

Elektrokemijska ispitivanja korozijskog ponašanja sivog i nodularnog lijeva u mediju umjetne morske vode

Furlan, Vjeran

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:029347>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-08**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Vjeran Furlan

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Vjeran Furlan

ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA KOROZIJSKOG PONAŠANJA
SIVOG I NODULARNOG LIJEVA U MEDIJU UMJETNE MORSKE VODE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Stručni voditelj: Sandra Brajčinović, mag. ing. met.

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

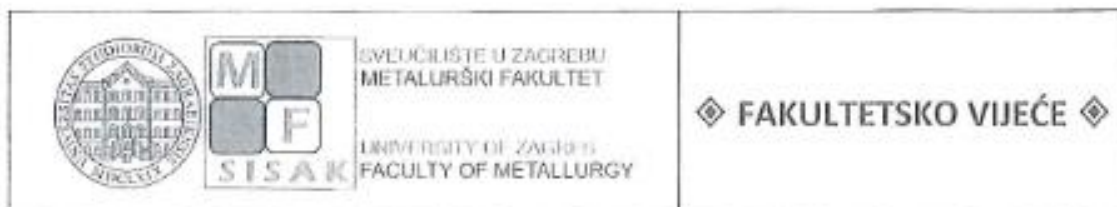
Predsjednik: prof. dr. sc. Zoran Glavaš

Član: izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Član: izv. prof. dr. sc. Zdenka Zovko Brodarac

Zamjenski član: doc. dr. sc. Ivan Jandrlić

Sisak, rujan 2020.



KLASA: 602-04/20-04/14
URBROJ: 2176-78/20-04-114
Sisak, 15. srpnja 2020.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 23. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 10. redovitoj sjednici od 15. srpnja 2020. (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi

ODLUKU

o odobravanju teme, imenovanju mentora i stručnog voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

I.

Studentu diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija* VJERANU FURLANU (M-80/19) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Elektrokemijska ispitivanja korozijskog ponašanja sivog i nodularnog lijeva u mediju umjetne morske vode" ("Electrochemical Investigations of Corrosion Behavior of Gray Iron in the Medium of Artificial Sea Water") imenuje se izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić, a za stručnu voditeljicu Sandra Brajčinović, mag.ing.met.

II.

Studentu iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada u sastavu:

1. prof.dr.sc. Zoran Glavaš, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik,
2. izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. izv.prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodrac, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
4. doc.dr.sc. Ivan Jandrić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenski član.

III.

Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

IV.

Protiv ove Odluke može se uložiti prigovor Fakultetskom vijeću Metalurškog fakulteta u roku 8 dana od dana primitka iste.

Obnašateljica dužnosti dekana
Metalurškog fakulteta

izv.prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodrac

Dostavljeno:

- 1 x Vjeran Furlan
- 5 x mentor, stručni voditelj, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
Alupa narodnih heroja 3, p.p.1, HR - 41103 Sisak
tel.: +385(0)44 530376; 530379; 530380; 530381
faks: +385(0)44 530376
e-mail: dekan@stinet.hr; url: www.stinet.unilog.hr



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: _____ Vjeran _____

PREZIME: _____ Furlan _____

MATIČNI BROJ: _____ 0035186991 _____

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA KOROZIJSKOG PONAŠANJA

SIVOG I NODULARNOG LIJEVA U MEDIJU UMJETNE MORSKE VODE

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak,

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Zahvala

Zahvaljujem mentorici izv. prof.dr.sc. Aniti Begić Hadžipašić na svojoj pomoći i vodstvu pri izradi ovog diplomskog rada.

Posebno se zahvaljujem djelatnicama Laboratorija za kemiju, hidrometalurgiju i korozijska ispitivanja: asistentici Sandri Brajčinović, mag.ing.met. i tehničkoj suradnici Ljiljani Srećec na aktivnoj pomoći i suradnji pri izradi laboratorijskih ispitivanja.

SAŽETAK

ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA KOROZIJSKOG PONAŠANJA SIVOG I NODULARNOG LIJEVA U MEDIJU UMJETNE MORSKE VODE

U ovom radu provedena su elektrokemijska ispitivanja sivog i nodularnog lijeva u mediju obične vode i umjetne morske vode u cilju preporuke koji od navedenih materijala je prikladniji za upotrebu u morskoj vodi. Rezultati dobiveni potenciodinamičkom polarizacijom ukazuju na sličnu korozivnu otpornost sivog i nodularnog lijeva u običnoj vodi, za razliku od medija umjetne morske vode, gdje je manju brzinu korozije pokazao nodularni lijev.

Metalografska analiza ispitanih ljevova nakon korozije u umjetnoj morskoj vodi ukazuje na činjenicu da korozija ravnomjerno zahvaća metalnu osnovu (perlit), dok kloridni ioni iz otopine selektivno nagrizaju listiće grafitu kod sivog lijeva. Kod nodularnog lijeva kloridni ioni selektivno napadaju metalnu osnovu (perlit).

S obzirom na dobivene rezultate može se zaključiti da je uzorak ispitanog nodularnog lijeva korozivno otporniji u mediju umjetne morske vode od ispitanog uzorka sivog lijeva. Međutim, s obzirom na dobivene iznose brzine korozije, ispitani ljevovi se ne preporučuju za primjenu u morskoj vodi.

Ključne riječi: sivi lijev, nodularni lijev, brzina korozije, umjetna morska voda, mikrostruktura

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF CORROSION BEHAVIOR OF GRAY AND NODULAR CAST IRON IN THE MEDIUM OF ARTIFICIAL SEAWATER

In this paper, electrochemical investigations of gray and nodular cast irons in the medium of tap water and artificial seawater were carried out in order to recommend which of these materials is more suitable for use in seawater. The results obtained by potentiodynamic polarization indicate a similar corrosion resistance of gray and nodular cast irons in tap water, unlike artificial seawater media, where nodular cast iron showed a lower corrosion rate.

Metallographic analysis of the investigated casts after corrosion in artificial seawater indicates the fact that the corrosion evenly affects the metal base (perlite), while chloride ions from the solution selectively corrode the graphite flakes in gray cast iron. In nodular cast iron, chloride ions selectively attack the metal base (perlite).

Considering the obtained results, it can be concluded that the sample of the tested nodular cast iron is more corrosion resistant in the medium of artificial seawater than the tested sample of gray cast iron. However, given the corrosion rate values obtained, the examined cast irons are not recommended for use in seawater.

Keywords: gray cast iron, nodular cast iron, corrosion rate, artificial seawater, microstructure

POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA

- A - izložena površina uzorka
- A - konstanta
- a_O - aktivitet oksidiranog oblika
- a_{H^+}, a_{OH^-} - aktivitet iona H^+ i OH^-
- a_R - aktivitet reduciranog oblika
- b_a i b_k - Tafelovi nagibi
- C_{dl} - kapacitet dvosloja
- CE - ekvivalent ugljika
- EIS - elektrokemijska impedancijska spektroskopija
- E_{kor} - korozijski potencijal
- E_{ocp} - potencijal kod otvorenog strujnog kruga
- E_{OR} - elektrodni potencijal sustava
- E^O - standardni elektrodni potencijal redoks sustava
- F - Faradayeva konstanta
- f - frekvencija
- G_T - gubitak težine po jedinici površine
- $|i_a|$ - anodna struja otapanja metala
- $|i_k|$ - katodna struja redukcije metala
- i_{kor} - gustoća struje korozije
- K_{H_2O} - konstanta ionskog produkta vode
- m - stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika
- m_1 - masa uzorka prije zagrijavanja u oksidirajućoj atmosferi
- m_2 - masa uzorka nakon zagrijavanja u oksidirajućoj atmosferi
- Me - atom metala
- Me_xO_y - oksid metala (produkt korozije)
- n - stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika
- n - mjera heterogenosti površine
- p - tlak
- Q - konstanta
- Q_{dl} - konstantno fazni element dvosloja površine
- R - opća plinska konstanta
- R_{ct} - otpor prijenosu naboja
- R_{el} - Ohmov otpor elektrolita
- R_{oks} - otpor oksidnog sloja
- R_p - polarizacijski otpor
- S - geometrijska površina uzorka
- SHE - standardna vodikova elektroda
- T - termodinamička temperatura
- t_1 - vrijeme početka zagrijavanja uzorka u oksidirajućoj atmosferi
- t_2 - vrijeme završetka zagrijavanja uzorka u oksidirajućoj atmosferi
- v - prosječna brzina opće korozije
- v_{kor} - brzina korozije

- W_r - rad kemijske reakcije procesa korozije
- x, y - cijeli brojevi
- z - broj elektrona koji se izmjenjuju u reakciji
- $|Z|$ - apsolutna vrijednost impedancije
- $Z_{imag}(Z'')$ - imaginarna komponenta impedancije
- $Z_{real}(Z')$ - realna komponenta impedancije
- ZUT - zona utjecaja topline
- α - koeficijent prijenosa
- ΔG - promjena Gibbsove slobodne energije
- ΔH - promjena entalpije
- Δm - promjena mase uzorka uslijed djelovanja korozije
- ΔS - promjena entropije
- Δt - ukupno vrijeme zagrijavanja uzorka u oksidirajućoj atmosferi
- η - prenapon
- ρ - gustoća materijala uzorka
- ϕ - fazni kut

POPIS SLIKA

Slika 1. Ilustracija ciklusa korozije čelika [3].....	1
Slika 2. Ilustracija odnosa vanjskih i unutarnjih čimbenika korozije [5]	3
Slika 3. Intenzitet prodiranja korozije [7]	5
Slika 4. Klasifikacija korozivskih procesa [2,8]	6
Slika 5. Wagnerova teorija oksidacije metala na vrućem zraku [1]	8
Slika 6. Elektrokemijska korozija metala nastala formiranjem mikrogalvanskog članka [10]	10
Slika 7. Pourbaixov dijagram za vodu [11]	12
Slika 8. Pourbaixov dijagram za željezo [1]	12
Slika 9. Opća korozija željeza [12]	14
Slika 10. Vrste lokalne korozije [13]	15
Slika 11. Primjer pjegaste korozije poprečnog nosača mosta [14]	15
Slika 12. Primjer točkaste (pitting) korozije cijevi od nehrđajućeg čelika [16]	16
Slika 13. Galvanska korozija [17].....	16
Slika 14. Korozija u procijepu čelične konstrukcije mosta [18].....	17
Slika 15. Mehanizam interkristalne korozije nehrđajućeg čelika (ZUT – zona utjecaja topline) [1].....	18
Slika 16. Strukturna korozija čelika [20,21]	19
Slika 17. Postupci nanošenja metalnih prevlaka [22]	21
Slika 18. Emajlirano posuđe [23].....	21
Slika 19. Zaštitni slojevi organske prevlake [24].....	22
Slika 20. Katodna zaštita metala [6]	23
Slika 21. Anodna zaštita čeličnog spremnika uporabom izvora istosmjerne struje [24]	24
Slika 22. Polarizacijska krivulja, parcijalna anodna i katodna gustoća struje [6].....	29
Slika 23. Princip Tafelove ekstrapolacije [6].....	30
Slika 24. Krivulja polarizacije niskougljičnog čelika u agresivnom mediju sumporne kiseline bez dodatka inhibitora i s dodatkom inhibitora tiouree [6].....	30
Slika 25. Nquistov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava [8].....	31
Slika 26. Bodeov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava [8]	32
Slika 27. Klasifikacija oblika grafitu prema HRN EN ISO 945-1:2012 [31]	33
Slika 28. Slojevi produkata korozije visokotemperaturne oksidacije željeznog lijeva [10]....	34
Slika 29. Uzorci rezani iz (a) – cijev 1, (b) – cijev 2, (c) – cijev 3 [36]	37
Slika 30. Formiranje i izgled sloja produkata korozije na površini uzorka za pojedini medij kroz vremenski period [36]	38
Slika 31. Tafelove polarizacijske krivulje uzoraka u različitom mediju [36].....	39
Slika 32. Reakcijske posude [37].....	41
Slika 33. Površina uzoraka nakon izlaganja u trajanju 12 tjedana za različite masene udjele klorida u mediju tla: 0,015%, 0,065%, 0,315% i 1,015% [37].....	42
Slika 34. Prosječna brzina opće korozije za različite udjele klorida u mediju tla i različito vrijeme izlaganja [37]:	43
Slika 35. Polarizacijske krivulje za: a) nodularni lijev i b) ugljični čelik u mediju tla različitih masenih udjela klorida [37]	45
Slika 36. Nyquistove krivulje za: a) nodularni lijev i b) ugljični čelik u mediju tla graničnih udjela klorida (0,015 mas.% i 1,015 mas.%) i za različite intervale izlaganja [37]	45
Slika 37. Fotografije uzoraka cijevi: a) sivog lijeva oznake CIJEV 20, b) sivog lijeva oznake CIJEV 23, c) nodularnog lijeva oznake CIJEV NL	46
Slika 38. Troelektrodna staklena ćelija za elektrokemijska mjerenja.....	48
Slika 39. Potenciostat/galvanostat Parstat 2273 [38]	48

Slika 40. Rezalica Büehler ABRASIMET 2 [38]	50
Slika 41. Uređaj za ulaganje uzoraka vrućim prešanjem SimpliMet® 1000 [38]	50
Slika 42. Uređaj za brušenje i poliranje PHENIXBETA GRINDING/POLISHER [38]	51
Slika 43. Optički mikroskop Olympus GX 71 s digitalnom kamerom DP70 [38]	51
Slika 44. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za sivi lijev oznake SL20 u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl	53
Slika 45. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za sivi lijev oznake SL23 u mediju obične vode i umjetne morske vode	53
Slika 46. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za nodularni lijev oznake NL u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl	54
Slika 47. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitane lijevove u mediju obične vode	54
Slika 48. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitane lijevove u mediju umjetne morske vode	55
Slika 49. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitane lijevove u mediju 3,5% NaCl	55
Slika 50. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za sivi lijev oznake SL20 u mediju obične vode i umjetne morske vode	57
Slika 51. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za sivi lijev oznake SL23 u mediju obične vode i umjetne morske vode	57
Slika 52. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za nodularni lijev oznake NL u mediju obične vode i umjetne morske vode i 3,5% NaCl	58
Slika 53. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za ispitane lijevove u mediju obične vode	58
Slika 54. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za ispitane lijevove u mediju umjetne morske vode	59
Slika 55. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za ispitane lijevove u mediju 3,5% NaCl	59
Slika 56. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za sivi lijev oznake SL20	61
Slika 57. Polarizacijske krivulje sivog lijeva oznake SL20 dobivene u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl	63
Slika 58. Polarizacijske krivulje sivog lijeva oznake SL23 dobivene u mediju obične vode i umjetne morske vode	64
Slika 59. Polarizacijske krivulje nodularnog lijeva oznake NL dobivene u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl	64
Slika 60. Polarizacijske krivulje dobivene za ispitane lijevove u mediju obične vode	65
Slika 61. Polarizacijske krivulje dobivene za ispitane lijevove u mediju umjetne morske vode	65
Slika 62. Polarizacijske krivulje dobivene za ispitane lijevove u mediju 3,5% NaCl	66
Slika 63. Mikrostruktura ispitanih lijevova: a) c) e) prije nagrizanja, b) d) f) nakon nagrizanja u nitalu (povećanje 100x)	68
Slika 64. Mikrostruktura sivog lijeva oznake SL 20: a) i b) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju obične vode, c) i d) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju umjetne morske vode	69
Slika 65. Mikrostruktura sivog lijeva oznake SL23: a) i b) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju obične vode, c) i d) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju umjetne morske vode	70
Slika 66. Mikrostruktura nodularnog lijeva NL: a) i b) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju obične vode, c) i d) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju umjetne morske vode	71

POPIS TABLICA

Tablica 1. Izravna i neizravna šteta uzrokovana korozijom [3].....	2
Tablica 2. Klasifikacija metala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja opće korozije [5] ...	5
Tablica 3. Udio legirajućih elemenata u kemijskom sastavu sivog lijeva i nodularnog lijeva [30].....	33
Tablica 4. Kemijski sastav sivih ljevova visokolegiranih silicijem prema ASTM A 518A [34]	35
Tablica 5. Kemijski sastav i kompozicija mikrostrukture uzoraka [36]	37
Tablica 6. Tafelovi nagibi i brzina korozije uzoraka cijevi za različite medije [36]	38
Tablica 7. Kemijski sastav nodularnog lijeva i ugljičnog čelika [37].....	41
Tablica 8. Osnovne karakteristike tla [37]	41
Tablica 9. Maksimalne i prosječne mjerene dubine rupica za nodularni lijev i ugljični čelik nakon 12 tjedana izlaganja u mediju tla različitog udjela klorida [37].....	44
Tablica 10. Kemijski sastav uzoraka sivog lijeva oznake CIJEV 20 i CIJEV 23.....	47
Tablica 11. Mehanička svojstva uzoraka sivog lijeva oznake CIJEV 20 i CIJEV 23	47
Tablica 12. Kemijski sastav uzorka nodularnog lijeva oznake CIJEV NL.....	47
Tablica 13. Mehanička svojstva nodularnog lijeva oznake CIJEV NL	47
Tablica 14. Kemijski sastav otopine umjetne morske vode.....	49
Tablica 15. Parametri impedancije ispitanog sivog lijeva oznake SL20	60
Tablica 16. Parametri impedancije ispitanog sivog lijeva oznake SL23	60
Tablica 17. Parametri impedancije ispitanog nodularnog lijeva oznake NL	60
Tablica 18. Korozijski parametri ispitanog sivog lijeva oznake SL20 u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl	66
Tablica 19. Korozijski parametri ispitanog sivog lijeva oznake SL23 u mediju obične vode i umjetne morske vode	66
Tablica 20. Korozijski parametri ispitanog nodularnog lijeva oznake NL u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl	66

Sadržaj:

SAŽETAK	I
ABSTRACT.....	II
POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA.....	III
POPIS SLIKA	V
POPIS TABLICA	VII
1. Uvod	1
2. Teorijski dio.....	3
2.1. Podjela korozijskih procesa	5
2.1.1. Kemijska korozija	7
2.1.2. Elektrokemijska korozija	9
2.1.3. Pojavni oblici korozije	14
2.1.3.1. Opća korozija.....	14
2.1.3.2. Lokalna korozija.....	15
2.1.3.3. Selektivna korozija.....	17
2.1.3.4. Strukturna korozija.....	18
2.2. Metode zaštite od korozije.....	19
2.2.1. Zaštitne prevlake	20
2.2.1.1. Metalne prevlake.....	21
2.2.1.2. Anorganske prevlake	21
2.2.1.3. Organske prevlake	22
2.2.2. Korozijski postojani materijali i konstrukcijske mjere	22
2.2.3. Elektrokemijske metode zaštite	22
2.2.3.1. Katodna zaštita	23
2.2.3.2. Anodna zaštita	24
2.2.4. Zaštita promjenom korozijskih uvjeta	25
2.3. Metode ispitivanja korozijske otpornosti.....	25
2.3.1. Kontrola površine metala	26
2.3.2. Volumetrijske metode.....	26
2.3.3. Analitičke metode	26
2.3.4. Mjerenje dubine pittinga	26
2.3.5. Ubrzana ispitivanja	27
2.3.6. Elektrokemijske metode.....	27
2.3.6.1. Mjerenje potencijala.....	27
2.3.6.2. Određivanje brzine elektrokemijske korozije	27
2.4. Korozijsko ponašanje željeznih lijevova	33
2.4.1. Utjecaj legiranja željeznog lijeva na korozijsku otpornost	35
2.4.2. Korozija vodovodnih cijevi izrađenih od lijevanog željeza.....	36

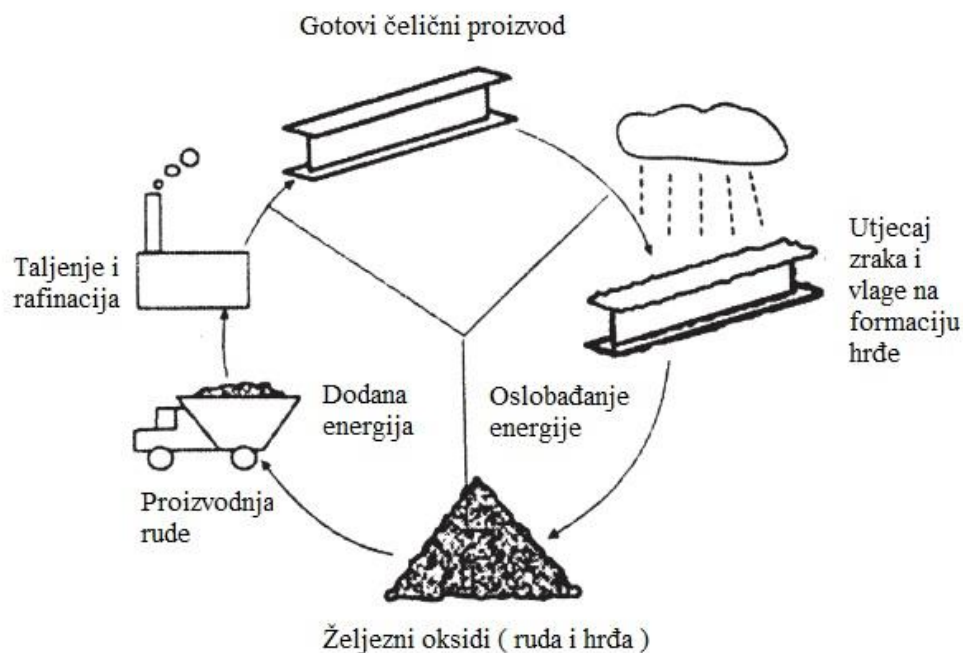
2.4.3.	Utjecaj kloridnih iona na koroziju nodularnog lijeva i ugljičnog čelika u mediju tla.....	40
3.	Eksperimentalni dio	46
3.1.	Uzorci	46
3.2.	Metode ispitivanja	48
3.2.1.	Elektrokemijska ispitivanja (E_{kor} , EIS, Tafel).....	48
3.2.2.	Metalografska ispitivanja.....	49
4.	Rezultati i rasprava	52
4.1.	Određivanje korozijskog potencijala E_{kor}	52
4.2.	Određivanje korozijskih parametara primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)	56
4.3.	Određivanje korozijskih parametara primjenom metode Tafelove ekstrapolacije	63
4.4.	Rezultati metalografskih ispitivanja	68
5.	Zaključak	72
6.	Literatura.....	73
7.	Životopis.....	75

1. Uvod

Tehnički materijali u eksploataciji podložni su djelovanju okoline. Izlaganjem materijala spontano dolazi do interakcije s komponentama okoline koja uzrokuje trošenje i gubitak materijala. Korozija je najčešći oblik takve neželjene interakcije materijala i medija [1]. Posljedica korozije je propadanje velikog broja konstrukcija, gotovih proizvoda i sl. Korozija uzrokuje velike materijalne gubitke, zastoje proizvodnje, doprinosi zagađenju i predstavlja opasnost po zdravlje radnika i stanovništva. Gospodarski i ekonomski utjecaj korozije je golem te se smatra nepovratnim. Budući da taj utjecaj raste proporcionalno porastu proizvodnje tehničkih metala, velika se pažnja posvećuje primjeni i razvoju tehnologija i postupaka zaštite metala.

Korodirati mogu nemetalni i organski materijali, ali je u tehnici i gospodarstvu najznačajnija korozija metala. Većina metala se u prirodi nalazi u obliku ruda, tj. kemijskih spojeva poput oksida, karbonata, silikata, sulfida i drugih. Iznimka su samородni metali u prirodi poput bakra, žive, srebra, zlata, platinskih metala i meteorskog željeza. Pokretačka sila korozijskih procesa tehničkih metala je prirodna posljedica njihova privremenog postojanja u elementarnom obliku. Potrebno je uložiti određenu energiju za redukciju polazne rude da bi se proizveo tehnički koristan metalni materijal. Zbog toga je prirodna tendencija metala da se vrate u povoljnije termodinamičko stanje, tj. u početno stanje. Tipičan primjer navedenog ciklusa može se ilustrirati oksidacijom željeza prikazanog slikom 1. Željezo reagira s oksidirajućim sredstvom, a primarni produkt korozije je $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Daljnjim izlaganjem formiraju se ostali produkti:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – osnovni spoj crveno-smeđe hrđe, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – zelen ili plave boje u organskim spojevima, Fe_3O_4 – crni magnetit [1-3].



Slika 1. Ilustracija ciklusa korozije čelika [3]

Korozija predstavlja gubitke u tehničkom, gospodarskom, ekonomskom i sigurnosnom smislu. Ta činjenica je povod znanstvenog istraživanja korozijskih procesa unazad više od 150 godina. Tablicom 1 prikazana je osnovna podjela štete uzrokovane korozijom na izravnu i neizravnu štetu [1,3].

Tablica 1. Izravna i neizravna šteta uzrokovana korozijom [3]

Izravna šteta	Neizravna šteta
Zamjena korodirane opreme.	Sigurnost, npr. opasnost od požara, eksplozije, izljeva toksičnih proizvoda, kolaps konstrukcije.
Predizajniranje dimenzija proizvoda radi kompenzacije štete, dovodi do gubitka efikasnosti.	Zdravlje, npr. zagađenje uslijed prisutstva korozijskih produkata.
Preventivno održavanje, npr. bojanje i premazivanje. Trošak provođenja zaštite.	Iskorištenje prirodnih resursa, uključujući sirovi materijal i energiju potrebnu za proizvodnju.
Kontaminacija proizvoda.	Estetsko nagrđivanje površine, npr. umjetnička djela, kulturna baština (Eiffel-ov toranj).
Nemogućnost uporabe željenog materijala u konstrukcijske svrhe.	Zastoj rada pogona i opreme zbog kvara te zamjena korodirane opreme.

Dosadašnja ekonomska istraživanja poglavito su se bavila utjecajem korozije metala na godišnji trošak i usporedbom s BDP-om pojedine ekonomije. Šteta uzrokovana korozijom predstavlja prosječan gubitak razvijenih industrijaliziranih ekonomija u rasponu od 3% do 5% BDP-a. Analiza troška pretežito se odnosi na izravnu štetu poput zamjene oštećene konstrukcije, nanošenje zaštitnog premaza, proizvodnju legura boljih antikorozijskih svojstava. Neizravnu štetu, poput nesreća, katastrofa ili oboljenja, teško je obuhvatiti analizom zbog velikog vremenskog perioda utjecaja. Svrha ekonomske analize je dati uvid u razmjer troškova uzrokovanih korozijom kako bi se promovirao razvoj materijala s boljim antikorozijskim svojstvima i antikorozijskim mjerama. Prema podacima iz 2013. godine procjenjen je globalni trošak korozije u iznosu 2,5 bilijuna američkih dolara, što je ekvivalentno 3,4% globalnog BDP-a. U odnosu na početak ekonomskog proučavanja '50-ih godina prošlog stoljeća, uočen je trend smanjenja troška uzrokovanih korozijom u industrijaliziranim zemljama [3,4].

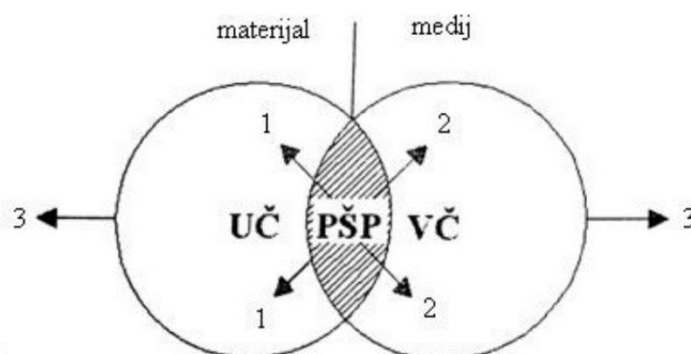
Praktični dio diplomskog rada obuhvatio je ispitivanje korozijske otpornosti dvije kvalitete sivog lijeva i jedne kvalitete nodularnog lijeva elektrokemijskim mjerenjima u mediju obične vode i umjetne morske vode. Cilj istraživanja bio je utvrditi njihovu korozijsku otpornost u uvjetima eksploatacije u morskoj vodi. Konačni rezultat ispitivanja predstavljen je kao brzina korozije izražena kao propadanje materijala u mm/godini izlaganja korozivnom mediju. U tu svrhu primijenjene su DC-tehnike i AC-tehnike ispitivanja E_{kor} , EIS, Tafel. Ispitivanja su uspješno provedena, te je svrha ispitivanja zadovoljena. Istraživanjem je ustanovljeno kako je sivi lijev nepostojan na medij umjetne morske vode, te da nije preporučljiv za primjenu u mediju morske vode. Nodularni lijev je pokazao najveću otpornost koroziji, ali sa iznosom brzine korozije od 8,79 mm/godini pripada u grupu slabo postojanih materijala i nije preporučljiv za primjenu u mediju morske vode.

2. Teorijski dio

Korozija (lat. *corrodere*, *nagrizati*, *izjedati*) je kemijski ili elektrokemijski proces između materijala, najčešće metala, i medija kojime je okružen. Korozija je spontani prirodni proces koji zahvaća metalne i nemetalne materijale. Kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal pri čemu tipično mijenja sastav svih sudionika procesa, a polazni materijal postaje neupotrebljiv.

Za proces korozije nužno je postojanje pokretačke sile koja po svojoj prirodi može biti kemijska, mehanička, biološka, električna ili neka druga. Jakost utjecaja pokretačke sile direktno utječe na brzinu korozije, međutim toj sili se suprotstavljaju fizikalni i kemijski otpori. Pokretačka sila korozije i otpori korozijskom djelovanju ovise o čimbenicima korozije. Čimbenici korozije dijele se na unutarnje i vanjske [5,6]:

- Unutarnji čimbenici korozije odnose se na materijal, i oni su: sastav materijala, prostorni raspored, veličina i oblik kristala, tekstura materijala, oblik konstrukcije, fizikalna i mehanička svojstva materijala, greške i naprezanja u materijalu.
- Vanjski čimbenici korozije su fizikalne okolnosti i priroda medija u kojima se materijal nalazi, i oni su: agregatno stanje i sastav medija, temperatura, tlak, brzina strujanja medija, biološka aktivnost, električni naboj, radijacija, itd.



Odnos čimbenika korozije ilustriran je slikom 2 [5,6].

Slika 2. Ilustracija odnosa vanjskih i unutarnjih čimbenika korozije [5]

UČ -unutarnji čimbenici, VČ – vanjski čimbenici, PŠP – područje štetnih pojava
1 – zaštita promjenom unutarnjih čimbenika, 2 – zaštita promjenom vanjskih čimbenika, 3 – zaštita odvajanjem materijala od medija (prevlačenje)

U prirodi će materijal spontano korodirati, ali kombinacija čimbenika korozije može stvoriti dovoljno jaku pokretačku silu da oštećenje materijala dostigne havariju. Drugim riječima, kombinacija vanjskih i unutarnjih čimbenika korozije može doprinijeti povećanju brzine prodiranja korozije koja je veća od očekivane pri dizajnu konstrukcije.

Zaštita materijala od korozije počiva na dva načela:

- smanjenje ili neutraliziranje pokretačke sile i
- povećanje otpora pokretačkoj sili.

Pri izboru materijala konstrukcije neophodna je informacija o korozivnoj otpornosti. Jedan od parametara otpornosti je brzina prodiranja korozije. S obzirom na taj podatak, materijal je moguće podijeliti prema veličini otpora prodiranju korozije na: aktivne, pasivne i imune materijale.

Aktivni materijali korodiraju relativno brzo i lako se raspadaju (npr. željezo). Pasivni materijali korodiraju sporo, jer pružaju veliki otpor čimbenicima korozije (npr. bakar). Imuni materijali nemaju afinitet prema koroziji i ne korodiraju (npr. zlato, platinski metali) [5].

Metoda prirasta mase je kvantitativna metoda koja daje informaciju o prosječnoj brzini prodiranja opće korozije. Metoda se zasniva na mjerenju razlike mase ispitnog uzorka prije intenzivnog podvrgavanja korozivskom mediju i nakon. Tipičan primjer je podvrgavanje čeličnog uzorka visokoj temperaturi na zraku ili u nekom drugom oksidacijskom mediju. Rezultat mjerenja je promjena mase ispitnog uzorka zbog nastanka produkata korozije. U slučaju željeznih materijala dolazi do porasta mase zbog formacije željeznih oksida. Obradom dobivenih rezultata računa se prosječna brzina korozije (v_{kor}) prema jednadžbi [6]:

$$v_{kor} = \frac{\Delta m}{S \Delta t} = \frac{m_1 - m_0}{S (t_2 - t_1)} \quad [gcm^{-2}h^{-1}] \quad (1)$$

gdje su:

v_{kor} – brzina korozije,

Δm – promjena mase uzorka uslijed djelovanja korozije,

m_1 – masa uzorka prije zagrijavanja u oksidirajućoj atmosferi,

m_2 – masa uzorka nakon zagrijavanja u oksidirajućoj atmosferi,

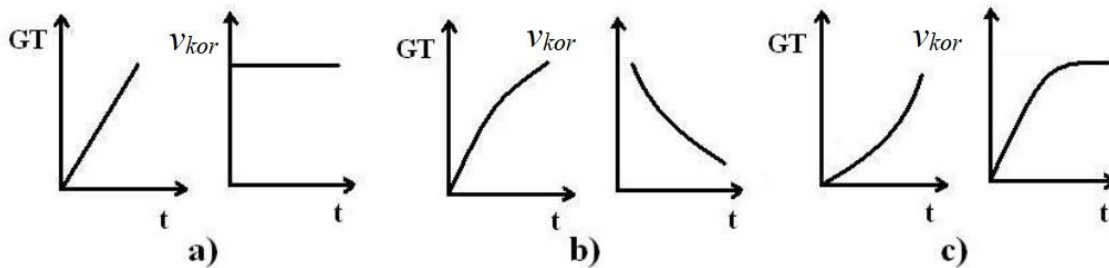
S – geometrijska površina uzorka,

Δt – ukupno vrijeme zagrijavanja uzorka u oksidirajućoj atmosferi,

t_1 – vrijeme početka zagrijavanja uzorka u oksidirajućoj atmosferi,

t_2 – vrijeme završetka zagrijavanja uzorka u oksidirajućoj atmosferi.

Brzina korozije se može mijenjati s vremenom. Slika 3 ilustrira korozivne procese pomoću koordinatnih sustava: brzina korozije (v_{kor}) u funkciji vremena (t), i gubitak težine po jedinici površine (GT) u funkciji vremena (t) [7].



Slika 3. Intenzitet prodiranja korozije [7]

a) linearno prodiranje korozije pri konstantnoj brzini, b) sporo prodiranje korozije i smanjenje brzine, c) ubrzano prodiranje korozije i porast brzine do postizanja konstantne vrijednosti

Tablicom 2 prikazana je klasifikacija metala prema brzini prodiranja korozije izražena u mm/godini. Klasifikacija služi za okvirnu predodžbu o korozijskoj otpornosti materijala [5].

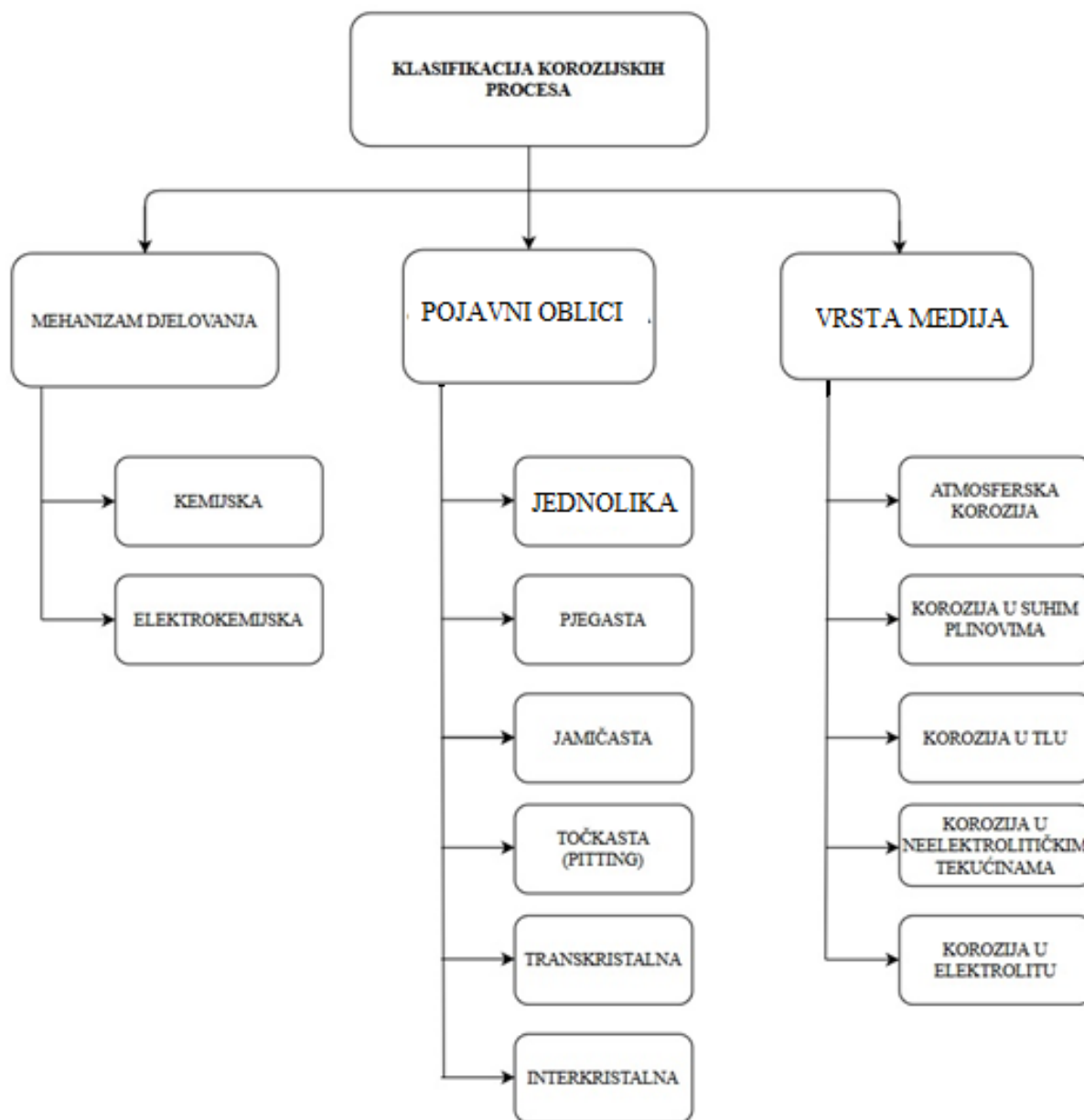
Tablica 2. Klasifikacija metala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja opće korozije [5]

Postojanost metala	Primjenjivost metala	Prosječna brzina prodiranja korozije v_{kor} , mm/god
potpuno postojan	uvijek primjenjiv	< 0,001
vrlo postojan	gotovo uvijek primjenjiv	0,001 do 0,01
postojan	obično primjenjiv	0,01 do 0,1
smanjeno postojan	ponekad primjenjiv	0,1 do 10
slabo postojan	iznimno primjenjiv	1 do 10
nepostojan	neprimjenjiv	>10

2.1. Podjela korozijskih procesa

Korozija može zahvatiti metalne i nemetalne konstrukcijske materijale. Korozijski procesi mogu zahvatiti neki materijal na različite načine ovisno o njegovoj prirodi, mediju kojemu je izložen, vanjskim uvjetima te vremenu izlaganja. Stoga je proučavanje korozije široko područje. Klasifikacija korozijskih procesa prikazana je slikom 4 i ona se zasniva na podjeli prema [8]:

- mehanizmu djelovanja,
- geometriji djelovanja,
- vrsti medija.

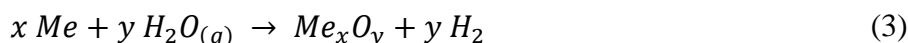
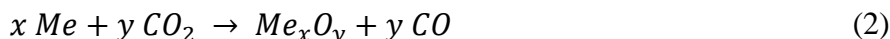


Slika 4. Klasifikacija korozivskih procesa [2,8]

2.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija posljedica je kemijskih reakcija metala i medija kojemu je izložen. Medij kemijske korozije je neelektrolit, tj. ne provodi električnu struju. Tipično se radi o suhim plinovima koji sadrže kisik ili spojeve s kisikom poput vrućeg zraka, vodene pare ili plinova izgaranja, te je moguća korozija u oksidirajućim medijima organskih tekućina.

Korozijski produkti su metalni spojevi u obliku oksida ili sulfida. Ukoliko postoji fizikalna i kemijska postojanost tih produkata, mogu stvoriti kompaktan zaštitni sloj daljnjem prodiranju korozije. Primjeri kemijske korozije metala u plinovima izgaranja i suhoj vodenoj pari dani su jednadžbama [5,8,9]:



gdje su:

Me – atom metala,

Me_xO_y – oksid metala (produkt korozije),

x, y – cijeli brojevi.

Pokretačka sila svake kemijske reakcije je kemijski afinitet između tvari, u slučaju korozije to je afinitet između metala i medija. Za odvijanje korozijskog procesa dovoljno je postojanje afiniteta između samo jedne komponente materijala i jedne komponente medija.

Mjera afiniteta A je maksimalni koristan rad kemijske reakcije koji sustav može dati pri odvijanju procesa. Taj rad je jednak smanjenju Gibbsove energije ili slobodne entalpije pri izobarno – izotermnim uvjetima. Proces korozije je egzoterman, pa je promjena entalpije negativna ($\Delta H < 0$). Afinitet A može se prikazati jednadžbom [5]:

$$W_r = A_{p,T} = (-\Delta G)_{p,T} = T\Delta S - \Delta H \quad (4)$$

gdje su:

W_r – rad kemijske reakcije procesa korozije,

ΔG – promjena Gibbsove slobodne energije,

ΔS – promjena entropije,

ΔH – promjena entalpije,

T – termodinamička temperatura,

p – tlak.

Za proučavanje korozijskog procesa potrebno je poznavati sastav, strukturu metala koji korodira, ali i stanje površine. Oštećenja, onečišćenja ili hrapavost površine otežavaju uniformno formiranje kompaktnog zaštitnog sloja produkata korozije. Kod agresivnih medija važno je poznavati sastav, koncentraciju, temperaturu i brzinu strujanja u odnosu na metal. Za određivanje brzine i tijeka korozije važna su fizikalna i kemijska svojstva produkata korozije. Fizikalni uvjeti koji povećavaju brzinu korozije su: temperatura, hrapavost površine i napreznja u materijalu. Brzina i tijek kemijske korozije ovise o [8]:

- svojstvima metala koji korodira,
- agresivnom mediju,
- produktima korozije,
- fizikalnim uvjetima.

Kemijska korozija se ne može u potpunosti izbjeći. Metode zaštite zasnivaju se na smanjenju brzine prodiranja korozije. To se postiže formiranjem kompaktnog sloja produkata korozije koji prekriva čitavu površinu i smanjenjem energetske razine reaktanata, tj. uporabom materijala na niskim temperaturama.

Brzina kemijske korozije očituje se kao brzina porasta mase sloja korozijskog produkta. Na račun smanjena mase osnovnog materijala (metala), zbog korozijskog djelovanja raste masa sloja produkata korozije. Ovisnost brzine kemijske korozije o temperaturi aproksimirana je jednadžbom [2,5,8]:

$$v_{kor} = A \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \quad (5)$$

gdje su:

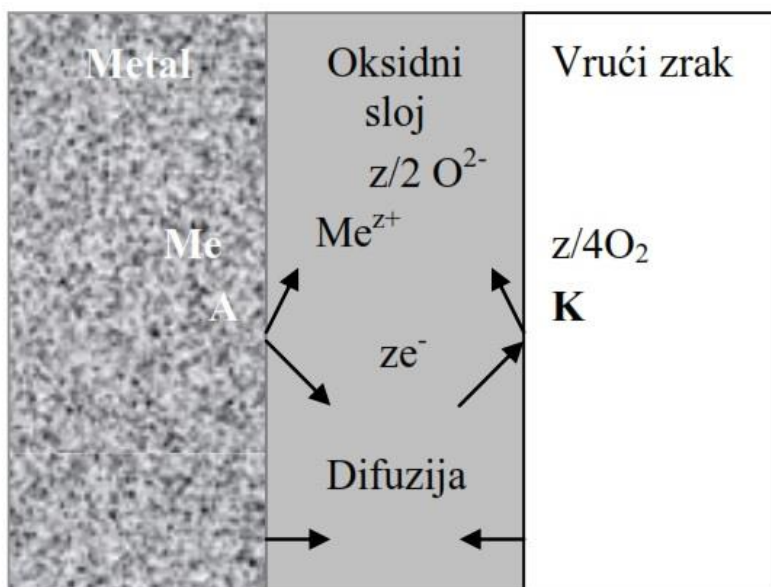
v_{kor} – brzina korozije, tj promjena mase,

A i Q – konstante,

R – opća plinska konstanta,

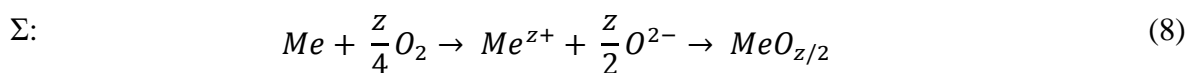
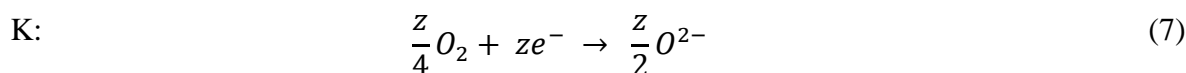
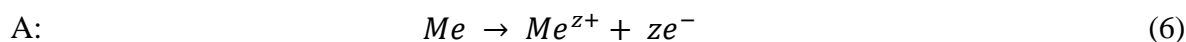
T – apsolutna temperatura.

Prema Wagnerovoj teoriji kemijska korozija može imati elektrokemijski karakter, ako se proces odvija difuzijom iona metala, iona reaktanata iz medija i elektrona kroz sloj produkata korozije poluvodičkih svojstava. Slikom 5 prikazana je površina metala koja djeluje kao anoda na kojoj se odvija oksidacija ionizacijom metala, dok je površina sloja produkta korozije katoda. Pri tome se na katodi depolarizira reaktant iz medija. Ovo je poseban slučaj korozijskog članka u kojem su produkti korozije istodobno metalni i elektrolitički vodič [1,10].



Slika 5. Wagnerova teorija oksidacije metala na vrućem zraku [1]

Dvije parcijalne reakcije definiraju oksidaciju metala prema Wagneru.



2.1.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija odvija se u mediju koji provodi električnu struju, tj. elektrolitima poput tla, vode, vodene otopine kiselina, lužina i soli. Smatra se kako je više od 95% oštećenja metala i legura korozijom uzrokovano elektrokemijskim reakcijama između materijala i okoline. Vлага prisutna u atmosferi kao prirodna posljedica vodenog ciklusa na Zemlji daje atmosferi karakter elektrolita. Brojne metalne konstrukcije i postrojenja konstantno su izložene korozijskom djelovanju.

Karakteristično za ovaj oblik korozije je odvijanje redoks procesa pri kojemu se istovremeno odvijaju reakcije redukcije i oksidacije.

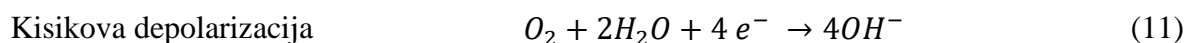
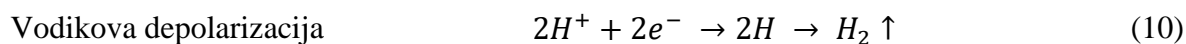
- Oksidacija je reakcija kojom tvar ili skupina tvari (reducens) oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari.
- Redukcija je reakcija kojom tvar ili skupina tvari (oksidans) veže elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari.

Opće redoks reakcije prikazane su jednadžbama [1,10]:

Anodni proces: oksidacija, ionizacija metala, otapanje metala, stvaranje elektrona



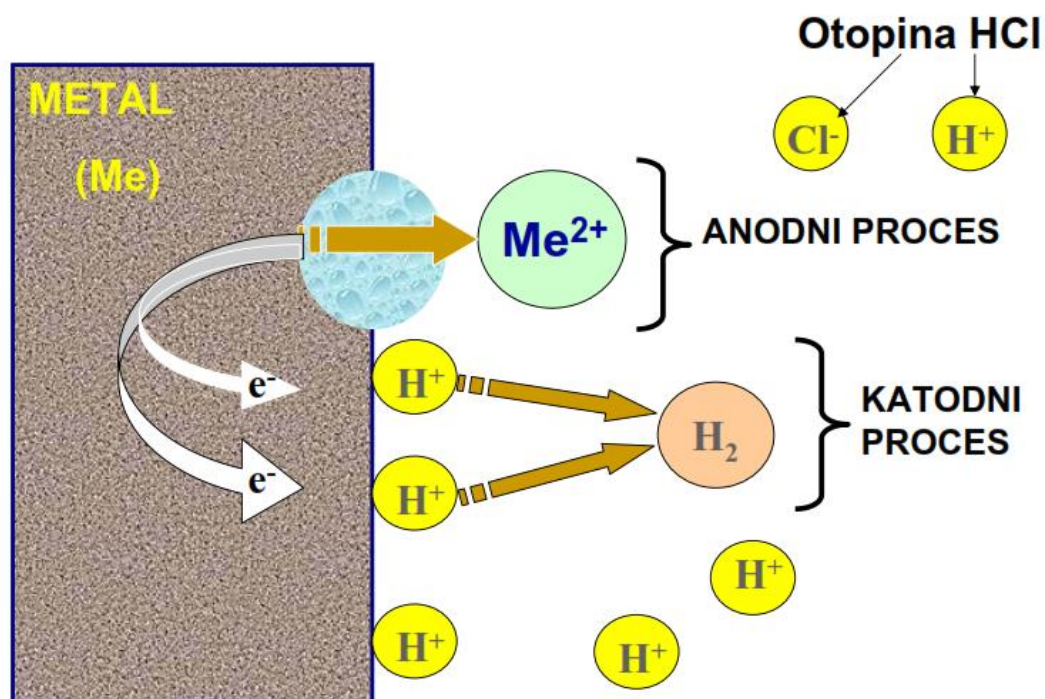
Katodni proces:



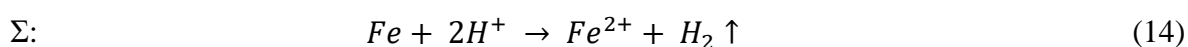
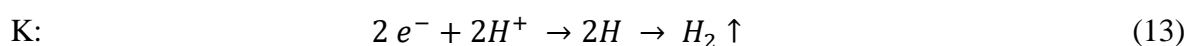
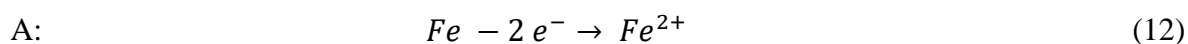
Elektrokemijska korozija može nastati na dva načina:

- 1) Kao posljedica stvaranja lokalnih korozijskih članaka (mikrogalvanski članci) zbog lokalne razlike potencijala na površini metala uronjenog u elektrolit, što se događa kada isti metal zbog homogenosti na površini čini anodu i katodu.
- 2) Stvaranjem galvanskog članka između dva metala i elektrolita. Ako je standardni potencijal jednog metala negativniji od drugog, dolazi do razlike potencijala. Anoda je manje plemeniti metal.

Elektrokemijska korozija odvija se difundiranjem atoma metala iz kristalne rešetke u medij. Najprije nastaju slobodni ioni, pa sekundarnim procesima daju molekule spoja produkta korozije. Slikom 6 ilustriran je mehanizam formiranja mikrogalvanskog članka na primjeru čelika u neoksidirajućoj kiselini prema jednadžbama [1,10]:



Slika 6. Elektrokemijska korozija metala nastala formiranjem mikrogalvanskog članka [10]



Metalna površina je prirodno nesavršena što podrazumijeva neravnomjernost korozijskih faktora. Postoje mnogi tipovi korozijskih članaka. Anoda članka nalazi se tamo gdje se metal lakše ionizira i gdje je teže odvijanje redukcije. Suprotno vrijedi za katodu. Pojavu korozijskih članaka uzrokuje neravnomjernost sastava i koncentracije elektrolita u kontaktu s metalom. Za inženjersku praksu korisno je poznavati otpornost pojedinog materijala na koroziju u medijima različitog pH. Pourbaix-ov ravnotežni dijagram obuhvaća područja imunosti, pasivnosti i korozije. Metal u području pasivnosti neće korodirati, u području imunosti može se pasivirati, a u području korozije će sigurno korodirati. Pourbaix-ov dijagram ne daje informacije o brzini i toku korozije. Slikama 7 i 8 dani su ravnotežni dijagrami za vodu i željezo. Koordinate Pourbaix-ovog dijagrama su pH-vrijednost medija i standardni redoks potencijal reakcije prema izrazima [1]:

Nernstova jednadžba za opći redoks sustav:

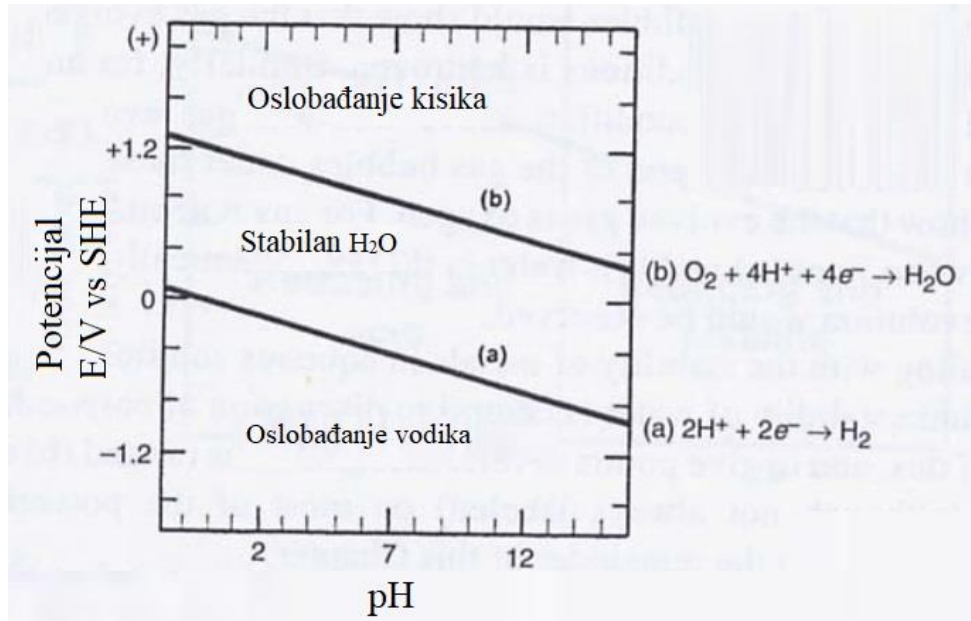
$$E_{O/R} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O^n}{a_R^m} \quad (15)$$

$$\Delta G = -zFE \quad (16)$$

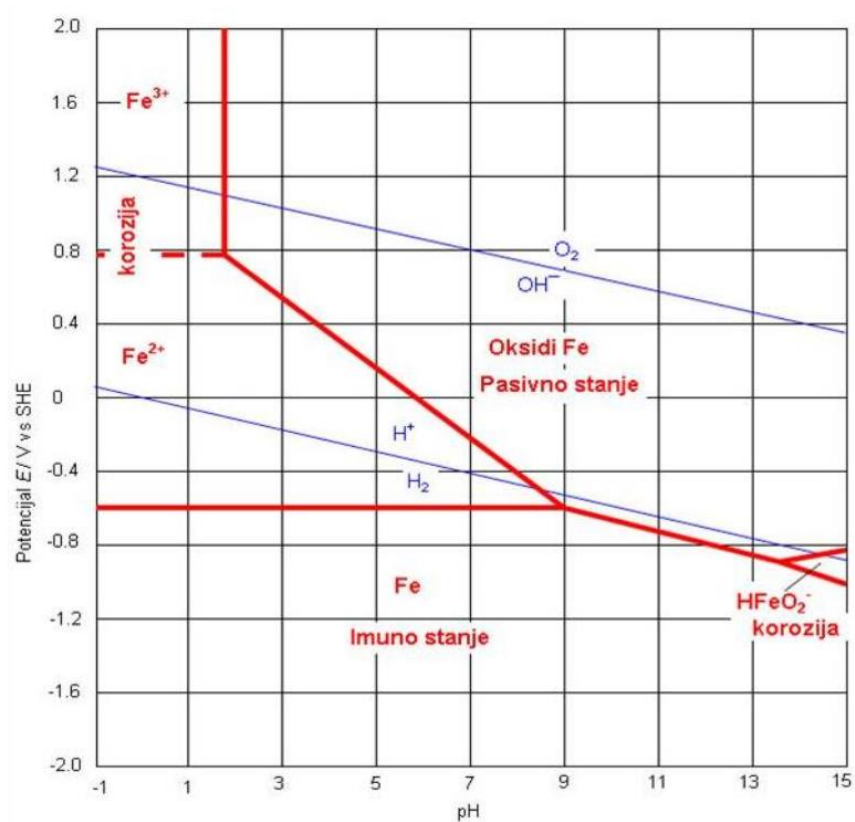
$$pH = -\log a_{H^+} = -\log \frac{K_{H_2O}}{a_{OH^-}} \quad (17)$$

gdje su:

- $E_{O/R}$ – elektrodni potencijal sustava,
- E^0 – standardni elektrodni potencijal redoks sustava,
- R – opća plinska konstanta,
- T – termodinamička temperatura,
- F – Faradayeva konstanta,
- z – broj elektrona koji se izmjenjuju u reakciji,
- a_O – aktivitet oksidiranog oblika,
- a_R – aktivitet reduciranog oblika,
- n – stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika,
- m – stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika,
- K_{H_2O} – ionski produkt vode,
- a_{H^+}, a_{OH^-} – aktivitet iona H^+ i OH^- .



Slika 7. Pourbaixov dijagram za vodu [11]



Slika 8. Pourbaixov dijagram za željezo [1]

Prosječnu brzinu korozije određuje mjesto na kojem je elektrokemijska korozija najsporija. Čimbenici koji utječu na brzinu korozije su: difuzija, temperatura, vodljivost, vrsta iona, pH otopine, elektrodni potencijal. Inhibirajući čimbenici su: rad galvanskog članka, polarizacija elektrode, otpor elektrolita i pasivacija metala. Korozija je tipično najbrža pri srednjoj koncentraciji pod uvjetom da je sama otopljena tvar elektrolit. Takva pojava vrijedi za lako topljive tvari, jer se u suprotnom ne mogu postići visoke koncentracije. Povećanjem koncentracije povećava se provodnost otopine, a taj je utjecaj izraženiji ako otopine djeluju kao depolarizatori (soli Fe^{3+} ili Cu^{2+}), tj. ako daju aktivne anione (Cl^-) ili ligande koji se vežu na katione metala. Metali se mogu podijeliti na četiri skupine prema ovisnosti prosječne brzine korozije o pH vrijednosti vodene otopine:

- metali otporni na kiseline, neutralne i lužnate elektrolite, npr. srebro, zlato, platina, rodij i drugi plemeniti metali.
- metali neotporni na jako kisele elektrolite, a postojani u slabim kiselinama, neutralnim i lužnatim elektrolitima, pri čemu su otporni na jako lužnate elektrolite, npr. nikal, krom, kobalt, nehrđajući čelici, ferosilicij i kadmij.
- metali neotporni na jako kisele elektrolite, nedovoljno postojani u slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima, a otporni na jako lužnate elektrolite, npr. ugljični čelik, sivi lijev, magnezijeve legure itd.
- amfoterni metali neotporni na jako kisele i jako lužnate elektrolite, a postojani u slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima. To su aluminij, olovo, kositar, cink, pod određenim uvjetima bakar, odnosno njegove legure [1,5,8].

2.1.3. Pojavni oblici korozije

Prema geometrijskoj karakterizaciji pojava oblika oštećenja uzrokovanih korozijom, vrijedi podjela na opću, lokalnu, selektivnu i strukturnu koroziju.

2.1.3.1. Opća korozija

Opća korozija zahvaća čitavu površinu metala i može biti ravnomjerna i neravnomjerna. Mikroskopijom je uočeno kako se neravnomjerna korozija širi sporo, pa uzrokuje hrapavost inače glatke metalne površine. Ovaj oblik korozije je najmanje opasan, lako se prati, pa je lako planirati sanaciju konstrukcije. Opća korozija zahvaća velike površine metala koje su izložene agresivnoj okolini pod ujednačenim uvjetima. Tipičan primjer je sloj hrđe na limu broda, ulične rasvjete, unutarnji promjer vodovodnih cijevi, itd. Slika 9 ilustrira razliku između ravnomjerne i neravnomjerne korozije [1].

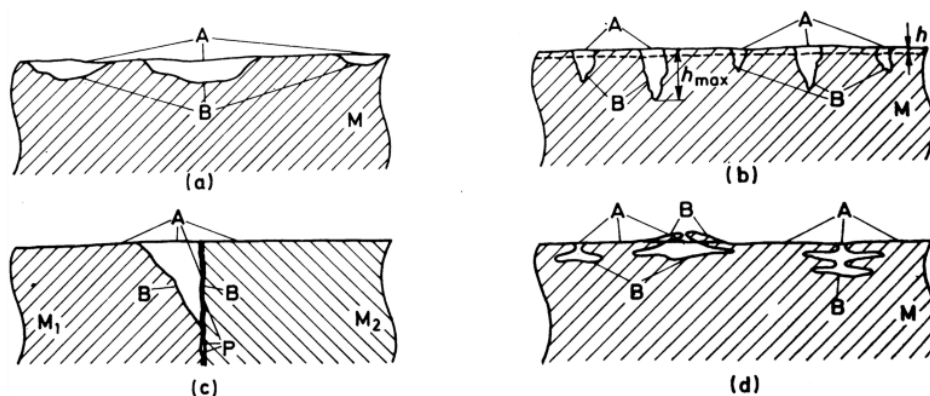


Slika 9. Opća korozija željeza [12]

a) ravnomjerna, b) neravnomjerna; A – površina materijala prije korozije, B – površina materijala nakon korozije, M – materijal

2.1.3.2. Lokalna korozija

Lokalna korozija najčešće oštećuje samo neki dio površine metala koji je potpuno ili djelomično izložen agresivnoj okolini. Ovaj oblik korozije je najrašireniji i najopasniji. Zbog lokalne pojave teško ju je predvidjeti, a time i kontrolirati. Unutarnji i vanjski faktori korozije vrlo osciliraju po realnoj površini materijala što rezultira složenim profilom površine. Ovakva situacija pogoduje stvaranju lokalne korozije. Ona može biti jamičasta, pjegasta ili školjkasta, točkasta i površinska. Slika 10 ilustrira vrste lokalne korozije [5,10].



Slika 10. Vrste lokalne korozije [13]

a) pjegasta, b) rupičasta, c) kontaktna, d) potpovršinska

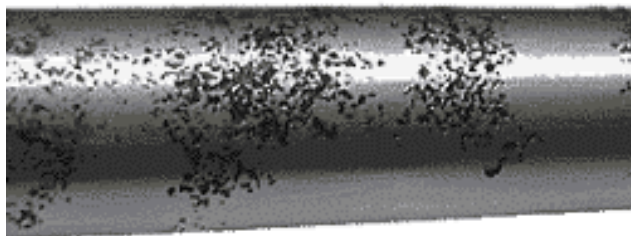
A – površina metala prije korozije, B – površina metala nakon korozije, M – materijal, h – prosječna dubina prodiranja točkaste korozije, h_{max} – maksimalna dubina prodiranja točkaste korozije, M_1 – neplemeniti metal, M_2 – plemenitiji metal

- a) Pjegasta korozija najrašireniji je oblik lokalne korozije i napada neke izložene dijelove površine. Lokalizirana je, približno je kružnog presjeka i prodire u dubinu.



Slika 11. Primjer pjegaste korozije poprečnog nosača mosta [14]

- b) Rupičasta korozija (eng. pitting corrosion) nastaje na lokalnim mjestima na kojima je oštećena zaštita od korozije. Uzrok oštećenja može biti mehaničko ili kemijsko djelovanje. Ovaj oblik korozije smatra se posebno opasnim, jer se manifestira kao sitna rupica na površini koju je teško otkriti i mjeriti. Pojava je posebno opasna kod nehrđajućih čelika koji su često izloženi mediju morske vode ili otopinama klora [15].



Slika 12. Primjer točkaste (pitting) korozije cijevi od nehrđajućeg čelika [16]

- c) Kontaktna korozija javlja se u dva oblika: galvanska korozija i korozija u procijepu. Galvanska korozija nastaje pri kontaktu dva različita metala različitih električnih potencijala u elektrolitu. Manje plemenit metal je anoda koja korodira, jer ima niži potencijal. Ovaj oblik korozije često se javlja na mjestima spoja konstrukcije, zakovice, matice i vijci, itd. Galvanska korozija može nastati indirektno, npr. taloženjem produkata korozije plemenitijeg metala na onaj manje plemenit. Takav slučaj može se javiti u kotlovima za zagrijavanje vode, gdje su kotlovi izrađeni od bakra, a distribucijski sistem cijevi od pocinčanog čelika. Abrzivno djelovanje tekuće vode uzrokuje oštećenje bakrene površine i stvara sitne čestice bakra. Čestice se talože na manje plemenit željezni materijal i tako potiče nastajanje galvanske korozije. Slika 13 prikazuje primjere galvanske korozije [1].



a)



b)

Slika 13. Galvanska korozija [17]

- a) korozija spoja ventila bojlera, b) kositreni vijak, čelična matica

Korozija u procijepu javlja se u blizini pukotina, razmaka između površina, procjepa na konstrukciji. Može nastati kao posljedica nakupljanja i zadržavanja korozivnog medija u pukotini, iako okolina nije korozivni medij. Ovaj oblik korozije moguće je izbjeći boljim dizajnom oblika, jer se tipično javlja na mjestima gdje nije omogućeno odlijevanje agresivnog medija iz okoline. Primjeri su spojevi T - profila nosivih konstrukcija poput mostova. U procjepima spoja može se zadržavati voda koja nakon nekog vremena reagira s metalnom konstrukcijom. Postupnim formiranjem korozivnog procesa i otapanjem metala, voda postaje elektrolit što se očituje porastom pH – vrijednosti. Slikom 14 prikazan je primjer korodiranog spoja [1].



Slika 14. Korozija u procijepu čelične konstrukcije mosta [18]

- d) Potpovršinska korozija nastaje kada se pitting korozija počne širiti u dubinu i širinu materijala. Površina materijala vizualno ne mora izgledati teško oštećena, ali se korozivski proces odvija sve destruktivnije. Ako ovaj oblik korozije ostane netretiran, može uzrokovati listićavost površine [1,5].

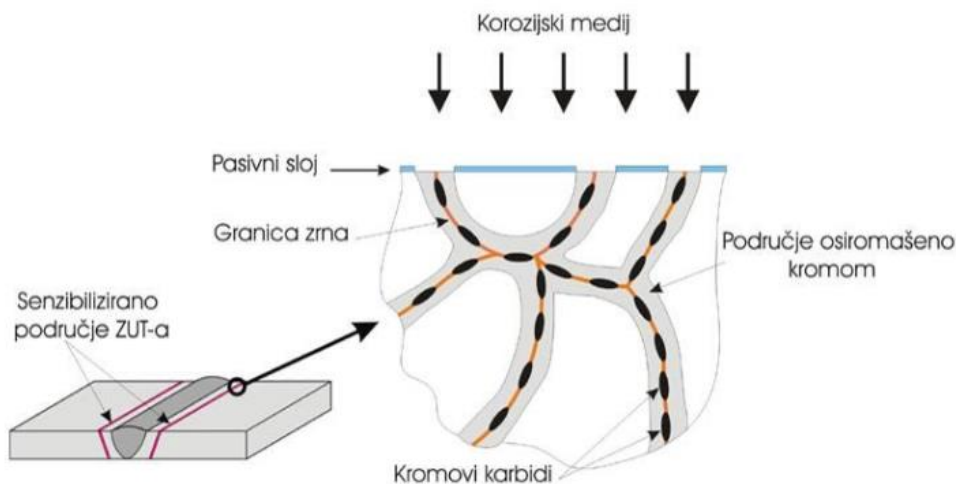
2.1.3.3. Selektivna korozija

Selektivna korozija je rijedak oblik korozije. Javlja se kao proces koji uništava jednu fazu ili jednu fazu višefaznog materijala. Pojavljuje se na površini i prodire prema unutrašnjosti korozije. Oštećenje oslabljuje materijal i moguća je iznenadna havarija, ali ne dolazi do značajne promjene dimenzija. Najčešće se javlja kod legura kao posljedica decinkacije mjedi (bakar je plemenitiji od mjedi), te kao grafitizacija sivog lijeva (fazno selektivni proces) [1,19].

2.1.3.4. Strukturna korozija

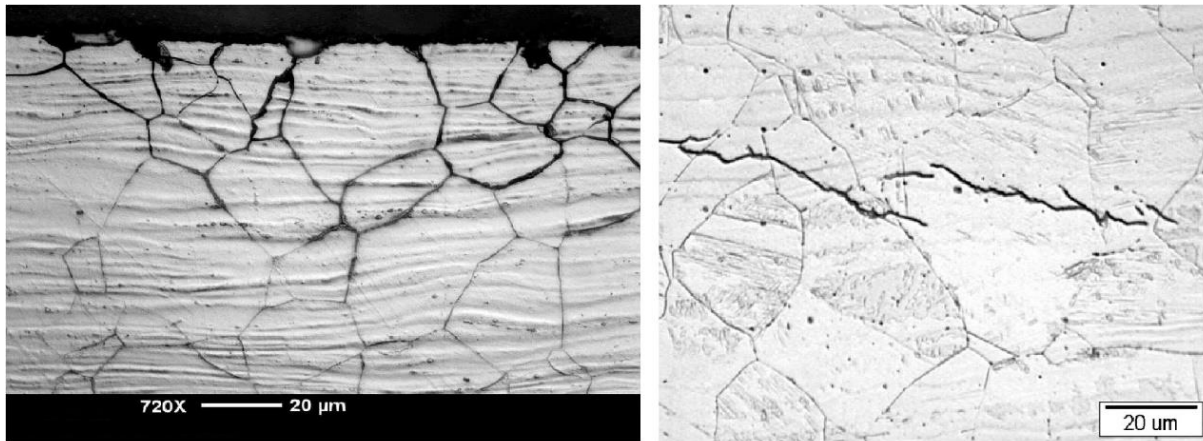
Strukturna korozija se pojavljuje u dva oblika: interkristalna korozija i transkristalna korozija. Interkristalna korozija je oblik lokalne korozije koji se formira po granici zrna metalnog materijala. Smatra se jednim od najopasnijih oblika korozije, jer oštećenje neprimjetno propagira u dubinu materijala, iznenadno smanjuje čvrstoću i žilavost što dovodi do loma. Ova korozijska pojava često se javlja kod legura i povezuje se s pojavom senzibilizacije unosom topline. Tijekom toplinske obrade ili zavarivanja mogu nastati različiti precipitati i segregati u obliku intermetalnih spojeva ili spojeva metala i nemetala. Takvi spojevi uzrokuju pojavu lokaliteta uz granice zrna gdje se formiraju mala anodna mjesta smanjene antikorozivne sposobnosti i velika katodna mjesta u obliku ostatka materijala.

Primjer je interkristalna korozija austenitnih nehrđajućih Cr-Ni čelika. Zbog velike sklonosti ugljika prema kromu, pri toplinskoj obradi čelika na temperaturama od 400 °C do 800 °C difuzijskim procesima formira se kromov karbid Cr_{23}C_6 . Karbid ima visok sadržaj kroma (>70% Cr), a okolni metal je osiromašen kromom (<12% Cr). Karbid izlučen po granici zrna postaje anoda korozijskog mikročlanka [1,8]. Mehanizam interkristalne korozije prikazan je slikom 15.



Slika 15. Mehanizam interkristalne korozije nehrđajućeg čelika (ZUT – zona utjecaja topline) [1]

Transkristalna korozija propagira kroz kristalno zrno materijala, a oštećenje se širi kroz zrna mijenjajući smjer s obzirom na orijentaciju kristala idućeg zrna. Može se pojaviti kao posljedica adsorpcije medija u mikropukotine metala, npr. adsorpcija amonijaka u pukotinu bakra ili adsorpcija kloridnih iona u pukotinu nehrđajućeg čelika. Moguća je situacija u kojoj se dio pasivnog sloja korozijskog produkta odlomi, pa formira mikrogalvanski članak s površinom metala. Također, interkristalna korozija može prerasti u transkristalnu ukoliko postoji dovoljna prepreka između zrna materijala. Oštećenje transkristalnom korozijom karakteristično je po razgranatom obliku, te se lako otkriva metalografijom pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Slika 16 prikazuje primjere strukturne korozije [19].



a)

b)

Slika 16. Strukturna korozija čelika [20,21]

a) interkristalna korozija, b) transkristalna korozija

2.2. Metode zaštite od korozije

Korozija je spontani prirodni proces koji oštećuje metale od trenutka proizvodnje. Opseg i brzina korozijskog oštećenja direktno utječu na eksploatacijski vijek nekog metalnog proizvoda. Stoga se primjenjuju metode zaštite od korozije koje se mogu podijeliti na:

- zaštita od korozije nanošenjem prevlaka,
- primjena korozijski postojanih materijala,
- konstrukcijske mjere,
- elektrokemijske metode zaštite,
- zaštita promjenom korozijskih uvjeta.

Često se u praksi primjenjuje kombinacija metoda zaštite od korozije. Metode zaštite od korozije zasnivaju se na dva osnovna načela:

- smanjenje ili poništenje pokretačke sile korozije,
- povećanje otpora pokretačkoj sili korozije [8,9,15].

2.2.1. Zaštitne prevlake

Zaštitne prevlake su najrašireniji proizvodi za zaštitu od korozije. Procjena kaže kako se preko 80% slučajeva koruzijske zaštite konstrukcija rješava odvajanjem osnovnog materijala dobrih svojstava od okoline nanošenjem zaštitnog površinskog sloja.

Primarna funkcija prevlaka je pružiti dugotrajnu zaštitu konstrukcija u širokom rasponu korozivnih medija, od izlaganja atmosferi, do najagresivnijih uvjeta u postrojenju kemijske industrije. Sekundarna funkcija prevlaka je postizanje određenih svojstava površine, zaštita od mehaničkog trošenja, povećanje dimenzija istrošenih dijelova (reparacija) ili postizanje estetskog efekta.

Površina metala treba biti dobro pripremljena kako bi se ostvario potpuni efekt zaštite nanošenjem prevlake. Priprema se sastoji od odstranjivanja površinske korozije, prašine, blata i ostalih površinskih nečistoća. Nakon toga uklanja se vlaga sušenjem i po potrebi se tretira metalna površina. Priprema površine provodi se metodama:

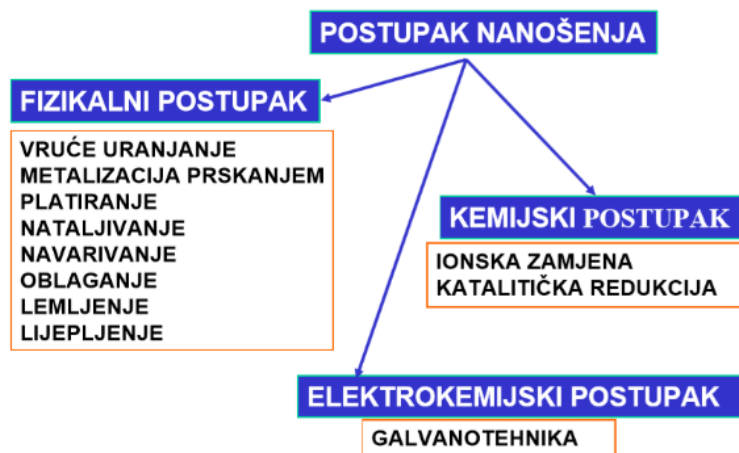
- mehaničko čišćenje brušenjem, čekićarenjem,
- čišćenje površine abrazivom: pjeskarenje, sačmarenje i drugim česticama pod mlazom komprimiranog suhog zraka,
- čišćenje plamenom: primjenjuje se kao metoda sušenja ili za reparaciju oštećene prevlake,
- tretiranje kemijskom predobradom: koristi se ograničeno i po potrebi, a vrši se uranjanjem metala u inhibiranu otopinu solne ili sumporne kiseline.

Zaštitne prevlake mogu se podijeliti u tri skupine [3,9,15]:

- metalne prevlake (npr. nikal, zlato, cink, itd),
- anorganske prevlake (npr. anodizacijske prevlake, keramika, emajl, itd.),
- organske prevlake (premazi, boje i lakovi, polimeri, itd.).

2.2.1.1. Metalne prevlake

Metalne prevlake se koriste kada je jednako važno postići zaštitu od korozije osnovnog metala i metalni karakter prevlake. Metalnom prevlakom mogu se čak i poboljšati svojstva osnovnog materijala, tj. prevlaka može pružiti bolja mehanička svojstva, toplinsku ili električnu vodljivost te bolju estetiku. Metalne prevlake moguće je nanijeti fizikalnim postupcima samo ako prevlaka dobro kvasi površinu osnovnog metala. Takve prevlake mogu povećati dimenziju konstrukcije. Kemijskim postupkom i elektrokemijskim postupkom nanose se vrlo tanke prevlake reda veličine $< 2\mu\text{m}$ [6,15]. Postupci nanošenja metalnih prevlaka prikazani su slikom 17.



Slika 17. Postupci nanošenja metalnih prevlaka [22]

2.2.1.2. Anorganske prevlake

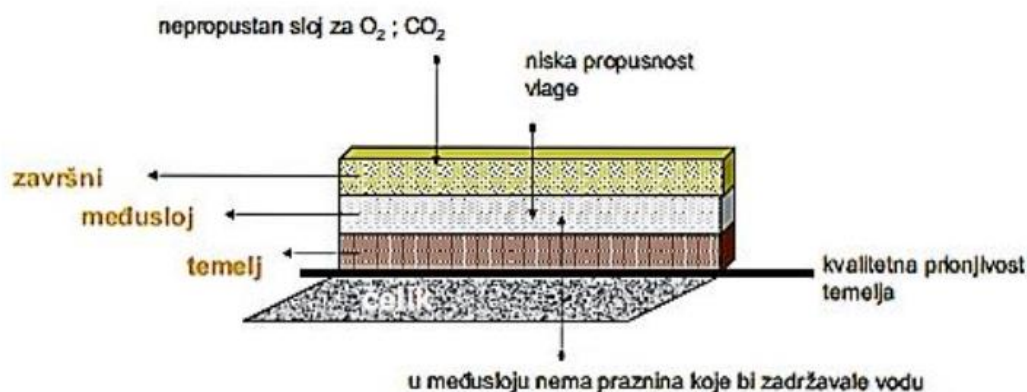
Anorganske prevlake nanose se mehaničkim ili kemijskim metodama tako da tvore film ili sloj odgovarajućeg kemijskog spoja na površini metala. Najvažniji mehanički postupak je emajliranje, a temelji se nanošenjem sloja alkalnog borosilikatnog stakla na metalnu površinu. Ovakva prevlaka koristi se za zaštitu u vrlo agresivnom mediju, ali je emajlirana prevlaka krhka i lako puca. Bolje prijanjanje prevlake omogućuje kemijsko nanošenje prevlake. Postupak se temelji na stvaranju kompaktnog zaštitnog korozijskog produkta na površini osnovnog metala. Prevlake mogu biti oksidne, fosfatne, kromatne i druge. Slika 18 prikazuje tipičan primjer emajlirane prevlake [8,15].



Slika 18. Emajlirano posuđe [23]

2.2.1.3. Organske prevlake

Organske prevlake su razne vrste premaza i one čine najrašireniji oblik zaštite metala od korozije. Relativno su jeftini i dostupni, lako se nanose pa je i reparacija oštećenja lako provediva. Osim zaštite metala, premazi mogu biti obojeni pa pružaju i estetski efekt. Premazi djeluju tako što odvajaju metal od okoliša formiranjem nepropusnog sloja na površini osnovnog materijala. Moraju biti dovoljno postojani u okolini u kojoj se primjenjuju. Premazi se nanose u više slojeva, a svaki sloj ima određenu ulogu u postupku zaštite. Slikom 19 prikazan je presjek površine metala sa slojevima zaštitne organske prevlake [15].



Slika 19. Zaštitni slojevi organske prevlake [24]

2.2.2. Korozijski postojani materijali i konstrukcijske mjere

Izbor materijala prvi je korak provođenja ispravnih konstrukcijskih mjera. Važan je zadatak pri projektiranju konstrukcije, često i najstroži budući da uvjetuje trajnost i sigurnost konstrukcije. Korozijski postojaniji materijal je onaj koji pri istim korozivnim uvjetima, tj. istom mediju, pokazuje manju sklonost koroziji ili ga korozija oštećuje manjom brzinom. Kriterij izbora mogu biti: mehanička svojstva, vijek trajanja, estetski izgled itd. Međutim, obično je presudni kriterij niža cijena. Tablica 2 daje oglednu informaciju o korozijskoj postojanosti konstrukcijskih metala.

Ispravne konstrukcijske mjere podrazumijevaju poznavanje svih uvjeta životnog ciklusa konstrukcija, npr.: medija u kojemu će biti u eksploataciji, sva opterećenja, moguća oštećenja, oblik konstrukcije, itd. Dobrim dizajnom geometrije i oblika konstrukcije mogu se spriječiti slučajevi zadržavanja korozivnog medija ili erozivnog djelovanja okoline, a samim time umanjiti pojave lokalne korozije [5,15].

2.2.3. Elektrokemijske metode zaštite

Elektrokemijske metode zaštite metala zasnivaju se na održavanju metala u području potencijala pasivacije (pasivno stanje) ili pri potencijalima nižim od stacionarnih (imuno stanje) kada ne korodira. Na ovaj način se provodi zaštita metalnih konstrukcija koje su uronjene ili uklopljene u agresivni medij, npr.: cjevovodi, brodovi, rezervoari, izmjenjivači topline itd. Podjela elektrokemijske zaštite ovisi o načinu polarizacije, pa može biti katodna ili anodna [9,15,25].

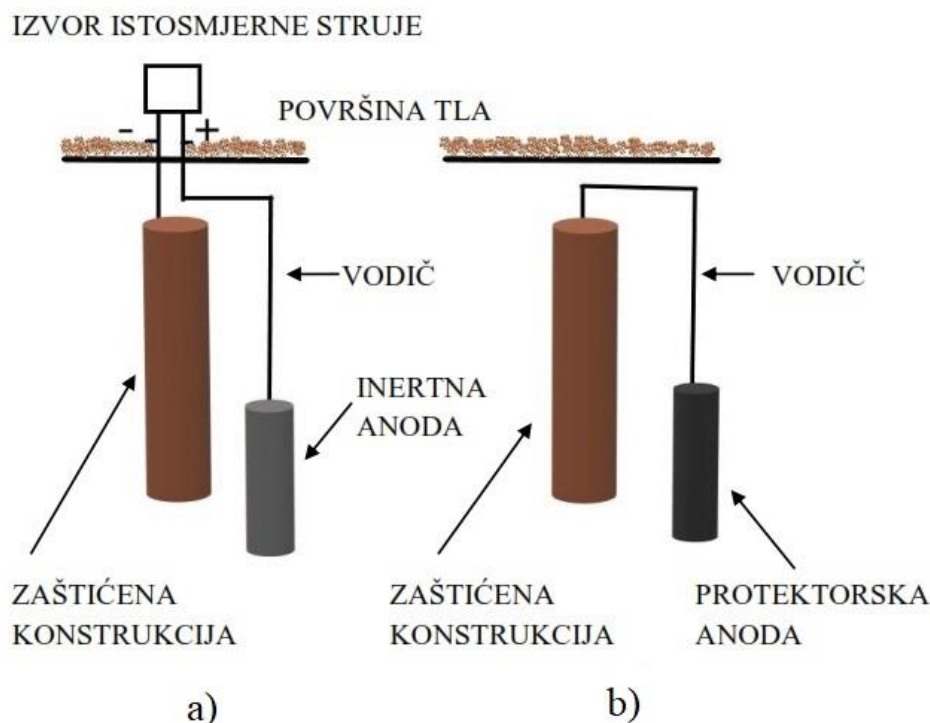
2.2.3.1. Katodna zaštita

Katodna zaštita se temelji na usporavanju korozije pomicanjem potencijala metala u negativnom smjeru pomoću katodne polarizacije tako da metal postane imun. Katodna zaštita može se postići:

- vanjskim izvorom struje i,
- zaštitom protektorom, tj. žrtvovanom anodom.

Zaštita vanjskim izvorom struje provodi se tako da se metal koji treba zaštititi spaja na negativan pol istosmjerne struje. Metal koji je anoda ne mora imati niži potencijal od katode, tj. štice metal, jer izvor struje stvara promjenu potencijala polariteta u zatvorenom strujnom krugu tako što dovodi elektrone katodi i nadomješta one otpuštene anodi. Anode mogu biti topljive, npr. ugljični čelik ili netopljive, npr.: ugljen, nikal, olovo grafit. Potrebna električna struja dovodi se uređajima: generatori i ispravljači. Ova metoda se rijetko primjenjuje sama, već služi kao dodatna zaštita uz zaštitu premazima.

Zaštita protektorom ostvaruje se kontaktom metala koji treba zaštititi s manje plemenitim metalom. Ovdje je anoda protektor koji se otapa, a konstrukcija je katoda na kojoj se uspostavlja elektrodni potencijal. Čelične konstrukcije štite se pomoću anoda od: cinka, magnezija, aluminija i njihovih legura. Aluminijske konstrukcije štite se pomoću anoda od: čistog cinka ili legura magnezija. Ova metoda je povoljna kao primarna zaštita. Ne ovisi o izvoru električne struje, jeftinija je, ali je nedostatak potreba za zamjenom potrošenih anoda i potreba za kontrolom [5,8,15]. Slika 20 ilustrira metode katodne zaštite.



Slika 20. Katodna zaštita metala [6]

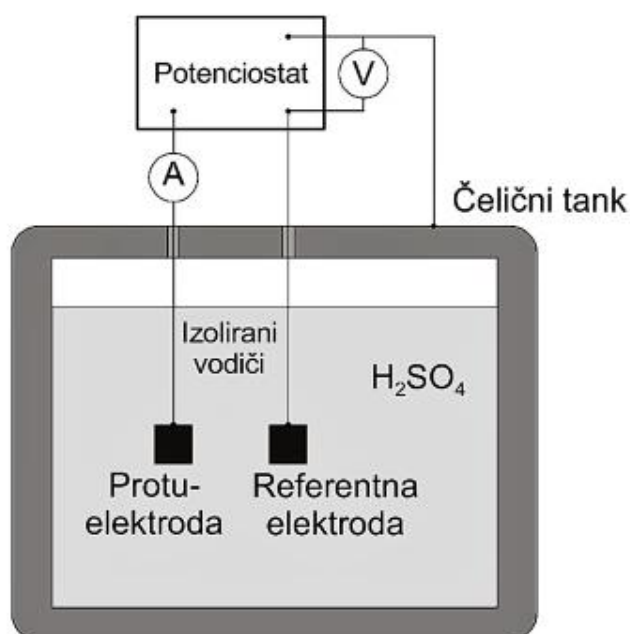
a) zaštita vanjskim izvorom struje, b) zaštita protektorom

2.2.3.2. Anodna zaštita

Anodna zaštita metala zasniva se pomakom elektrokemijskog potencijala metala u pozitivnom smjeru uspostavljanjem anodne polarizacije. Provođi se na dva načina:

- uporaba izvora istosmjerne struje i ,
- protektorom, tj. spoj s elektropozitivnijim metalom.

U oba slučaja metal konstrukcije koji treba zaštititi ponaša se kao anoda. Anode se otapaju do njihove pasivacije formiranjem zaštitnog sloja produkta korozije. Vrijeme otapanja treba biti što kraće. Metoda se smatra skupom zbog potrebe za instalacijom potenciostata, pa se rijetko primjenjuje. Primjer primjene je zaštita čeličnog spremnika u mediju jakog oksidacijskog sredstva, npr. H_2SO_4 [5,8,15].



Slika 21. Anodna zaštita čeličnog spremnika uporabom izvora istosmjerne struje [24]

2.2.4. Zaštita promjenom korozivnih uvjeta

Zaštita metala u korozivnim otopinama koje se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju može se postići modifikacijom korozivnog medija. Smanjenje korozivnog utjecaja medija provodi se na dva načina [8,26]:

- uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine,
- uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu.

Aktivatori su tvari koje ubrzavaju proces korozije. Aktivatori i ostale tvari koje povećavaju djelovanje korozije uklanjaju se: neutralizacijom kiselina, uklanjanjem kisika, i soli iz otopine, smanjenjem vlage zraka i uklanjanjem čvrstih čestica.

Inhibitori korozije su organske ili anorganske tvari koje dodavanjem u agresivni medij u malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do prihvatljive vrijednosti. Inhibitori djeluju tako da se iz vodenih ili drugih otopina adsorbiraju na površinu metala ili s njima reagiraju formirajući tanku prevlaku koja štiti metal. Djelovanje inhibitora osjetljivo je na promjenu koncentracije, pa je malo odstupanje dovoljno da se postigne suprotni efekt od traženog. Inhibitori se upotrebljavaju kao smjese više inhibirajućih tvari, a razlog je njihovo selektivno djelovanje. Više je podjela inhibitora, pa se razlikuju: anodni, katodni, organski, taložni i hlapljivi inhibitori [8,26].

2.3. Metode ispitivanja korozivne otpornosti

Korozivna ispitivanja se provode u svrhu [8,27]:

- izbora optimalnih konstrukcijskih materijala,
- razvoja novih konstrukcijskih materijala,
- utvrđivanja korozivnog ponašanja određenog konstrukcijskog materijala, odnosno područja njegove upotrebljivosti,
- kontrole kvalitete konstrukcijskog materijala ili provođenja zaštite,
- izbora zaštitnih postupaka ili sustava zaštite,
- određivanja djelotvornosti novih zaštitnih postupaka,
- određivanja agresivnosti nekog medija,
- dijagnostike oštećenja i
- istraživanja mehanizma korozije i zaštite.

U metode ispitivanja korozije ubrajaju se [8]:

- kontrola površine metala,
- gravimetrijske metode,
- volumetrijske metode,
- analitičke metode,
- konduktometrijske metode mjerenja dubine pittinga,
- ubrzane metode i
- elektrokemijske metode.

2.3.1. Kontrola površine metala

Vizualnom inspekcijom površine metala mogu se odrediti žarišta korozije, postotak nagrižene površine, njihova veličina i broj, oblik korozije, boja produkata korozije. Kontrola se provodi optičkim metodama golim okom ili pomoću optičkih uređaja (mikroskop, optički i elektronski) čime se dobiva uvid u makro i mikro komponente korozije.

Raspored i veličinu korozije na površini metala nekada je teško otkriti optičkim metodama, pa se korozija može otkriti pomoću indikatora. Primjer je feroksilna proba primjenom kalijeva heksacijanoferata (III) i fenolftaleina. U neutralnom mediju kalijev heksacijanoferat ($K_3Fe(CN)_6$) daje Fe^{2+} -ionu plavo obojenje, tzv. Berlinsko modriilo $KFe[Fe(CN)_6]$ koji je indikator za anodna mjesta. Fenolftalein je u lužnatom mediju crven pa su katodna mjesta obojena crveno.

Defektoskopija uključuje radiografske metode, prozračivanje, ultrazvučne, magnetske i elektromagnetske zrake, fluorescentne i radioaktivne indikatore za pukotine. Korozijski produkti mogu se identificirati klasičnom kemijskom analizom, elektronskom difrakcijom, IC – difrakcijom ili nuklearnom magnetskom rezonancom [8,27].

2.3.2. Volumetrijske metode

Djelovanjem procesa korozije moguća je promjena volumena vodika i kisika u okolini. Mjerenje volumena vodika provodi se u elektrokemijskim korozijskim procesima u mediju kisele otopine. Budući da je u kiselim otopinama primarna katodna reakcija redukcija vodika, mjerenjem volumena razvijenog vodika određuje se brzina korozije metala.

Mjerenjem volumena potrošenog kisika može se konstruirati krivulja tijeka koja daje informaciju o prosječnoj brzini korozije [8,27].

2.3.3. Analitičke metode

Kvantitativno ispitivanje koncentracije produkata korozije u otopini medija provodi se za korozijske procese u kojima su produkti ioni, a ne spojevi. Primjenjuju se spektrofotometrijske, polarografske, kolorimetrijske i druge analitičke metode [8,27].

2.3.4. Mjerenje dubine pittinga

Rezultati metode daju orijentacijsku informaciju o korozijskom oštećenju, jer su nepouzdati na malim uzorcima i u kratkom intervalu ispitivanja. Mjerenje dubine pittinga provodi se mikrometarskim kompaktorom s baždarenom kazaljkom i pipalom. Nogari kompaktora postave se na nekorodiranu čistu površinu osnovnog metala. Pipalo se utiskuje predodređenom silom pomoću opruge u centar korozije. Rezultat mjerenja je razlika visine nogara i vrha pipala [8,27].

2.3.5. Ubrzana ispitivanja

Ubrzanim ispitivanjima nastoji se proučiti proces korozije na nekom metalu tako da se stvore uvjeti veće brzine korozije nego što su u realnim uvjetima eksploatacije materijala. Brzina korozije se povećava utjecajem na vanjske čimbenike poput sastava medija, temperature, itd. Rezultati metode su nepouzdana jer je teško procijeniti preveliko ubrzanje za neki vremenski interval ispitivanja [8,27].

2.3.6. Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode ispitivanja korozijskog procesa omogućuju široki raspon proučavanja korozijskog procesa. Navedeno proizlazi iz činjenice da su reaktanti procesa korozije nabijene čestice. Analizom elektrodnih procesa eksperimentalno se određuju ovisnosti između jakosti struje – gustoća struje i elektrodnog potencijala – prenapon. Promjena razlike potencijala u elektrokemijskom dvosloju direktno utječe na brzinu korozije, dok su veze između brzine korozije, struje i potencijala karakteristične za određenu reakciju.

Elektrokemijske metode ispitivanja omogućuju dobivanje informacije o vrsti korozijskog djelovanja, brzini korozije i djelovanju inhibitora. Osim toga, metode su jeftine i relativno brze [8,27].

2.3.6.1. Mjerenje potencijala

Elektrodni potencijal je razlika između metala i standardne elektrode u zatvorenom električnom krugu. Mjerenjem potencijala određuje se stacionarni potencijal, tj. onaj napon pri kojemu struja ne prolazi. Poznavanje stacionarnog potencijala omogućuje sprječavanje utjecaja polarizacije ispitivane elektrode, referentne elektrode i električnog otpora strujnog kruga na rezultat ispitivanja. Također, poznavanjem razlike potencijala dobiva se informacija o anodnom ili katodnom upravljanju korozije, što daje uvid u promjenu mehanizma korozije s vremenom. Mehanizam korozije određuje se s obzirom na to da li pozitivira (pasivira) ili negativira (depasivira) potencijal. Konačno, mjerenje potencijala daje uvid u djelovanje inhibitora i sastojaka elektrolita, također se može ustvrditi kakav je utjecaj kontakta s drugim metalima. Mjerenjem potencijala ne može se dobiti kvantitativno informacija o brzini korozije.

Mjerenje potencijala vrši se pomoću voltmetra, a mjeri se elektromotorna sila između radne elektrode (ispitivani materijal) i neke referentne elektrode poznatog i stalnog potencijala. Obično je to neka standardna elektroda (npr. kalomel elektroda) [8,27].

2.3.6.2. Određivanje brzine elektrokemijske korozije

Zahvaljujući elektrokemijskoj prirodi procesa korozije, intenzitet korozije može se odrediti nizom tehnika. Osnovna podjela tehnika je:

- tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike, eng. direct current techniques),
- tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike, eng. alternating current techniques).

Najčešće se upotrebljavaju DC-tehnike metode mjerenja i to potencioštatička i galvanostatička polarizacija. Tehnike za cilj imaju snimanje krivulja polarizacije s koordinatama struja – napon. Na osnovu tih krivulja dobiva se široka slika o ponašanju ispitivanog metala u nekom određenom korozivnom mediju. Elektrokemijska ćelija, u kojoj se provode ispitivanja, sastoji se od tri elektrode:

- radna elektroda (ispitivani materijal),
- referentna elektroda (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/CuSO₄, itd.),
- pomoćna protuelektroda (Pt, grafit, itd.).

Radna elektroda je ispitni uzorak. Referentna elektroda služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode, jer je njezin potencijal konstantnog iznosa. Protuelektroda služi za zatvaranje strujnog kruga s radnom elektrodom pri čemu se omogućava protok struje tijekom mjerenja.

Mjerenja se provode pomoću potenciostata, tj. elektroničkog uređaja za kontrolu električnog napona ili galvanostata, tj. uređaja za kontrolu toka električne struje. Elektrokemijskim ispitivanjima najčešće se provodi mjerenje promjene potencijala između elektroda.

Kada je metal uronjen u elektrolit, na njegovoj se površini uspostavlja stacionarno stanje pri čemu se razlika potencijala izjednačava s korozivskim potencijalom E_{kor} . Pritom, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije istog su iznosa, ali suprotnog smjera ($|i_a| = |i_k| = i_{kor}$). Ako stacionarno stanje nije uspostavljeno, tj. korozivske reakcije nisu u termodinamičkoj ravnoteži, korozivski potencijal razlikuje se od ravnotežnog potencijala katodne i anodne reakcije za iznos koji nazivamo prenapon η [8,27,28].

Ako je metal polariziran na neki potencijal koji se razlikuje od korozivskog, brzina anodne reakcije nije ograničena brzinom difuzije jednog od produkata od granice faza pa se u tom slučaju anodna komponenta gustoće struje računa prema izrazu [27-29]:

$$i_a = i_{kor} e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} \quad (18)$$

Ukoliko brzina katodne reakcije nije ograničena brzinom difuzije jednog od reaktanata do granice faza, katodna komponenta gustoće struje računa se prema izrazu [27-29]:

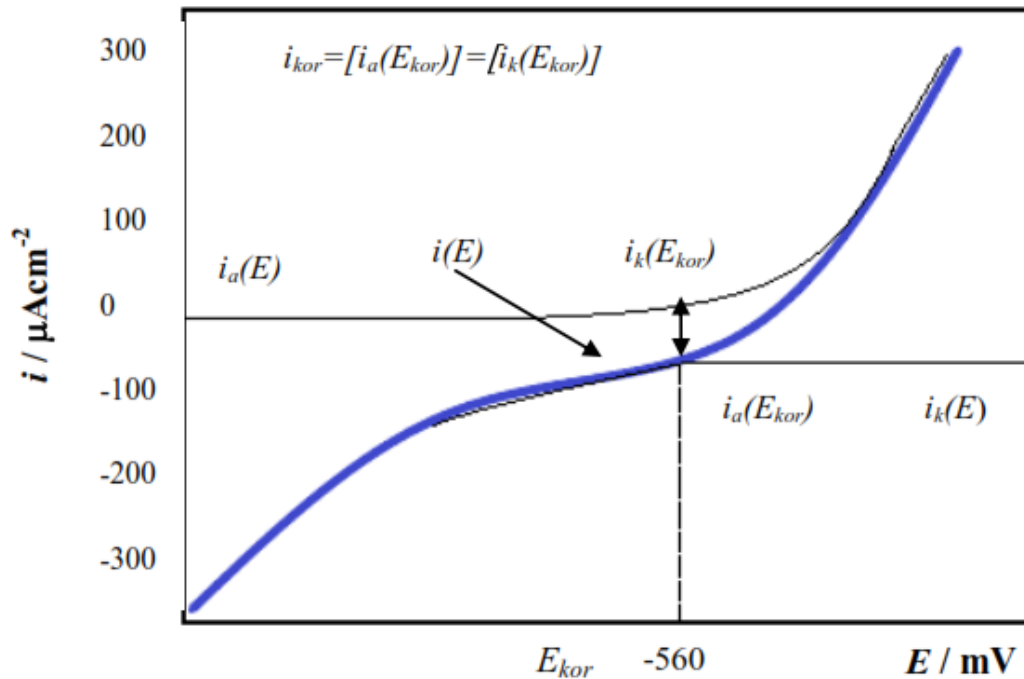
$$i_k = i_{kor} e^{-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \quad (19)$$

Ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija koje nisu pod difuzijskom kontrolom opisana je Wagner – Traudovom jednadžbom [27-29]:

$$i = i_a - i_k = i_{kor} \left[e^{\frac{2,303\eta}{b_a}} - e^{-\frac{2,303\eta}{b_k}} \right] \quad (20)$$

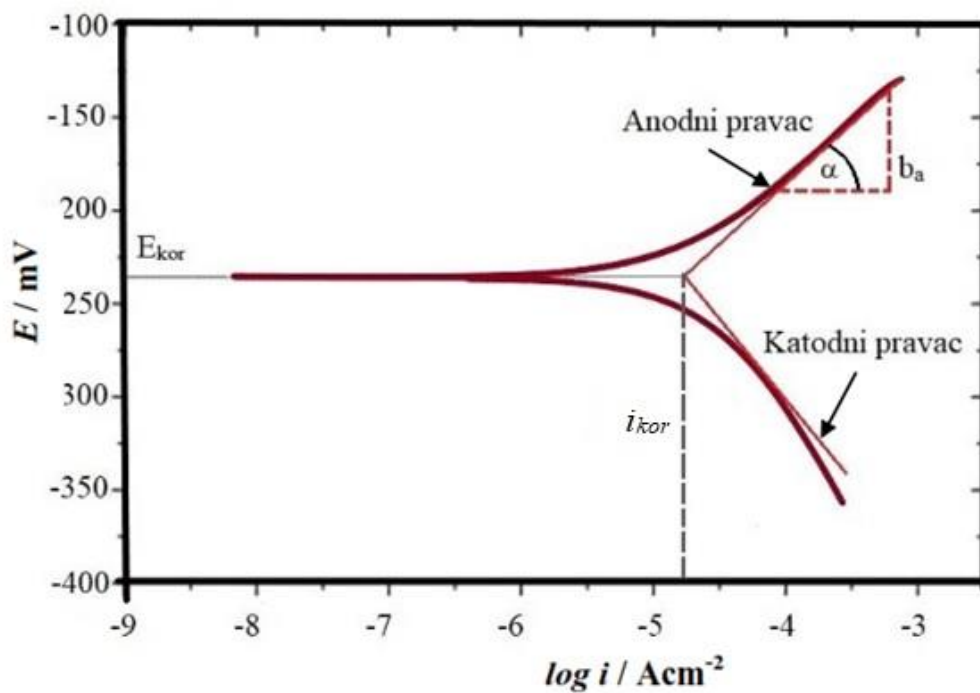
gdje su: $\eta = E - E_{kor}$ – prenapon, α – koeficijent prijenosa, z – broj izmjenjenih elektrona, F – Faradayeva konstanta, b_a i b_k – Tafelovi nagibi.

Wagner - Traudovom jednadžbom izražava se ovisnost prenapona o struji na granici faza metala i elektrolita. Slikom 22 prikazan je primjer polarizacijske krivulje prema Wagner - Traudovoj jednadžbi i krivulja parcijalne anodne i katodne struje prema jednadžbama za anodnu komponentu gustoće struje i katodnu komponentu gustoće struje. Vrijednosti korozijskih parametara su: $E_{kor} = -560$ mV, $i_{kor} = 30 \mu\text{Acm}^{-2}$, $b_a = 60$ mV/dekadi i $b_k = 120$ mV/dekadi [29].

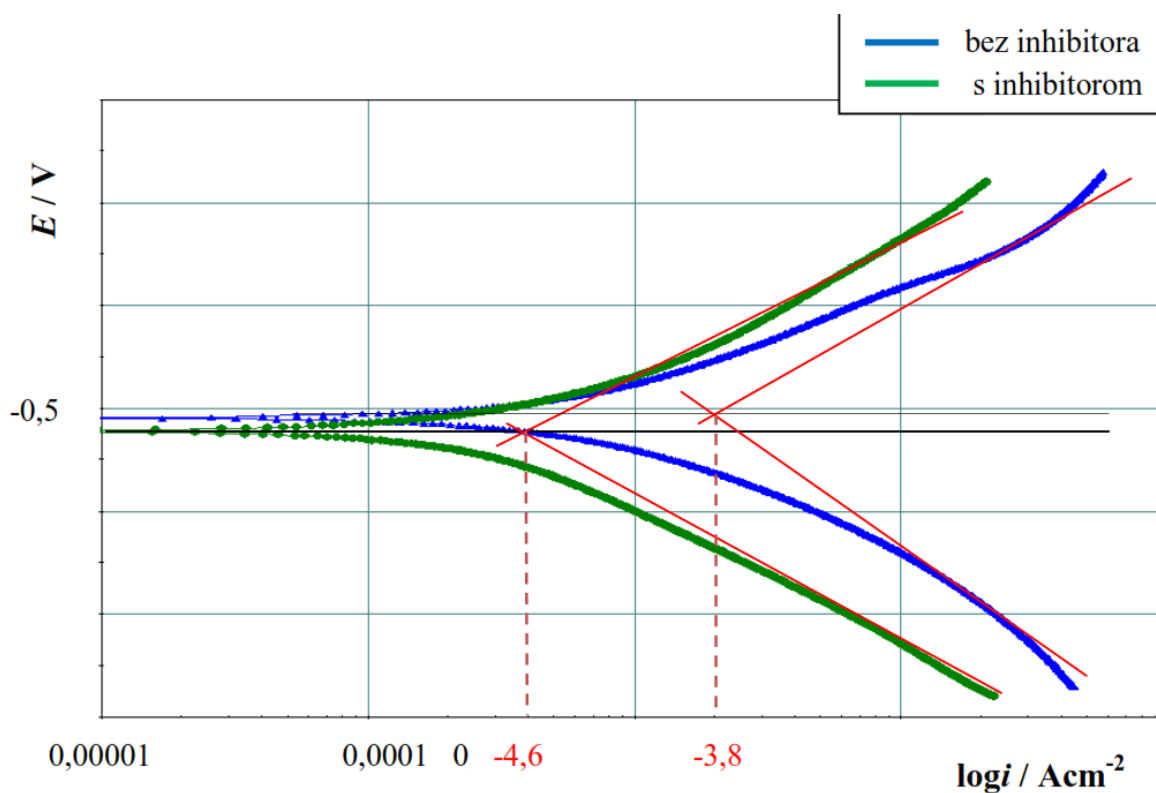


Slika 22. Polarizacijska krivulja, parcijalna anodna i katodna gustoća struje [6]

Tafelova metoda najčešća je grafička metoda za određivanje korozijskih parametara. Slika 23 prikazuje primjer određivanja korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije kojom se dobiva sjecište, tj. tražena gustoće struje korozije i_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} . Tafelovom metodom moguće je usporediti djelovanje inhibitora na proces korozije. Slikom 24 prikazana je krivulja polarizacije uzorka niskougličnog čelika u mediju 0,5 M H_2SO_4 i s dodatkom inhibitora u mediju 0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ g/L tiouree [6].



Slika 23. Princip Tafelove ekstrapolacije [6]

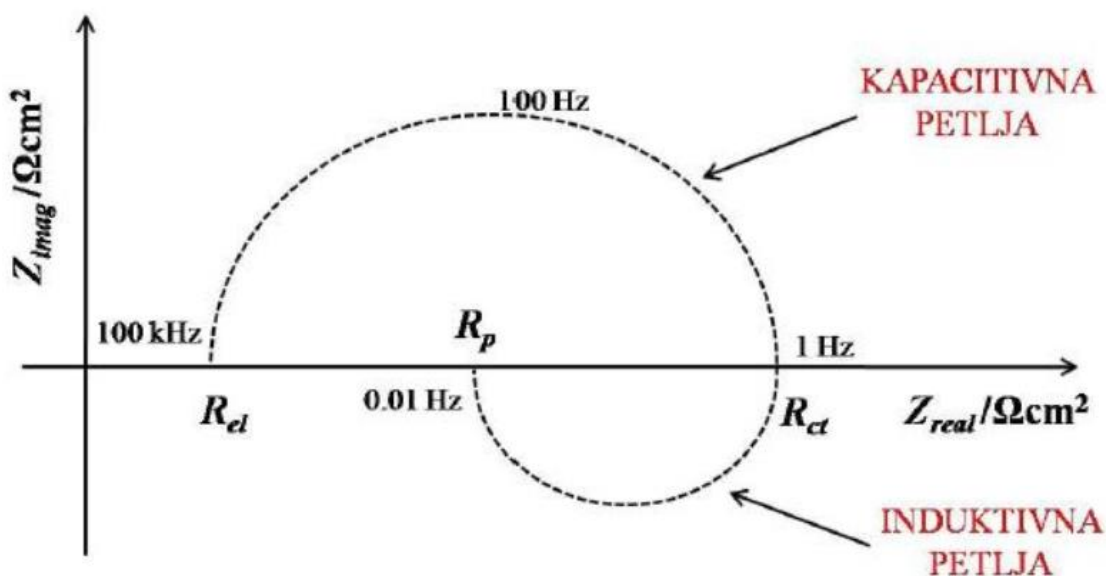


Slika 24. Krivulja polarizacije niskougličnog čelika u agresivnom mediju sumporne kiseline bez dodatka inhibitora i s dodatkom inhibitora tiouree [6]

Metode određivanja intenziteta korozije pomoću tehnika s izmjeničnom strujom (AC-tehnike) razvijene su sedamdesetih godina prošlog stoljeća. Prva AC-tehnika koristila se za određivanje polarizacijskog otpora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na napon ili jakost izmjenične struje kao funkcije frekvencije. Metoda EIS se provodi tako da se mjeri impedancija u širokom intervalu sinus signala od 0,01 Hz do 100 kHz. Dobiveni podaci provedenog eksperimenta mogu se prikazati na različite načine, a najčešći su prikazi Nyquistov i Bodeov dijagram.

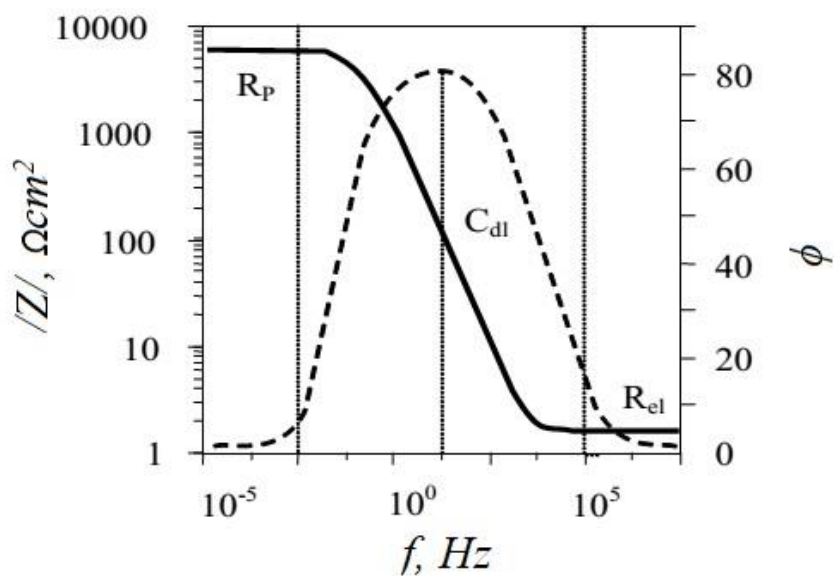
AC-tehnike imaju prednost u primjeni u odnosu na DC-tehnike u slučaju kada se provode ispitivanja elektrokemijskih reakcija na granici faza. Primjenom DC-tehnike s polarizacijom dolazi do narušavanja sustava što uzrokuje promjenu stanja površine elektrode i okolnog medija. Kod AC-tehnika ne dolazi do narušavanja sustava, jer nije uključena linearna promjena potencijala. AC-tehnikama je moguće provoditi mjerenja u otopinama male vodljivosti [8,27].

Nyquistov dijagram impedancijskog spektra grafički prikazuje ovisnost imaginarnu komponente impedancije Z_{imag} u odnosu na realnu komponentu Z_{real} i za svaku pobudnu frekvenciju. Dijagram se sastoji od kapacitivne petlje i induktivne petlje. Slika 25 prikazuje Nyquistov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava na kojemu je vidljivo da je na višim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmovim otporom elektrolita R_{el} . Na nižim frekvencijama gdje kapacitivna petlja siječe os x nalazi se polarizacijski otpor R_p [8,27,28].



Slika 25. Nyquistov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava [8]

Bodeov dijagram impedancijskog spektra grafički prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta ϕ , o logaritmu frekvencije f . Slikom 26 prikazan je Bodeov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava [8,27].



Slika 26. Bodeov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava [8]

Iz grafičkih prikaza rezultata mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) dobivaju se korisne informacije o prirodi elektrokemijskog sustava koji se ispituje. Npr.: polarizacijski otpor, otpor elektrolita, kapacitet električnog dovosloja (fenomen adsorpcije ili desorpcije), otpor prijenosa naboja na granici faza otopina/elektroda, itd [8,27].

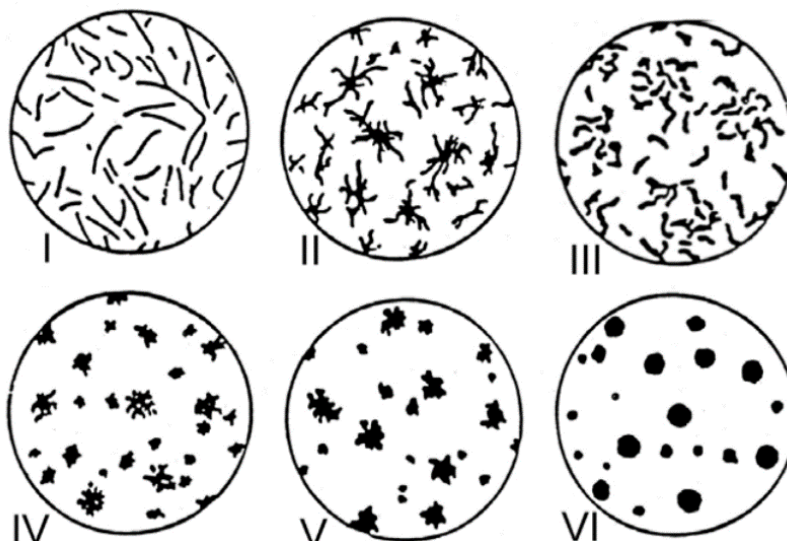
2.4. Korozijsko ponašanje željeznih lijevova

Željezni ljevovi su skupina legure željeza s ugljikom kao osnovnim legirajućim elementom. Čelični ljevovi sadrže do 2,014 mas% C, a željezni ljevovi sadrže iznad 2,014 mas.% C. Tipični kemijski sastav sivog lijeva i nodularnog lijeva prikazan je tablicom 3, a udio legirajućih elemenata ukupno može biti veći od 10 mas.%. Stabilnim skrućivanjem sivog i nodularnog lijeva ugljik se izlučuje u obliku grafita [30].

Tablica 3. Udio legirajućih elemenata u kemijskom sastavu sivog lijeva i nodularnog lijeva [30]

Kemijski element	% u sivom lijevu	% u nodularnom lijevu
ugljik	2,5 – 4,5	3,2 – 3,8
mangan	0,3 – 1,2	< 0,5
silicij (grafitizator)	1 – 4	2,4 – 2,8
fosfor	0,4 – 1,5	< 0,045
sumpor	< 0,1	< 0,01
magnezij ili cerij (nodulatori)	-	0,5

Norma EN ISO 945-1:2012 definira oblik grafitnih čestica u željeznim ljevovima. Mogući pojavni oblici grafita prikazani su slikom 27. Za sivi ljev karakterističan je tip I, tj. listićavi grafit, dok je za nodularni ljev karakterističan tip VI, tj. nodularni grafit [31,32].



Slika 27. Klasifikacija oblika grafita prema HRN EN ISO 945-1:2012 [31]

Sivi i nodularni ljev koriste se kao konstrukcijski materijal u izradi kućišta motora i generatora, kliznih ležajeva, komunalnih konstrukcija, željeznica, elemenata peći, sustava distribucije kapljevine (cijevi, ventili, pumpe, itd.). Konstrukcije načinjene od željeznih ljevova u eksploataciji su konstantno izložene više ili manje agresivnom mediju, pa su podložne oštećenju korozijom [32].

Željezni ljevovi tipično lako korodiraju i u relativno blagim medijima, dok medij vlažne atmosfere, vode, vodenih otopina soli i kiselina uzrokuju jako korozivno djelovanje.

Željezo je termodinamički nepostojano u kontaktu s kisikom na što ukazuje iznos promjene Gibbsove slobodne energije za formiranje stabilnog mineralnog oksida hematita prema izrazu (21). Izrazima (22) i (23) dani su standardni elektroodni potencijali [8,32,33].

$$\Delta G^0(Fe/Fe_2O_3) = -742 \text{ [KJ/molFe}_2\text{O}_3] \quad (21)$$

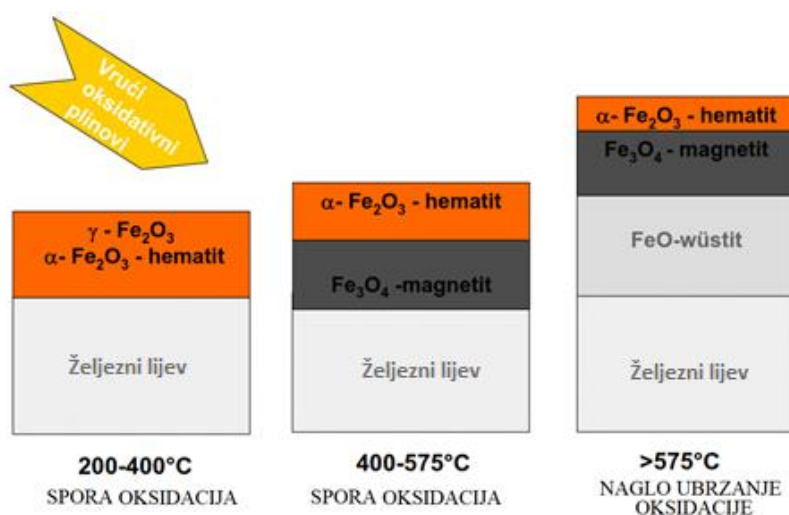
$$E^0(Fe/Fe^{2+}) = -0,440 \text{ [V]} \quad (22)$$

$$E^0(Fe/Fe^{3+}) = -0,040 \text{ [V]} \quad (23)$$

Korozija se može pojaviti u obliku ravnomjerne opće, lokalne, selektivne, strukturne korozije, a mogući su pojavni oblici posebnih vrsta korozije. Uzroci korozije su:

- nizak prenapon izlučivanja vodika na željezu,
- nizak prenapon redukcije kisika,
- korozijski produkti na željezu pružaju malu zaštitu od korozije,
- mala sklonost željeza pasiviranju.

Produkti opće korozije željeza nude određenu zaštitu od djelovanja korozivnog medija, ali samo ako je sloj zaštite kompaktan i u potpunosti odvaja površinu metala od okoline i ne propušta medij. Slikom 28 prikazani su slojevi korozijskih produkata na željeznom lijevu redosljedom formiranja izlaganjem na vrućem zraku. Porastom temperature raste brzina korozije. Na temperaturnom intervalu 200 – 400 °C uočljivi su inicijalni produkti korozije na površini. Na temperaturnom intervalu 400 -575 °C formiraju se slojevi produkta korozije u obliku magnetita (Fe_3O_4) i hematita ($\alpha - Fe_2O_3$). Na temperaturama iznad 575 °C reakcija oksidacije se naglo ubrzava, pa nastaje okujina od debelog sloja vistita (FeO). Slojevita struktura produkata korozije može se prikazati omjerom [6,8]:



$$FeO : Fe_3O_4 : \alpha - Fe_2O_3 = 100 : 10 : 1 \quad (24)$$

Slika 28. Slojevi produkata korozije visokotemperaturne oksidacije željeznog lijeva [10]

Specifična pojava za sivi lijev je selektivna korozija koja nastaje odvajanjem željeza od čestica listićavog grafitu. Ovo se događa kada je brzina korozije dovoljno mala da se teško razvija ravnomjerna opća korozija, što za posljedicu ima vrlo lošu raspodjelu listićavog grafitu u mikrostrukтури. Mehanizam korozije se temelji na formiranju stabilnog galvanskog članka u kojem je grafit katoda, a okolno željezo anoda. Takva pojava je moguća kod nodularnog lijeva, ali pravilni nodularni oblik grafitu omogućuje stabilan međusloj produkata korozije koji zaustavljaju daljnje propagiranje korozijskog djelovanja.

Prisutnost klorida i pukotina, procjepa, loše geometrije konstrukcije stvaraju uvjete pogodne za formiranje pitting i potpovršinske korozije. Ovakvi pojavni oblici korozije tipični su za medije razrijeđenih alkalnih sulfata, morske vode i otopina antimonovog triklorida ($SbCl_3$). Koroziju je moguće izbjeći primjenom legiranih ljevova. Uspješnim se pokazala primjena silicijem visokolegiranih ljevova uz dodatak nikla, kroma i molibdena.

Do sada je jedini uočen slučaj interkristalne korozije željeznog lijeva u mediju amonijevog nitrata (NH_4NO_3). Medij je posebno opasan za nelegirane ljevove.

Konstrukcije od željeznog lijeva koje su opterećene trajnim naprezanjem sklone su pojavi napetosne korozije. Budući da ljevovi pokazuju sličnu korozijsku otpornost kao opći čelici, napetosna korozija ih zavaća u istim agresivnim medijima [33].

2.4.1. Utjecaj legiranja željeznog lijeva na korozijsku otpornost

Legiranjem željeznog lijeva mogu se postići zadovoljavajuća antikorozivna svojstva koja čak premašuju ona kod općih čelika. U tom smislu, silicij je najvažniji legirajući element. Silicij je uvijek prisutan u željeznom lijevu i to u funkciji grafitizatora, pa se do udjela od 3% konvencionalno ne smatra legirajućim elementom. Povećanje udjela silicija s 3% na do 16%, iznimno 18%, stvara visokolegirani lijev koji ima povoljna antikorozivna svojstva.

Silicij promovira formiranje jakog i kompaktnog filma na površini željeza. Film se razvija relativno sporo, pa se u eksploataciji u mediju kiselina i lužina očekuje određeni stupanj korozijskog oštećenja do pasivacije površine. Silicijski ljevovi otporni su na koroziju u svim kiselinama osim u fluorovodičnoj i sumpornoj kiselini. Najveća otpornost sivog lijeva na sumpornu kiselinu (pri svim temperaturama i koncentracijama) se postiže pri sadržaju silicija od 16,5%. Problem silicijskih ljevova je pad mehaničkih svojstava u odnosu na niskolegirane i nelegirane ljevove. Silicijski lijev je krt, lako lomljiv i niže vlačne čvrstoće, pa je potrebna veća pažnja pri manipulaciji odljevaka u proizvodnji i primjeni. Loš je toplinski vodič, pa se odvođenje topline pri skrućivanju odvija puno brže nego u središtu odljevka. To rezultira nastankom zaostalih naprezanja i puknuća u odljevku. Zato se silicijski ljevovi obično podvrgavaju toplinskoj obradi radi uklanjanja zaostalih naprezanja. Prema standardu ASTM A 518A silicijski ljevovi klasificiraju se u tri kvalitete prema tablici 4 [32,33].

Tablica 4. Kemijski sastav sivih ljevova visokolegiranih silicijem prema ASTM A 518A [34]

Legura	C [%]	Mn _{max} [%]	Si _{max} [%]	Cr [%]	Mo [%]	Cu [%]
Kvaliteta 1	0,65 – 1,1	1,50	14,20 – 14,75	0,50 max	0,5 max	0,50 max
Kvaliteta 2	0,75 – 1,15	1,50	14,20 – 14,75	3,25 – 5,00	0,40 – 0,60	0,50
Kvaliteta 3	0,70 – 1,10	1,50	14,20 – 14,75	3,25 – 5,00	0,20 max	0,50 max

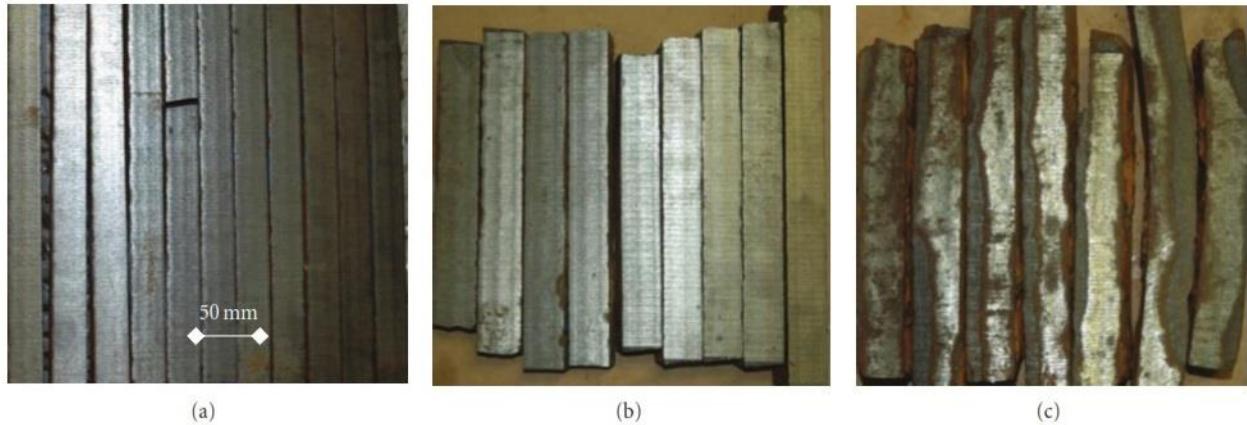
Legiranje ljevova niklom omogućuje stvaranje zaštitnog filma na površini legure. Nikal se dodaje u kombinaciji s kromom, a udio nikla je tipično oko 4%. Željezni ljevovi mogu biti visokolegirani s 12% ili više nikla. Takva legura ima nešto manja antikorozivna svojstva nego silicijski lijev, ali su mehanička svojstva bolja nego kod nelegiranog lijeva. Takva legura otporna je prema koroziji uzrokovanj erozijom.

Krom se može dodati kao samostalni legirajući element ili u kombinaciji sa silicijem i niklom radi poboljšavanja nekih svojstava. U kombinaciji s niklom rafinira grafit i mikrostrukturu željezne matrice. Time se postiže antikorozivno ponašanje u mediju morske vode i slabih kiselina. Legiranjem s udjelom od 15% do 30% kroma, postiže se korozijska otpornost prema oksidirajućim kiselinama [32,33].

2.4.2. Korozija vodovodnih cijevi izrađenih od lijevanog željeza

Uporaba lijevanog željeza kao materijala za proizvodnju cijevi prisutna je više od 150 godina. Sve do nedavno su materijali na bazi željeza bili osnovni u izradi kapljevinskih transportnih sustava, npr. vodovod, cjevovodi postrojenja itd. Takve konstrukcije su konstantno izložene korozivnom mediju tla ili vlažne atmosfere. Velika količina infrastrukture mora se redovno mijenjati zbog oštećenja nastalim korozivnim procesima. Razmjer i intenzitet takvog oštećenja je raznolik i ovisan je o lokalnim uvjetima eksploatacije. Istraživanja korozijskog djelovanja raznolikog medija na konstrukcije od lijevanog željeza neophodna su za stvaranje modela kojima bi se moglo predvidjeti i detektirati oštećenja, te osigurati veći eksploatacijski vijek konstrukcije [35].

Uzorci vodovodnih cijevi su zanimljivi za proučavanje korozijskih procesa, jer se radi o konstrukcijama koje su istovremeno izložene različitim agresivnim medijima (tlo + voda ili neki drugi fluid) dugi vremenski period. Obično se laboratorijska ispitivanja korozije provode simulacijom uvjeta eksploatacije aktivatorima korozije, ili se uzorci izlažu jako agresivnom mediju kraći vremenski period u razmjeru od jednog sata, više sati, više dana do mjesec dana. Jedno istraživanje bavilo se proučavanjem korozijskog djelovanja na uzorcima uzetim iz tri različite vodovodne cijevi koje su završile svoj eksploatacijski vijek. Sve tri cijevi bile su u aktivnoj eksploataciji oko 90 godina. Primjećeno je kako je, uz očekivanu opću koroziju, najveće oštećenje uzrokovano lokalnom pitting korozijom uniformnog rasporeda i podjednake dubine prodiranja. Uzorkovanje cijevi provedeno je na način da su se na različitim mjestima svake od cijevi izrezale po tri ploče nazivne dimenzije 450 x 450 mm, a potom su pripremljeni ispitni uzorci rezanjem ploča na nazivnu dimenziju 35 x 25 mm. Takvim uzorkovanjem omogućeno je ispitivanje širokog raspona korozijskih uvjeta. Slika 29 prikazuje izrezane ispitne uzorke, dok je tablicom 5 dan njihov kemijski sastav i mikrostruktura [36].



Slika 29. Uzorci rezani iz (a) – cijev 1, (b) – cijev 2, (c) – cijev 3 [36]

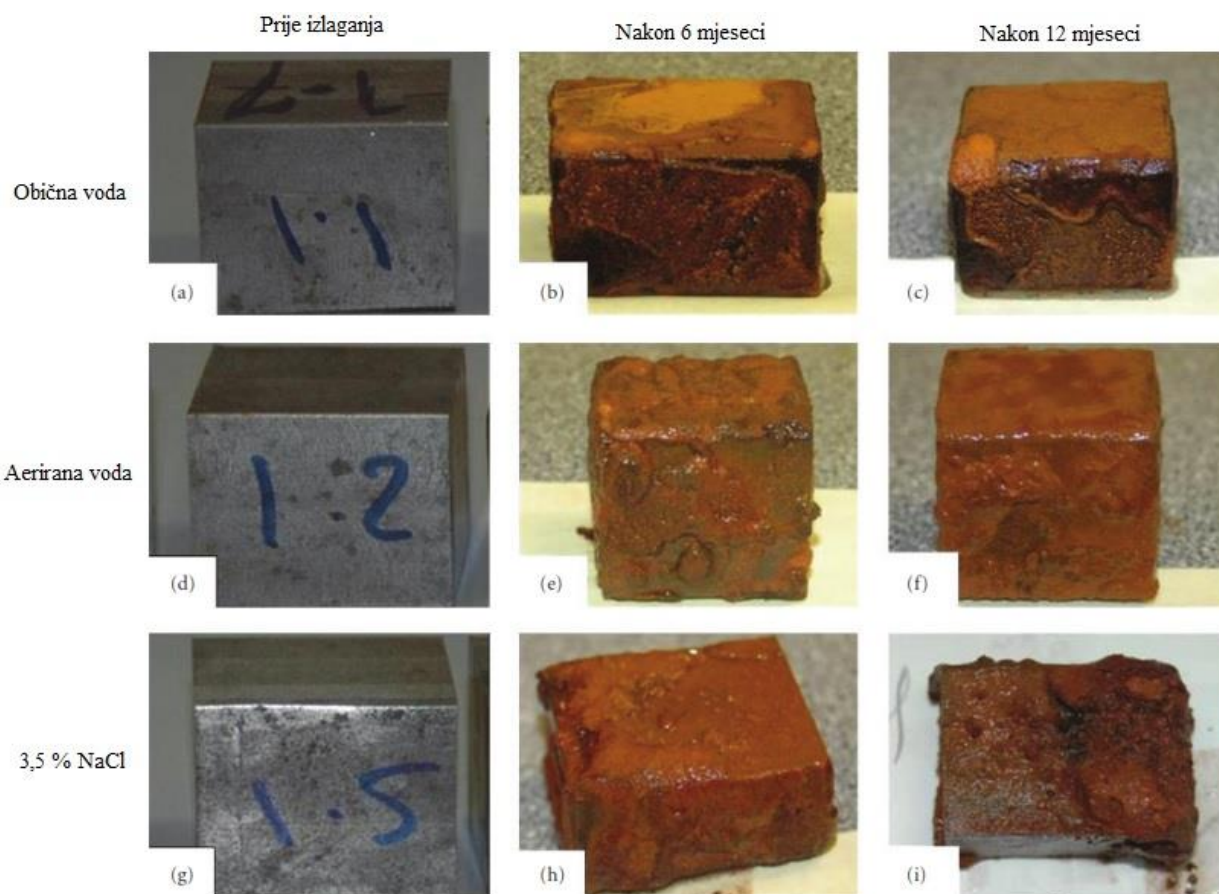
Tablica 5. Kemijski sastav i kompozicija mikrostrukture uzoraka [36]

Cijev	C [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	Mn [%]	V [%]	Mo [%]
1	3,23	2,7	0,60	0,12	0,60	0,08	-
2	2,75	2,35	1,20	0,08	0,50	0,10	-
3	3,20	2,36	0,30	0,20	0,70	0,05	0,01
Cijev	Grafit [%]	Perlit [%]	Ferit [%]	Cementit [%]			
1	17	50	25	8			
2	18	25	47	10			
3	13	70	10	7			

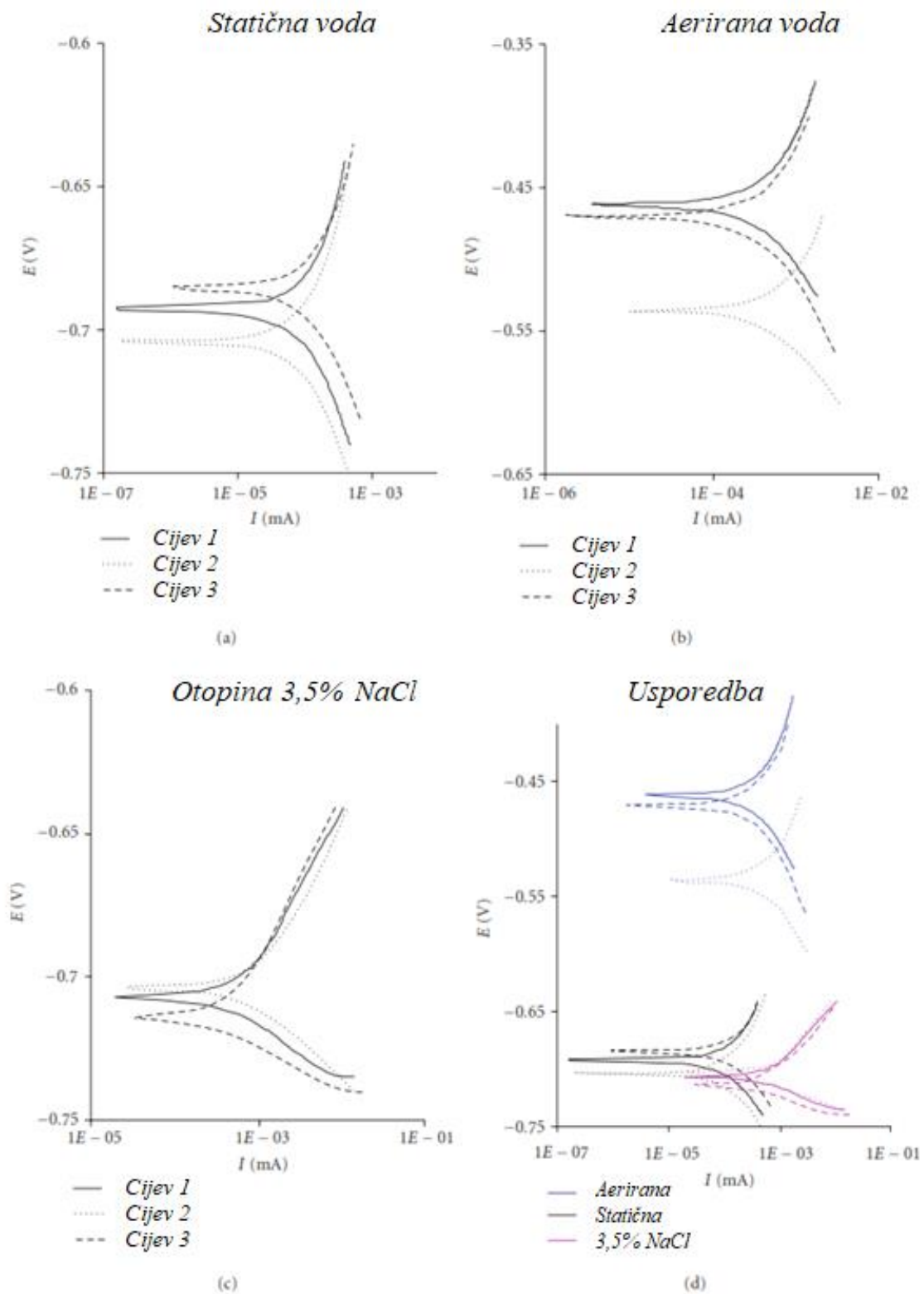
Na prikazanim uzorcima proveden je niz ispitivanja. Kemijski sastav uzoraka i produkata korozije dobiven je spektroskopijom dispergiranim X-zrakama, potom je mikrostruktura analizirana metodama optičke mikroskopije i pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Provedena su korozijska ispitivanja DC-tehnikom istovremeno na sve tri grupe uzoraka u tri različita medija. Tri različita korozivna medija pripremljena su u tri zasebne posude koje su ujedno i reakcijske posude u kojima se provodi elektrokemijsko ispitivanje. Prva posuda sadržavala je 15 L obične statične vode. Druga reakcijska posuda bila je spojena s vanjskim spremnikom preko cirkulacijskog sustava s pumpom. Taj sustav ispunjen je ukupnim volumenom 25 L obične vode. Konstantno miješanje pumpanjem vode iz vanjskog spremnika u reakcijsku posudu ($0,3 \text{ mm}^3/\text{s}$) stvorio je korozivni medij aerirane vode. Treća reakcijska posuda bila je ispunjena agresivnim medijem 15 L vodene otopine 3,5 % NaCl. Ta otopina koristila je kao referentno ispitivanje u trajanju od 6 mjeseci. Uzorci materijala cijevi 1, cijevi 2, cijevi 3 povezani su u seriju i djeluju kao radna elektroda, referentna elektroda je zasićena kalomel elektroda, a protuelektroda je grafitni štap. Ukupno trajanje ispitivanja za medij obične vode je 12 mjeseci. DC polarizacija i crtanje Tafelovih nagiba započelo je nakon 6 mjeseci stajanja uzoraka uz kontrolna očitavanja svakih 30 dana. Ispitivanja su provedena u kontroliranim atmosferskim uvjetima pri stalnoj temperaturi $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Rezultati ispitivanja prikazani su tablicom 6. Slika 30 prikazuje formiranje i izgled sloja produkata korozije na površini uzorka za pojedini medij kroz vremenski period ispitivanja, dok su Tafelove polarizacijske krivulje za svaku skupinu uzoraka prikazane slikom 31 [36].

Tablica 6. Tafelovi nagibi i brzina korozije uzoraka cijevi za različite medije [36]

Otopina i vrijeme mjerenja	Cijev	b_a [mV/dekada]	b_k [mV/dekada]	v_{kor} [mm/godina]
Statična obična voda nakon 12 mj.	1	123,5	131,0	0,074
	2	116,9	118,85	0,12
	3	182,0	197,0	0,12
Aerirana obična voda nakon 12 mj.	1	207,6	215,5	0,286
	2	223,7	233,0	0,239
	3	179,9	187,3	0,303
Vodena otopina 3,5% NaCl nakon 6 mj.	1	82,4	84,5	0,69
	2	31,0	31,6	0,53
	3	29,1	29,7	0,3



Slika 30. Formiranje i izgled sloja produkata korozije na površini uzorka za pojedini medij kroz vremenski period [36]



Slika 31. Tafelove polarizacijske krivulje uzoraka u različitom mediju [36]

Rezultati istraživanja pokazali su kako je medij aerirane vode agresivniji nego medij statičke vode. Za medij vode karakterističan je mehanizam korozije uvjetovan otapanjem željeznih iona u otopinu i adsorpciju OH⁻-iona u željeznu matricu čime se postiže alkalna otopina. Brzina korozije je uvjetovana difuzijom ionske vrste. Difuzija se lakše odvija u aeriranom mediju nego u statičnom. Na slici 30 može se uočiti kako se jedino u statičnoj vodi pojavio kompaktni sloj produkata korozije koji pruža otpor porastu brzine korozije.

Otopina 3,5% NaCl je najagresivniji medij, pa je brzina korozije uzoraka najveća. Mehanizam korozije je elektrokemijski i diktiraju ga anodne i katodne reakcije. Kloridni ioni iz otopine selektivno nagriza listiće grafita, pa je najdestruktivnija pojava na uzorcima lokalna pitting korozija. Time je moguće objasniti prirodu korozivnog oštećenja vodovodnih cijevi. Njihov tipičan okolni medij je tlo heterogenog i stalno promjenjivog kemijskog sastava u kojemu se javljaju kloridni ioni.

Ispitivanje je pokazalo kako postoje razlike u korozivnoj otpornosti uzoraka s obzirom na njihov kemijski sastav i morfologiju. Slika 31 pokazuje jednaki trend korozivne otpornosti između materijala tri cijevi neovisno o korozivnom mediju. Cijev 2 izrađena je od korozivski najotpornije legure koja to svojstvo duguje većem udjelom ferita i manjim udjelom perlita i grafitnih listića u strukturi. Može se uočiti kako morfologija legure ima veliko značenje na korozivno djelovanje [36].

2.4.3. Utjecaj kloridnih iona na koroziju nodularnog lijeva i ugljičnog čelika u mediju tla

Veliki udio infrastrukture cjevovoda ukopan je u tlo. Tlo je korozivni medij koji se smatra fundamentalnim uzrokom propadanja cjevovodne konstrukcije izrađene od željeznih legura. Tlo je dinamičan medij koji ne mora imati stalna svojstva. Kemijska i mehanička svojstva tla uvjetovana su vanjskim lokalnim faktorima, npr. temperaturom, udjelom kisika, vlagom, otopljenim solima i mineralima, kiselošću tla i drugi. Jedno istraživanje obradilo je utjecaj koncentracije kloridnih iona u tlu na korozivno ponašanje dvije željezne legure [37]. Kloridni ioni imaju značajnu ulogu na proces i kinetiku korozije materijala na bazi željeza. Mali radijus kloridnih iona omogućuje lako prodiranje ili adsorpciju kroz zaštitni oksidni sloj željeznog materijala, pa time narušava kompaktnu strukturu sloja i stvara uvjete za odvijanje elektrokemijskih reakcija. Utjecaj kloridnih iona na kinetiku korozije željeznog materijala još uvijek nije potpuno istražen. Intenzitet korozivnog utjecaja ovisi o pojavnim oblicima klorida u mediju. Prisustvo klorida u mediju atmosfere utječe na inicijaciju korozije, ali ion ne uspijeva prodirati kroz kompaktni sloj oksida. Prisustvo kloridnih iona u otopinama stvara agresivan medij. Tipičan maseni udio kloridnih iona u tlu je oko 0,6%, dok se tlo masenog udjela klorida od 1,41% smatra kiselim tlom. Cilj istraživanja je detaljno proučavanje korozivnog utjecaja kloridnih iona na tipične cjevovodne legure od nodularnog lijeva i ugljičnog čelika u mediju tla. Tablicom 7 prikazan je kemijski sastav nodularnog lijeva (EN-GJS-400-15) i ugljičnog čelika (Q325). Na pripremljenim ispitnim uzorcima izvršena su ispitivanja površine, porasta mase, dubine rupica i elektrokemijska mjerenja. Ukupno vrijeme trajanje ispitivanja bilo je tri mjeseca, a temperatura ispitivanja održavala se konstantnom od 40°C. Uzroci su pločice izrezane iz lima materijala na nazivne dimenzije 50 x 25 x 2 mm. Svaki od uzoraka je brušen, očišćen acetonom i alkoholom i osušen prije ulaganja u reakcijsku posudu ispunjenu tlom. Uzorci tla uzeti su lokalno na tipičnoj dubini instalacije cjevovoda od 1 m. Uzorci su homogenizirani u laboratoriju miješanjem i prosijavanjem, a potom su sušeni na zraku i u peći na 105 °C. Karakteristike tla prikazane su tablicom 8 [37].

Tablica 7. Kemijski sastav nodularnog lijeva i ugljičnog čelika [37]

Legura	C [mas.%]	Si [mas.%]	Mn [mas.%]	S [mas.%]	P [mas.%]	Mg [mas.%]
Nodularni lijev	3,7	1,55	0,50	0,025	0,06	0,045
Ugljični čelik	0,116	0,30	0,40	0,045	0,045	-

Tablica 8. Osnovne karakteristike tla [37]

Parametri	Vrijednost	Parametri	Vrijednost
Kloridi, mas. %	0,0148	Redoks potencijal, mV	561
Otpor, Ω cm	2871	Sulfidi, mas. %	0,0192
Sulfati, mas. %	0,0684	Udio vlage, mas. %	20
pH	8,8		

Za potrebe istraživanja uzorci su uronjeni u tlo u dvije različite vrste reakcijskih posuda koje su prikazane slikom 32.

Reaktor je sačinjen od pet paralelno spojenih plastičnih posuda istih dimenzija. Svaka posuda je hermetički zatvorena i brtvljena silikonom.

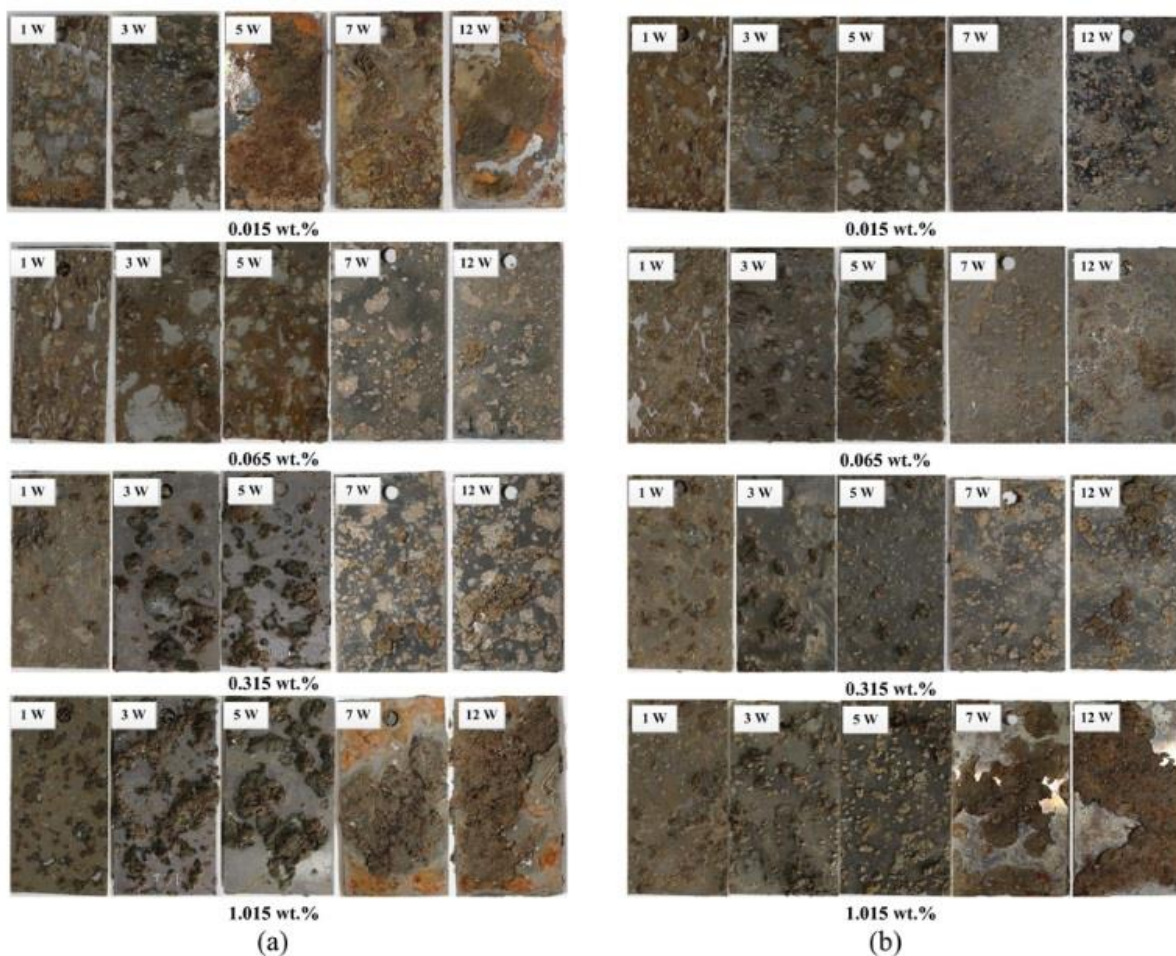
Elektrokemijska ćelija je načinjena od stakla (promjer 8 cm, visina 10 cm, promjer grla 6 cm). Električni spoj čine: Ag – protuelektroda, KNO_3 – solni most, elektrokemijska ćelija – radna elektroda.

Ispitivanje izlaganjem provedeno je na uzorcima u reaktoru sa šest različitih kompozicija medija tla (različit maseni udjeli klorida). Slikom 33 prikazane su korodirane površine uzoraka u vremenskom periodu od 12 tjedana za medije tla s masenim udjelom klorida: 0,015% 0, 065%, 0,315% i 1,015% [37].



Slika 32. Reakcijske posude [37]

a) Reaktor, b) Elektrokemijske ćelije



Slika 33. Površina uzoraka nakon izlaganja u trajanju 12 tjedana za različite masene udjele klorida u mediju tla: 0,015%, 0,065%, 0,315% i 1,015% [37]

Rezultat ovog ispitivanja su morfološke promjene na uzorcima [37]. Nodularni lijev nakon izlaganja u mediju s udjelom klorida 0,015% pokazuje ujednačenu propagaciju korozije po cijeloj površini i jednoliko u dubinu materijala uzorka. Takva pojava opće korozije javlja se porastom udjela klorida do 0,065%. Pri tom udjelu opća korozija propagira jednoliko do petog tjedna izlaganja, a nakon sedmog tjedna javlja se lokalna pitting korozija. Povećanjem udjela klorida se javlja veće oštećenje lokalnom korozijom, dok pri visokom udjelu od 1,015% klorida korozija djeluje agresivno i lokalno u obliku pitting korozije.

U slučaju ugljičnog čelika, oštećenje je većih razmjera i javlja se kao lokalna pitting korozija od iniciranja. Nije uočeno formiranje uniformnog oksidnog sloja opće korozije kao kod nodularnog lijeva i to neovisno o udjelu klorida u ispitnom mediju tla. Na osnovu razlike morfoloških promjena mogu se uočiti različiti mehanizmi korozije za dvije legure. Međutim, oštećenje korozijom je značajno za oba materijala, pa je teško utvrditi koji je materijal korozijski otporniji.

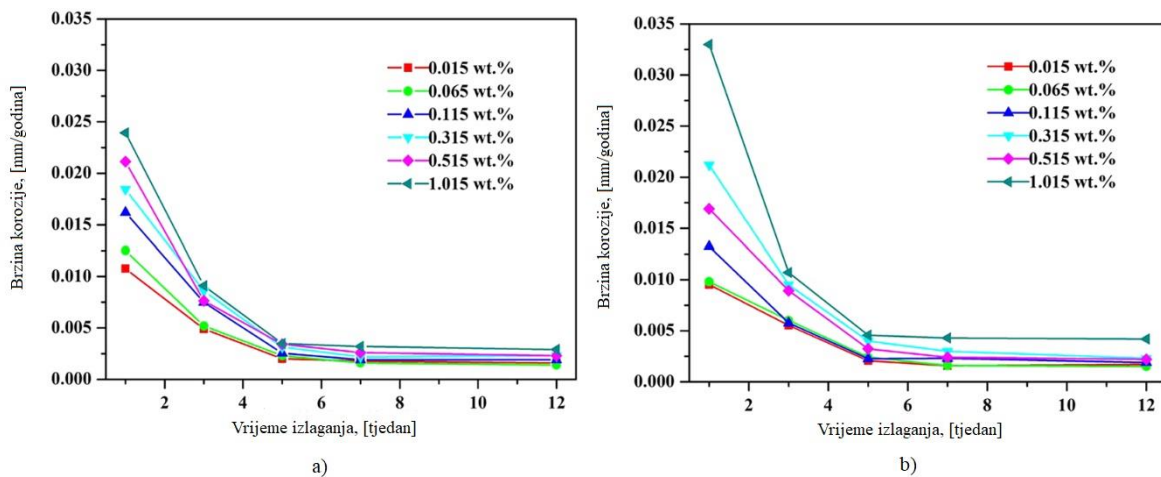
Prosječna brzina opće korozije određena je metodom porasta mase na način da su uzorci nakon svakog intervala izlaganja (1,3,5,7 i 12 tjedana) očišćeni od produkata korozije, pripremljeni za ponovno ukopavanje u reakcijsku posudu i vagani. Brzina korozije računa se prema izrazu [37]:

$$v = \frac{W}{\rho AT} * 365 * 10 \quad (25)$$

gdje su:

v – prosječna brzina opće korozije,
 ρ – gustoća materijala uzorka,
 A – izložena površina uzorka,
 T – vrijeme izlaganja.

Slikom 34 prikazana je prosječna brzina opće korozije za nodularni lijev i ugljični čelik za različite udjele klorida u mediju tla i različite periode izlaganja. Oba materijala pokazuju jednaki trend smanjivanja brzine propagiranja opće korozije [37]. Čelik inicijalno pokazuje veću prosječnu brzinu, ali se brzine korozije dva materijala izjednačavaju do petog tjedna izlaganja. Tada opća korozija prestaje propagirati, a pojavljuje se lokalna pitting korozija. Mjerenjem dubine rupica dobiveni su rezultati koji ukazuju na slabiju otpornost čelika prema pojavi pitting korozije u odnosu na nodularni lijev. Tablicom 9 prikazane su izmjere dubina rupica za nodularni lijev i ugljični čelik [37].



Slika 34. Prosječna brzina opće korozije za različite udjele klorida u mediju tla i različito vrijeme izlaganja [37]:

a) nodularni lijev, b) ugljični čelik

Tablica 9. Maksimalne i prosječne mjerene dubine rupica za nodularni lijev i ugljični čelik nakon 12 tjedana izlaganja u mediju tla različitog udjela klorida [37]

Materijal		Maseni udio klorida, [mas.%]					
		0,015	0,065	0,115	0,315	0,515	1,015
Nodularni lijev	Maksimalna dubina rupica, [mm]	0,57	0,72	0,69	0,97	1,02	1,28
	Prosječna dubina rupica, [mm]	0,25	0,45	0,49	0,61	0,67	0,77
Ugljični čelik	Maksimalna dubina rupica, [mm]	0,73	0,80	0,87	1,09	1,21	1,46
	Prosječna dubina rupica, [mm]	0,39	0,56	0,63	0,66	0,70	0,83

Elektrokemijska ispitivanja brzine korozije provedena su tehnikom linearne polarizacije i EIS tehnikom, a rezultati su prikazani Tafelovim polarizacijskim krivuljama prema slici 35 i Nyquistovim dijagramima prema slici 36.

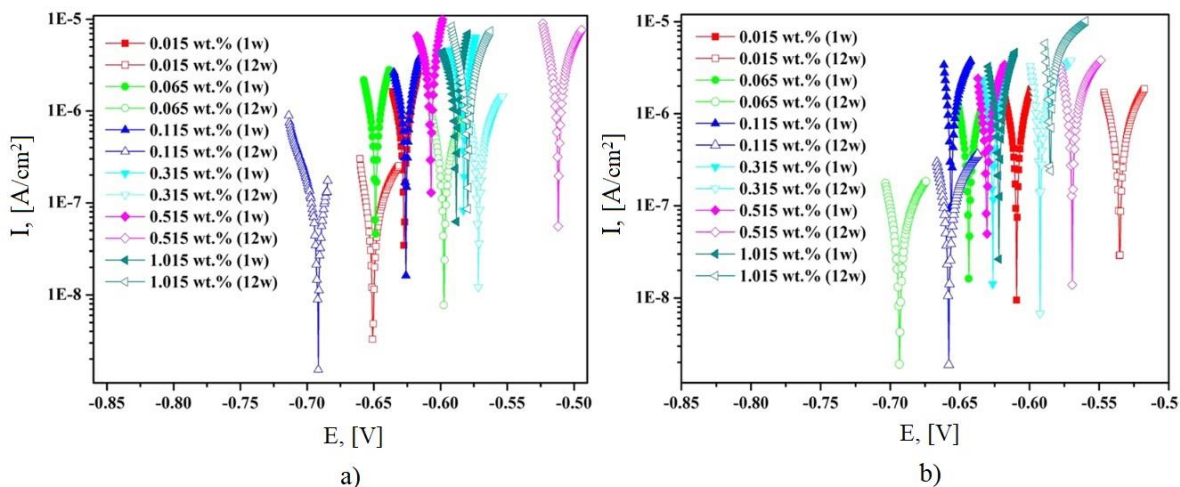
Linearnom polarizacijom utvrđeno je kako većina uzoraka pokazuju više vrijednosti potencijala nakon 12. tjedna izlaganja [37]. Niže vrijednosti E predstavljaju veći rizik od korozijskog djelovanja. Time se zaključuje kako je duljim vremenom izlaganja postignuta bolja stabilizacija uzorka u mediju. Međutim, uočava se oscilacija potencijala s promjenom udjela klorida u mediju. Može se zaključiti kako je korozija u mediju tla složen proces pa je korozijske potencijale teško predvidjeti s obzirom na vrijeme izlaganja.

EIS tehnikom dobiveni su Nyquistovi dijagrami za oba materijala u mediju tla graničnih udjela klorida, tj. za masene udjele od 0,015 mas.% i 1,015 mas.% i za različite intervale izlaganja uzoraka. Pri izlaganju uzoraka mediju manjeg udjela klorida (0,015 mas.%) primjećuje se širenje polukruga porastom vremena izlaganja. Pojava implicira porast korozijske otpornosti materijala, a pretpostavlja se da je uzrok porast debljine i gustoće sloja produkata korozije. Duljim vremenom izlaganja Nyquistove linije gube polukružni oblik i to upućuje na heterogenost sloja hrđe. Ovakva pojava je u skladu s morfološkim ispitivanjem prema slici 33. Porastom udjela klorida (1,015 mas.%) moguće je uočiti drugačije elektrokemijsko ponašanje sloja produkata korozije. Porastom vremena izlaganja Nyquistove linije prelaze iz oblika polukruga u difuzijske linije. Pojava upućuje na otežavanje difuzijskih procesa, a pretpostavlja se da je uzrok visoka koncentracija kloridnih iona koja direktno utječe na zadebljanje i očvršćavanje sloja produkata korozije. Kompaktan sloj produkata korozije pruža dovoljnu zaštitu osnovnom metalu da je proces korozije ograničen na katodnu reakciju.

Istraživanjem je otkriveno [37]:

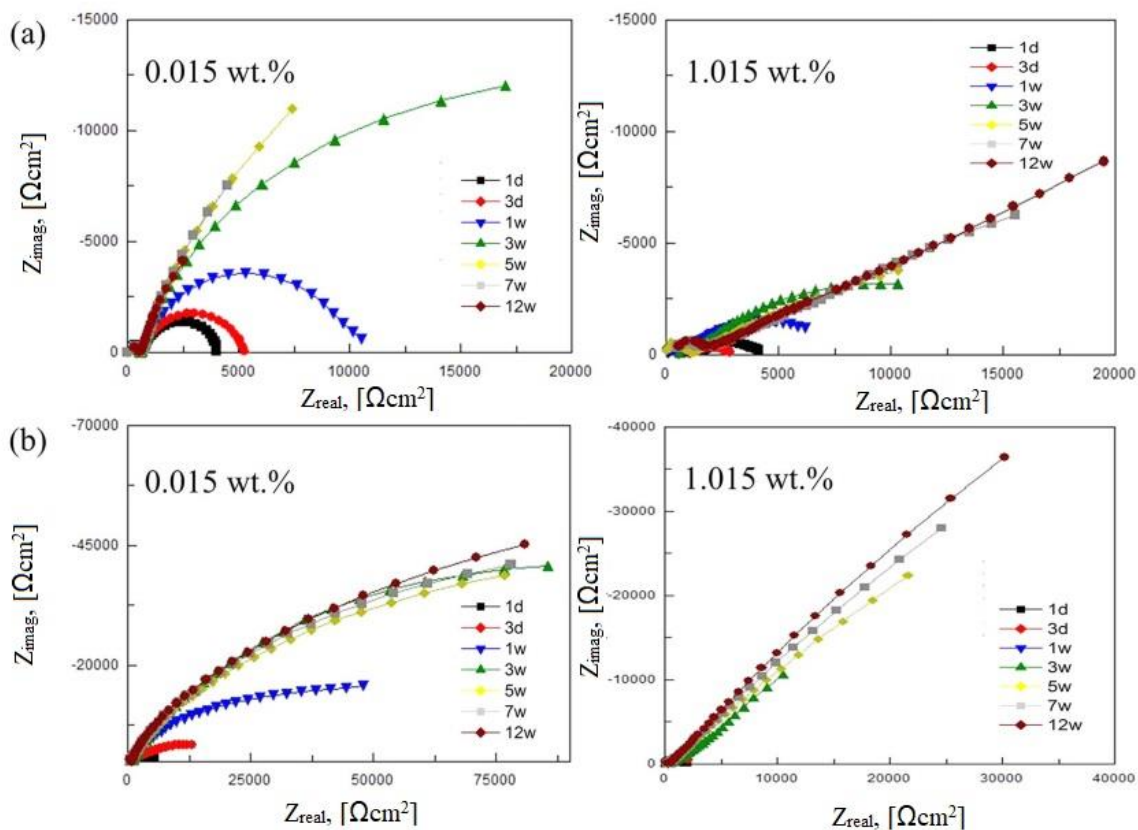
- Niski udjeli klorida u tlu uzrokuju opću koroziju, a duljim izlaganjem javlja se lokalno korozijsko oštećenje (pitting korozija).
- Korozija nodularnog lijeva i ugljičnog čelika u mediju tla usporava s vremenom izlaganja do neke konstantne vrijednosti. Porastom udjela klorida u mediju tla uzrokuje veliku početnu brzinu korozije, veće korozijsko oštećenje i dublje rupice.

- Ugljični čelik je osjetljiviji materijal prema korozijskom djelovanju kloridnih iona nego nodularni lijev. Čelik je pokazao veću sklonost pojavi lokalne korozije.



Slika 35. Polarizacijske krivulje za: a) nodularni lijev i b) ugljični čelik u mediju tla različitih masenih udjela klorida [37]

Punom bojom je označeno izlaganje od jednog tjedna, praznim obojenjem je označeno izlaganje od dvanaest tjedana.



Slika 36. Nyquistove krivulje za: a) nodularni lijev i b) ugljični čelik u mediju tla graničnih udjela klorida (0,015 mas.% i 1,015 mas.%) i za različite intervale izlaganja [37]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Uzorci

Na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu odabrana su dva uzorka cijevi od sivog lijeva (EN GJL 200) i jedan uzorak cijevi od nodularnog lijeva (EN GJS 400-15). Na uzorcima su provedena ispitivanja korozijskog ponašanja materijala u mediju umjetne morske vode. Elektrokemijska ispitivanja su provedena u Laboratoriju za kemiju, hidrometalurgiju i korozijska ispitivanja. Metalografska ispitivanja su provedena u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo. Fotografije uzoraka cijevi od sivog i nodularnog lijeva prikazane su slikom 37.



a)



b)



c)

Slika 37. Fotografije uzoraka cijevi: a) sivog lijeva oznake CIJEV 20, b) sivog lijeva oznake CIJEV 23, c) nodularnog lijeva oznake CIJEV NL

Kemijski sastav i mehanička svojstva ispitanih uzoraka cijevi sivog lijeva navedeni su u tablici 10 i 11.

Tablica 10. Kemijski sastav uzoraka sivog lijeva oznake CIJEV 20 i CIJEV 23

Sivi lijev	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Cu [%]	Ni [%]	Mg [%]	Sn [%]	CE
CIJEV 20	3,60	2,73	0,76	0,11	0,07	0,05	0,05	0,03	0,00	0,00	4,34
CIJEV 23	3,37	2,62	0,72	0,11	0,08	0,05	0,06	0,04	0,00	0,00	4,08

Tablica 11. Mehanička svojstva uzoraka sivog lijeva oznake CIJEV 20 i CIJEV 23

Sivi lijev	Vlačna čvrstoća	Lom prstena cijevi	Tvrdoća	Debljina stijenke
	Nmm ⁻²	Nmm ⁻²	HB	mm
CIJEV 20	290	398	191	3,7-4,0
CIJEV 23	280	478	250	3,7-4,0

Kemijski sastav i mehanička svojstva ispitnog uzorka cijevi nodularnog lijeva navedeni su u tablicama 12 i 13.

Tablica 12. Kemijski sastav uzorka nodularnog lijeva oznake CIJEV NL

C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Al [%]	Cu [%]	Mg [%]	CE
3,67	2,52	0,19	0,022	0,010	0,012	0,019	0,048	4,32

Tablica 13. Mehanička svojstva nodularnog lijeva oznake CIJEV NL

Vlačna čvrstoća	Lom prstena cijevi	Tvrdoća	Debljina stijenke	Izduženje
Nmm ⁻²	Nmm ⁻²	HB	mm	%
551	1382	186	5,0-6,7	7,08

Cilj istraživanja jest dati preporuku koji je od navedenih materijala prikladniji za primjenu u mediju morske vode. Korozijski parametri su određeni elektrokemijskim mjerenjima u mediju obične vode i umjetne morske vode te su povezani s metalografskom analizom ispitanih lijevova prije i nakon korozije.

3.2. Metode ispitivanja

3.2.1. Elektrokemijska ispitivanja (E_{kor} , EIS, Tafel)

Za dobivanje podataka o korozijskom ponašanju uzoraka korištena je metoda za određivanje korozijskog potencijala E_{kor} , elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i metoda Tafelove ekstrapolacije. Za navedena mjerenja upotrijebljena je troelektrodna staklena ćelija, prikazana slikom 38, u kojoj su bile smještene radna elektroda površine $0,4 \text{ cm}^2$, protuelektroda i referentna elektroda. Elektrode su spojene na računalom upravljani potenciostat/galvanostat pomoću kojeg su se mjerili i bilježili podaci. Radna elektroda predstavlja ispitni uzorak sivog ili nodularnog lijeva koji je uronjen u radni medij. Protuelektroda je Pt elektroda, a predstavlja vodič koji zatvara strujni krug. Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala i ne sudjeluje u strujnom krugu, već se pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima kao referentna elektroda uglavnom se koristi zasićena kalomel elektroda, standardnog elektrodnog potencijala $+0,242 \text{ V}$ s obzirom na vodikovu elektrodu. Stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga E_{ocp} je izvedena pri sobnoj temperaturi $(19 \pm 2)^\circ\text{C}$ uz pomoć računalom upravljanoj potenciostata/galvanostata Parstat 2273 prikazanog na slici 39.



Slika 38. Troelektrodna staklena ćelija za elektrokemijska mjerenja



Slika 39. Potenciostat/galvanostat Parstat 2273 [38]

Kao radni medij u elektrokemijskim eksperimentima korištena je obična voda i umjetna morska voda. Kemijski sastav umjetne morske vode prikazan je u tablici 14, a otopina je pripremljena prema ASTM D1141-75 na način da je u osnovni elektrolit dodano 200 mL otopine A i 100 mL otopine B te sve nadopunjeno s destiliranom vodom do 10 L (pritom pH otopine treba iznositi 8,2, a ukoliko je potrebno može se dodati nekoliko mL 0,1 M NaOH za podešavanje potrebne pH vrijednosti).

Tablica 14. Kemijski sastav otopine umjetne morske vode

	KEMIKALIJA	KOLIČINA [g/L]
OTOPINA A (1000 mL)	MgCl ₂ · 6H ₂ O	555,6
	CaCl ₂	57,9
	SrCl ₂ · 6H ₂ O	2,1
OTOPINA B (1000 mL)	KCl	69,5
	NaHCO ₃	20,1
	KBr	10,0
	H ₃ BO ₃	2,7
	NaF	0,3
OSNOVNI ELEKTROLIT	Destilirana voda	8 L
	NaCl	245,34
	Na ₂ SO ₄	20,1

Zbog sličnih vrijednosti dobivenih za korozijske parametre za sivi i nodularni lijev u mediju umjetne morske vode, napravljena su dodatna elektrokemijska ispitivanja jedne cijevi sivog (CIJEV 20) i jedne cijevi nodularnog lijeva (CIJEV NL) u mediju 3,5% NaCl. Medij 3,5% NaCl predstavlja agresivan medij zbog velike količine kloridnih iona i kao takav bi trebao dati razliku između ispitanih uzoraka, ukoliko ona postoji.

3.2.2. Metalografska ispitivanja

Za potrebe elektrokemijskih i metalografskih ispitivanja pripremljeni su ispitni uzorci izrezivanjem cijevi: CIJEV 20, CIJEV 23 i CIJEV NL. Ispitni uzorci su označeni: SL20, SL23 i NL. Uzorci sivog i nodularnog lijeva su izrezani pomoću rezalice Bühler ABRASIMET 2 i sprešani u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće prešanje uzoraka SimpliMet® 1000. Prije svake serije elektrokemijskih mjerenja uzorci su pripremljeni strojnim brušenjem (gradacije No. 240, 400, 600 i 800) i poliranjem (suspenzija Al₂O₃ u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje PHENIXBETA GRINDING/POLISHER, a potom su isprani u destiliranoj vodi i odmašćeni u etanolu. Tako pripremljeni uzorci su promotreni na optičkom mikroskopu Olympus GX 71 s digitalnom kamerom DP70 nakon ispitivanja u navedenim medijima. Digitalne fotografije su automatski obrađene pomoću programskog paketa AnalySIS Materials Reasurch Lab. Slikama 40-43 prikazana je korištena oprema za metalografska ispitivanja. Metalografska analiza uzoraka provedena je prije elektrokemijskih ispitivanja u nenagriženom i nagriženom (4% Nital) stanju i nakon svakog elektrokemijskog ispitivanja.



Slika 40. Rezalica Bühler ABRASIMET 2 [38]



Slika 41. Uređaj za ulaganje uzoraka vrućim prešanjem SimpliMet® 1000 [38]



Slika 42. Uređaj za brušenje i poliranje PHENIXBETA GRINDING/POLISHER [38]



Slika 43. Optički mikroskop Olympus GX 71 s digitalnom kamerom DP70 [38]

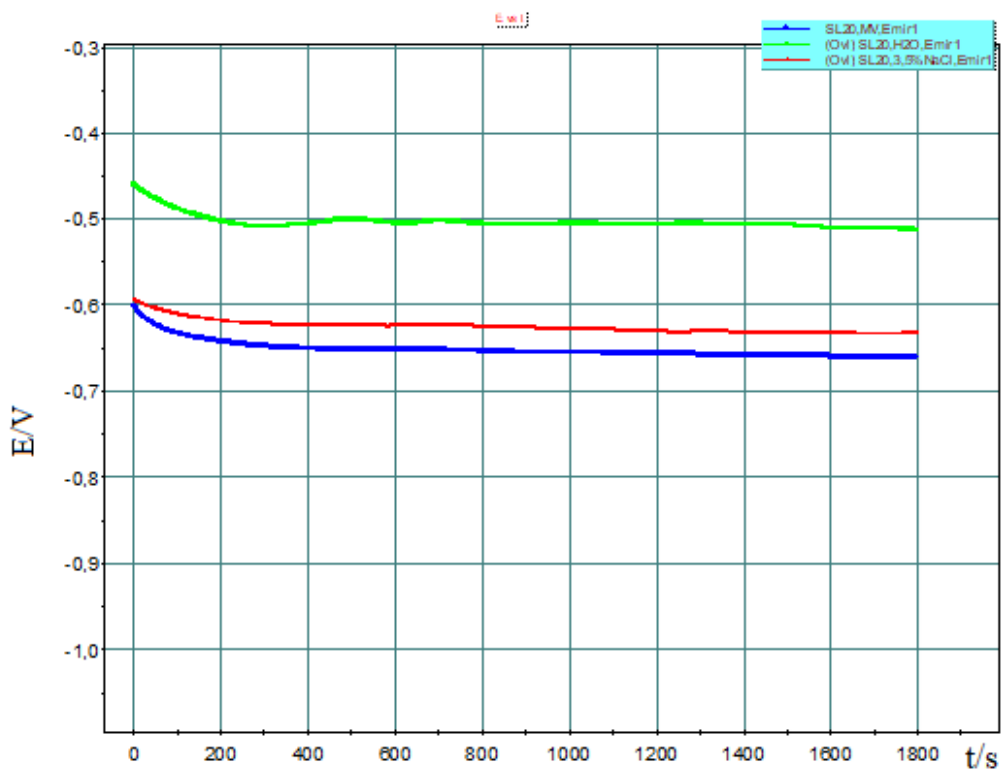
4. Rezultati i rasprava

4.1. Određivanje korozijskog potencijala E_{kor}

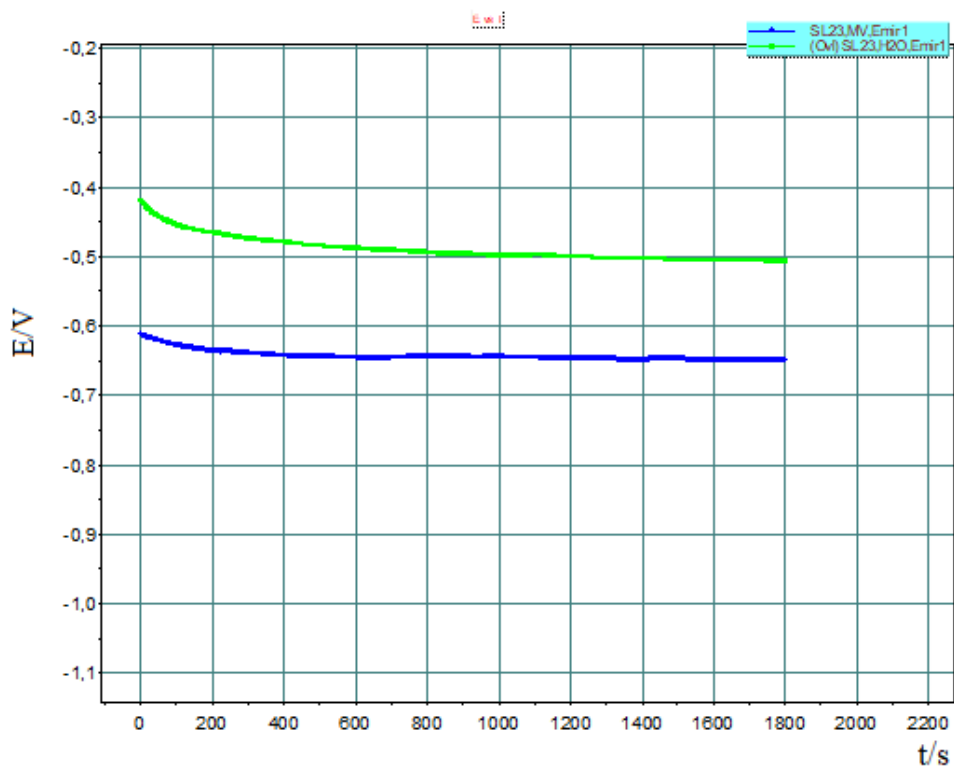
Prije polarizacijskog mjerenja Tafelovom metodom potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. U tu svrhu se provodi ispitivanje ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu. Korozijski potencijal ili potencijal otvorenog strujnog kruga određuje se na način da se strujni krug između radne elektrode i protuelektrode drži otvorenim te se mjeri razlika potencijala između radne elektrode i protuelektrode u vremenskom periodu od 1800 sekundi. Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala. Uz praćenje vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ocp} dobiju se podaci o korozijskom ponašanju uzorka u ispitivanom mediju.

Ovisnosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitane uzorke u različitim medijima prikazane su na slici 44-49.

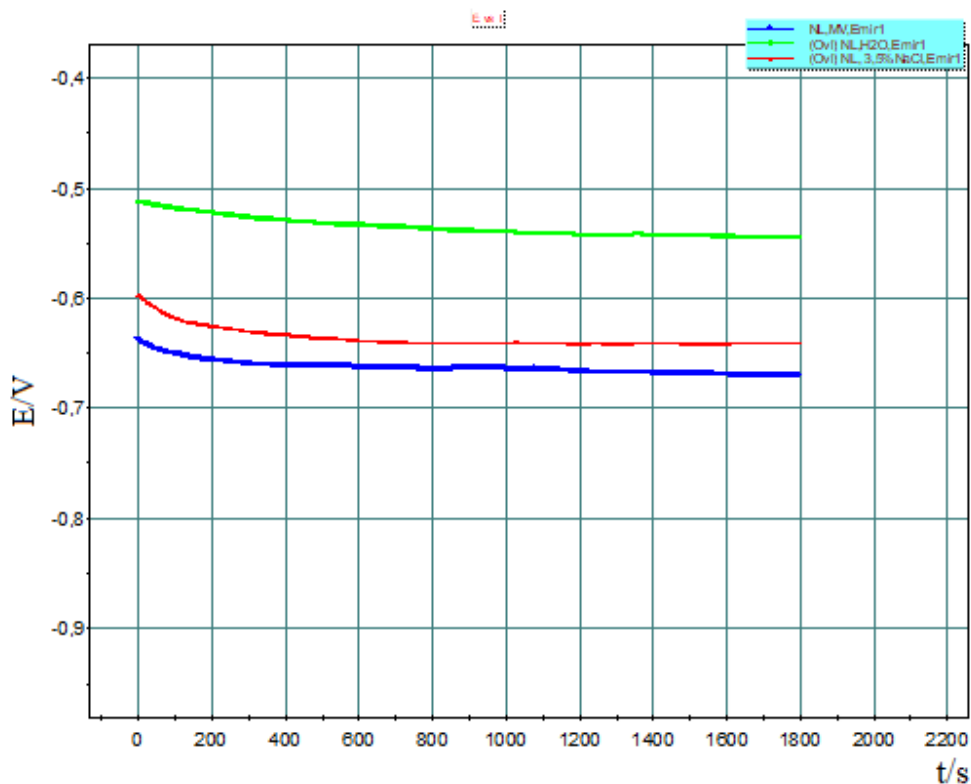
Iz slika 44-49 je vidljivo da ispitani uzorci u ispitanim medijima (obična voda, umjetna morska voda, 3,5% NaCl) brzo postižu svoj mirujući potencijal, tj. potencijal kod otvorenog strujnog kruga E_{ocp} . U mediju umjetne morske vode i mediju 3,5% NaCl mirujući potencijali su pomaknuti ka negativnim vrijednostima što ukazuje na prisutnost korozije, odnosno nestabilnost elektrode pa dolazi do otapanja uzorka. Kod medija obične vode, mirujući potencijal je pomaknut prema pozitivnim vrijednostima, što znači da je elektroda u ovom mediju nešto stabilnija.



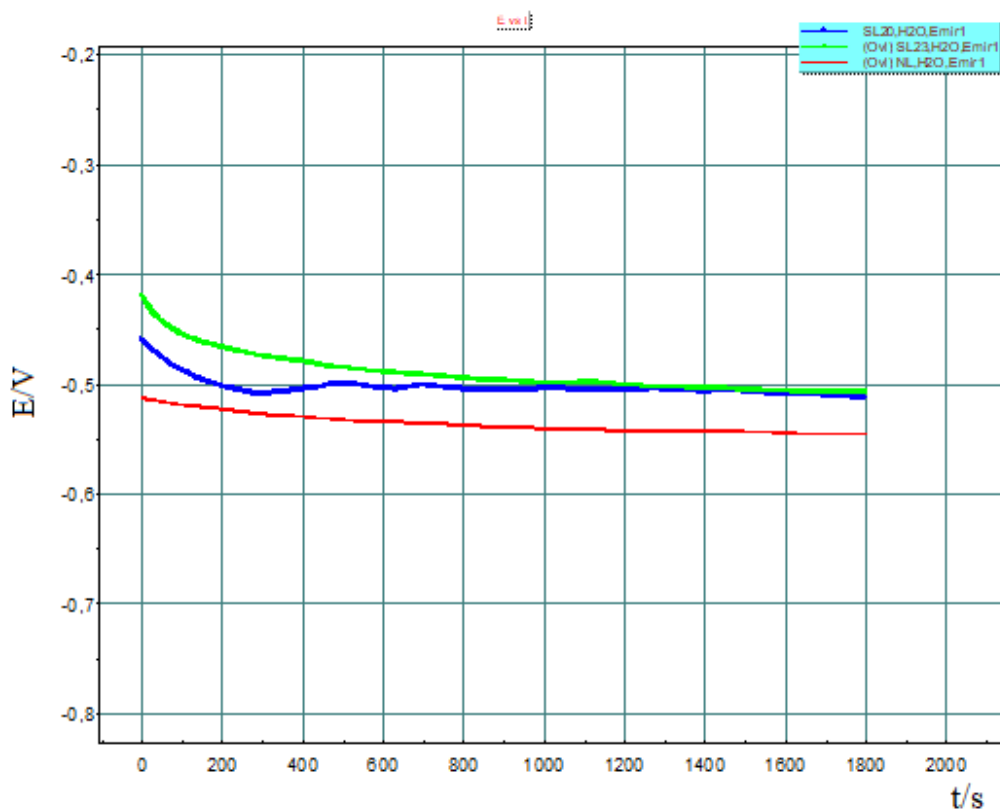
Slika 44. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za sivi lijev oznake SL20 u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl



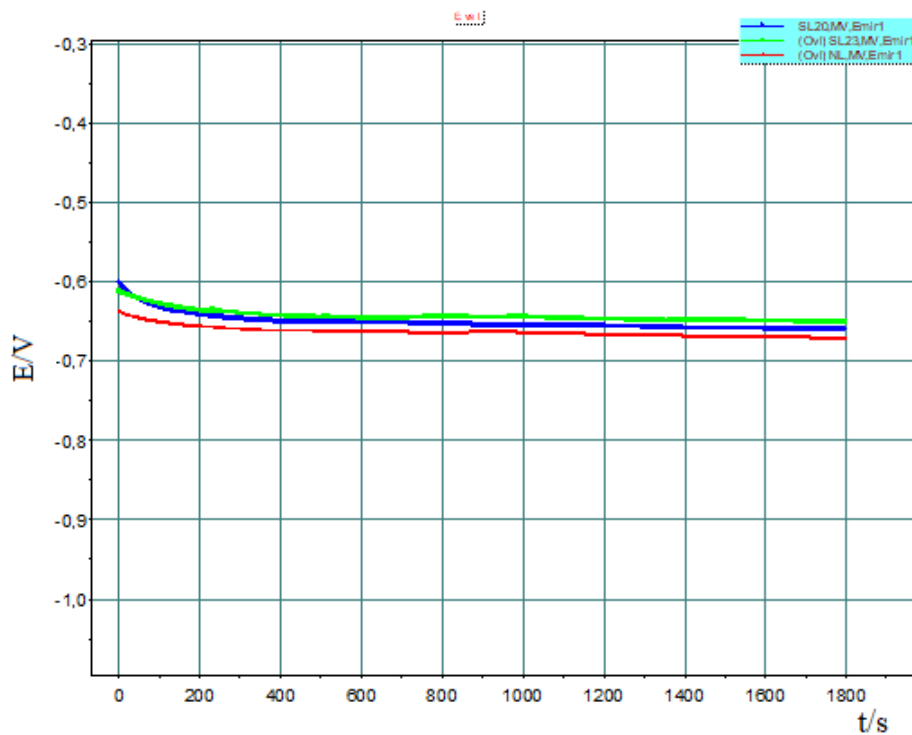
Slika 45. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za sivi lijev oznake SL23 u mediju obične vode i umjetne morske vode



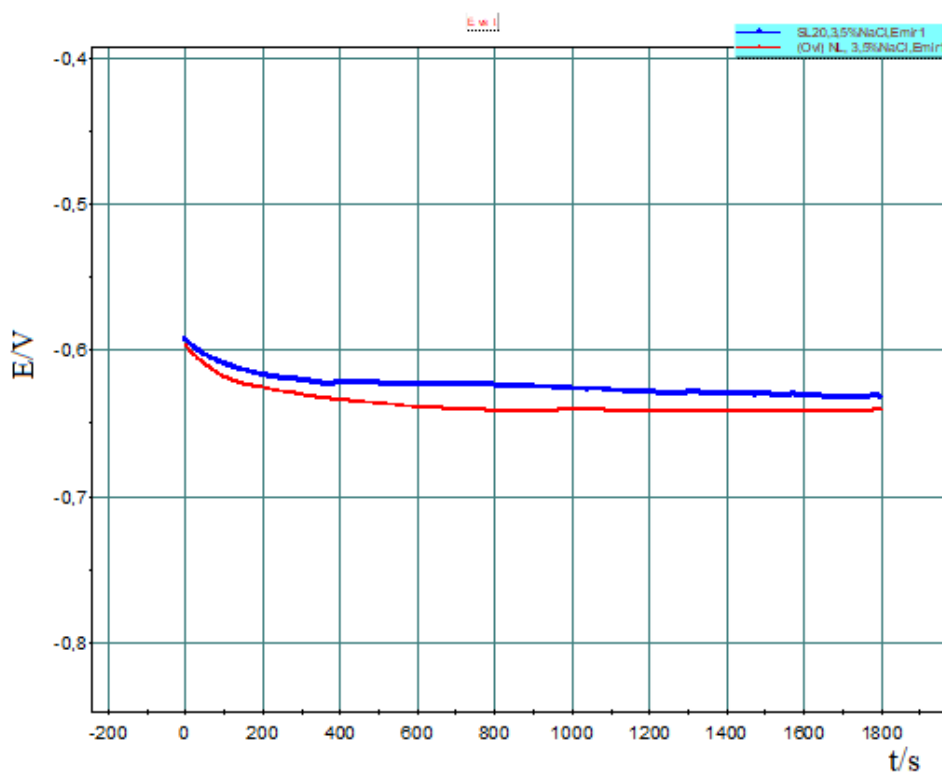
Slika 46. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za nodularni lijev oznake NL u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl



Slika 47. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitane ljevove u mediju obične vode



Slika 48. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitane ljevove u mediju umjetne morske vode



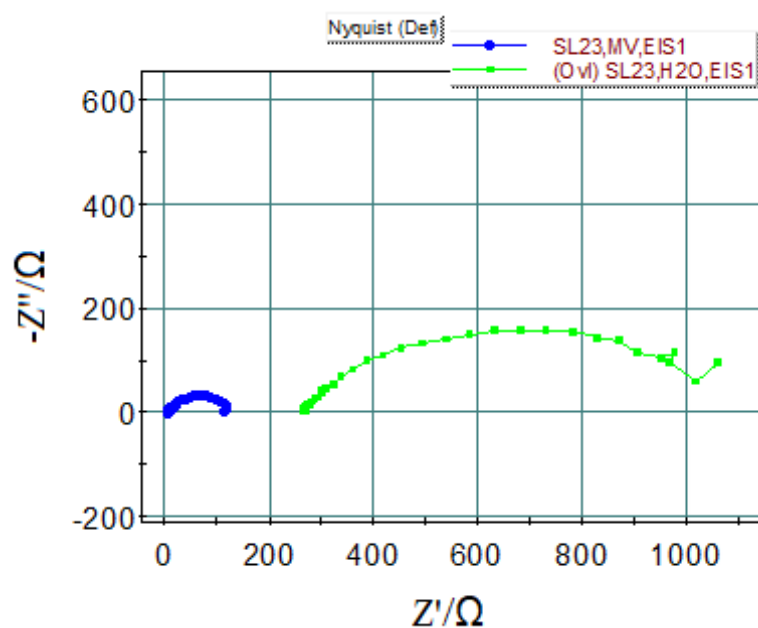
Slika 49. Ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitane ljevove u mediju 3,5% NaCl

4.2. Određivanje korozivskih parametara primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

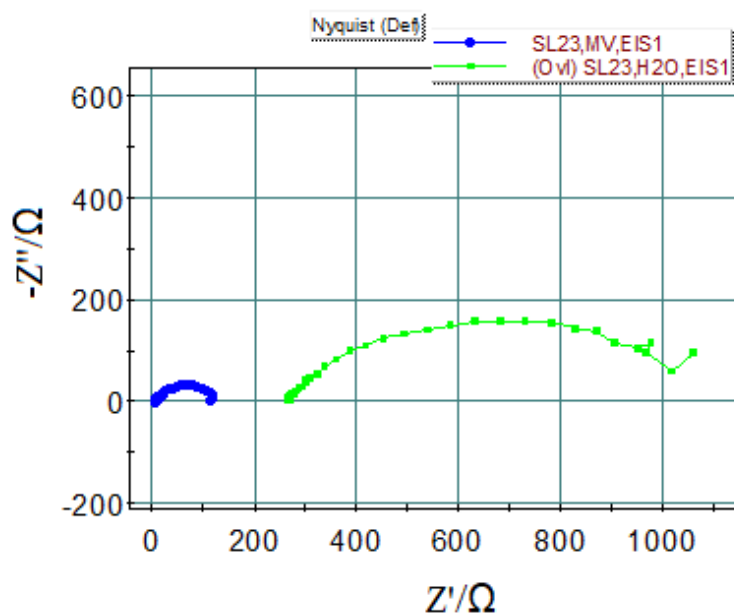
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda koja se temelji na primjeni izmjenične struje, tako što se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5 mV) te širokog opsega frekvencija (100 kHz – 10 mHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije. Parametri impedancije analizirani su pomoću softvera ZSIMPWin 3.21. primjenom odgovarajućih modela električnog kruga. Dobiveni podaci prikazuju se grafički u različitim oblicima, a najčešći prikaz rezultata EIS-a je Nyquistov dijagram. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarnu komponente impedancije Z_{imag} (Z''), u odnosu na realnu komponentu Z_{real} (Z'), za svaku frekvenciju, a sastoji se od kapacitivne i induktivne petlje.

Ovisno o odabranom modelu električnog kruga analizom rezultata se dobivaju vrijednosti sljedećih impedancijskih parametara: otpor elektrolita R_{el} , konstantno fazni element dvosloja Q_{dl} , otpor oksidnog sloja R_{oks} , mjera heterogenosti površine n i otpor prijenosu naboja R_{ct} .

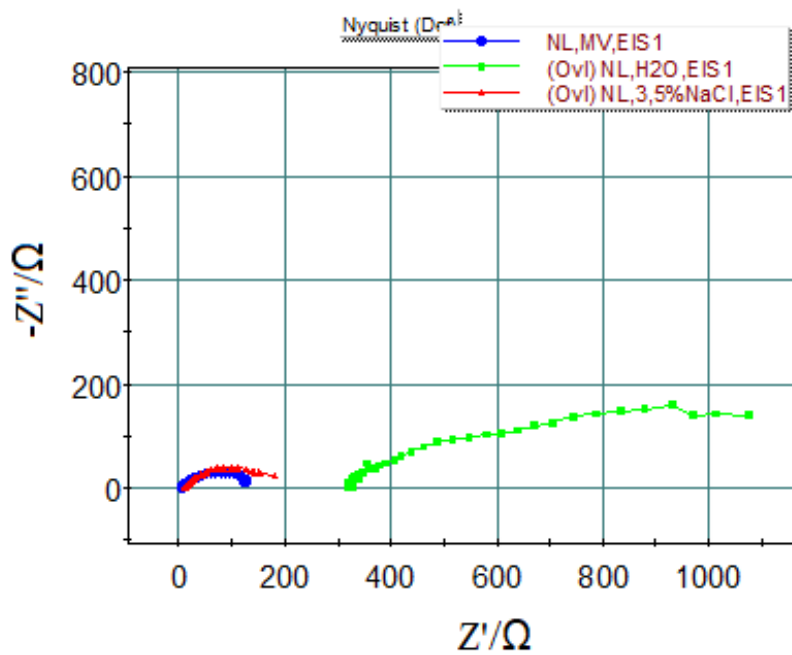
Na slikama 50-55 dani su komparativni prikazi Nyquistovih impedancijskih spektara dobivenih za ispitane ljevove u medijima obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl, a impedancijski parametri dobiveni modeliranjem Nyquistovih EIS dijagrama navedeni su u tablicama 15-17.



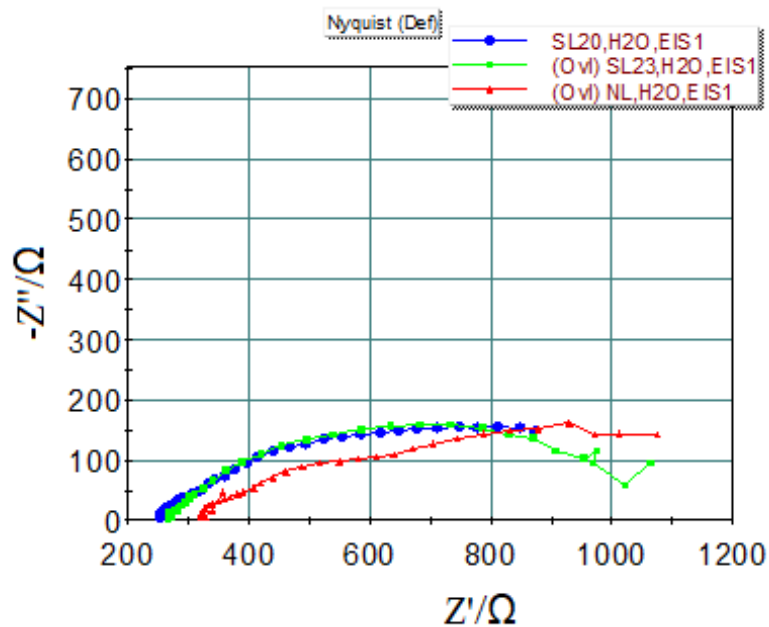
Slika 50. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za sivi lijev oznake SL20 u mediju obične vode i umjetne morske vode



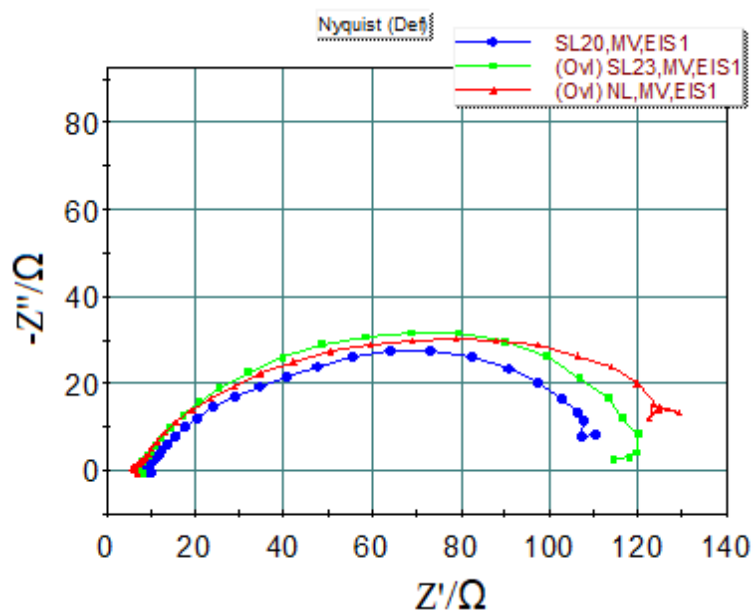
Slika 51. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za sivi lijev oznake SL23 u mediju obične vode i umjetne morske vode



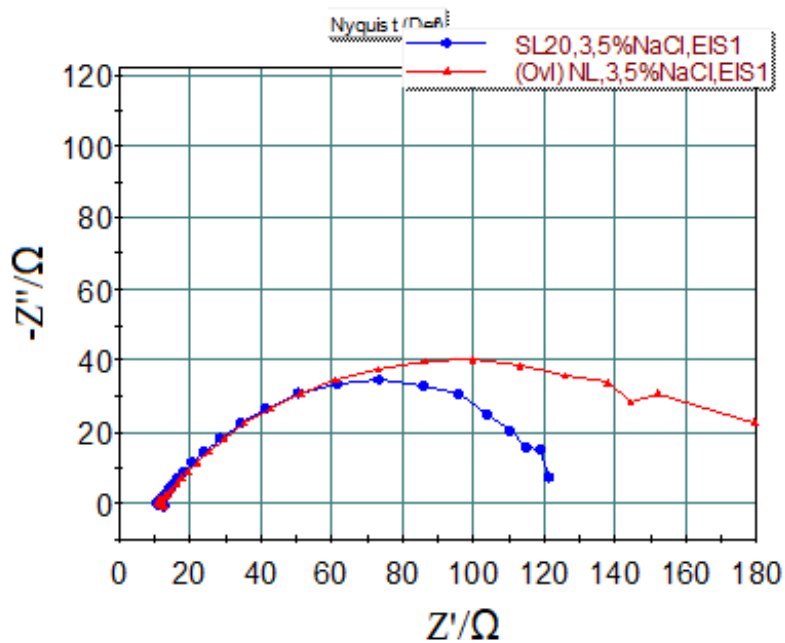
Slika 52. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za nodularni lijev oznake NL u mediju obične vode i umjetne morske vode i 3,5% NaCl



Slika 53. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za ispitane ljeveve u mediju obične vode



Slika 54. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za ispitane ljeveve u mediju umjetne morske vode



Slika 55. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama dobivenih za ispitane ljeveve u mediju 3,5% NaCl

Tablica 15. Parametri impedancije ispitanog sivog lijeva oznake SL20

<i>Medij</i>	E_{corr} vs. SCE	R_{el}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{oks}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{ct}
	mV	Ωcm^2	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		Ωcm^2	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		Ωcm^2
Obična voda	-525,4	228,00	16,71	0,84	72,98	1377,00	0,45	1036,0
Umjetna morska voda	-658,6	8,20	4440,00	0,57	11,12	292,30	0,98	86,5
3,5% NaCl	-639,1	11,45	202,70	1,00	1,86	5917,00	0,64	118,9

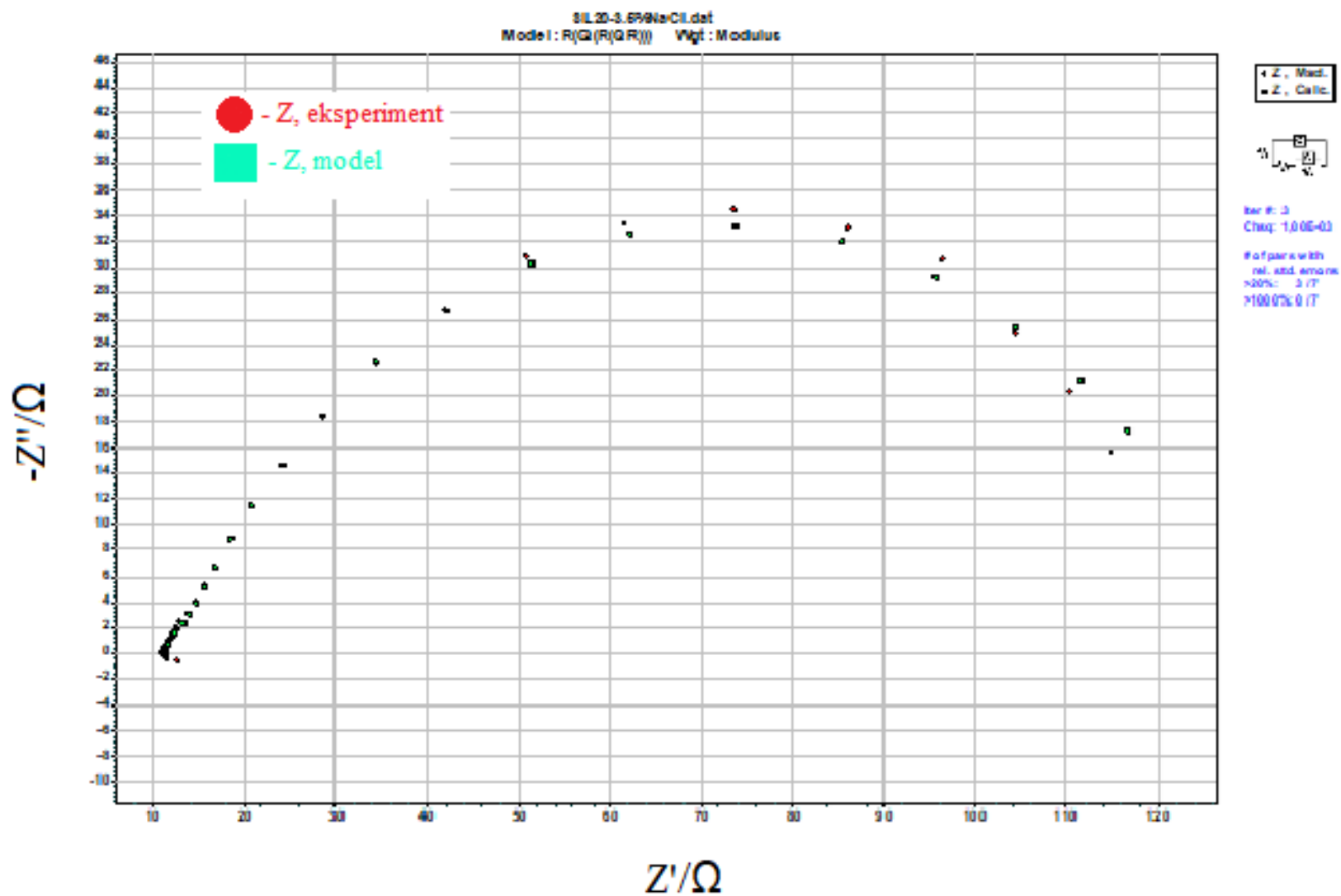
Tablica 16. Parametri impedancije ispitanog sivog lijeva oznake SL23

<i>Medij</i>	E_{corr} vs. SCE	R_{el}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{oks}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{ct}
	mV	Ωcm^2	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		Ωcm^2	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		Ωcm^2
Obična voda	-523,6	294,20	57,90	0,74	157,20	1057,00	0,47	1050,0
Umjetna morska voda	-645,0	7,04	52,34	1,00	1,74	2430,00	0,62	116,5
3,5% NaCl	-	-	-	-	-	-	-	-

Tablica 17. Parametri impedancije ispitanog nodularnog lijeva oznake NL

<i>Medij</i>	E_{corr} vs. SCE	R_{el}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{oks}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{ct}
	mV	Ωcm^2	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		Ωcm^2	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		Ωcm^2
Obična voda	-559,0	318,90	1267,00	0,30	11,73	9,70	0,86	1234,0
Umjetna morska voda	-663,5	6,24	12,64	1,00	2,78	2361,00	0,66	126,5
3,5% NaCl	-641,4	11,44	71,77	1,00	1,24	5717,00	0,56	175,9

Modeliranje dobivenih EIS-dijagrama izvedeno je pomoću modela ekvivalentnog električnog kruga $R(Q(R(QR)))$. Pritom su se simulirane krivulje dobro podudarale s eksperimentalnim krivuljama, a registrirano odstupanje je bilo reda veličine 10^{-3} - 10^{-4} . Modelirani Nyquistovi dijagrami su sličnog izgleda za sve ispitane uzorke ljevova te zbog preglednosti rezultata ovdje se daje samo primjer modeliranog EIS dijagrama za uzorak sivog lijeva oznake SL20 ispitanog u mediju 3,5% NaCl (slika 56).



Slika 56. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za sivi lijev oznake SL20 ispitano u mediju 3,5% NaCl

Iz slika 50-55 se može uočiti da se kod Nyquistovih impedancijskih prikaza u ispitanim medijima zapravo radi o depresivnim polukrugovima s centrom iznad realne osi, što je karakteristično za čvrste elektrode. Pritom su otpor prijenosu naboja R_{ct} i kapacitet dvosloja C_{dl} vezani paralelno u pasivni elektrodni sustav. Impedancijskim mjerenjima dolazi do odstupanja navedenog kapaciteta dvosloja te se umjesto njega uvodi površinski konstantno fazni element dvosloja Q_{dl} , koji predstavlja kombinaciju svojstava hrapavosti površine i nehomogenosti metalne elektrode. R_{el} predstavlja nekompenzirani otpor elektrolita, R_{oks} otpor nastalog oksidnog sloja, n mjeru heterogenosti površine radne elektrode, a R_{ct} otpor prijenosu naboja.

Također, iz slika je vidljivo da je polukrug najveći u mediju obične vode. To potvrđuju i rezultati u tablicama 15-17, gdje se mogu uočiti znatno veće vrijednosti otpora prijenosu naboja R_{ct} u mediju obične vode (od 1036-1234 Ωcm^2), za razliku od medija umjetne morske vode (116,5-175,9 Ωcm^2), što upućuje na činjenicu da se u mediju umjetne morske vode formira vrlo tanki oksidni sloj koji nema zaštitnu ulogu u daljnjem procesu prodiranja agresivnih iona iz otopine.

Iz literature je poznato da s porastom otpora prijenosu naboja R_{ct} raste i korozivna otpornost ispitano materijala. U skladu s time, iz podataka u tablicama 15-17 može se uočiti da postoji mala razlika u otporu prijenosa naboja registrirana u mediju obične vode za sva tri ispitana lijeva. Međutim, ispitani nodularni lijev je pokazao nešto veći otpor prijenosu naboja od uzoraka sivog lijeva u sva tri ispitana medija, što upućuje na činjenicu da se na ovom materijalu stvara deblji oksidni sloj koji štiti materijal od daljnjeg korozivnog napada. Znači, može se zaključiti da je ispitani nodularni lijev NL nešto korozivniji od ispitano sivog lijeva oznaka SL20 i SL23.

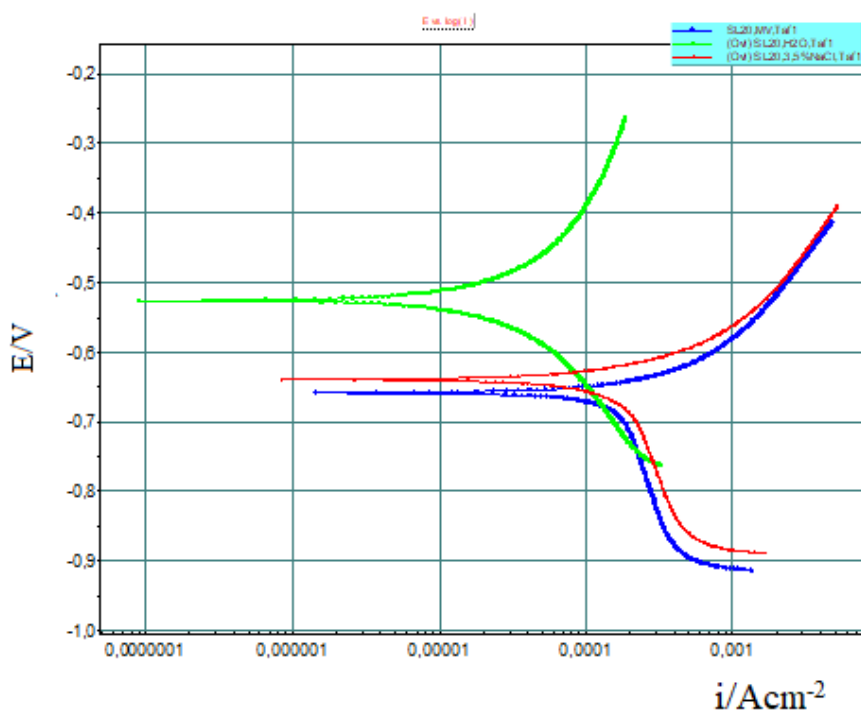
Nadalje, iz tablica 15-17 je vidljivo da je najveća vrijednost površinskog konstantno faznog elementa dvosloja Q_{dl} registrirana u mediju umjetne morske vode i mediju 3,5% NaCl, što upućuje na činjenicu da nastali pasivni sloj koji raste na površini ispitanih uzoraka nije dovoljno kompaktan u kloridnom mediju, zbog čega dolazi do porasta kapaciteta na međupovršini metal/oksidni sloj ili unutar pasivnog sloja. Nastali pasivni sloj na ispitanim lijevovima zato i pokazuje mnogo manji otpor oksidnog sloja R_{oks} u mediju umjetne morske vode u usporedbi s medijem obične vode. Navedene činjenice mogu se objasniti time što u vodenim elektrolitima važnu ulogu imaju otopljeni kisik i vodikovi kationi. Ukoliko voda sadrži dovoljno O_2 može doći do oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+} , prije nego Fe^{2+} ioni difundiraju s površine metala u otopinu. Stoga se na površini stvara zaštitni sloj $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Međutim, ako je prisutna dovoljna količina kloridnih iona koji ulaze u formirani sloj, brzina korozije nastavlja rasti.

Rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije podudaraju se i s korozivnim parametrima dobivenim metodom Tafelove ekstrapolacije.

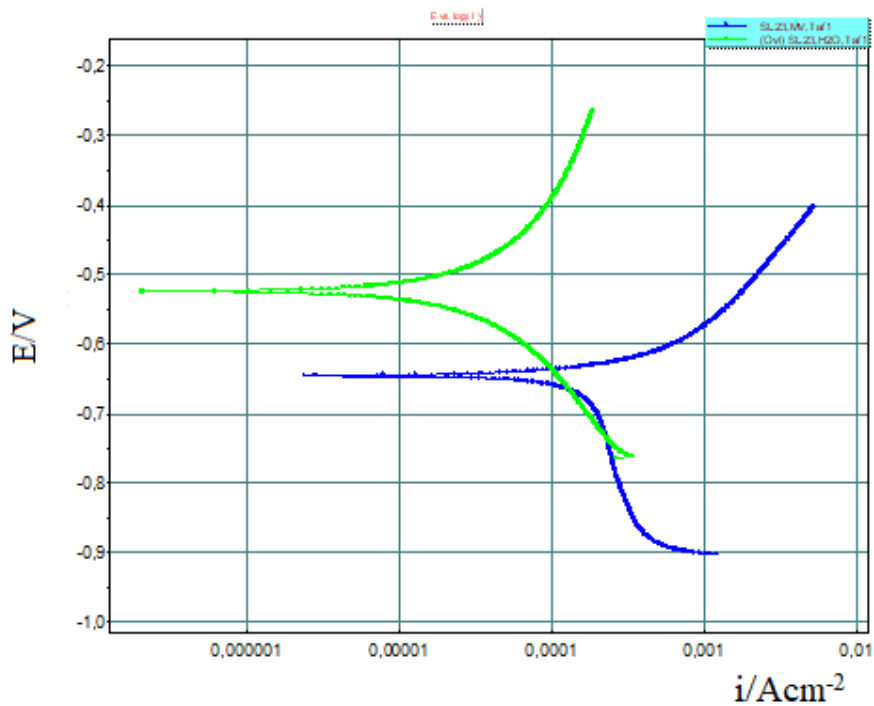
4.3. Određivanje korozivskih parametara primjenom metode Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije izvodi se pomoću potenciodinamičke polarizacije u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr} , uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s, a korozivski parametri određuju se pomoću softvera PowerCorr™ primjenom Tafelove metode ekstrapolacije i Faradayevih zakona. Elektroda se polarizira na određeni potencijal, a potom se snimaju anodne i katodne krivulje. Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca određuju se vrijednosti gustoće struje korozije i_{kor} i korozivskog potencijala E_{corr} . Ovom metodom dobivaju se korozivski parametri (korozivski potencijal E_{corr} , brzina korozije v_{corr} , anodni nagib b_a i katodni nagib b_c) koji daju uvid u korozivsko ponašanje materijala u ispitivanom mediju.

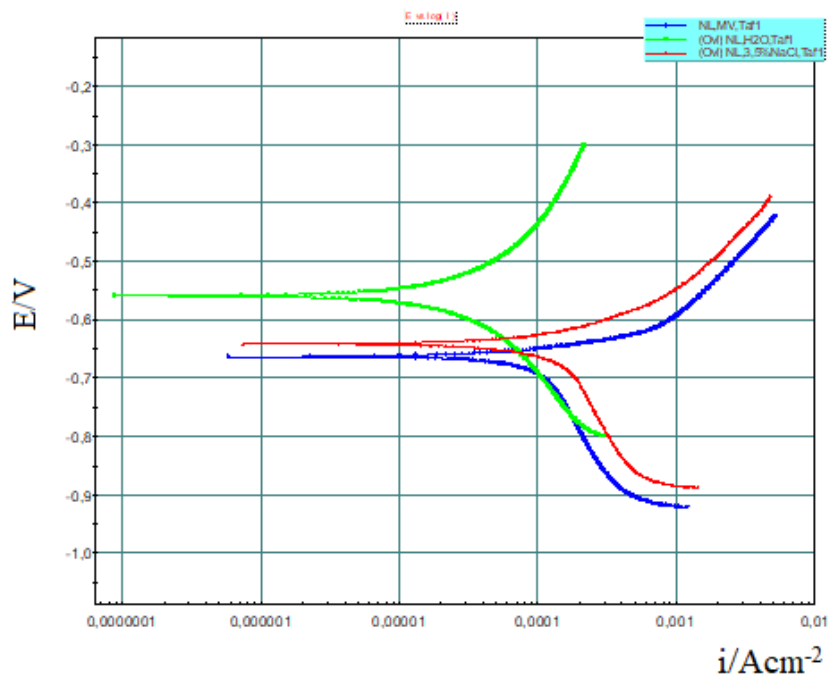
Polarizacijske krivulje ispitanih ljevova u sva tri ispitana medija prikazane su na slikama 57-62, a dobiveni korozivski parametri navedeni su u tablicama 18-20.



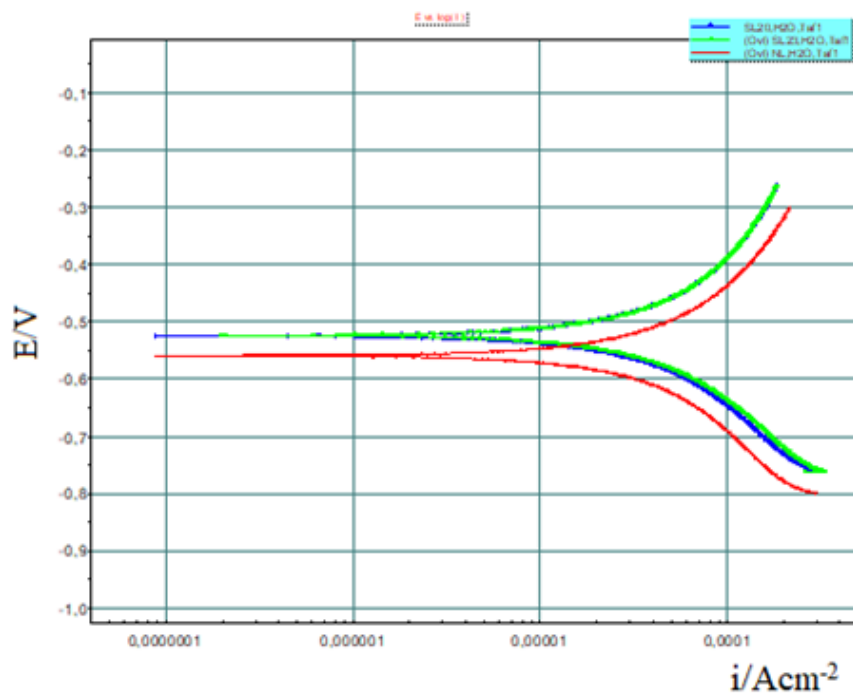
Slika 57. Polarizacijske krivulje sivog lijeva oznake SL20 dobivene u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl



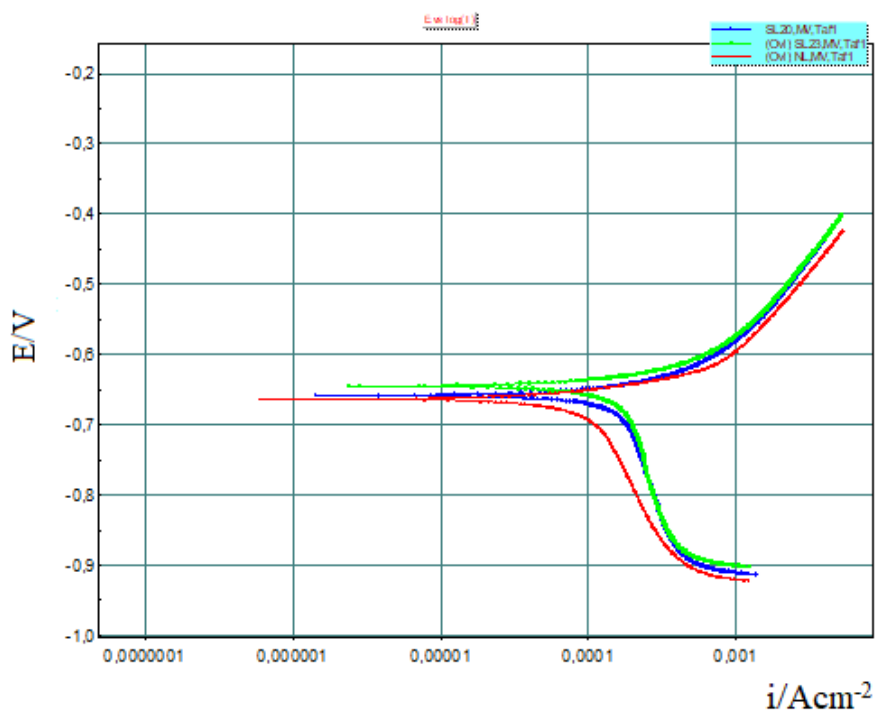
Slika 58. Polarizacijske krivulje sivog lijeva oznake SL23 dobivene u mediju obične vode i umjetne morske vode



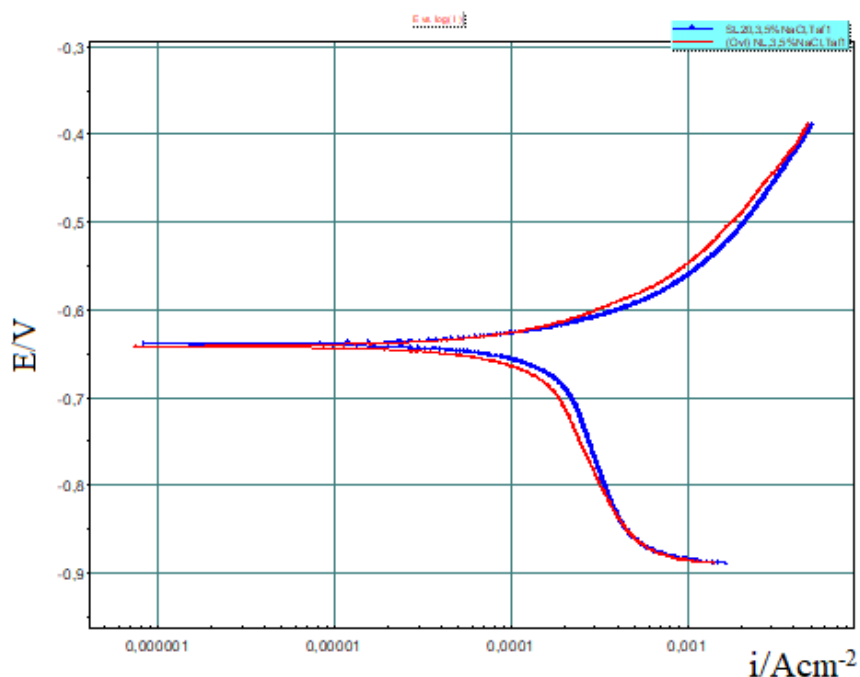
Slika 59. Polarizacijske krivulje nodularnog lijeva oznake NL dobivene u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl



Slika 60. Polarizacijske krivulje dobivene za ispitane ljevove u mediju obične vode



Slika 61. Polarizacijske krivulje dobivene za ispitane ljevove u mediju umjetne morske vode



Slika 62. Polarizacijske krivulje dobivene za ispitane ljeveve u mediju 3,5% NaCl

Tablica 18. Korozijski parametri ispitanog sivog lijeva oznake SL20 u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl

Medij	E_{corr} vs. SCE	b_a	b_c	v_{corr}
	mV	mV dec ⁻¹	mV dec ⁻¹	mm god ⁻¹
Obična voda	-525,4	787,25	540,72	3,09
Umjetna morska voda	-658,6	204,48	$9,55 \times 10^6$	12,68
3,5%NaCl	-639,1	220,74	$3,13 \times 10^{16}$	15,27

Tablica 19. Korozijski parametri ispitanog sivog lijeva oznake SL23 u mediju obične vode i umjetne morske vode

Medij	E_{corr} vs. SCE	b_a	b_c	v_{corr}
	mV	mV dec ⁻¹	mV dec ⁻¹	mm god ⁻¹
Obična voda	-523,6	955,41	544,49	3,53
Umjetna morska voda	-645,0	193,74	$1,34 \times 10^8$	12,01
3,5%NaCl	-	-	-	-

Tablica 20. Korozijski parametri ispitanog nodularnog lijeva oznake NL u mediju obične vode, umjetne morske vode i 3,5% NaCl

Medij	E_{corr} vs. SCE	b_a	b_c	v_{corr}
	mV	mV dec ⁻¹	mV dec ⁻¹	mm god ⁻¹
Obična voda	-559,0	717,85	703,56	3,31
Umjetna morska voda	-663,5	174,27	$4,96 \times 10^{13}$	8,79
3,5%NaCl	-641,4	223,36	$5,25 \times 10^6$	13,77

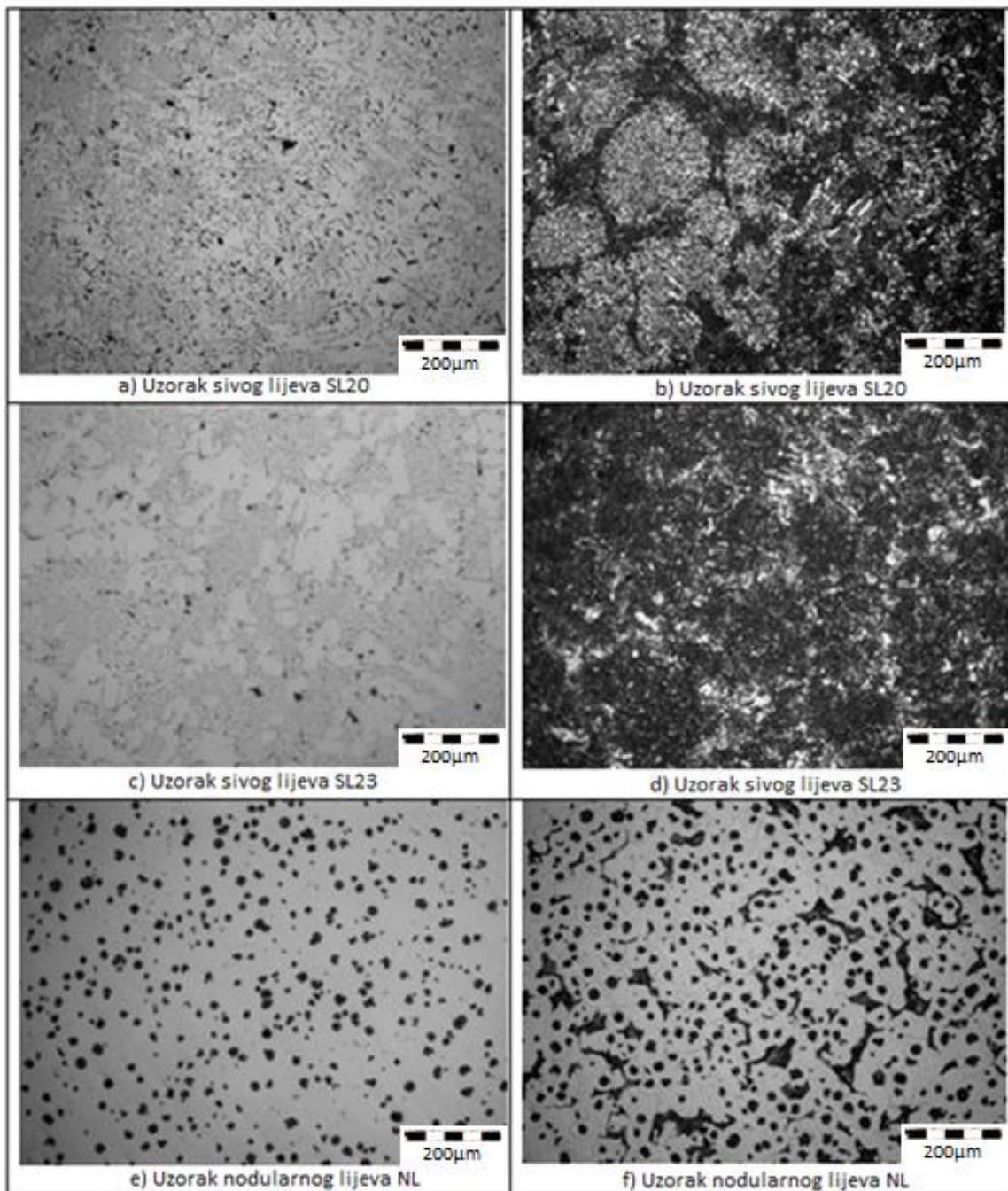
Iz literature je poznato da što je polarizacijska krivulja pomaknuta više u lijevo, to će brzina gustoće struje korozije, a time i brzina korozije biti manja. U skladu s time na osnovu slike 56 i podataka u tablici 18, može se zaključiti da je uzorak sivog lijeva oznake SL20 pokazao četverostruko manju brzinu korozije u mediju obične vode ($3,09 \text{ mmgod}^{-1}$) od one izmjerene u mediju umjetne morske vode ($12,68 \text{ mm god}^{-1}$), što je bilo za očekivati. Dodatnim ispitivanjima u mediju 3,5% NaCl, koji je po svojoj prirodi agresivniji od umjetne morske vode, jer sadrži više kloridnih iona koji selektivno nagriza površinu materijala, dobivena je veća vrijednost brzine korozije sivog lijeva oznake SL20 ($15,27 \text{ mm god}^{-1}$) od one izmjerene u mediju umjetne morske vode. Slično navedenom, iz slike 58 i podataka u tablici 19, uzorak sivog lijeva oznake SL23 pokazao je trostruko manju brzinu korozije u mediju obične vode ($3,53 \text{ mmgod}^{-1}$) od one izmjerene u mediju umjetne morske vode ($12,51 \text{ mmgod}^{-1}$). Također, iz slike 59 i podataka u tablici 20, i nodularni lijev oznake NL je pokazao istu zakonitost rasta brzine korozije. Drugim riječima, najmanja brzina korozije nodularnog lijeva je registrirana u mediju obične vode ($3,31 \text{ mm god}^{-1}$), zatim skoro trostruko veća u mediju umjetne morske vode ($8,79 \text{ mmgod}^{-1}$), a najveća u mediju 3,5% NaCl ($13,77 \text{ mmgod}^{-1}$).

Što se tiče Tafelovih nagiba iz podataka u tablicama 18-20 vidljivo je da su registrirani izrazito veliki katodni nagibi b_c u mediju umjetne morske vode i mediju 3,5% NaCl. To upućuje na činjenicu da je u tim medijima više izražena katodna reakcija, a ne anodna reakcija oksidacije metala.

Promatrajući korozijsku otpornost ispitanih ljevova u pojedinačnim medijima (slike 60-62) može se zaključiti da postoji vrlo mala razlika u brzini korozije ispitanih uzoraka u mediju obične vode. Vrijednosti se kreću od $3,09$ - $3,53 \text{ mmgod}^{-1}$, što su svejedno dosta velike vrijednosti. Zabilježeno je i zapažanje mutno-žute boje vode nakon elektrokemijskih ispitivanja, što znači da je vrlo izražena reakcija otapanja uzoraka. Boja otopine postaje još mutnija nakon ispitivanja u umjetnoj morskoj vodi i 3,5% NaCl. Što se tiče medija umjetne morske vode, najmanju brzinu korozije je pokazao nodularni lijev ($8,79 \text{ mmgod}^{-1}$), a najveću sivi lijev oznake SL20 ($12,68 \text{ mmgod}^{-1}$). Budući su oba uzorka sivog lijeva u mediju umjetne morske vode pokazala sličnu brzinu korozije, ne može se sa sigurnošću utvrditi koji je od njih korozijski otporniji. Iz svega navedenoga moglo bi se zaključiti da je uzorak nodularnog lijeva korozijski otporniji od uzoraka sivog lijeva. Međutim, uvažavajući podatke iz literature prema tablici 2, nodularni lijev je slabo postojan u mediju umjetne morske vode jer je pokazao brzinu korozije u rasponu od 1 - 10 mmgod^{-1} te se preporučuje da se u tim uvjetima upotrebljava samo u iznimnim slučajevima. S druge strane, sivi ljevovi su pokazali nepostojanost u mediju umjetne morske vode s obzirom na brzinu korozije $> 10 \text{ mmgod}^{-1}$ te se ne preporučuju za primjenu u morskoj vodi.

4.4. Rezultati metalografskih ispitivanja

Provedena je metalografska analiza mikrostrukture uzoraka (SL20, SL23 i NL) prije podvrgavanja elektrokemijskim korozijskim ispitivanjima te su mikrostrukture prikazane na slici 63.

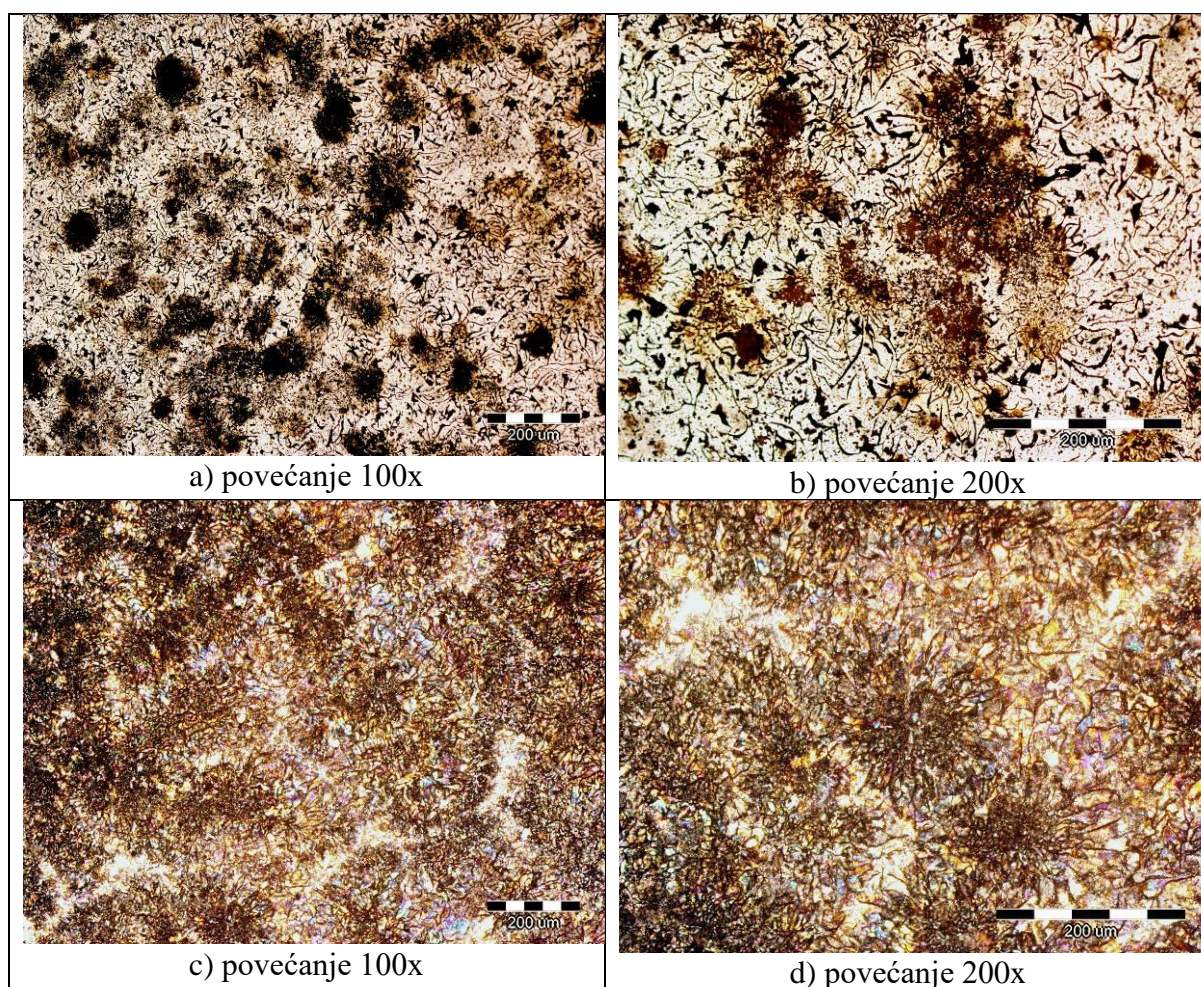


Slika 63. Mikrostruktura ispitanih lijevova: a) c) e) prije nagrizanja, b) d) f) nakon nagrizanja u nitalu (povećanje 100x)

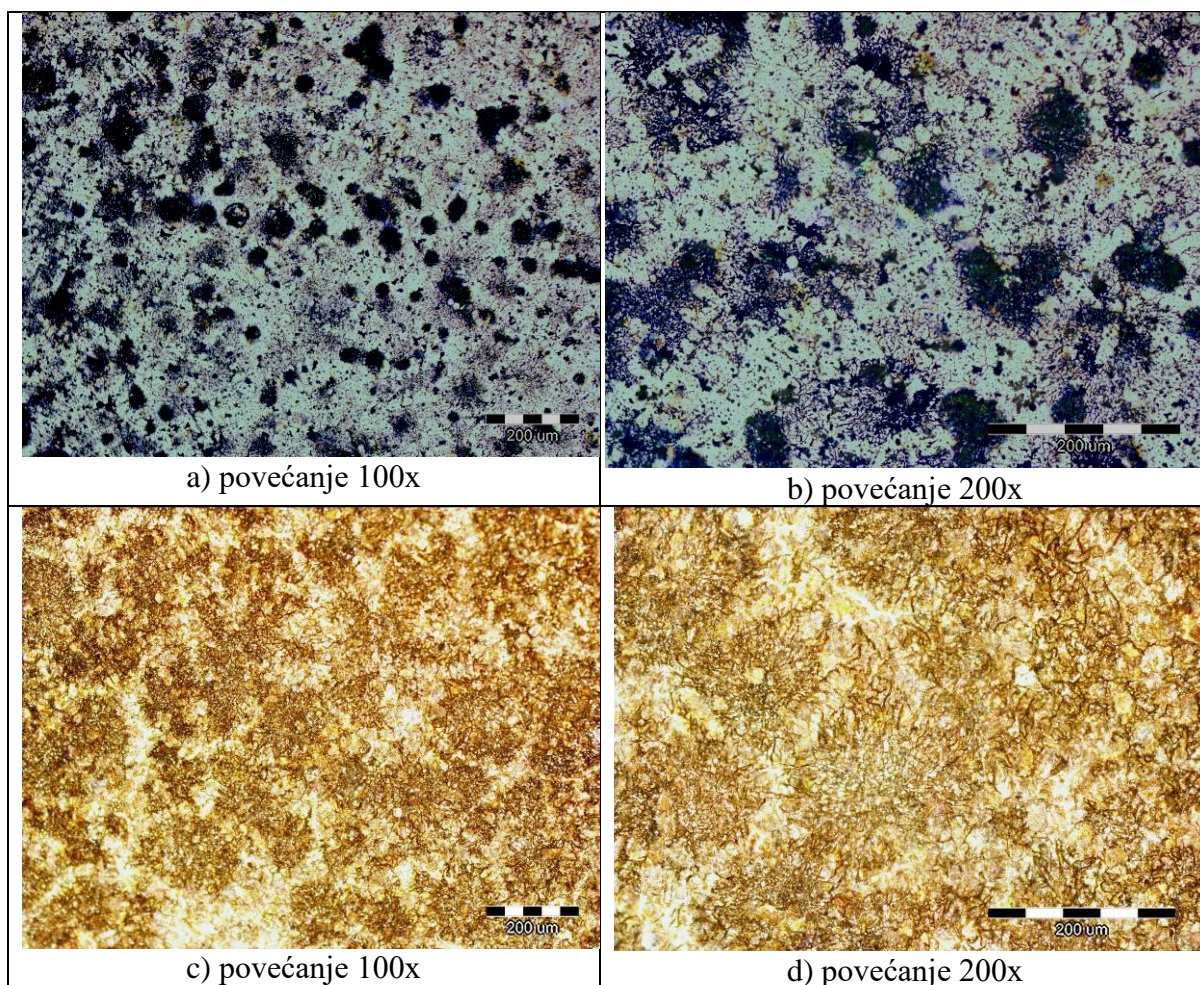
Iz slike 63 a-d je vidljivo da se radi o sivom lijevu s feritno-perlitnom osnovom i grafitom izlučenim u obliku listića (oblik I), pojavni tipovi listića grafita su: A, B i D. Kod sivog lijeva oznake SL20 grafitni listići su grupirani u gnjezdastim nakupinama, a na granicama zrna je vidljiv sitno prisutan steadit, dok su kod sivog lijeva oznake SL23 vidljive nakupine steadita na granicama zrna.

Iz slike 63 e) i f) je vidljivo da se radi o nodularnom lijevu jer je grafit izlučen u obliku nodula/kuglica. Osnova mu je feritno-perlitna, a nodularnost iznosi 90% (podatke dostavio naručitelj).

Metalografska analiza mikrostrukture ispitanih ljevova poslije elektrokemijskih ispitivanja u mediju obične vode i umjetne morske vode napravljena je u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo. Metalografski snimci prikazani su slikama 64-66.

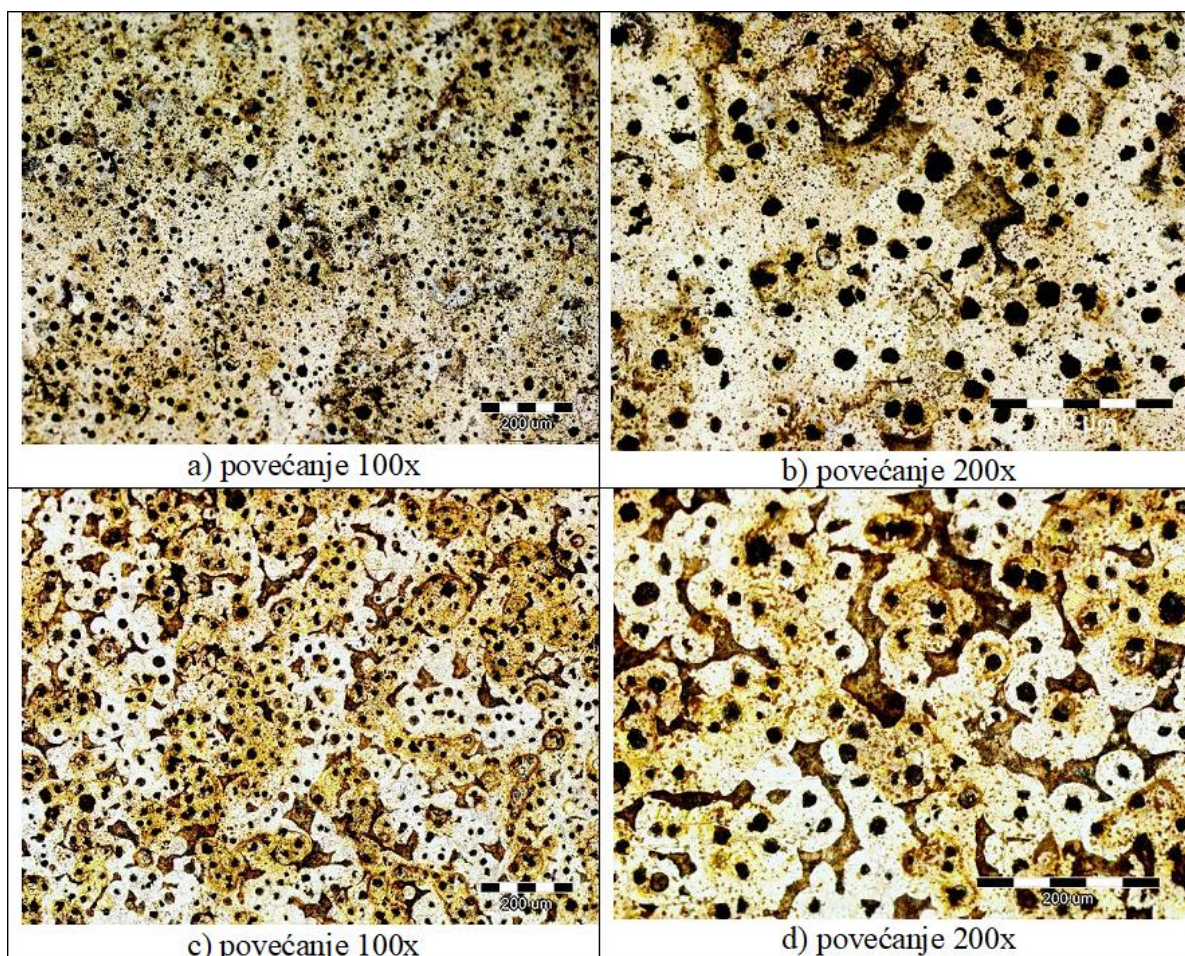


Slika 64. Mikrostruktura sivog lijeva oznake SL20: a) i b) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju obične vode, c) i d) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju umjetne morske vode



Slika 65. Mikrostruktura sivog lijeva oznake SL23: a) i b) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju obične vode, c) i d) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju umjetne morske vode

Iz slike 64 i 65 je vidljivo da mikrostruktura sivog lijeva poprima početne nakupine oksida ili hidroksida, a u mediju umjetne morske vode može se zamijetiti da se te nakupine grupiraju, pokrivaju sve veći dio površine metalnog uzorka. Drugim riječima, korozija ravnomjerno zahvaća metalnu osnovu (perlit), dok kloridni ioni kao sastavni dio umjetne morske vode uzrokuju selektivnu koroziju nagrivanjem listićavog grafita. Slikom 66 prikazana je usporedba mikrostrukture nodularnog lijeva NL nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju obične vode i u mediju umjetne morske vode pri različitim uvećanjima.



Slika 66. Mikrostruktura nodularnog lijeva NL: a) i b) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju obične vode, c) i d) nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju umjetne morske vode

Iz slike 66 se može primijetiti da kod nodularnog lijeva u mediju umjetne morske vode, kloridni ioni iz otopine nagrizaју metalnu osnovu (perlit), a ne nodula grafita. Navedena saznanja bi mogla biti povezana s nešto boljom korozivskom otpornošću nodularnog lijeva.

5. Zaključak

U istraživanju su prikazani rezultati elektrokemijskih mjerenja sivog i nodularnog lijeva ispitanih u mediju obične vode i umjetne morske vode u cilju preporuke koji od navedenih materijala je prikladniji za upotrebu u morskoj vodi. Također, napravljena je i metalografska analiza mikrostrukture ispitanih ljevova nakon provedenih elektrokemijskih mjerenja. Rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) podudaraju se s rezultatima potenciodinamičke polarizacije. Drugim riječima, iz rezultata dobivenih metodom potenciodinamičke polarizacije može se zaključiti da postoji vrlo mala razlika u brzini korozije ispitanih uzoraka u mediju obične vode. Vrijednosti se kreću od $3,09 - 3,53 \text{ mmgod}^{-1}$, što znači da su svi ispitani materijali slabo postojani u mediju obične vode. S druge strane, u običnoj vodi su registrirane veće vrijednosti otpora prijenosa naboju R_{ct} , što upućuje na nastanak debljeg oksidnog sloja i veću korozijsku otpornost ispitanih ljevova. Međutim, ispitani nodularni lijev je pokazao nešto veći otpor prijenosu naboja u sva tri ispitana medija, što upućuje na činjenicu da se na ovom materijalu stvara deblji oksidni sloj koji štiti materijal od daljnjeg korozijskog napada.

Što se tiče medija umjetne morske vode, najmanju brzinu korozije je pokazao nodularni lijev ($8,79 \text{ mmgod}^{-1}$), a najveću sivi lijev oznake SL20 ($12,68 \text{ mmgod}^{-1}$). Budući da su oba uzorka sivog lijeva u mediju umjetne morske vode pokazala sličnu brzinu korozije, ne može se sa sigurnošću utvrditi koji je od njih korozijski otporniji. S druge strane, otpori prijenosu naboja registrirani u mediju umjetne morske vode su izrazito maleni, što upućuje na nisku korozijsku otpornost ispitanih ljevova. Promatrajući mikrostrukturu ispitanih uzoraka sivog lijeva (SL20 i SL23) nakon korozije u mediju umjetne morske vode, može se zaključiti da korozija ravnomjerno zahvaća metalnu osnovu (perlit), a da kloridni ioni iz otopine uzrokuju selektivnu koroziju nagrizanjem listića grafita. Iz mikrostrukture ispitano uzorka nodularnog lijeva (NL) nakon korozije u mediju umjetne morske vode, može se zaključiti da kloridni ioni selektivno napadaju metalnu osnovu (perlit), a ne nodula grafita.

Iz svega navedenoga moglo bi se zaključiti da je uzorak nodularnog lijeva korozijski otporniji u mediju umjetne morske vode od uzoraka sivog lijeva. Uvažavajući podatke iz literature prema tablici 2, nodularni lijev je slabo postojan u mediju umjetne morske vode jer je pokazao brzinu korozije u rasponu od $1-10 \text{ mmgod}^{-1}$ te se stoga može preporučiti da se u tim uvjetima upotrebljava samo u iznimnim slučajevima. S druge strane, sivi ljevovi su pokazali nepostojanost u mediju umjetne morske vode s obzirom na brzinu korozije $> 10 \text{ mmgod}^{-1}$ te se ni u kojem slučaju ne preporučuju za primjenu u morskoj vodi. U svrhu navedenoga, treba razmotriti adekvatne načine antikorozijske zaštite ispitanih ljevova, što će u konačnici dovesti do njihove bolje korozijske otpornosti. Stoga, buduća istraživanja bi trebala usmjeriti na ispitivanja utjecaja mikrostrukture na korozijsko ponašanje ljevova (drugačiji tip izlučenog grafita, drugačiji udio i distribucija ferita i perlita u metalnoj osnovi i sl.) te na ispitivanja uzoraka koji su prethodno podvrgnuti antikorozijskoj zaštiti.

6. Literatura

- [1] V. Alar, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [2] P. R. Roberge, Corrosion Engineering: Principles and practice, McGraw Hill Professional, New York, 2008.
- [3] ASM International, The Effects and Economic Impact of Corrosion, Materials Park, ASM International, Ohio, USA, 2000.
- [4] G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, NACE INTERNATIONAL, Houston, Texas, USA, 2016.
- [5] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [6] S. Brajčinović, A. Begić Hadžipašić, Vježbe iz korozije i zaštite metala, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2020.
- [7] D. Koren, Osnove korozije i zaštita konstrukcije primjenom premaza, Sveučilište Sjever, Varaždin, 2016.
- [8] E. Stupnišek - Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih metala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [9] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [10] I. Juraga, V. Alar, V. Šimunović, I. Stojanović, Korozija i metode zaštite od korozije, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2020.
- [11] https://www.researchgate.net/profile/Bj_Wiersma/publication/266039752/figure/fig1/AS:568559228600320@1512566491162/Pourbaix-diagram-for-water-2.png
(15.03.2020.)
- [12] <https://i.imgur.com/QW6s3zN.jpg>
(15.03.2020.)
- [13] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović, Korozija i zaštita premazima, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [14] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/82/Nandu_River_Iron_Bridge_corrosion_-_03.jpg
(16.03.2020.)
- [15] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Mehanizmi zaštite od korozije, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [16] https://www.stangerssite.com/Optimum/cylshaft_rust2_GIF.gif
(16.03.2020.)
- [17] <https://pasteboard.co/J5O5yAB.jpg>
(16.03.2020.)
- [18] <https://www.iupat.org/wp-content/uploads/memorial-bridge-rust.jpg>
(16.03.2020.)
- [19] CORROSIONPEDIA, <https://www.corrosionpedia.com/>
(20.03.2020.)
- [20] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/28/Intergranular_corrosion.JPG/1200px-Intergranular_corrosion.JPG
(20.03.2020.)

- [21] https://www.researchgate.net/profile/Bojan_Podgornik/publication/304004023/figure/fig6/AS:381230483820550@1467903838479/Trans-crystalline-crack-formed-during-SCC-Slika-9-Transkristalna-razpoka-nastala-pri.png
(20.03.2020.)
- [22] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1333523750-0-im6_korozija_12.pdf
(23.03.2020.)
- [23] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/08/2008_Email_DRU.JPG
(16.04.2020.)
- [24] I. Andrić, Korozija i zaštita od korozije poljoprivredne tehnike, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera Poljoprivredni fakultet, Osijek, 2017.
- [25] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije II, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1992.
- [26] D. Petrović, Inhibicija korozije konstrukcijskog čelika u kiselom mediju primjenom Aloe vere kao „zelenog“ inhibitora, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Zagreb, 2012.
- [27] E. Stupnišek - Lisac, Konstrukcijski materijali i zaštita,
<http://brod.sfsb.hr/~saracic/Poslijedipl/slike%20za%20predavanja/New%20Folder/KMZ.pdf>
(25.03.2020.)
- [28] M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, interni udžbenik, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
- [29] S. Martinez, I. Štern, Korozija i zaštita-eksperimentalne metode, HINUS, Zagreb, 1999.
- [30] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [31] EN ISO 945-1:2012 , Microstructure of cast Irons - Part 1: Graphite classification by visual analysis, ISO, Switzerland, 2012.
- [32] Z. Glavaš, F. Unkić, Lijevanje željeznih metala, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
- [33] P. R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, USA, 1999.
- [34] ASTM A 518A, Corrosion-Resistant High-Silicon Iron,
<http://www.castingquality.com/castings-picture/Corrosion-Resistant-High-Silicon-Iron-ASTM-A518.pdf>
- [35] B. Rajani , J. Makar, A methodology to estimate remaining service life of grey cast iron water mains, Canadian Journal of Civil Engineering, 27(2000), 6, pp. 1259-1272
- [36] H. Mohebbi, C. Q. Li, Experimental Investigation on Corrosion of Cast Iron Pipes, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion, Medway, 2010.
- [37] Y. Song, G. Jiang, Y. Chen, P. Zhao, Y. Tian, Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments, Tianjin University School of Environmental Science and Engineering, Tianjin, China, 2017.
- [38] Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Katalog opreme i istraživanja, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2018.

7. Životopis

Vjeran Furlan, rođen je 24. svibnja 1992. u Sisku. Završio je Gimnaziju Sisak 2011. godine. 2018. godine završio je preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu te je iste godine upisao diplomski sveučilišni studij Metalurgija. 2020. godine zaposlen je kao inženjer kvalitete u tvrtci MIV d.d. u Varaždinu.

Dobro govori i piše engleski jezik i vlada osnovama rada na računalu. Poznaje rad na programskim paketima MS Office, Dassault Systèmes: CATIA i SOLID WORKS, Autodesk: AUTOCAD. Poznaje osnove programiranja u programskom jeziku: C++, VBA. Amaterski se bavio kreiranjem digitalnog sadržaja u programskom paketu Adobe Premiere, Photoshop.

Dugogodišnji je član Ronilačkog kluba Sisak i ima položen ispit za ronioca kategorije R2 po CMAS-u.