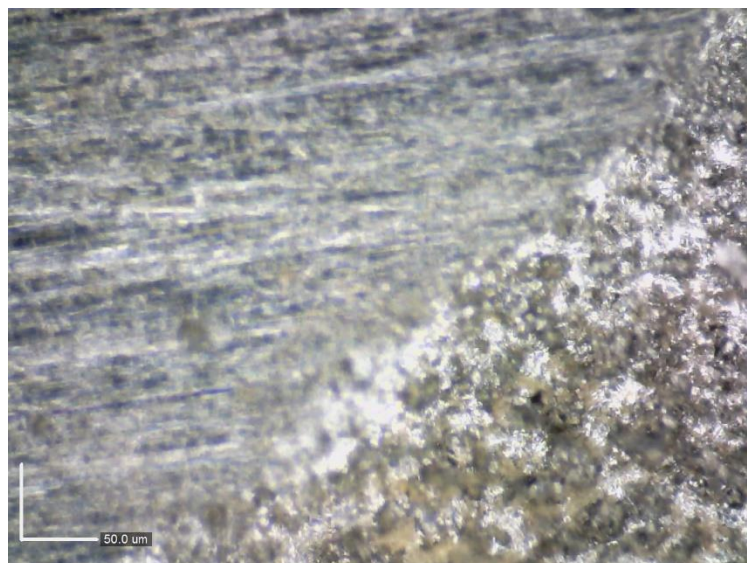




*Slika 6.16. Brušena (nekorodirana) površina uzorka u normaliziranom stanju*



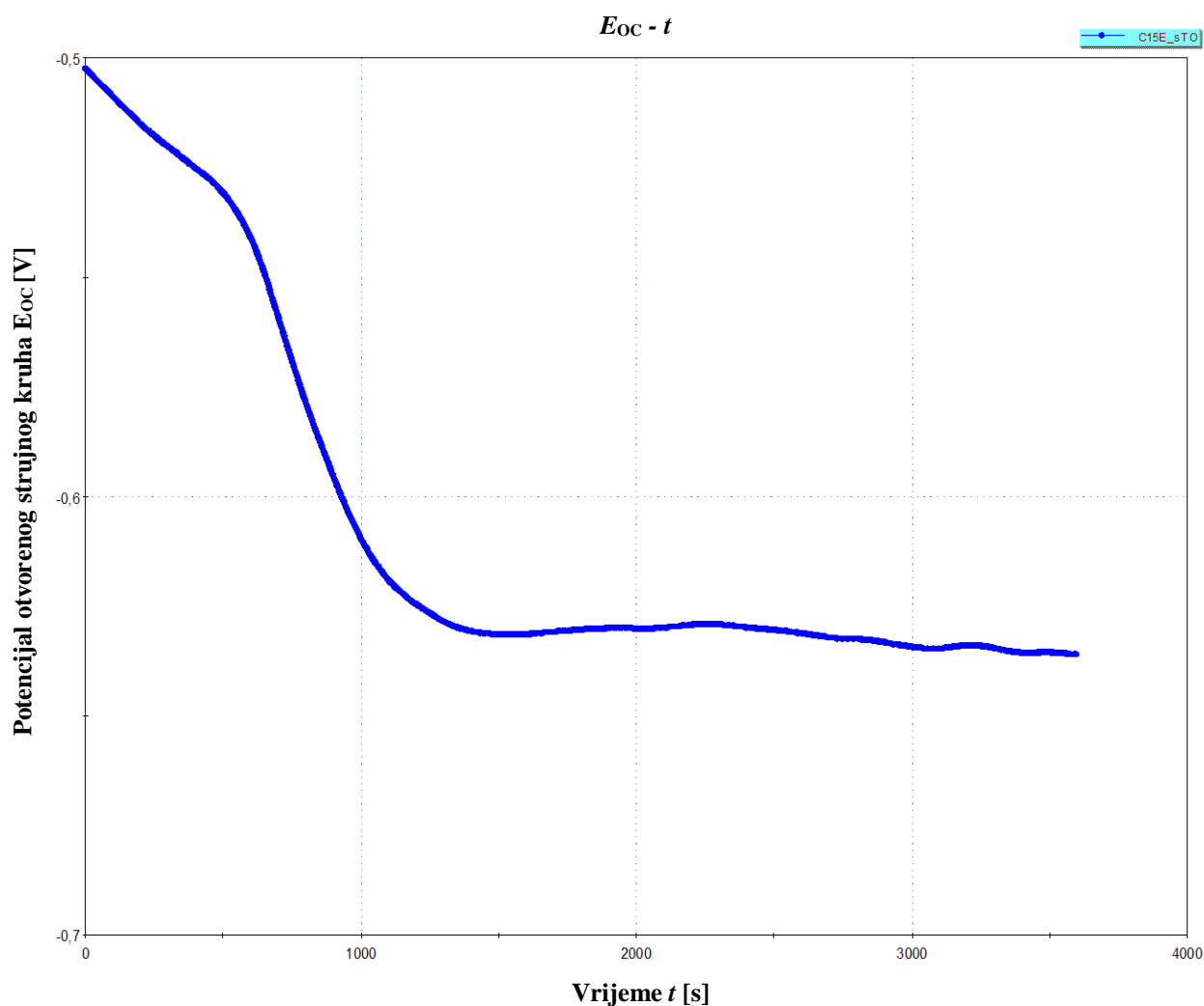
*Slika 6.17. Korodirana površina uzorka u normaliziranom stanju*



*Slika 6.18. Prijelaz između brušene i korodirane površine uzorka u normaliziranom stanju*

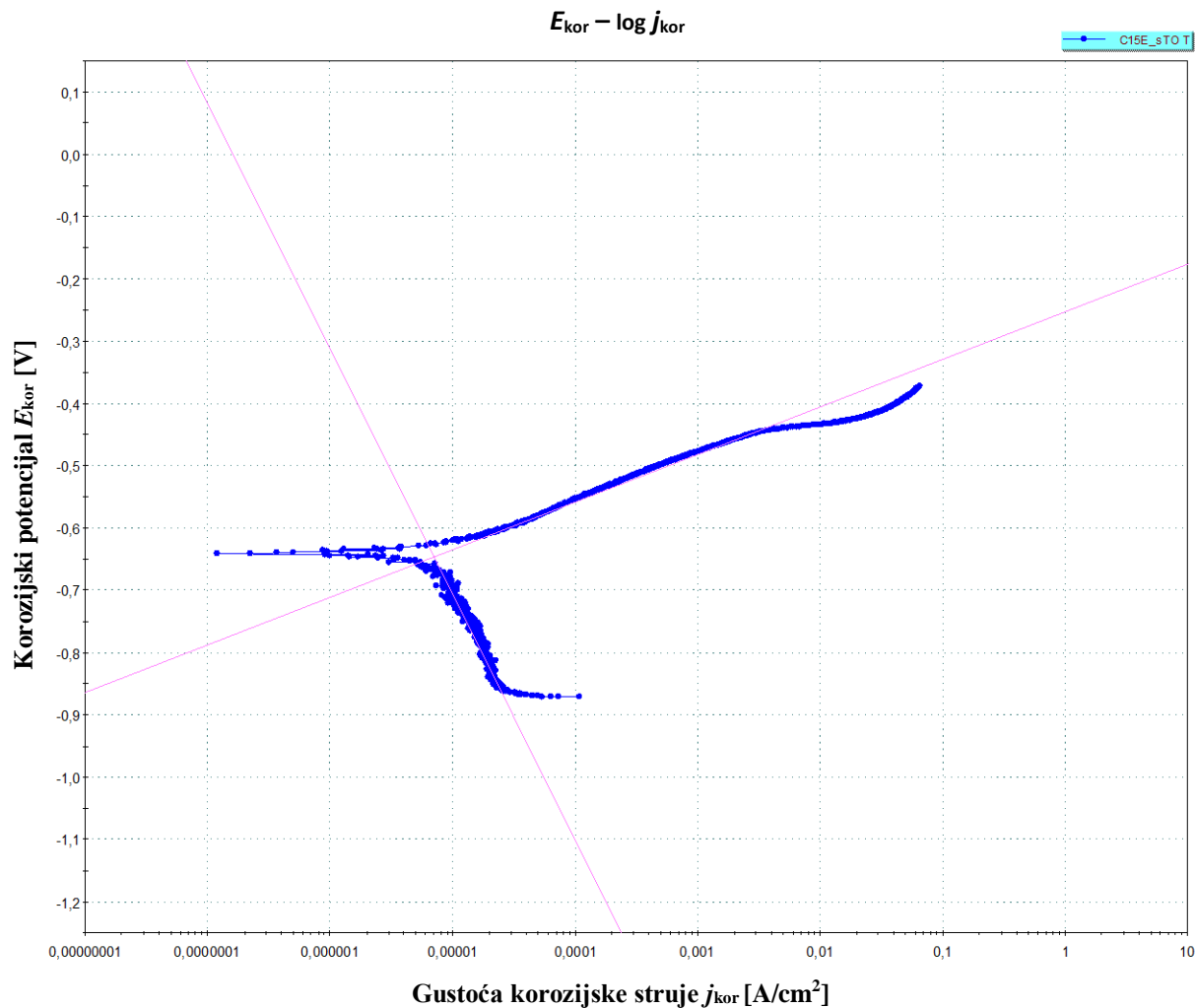
## 6.4.2. Ispitivanje cementiranog uzorka

Generirana krivulja ovisnosti potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu ukazuje na pad potencijala prema negativnijim vrijednostima kao kod uzorka u normaliziranom stanju. Ipak, kod cementiranog uzorka s vremenom dolazi do približnog ustaljenja potencijala što je vidljivo na slici 6.19. Takav oblik krivulje upućuje na to da se površina i dalje nalazi u aktivnom stanju uz odvijanje korozijskog procesa.



Slika 6.19. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu – cementirani uzorak

Za cementirani uzorak, ponovno se ekstrapoliraju pravci krivulja anodne i katodne polarizacije iz čijeg sjecišta softver očitava vrijednosti korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje za potrebe izračunavanja brzine korozije (slika 6.20.).



Slika 6.20. Ovisnost korozijskog potencijala o gustoći korozijske struje – cementirani uzorak

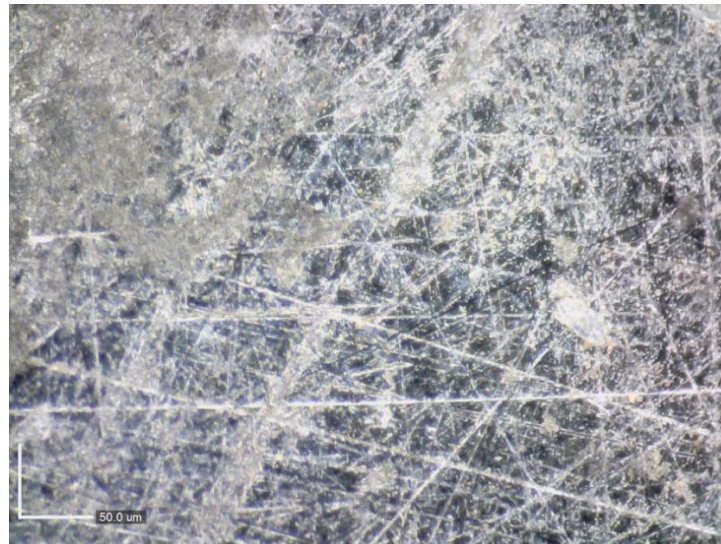
Tablicom 6.4. prikazane su očitane, odnosno izračunate vrijednosti od strane softvera za ispitivanje uzorka u cementiranom stanju u 3,5%-tnoj NaCl otopini.

Tablica 6.4. Vrijednosti dobivene ispitivanjem cementiranog uzorka u 3,5%-tnoj NaCl otopini

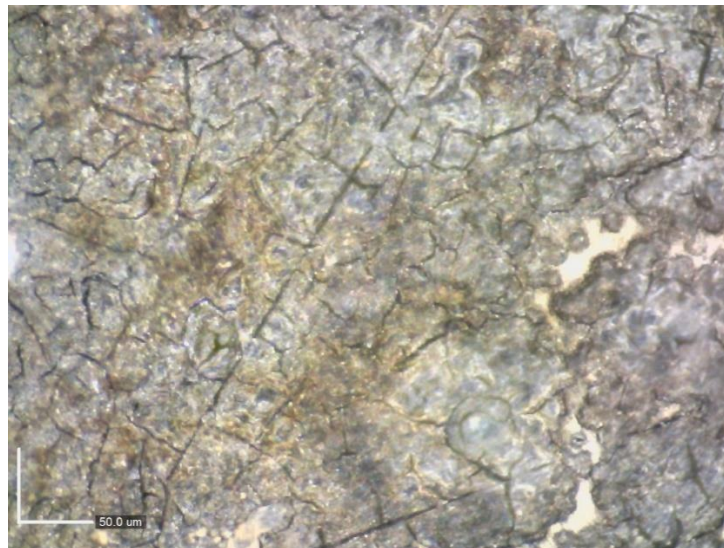
<b>Korozijski potencijal <math>E_{kor}</math> [mV]</b>	-646,749
<b>Gustoća korozijske struje <math>j_{kor}</math> [<math>\mu</math>A/cm<sup>2</sup>]</b>	7,05
<b>Brzina korozijske <math>v_{kor}</math> [mm/god]</b>	0,0825

Brzina korozijske od 0,0825 mm/god za cementirani uzorak dobivena je softverom, a može se izračunati i izrazom 2.9. uz dobivanje jednake vrijednosti. Slikama 6.21., 6.22. i 6.23. prikazane su brušena i korodirana površina cementiranog uzorka, odnosno prijelaz između te dvije površine.





*Slika 6.21. Brušena (nekorodirana) površina cementiranog uzorka*



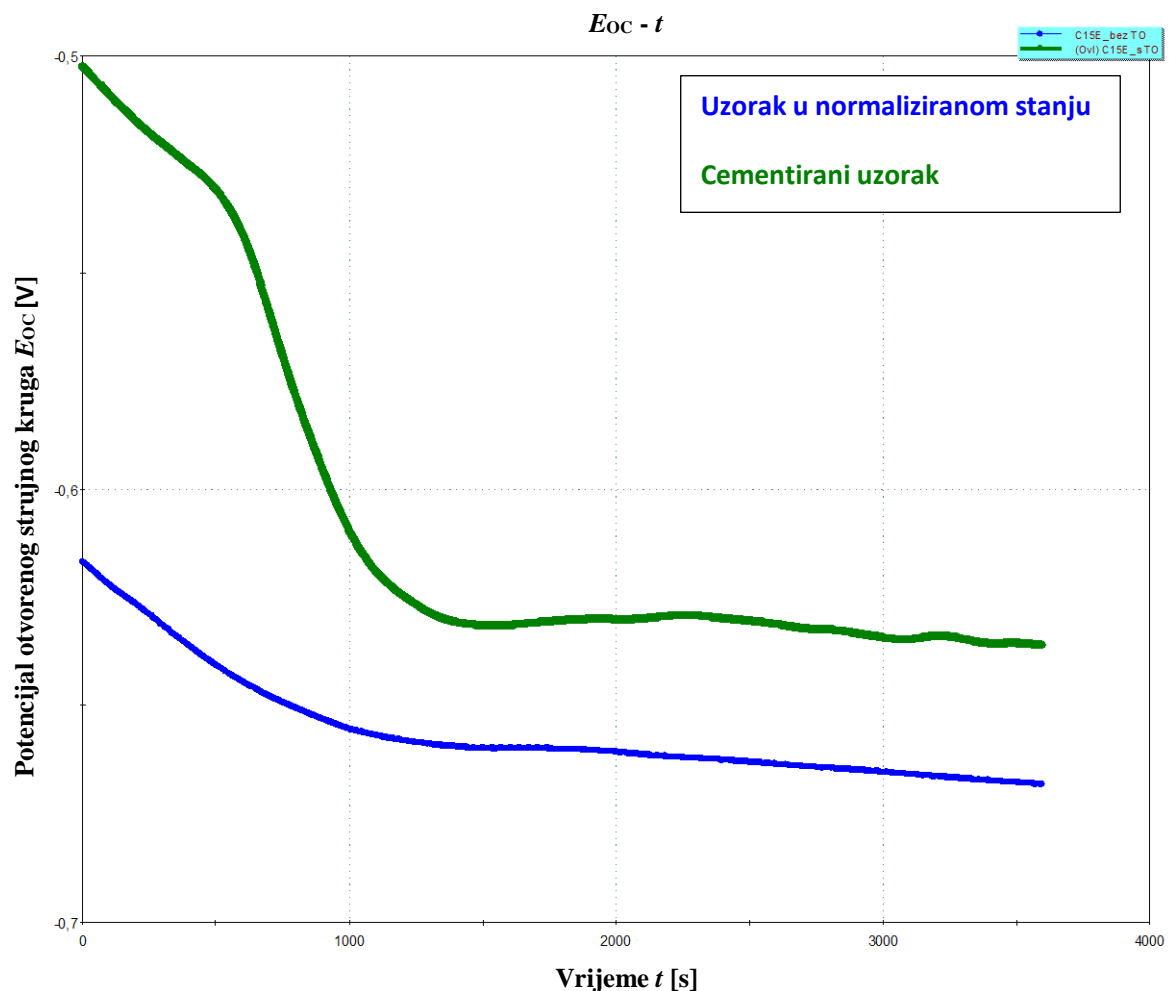
*Slika 6.22. Korodirana površina cementiranog uzorka*



*Slika 6.23. Prijelaz između brušene i korodirane površine cementiranog uzorka*

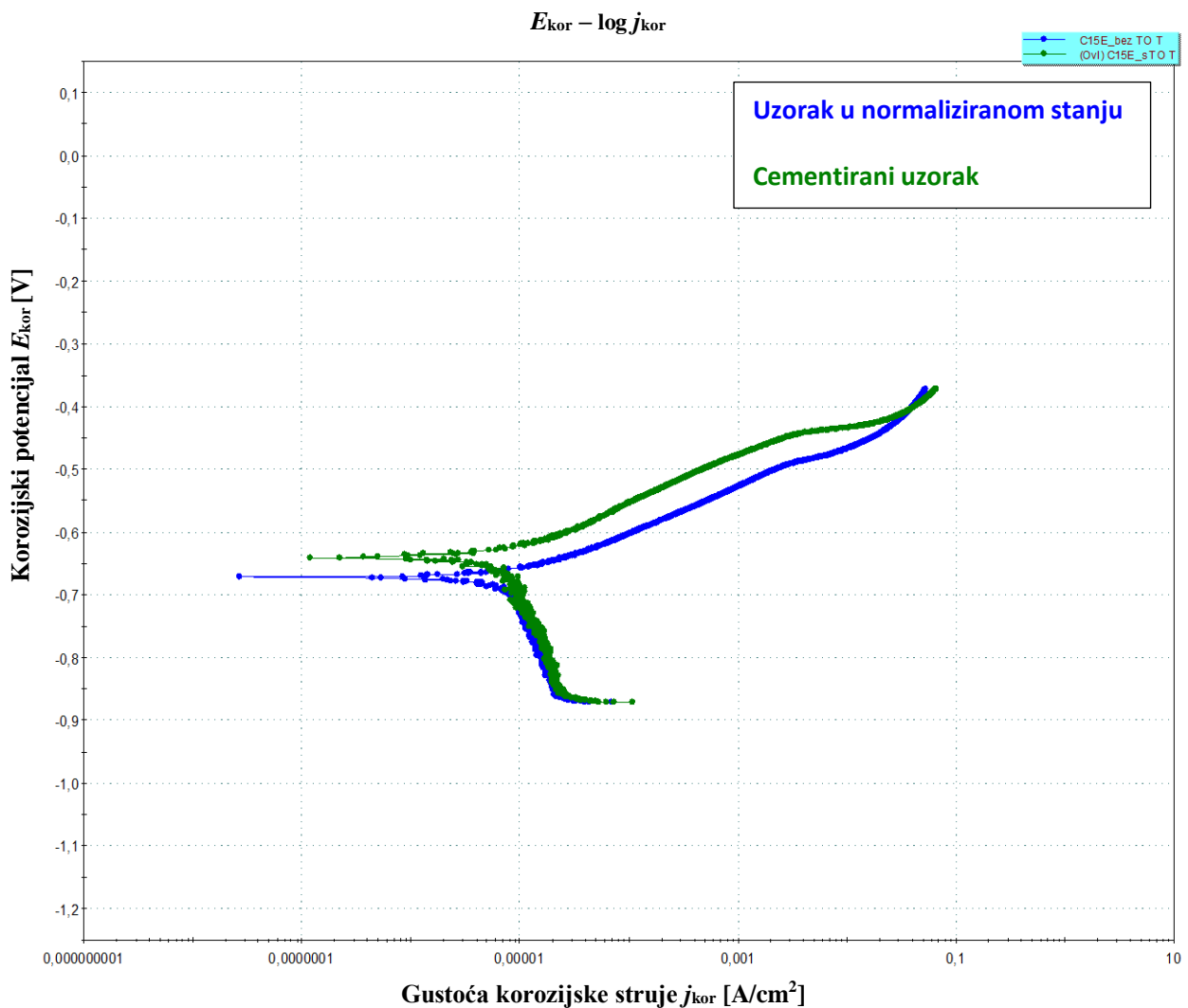
## 6.4.3. Diskusija dobivenih rezultata

Slikom 6.24. dan je dijagram usporedbe krivulja ovisnosti potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za uzorak u normaliziranom stanju i cementirani uzorak. Na dijagramu, plavom bojom je prikazana krivulja ovisnosti za uzorak u normaliziranom stanju dok je zelenom bojom prikazana ona za cementirani uzorak. Kod oba ispitna uzorka prisutan je pad potencijala otvorenog strujnog kruga prema negativnijim vrijednostima što ukazuje na odvijanje korozijskog procesa, odnosno aktivno stanje površine uzoraka. Nakon približno pola sata izloženosti elektrolitu, trendovi krivulja za oba uzorka su se gotovo stabilizirali i nastavili blagi pad sve do završetka ispitivanja. Unatoč naglijem početnom padu, kod cementiranog uzorka prisutne su pozitivnije vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga nego kod uzorka u normaliziranom stanju.



Slika 6.24. Dijagram usporedbe ispitnih uzoraka s obzirom na ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu

Slikom 6.25. prikazan je dijagram usporedbe Tafelovih krivulja (krivulja anodne i katodne polarizacije) za uzorak u normaliziranom stanju i cementirani uzorak.



Slika 6.25. Dijagram usporedbe ispitnih uzoraka na temelju generiranih Tafelovih krivulja

Tafelova krivulja za uzorak u normaliziranom stanju prikazana je plavom bojom i nalazi se malo ispod krivulje za cementirani uzorak prikazane zelenom bojom. Iz tog je razloga sjecište ekstrapoliranih pravaca za cementirani uzorak pozicionirano više ulijevo i gore u odnosu na uzorak u normaliziranom stanju. Takvo pozicioniranje sjecišta ekstrapoliranih pravaca cementiranog uzorka rezultira očitavanjem pozitivnijeg korozijskog potencijala i manje gustoće korozijske struje u odnosu na uzorak u normaliziranom stanju (tablica 6.5.). Očitana gustoća korozijske struje ulazi u proračun za brzinu korozije te predstavlja presudni parametar po pitanju brzine korozije. Uzorak u normaliziranom stanju sa većom očitanom gustoćom korozijske struje posljedično će imati veću

brzinu korozije koja iznosi 0,11 mm/god naspram brzine od 0,0825 mm/god za cementirani uzorak.

Tablica 6.5. Usporedba dobivenih vrijednosti za oba ispitna uzorka

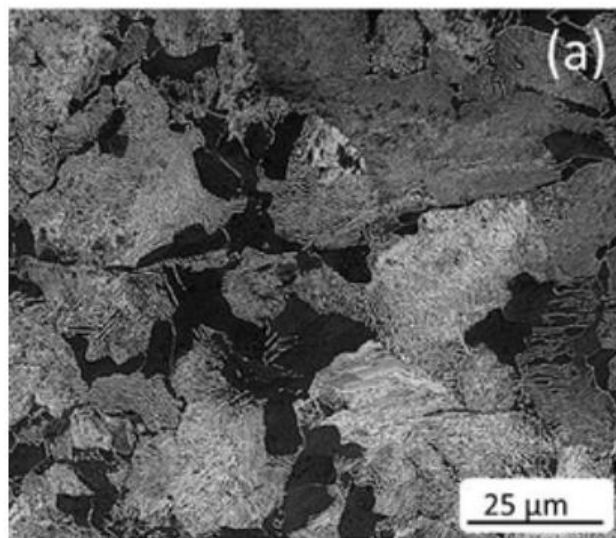
Dobivene vrijednosti / uzorak	Uzorak u normaliziranom stanju	Cementirani uzorak
Korozijski potencijal $E_{kor}$ [mV]	-688,285	-646,749
Gustoća korozijske struje $j_{kor}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	9,39	7,05
Brzina korozije $v_{kor}$ [mm/god]	0,11	0,0825

Na površini ispitnog uzorka u normaliziranom stanju (slike 6.16., 6.17., 6.18.) i cementiranog uzorka (slike 6.21., 6.22., 6.23.) jasno je očitana granica između brušene površine i one izložene djelovanju elektrolita. Vidljivo je kako je korozija na površini oba uzorka uznapredovala u relativno kratkom vremenu elektrokemijskog ispitivanja. Kod uzorka u normaliziranom stanju vidljiva je svježije korodirana površina uz malo korozijskih produkata dok je kod cementiranog uzorka prekrivenost površine korozijskim produktima intenzivnija. U slučaju cementiranog uzorka materijala C15E, ti produkti korozije pružaju svojevrsnu zaštitu pred daljnjim korozijskim napadom pa se za cementirani uzorak predviđa manja brzina korozije od uzorka u normaliziranom stanju.

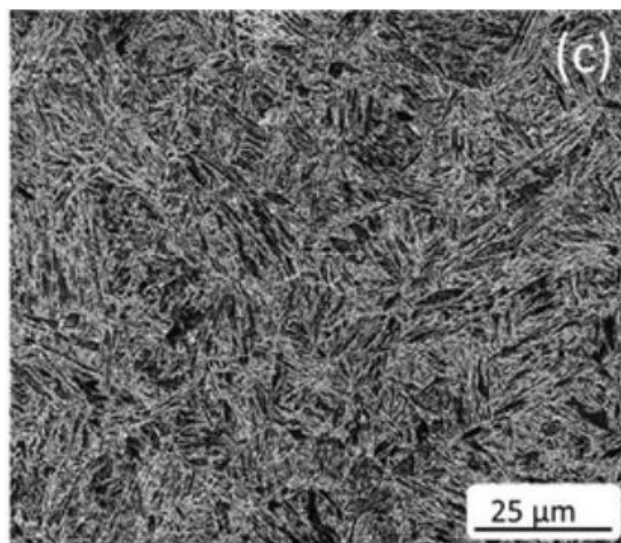
Niskolegirani čelici imaju nezamjetni udio legirajućih elemenata pa tako i ugljika te se često podvrgavaju raznim postupcima toplinske obrade kako bi se obogatili ugljikom te poprimili što jednoličniju monofaznu mikrostrukturu sa što manje štetnih primjesa. U uvjetima izloženosti niskolegiranog čelika višefazne mikrostrukture elektrolitu, dolazi do stvaranja mikrogalvanskih članaka između faze negativnijeg potencijala kao anode i faze pozitivnijeg potencijala kao katode. Stoga je kod takvog čelika poželjna provedba toplinske obrade cementiranjem s ciljem povećanja tvrdoće, otpornosti na trošenje i udjela ugljika te postizanja monofazne mikrostrukture. Time se ujedno ostvaruje otpornost korozijskom djelovanju i sigurnija primjena u proizvodnji. Niskolegirani čelik C15E čija mikrostruktura sadrži ponajviše poligonalni ferit uz manji sadržaj perlita i precipitata okruglog oblika, podvrgava se cementiranju. Gašenjem unutar postupka kaljenja ostvaruje se transformacija feritno-perlitne mikrostrukture u martenzitnu, a zbog malih dimenzija uzorka pretpostavljeno je postizanje približno 100%-tne martenzitne mikrostrukture. Uzorak se pri gašenju hladi različitim brzinama u jezgri i u površinskim slojevima. Pritom svojstva



uzorka u različitim slojevima odgovaraju brzinama gašenja u tim slojevima, odnosno, odgovaraju mikrostrukturama koje su dobivene postignutim brzinama gašenja. U početnoj fazi gašenja unutar postupka kaljenja, transformiranom strukturom pretežito dominira igličasti ferit uz martenzitno-austenitne nakupine na granicama zrna koje povećavaju tvrdoću, čvrstoću i žilavost matrice onemogućujući širenje dislokacije, odnosno pukotina. U završnoj fazi gašenja, uz lamele martenzita, nastaju i karbidi raspoređeni u martenzitoj matrici. Tako nastala martenzitna monofazna mikrostruktura cementiranog uzorka otežava stvaranje mikrogalvanskih članaka pa je posljedično tome predviđena i manja brzina korozije [55]. Feritno-perlitna mikrostruktura uzorka u normaliziranom stanju i martenzitna mikrostruktura cementiranog uzorka prikazane su slikama 6.26. i 6.27.



Slika 6.26. Feritno-perlitna mikrostruktura niskougličnog čelika (svjetlija područja – ferit, tamnija područja - perlit) [56]



Slika 6.27. Martenzitna mikrostruktura niskougličnog čelika ostvarena cementiranjem [56]

## 7. ZAKLJUČAK

Korozija predstavlja spontani proces koji neprekidno teče, stvarajući nepovratna oštećenja na gotovo svim znanim čvrstim materijalima. Uz metale, razornom djelovanju okoline mogu biti izloženi polimeri, keramike, stakla i ostali konstrukcijski materijali. Proces korozije narušava mikrostrukturu, mehanička svojstva i estetsku pojavu materijala što može rezultirati gubitkom opreme, a u najgorem slučaju i tragičnim ishodom. Osnovna podjela procesa korozije je s obzirom na električnu vodljivost medija koji sudjeluje u korozijskom procesu i to na kemijsku koroziju u neelektrolitima i elektrokemijsku koroziju u elektrolitima (električki vodljiv medij).

Tri najutjecajnija faktora vezana za nastanak korozije su materijal, okoliš i mehanički uzroci, ali značajan utjecaj na koroziju također imaju unutarnji i vanjski čimbenici korozije. Unutarnji čimbenici korozije odnose se na materijal izložen korozivnom djelovanju, a vanjski čimbenici podrazumijevaju fizikalne uvjete, odnosno obilježja okolnog medija kojem je materijal izložen. Promjenom tih čimbenika te izolacijom materijala od okoline može se pružiti otpor koroziji.

Temeljeno na principu elektrokemijske korozije, elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije omogućuje karakteriziranje štete uzrokovane korozijom i procjenu brzine korozije. Kod elektrokemijskih ispitivanja, slika korozijskog ponašanja materijala najčešće se prikazuje krivuljama potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu i Tafelovim krivuljama, odnosno krivuljama anodne i katodne polarizacije.

Korozijsko razaranje razlikuje osnovne oblike koji uključuju opću, lokalnu, selektivnu i interkristalnu koroziju te posebne oblike koji se odnose na biološku koroziju, koroziju uz mehanička djelovanja i koroziju djelovanjem lutajućih struja.

U svrhu osiguravanja dugotrajnosti, funkcionalnosti i predviđenih eksploatacijskih svojstava konstrukcije, neophodna je primjena adekvatne metode antikorozivne zaštite. Najčešće primjenjivane metode za zaštitu konstrukcijskih materijala su odabir materijala, konstrukcijsko-tehnološke mjere, elektrokemijska zaštita, zaštita inhibitorima te zaštita prevlačenjem.

Toplinska obrada predstavlja postupak namjernog izlaganja materijala povišenoj temperaturi, držanja na toj temperaturi traženo vrijeme te hlađenja odgovarajućom brzinom. Postupci toplinske obrade provode se sa svrhom postizanja tražene mikrostrukture, a u skladu s time i pripadajućih mehaničkih, fizikalnih i kemijskih svojstava.

Za potrebe eksperimentalnog dijela, uzorak materijala bio je podvrgnut toplinskoj obradi cementiranjem s ciljem stvaranja tvrdog površinskog sloja i zadržavanja žilavosti jezgre. Cementiranje obuhvaća postupke termo-kemijske obrade pougličavanjem, nakon čega slijedi

kaljenje te niskotemperaturno popuštanje. Tvrdća uzorka postignuta postupkom kaljenja utvrđena je Rockwell-ovom metodom te je iznosila 66 HRC. Prateći ovisnost krivulje 100%-tne martenzitne mikrostrukture i postignute tvrdoće od 66 HRC u Burnsovom dijagramu, razvidno je povećanje udjela ugljika u mikrostrukтури čelika C15E s 0,15% na 0,8%.

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada provedeno je elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije uzoraka čelika C15E u 3,5%-tnoj otopini NaCl prije i nakon toplinske obrade. Oprema korištena za elektrokemijsko ispitivanje uključuje specijalizirani softver „PowerSuite“, potenciostat te peterogrlenu ispitnu ćeliju s radnom, referentnom i pomoćnim elektrodama. Pritom softver generira dijagram s krivuljama stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga i Tafelove krivulje koji ukazuju na korozijsko ponašanje ispitnog uzorka u danom elektrolitu.

Usporedbom rezultata utvrđen je pad potencijala otvorenog strujnog kruga prema negativnijim vrijednostima kod oba ispitna uzorka što ukazuje na odvijanje korozijskog procesa, odnosno aktivno stanje površine uzoraka. Ipak, negativnije vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga bile su prisutne kod uzorka u normaliziranom stanju. Očitavanjem gustoće korozijske struje iz Tafelovih krivulja, izračunale su se vrijednosti brzine korozije od 0,11 mm/god za uzorak u normaliziranom stanju te 0,0825 mm/god za cementirani uzorak. Uvidom u slike dobivene digitalnim mikroskopom, kod uzorka u normaliziranom stanju vidljiva je svježije korodirana površina dok je površina cementiranog uzorka intenzivnije prekrivena korozijskim produktima. Tako nastali korozijski produkti pružaju svojevrsan otpor daljnjem korozijskom napadu iz čega proizlazi manja brzina korozije.

Uzorak u normaliziranom stanju ima feritno-perlitnu mikrostrukturu pogodnu za stvaranje mikrogalvanskih članaka zbog različitih elektrodnih potencijala faza ferita i perlita što pogoduje napredovanju korozije. Gašenjem unutar postupka kaljenja ostvaruje se transformacija feritno-perlitne mikrostrukture u martenzitnu mikrostrukturu veće tvrdoće i korozijske otpornosti. U homogenoj martenzitnoj mikrostrukтури cementiranog uzorka mogućnost stvaranja mikrogalvanskih članaka znatno je manja pa je posljedično tome i manja brzina korozije.

## LITERATURA

- [1] Esih, I., Dugi, Z.: „Tehnologija zaštite od korozije“, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
- [2] So Why Does Rust Never Sleep? Corrosion-Pedia – Neil Young News, s Interneta, <http://neilyoungnews.thrasherswheat.org/2019/11/so-why-does-rust-never-sleep-corrosion.html> , 25.4.2022.
- [3] Corrosionpedia, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/definition/2/corrosion>, 20.4.2022.
- [4] Stupnišek-Lisac, E.: „Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [5] Esih, I.: „Osnove površinske zaštite“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [6] Jelić Mrčelić, G.: Korozija i zaštita materijala, Skripta, Pomorski fakultet u Splitu, 2014.
- [7] Ivetić Salopek, R.: „Zaštita čeličnih konstrukcija primjenom zaštitnih sredstava premaza“, Građevinski Fakultet Sveučilišta U Rijeci, 2019.
- [8] Hršak, D.: Završni rad „Ispitivanje korozijskog ponašanja nehrđajućeg čelika“, studeni 2021.
- [9] Sastri, Vedula S.: „Challenges in corrosion: costs, causes, consequences, and control“, John Wiley & Sons, 2015.
- [10] Juraga, I., Šimunović V., Stojanović, I., Alar, V.: Mehanizmi zaštite od korozije, Autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [11] Martinez, S.: Elektrokemijska korozija materijala – lokalizirana korozija, Skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju, Zagreb, 2006.
- [12] Nastavni materijal sa sustava Merlin, kolegij: Zaštita materijala, 2020.
- [13] Jadrejić, D.: Diplomski rad „Tlo kao korozivni medij“, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2013.
- [14] Kaćunić, A.: Diplomski rad „Zaštita ugljičnog čelika u morskome okolišu“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
- [15] Esih, I., Dugi, Z.: „Tehnologija zaštite od korozije I: Teorija, ispitivanja korozije i ponašanje materijala“, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [16] Roberge, Pierre R.: „Handbook of corrosion engineering“, McGraw-Hill Education, 2019.

- [17] Schweitzer, P. A.: „Fundamentals of corrosion“, CRC press, 2010.
- [18] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: „Korozija i zaštita premazima“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [19] Mansfeld, F., & Bertocci, U. (Eds.): “Electrochemical corrosion testing“ ,Vol. 727. ASTM International, 1981.
- [20] Corrosionpedia, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/definition/1375/electrochemical-corrosion-test>, 5.5.2022.
- [21] Devyaterikova, Natalya, et al. "Types of corrosion damage of tubing in the oilfield", 2019.
- [22] Statue of Liberty, s Interneta, <https://www.historyextra.com/period/victorian/was-statue-liberty-designed-for-united-states-america/> ,10.5.2022.
- [23] Opća korozija, s Interneta, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija> ,10.5.2022.
- [24] Pitting corrosion, s Interneta, <https://www.abfad.co.uk/editorial/pitting-corrosion-and-storage-tank-failure/>, 10.5.2022.
- [25] Corrosion, s Interneta, <https://eoncoat.com/corrosion-prevention-methods/> ,11.5.2022.
- [26] Exfoliation corrosion, s Interneta, <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/exfoliation-corrosion>, 10.5.2022.
- [27] Exfoliation corrosion, s Interneta, <https://ez-pdh.com/corrosion-help/> ,10.5.2022.
- [28] Filiform corrosion, s Interneta, <https://danebuller.wordpress.com/portfolio-task-2/> , 11.5.2022.
- [29] What is Dezincification? – Definition from Corrosionpedia, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/definition/384/dezincification>, 12.5.2022.
- [30] Dezincification, s Interneta, <http://www.berkeleyrc.com/FACasestudies.html> , 12.5.2022.
- [31] What is Graphitic Corrosion? – Definition from Corrosionpedia, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/definition/606/graphitic-corrosion>, 12.5.2022.
- [32] Graphitic corrosion, s Interneta, <https://www.warrenforensics.com/2017/06/30/graphitic-corrosion-difficult-to-determine-before-a-failure/>, 12.5.2022.
- [33] Intergranular corrosion, s Interneta, [https://hr.m.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Intergranular\\_corrosion.JPG](https://hr.m.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Intergranular_corrosion.JPG) , 16.5.2022.

- [34] Little, Brenda J., and Jason S. Lee.: „Microbiologically influenced corrosion“, Vol. 3. John Wiley & Sons, 2007.
- [35] Linking microbiologically influenced corrosion to microbiological activity using molecular microbiological methods, s Interneta, <https://www.materialsperformance.com/articles/chemical-treatment/2018/04/linking-microbiologically-influenced-corrosion-to-microbiological-activity-using-molecular-microbiological-methods> , 17.5.2022.
- [36] Hansen, Douglas C.: "Metal corrosion in the human body: the ultimate bio-corrosion scenario", The Electrochemical Society Interface 17.2 (2008): 31.
- [37] Common Symptoms of Corrosion Problem from Metal-on-Metal Implants, s Interneta, <https://holycrossleonecenter.com/common-symptoms-of-corrosion-problems-from-metal-on-metal-implants> ,17.5.2022.
- [38] Detecting Stress Corrosion Cracks in Process Piping, s Interneta, <https://www.zetec.com/blog/detecting-stress-corrosion-cracks-in-process-piping/> , 17.5.2022.
- [39] EpicFail Corrosion Fatigue, s Interneta, <https://www.r-techmaterials.com/news-and-blog/epicfail-corrosion-fatigue/> , 23.5.2022.
- [40] Bearing Failure RCA: Fretting, s Interneta, <https://www.bearing-news.com/bearing-failure-rca-fretting/> , 23.5.2022.
- [41] Corrosion – Erosion, s Interneta, <https://www.nitty-gritty.it/en/corrosion-erosion/> , 23.5.2022.
- [42] Pump cavitation what happens and what causes it?, s Interneta, <https://www.rodelta.com/pump-cavitation/> , 23.5.2022.
- [43] Stray Current Corrosion – Quality Marine Services, s Interneta, <http://qualitymarineservices.net/corrosion/stray-current-corrosion/> , 24.5.2022.
- [44] Belov, H.: Diplomski rad „Primjena inhibitora korozije kod tehnologije obrade odvajanjem čestica“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2009.
- [45] Hot dip galvanizing, s Interneta, <http://galvzinc.com/hot-dip-galvanizing.html> , 31.5.2022.
- [46] Emajliranje, s Interneta, <https://www.bloomfieldchamber.info/metalac-emajlirano-posu%C4%91e-cijene-k.html> ,1.6.2022.
- [47] Bitumenizacija, s Interneta, <https://guttashop.hr/bitumenska-traka-guttabit-v-4> , 1.6.2022.
- [48] Treating, Steel Heat. "ASM Handbook W." 2013.

- [49] Kraljević, J.: Završni rad „Vrste toplinskih obrada i njihova primjena na dijelovima popljoprivredne tehnike“, Osijek, 2020.
- [50] Dossett, Jon, L., Howard E. Boyer: „Practical heat treating“, Asm International, 2006.
- [51] Lisak, T.: Diplomski rad „Poboljšanje kontrole parametara procesa toplinske obrade“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015.
- [52] Normalizacijsko žarenje, s Interneta, [https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/upload/newsboard/04\\_05\\_2017\\_26984\\_TII\\_i\\_PT\\_-\\_TOPLINSKA\\_OBRADA\\_pred\\_3.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/upload/newsboard/04_05_2017_26984_TII_i_PT_-_TOPLINSKA_OBRADA_pred_3.pdf), 8.6.2022.
- [53] EN 1.1141 (C15E) non alloy steel, s Interneta, <https://www.makeitfrom.com/material-properties/EN-1.1141-C15E-Non-Alloy-Steel>, 15.6.2022.
- [54] Brnic, Josip, et al.: "Deformation Behavior of C15E+ C Steel under Different Uniaxial Stress Tests" Metals 10.11 (2020): 1445.
- [55] Marković, Radojka, and Andrijana Milinović. "Mikrostruktura i svojstva duplex (C+ N) slojeva." Tehnički vjesnik 16.1 (2009): 25-29.
- [56] Ferrite, pearlite, martensite, bainite microstructure, s Interneta, [https://www.researchgate.net/figure/Initial-a-ferrite-pearlite-b-bainite-and-c-tempered-martensite-microstructures-of\\_fig1\\_340040377](https://www.researchgate.net/figure/Initial-a-ferrite-pearlite-b-bainite-and-c-tempered-martensite-microstructures-of_fig1_340040377) , 22.6.2022.



**POPIS SLIKA**

Slika 2.1. Primjer korozije na karoseriji automobila [2] .....	2
Slika 2.2. Prikaz termodinamičkog uzroka korozije [6] .....	3
Slika 2.3. Posljedice korozijskog djelovanja [6] .....	4
Slika 2.4. Klasifikacija procesa korozije [10] .....	6
Slika 2.5. Brzina korozije u morskoj okolini [12] .....	7
Slika 2.6. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja [6].....	9
Slika 2.7. Oksidacija metala na vrućem zraku.....	10
Slika 2.8. Nužni uvjeti elektrokemijske korozije [12].....	12
Slika 2.9. Daniellov članak na primjeru Zn i Cu [10].....	13
Slika 2.10. Mehanizam atmosferske korozije [17].....	16
Slika 2.11. Primjer ćelije za elektrokemijska ispitivanja [18].....	17
Slika 2.12. Određivanje stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu [12] ..	19
Slika 2.13. Tafelove krivulje (krivulje anodne i katodne polarizacije) [12] .....	19
Slika 3.1. Podjela korozije s obzirom na osnovne oblike korozijskog razaranja [12] .....	21
Slika 3.2. Ravnomjerna opća korozija na spomeniku Kip slobode [22].....	23
Slika 3.3. Neravnomjerna opća korozija vijka [23].....	23
Slika 3.4. Oblici šupljina kod rupičaste korozije.....	25
Slika 3.5. Rupičasta korozija (pitting) [24] .....	25
Slika 3.6. Bubrenje čelika [25] .....	26
Slika 3.7. Eksfolijacija (raslojavanje, listanje) aluminijske legure u morskoj sredini [27].....	27
Slika 3.8. Filiformna korozija metalnog kućišta automobilskog svjetla [28].....	27
Slika 3.9. Galvanska korozija vijčanog spoja s prirubnicom.....	28
Slika 3.10. Korozija u procijepu na spoju dva metalna dijela konstrukcije.....	29
Slika 3.11. Decinkacija mjedene čahure s navojem [30] .....	30
Slika 3.12. Grafitizacija ukopanog cjevovoda od sivog lijeva [32].....	31
Slika 3.13. Interkristalna korozija austenitnog čelika [33].....	32
Slika 3.14. Podjela korozije s obzirom na posebne oblike korozijskog razaranja [12].....	33
Slika 3.15. Posljedice djelovanja bakterijske korozije na unutrašnjost cijevi [35].....	35
Slika 3.16. Primjer korodiranog implantata [37].....	36
Slika 3.17. Razgranati oblik oštećenja izazvan napetosnom korozijom [38].....	37
Slika 3.18. Pukotina uslijed korozijskog zamora [39].....	38
Slika 3.19. Tarna korozija unutarnjeg prstena kugličnog ležaja [40].....	39
Slika 3.20. Erozijska korozija unutrašnjosti bakrene cijevi [41] .....	40

Slika 3.21. Kavitacijska korozija rotora crpke [42] .....	41
Slika 3.22. Korozija vanjske površine cijevi nastala djelovanjem lutajućih struja [43] .....	42
Slika 4.1. Anodna zaštita čeličnog spremnika [44].....	46
Slika 4.2. Oblici katodne zaštite [44].....	47
Slika 4.3. Aktivnosti pripreme podloge, nanošenja prevlake i naknadne obrade prevlake [18].....	49
Slika 4.4. Pocinčane čelične cijevi [45] .....	51
Slika 4.5. Emajlirano kuhinjsko posuđe [46].....	52
Slika 4.6. Bitumenizacija ravnog krova [47].....	53
Slika 5.1. Shematski dijagram postupka toplinske obrade metalnog izratka [49].....	54
Slika 5.2. Podjela postupaka toplinske obrade prema dubini prodiranja utjecaja topline.....	55
Slika 5.3. Podjela postupaka toplinske obrade s obzirom na cilj provedbe.....	56
Slika 5.4. Temperature na koje se izradak zagrijava pri određenom postupku žarenja [52].....	57
Slika 5.5. Dijagram postupka kaljenja podeutektoidnog čelika [49] .....	60
Slika 5.6. Efekti poboljšavanja u $\sigma$ - $\epsilon$ dijagramu [52] .....	62
Slika 5.7. Dijagram postupka poboljšavanja čelika [52] .....	63
Slika 5.8. Dijagram postupka toplinske obrade cementiranja [52].....	64
Slika 6.1. Ispitni uzorci prije i nakon toplinske obrade.....	66
Slika 6.2. Ispitni uzorci položeni u granulat (lijevo) te prekriveni granulatom (desno).....	68
Slika 6.3. Peć za toplinsku obradu „OVER tip 0065-84-05“ .....	68
Slika 6.4. Užarena posuda s uzorcima unutar komorne peći.....	69
Slika 6.5. Peć za toplinsku obradu „Estherm“ .....	69
Slika 6.6. Ispitivanje tvrdoće zakaljenog izratka Rockwellovom metodom.....	70
Slika 6.7. Burnsov dijagram ovisnosti tvrdoće i udjela ugljika martenzitne mikrostrukture.....	70
Slika 6.8. Dijagram postupka toplinske obrade cementiranja uzorka materijala C15E.....	71
Slika 6.9. Brusni papiri P600, P800 i P1200 korišteni kod brušenja uzorak.....	72
Slika 6.10. Čišćenje uzoraka u ultrazvučnoj kupelji „ASonic PRO 30“ .....	72
Slika 6.11. Oprema korištena u elektrokemijskom ispitivanju .....	73
Slika 6.12. Peterogrlena ispitna ćelija s radnom, referentnom i pomoćnim elektrodama .....	74
Slika 6.13. Lugginov most povezuje referentnu elektrodu s radnom elektrodom .....	74
Slika 6.14. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu – uzorak u normaliziranom stanju .....	76
Slika 6.15. Ovisnost korozijskog potencijala o gustoći korozijske struje – uzorak u normaliziranom stanju .....	77
Slika 6.16. Brušena (nekorodirana) površina uzorka u normaliziranom stanju.....	78
Slika 6.17. Korodirana površina uzorka u normaliziranom stanju .....	78

Slika 6.18. Prijelaz između brušene i korodirane površine uzorka u normaliziranom stanju.....	78
Slika 6.19. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu – cementirani uzorak .....	79
Slika 6.20. Ovisnost korozijskog potencijala o gustoći korozijske struje – cementirani uzorak .....	80
Slika 6.21. Brušena (nekorodirana) površina cementiranog uzorka .....	81
Slika 6.22. Korodirana površina cementiranog uzorka .....	81
Slika 6.23. Prijelaz između brušene i korodirane površine cementiranog uzorka .....	81
Slika 6.24. Dijagram usporedbe ispitnih uzoraka s obzirom na ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu.....	82
Slika 6.25. Dijagram usporedbe ispitnih uzoraka na temelju generiranih Tafelovih krivulja.....	83
Slika 6.26. Feritno-perlitna mikrostruktura niskougličnog čelika (svjetlija područja – ferit, crna područja - perlit).....	85
Slika 6.27. Martenzitna mikrostruktura niskougličnog čelika ostvarena cementiranjem.....	85

**POPIS TABLICA**

Tablica 2.1. Prikaz standardnih elektrodnih potencijala pojedinih materijala [12].....	15
Tablica 5.1. Postupci obrade popuštanjem [52]. .....	61
Tablica 6.1. Kemijski sastav niskougličnog čelika C15E [55].....	67
Tablica 6.2. Podaci uvršteni u softver "PowerSuite" .....	75
Tablica 6.3. Vrijednosti dobivene ispitivanjem uzorka u normaliziranom stanju u 3,5%-tnoj NaCl otopini.	77
Tablica 6.4. Vrijednosti dobivene ispitivanjem cementiranog uzorka u 3,5%-tnoj NaCl otopini.....	80
Tablica 6.5. Usporedba dobivenih vrijednosti za oba ispitna uzorka.....	84

## SAŽETAK

Ovim diplomskim radom obuhvaćena je tema „Utjecaj mikrostrukture na korozijsku otpornost čelika“. Na početku rada opisani su korozijski procesi, unutrašnji i vanjski čimbenici te ekonomski aspekt korozije. Dana je klasifikacija korozije s obzirom na mehanizam nastajanja te su pobliže objašnjene karakteristike kemijske i elektrokemijske korozije. Razrađeni su osnovni i posebni oblici korozijskog razaranja te najčešće primjenjivane metode antikorozivne zaštite. U radu je definirana metodologija i primjena elektrokemijskih ispitivanja brzine korozije. Na kraju teorijskog dijela, definirani su i kategorizirani postupci toplinske obrade.

U eksperimentalnom dijelu rada navedene su karakteristike niskolegiranog čelika C15E te je opisana i provedena njegova toplinska obrada cementiranjem. Provedeno je elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije uzorka čelika u 3,5%-tnoj otopini NaCl prije i nakon toplinske obrade. Opisana je provedba cijelog eksperimenta te korištena oprema. Kao rezultat ispitivanja dobivene su krivulje stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga i Tafelove krivulje. Iz generiranih dijagrama utvrđena je veća brzina korozije kod uzorka u normaliziranom stanju nego kod cementiranog uzorka. Uzrok tome je transformirana mikrostruktura koja sprječava nastanak mikrogalvanskih članaka u elektrolitu. Ovim diplomskim radom utvrđeno je kako se toplinskom obradom cementiranjem stvorila martenzitna mikrostruktura uzorka veće korozijske otpornosti nego feritno-perlitna mikrostruktura uzorka u normaliziranom stanju.

Ključne riječi: Korozijski proces, elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije, oblici korozijskog razaranja, metode antikorozivne zaštite, toplinska obrada, mikrostruktura

**ABSTRACT**

This masters thesis covers the topic „Influence of microstructure on the corrosion resistance of steel“. The first part of the thesis consists of a description of the corrosion process along with its internal and external factors and the economical aspects of corrosion. Considering the mechanism of formation, classification of corrosion is given along with chemical and electrochemical corrosion characteristics. Basic and special forms of corrosion are observed and most commonly used anticorrosion protection methods are suggested. This thesis defines methodology and application of electrochemical testing of corrosion rate. The last part of theoretical part consists defined and categorized heat treatment processes.

In the experimental part, characteristics of low-carbon steel C15E are defined and carburizing heat treatment process is described and performed. Electrochemical testing of corrosion rate was performed in 3,5% NaCl solution for steel specimens before and after heat treating. The entire experimental process is described along with the used equipment. Experiment results are shown using curves of the stationary potential of an open circuit and Tafel plots. From generated diagrams, it is determined that the corrosion rate of specimen in normalised condition is greater than corrosion rate of carburized specimen. Reason for this results is transformed microstructure that doesn't allow formation of microgalvanic cells in electrolyte. This masters thesis ascertained that carburizing heat treatment has created martensite microstructure of specimen with greater corrosion resistance than ferrite-perlite microstructure of specimen in normalised condition.

Key words: corrosion process, electrochemical testing of corrosion rate, forms of corrosion destruction, anticorrosive protection methods, heat treatment, microstructure