

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Tomislav Benković**

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Ivan Juraga, dipl. ing.

Student:

Tomislav Benković

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojem mentoru prof. dr. sc. Ivan Juraga koji mi je izašao u susret, te svojim idejama i prijedlozima upotpunio rad.

Također se zahvaljujem svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na pruženoj pomoći tijekom izrade ovog završnog rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju iskazanom tijekom mog studiranja.

Tomislav Benković



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Tomislav Benković** Mat. br.: 0035188015

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj temperature medija na iniciranje rupičaste korozije Cr-Ni čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of solution temperature on initiation of stainless steel pitting corrosion**

Opis zadatka:

Visokolegirani nehrđajući Cr-Ni čelici važna su skupina konstrukcijskih materijala visokih svojstava korozijske otpornosti. To im omogućava vrlo široku primjenu za izradu različitih konstrukcija. No ovi konstrukcijski materijali ponekad su podložni lokalnim korozijskim pojavama. Posebno je opasna pojava rupičaste korozije čije iniciranje ovisi o mnogobrojnim čimbenicima, počevši od same vrste nehrđajućeg čelika i stanja površine materijala pa do karakteristika medija – prvenstveno udjela klorida i temperature.

U teorijskom dijelu rada treba proučiti svojstva i primjenu pojedinih vrsta nehrđajućih čelika. Detaljno treba izučiti njihovu sklonost pojedinim lokalnim korozijskim pojavama i to posebno pojavi rupičaste korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada treba osmisliti i provesti korozijska ispitivanja s ciljem izučavanja utjecaja porasta temperature na iniciranje rupičastog korozijskog oštećivanja.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Ivan Juraga

Rok predaje rada:

1. rok: 25. veljače 2016.  
2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.  
3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.  
2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.  
3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

## SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	IV
POPIS TABLICA.....	VI
POPIS OZNAKA.....	VII
SAŽETAK.....	VIII
1. UVOD .....	1
2. NEHRĐAJUĆI ČELICI.....	2
2.1. Općenito o nehrđajućim čelicima .....	2
2.2. Utjecaj pojedinih legirnih elemenata na svojstva čelika.....	2
2.2.1. Krom.....	2
2.2.2. Nikal .....	2
2.2.3. Molibden .....	3
2.2.4. Titan .....	3
2.3. Podjela nehrđajućih čelika .....	3
2.3.1. Feritni nehrđajući čelici .....	4
2.3.2. Austenitni nehrđajući čelici.....	5
2.3.3. Martenzitni nehrđajući čelici .....	6
2.3.4. Dupleks čelici.....	8
2.3.5. Precipitacijski očvrsnuti čelici .....	9
3. MEHANIČKA I FIZIKALNA SVOJSTVA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA.....	11
3.1. Mehanička svojstva nehrđajućih čelika .....	11
3.1.1. Čvrstoća i istezljivost.....	11
3.1.2. Umor materijala .....	12
3.2. Fizikalna svojstava .....	12
3.2.1. Površinske obrade.....	13
4. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA.....	14
4.1. Uvjet korozijske postojanosti čelika.....	14
4.2. Opća korozija.....	15
4.3. Otpornost na abrazivnu i erozijsku koroziju .....	15

---

4.4.	Interkristalna korozija .....	16
4.4.1.	Utjecaj zavarivanja na interkristalnu koroziju.....	17
4.5.	Galvanska korozija.....	17
4.6.	Napetosna korozija .....	18
4.6.1.	Utjecaj zavarivanja na napetosnu koroziju .....	19
4.7.	Mikrobiološki poticana korozija .....	19
4.8.	Rupičasta korozija .....	20
4.8.1.	Nastajanje rupičaste korozije.....	20
4.8.2.	Rast rupica rupičaste korozije .....	22
4.8.3.	Oblik rupičaste korozije.....	23
4.8.4.	Utjecaj sulfata i nitrata na rupičastu koroziju .....	23
4.8.5.	Utjecaj temperature na rupičastu koroziju .....	24
4.8.6.	Metode ispitivanja rupičaste korozije.....	25
4.8.7.	Utjecaj zavarivanja na rupičastu koroziju .....	26
4.8.8.	Sprječavanje rupičaste korozije nehrđajućih čelika .....	27
4.9.	Korozija u procjepu .....	28
5.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	29
5.1.	Uvod .....	29
5.2.	Priprema uzoraka .....	29
5.3.	Provjera sastava metala .....	31
5.4.	Određivanje početne temperature ispitivanja uzoraka.....	33
5.5.	Oprema i postupak.....	34
5.6.	Ispitivanje kritične temperature pitinga nehrđajućeg čelika AISI 304.....	36
5.6.1.	I. faza ispitivanja čelika AISI 304 – ispitivanje pri 6 °C.....	37
5.6.2.	II. faza ispitivanja čelika AISI 304 – ispitivanje pri 11 °C .....	38
5.6.3.	Analiza rezultata ispitivanja za nehrđajući čelik AISI 304 .....	39
5.7.	Ispitivanje kritične temperature pitinga nehrđajućeg čelika AISI 316.....	40
5.7.1.	I. faza ispitivanja čelika AISI 316 – ispitivanje pri 16 °C .....	40
5.7.2.	II. faza ispitivanja čelika AISI 316 – ispitivanje pri 21 °C .....	41
5.7.3.	Zaključak i rezultati ispitivanja za nehrđajući čelik AISI 316 .....	43
5.8.	Ispitivanje kritične temperature pitinga nehrđajućeg čelika S32205 .....	43

---

5.8.1. I. faza ispitivanja čelika S32205 – ispitivanje pri 43 °C.....	44
5.8.2. II. faza ispitivanja čelika S32205 – ispitivanje pri 53 °C.....	45
5.8.3. III. faza ispitivanja čelika S32205 – ispitivanje pri 48°C.....	46
5.8.4. Zaključak i rezultati ispitivanja za nehrđajući čelik S32205 .....	47
5.9. Pojava korozije u procjepu .....	47
5.10. Grafički prikaz rezultata ispitivanja kritične temperature pitinga. ....	49
6. ZAKLJUČAK .....	50
LITERATURA.....	51

## POPIS SLIKA

Slika 1. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [4] .....	4
Slika 2. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [6] .....	6
Slika 3. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika [7] .....	7
Slika 4. Mikrostruktura dupleks nehrđajućih čelika [8].....	8
Slika 5. Dijagram naprezanja za različite čelike [11].....	11
Slika 6. Schaefflerov dijagram [13] .....	14
Slika 7. Interkristalna korozija [16] .....	16
Slika 8. Napetosna korozija [3] .....	18
Slika 9. Proces stvaranja biofilma [19] .....	19
Slika 10. Različiti stupnjevi rupičaste korozije [20] .....	20
Slika 11. Rast i nastanak stabilnih rupica [21] .....	21
Slika 12. Nastanak i rast rupica [22] .....	22
Slika 13. Različiti oblici rupičaste korozije [23].....	23
Slika 14. Utjecaj temperature i potencijala na rupičastu koroziju[20].....	24
Slika 15. Shematski prikaz određivanja otpornosti prema rupičastoj koroziji elektrokemijskim metodama [20].....	26
Slika 16. Pojava rupičaste korozije u području zavarenog spoja [24] .....	27
Slika 17. Proces korozije u procjepu [25] .....	28
Slika 18. Ispitni uzorci nehrđajućih čelika .....	29
Slika 19. Čišćenje uzoraka.....	30
Slika 20. Razlika brušene (desno) i nebrušene (lijevo) površine čelika AISI 304 .....	30
Slika 21. XRF uređaj za provjeravanje kemijskog sastava materijala .....	31
Slika 22. Provođenje ispitivanja u vodenoj kupelji.....	35
Slika 23. Komora za grijanje .....	35
Slika 24. a) Uređaj za mjerenje dubine proizvođača Kalibergyar, b) Stereomikroskop Leica MZ6.....	36
Slika 25. Ispitni uzorci od čelika AISI 304: a) brušena površina, b) nebrušena površina čelika 36	
Slika 26. Ispitni uzorci od čelika AISI 316: a) brušena površina, b) nebrušena površina čelika 40	



---

Slika 27. Ispitni uzorci od čelika S32205: a) brušena površina, b) nebrušena površina čelika 43

Slika 28. Grafički prikaz dobivenih rezultata kritične temperature pitinga u odnosu na rezultate preuzete iz literature ..... 49

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Mehanička svojstva nekih nehrđajućih čelika [10] .....	11
Tablica 2. Fizikalna svojstva nehrđajućih čelika [11].....	13
Tablica 3. Plemenitost različitih metala [1] .....	17
Tablica 4. Rezultati provjere sastava materijala za čelik AISI 304.....	32
Tablica 5. Rezultati provjere sastava materijala za čelik AISI 316.....	32
Tablica 6. Rezultati provjere sastava materijala za čelik S32205 .....	33
Tablica 7. Izračun kritične temperature pitinga .....	34
Tablica 8. Brušeni uzorak 1 čelika AISI 304 nakon ispitivanja .....	37
Tablica 9. Nebrušeni uzorak 1 čelika AISI 304 nakon ispitivanja.....	37
Tablica 10. Brušeni uzorak 2 čelika AISI 304 nakon ispitivanja .....	38
Tablica 11. Nebrušeni uzorak 2 čelika AISI 304 nakon ispitivanja.....	39
Tablica 12. Rezultati ispitivanja čelika AISI 304.....	39
Tablica 13. Brušeni uzorak 1 čelika AISI 316 nakon ispitivanja. ....	40
Tablica 14. Nebrušeni uzorak 1 čelika AISI 316 nakon ispitivanja.....	41
Tablica 15. Brušeni uzorak 2 čelika AISI 316 nakon ispitivanja .....	42
Tablica 16. Nebrušeni uzorak 2 čelika AISI 316 nakon ispitivanja.....	42
Tablica 17. Rezultati ispitivanja čelika AISI 316. ....	43
Tablica 18. Brušeni uzorak 1 čelika S32205 nakon ispitivanja .....	44
Tablica 19. Nebrušeni uzorak 1 čelika S32205 nakon ispitivanja.....	44
Tablica 20. Brušeni uzorak 2 čelika S32205 nakon ispitivanja .....	45
Tablica 21. Nebrušeni uzorak 2 čelika S32205 nakon ispitivanja.....	45
Tablica 22. Brušeni uzorak 3 čelika S32205 nakon ispitivanja .....	46
Tablica 23. Nebrušeni uzorak 3 čelika S32205 nakon ispitivanja.....	46
Tablica 24 . Rezultati ispitivanja čelika S32205 .....	47
Tablica 25. Prikaz korozije u procjepu na ispitanim uzorcima .....	48

**POPIS OZNAKA**

Oznaka	Jedinica	Naziv
Al	-	Aluminij
Sb	-	Antimon
Pb	-	Olovo
Cr	-	Krom
Ni	-	Nikal
Mo	-	Molidben
Ti	-	Titan
Nb	-	Niobij
Ta	-	Tantal
W	-	Volfram
V	-	Vanadij
Cr <sub>26</sub> C <sub>6</sub>	-	Kromov karbid
MnS	-	Magnezijev sulfid
NO <sub>3</sub>	-	Nitrat
SO <sub>4</sub>	-	Sumporna kiselina
Cl	-	Klor
Si	-	Silicij
Fe	-	Željezo
Co	-	Kobalt
Cu	-	Bakar
N	-	Dušik
E <sub>pit</sub>	V-Volt	Piting potencijal
E <sub>prot</sub>	V-Volt	Zaštitni potencijal pitinga
T <sub>pit, CPT</sub>	°C-Stupanj Celzijev	Kritična temperatura pitinga
AISI	-	Američki institut za željezo i čelik

## SAŽETAK

U ovom radu je ispitan utjecaj temperature medija na pojavu rupičaste korozije kod nehrđajućih čelika.

Teorijski dio rada objašnjava podjelu nehrđajućih čelika kao i njihova svojstva, te utjecaje i podložnosti pojedinim vrstama korozije od kojih je detaljnije objašnjena rupičasta korozija.

Ekperimentalni dio je obuhvatio pripremu uzoraka od nehrđajućeg čelika te postupak njihovog ispitivanja za određivanje kritične temperature pitinga.

Analizom rezultata su doneseni zaključci o temperaturi medija potrebnoj za nastanak rupičaste korozije na ispitivanim nehrđajućim čelicima.

Ključne riječi: nehrđajući čelici, kritična temperatura pitinga, rupičasta korozija nehrđajućih čelika.

## 1. UVOD

Nehrđajući čelici iako korozijski postojaniji od nelegiranih čelika u određenim okolinama i uvjetima su podložni raznim oblicima korozije, od kojih je najznačajnija rupičasta korozija. Nehrđajući čelici nude veliki raspon odabira tipa nehrđajućih čelika, od kojih se svaki međusobno razlikuje po mikrostrukturi, udjelu legiranih elemenata, mehaničkim i fizikalnim svojstvima i najvažnije otpornosti koroziji. Pri odabiru nehrđajućih čelika važno je poznavati okolinu u kojoj će se upotrebljavati da bi se uspješno odabrao prikladni materijal.

U teorijskom dijelu rada napravljena je podjela nehrđajućih čelika na pet glavnih skupina od kojih je svaka detaljnije opisana. U svakoj od glavnih skupina nehrđajućih čelika su odabrane i opisane najvažnije podskupine. Obradena su i iznesena mehanička i fizikalna svojstva nehrđajućih čelika te utjecaj različitih vrsta korozije.

U eksperimentalnom radu provedeno je ispitivanje kritične temperature pitinga na tri različita nehrđajuća čelika (AISI 304, AISI 316, S32205). Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Opisan je postupak pripreme uzoraka te tijek ispitivanja, kao i oprema koja se koristila pri ispitivanju. Ispitivanje se sastoji od uranjanja uzoraka u željezni klorid, izlaganja uzoraka u trajanju od 24 sata te mjerenja dubine rupica nastalih rupičastom korozijom.

Analizom rezultata dobivenih iz eksperimenta doneseni su zaključci o temperaturi potrebnoj za nastanak rupičaste korozije na nehrđajućim čelicima u kloridnoj okolini.

## 2. NEHRĐAJUĆI ČELICI

### 2.1. Općenito o nehrđajućim čelicima

Nehrđajući čelici su legure koje sadrže minimum od 10,5 % kroma i uobičajeno najmanje 50 % željeza. S udjelom kroma iznad 10,5 %, izloženosti zraku ili vodi rezultira spontanom stvaranjem tankog stabilnog oksidnog filma obogaćenog kromom. Ovaj film pruža visoku zaštitu, film ukoliko je oštećen abrazijom brzo se ponovo formira. Ovaj mehanizam zaštite pasivnim filmom se pojavljuje i kod drugih metala značajnije kod aluminija i titana.

Legirni elementi utječu na stabilnost oksidnog filma i otpornost metala ispod filma na otapanje, koji također i kontroliraju mehaničke i fizikalne značajke čelika. Kontrolirano doziranje legirnih elemenata rezultira širokim spektrom materijala, od kojih svaki nudi svoja svojstva u pogledu čvrstoće i sposobnosti da bude otporan na određenu kemijsku okolinu [1].

### 2.2. Utjecaj pojedinih legirnih elemenata na svojstva čelika

#### 2.2.1. Krom

Krom je jak karbidotvorac i tvori tvrde karbide od cementita. Karbidi povišu otpornost na pritisak i otpornost na abrazijsko trošenje. Krom proširuje područje ferita jer je tzv. alfa-geni element. Povišuje prokaljivost tako da se čelici legirani s kromom mogu nakon austenitiziranja hladiti u ulju ili čak na zraku. Uz monofaznu mikrostrukturu i više od 12 %Cr u čvrstoj otopini čelika dobiva se potpuna korozijska postojanost. Udarni rad loma čelika legiranih s kromom je manji nego kod ostalih čelika jednake razine čvrstoće. Legiranje kromom utječe na sklonost krhkosti nakon popuštanja, koja se izbjegava legiranjem s molidbenom. Krom u čeliku djeluje na smanjenje toplinske vodljivosti i rastezljivosti [2].

#### 2.2.2. Nikal

Nikal je izraziti gama-geni element tako da su austenitni nehrđajući čelici uobičajeno legirani s Ni. Ne tvori karbide nego se otapa u rešetki željeza. Povišuje žilavost i pri niskim temperaturama. Smanjuje toplinsku vodljivost i toplinsku rastezljivost čelika. Nikal se najviše koristi kao legirni element kod čelika posebnih svojstva – nehrđajuć i kemijski postojani,

čelici za povišene i za niske temperature, vatrootporni, nemagnetični čelici. Zbog visoke cijene legira se gotovo uvijek u kombinaciji s nekim drugim elementom [2].

### **2.2.3. Molibden**

U pravilu se kombinira s drugim elementima. Utječe na povišenje granice razvlačenja i vlačne čvrstoće, kao i granice puzanja. Kod Cr-Ni i Mn čelika dodaje se da bi smanjio opasnost od pojave krhkosti nakon popuštanja. Molibden povoljno djeluje na formiranje sitnozrnate mikrostrukture i na povećanje prokaljivosti. Kao jak karbidotvorac doprinosi poboljšanju reznih karakteristika brzoreznih čelika [2].

### **2.2.4. Titan**

Titan ima jak afinitet prema kisiku, ugljiku, dušiku, sumporu. Najjači je karbidotvorac, a njegovi se karbidi teško raspadaju pri povišenim temperaturama. Usitnjuje zrno i smanjuje opasnost od pregrijavanja. Djeluje na sužavanje austenitnog područja [2]. Titan se dodaje da bi stabilizirao ugljik i poboljšala otpornost koroziji u zoni pod utjecajem topline nastalom zavarivanjem [1].

## **2.3. Podjela nehrđajućih čelika**

Isto kako postoji široki spektar niskolegiranih čelika sa različitim zahtjevima za čvrstoću, zavarljivost i žilavost tako imamo i široki raspon nehrđajućih čelika prema njihovoj otpornosti na koroziju i čvrstoćama. Da bi postigli optimalnu ekonomsku korist nehrđajućih čelika, važno je izabrati adekvatni čelik za pojedinu primjenu, bez za taj slučaj nepotrebnih i skupih legiranih elemenata koji znatno povećavaju cijenu materijala [1].

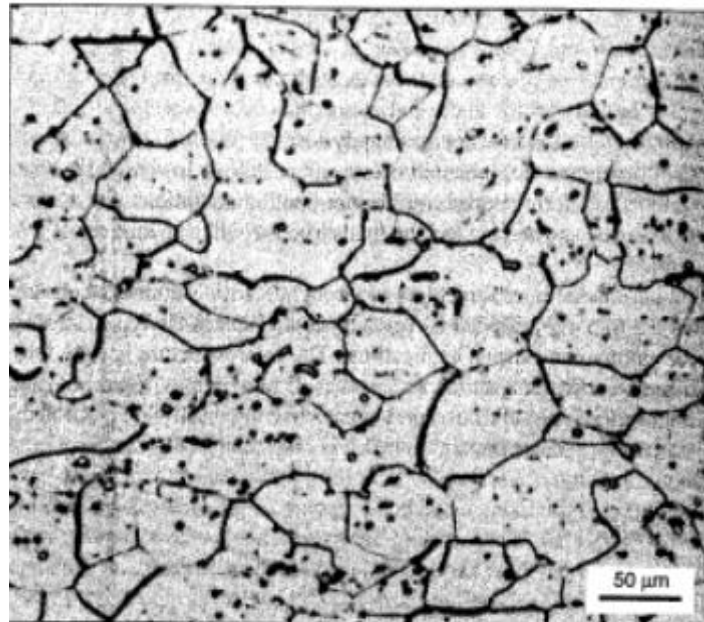
Prema Američkom institutu za željezo i čelik (AISI), nehrđajuće čelike danas dijelimo prema sljedećim skupinama [3]:

- Feritni;
- Austenitni;
- Martenzitni;
- Dupleks;
- Precipitacijski očvrnuti.

### 2.3.1. Feritni nehrđajući čelici

Sadrže <0,1 %C i 13-17 %Cr i zbog toga zadržavaju feritnu mikrostrukturu pri gotovo svim temperaturama pa se ne mogu zakaliti. Primjenjuju se u brušenom ili fino poliranom žarenom stanju.

Relativno su mekani, relativno slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna grijanjem iznad 900 °C, te opasnosti od krhkosti „475“ pri duljem držanju pri 350-520 °C, kao i zbog mogućeg nastajanja krhke faze pri dugom držanju od 520-850°C. Magnetični su, te slabo oblikovljivi deformiranjem, bolje obradljivi odvajanjem čestica od austenitnih čelika. Niže su cijene od ostalih nehrđajućih čelika. Lomljivi su pri niskim temperaturama. Na sobnoj temperaturi imaju BCC rešetku istu kao i željezo. Slika 1 prikazuje mikrostrukturu feritnog čelika.



Slika 1. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [4]

Feritni nehrđajući čelici nisu otporni na rastaljene metale Al, Sb i Pb, soli i reducirajuće medije. Postojani su prema oksidirajućim kiselinama i neosjetljivi na plinove koji sadrže sumpor, za razliku od Cr-Ni austenitnih čelika, te su manje otporni na kloridne otopine (morska voda). Nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije čak i u kloridnim otopinama, kao i atmosferske korozije te oksidacije. Umjereno su postojani na pojavu jamičastog oštećenja ako sadrže Mo. Relativno niske cijene u usporedbi s ostalim nehrđajućim čelicima [2]. Standardni feritni čelici su niže legirani nego standardni austenitni i time pružaju slabiju



zaštitu od korozije, prikladni su za upotrebu u unutarnjim prostorima gdje im je cijena održavanja niska i dug vijek trajanja [5].

#### **2.3.1.1. Superferitni čelici**

Povišenjem čistoće sastava čelika pročišćavanjem u vakuumskim pećima i u elektronskom mlazu kao i sniženjem %C, povišenjem %Cr te legiranjem s Mo i Ni kao i Ti ili Nb, mogu se poboljšati neka od loših svojstava feritnih čelika. Na taj se način povisuje otpornost na kloridnu napetosnu koroziju i interkristalnu koroziju žilavost pri niskom temperaturama, te granica razvlačenja.

Zbog tih svojstava i niže cijene mogu biti nadomjestak za skuplje austenitne čelike [2].

#### **2.3.2. Austenitni nehrđajući čelici**

Najbolje i široko korištene vrste austenitnog nehrđajućeg čelika temelje se na 17-18 % kroma i 8-11 % dodataka nikla. Ova kombinacija elemenata za legiranje rezultira modifikacijom kristalne strukture željeza, u usporedbi s onom standardnom strukturom niskolegiranih čelika. Kao rezultat, ovi austenitni čelici pored njihovih otpornosti na koroziju imaju različite karakteristike formiranja i popustljivosti, kao i značajno bolju žilavost na širem rasponu temperatura. Njihova korozijska otpornost može biti pojačana sa dodavanjem molidbena [1]. Moderni austenitni čelici se lako proizvode s manjim udjelom ugljika tako da je pojava interkristalne korozije zbog kromovog karbida danas rijetka. Austenitni čelici nestabilizirani titanom imaju bolju završnu površinu nego oni stabilizirani titanom. Austenitni čelici su nemagnetični no u nekim slučajevima mogu postati slabo magnetični kao rezultat fazne transformacije u martenzit i ferit zbog na primjer zavarivanja [5]. Slika 2 prikazuje mikrostrukturu austenitnog čelika.



**Slika 2. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [6]**

Moguće je dodatno legiranje s Mo, Ti, Nb, Ta koji djeluju stabilizirajuće kod opasnosti od interkristalne korozije. Povišen maseni udio dušika 0,2 % do 0,4 % djeluje naročito na povišenje čvrstoće i na otpornost na napetosnu i jamičastu koroziju.

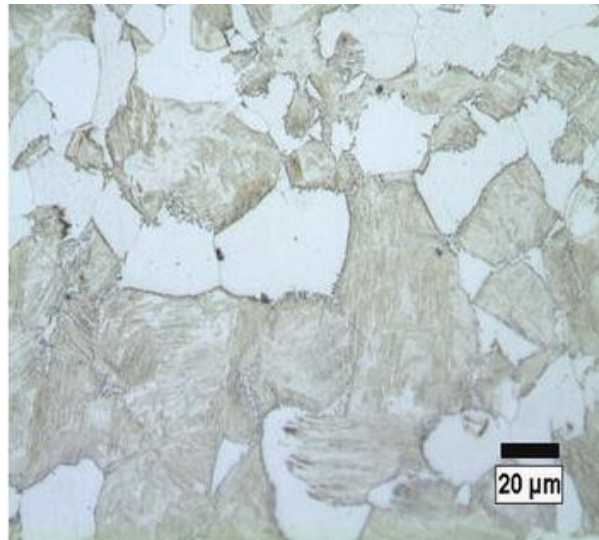
Austenitni čelici su dobro oblikovljivi u hladnom stanju, a hladnom deformacijom mogu očvrnuti. Uz dodatno legiranje Mo, W i V pokazuju dobru otpornost na puzanje pri temperaturama manjim od 600 °C. Otporni su na organske i anorganske kiseline, lužine i soli [2].

#### *2.3.2.1. Visokolegirani austenitni čelici - superaustenitni*

Visokolegirani austenitni čelici razlikuju se od standardnih u otpornosti prema koroziji, a u nekim slučajevima i u mehaničkim i fizikalnim svojstvima. Razlog tomu su visoki udjeli kroma, nikla, molidbena i dušika. Dobro su zavarljivi i imaju odličnu deformabilnost [5].

#### **2.3.3. Martenzitni nehrđajući čelici**

Zbog potrebe zakaljivanja imaju povišen maseni udio ugljika (0,15...1,0 %C) te u pravilu preko 13 % kroma. Moguće je legiranje i s molidbenom i niklom kako bi se povećala korozijska otpornost i čvrstoća materijala. Nikal također služi održavanju željene mikrostrukture, te sprječava višak slobodnog ferita kada se viši udjeli kroma koriste kako bi se povećala korozijska postojanost. Preveliki udio ovih elemenata ograničen je time što dovode do mikrostrukture koja nije potpuno martenzitna. Slika 3 prikazuje mikrostrukturu martenzita.



**Slika 3. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika [7]**

Mala toplinska vodljivost ovih čelika zahtijeva postepeno ugrijavanje na temperaturu austenitizacije i gašenje u ulju ili u vakuumu (i zbog opasnosti od oksidacije). Što je viši udio ugljika i kroma to će biti potrebna viša temperatura austenitizacije da se otopi što više ugljika u austenitu (zbog zakaljivosti) i što više kroma (zbog korozijske postojanosti).

Kod konstrukcijskih čelika u prvom je planu korozijska postojanost, a kod alatnih dodatno i otpornost na abrazijsko trošenje. Radi toga alatni čelici imaju često dvofaznu martenzitno-karbidnu mikrostrukturu čija je korozijska postojanost manja od čiste martenzitne mikrostrukture. Optimalna mehanička svojstva i korozijsku postojanost postižu kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem. Konstrukcijski martenzitni nehrđajući čelici sadrže manje ugljika (<0,30 %C) od alatnih i popuštaju se pri višim temperaturama (poboljšavaju se). Moguće ih je toplinski obraditi i imaju BCT rešetku [2,3].

Čelici visoke čvrstoće, te otpornosti na trošenje, dobra kombinacija čvrstoće i otpornosti koroziji. Najbolje ih je koristiti na komponentama pod velikim opterećenjima kao što je pumpa osovine, ventili vretena i specijalni zatvarači. Martenzitni čelici s manjim udjelom kroma imaju veći udio ugljika i slabiju otpornost koroziji [1].

#### *2.3.3.1. Mekomartenzitni čelici*

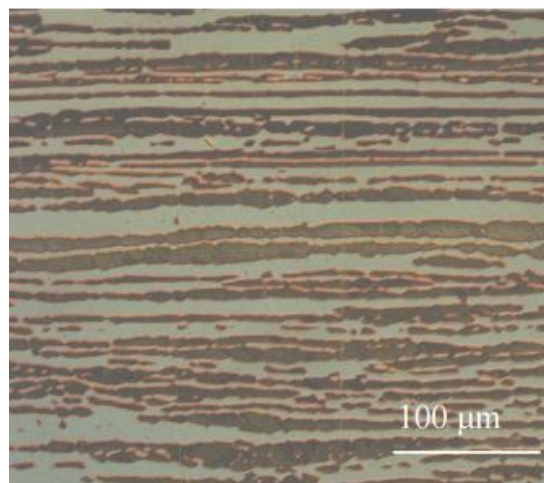
Radi se o niskougljičnim (manje od 0,1 %C do realno 0,03...0,05 %C) martenzitnim čelicima kod kojih se smanjenje mehaničkih svojstava zbog sniženja masenog udjela ugljika nadomješta legiranjem s Cr (13 do 18%), Ni (1 do 6%) i Mo (manje do 3%).

Po vrijednostima čvrstoće spadaju među visokočvrste čelike. Dobra postojanost na opću koroziju, ali slaba na jamičastu koroziju [2].

#### **2.3.4. Dupleks čelici**

Čelici iz ove skupine nemaju monofaznu mikrostrukturu nego dvofaznu austenitno-feritno strukturu sa 40-60 % ferita. Na taj se način odstupilo od nužnog uvjeta postojanosti na opću koroziju ali je zato povišena otpornost na napetosnu koroziju u kloridnom okolišu te otpornost na sumporovodik. Vrlo je visoka postojanost na jamičastu koroziju. Dupleks čelici imaju dobru zavarljivost, iako dvofaznost čelika može izazvati teškoće pri zavarivanju zbog sklonosti krhkosti ferita i izlučivanja karbida po granicama zrna ferit/austenit [2,3].

Dupleks čelici kombiniraju mnoga dobra svojstva feritnih i austenitnih čelika. Zbog visokog udjela kroma i dušika, također često i molidbena ovi čelici pružaju dobru otpornost na lokalnu koroziju. Zbog svoje mikrostrukture dupleks čelici su visoke čvrstoće kao i otpornosti na pukotine izazvane napetosnom korozijom. Dupleks čelici su magnetični zbog svojeg udjela ferita. Slika 4 prikazuje mikrostrukturu dupleks nehrđajućih čelika.



**Slika 4. Mikrostruktura dupleks nehrđajućih čelika [8]**

Dupleks čelici pružaju dobru kombinaciju od relativno visoke čvrstoće i dobre korozijske otpornosti. U vodi imaju dobru otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procijepu. Sve je šire područje primjene ovih čelika u industriji nafte i plina, papira, brodogradnji...[5,8].

#### 2.3.4.1. *Super duplex nehrđajući čelici*

Super duplex nehrđajući čelici su kompleksniji i više legiraniji od običnih duplex čelika, pružaju visoku čvrstoću, dobru duktilnost i otpornost koroziji što ih čini prikladnim za upotrebu u zahtjevnim područjima, kao što su naftna, kemijska, petrokemijska i nuklearna industrija [8].

#### 2.3.5. *Precipitacijski očvrnuti čelici*

Precipitacijski očvrnuti nehrđajući čelici su posebna skupina nehrđajućih čelika, njihovim razvojem se željelo ostvariti visoku granicu razvlačenja uz istovremeno zadržavanje visoke korozijske postojanosti. Osnovna karakteristika je povišena čvrstoća koja se postiže precipitacijskim očvrnućem martenzitne ili austenitne matrice (koja se događa tijekom vremena). Osim legiranih elemenata uobičajenih za nehrđajuće čelike, sadrže i elemente koji pri kontroliranoj toplinskoj obradi stvaraju različite spojeve (karbide, nitride, intermetalne spojeve), koji se u obliku sitnih čestica, precipitata, izlučuju u martenzitu ili austenitu. Najčešće se u tu svrhu dodaju bakar, aluminij, titan, niobij i molibden. Sitne i tvrde čestice precipitata otežavaju gibanje dislokacija i na taj način povišuju granicu razvlačenja, čvrstoću i tvrdoću. Veza između izlučene faze i krute otopine može biti koherentna, djelomično koherentna ili nekoherentna [3,5].

S obzirom na mikrostrukture prije precipitacije razlikuju se:

- Martenzitni;
- Poluaustenitni;
- Austenitni PH čelici.

##### 2.3.5.1. *Martenzitni precipitacijski očvrnuti čelici*

Martenzitni precipitacijski očvrnuti čelici pored niskog udjela ugljika (oko 0,05 %), sadrže visoke udjele Cr (14 do 17 %) i Ni (4 do 6 %) dodatak Cu (oko 3 %), Mo i eventualno Nb (<0,4 %) i Al. Neki od ovih čelika po sastavu su slični mekomartenzitnim čelicima. Imaju visoku granicu razvlačenja i čvrstoću [9].

### 2.3.5.2. Poluaustenitni precipitacijski očvrtnuti čelici

Imaju sličan osnovni sastav kao martenzitni precipitacijski očvrtnuti čelici te neke od dodataka Mo, Ti, Al, V i N.

U gašenom stanju ovi čelici imaju austenitno feritnu mikrostrukturu koja je dobro obradiva odvajanjem čestica. Nakon gašenja austenit se destabilizira i pretvara u martenzit. Tako dobivena martenzitno-feritna mikrostruktura s eventualno malim udjelima zaostalog austenita, podvrgava se dozrijevanju na temperaturama od 480 do 600 °C [9].

### 2.3.5.3. Austenitni precipitacijski očvrtnuti čelici

Po sastavu su niskouglični i visokolegirani. Toplinska obrada se sastoji od rastvornog žarenja i dozrijevanja. Kako ovdje nema pretvorbe u martenzit, postiže se skromno očvrtnuće i to samo precipitacijom faza tijekom dozrijevanja. Unatoč postojanju precipitata, austenitni čelici su visoko otporni na opću koroziju u ostarenom stanju, ali nisu postojani na napetosnu koroziju. Primjenjiv je i pri visokim radnim temperaturama u uvjetima vlažnog dugotrajnog opterećenja [9].

### 3. MEHANIČKA I FIZIKALNA SVOJSTVA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

#### 3.1. Mehanička svojstva nehrđajućih čelika

##### 3.1.1. Čvrstoća i istezljivost

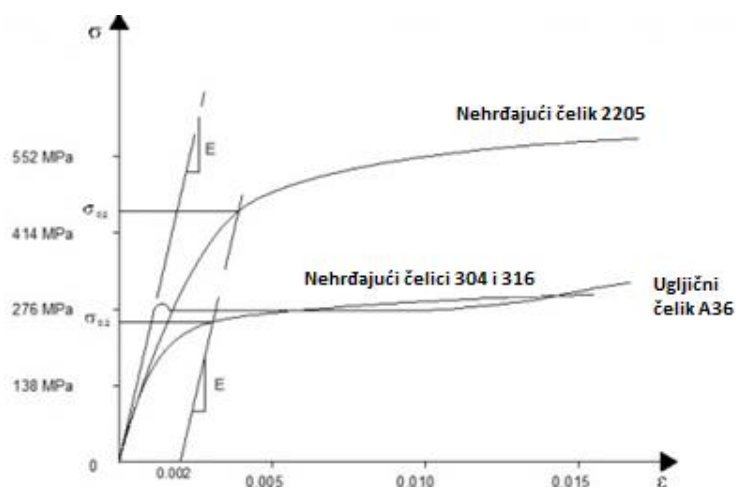
Mehanička svojstva od nekih široko korištenih nehrđajućih čelika su dana u tablici 1.

Tablica 1. Mehanička svojstva nekih nehrđajućih čelika [10]

Razred nehrđajućeg čelika	Vlačna čvrstoća (MPa)	Granica razvlačenja (MPa)	Produljenje (%)	Tvrdoća Rockwell B
AISI 304	579	290	55	80
AISI 316	579	290	50	79
S32205	760	520	27	-

Po normi BS EN 10088 granica razvlačenja je oko  $220 \text{ N/mm}^2$  za standardne austenitne nehrđajuće čelike. Ova čvrstoća se odnosi na materijale u prekaljenom stanju. U praksi te mjere mogu biti prekoračene ako se materijal obrađuje u hladnom stanju.

Martenzitni i percipitacijski očvršnuti nehrđajući čelici mogu biti toplinski obrađeni tako da granica razvlačenja iznosi između  $650\text{-}1150 \text{ N/mm}^2$  [1]. Najvažnija razlika između niskolegiranih i nehrđajućih čelika je u obliku krivulje kod naprezanja. Niskolegirani čelici imaju linearnu krivulju za elastični dio dok nehrđajući čelici imaju zaobljenu krivulju s ne jasno definiranom granicom elastičnog istezanja. Slika 5 prikazuje dijagram naprezanja.



Slika 5. Dijagram naprezanja za različite čelike [11]

Zbog toga kod nehrđajućih čelika granica razvlačenja je uglavnom definirana preko dogovorene granice razvlačenja koja iznosi najčešće 0,2 % trajnog produljenja prvobitnog uzorka.

Nehrđajući čelici daju podosta različite i ne simetrične krivulje za tlačno i vlačno naprezanje. Za većinu nehrđajućih čelika krivulje naprezanja iskazuju veću ne linearnost za vlak nego za tlak. Nehrđajući čelici su anizotropni, pokazuju razlike u rezultatima kod naprezanja u različitim smjerovima. Na primjer kod čelika AISI 304L i AISI 316L transverzalna vlačna čvrstoća je manja nego longitudinalna, dok kod dupleks čelika S32205 transverzalna vlačna čvrstoća je veća nego longitudinalna (za otprilike 5 %) [11].

### **3.1.2. Umor materijala**

Otpornost na umor je važna kod postrojenja kao što su cjevovodi, nehrđajući čelici su ovdje proglašeni superiorni nad plastikom. Osnovne razlike između niskolegiranog čelika i nehrđajućih austenitnih čelika je u efektu očvrsnuća u radu, to očvrsnuće se može pojaviti u ranim fazama opterećenja i može biti važno kod malih ciklusa. Kod velikih ciklusa umora materijala austenitni nehrđajući čelici u usporedni s ne željeznim metalima i legurama slične kristalne strukture ne pokazuje tako zvanu granicu na umor.

Kod usporedbe niskolegiranih čelika sa nehrđajućim čelicima na umor pri velikom broju ciklusa dolazimo do rezultata da je za austenitne nehrđajuće čelike raspon izdržljivosti manji nego kod niskolegiranih čelika a za dupleks nehrđajuće čelike je raspon izdržljivosti veći nego kod prijašnja dva. Ovi rezultati nam pokazuju da su dupleks čelici u prednosti u pogledu otpornosti na umor materijala.

Međutim izdržljivost na umor materijala je manja u medijima s prisutnosti klorida kao i okolišu PH vrijednosti manje od 4. Kao i kod niskolegiranih čelika tako i kod nehrđajućih čelika rješavanje površinske napetosti može rezultirati povećanom izdržljivosti na umor materijala [1,11].

### **3.2. Fizikalna svojstva**

U usporedbi sa niskolegiranim čelicima austenitni nehrđajući čelici imaju 30-50 % veću toplinsku istezljivost i 30 % manju toplinsku vodljivost. Austenitni nehrđajući čelici su obično ne magnetični dok feritni, martenzitni i dupleks čelici su magnetični [1].

Neka fizikalna svojstva nehrđajućih čelika na sobnoj temperaturi su dana u tablici 2.



**Tablica 2. Fizikalna svojstva nehrđajućih čelika [11]**

Razred nehrđajućeg čelika	Gustoća (kg/m <sup>3</sup> )	Toplinska istezljivost 20-100 °C (10 <sup>-6</sup> /°C)	Toplinska provodnost (w/m°C)	Toplinski kapacitet (J/kg°C)
AISI 304	7900	17	15	500
AISI 316	8000	16,5	13,5	500
S32205	7850	13	20	450

### **3.2.1. Površinske obrade**

Nehrđajući čelici su uobičajeno podvrgnuti dekapiranju, dekapiranje uklanja površinske okside formirane tijekom visoko temperaturnih procesa kao i kromove površinske slojeve nastale oksidacijom. Dekapiranje ili mehaničko čišćenje je bitno da bi se postigla optimalna otpornost nehrđajućih čelika koroziji [1]. Specijalne završne obrade uključuju brušenje, četkanje i poliranje, a koriste se zbog potrebe za smanjenom reflektivnosti i u građevinskim aplikacijama. Specijalna poliranja su korisna da bi se olakšalo čišćenje cijevi i cjevovoda.

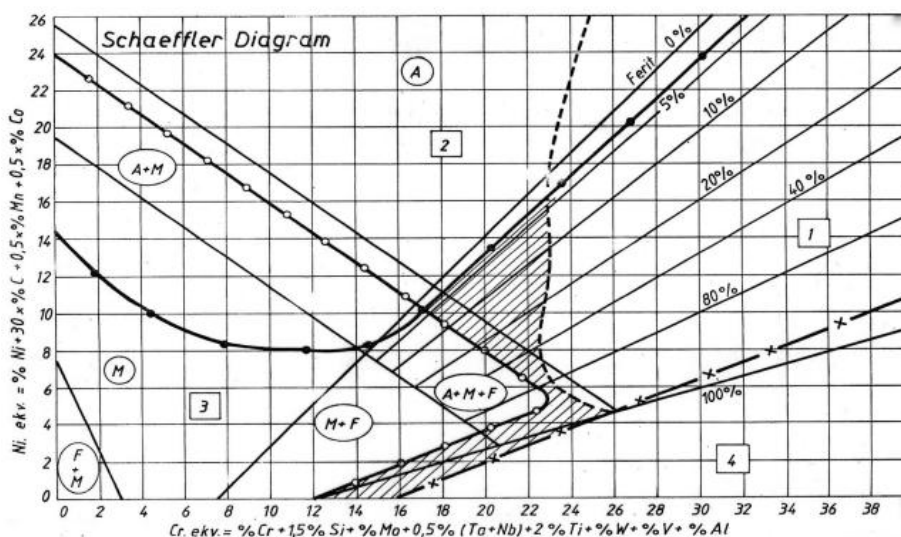
Pošto površinska obrada uvelike utječe na otpornost koroziji od velikog značaja je da ukoliko dođe do nekih površinskih promjena, na primjer zavarivanje, treba pratiti propisane procedure [11].

## 4. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

### 4.1. Uvjet korozijske postojanosti čelika

Korozija metala predstavlja spontano razaranje metala pod utjecajem korozivne sredine. U nekim slučajevima korozija se odvija malom brzinom, iako sa termodinamičke točke gledišta brzina rastvaranja metala treba biti znatno veća. Takvo stanje visoke otpornosti prema koroziji naziva se pasivnost. Otpornost prema koroziji nehrđajućih čelika zasniva se na njihovoj osobini da se spontano prekrivaju pasivnim filmom u prisustvu kisika. Na intenzivnost pasivacije čelika najviše utječe maseni udio kroma i drugih legirnih elemenata, maseni udio ugljika također djeluje na korozijsku postojanost. Osim masenih udjela legirnih elemenata na stupanj pasivacije utječe i vrsta medija i njegove karakteristike. Ako korozivna sredina izazove narušavanje pasivnog filma, tada nehrđajući čelici korodiraju slično niskolegiranim čelicima. Postoji više teorija koje objašnjavaju pojavu pasivnosti (adsorpcijska teorija, teorija oksidne prevlake, teorija elektronske konfiguracije itd.) [12].

Dobar uvid u postizivu mikrostrukturu na osnovi poznatog kemijskog sastava daju tzv. strukturalni dijagrami (slika 6) [13].



Slika 6. Schaefflerov dijagram [13]

Da bi čelik bio potpuno korozijski postojan, moraju istovremeno biti ispunjena dva uvjeta [12]:

- Prvi nužan uvjet potpune korozijske postojanosti, je da čelik sadrži barem 12 %Cr i to u čvrstoj otopini;
- Drugi uvjet korozijske postojanosti je homogena monofazna mikrostruktura.

#### **4.2. Opća korozija**

Zbog zaštitnog kromovog oksidnog filma opća korozija je manje ozbiljna kod nehrđajućih čelika nego kod ostalih čelika i redovitije poprima formu površinskog obojenja nego razlaganja materijala. U tim slučajevima za održavanje je dovoljno pranje površine [11].

Primjer opće korozije može biti izlaganje nehrđajućeg čelika solnoj kiselini, u tim uvjetima korozija nehrđajućeg čelika je znatno sporija nego kod nelegiranih čelika, nehrđajući se čelik rijetko koristi aktivan, glavni je razlog njegova cijena naspram nelegiranih čelika [14].

#### **4.3. Otpornost na abrazivnu i erozijsku koroziju**

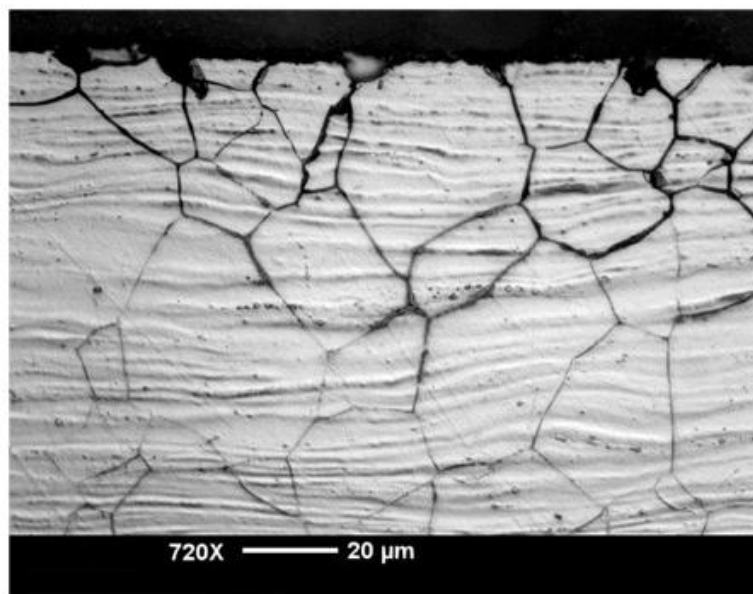
Nehrđajući čelici imaju dobru duktilnost na temperaturama ispod sobne te im to omogućava dobru otpornost na udare tvrdih čestica. Najznačajniji faktori koji utječu na trošenje uslijed abrazivne erozije su brzina čestice, kut udara čestice, temperatura, oblik čestice te omjer tvrdoće abraziva i površine. Nehrđajući čelici imaju dobru otpornost na abrazivnu eroziju ukoliko su navedeni faktori u nekim normalnim granicama, a najviše na to utječe brzina čestica i temperatura. Slučajevi u kojima se pojavljuje erozijska korozija ovise o dva faktora brzini i korozivnoj agresivnosti medija. Otpornost materijala ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima korozijskog produkta i/ili pasivnog sloja i njihove adhezije (prionjivosti) prema metalnoj površini. Pasivni metali poput nehrđajućeg čelika i titana su relativno imuni na erozijsku koroziju u mnogim oksidirajućim sredinama. Uzburkanost ili strujanje elektrolita vodi povećanoj koroziji zbog uništenja ili prevencije formiranja zaštitnog sloja, međutim kod nehrđajućih čelika brzina fluida može smanjiti napade:

- Formiranje pasivnog sloja za aktivne metale. Povećanje brzine fluida povećava dovod kisika na površinu i osigurava kritičnu pasivnost za leguru u danom mediju;
- Odnosi korozivne ione. Korozija na nehrđajućim čelicima se smanjuje kako se brzina otopine povećava. Nehrđajući čelici u dušičnim otopinama koje miruju korodiraju autokatalitički zbog dušičnih kiselina kao produkt katodne reakcije.

Otpornost nehrđajućih čelika na kavitaciju je znatno viša nego kod niskolegiranih i nelegiranih čelika [15].

#### 4.4. Interkristalna korozija

Grijanjem nehrđajućih čelika u određenom temperaturnom području izlučuju se iz kristalita različiti precipitati, među kojima su osobito važni metalni karbidi. Ta pojava može biti korisna jer povećava tvrdoću materijala, ali najčešće je štetna napose ako se po granicama zrna izlučuju sitne čestice  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  koje sadrže 94,3 %Cr. Tada se neposredno uz česticu precipitata drastično smanjuje udio kroma u zrnu metala. Ako taj udio padne ispod 11,5 % metal lokalno gubi značajke nehrđajućeg čelika i postaje sklon interkristalnoj koroziji u korozivnom elektrolitu. Čelik je tada u senzibiliziranom stanju jer nastaju korozijski mikročlanci u kojima je mala anoda od čelika osiromašenog kromom u kontaktu s velikom katodom, koju čine površine pasivne jezgre zrna i čestice  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Čelici koji imaju mali udio ugljika i u teoriji nisu problematični na senzibilizaciju, ako ih se drži dulje vrijeme na povišenim temperaturama (>425 °C) mogu eventualno dovesti do senzibilizacije [11,14]. Slika 7 prikazuje mikroskopsku sliku interkristalne korozije.



Slika 7. Interkristalna korozija [16]

Austenitni materijali se mogu desenzibilizirati toplinskom obradom, žarenjem između 1050 i 1100 °C te naglim gašenjem u vodi, druga metoda je dodavanjem stabilizirajućih elemenata titana i niobija. Oni imaju veći afinitet prema ugljiku nego krom te formiraju karbide dalje od granice zrna. Feritni čelici također se mogu desenzibilizirati toplinskom obradom kao i

dodavanjem karbidotvornih legirnih elemenata. Nesenzibilizirani čelici su potpuno otporni na ovu vrstu korozije [14].

#### 4.4.1. Utjecaj zavarivanja na interkristalnu koroziju

Senzibilizacija je gubljenje karakteristika metala. Senzibilizacija čelika je osobito važna kod zavarivanja, jer mjesto zavarivanja dolazi u temperaturno područje koje može dovesti do precipitacije neželjenih faza. Senzibilizacija se događa u temperaturnom području 425 °C do 815 °C kad se kromovi karbidi talože na granici zrna. To se događa jer su karbidi netopljivi na tim temperaturama. Ovaj fenomen kada se pojavi u zoni utjecaja topline se naziva raspad zavara. Moderna izrada čelika omogućuje nizak udio ugljika 0,05 % ili manje gdje ovaj fenomen je rijetko problem i uzima ga se u obzir uglavnom kod ploča debljih od 16 mm. Interkristalna korozija se pojavljuje u feritnim, austenitnim i dupleks čelicima [17,18].

#### 4.5. Galvanska korozija

Kada su dva različita metala u međusobnom kontaktu u nekom okolišu koji sadrži vodu ili neki drugi elektrolit, oni stvaraju galvanski članak u kojem korozijom stradava manje plemeniti metal dok na više plemenitom metalu korozija je usporena. Ovakva galvanska korozija može biti spriječena ako se na vrijeme prepozna gdje do nje može doći i preventivno djeluje. Opseg ove korozije ovisi o raznim stvarima, konduktivnosti medija, razlici plemenitosti dvaju metala i površinama tih dvaju izloženih metala. Ako plemenitiji metal ima veliku površinu nastupit će puno jača korozija na manje plemenitom metalu. Tablica 3 prikazuje potencijale za različite metale.

**Tablica 3. Plemenitost različitih metala [1]**

Plemenitost metala pada u smjeru prema gore	Anodni, manje plemeniti metali	Plemenitost metala raste u smjeru prema dole
	Magnezij	
	Cink	
	Aluminij	
	Niskolegirani čelik	
	Bakrene legure	
	Nehrđajući čelici	
	Grafit	
	Katodni, više plemeniti metali	

Magnezij i cink imaju veliku rastavljačku silu kada su spareni s nehrđajućim čelikom. Ovo su rezultati uzeti u normalnim uvjetima, naime pozicija nehrđajućih čelika se mijenja ako imamo slučaj s lokalnom korozijom koja stvara aktivnu metalnu površinu [1,11].

#### 4.6. Napetosna korozija

Napetosna korozija nehrđajućih čelika javlja se u specifičnim elektrolitima uz vlačna naprezanja, koja su češće unutarnja nego vanjska. Ovo je tip korozije koji se inače pojavljuje pri povišenim temperaturama. Napetost se može povećati zbog savijanja ili prethodnog zavarivanja. Napetosna korozija izaziva raspucavanje čelika u obliku transkristalnih ili interkristalnih pukotina, koje su redovito razgranate. Konačna je posljedica raspucavanja krhki lom.

Što je veća koncentracija klorida, hidroksida i sumporovodika za pojavu napetosne korozije je potrebnije manje vlačno naprezanje. Kada postoji mogućnost od napada napetosne korozije, u procesnoj fazi se preporuča uporaba austenitnih s većim udjelom nikla ili duplex nehrđajućih čelika [5,14]. Napetosna korozija kod nehrđajućih čelika sprječava se popuštanjem vlačnih napetosti toplinskom obradom, površinskom transformacijom vlačnih u tlačne napetosti, dodatkom inhibitora, sniženjem temperature elektrolita...

Slika 8 prikazuje napetosnu koroziju.



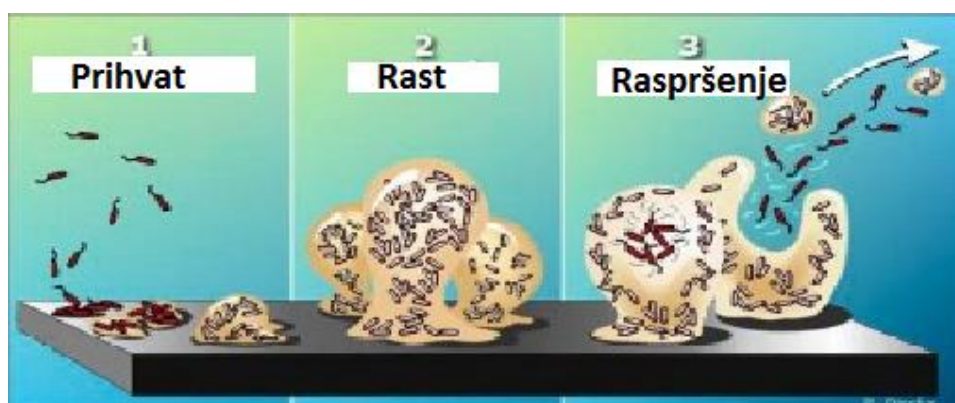
Slika 8. Napetosna korozija [3]

#### 4.6.1. Utjecaj zavarivanja na napetosnu koroziju

Mjesto zavara je podvrgnuto velikim temperaturnim razlika što dovodi do stezanja i širenja uslijed kojih dolazi do deformacija. Svi materijali koji imaju heterogenu mikrostrukturu jako su podložni napetosnoj koroziji. Struktura sa više od 50 % ferita daje optimalnu zaštitu. Povoljnija smanjenja zaostalih naprezanja dobivena su također i naknadnom toplinskom obradom, nakon koje se naprezanja smanjuju te pravilnije distribuiraju. Parametri direktno utječu na intenzitet ove vrste korozije jer je njima određena količina nataljenog materijala [17,18].

#### 4.7. Mikrobiološki poticana korozija

Bakterije same po sebi nisu sposobne napadati nehrđajuće čelike. Međutim prisutne u biofilmu, mikrobi koji mogu biti aerobni ili anaerobni, mogu stvoriti reducirajuće kiseline koje napadaju podlogu nehrđajućeg čelika, rezultirajući rupičastom ili podpovršinskom korozijom. To može nadalje biti pogoršano u zonama u kojima je udio kroma smanjen kao što je zona utjecaja topline nastala zavarivanjem. Mikrobiološki utjecana korozija se uglavnom ne pojavljuje u pitkim vodama koje su tretirane klorom i oksidansima, protočni sistemi su isto rijetki za tu vrstu korozije. Mikrobiološki utjecana korozija je najvjerojatnija za pojavu u stagnirajućim uvjetima gdje su uključene prirodne i neobrađene vode, pogotovo u cijevima gdje duže vrijeme stoji neobrađena voda. Iako postrojenja za zbrinjavanje otpadnih voda koriste bakteriju za njihovo razlaganje, pojava mikrobiološki utjecane korozije je rijetka. Međutim u područjima gdje se akumuliraju talozi i njihovo uklanjanje nije pravodobno, moguća je pojava mikrobiološki utjecane korozije. U slučajevima pojave mikrobiološki poticane korozije, ako je to moguće treba izabrati bolji visokolegirani čelik [1,14]. Slika 9 prikazuje proces stvaranja biofilma.



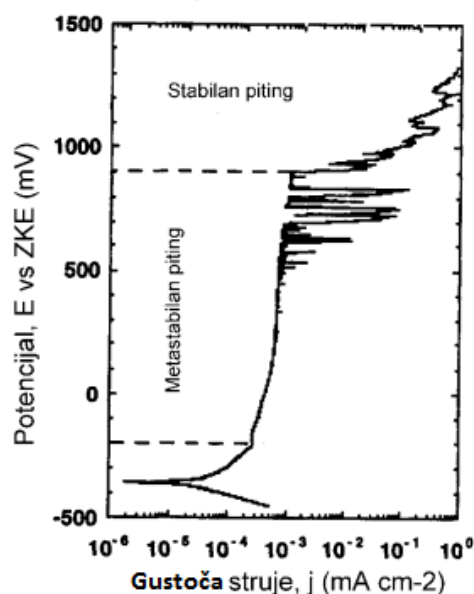
Slika 9. Proces stvaranja biofilma [19]

## 4.8. Rupičasta korozija

### 4.8.1. Nastajanje rupičaste korozije

U prisustvu halogenih iona, posebno  $\text{Cl}^-$  iona, može doći do narušavanja kompaktnosti pasivnog filma i nastanka rupica. Prema adsorpcijskoj teoriji ioni  $\text{Cl}^-$  se adsorbiraju na površini metala, suprotstavljaju se rastvorenim  $\text{O}_2$  ili  $\text{OH}^-$  ionima, gdje olakšavaju prelazak iona metala u otopinu. Drugim riječima, adsorbirani ioni  $\text{Cl}^-$  smanjuju prenapetost rastvaranja metala, tj. povećavaju struju anodnog rastvaranja nehrđajućeg čelika.

Zato je nehrđajuće čelike često nemoguće pasivirati u otopinama koji sadrže značajne količine  $\text{Cl}^-$  iona. Razaranje pasivnog filma u prisustvu  $\text{Cl}^-$  iona se odvija lokalno, na mjestima gdje je narušena struktura ili debljina pasivnog filma. Na tim mjestima dolazi do pojave rupica. U slučaju nehrđajućih čelika pojava rupica se odvija skoro isključivo u zonama neposredno, oko MnS uključaka. Postoji određena korelacija između otpornosti prema rupičastoj koroziji i veličine MnS uključaka. Sa smanjenjem veličine MnS uključaka (ispod  $\sim 1 \mu\text{m}$ ), znatno se povećava otpornost nehrđajućeg čelika prema rupičastoj koroziji. Sa povećanjem koncentracije  $\text{Cl}^-$  iona kritični potencijal nastajanja pitinga se pomiče u katodno područje, a sa povećanjem pH vrijednosti i sniženjem temperature taj potencijal se pomiče u anodno područje. Piting potencijal,  $E_{\text{pit}}$  je potencijal pri kojem rupice počinju stabilno rasti, a potencijal kada se zaustavlja rast rupica se naziva zaštitni potencijal,  $E_{\text{prot}}$ . Različiti stupnjevi rupičaste korozije su prikazani na slici 10.



Slika 10. Različiti stupnjevi rupičaste korozije [20]



Pri vrijednostima potencijala nižim od Epit pojava rupica praćena je njihovom brzom repasivacijom (pojava strujnih pikova na krivulji polarizacije (slika 10)). Taj stupanj se obično naziva metastabilnim pitingom. Sa povećanjem potencijala strujni pikovi postaju sve veći, što ukazuje na produžene periode rasta rupica. Iznad određene vrijednosti potencijala (Epit) dolazi do stabilnog rasta rupica [20].

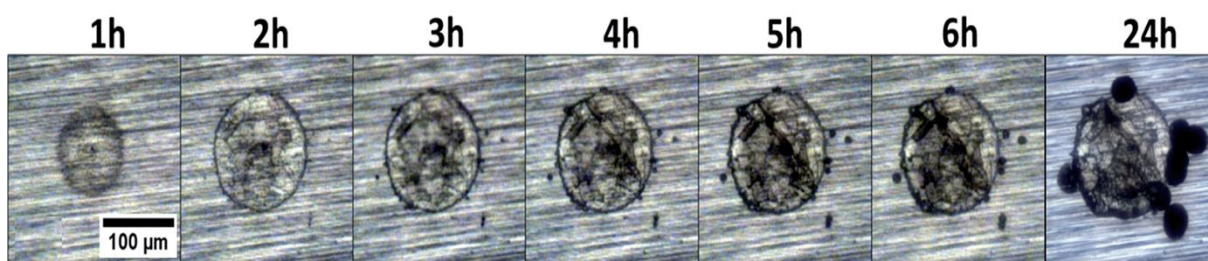
#### 4.8.1.1. Metastabilni i stabilne rupice

Metastabilne rupice su privremene rupice, dok su stabilne rupice trajne. Metastabilne rupice se repasiviraju, a neke od njih se kasnije mogu i reaktivirati [14].

Nastajnje rupica i transformacija metastabilnih u stabilne rupice su ključni faktori u procesima lokalne korozije. Pokazano je da se stabilne rupice, dok su malog promjera, ponašaju identično kao metastabilne rupice.

Metastabilne rupice se repasiviraju kada dođe do razaranja pasivnog filma koji ih prekriva, uslijed čega se razblažuje lokalna korozivna sredina u metastabilnoj rupici. Ako su uvjeti unutar metastabilne rupice takvi da se formira film soli, postoji veća mogućnost da takva metastabilna rupica postane stabilna i nastavi rasti.

Veličina i geometrija aktivnih inkluzija kao i prisutnost napetosti su važni parametri za metastabilne rupice kao i za pretvorbu u stabilne rupice. Pojava metastabilnih rupica kao i njihova transformacija u stabilne najviše ovisi o masi koja se prenosi sa mjesta iniciranja rupica. Metastabilne rupice se rijetko pojavljuju ispod potencijala nastanka rupica. Slika 11 prikazuje nastanak i rast rupica [21].



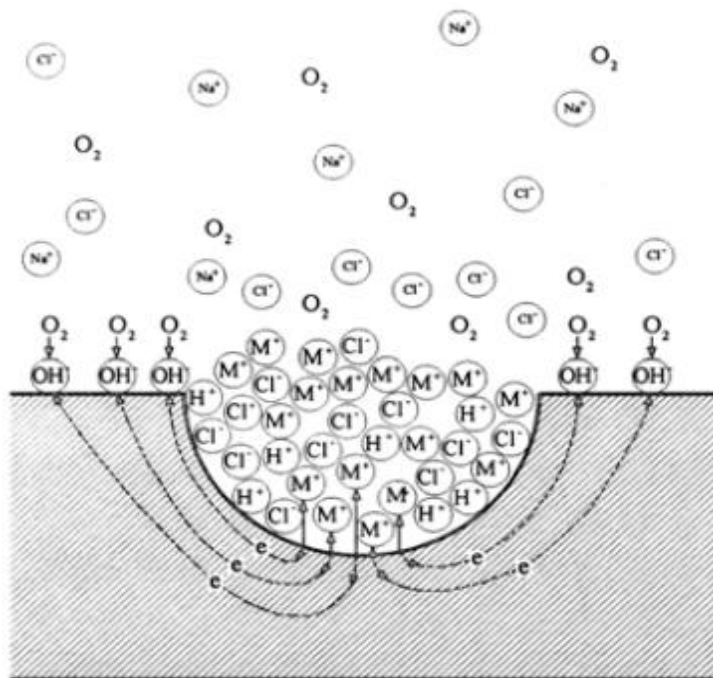
Slika 11. Rast i nastanak stabilnih rupica [21]

#### 4.8.2. Rast rupica rupičaste korozije

Rupičasta korozija nehrđajućih čelika odvija se u tri faze [14]:

- Inkubacija, razdoblje u kojem se još ne pojavljuju rupičasta oštećenja;
- Inicijacija, razdoblje pojave klica na mjestima defekata pasivnog filma iz kojih se razvijaju rupičasta oštećenja;
- Propagacija rupica koja može biti privremena (metastabilne rupice) ili trajna (stabilne rupice); metastabilne rupice se repasiviraju, a neke od njih se kasnije mogu i reaktivirati.

Slika 12 prikazuje procesa nastanka i rasta rupica.



Slika 12. Nastanak i rast rupica [22]

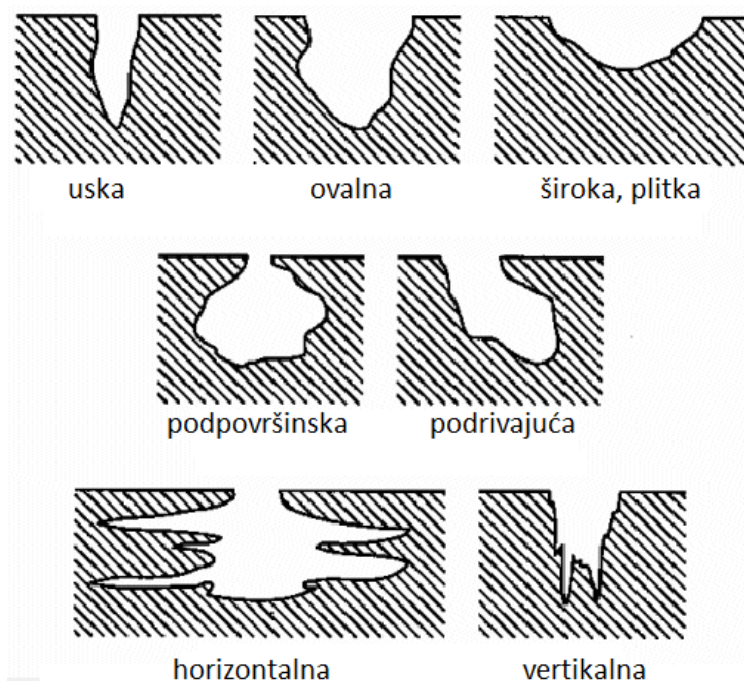
Pri potencijalima pozitivnijim od  $E_{pit}$  dolazi do brzog rastvaranja metala unutar rupice. Kinetika rasta rupica je od velikog teoretskog i praktičnog značaja. Poznavanje brzine rasta rupica je neophodno za predviđanje korozivnog ponašanja pasivnih metala, kao i za razvoj novih legura otpornih prema koroziji.

Pri nastajanju rupica dolazi do nastajanja korozivnog sprega između pasivne površine metala i aktivne površine na dnu pita. Na površini prekrivenoj pasivnim filmom odvija se redukcija  $O_2$ , do vode u kiselim ili do  $OH^-$  iona u neutralnim ili alkalnim otopinama. Prisustvo  $Cl^-$  iona onemogućava repasivaciju površine metala na dnu rupice, koja se ubrzano anodno rastvara.

Prilikom hidrolize metalnih iona na dnu rupice formiraju se  $H^+$  ioni, zbog čega se pH vrijednost unutar rupice smanjuje i održava na nivou od 2 do 3. Razlika potencijala između pasivne površine, koja se ponaša katodno, i dna rupice, koje se aktivno anodno rastvara, kompenzira se omskim padom potencijala unutar rupice [22].

#### 4.8.3. Oblik rupičaste korozije

Oštećenja nehrđajućih čelika rupičastom korozijom imaju oblik ovalnih jamica odnosno polukugle ili oblik čašice, kojima je dubina istog reda veličine ili veća od širine otvora jamica. Rupice mogu biti otvorene odnosno otkrivene ili pokrivene polupropusnom membranom nastalom kao produkt korozije, najbolji prikaz daje slika 13 [23].



Slika 13. Različiti oblici rupičaste korozije [23]

#### 4.8.4. Utjecaj sulfata i nitrata na rupičastu koroziju

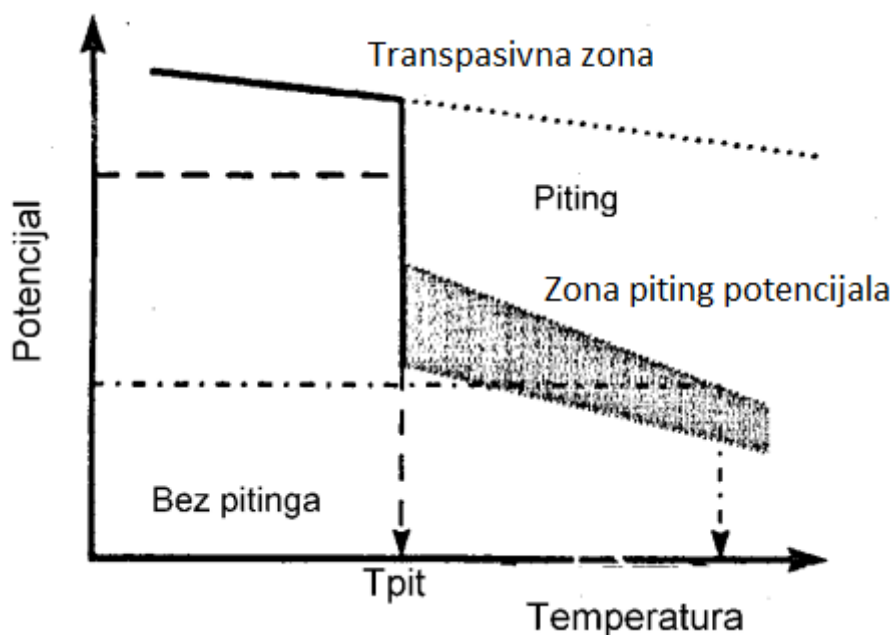
Rupičasta korozija se može spriječiti ukoliko su u otopini prisutni anioni koji otežavaju adsorpciju  $Cl^-$  iona, ili ih istiskuju sa površine metala. Dodavanje drugih aniona u otopinu koji sadrži kloride (na primjer  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  itd.) pomiče se vrijednost  $E_{pit}$  u anodnu zonu. Ti anioni suprotstavljaju se ionima  $Cl^-$  za adsorpciju na mjestima na pasivnoj površini, ne izazivajući razaranje pasivnog filma niti nastajanje rupica. Tek pri pomicanju potencijala do većih vrijednosti u anodnoj zoni, formira se dovoljno jako elektrostatičko polje koje omogućava

adsorpciju  $\text{Cl}^-$  iona i nastajanje rupica. Pri dovoljno visokoj koncentraciji aniona  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  itd. nehrđajući čelik postaje potpuno otporan prema rupičastoj koroziji, tj. navedeni anioni se ponašaju kao inhibitori rupičaste korozije. Da bi se to ostvarilo neophodno je da odnos koncentracija pasivirajućeg aniona i  $\text{Cl}^-$  iona bude veći od određene vrijednosti. Za objašnjenje inhibitorskog djelovanja predloženo je više mehanizama, no najvjerojatnijim se smatra konkurentna adsorpcija aniona i  $\text{Cl}^-$  iona [20].

#### 4.8.5. Utjecaj temperature na rupičastu koroziju

Sa povećanjem temperature raste sklonost nehrđajućih čelika nastanku rupica. U općem slučaju, vrijednost  $E_{\text{pit}}$  opada sa porastom temperature. Vrijednosti  $E_{\text{pit}}$ , izmjerene pri određenoj temperaturi, variraju zbog stohastičke prirode procesa nastanka rupica. Zato je bolje  $E_{\text{pit}}$  predstaviti kao područje potencijala.

Na slici 14 shematski je prikazano odvijanje rupičaste korozije na nehrđajućim čelicima u zavisnosti od temperature i potencijala [20].



Slika 14. Utjecaj temperature i potencijala na rupičastu koroziju[20]

Do nastanka stabilnih rupica na nehrđajućem čeliku neće doći ukoliko je temperatura niža od neke kritične vrijednosti koja se naziva kritična temperatura pitinga,  $T_{\text{pit}}$ . U tom području temperatura nehrđajući čelik se nalazi u pasivnom stanju, a do korozije može doći samo pri pomicanju potencijala do transpasivne zone. Pri dostizanju kritične  $T_{\text{pit}}$  nastaju rupice, a

vrijednost Epit naglo opada za nekoliko stotina milivolti (slika 14), što znači da kritična Tpit ne ovisi o potencijalu (u slučaju nehrđajućih čelika zapaža se nagli pad vrednosti Epit (za približno 500 mV) u temperaturnom opsegu između 0 i 75 °C).

Iznad kritične Tpit moguć je nastanak rupica, u zavisnosti od potencijala. U području niskih potencijala ne nastaju rupice, dok u području visokih potencijala (ispod transpasivnog potencijala) rupice nastaju trenutno. U području potencijala između ove dvije zone (područje piting potencijala, slika 14) dolazi do nastanka rupica u zavisnosti od temperature i potencijala.

Na osnovu vrijednosti kritične Tpit moguće je rangirati nehrđajuće čelike u pogledu njihove otpornosti prema rupičastoj koroziji.

Kritična Tpit se obično određuje u koncentriranim otopinama klorida. Na vrijednost kritične Tpit može utjecati prisustvo drugih aniona u tim otopinama. Za razliku od piting potencijala, koji se određuje kao područje potencijala, kritična Tpit se može znatno preciznije odrediti (sa točnošću od 1 do 2 °C) [20].

#### **4.8.6. Metode ispitivanja rupičaste korozije**

Rupičasta korozija je jedan od lokalnih tipova korozije metala, koji se ne može ispitivati primjenom metoda koje se koriste za ispitivanje opće korozije. Razvijene su posebne ubrzane metode za ocjenu otpornosti prema rupičastoj koroziji metala i legura sa pasivnim filmom. Ove metode mogu biti neelektrokemijske i elektrokemijske [20]

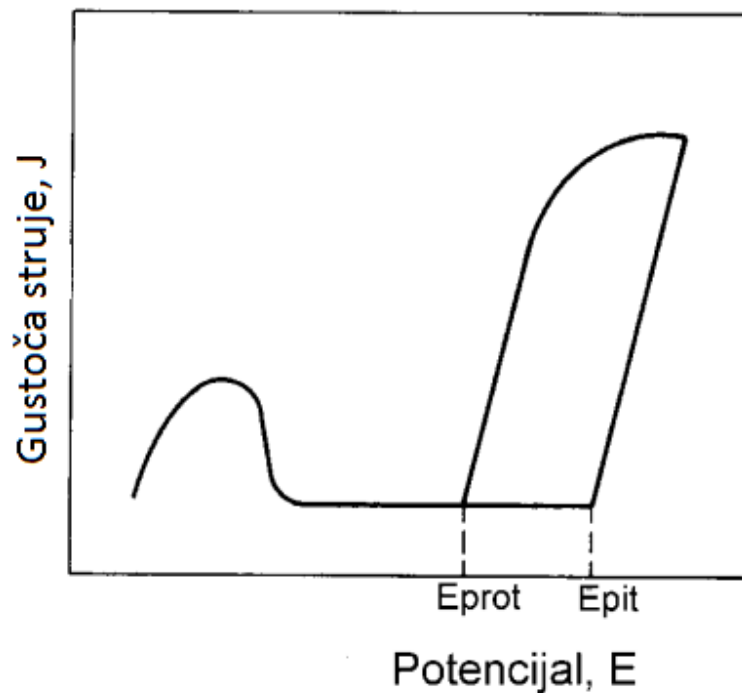
##### *4.8.6.1. Neelektrokemijske*

Tokom ispitivanja rupičaste korozije oksidacijsko-redukcijski potencijal otopine za ispitivanje mora biti pozitivniji od vrijednosti Epit. Željezni(III)-klorid se široko koristi za ispitivanje rupičaste korozije nehrđajućih čelika, jer je njegov oksidacijsko-redukcijski potencijal pozitivniji od Epit. Standard ASTM G 48 obuhvaća postupke za određivanje otpornosti prema rupičastoj i koroziji u procijepu u otopini željezovog(III)-klorida [20].

##### *4.8.6.2. Elektrokemijske*

Sklonost prema rupičastoj koroziji nehrđajućih čelika se često ispituje elektrokemijskim metodama. Određuje se potencijal pri kojem rupice počinju stabilno rasti (piting potencijal, Epit), potencijal kada se zaustavlja rast rupica (zaštitni potencijal, Eprot) i najniža temperatura pri kojoj dolazi do nastanka rupica (kritična temperatura pitinga, Tpit).

Vrijednosti ovih pokazatelja rupičaste korozije se određuju u zavisnosti od sastava i strukture nehrđajućeg čelika ili sastava, pH vrijednosti i temperature korozivne sredine. Standard ASTM G 61 opisuje postupak za izvođenje cikličnih potencio-dinamičkih polarizacijskih mjerenja, u cilju određivanja otpornosti prema lokalnim tipovima korozije (rupičasta i korozija u procijepu) [20]. Slika 15 prikazuje shematski prikaz određivanja otpornosti prema rupičastoj koroziji.



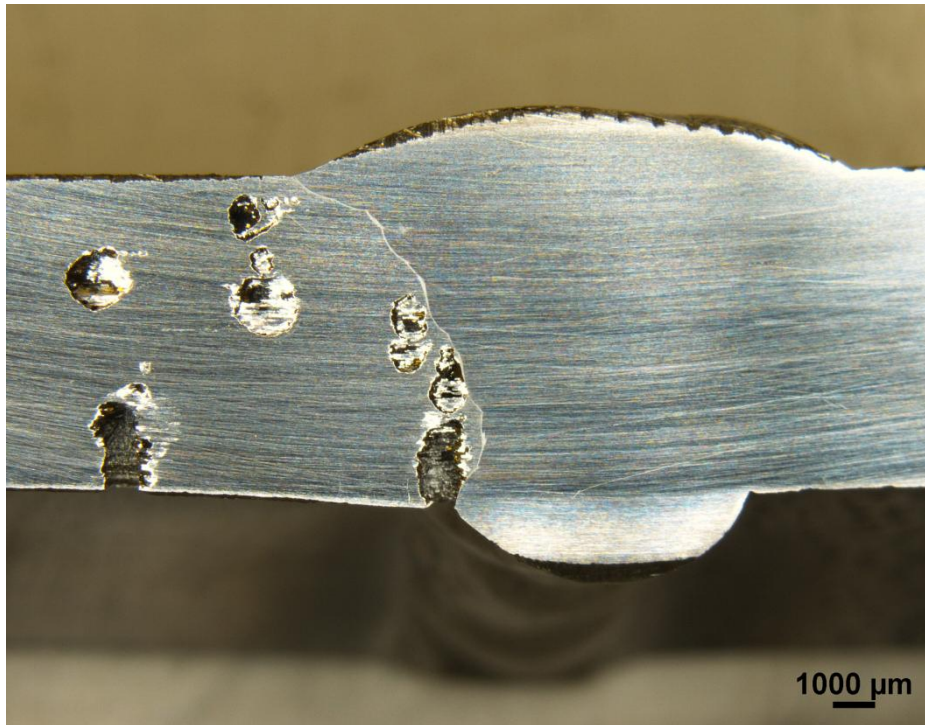
Slika 15. Shematski prikaz određivanja otpornosti prema rupičastoj koroziji elektro-kemijskim metodama [20]

#### 4.8.7. Utjecaj zavarivanja na rupičastu koroziju

Defekti poput ostataka troske i mikropukotine stvaraju na metalu zavara jamice koje lagano korodiraju, pogotovo u okolišu zasićenom kloridima. Ovisno o vrsti dodatnog materijala odnosno vrsti obloge troska će se različito skidati sa metala zavara. Troska rutilne obloge lagano se skida te ostavlja lijepo lice zavara. Kao suprotnost bazične obloge kod ne prirodnog zavarivanja se teško skidaju što daje dobru osnovu za ovu vrstu korozije.

Također mikropukotine i tople pukotine su područja dobra za rupičastu koroziju te znatno smanjuju korozijsku postojanost. Oboje nastaju stezanjem nakon hlađenja mjesta zavara te su specifične za austenitne čelike.

Rupičasta korozija može nastati i na početcima, završetcima zavara te između prolaza, odnosno na bilo kojoj površini koja je izložena zavarivanju [17,18]. Slika 16 prikazuje pojavu rupičaste korozije u području zavara.



**Slika 16. Pojava rupičaste korozije u području zavarenog spoja [24]**

Povećanje sklonosti nehrđajućih čelika rupičastoj koroziji nakon zavarivanja posljedica je oksidacije metala na zavaru i u zoni utjecaja topline atmosferskim kisikom. Pri tom nastaju prevlake termičkih oksida tj. nove faze. Taj je proces popraćen pojavom unutarnjih naprezanja jer je volumen tih oksida preko 2 puta veći od volumena metala iz kojeg su nastali. Spoznaja o tome da termički oksidi uvjetuju povećanu sklonost nehrđajućeg čelika rupičastoj koroziji urodila je idejom da se ti oksidi uklone mehaničkim, kemijskim ili elektrolitičkim postupkom kako bi se postigla otpornost na rupičastu koroziju koju je čelik imao prije zavarivanja [14].

#### **4.8.8. Sprječavanje rupičaste korozije nehrđajućih čelika**

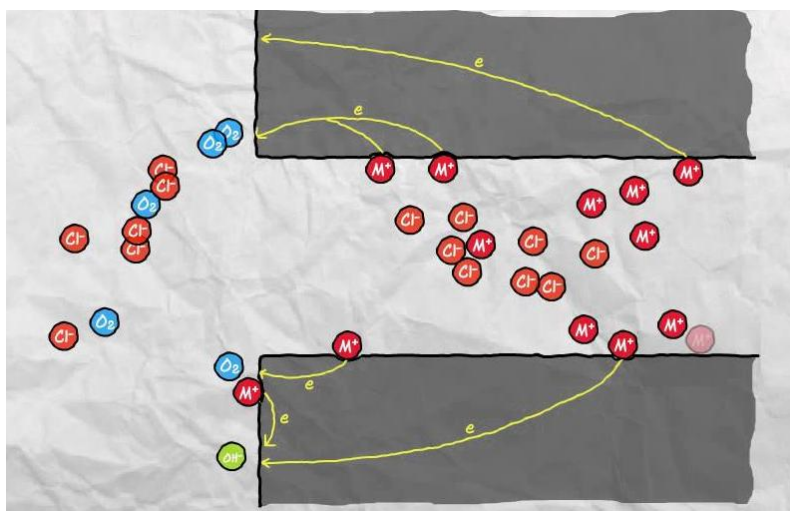
Osim zavarivanja bitan utjecaj na sklonost rupičastoj koroziji ima tip čelika, sastav elektrolita i fizikalni uvjeti. Primjerice austenitni CrNi čelik je skloniji rupičastoj koroziji od dupleks čelika, otpornost nehrđajućeg čelika raste smanjenjem udjela C i S i povećanjem udjela legiranih elemenata kao što su Cr, Ni, Mo i N.

Za sprječavanje rupičaste korozije nehrđajućih čelika vrijede slijedeće metode:

- Izbor otpornijeg čelika;
- Popuštanje napetosti toplinskom obradom;
- Smanjenje koncentracije aktivatora i vrlo jakih oksidansa u elektrolitu te povišenjem PH vrijednosti;
- Katodnom zaštitom tj. sprječavanjem reakcije negativiranjem potencijala;
- Dodatak inhibitora elektrolitu;
- Sniženje temperature elektrolita;
- Povećanje brzine gibanja elektrolita;
- Povoljnije oblikovanje konstrukcije.

#### 4.9. Korozija u procjepu

Korozija u procjepu nastaje u istim uvjetima kao i rupičasta korozija, ali se ne inicira pojavom klica na površini metala nego počinje u procjepu između dva dijela. Nije potrebno da oba dijela budu nehrđajući čelik, čak niti metal ne mora biti jedan od ta dva dijela. Ovaj tip korozije se puno lakše pokreće nego rupičasta korozija i ubrzo nastupa propagacija korozije. Mehanizam korozije u procjepu analogan je mehanizmu rupičaste korozije. Otpornost na koroziju u procjepu raste u nizu martenzitni – feritni – austenitni – duplex nehrđajući čelici. Metode sprječavanja korozije u procjepu srodne su metodama sprječavanja rupičaste korozije, no valja spomenuti da treba izbjegavati uske i duboke procjepe ili ih potpuno začepiti [5,14]. Slika 17 prikazuje proces korozije u procjepu.



Slika 17. Proces korozije u procjepu [25]



## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

### 5.1. Uvod

Svaki čelik u određenim uvjetima može korodirati pa tako i nehrđajući čelik. Nehrđajući čelici su najviše podložni rupičastoj koroziji i koroziji u procjepu. Za određivanje otpornosti nehrđajućih čelika i sličnih legura na rupičastu i koroziju u procjepu nastalu u oksidirajućoj kloridnoj okolini u normi ASTM G 48 je opisano šest metoda i njihovih procedura. Ispitivanje je provedeno prema zahtjevima metode E norme ASTM G 48 koja opisuje ispitivanje kritične temperature za nastanak rupičaste korozije kod nehrđajućih čelika.

Pomoću metode ASTM G 48 – metoda E mogu se rangirati nehrđajući čelici i slične legure po temperaturi koja je potrebna da bi se inicirala rupičasta korozija u otopini željeznog klorida. Ovo ispitivanje se može i upotrijebiti da bi se dobio utjecaj površinske obrade, legiranih elemenata i toplinske obrade na rupičastu koroziju.

Cilj eksperimentalnog rada je utvrđivanje kritične temperature otopine željeznog klorida kod koje su nastala rupičasta korozijska oštećenja.

### 5.2. Priprema uzoraka

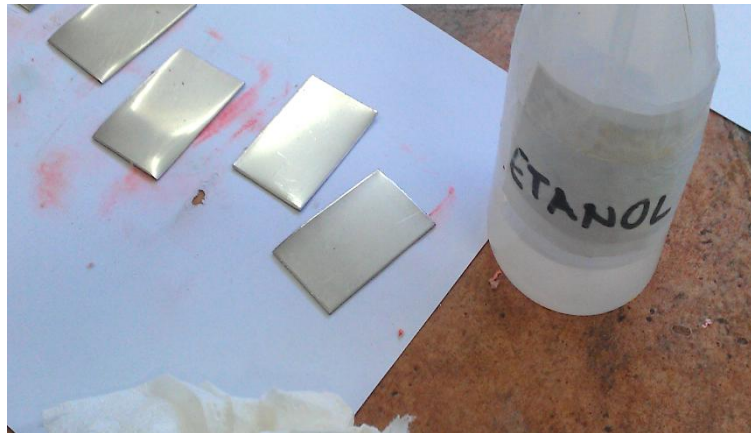
U eksperimentu su odabrane tri vrste nehrđajućih čelika i to čelici AISI 304, AISI 316, S32205. Ispitni uzorci su izrezani na dimenzije 50x30 mm iz ploča početnih dimenzija 150x100 mm. Čelici AISI 304, AISI 316, S32205 redom su debljina 0.6 mm, 1 mm, 6mm.

Slika 18 prikazuje pojedine ispitne uzorke.



Slika 18. Ispitni uzorci nehrđajućih čelika

Svaki uzorak mora biti temeljito očišćen i odmašćen, da bi se spriječilo bilo kakvo iniciranje korozije. Čišćenje uzorka je provedeno sa etanolom. Slika 19 prikazuje čišćenje uzorka.

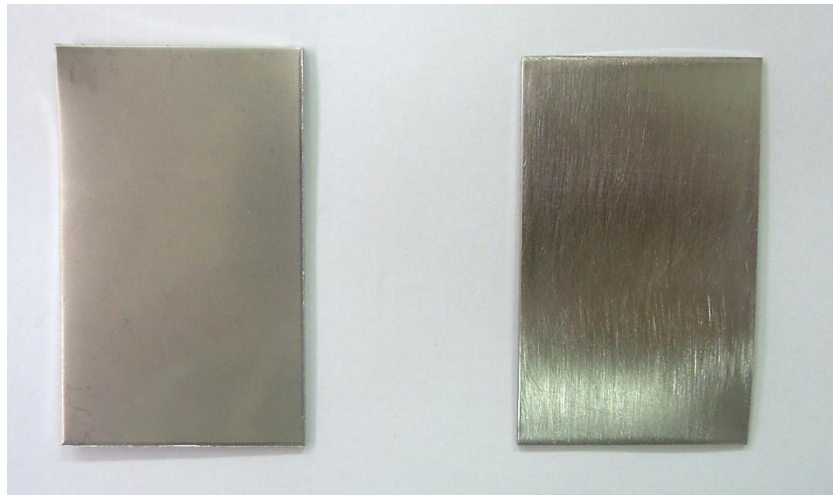


**Slika 19. Čišćenje uzorka**

Nakon čišćenja uzorka potrebno je obraditi površine. Po normi za obradu površine uzorka je dovoljan abrazivni papir oznake A-120.

U eksperimentu nije provedeno brušenje svih uzoraka, da bi se dobio utjecaj obrade površine na rezultate ispitivanja.

Slika 20 prikazuje razliku brušene i nebrušene površine uzorka čelika AISI 304.



**Slika 20. Razlika brušene (desno) i nebrušene (lijevo) površine čelika AISI 304**

### 5.3. Provjera sastava metala

Provjera kemijskog sastava ispitnih uzoraka provedena je kvantitativnom kemijskom analizom nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF) s pomoću uređaja XRF-olympus, proizvođač: innov-X systems, inc., USA, model: DS 2000-C, serijski broj: 50149. Slika 21 prikazuje uređaj kojim je provedena provjera sastava materijala.



Slika 21. XRF uređaj za provjeravanje kemijskog sastava materijala

Tablice 4, 5 i 6 prikazuju vrijednosti dobivene provjerom kemijskog sastava uzoraka. Provedenim ispitivanjem potvrđen je korektan kemijski sastav za čelike AISI 304, AISI 316 i S32205.

**Tablica 4. Rezultati provjere sastava materijala za čelik AISI 304**

Čelik AISI 304			
Element	%	+/-	Norma (%)
Si	0,66	0,05	[0,00-1,00]
V	0,12	0,02	[0,00-15,00]
Cr	17,89	0,13	[18,00-20,00]
Mn	1,53	0,07	[0,00-2,00]
Fe	70,32	0,29	[65,03-74,00]
Ni	8,81	0,13	[8,00-10,50]
Cu	0,37	0,03	[0,00-0,70]
Mo	0,297	0,007	[0,00-0,70]

**Tablica 5. Rezultati provjere sastava materijala za čelik AISI 316**

Čelik AISI 316			
Element	%	+/-	Norma (%)
Si	0,43	0,05	[0,00-1,00]
Ti	0,63	0,06	-
V	0,09	0,03	[0,00-0,15]
Cr	16,51	0,13	[16,00-18,00]
Mn	0,88	0,06	[0,00-2,00]
Fe	68,29	0,29	[61,28-72,00]
Co	0,44	0,08	[0,00-0,60]
Ni	10,41	0,014	[10,00-14,00]
Cu	0,34	0,03	[0,00-0,75]
Mo	2,00	0,02	[2,00-2,90]

Tablica 6. Rezultati provjere sastava materijala za čelik S32205

Čelik S32205			
Element	%	+/-	Norma (%)
Si	0,76	0,06	[0,00-1,00]
P	0,012	0,002	[0,00-0,02]
V	0,08	0,03	[0,00-0,15]
Cr	21,78	0,15	[21,00-23,00]
Mn	1,43	0,07	[0,00-2,00]
Fe	66,34	0,31	[63,95-72,00]
Co	0,56	0,09	[0,00-0,60]
Ni	5,66	0,11	[4,50-6,50]
Cu	0,21	0,03	[0,00-0,36]
Mo	3,16	0,02	[2,50-3,50]

#### 5.4. Određivanje početne temperature ispitivanja uzoraka

Početna temperatura na kojoj mora biti otopina u kojoj se ispituju uzorci nehrđajućeg čelika se određuje pomoću sljedeće jednadžbe:

$$CPT(^{\circ}C) = (2,5 \times \% Cr) + (7,6 \times \% Mo) + (31,9 \times \% N) - 41,0 \quad (1)$$

Iz dane jednadžbe (1) za izračun CPT je potreban udio kroma, molidbena i dušika. Provjerom sastava uzoraka nije dobivena vrijednost dušika (zbog ograničenja korištene ispitne metode). Na osnovi norme za sastav nehrđajućih čelika utvrđeno je da za čelike AISI 304 i AISI 316 se ne koristi dušik kao legirni element, dok za čelik S32205 se koristi. Za čelike AISI 304 i AISI 316 vrijednost udjela dušika je uzeta kao nula, dok za čelik S32205 je uzeta srednja vrijednost udjela dušika.

Tablica 7 prikazuje udjele legirnih elemenata za svaki čelik, koji su potrebni za izračunavanje početne temperature ispitivanja prema jednadžbi (1), udjeli Cr i Mo su preuzeti iz tablica 4, 5, 6 dok udio dušika je preuzet iz literature [1].

**Tablica 7. Izračun kritične temperature pitinga**

Ime čelika	Cr (%)	Mo (%)	N (%)	Kritična temperatura pitinga (°C)
AISI 304	17,89	0,297	0	5,98
AISI 316	16,51	2,00	0	15,48
S32205	21,78	3,16	0,17	42,89

### 5.5. Oprema i postupak

Za izvođenje eksperimenta potrebna je kisela otopina  $\text{FeCl}_3$  (6 %  $\text{FeCl}_3$  + 1 %  $\text{HCl}$ ), posuda od 1000 mL, uređaj za mjerenje dubine, mikroskop, i spremnik stalne temperature s rasponom temperatura od 0 do 85 °C ± 1 °C. U ovom eksperimentu su korištena dva spremnika stalne temperature. Za ispitivanja pri temperaturama nižim od 20°C korištena je vodena kupelj s hlađenjem, a ispitivanja pri višim temperaturama su provedena u komori za grijanje. Za pregledavanje je korišten stereomikroskop marke Leica a za mjerenje mjerni uređaj točnosti 0,01 mm proizvođača Kalibergyar. Ispitivanje započinje na temperaturi najbližoj cijeloj vrijednosti CPT. U posudu od 1000 mL se nalijeva 400 mL otopine, posuda se zatim stavlja u spremnik kako bi se otopina zagrijala na temperaturu spremnika. Uzorci se smiju staviti u otopinu tek kada ona postigne temperaturu CPT. Prije stavljanja uzoraka u otopinu izmjerena im je masa. Uzorci se u otopini ispituju 24 sata na stalnoj temperaturi, zatim se ispiru i očetkaju. Nakon toga se uzorci pregledavaju pod stereomikroskopom da bi se pronašla rupičasta korozija, ispituje se gornja površina uzoraka odnosno površina koja ne leži na dnu. Ukoliko je došlo do pojave rupičaste korozije treba izmjeriti dubinu rupica. Ovisno o izmjerenoj dubini rupica norma nalaže sljedeće:

- Ukoliko je dubina rupica manja od 0,025 mm povisuje se temperatura za 10 °C i postupak se ponavlja;
- Ukoliko je dubina rupica veća od 0,025 mm snižava se temperatura za 5 °C i postupak se ponavlja.

Slika 22 prikazuje primjer ispitivanja u vodenoj kupelji.



**Slika 22. Provođenje ispitivanja u vodenoj kupelji**

Slika 23 prikazuje komoru za grijanje u kojoj je proveden dio ispitivanja na povišenim temperaturama.



**Slika 23. Komora za grijanje**

Mjerni uređaj korišten za ispitivanje dubine rupica nastalih rupičastom korozijom nakon ispitivanja i stereomikroskop korišten za pregledavanje površine uzorka prikazani su na slici 24.



a)

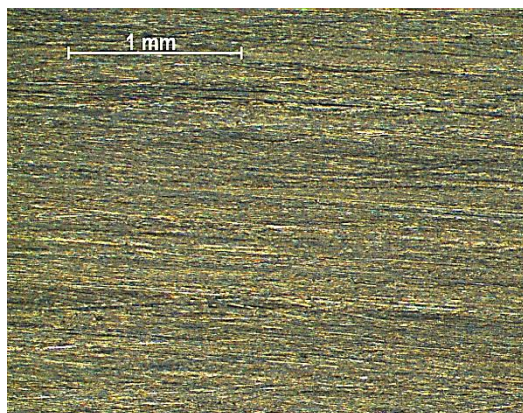


b)

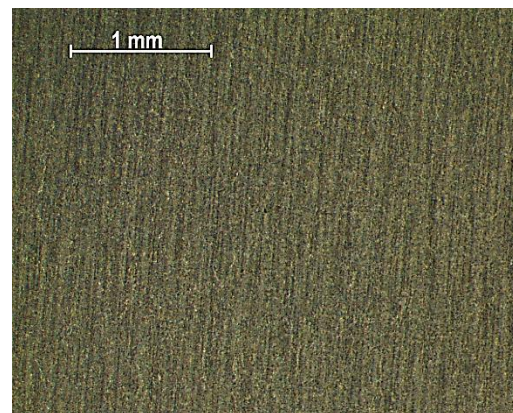
Slika 24. a) Uređaj za mjerenje dubine proizvođača Kalibergyar, b) Stereomikroskop Leica MZ6

### 5.6. Ispitivanje kritične temperature pitinga nehrđajućeg čelika AISI 304

Slika 25 prikazuje stereomikroskopsku sliku brušenog i nebrušenog nehrđajućeg čelika AISI 304 prije ispitivanja.



a)



b)

Slika 25. Ispitni uzorci od čelika AISI 304: a) brušena površina, b) nebrušena površina čelika




### 5.6.1. I. faza ispitivanja čelika AISI 304 – ispitivanje pri 6 °C

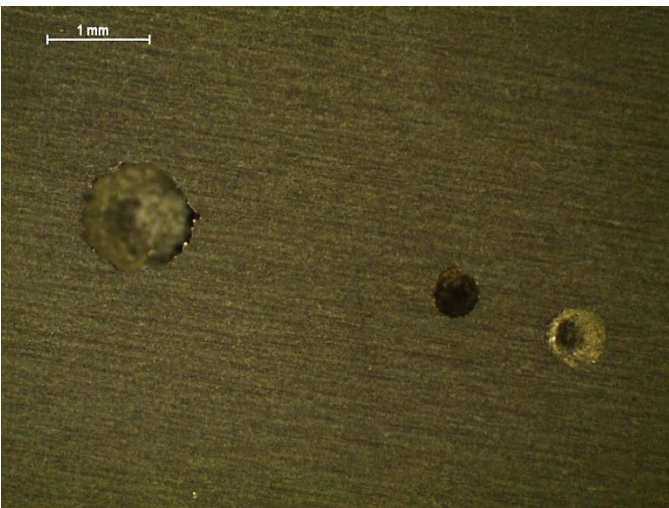
Ispitivanje 1 uzorka čelika AISI 304 je provedeno na temperaturi 6 °C u vodenoj kupelji.

Tablice 8 i 9 prikazuju površine i rezultate uzorka nakon ispitivanja.

**Tablica 8. Brušeni uzorak 1 čelika AISI 304 nakon ispitivanja**

Brušeni uzorak 1 čelika AISI 304		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 6 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Vidljiva pojava rupičaste korozije, izmjerena najveća dubina rupice je manja od 0,025 mm.	

**Tablica 9. Nebrušeni uzorak 1 čelika AISI 304 nakon ispitivanja**

Nebrušeni uzorak 1 čelika AISI 304		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 6 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Vidljiva pojava rupičaste korozije. Korozija je uzrokovala perforaciju stijenke.	

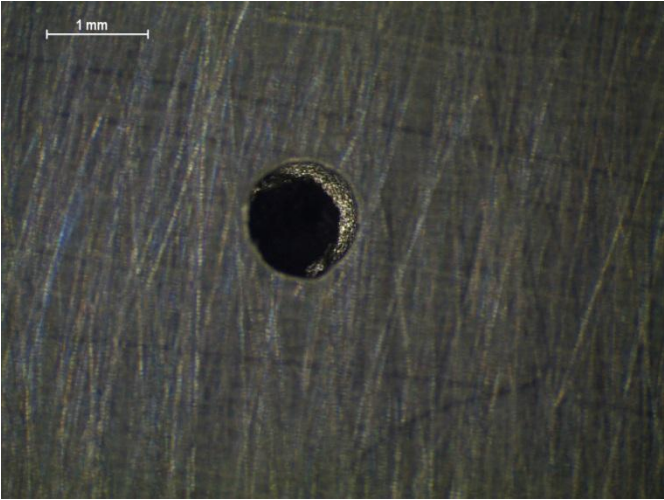
### 5.6.2. II. faza ispitivanja čelika AISI 304 – ispitivanje pri 11 °C

Norma nalaže da se temperatura povisuje za 10 °C, no iz dobivenih rezultata (obzirom da je nastupila potpuna perforacija neobrušenog uzorka) pretpostavljeno je da povišenje temperature od 5 °C je dovoljno za pojavu rupičaste korozije.

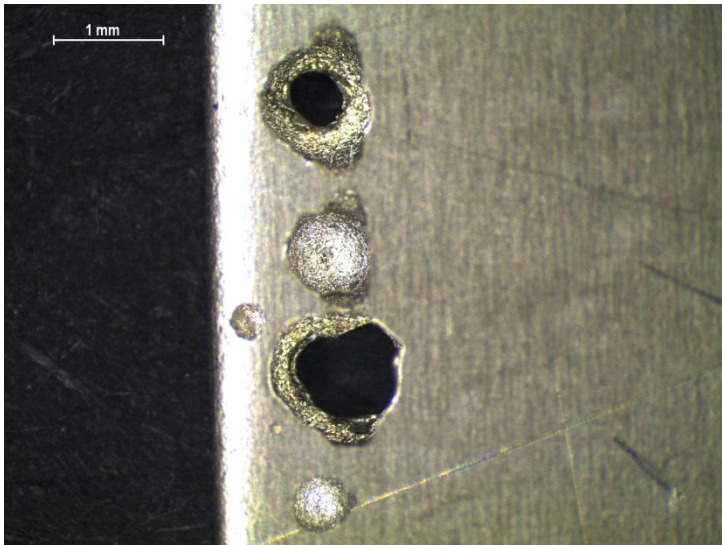
Ispitivanje 2 uzoraka čelika AISI 304 je provedeno na temperaturi 11 °C u vodenoj kupelji.

Tablice 10 i 11 prikazuju površine i rezultate uzoraka nakon ispitivanja.

**Tablica 10. Brušeni uzorak 2 čelika AISI 304 nakon ispitivanja**

Brušeni uzorak 2 čelika AISI 304		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 11 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Vidljiva pojava rupičaste korozije. Korozija je uzrokovala perforaciju stijenke.	

**Tablica 11. Nebrušeni uzorak 2 čelika AISI 304 nakon ispitivanja**

Nebrušeni uzorak 2 čelika AISI 304		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 11 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Vidljiva pojava rupičaste korozije. Korozija je uzrokovala perforaciju stijenke.	

### 5.6.3. Analiza rezultata ispitivanja za nehrđajući čelik AISI 304

U tablica 12 su prikazane mase uzorka prije i poslije ispitivanja, dubine rupica i temperature na kojima se provodilo ispitivanje.

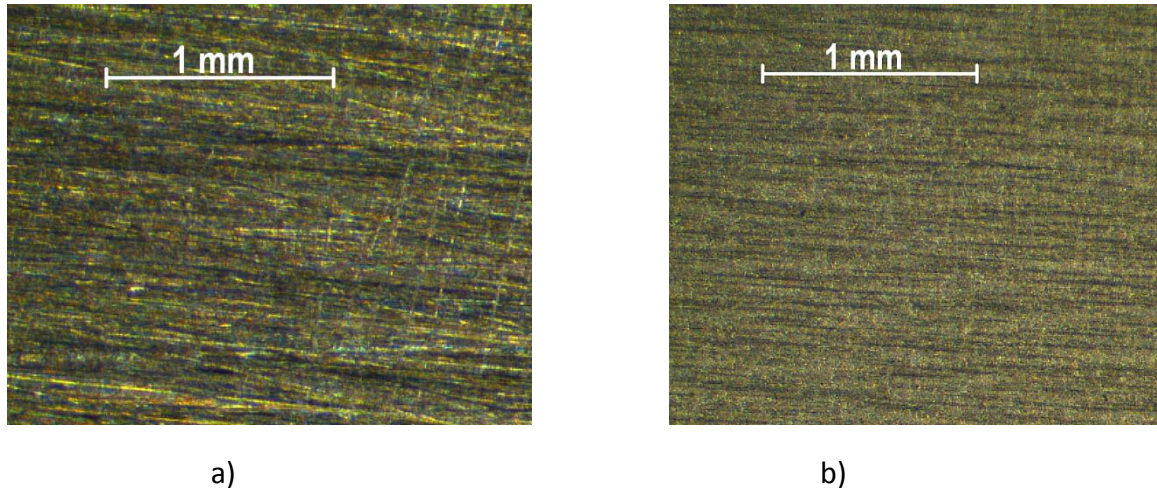
**Tablica 12. Rezultati ispitivanja čelika AISI 304**

Čelik AISI 304					
Broj ispitivanja	Obrada površine uzorka	Masa prije ispitivanja (g)	Masa poslije ispitivanja (g)	Dubina najveće rupice (mm)	Temperatura ispitivanja (°C)
1	Brušeni	8,1015	8,0840	< 0,01	6
	Nebrušeni	7,9562	7,9480	Perforacija	
2	Brušeni	8,2693	8,2262	Perforacija	11
	Nebrušeni	8,3170	8,2923	Perforacija	

Iz dobivenih rezultata ispitivanja može se zaključiti da kritična temperatura pitinga za ispitani čelik AISI 304 se nalazi između 6 i 11 °C. Ispitivanje je pokazalo da obrada površine ispitanih uzoraka utječe na kritičnu temperaturu pitinga.

### 5.7. Ispitivanje kritične temperature pitinga nehrđajućeg čelika AISI 316

Slika 26 prikazuje stereomikroskopsku sliku brušenog i nebrušenog nehrđajućeg čelika AISI 316 prije ispitivanja.



Slika 26. Ispitni uzorci od čelika AISI 316: a) brušena površina, b) nebrušena površina čelika

#### 5.7.1. I. faza ispitivanja čelika AISI 316 – ispitivanje pri 16 °C


Ispitivanje 1 uzoraka čelika AISI 316 je provedeno na temperaturi 16 °C u vodenoj kupelji.

Tablice 13 i 14 prikazuju površine i rezultate uzoraka nakon ispitivanja.

Tablica 13. Brušeni uzorak 1 čelika AISI 316 nakon ispitivanja.

Brušeni uzorak 1 čelika AISI 316		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 16 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Vidljiva pojava rupičaste korozije, izmjerena najveća dubina rupice je manja od 0,025 mm.	


**Tablica 14. Nebrušeni uzorak 1 čelika AISI 316 nakon ispitivanja**

Nebrušeni uzorak 1 čelika AISI 316		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 16 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Vidljiva pojava rupičaste korozije, izmjerena najveća dubina rupice je manja od 0,025 mm.	

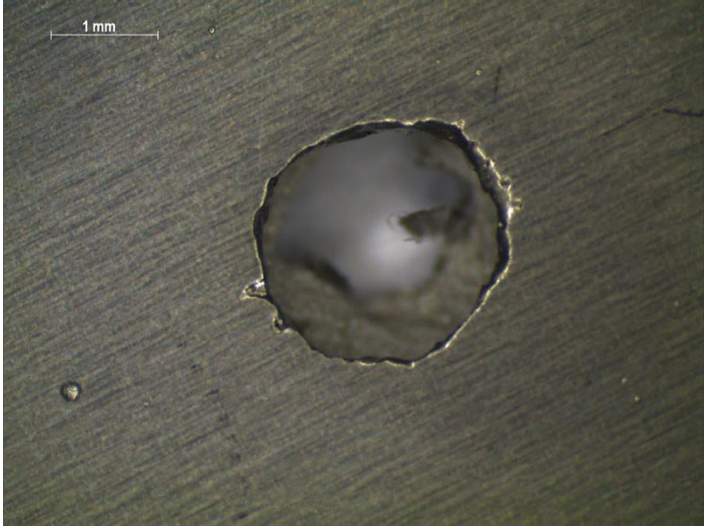
### 5.7.2. II. faza ispitivanja čelika AISI 316 – ispitivanje pri 21 °C

Iako norma nalaže povišenje ispitne temperature za 10 °C II. faza ispitivanja provedena je pri 21 °C s ciljem bržeg utvrđivanja kritične temperature. Iz dobivenih rezultata, tablice 15 i 16 vidljivo je da je nastupila pojava rupičaste korozije na nebrušenom uzorku koja je uzrokovala potpunu perforaciju, dok je inicijalno oštećenje na brušenom uzorku manje od 0.025 mm što ukazuje da je kritična temperatura pitinga brušene površine viša od 21 °C.

Tablica 15. Brušeni uzorak 2 čelika AISI 316 nakon ispitivanja

Brušeni uzorak 2 čelika AISI 316		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 21 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Slabo vidljiva pojava rupičaste korozije, izmjerena najveća dubina rupice je manja od 0,025 mm.	

Tablica 16. Nebrušeni uzorak 2 čelika AISI 316 nakon ispitivanja

Nebrušeni uzorak 2 čelika AISI 316		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 21 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Vidljiva pojava rupičaste korozije. Korozija je uzrokovala perforaciju stijenke.	

### 5.7.3. Zaključak i rezultati ispitivanja za nehrđajući čelik AISI 316

U tablici 17 su prikazane mase uzoraka prije i poslije ispitivanja, dubine rupica i temperature na kojima se provodilo ispitivanje.

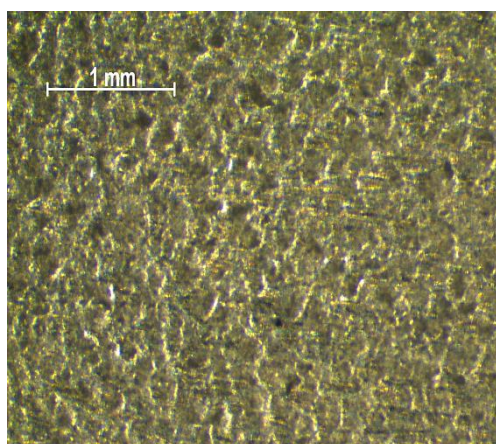
Tablica 17. Rezultati ispitivanja čelika AISI 316.

Čelik AISI 316					
Broj ispitivanja	Obrada površine uzorka	Masa prije ispitivanja (g)	Masa poslije ispitivanja (g)	Dubina najveće rupice (mm)	Temperatura ispitivanja (°C)
1	Brušeni	11,7515	11,6857	< 0,01	16
	Nebrušeni	11,4530	11,3531	0,015	
2	Brušeni	11,8873	11,7218	< 0.01	21
	Nebrušeni	11,9890	11,7913	Probijeno	

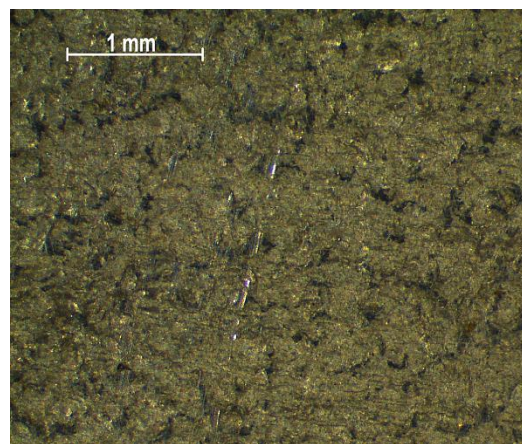
Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je da obrada površine čelika AISI 316 utječe na određivanje kritične temperature pitinga, te da za isti čelik za nebrušenu površinu kritična temperatura pitinga je manja nego za brušenu. Za točnije određivanje kritične temperature pitinga potrebno je provesti nova ispitivanja na većim temperaturama

### 5.8. Ispitivanje kritične temperature pitinga nehrđajućeg čelika S32205

Slika 27 prikazuje stereomikroskopsku sliku brušenog i nebrušenog nehrđajućeg čelika S32205 prije ispitivanja.



a)



b)

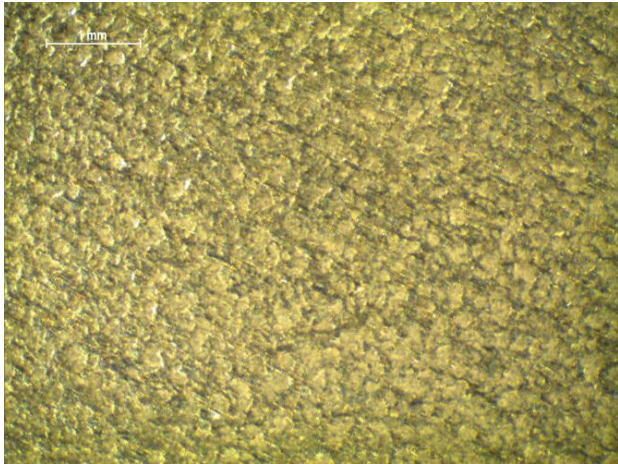
Slika 27. Ispitni uzorci od čelika S32205: a) brušena površina, b) nebrušena površina čelika

### 5.8.1. I. faza ispitivanja čelika S32205 – ispitivanje pri 43 °C

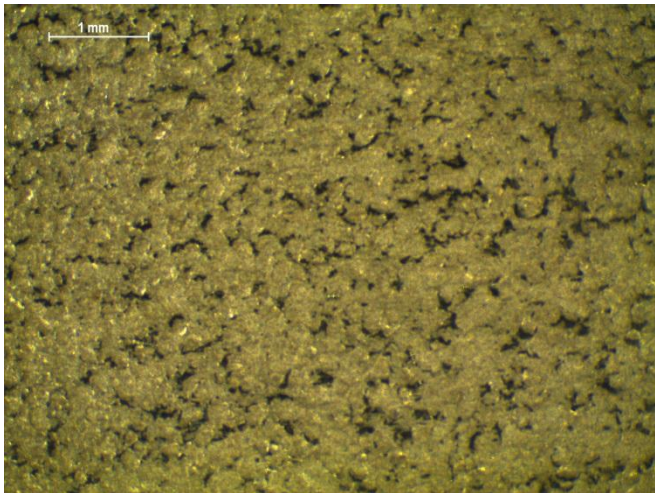
Ispitivanje 1 uzorka čelika S32205 je provedeno na temperaturi 43 °C u komori za grijanje.

Tablice 18 i 19 prikazuju površine i rezultate uzoraka nakon ispitivanja.

**Tablica 18. Brušeni uzorak 1 čelika S32205 nakon ispitivanja**

Brušeni uzorak 1 čelika S32205		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 43 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Nije uočena pojava rupičaste korozije.	

**Tablica 19. Nebrušeni uzorak 1 čelika S32205 nakon ispitivanja**


Nebrušeni uzorak 1 čelika S32205		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 43 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Nije uočena pojava rupičaste korozije.	




### 5.8.2. II. faza ispitivanja čelika S32205 – ispitivanje pri 53 °C

Ispitivanje 2 uzoraka čelika S32205 je provedeno na temperaturi 53 °C u komori za grijanje. Tablice 20 i 21 prikazuju površine i rezultate uzoraka nakon ispitivanja.

**Tablica 20. Brušeni uzorak 2 čelika S32205 nakon ispitivanja**

Brušeni uzorak 2 čelika S32205		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 53 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Vidljiva pojava rupičaste korozije, izmjerena najveća dubina rupice je veća od 0,025 mm.	

**Tablica 21. Nebrušeni uzorak 2 čelika S32205 nakon ispitivanja**

Nebrušeni uzorak 2 čelika S32205		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 53 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Vidljiva pojava rupičaste korozije, izmjerena najveća dubina rupice je veća od 0,025 mm.	

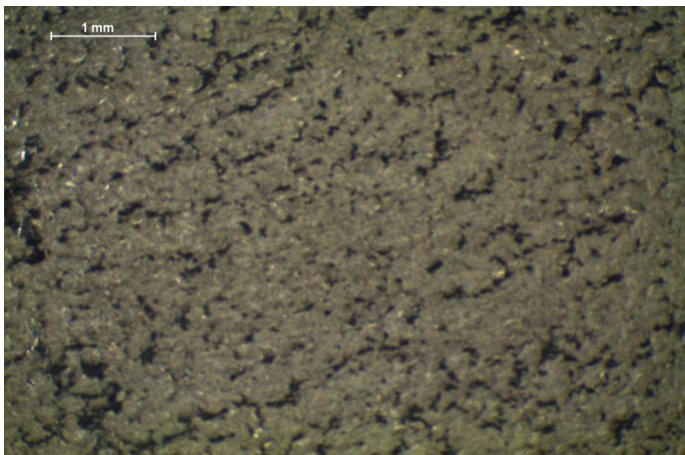
### 5.8.3. III. faza ispitivanja čelika S32205 – ispitivanje pri 48°C

Ispitivanje 3 uzoraka čelika S32205 je provedeno na temperaturi 48 °C u komori za grijanje. Tablice 22 i 23 prikazuju površine i rezultate uzoraka nakon ispitivanja.

**Tablica 22. Brušeni uzorak 3 čelika S32205 nakon ispitivanja**

Brušeni uzorak 3 čelika S32205		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 48 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Vidljiva pojava rupičaste korozije, izmjerena najveća dubina rupice je veća od 0,025 mm.	

**Tablica 23. Nebrušeni uzorak 3 čelika S32205 nakon ispitivanja**

Nebrušeni uzorak 3 čelika S32205		
Stereomikroskopska slika uzorka nakon provedenog ispitivanja		Temperatura ispitivanja 48 °C
Rezultat mjerenja i proučavanja	Nije uočena pojava rupičaste korozije.	

#### 5.8.4. Zaključak i rezultati ispitivanja za nehrđajući čelik S32205

U tablici 24 su prikazane mase uzoraka prije i poslije ispitivanja, dubine rupica i temperature na kojima se provodilo ispitivanje.

**Tablica 24 . Rezultati ispitivanja čelika S32205**

Čelik S32205					
Broj ispitivanja	Obrada površine	Masa prije ispitivanja (g)	Masa poslije ispitivanja (g)	Dubina najveće rupice (mm)	Temperatura ispitivanja (°C)
Uzorak 1	Brušeni	63,8927	63,8350	Nema pojave	43
	Nebrušeni	66,7785	66,7027	Nema pojave	
Uzorak 2	Brušeni	67,2225	66,8945	0,22	53
	Nebrušeni	66,4994	66,1852	0,66	
Uzorak 3	Brušeni	71,8968	71,8532	0,12	48
	Nebrušeni	64,3390	64,2837	Nema pojave	

Rezultati ispitivanja ukazuju da utjecaj površinske obrade na otpornost rupičastoj koroziji nema uvijek isti utjecaj. U jednom slučaju se neobrađena površina pokazala kao boljim izborom dok u drugom slučaju gorim. Na temelju rezultata ispitivanja prikazanih u tablici 10 kritična temperatura pitinga za ispitivani čelik S32205 se nalazi u rasponu od 43 do 48 °C.




#### 5.9. Pojava korozije u procjepu

Kako tokom ispitivanja uzorci leže na dnu posude na donjoj površini uzoraka se stvaraju savršeni uvjeti za pojavu korozije u procjepu.

Primijećeno je da na svim uzorcima dolazi do korozije u procjepu, čak i kada nije bilo pojave rupičaste korozije, zato se ispituje i mjeri samo gornja površina uzoraka.

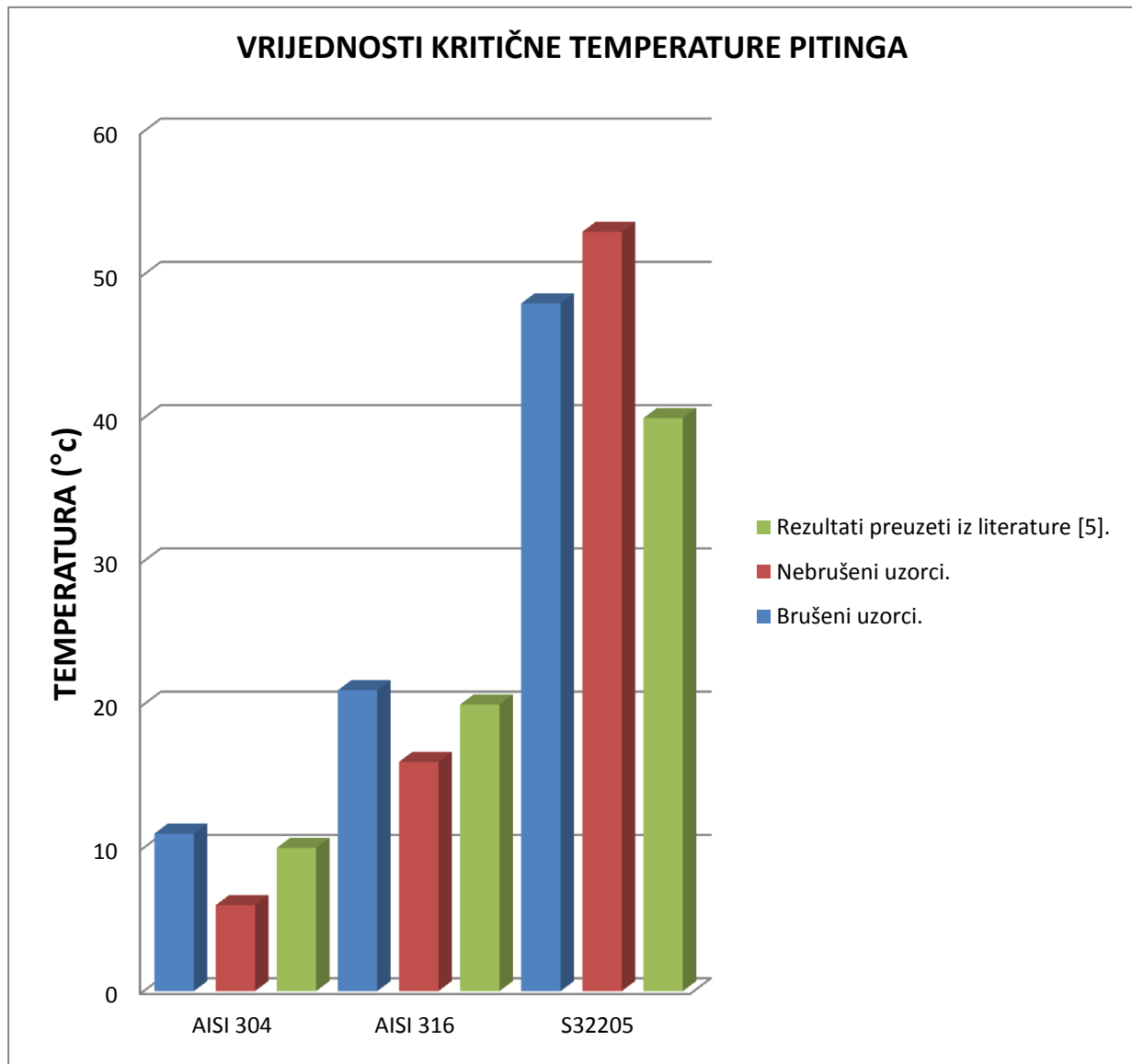
Tablica 25 prikazuje stereomikroskopske slike korozije u procjepu ispitivanih uzoraka.

Tablica 25. Prikaz korozije u procjepu na ispitanim uzorcima

Uzorak	Stereomikroskopska slika korozije u procjepu	
<p>Uzorak 2 brušenog čelika AISI 304</p>		<p>Temperatura ispitivanja 11 °C</p>
<p>Uzorak 2 nebrušenog čelika AISI 316</p>		<p>Temperatura ispitivanja 21 °C</p>
<p>Uzorak 1 brušenog čelika S32205</p>		<p>Temperatura ispitivanja 43 °C</p>

### 5.10. Grafički prikaz rezultata ispitivanja kritične temperature pitinga.

Na slici 28 je grafički prikaz dobivenih rezultata kritične temperature pitinga za ispitane čelike u odnosu na podatke iz literature [5]. Iz njega je vidljivo dobro podudaranje kritičnih temperatura dobivenih ispitivanjem sa onima prezetim iz literature, a također je vidljiv i utjecaj obrade površine na kritičnu temperaturu pitinga.



Slika 28. Grafički prikaz dobivenih rezultata kritične temperature pitinga u odnosu na rezultate preuzete iz literature

## 6. ZAKLJUČAK

S napretkom tehnologije i industrije stavlja se zahtjev za što boljim materijalima, materijalima koji će moći u ekstremnim okolinama zadržati svoja svojstva i oblik. U takvim okolinama nehrđajući čelici imaju vodeću ulogu.

Nehrđajući čelici iako puno bolje korozijske postojanosti od nelegiranih moraju se odabirati s velikom pažnjom. Različite vrste nehrđajućih čelika različito korodiraju ovisno o okolini. Cijena nehrđajućeg čelika nije uvijek pokazatelj korozijske postojanosti, bolji odnosno skuplji nehrđajući čelik može brže korodirati od nekog jeftinijeg ako ga se koristi u njemu ne propisanim uvjetima. Pri rukovanju nehrđajućim čelicima mora se paziti na dane propise da se ne ošteti njihov pasivni film.

Na temelju provedenih ispitivanja nehrđajućih čelika na rupičastu koroziju može se utvrditi utjecaj legirnih elemenata na korozijsku postojanost, iz kojeg se mogu rangirati nehrđajući čelici po osnovi korozijske postojanosti na određenim uvjetima. Međutim ispitivanje nehrđajućih čelika u jednim uvjetima ne daje korelacijske podatke za ponašanje tih čelika odnosno korozijsku postojanost tih čelika u drugačijim uvjetima.

Analizom rezultata dobivenih ispitivanjem kritične temperature pitinga na čelicima AISI 304, AISI 316 i S32205 može se zaključiti sljedeće:

- Povećanjem udjela legirnih elemenata nehrđajući čelik pokazuje bolju korozijsku postojanost;
- Površinska obrada i pravilno rukovanje nehrđajućim čelikom ima značajnu ulogu za otpornost koroziji.

Ispitivanjem su utvrđene kritične temperature pitinga za ispitivane čelike.

---

**LITERATURA**

- [1] Applications for stainless steel in the water Industry, The steel construction institute, 1999.
- [2] Tomislav Filetin, Franjo Kovačićek, Janez Indof: Svojstva i primjena materijala, Zagreb, 2011.
- [3] Pavlinec, M.: Utjecaj stanja površine na koroziju postojanost nehrđajućih čelika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [4] .....; [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1385038346-0-ssnc\\_5-6\\_pred\\_tekst.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1385038346-0-ssnc_5-6_pred_tekst.pdf), dostupno 13.2.2016.
- [5] Outokumpu, Outokumpu corrosion handbook, tenth edition, Espoo, 2009.
- [6] .....; [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1354629739-0-ssnc\\_7i8\\_pred\\_tekst.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1354629739-0-ssnc_7i8_pred_tekst.pdf), dostupno 13.2.2016.
- [7] .....; <http://www.amse.org.cn/article/2014/1006-7191-27-2-279.html>, dostupno 13.2.2016.
- [8] .....; <http://www.smithshp.com/metals/duplex-stainless-steels.htm>, dostupno 9.2.2016.
- [9] .....; [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1357913914-0-ssnc\\_11\\_pred\\_tekst.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1357913914-0-ssnc_11_pred_tekst.pdf), dostupno 8.2.2016.
- [10] A. John Sedriks, Corrosion of stainless steels, second edition, Toronto, 1996.
- [11] Design manual for structural stainless steel, Nickel development institute, Euro Inox, 1994.
- [12] .....; [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1381485544-0-ssnc\\_1\\_pred\\_tekst.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1381485544-0-ssnc_1_pred_tekst.pdf), dostupno 6.2.2016.
- [13] B. Mateša, I. Samardžić, M. Dunder: Zavarljivost raznovrsnih čelika i primjena Schaeffler-ovog dijagrama, Slavonski Brod, 2011.
- [14] Zvonko Gulišija, Časlav Lačnjevac, Korozija i Zaštita Materijala, Beograd 2012.
- [15] V.S. Sastri, Edward Ghali, Mimoun Elboujdaini, Corrosion prevention and protection, London, 2007.
- [16] .....; <https://www.wuerth-industrie.com>, dostupno 12.2.2016.

- [17] Welding of stainless steels and other joining methods, Nickel development institute, American iron and steel institute, 1988.
- [18] ASM International, Basic understanding of weld corrosion, 2006.
- [19] .....; <http://miloc.hr/to-su-biofilmovi-i-kako-nastaju/>, dostupno 14.2.2016.
- [20] Biljana Bobić, Bore Jegedić, Zaštita materijala 46, Vojno tehnički institut SCG, Beograd 2005.
- [21] .....; <http://www.electrochem.org/dl/ma/201/pdfs/0300.pdf>, dostupno 13.2.2016.
- [22] D. Dražić, B. Jegdić, "Corrosion and stress corrosion cracking", IFMASS8, Beograd, 2003.
- [23] .....; <https://www.nace.org/Pitting-Corrosion/>, dostupno 5.2.2016.
- [24] .....; <http://www.one-eighty-degrees.com/service/corrosion-testing/>, dostupno 13.2.2016.
- [25] .....; <https://i.ytimg.com/vi/EYjdCKUMhPM/maxresdefault.jpg>, dostupno 18.2.2016.