

# Utjecaj fluorida na korozijsku stabilnost nehrđajućeg čelika

---

Zubčić, Gabrijel

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:500191>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-23**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Gabrijel Zubčić**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2018**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Gabrijel Zubčić**

**UTJECAJ FLOURIDA NA KOROZIJSKU STABILNOST**  
**NEHRĐAJUĆEG ČELIKA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković,**

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković**

**Dr. sc. Suzana Sopčić**

**V. pred. dr. sc. Lidija Furać**

**Zagreb, rujan 2018.**

## ZAHVALA

*Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na stručnom vodstvu, pomoći u izradi završnog rada, korisnim savjetima i ustupljenoj literaturi.*

*Takoder zahvaljujem Dajani mikić, mag.appl.chem. na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela ovog rada, prenesenom znanju, proslijeđenoj literaturi i korisnim savjetima.*

*Zahvaljujem na uputama i pomoći pri radu na uređajima u laboratoriju Ekatarini Kristan Mioč.*

*Zahvaljujem asistentu Denisu Sačeru, mag. ing. cheming. i dr. sc. Suzani Sopčić na pomoći pri radu na uređajima i kompjuteru u laboratoriju.*

*Zahvaljujem svojoj obitelji, osobito ocu i djevojci koji su mi bili potpora tijekom dosadašnjeg dijela studija*

## **SAŽETAK:**

Cilj ovog rada je bio ispitati korozijsku stabilnost nehrđajućeg čelika AISI 316L na jamičastu koroziju u otopini koja sadrži vrlo agresivne fluoridne ione. Ispitivanja su provedena u umjetnoj slini uz različite koncentracije fluoridnih iona ( $\gamma(\text{NaF})=0,01 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $0,1 \text{ g dm}^{-3}$  i  $1 \text{ g dm}^{-3}$ ) i dvije različite vrijednosti pH (pH= 4 i 6,5). Tehnike koje su korištene za praćenje korozijskog ponašanja nehrđajućeg čelika su ciklička polarizacija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da nehrđajući čelik AISI 316L pokazuje sklonost prema nastanku jamičaste korozije u umjetnoj slini sa ali i bez dodatka fluoridnih iona zbog prisutnosti kloridnih iona u tim otopinama. U otopinama sa nižom pH vrijednošću sklonost prema nastanku jamičaste korozije još je veća i ne dolazi do repasivacije površine nehrđajućeg čelika.

**Ključne riječi:** korozijska stabilnost, nehrđajući čelik, jamičasta korozija, umjetna slina, ciklička polarizacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

**ABSTRACT:**

The goal of this work was to test corrosion stability of stainless steel AISI 316L towards pitting corrosion in a solution which contains highly aggressive fluoride ions. Tests were conducted in artificial saliva with different concentrations of fluoride ions ( $\gamma(\text{NaF})=0,01 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $0,1 \text{ g dm}^{-3}$  and  $1 \text{ g dm}^{-3}$ ) and two different pH values (pH= 4 i 6,5). Techniques that were used to monitor corrosion behaviour of stainless steel were cyclic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. From the obtained results it is clear that stainless steel AISI 316L demonstrates a tendency toward pitting corrosion in artificial saliva with but also without the addition of fluoride ions because of the presence of chloride ions in these solutions. In solutions with lower pH values tendency toward pitting corrosion is even bigger and repassivation of the surface of the stainless steel does not occur.

**Keywords:** corrosion stability, stainless steel, pitting corrosion, artificial saliva, cyclic polarization, electrochemical impedance spectroscopy

## SADRŽAJ:

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Nehrdajući čelici .....	2
2.2. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika .....	3
2.3. Intergranularna korozija .....	4
2.4. Napetosna korozija .....	6
2.4.1. Pojava napetosne korozije kod nehrđajućih čelika .....	8
2.5. Pukotinska korozija.....	8
2.5.1. Inicijalizacija .....	9
2.5.2. Propagacija .....	10
2.6. Jamičasta korozija .....	11
2.7. Znanstvena istraživanja korozijske stabilnosti nehrđajućih čelika.....	15
2.8. Ciklička polarizacija.....	16
2.9. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	17
2.9.1. Teorijske osnove EIS-e .....	17
2.9.2. Vektorska analiza.....	19
2.9.3. Elementi ekvivalentnog električnog kruga .....	20
2.9.4. Analiza impedancijskih spektara .....	20
2.9.5. Grafički impedancijski prikazi .....	22
2.9.5.1. Nyquistov grafički prikaz .....	22
2.9.5.2. Bodeov grafički prikaz.....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	25
4. REZULTATI .....	26
4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	26
4.2. Ciklička polarizacija.....	31
5. RASPRAVA .....	34
6. ZAKLJUČAK.....	36
7. POPIS SIMBOLA .....	37
8. LITERATURA .....	39
9. ŽIVOTOPIS.....	41

# 1. UVOD

Korozija predstavlja razaranje metala ili legure kemijskom ili elektrokemijskom reakcijom. Termin hrđanje odnosi se na koroziju željeznih legura uz nastajanje korozijskih produkata koji se sastoje uglavnom od željezovih oksida, prema tome metali ili legure koje ne sadrže željezo korodiraju ali nehrđaju. Željezo i čelik obično korodiraju u prisutnosti i kisika i vode. Ako voda ili kisik nije prisutna neće doći do korozije. Ubrzana korozija se može odvijati uz prisutnost vode ako je pri tome brzina korozije povećana zbog povećane kiselosti vode, mehaničkog kretanja materijala koji korodira ili uslijed povećanja temperature, itd. Obrnuto, korozija se usporava stvaranjem zaštitnog filma koji se sastoji od korozijskih produkata i adsorbiranog zraka. Visok alkanitet vode također usporava odvijanje korozije. Korozija je spontan proces koji se ne može spriječiti ali se može usporiti<sup>[1]</sup>.

Korozija je danas jedan od važnijih čimbenika rasta cijene energije i materijala na svjetskoj razini i uzrok je znatnih materijalnih gubitaka i novčanih troškova u gospodarstvu. Prema istraživanjima 2001. godine u SAD-u direktni troškovi korozije kao što je zamjena korodirane opreme, provođenje zaštite i održavanje iznose 3.1% BDP-a odnosno 276 milijardi U.S.\$<sup>[2]</sup>.

Korozijski postojan čelik ili nehrđajući čelik postaje sve zastupljeniji u svim granama industrije. Koristi se sve više i u građevinarstvu, nautici, brodogradnji, itd. Nehrđajući čelici predstavljaju jednu od najvažnijih skupina konstrukcijskih postojanih materijala. Iako imaju naziv “nehrđajući čelici”, ipak korodiraju. Rezultat toga je pogrešan izbor materijala, te nepoštivanje radne i tehnološke discipline što pridonosi slabljenju korozijske postojanosti tih materijala<sup>[3]</sup>.

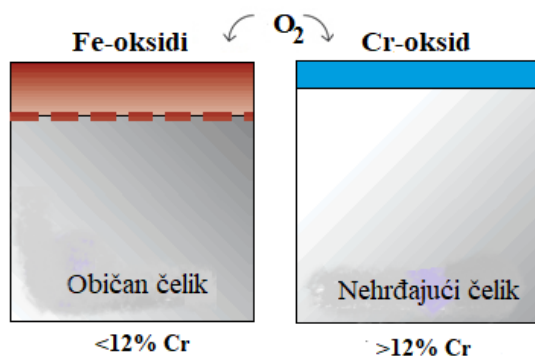
Poznato je da prisutnost vrlo agresivnih kloridnih iona u korozivnom mediju ubrzava koroziju, kloridni ioni su veoma rašireni i prisutni u gotovo svim vodenim otopinama pa je provedeno jako puno znanstvenih istraživanja na temu utjecaja klorida na razne tipove korozije uključujući i jamičastu koroziju, međutim kako se voda za piće fluorira i kako mnogi preparati za oralnu higijenu sadrže fluoridne ione a kako se istovremeno nehrđajući čelici upotrebljavaju u stomatologiji kao dentalni implantanti poželjno bi bilo istražiti kako fluoridni ioni utječu na krozijsku stabilnost nehrđajućeg čelika, što je i cilj ovog rada.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Nehrđajući čelici

Nehrđajući ili korozijski postojani čelici su visokolegirani čelici koji se temelje na Fe-C, Fe-Cr-C i Fe-Cr-Ni sustavu. Da bi bili korozijski postojani, maseni udio kroma u njihovom sastavu mora biti barem 12%. Krom mora u potpunosti biti otopljen u metalnoj osnovi (kristalu mješancu). Navedeni udio kroma osigurava formiranje stabilnog oksidnog sloja na površini koji sprječava daljnju oksidaciju i koroziju u normalnim uvjetima, *slika 1.*<sup>[4]</sup>



*Slika 1.* Formiranje oksidnog sloja na običnom i nehrđajućem čeliku<sup>[4]</sup>.

Kako struktura određuje svojstva, nehrđajući čelik se tradicionalno dijeli na kategorije prema strukturi koju čelik ima na sobnoj temperaturi. Nehrđajući čelici se stoga mogu podijeliti u sljedeće grupe: martenzitni, martenzitno-austenitni, feritni, feritno-austenitni (duplex), austenitni i precipitacijski očvršnuti (PH-“*Precipitacion Hardenable*”) koji pripadaju posebnoj skupini nehrđajućih čelika<sup>[5]</sup>.

*Tablica 1.* Sastav i svojstvima različitih kategorija nehrđajućeg čelika<sup>[5]</sup>.

Kategorija čelika	Sastav (W%)					Očvršćujući	Feromagnetizam
	C	Cr	Ni	Mo	Ostali		
Martenzitni	>0.10	11-14	0-1	-	V	Da	Da
Martenzitno-austenitni	>0.17	16-18	0-2	0-2		Da	Da
Precipitacijski očvršnuti	<0.10	12-18	4-6	1-2		Da	Da
Feritni	<0.08	12-19	0-5	<5	Ti	Ne	Da
Feritno-austenitni (duplex)	<0.25	24-28	-	-		Ne	Da
Austenitni	<0.05	18-27	4-7	1-4	N, W	Ne	Da
	<0.08	16-30	8-35	0-7	N,Cu,Ti,Nb	Ne	Ne

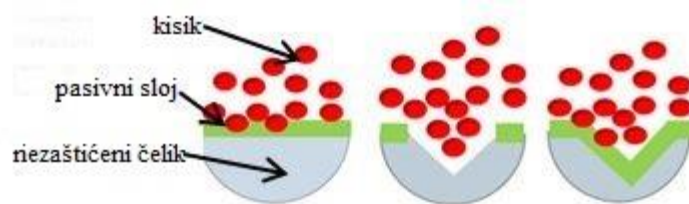
Temeljne skupine nehrđajućih čelika razlikuju se prema magnetnim svojstvima što se može iskoristiti za grubu identifikaciju nekih skupina. Dupleks čelici su relativno jako magnetični zbog visokog udjela ferita u mikrostrukturi. Austenitni čelici nisu magnetični. Ako sadrže manju količinu  $\delta$ -ferita ili ako su deformirani u hladnom stanju mogu pokazivati slaba feromagnetična svojstva. Martenzitni i feritni nehrđajući čelici su feromagnetični<sup>[4]</sup>.

## 2.2 Korozijska postojanost nehrđajućih čelika

Korozijska postojanost predstavlja sposobnost materijala da se suprotstavi djelovanju korozijskog medija putem korozijskih reakcija, pomoću usporavanja tih istih reakcija. Da bi čelik bio korozijski postojan (pasivan) moraju biti ispunjena dva glavna uvjeta:

1. mora biti legiran s barem 11% Cr i to u čvrstoj otopini (današnji korozijski postojani čelici sadrže i do 30% Cr),
2. postojanje homogene monofazne (feritne, austenitne ili martenzitne) mikrostrukture radi izbjegavanja opasnosti od nastanka područja s različitim potencijalom od potencijala osnovne mase čelika, odnosno od pojave galvanske korozije<sup>[6]</sup>.

Prema tome nehrđajući čelici i slične kromom obogaćene legure mogu se okarakterizirati njihovom pasivnošću. Općeniti koncept pasivnosti uključuje temeljni metal koji demonstrira korozijsko ponašanje plemenitijeg metala ili legure. Krom u nehrđajućem čeliku ima veliki afinitet prema kisiku ( $O_2$ ) stoga se u dodiru sa zrakom, kisikom ili vodenom parom na površini legure stvara vrlo tanki (nekoliko nm) oksidni film ( $Cr_2O_3$ ) koji ima zaštitna svojstva. Takav film spontano nastaje na površini metala u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini a uslijed kemijskih ili mehaničkih oštećenja na filmu, film se može samoobnoviti. Takav mehanizam samoobnavljanja naziva se repasivacija. **Slika 2.** prikazuje mehanizam repasivacije pasivnog filma kromovih oksida na površini<sup>[1,5,7]</sup>.



**Slika 2.** Mehanizam repasivacije pasivnog filma kromovih oksida na površini<sup>[8]</sup>.

Ako se doda još više kroma, čelik pokazuje poboljšanu korozijsku otpornost. Krom pruža otpornost prema oksidirajućem okolišu kao što je nitratna kiselina i otpornost prema jamičastoj i pukotinskoj koroziji. Ostale legirajuće komponente se dodaju kao bi dodatno poboljšala korozijsku otpornost i mehanička čvrstoća. Molibden je iznimno učinkovit kod poboljšanja otpornosti na jamičastu ili pukotinsku koroziju. Dodatkom bakra, poboljšava se otpornost prema općoj koroziji u sulfatnoj kiselini. U dovoljnim količinama bakar će pak smanjiti otpornost prema nastanku jamičaste korozije kod nekih legura. Dodatak nikla će poboljšati otpornost prema nastanku napetosne korozije. Dušik se također može dodati kako bi se poboljšala korozijsku otpornost na jamičastu ili

pukotinsku koroziju. Niobij i titanij se dodaju kako bi se stabilizirao ugljik, oni tvore karbide sa ugljikom te smanjuju količinu ugljika slobodnog za reakciju sa kromom što može djelovati štetno na korozijsku otpornost<sup>[1]</sup>.

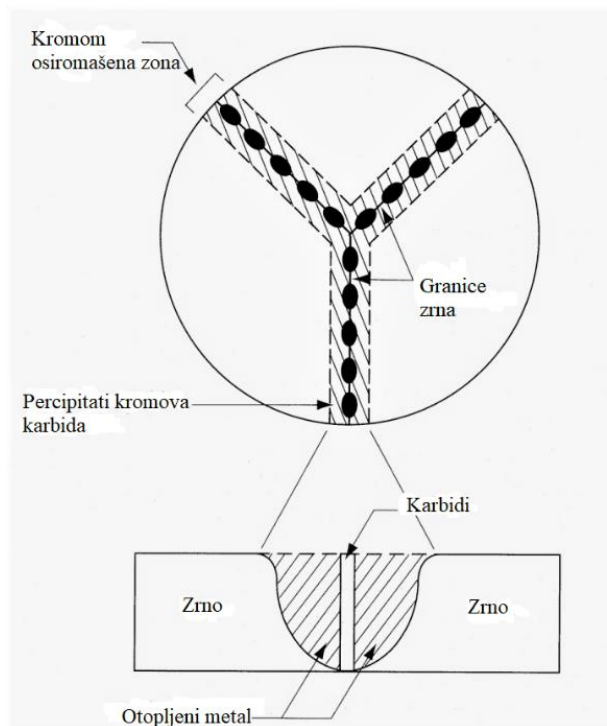
Postoji osam glavnih oblika korozije:

1. opća
2. galvanska
3. korozija u procjepu
4. jamičasta
5. intergranularna
6. erozijska
7. napetosna
8. selektivno otapanje

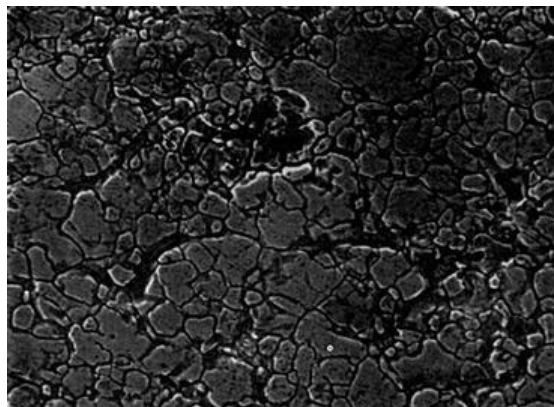
Kod nehrđajućih čelika ili korozijski postojanih čelika možemo izdvojiti četiri karakteristična i najčešća oblika korozije koja pogađaju nehrđajući čelik: pukotinska, jamičasta, intergranularna i napetosna korozija<sup>[1]</sup>.

### **2.3. Intergranularna korozija**

Intergranularna korozija je lokalizirana korozija na granicama zrna metala. Ovaj tip korozije je povezan sa kemijskim segregacijskim efektima (nečistoće imaju tendenciju taloženja na granicama zrna) ili sa specifičnim fazama percipitiranim na granicama zrna, naime mikrostruktura metala i legura je sačinjena od zrna razdvojenih granicama zrna. Najčešće se javlja kod austenitnih nehrđajućih čelika. Pri laganom zagrijavanju ovih čelika, u temperaturnom intervalu 420-820 °C, kromovi karbidi koji su prisutni u strukturi metala polako se raspadaju, kako se metal polagano hladi ugljik difundira do granica zrna gdje dolazi do percipitacije kromovih karbida ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) pri čemu nastaje zona osiromašena kromom neposredno uz granice zrna uzduž kojih se nalaze percipitati kroma. Relativan pad u udjelu kroma u zoni osiromašenoj kromom u odnosu na okolni metal naziva se senzicacija metala. Ako sadržaj kroma pri tome padne ispod 12% što je neophodno za održavanje zaštitnog pasivnog sloja jer je krom primarna legirajuća komponenta koja daje nehrđajućem čeliku korozijski otporna svojstva, zona postaje osjetljiva i podložna korozijskom napadu u određenom korozijskom okolišu. Ako su percipitati anodni u odnosu na ostalu površinu korozija se odvija uzduž granice zrna a ako su katodni u odnosu na ostalu površinu korozija se odvija na okolnoj metalnoj površini. Pokretačka sila je razlika korozijskih potencijala između granica zrna i okolnog metala. Ako karbidi pri tome tvore kontinuiranu strukturu uzduž granica zrna, korozijski napad može dovesti do razdvajanja ili nastanka praznine na granici zrna i mogućeg odvajanja ili gubitka zrna metala a time i do znatnog pogoršanja mehaničkih svojstava metala.



**Slika 3.** Shematski prikaz percipitacije karbida na granicama zrna tijekom senzitivacije<sup>[13]</sup>.

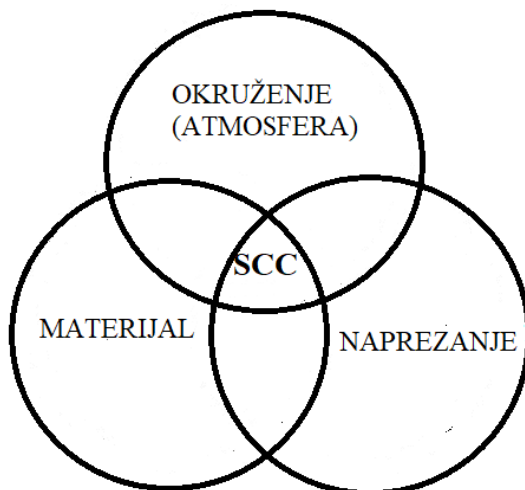


**Slika 4.** Prikaz intergranularne korozije<sup>[14]</sup>.

Intergranularana korozija ovisi o veličini senzitivacije i o agresivnosti okoliša kojemu je senzitivirani materijal izložen. Mnogi korozivni okoliši ne izazivaju intergranularnu koroziju kod senzitiviranog austenitnog nehrđajućeg čelika. Da bi došlo do ovakve vrste korozijskog napada mora postojati specifični okoliš. Sumporna ili fosforna kiselina koje sadrže ione željeza ili bakra i dušična kiselina ali i vruće organske kiseline kao što su mravlja ili octena, vrlo su specifične za točno ovaj oblik korozijskog napada. Morska voda i ostale vode visokih koncentracija klorida mogu uzrokovati jamičastu koroziju u senzitiviranom području. Ako je udio ugljika u leguri manji od 0,030%, percipitacija kromovih karbida se može i dalje dogoditi tijekom zavarivanja, ali u tako malim količinama da se nikakvo značajno osiromašenje kromom neće postići. Takve niskougljične legure se osobito imune na koroziju uz zavare<sup>[9,10,11,12]</sup>.

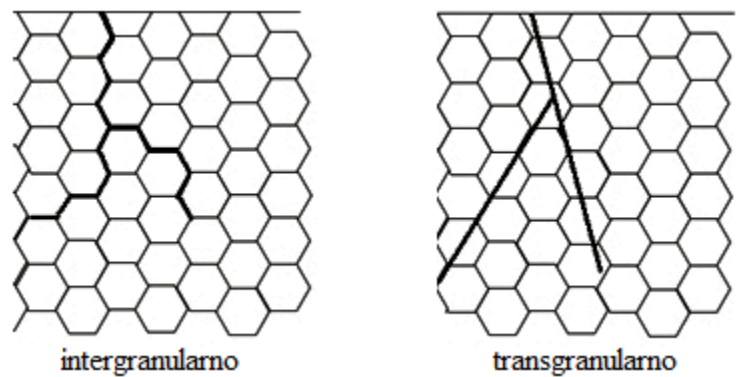
## 2.4. Napetosna korozija

Napetosna korozija (eng. „SCC- *Stress Corrosion Cracking*“) je specijalni oblik korozije koji nastaje sinergističkim djelovanjem statičnog vlačnog naprezanja i korozivnog okoliša pri čemu nastaju pukotine na konstrukciji koje mogu dovesti do loma konstrukcije. Da bi došlo do SCC-a mora biti prisutna odgovarajuća kombinacija materijala, naprezanja i korozivnog okoliša, ovi faktori (prikazani na *slici 5.*) koji uzrokuju SCC nisu neovisni jedan od drugog, već međudjeluju, jedan ubrzavajući djelovanje drugog i obrnuto. Njihova relativna važnost varira sa uvjetima.



*Slika 5.* Čimbenici koji utječu na pojavu napetosne korozije<sup>[15]</sup>.

Do ove vrste korozivnog oštećenja dolazi uslijed relativno malog konstantnog vlačnog naprezanja (puno nižeg od granice razvlačenja materijala) koje je češće unutarnje (zaostalo) nego vanjsko (nametnuto) ali kada su primijenjena istodobno mogu se zbrojiti, djelovanja agresivnog korozivnog okoliša i povišene temperature. Primjeri unutrašnjeg tj. zaostalog vlačnog naprezanja su naprezanja prouzrokovana deformacijama koje se nastale tijekom hladne obrade metala, nejednolikog hlađenja užarenog metala i naprezanja uzrokovana unutrašnjim strukturalnim promjenama koja uključuju promjene u volumenu. Vrlo često su takva unutrašnja, sakrivena naprezanja puno važnija od onih nametnutih vanjskih naprezanja. Same pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog naprezanja, a šire se intergranularno i transgranularno. Intergranularno raspucavanje ukazuje na neku nehomogenost na granicama zrna (npr. segregacija sumpora i fosfora na granicama zrna niskougličnog čelika). Kod transgranularnog raspucavanja pukotina se širi kroz zrno obično duž neke specifične kristalne plohe (npr. indeksa loma {100}, {110} ili {201}). Tlačno naprezanje ne uzrokuje SCC <sup>[15,16,17]</sup>.



*Slika 6.* Načini širenja pukotina kod napetosne korozije <sup>[15]</sup>.

Proces napetosne korozije možemo podijeliti u četiri glavne faze:

1. Inkubacija
2. Inicijacija pukotine
3. Prodiranje (propagacija) pukotine
4. Lom

Iz ovih procesa i reakcija vidljivo je i da okolina eksploatacije ima velik utjecaj na nastanak i širenje napetosne korozije preko sljedećih parametara

- temperatura
- tlak
- vrsta otopine
- koncentracija otopine i njena aktivnost
- pH vrijednost
- elektrodni potencijal
- viskoznost otopine
- miješanje

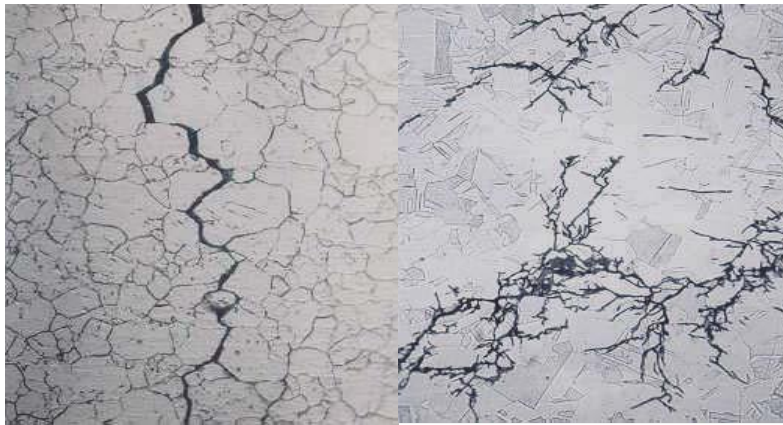
Mijenjajući bilo koji od spomenutih parametara, proces nastanka i širenja napetosne korozije moguće je ubrzavati, usporavati ili zaustaviti. Od mehanizama važno je istaknuti 2 koja su najčešći uzrok napetosne korozije:

1. Vodikova krtost
2. Raspucavanje površinskog sloja (filma)<sup>[15]</sup>.

Obično se prava priroda raspucavanja može identificirati putem morfologije nastalih pukotina. Kod loma putem SCC-a obično dolazi do malog gubitka metala putem opće korozije, stoga npr. lom vijka koji je ishrđao putem opće korozije do te mjere da ne može više izdržati teret se ne može okarakterizirati kao SCC. Međutim ako su produkti opće korozije uhvaćeni u strukturi konstrukcije na taj način da povećavaju naprezanje tada mogu prouzrokovati SCC<sup>[10]</sup>.

### 2.4.1. Pojava napetosne korozije kod nehrđajućih čelika

Iako se napetosna korozija najčešće veže uz nehrđajuće čelike, ovaj tip korozije javlja se i u drugim materijalima i njihovim legurama, ali i u tehničkim materijalima kao što su polimeri, staklo, keramika, itd. Čisti metali otporniji su na SCC nego legure, a gotovo sve legure podložne su SCC-u u određenom okolišu, pri tome valja napomenuti kako kod legura udio nikla u leguri određuje osjetljivost legure na SCC. Feritni nehrđajući čelik koji nema nikla i legure sa velikim sadržajem nikla nisu podložne SCC-u, a legure koje sadrže više od 30% nikla su prilično otporne na SCC. Najčešće vrste nehrđajućih čelika (304, 304L, 316, 316L, 321, 347, 303, 302 i 301) koje sadrže između 7-10% nikla su pak podložne SCC-u. SCC kod nehrđajućih čelika je obično transgranularno, intergranularno raspucavanje je opaženo, ali jedino kada je toplinski tretman čelika takav da je čelik bio podložan općoj intergranularnoj koroziji. Feritni nehrđajući čelici su manje podložni SCC-u nego austenitne legure. Većina slučajeva SCC-a kod nehrđajućih čelika uključuje prisutnost kloridnih iona, osobito ako je otopina kiselina. Vruće koncentrirane otopine klorida magnezija, kalcija, barija, kobalta, cinka, litija amonija i natrija sve uzrokuju pojavu napetosne korozije. Nehrđajući čelici su podložni SCC-u i u vrućim koncentriranim kaustičnim otopinama. Prisutnost natrijeva sulfida i reducirajućih komponenti u takvim otopinama povećava opasnost od pojave SCC-a. Za pojavu napetosne korozije kod nehrđajućih čelika važnu ulogu ima i temperatura. Ispod 55°C ovaj oblik korozije se ne pojavljuje. Transgranularni lom nastupa najčešće na temperaturama većim od 80°C dok je na nižim temperaturama češći slučaj intergranularnog loma<sup>[1,15]</sup>.

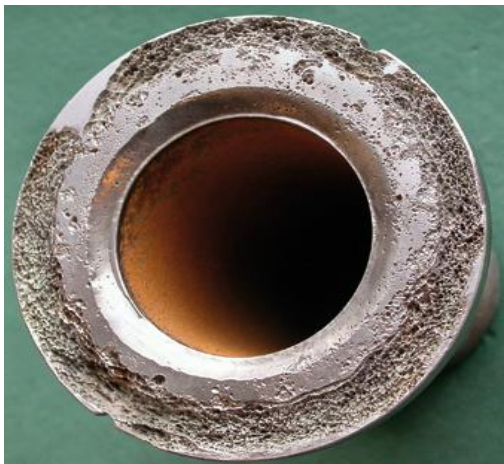


*Slika 7.* a) Intergranularna napetosna korozija AISI 304 čelika, b) Transgranularna napetosna korozija AISI 316L čelika<sup>[15]</sup>.

### 2.5. Pukotinska korozija

Pukotinska korozija (korozija u zazorima, korozija u procjepu) je lokaliziran korozijski napad na pasiviranim metalima do kojeg dolazi u uskim pukotinama koje sadrže mirujuću otopinu, gdje pri tome dolazi do uništenja pasivnog filma unutar pukotine. Korozijski napad se događa na metalnoj

površini unutar pukotine, pri tome materijali koji su u dodiru i tvore pukotinu mogu biti metalni, jedan metalan a drugi nemetalan ili oba materijala mogu biti od istog metala. Izvan pukotine ili bez pukotine oba metala su otporna na koroziju. Šteta prouzrokovana pukotinskom korozijom obično je napravljena na jednom metalu na lokaliziranoj površini unutar ili blizu pukotine. Kako bi se smanjila šteta korozije u procjepu vrlo često se koristi nehrđajući čelik koji sadrži molibden, međutim, najbolje rješenje je dizajn konstrukcije koji eliminira koroziju u procjepu<sup>[16,18,19]</sup>.

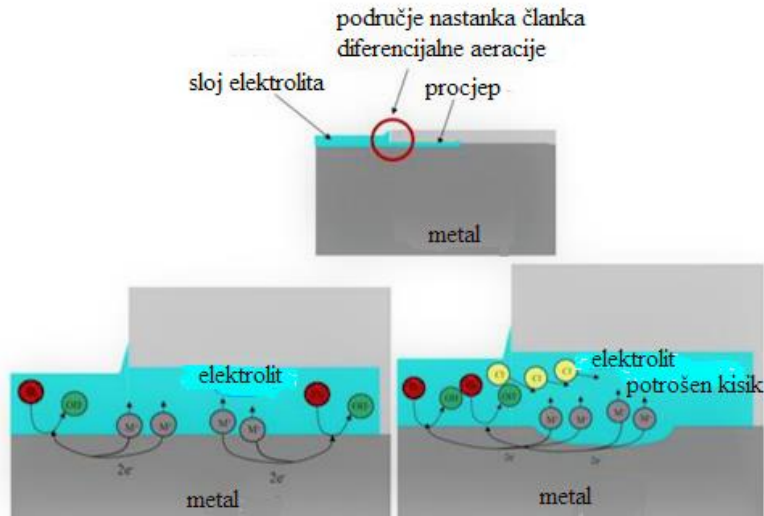


*Slika 8.* Prikaz korozijskog oštećenja uslijed korozije u zazoru<sup>[20]</sup>.

### **2.5.1. Inicijalizacija**

Korozija u zazorima obično započinje nastankom elektrokemijskog koncentracijskog članka (članka diferencijalne aeracije) kao posljedica razlike u koncentraciji kisika unutar pukotine (mikrookolišu) i izvan pukotine (u masi otopine), naime kisik se vrlo brzo potroši u malom volumenu mirujuće otopine unutar pukotine katodnom reakcijom, dok je na otvorenoj površini pritjecanje kisika neometano, osim toga difuzija kisika u pukotinu je ograničena čime katodna reakcija redukcije kisika unutar pukotine postaje neodrživa te nastaje članak diferencijalne aeracije pri čemu je površina unutar pukotine anoda te unutar pukotine dolazi do otapanja metala a vanjska površina katoda na koju neometano pritječe kisik koji se reducira. U zazoru se pri tome narušava pasivnost povećanjem koncentracije metalnih kationa koji privlače kloridne anione iz mase otopine<sup>[16,18]</sup>.

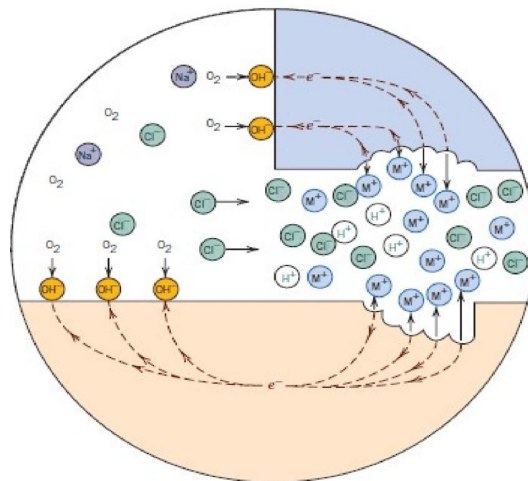




Slika 9. Prikaz inicijacije korozije u zazoru<sup>[16]</sup>.

### 2.5.2. Propagacija

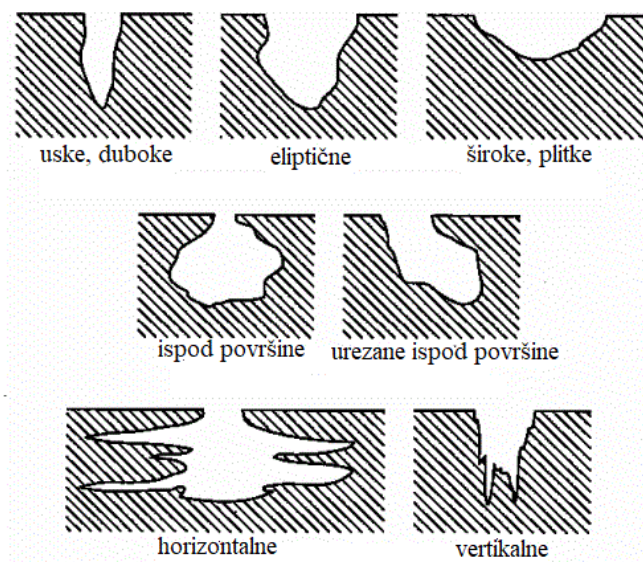
Zbog velike koncentracije metalnih kationa i kloridnih aniona u zazoru dolazi do sljedeće reakcije:  $\text{MeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ , kao rezultat odvijanja te reakcije u zazoru se značajno snižava pH i poprima vrlo niske vrijednosti, dok je vanjski elektrolit neutralan. Pri tome sniženje pH značajno povećava brzinu korozije. Velika koncentriranost otopine u zazoru uzrokuje još manju topivost kisika što potpomaže stanju deaeriranosti zazora, što ujedno i znači da je mehanizam propagacije korozije u zazorima autokatalitički jer njegovo odvijanje stvara još povoljnije uvjete za nastavak procesa. Dodatan nepovoljan faktor je velik omjer površine katoda/anoda čime se značajno potiče otapanje metala na maloj anodnoj površini. Bitno je za reći da postoje gornje i donje granice što se tiče veličine pukotine a da se pri tome u njoj može odvijati korozijski napad, ako je ulaz u pukotinu preširok kisik će lakše difundirati u nju, a ako je ulaz preuzak elektrolit neće moći pristupiti unutrašnjosti pukotine<sup>[16,18]</sup>.



Slika 10. Prikaz procesa propagacije korozije u procjepu<sup>[21]</sup>.

## 2.6. Jamičasta korozija

Jamičasta korozija (eng. „*pitting*“) je lokalizirana korozija kod koje se mali volumeni metala odstranjuju korozijom malih određenih područja na površini metala pri čemu nastaju jamičasta oštećenja tj. šupljine koja mogu uzrokovati perforaciju stjenke. Jamičasta korozija se vrlo često pojavljuje u mirujućim ili sporo pokretnim tekućinama, ona također može biti prvi korak kod pojave korozije u zazorima ili intergranularne korozije na način da se od početne jamice širi pukotina ili intergranularna korozija, a moguć je i suprotan primjer da je intergranularna korozija prvi korak kod pojave jamičaste korozije. Jamičasta korozija se općenito smatra mnogo opasnijom od jednolike, opće korozije jer ju je mnogo teže uočiti, predvidjeti i dizajnirati konstrukciju koja će biti otporna na nju. Jamice koje nastaju na površini se mogu ispuniti korozijskim produktima ili formirati kape korozijskih produkata pri čemu jamice ostaju skrivene. Jamičasta korozija nehrđajućih čelika koji sadrže različite udjele željeza, kroma, nikla i molibdena od najvećeg je praktičnog interesa. Većina korozijskih oštećenja nehrđajućeg čelika nastaje u neutralnim do kiselim otopinama koje sadrže kloridne ione ili ione koji sadrže klor. Takvi uvjeti su od najveće važnosti u moru i procesnoj industriji<sup>[10,16,23]</sup>.



Slika 11. Oblik jamica kod jamičaste korozije<sup>[24]</sup>.

Uvjeti uspostavljanja jamičaste korozije su:

- postojanje oksidnog filma na površini metala- materijal je s termodinamičkog stajališta u pasivnom stanju
- prisutnost agresivnih iona u otopini  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ , a u puno manjoj mjeri iona  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  i  $\text{ClO}_4^-$  iona.
- potencijal mora prijeći kritičnu vrijednost  $E_{\text{pit}}$  (kritični potencijal ili potencijal inicijacije jamičaste korozije)
- vanjska ili unutrašnja pokretačka sila moraju biti prisutne<sup>[16.]</sup>.

Faktori koji doprinose inicijaciji ili začetku jamičaste korozije su:

-lokalna kemijska ili mehanička oštećenja oksidnog sloja ili drugi defekti (nedovoljna homogenost filma)

-uvjeti u kojima je konstrukcija statična (uređaj koja radi ili obnaša neku mehaničku funkciju ima dulji vijek trajanja u odnosu na uređaj koji je van funkcije a čija je površina sklona jamičastoj koroziji)

-neuniformnost metalne strukture, prisutnost nemetalnih inkludiranih nečistoća u strukturi metala

Kako bi došlo do inicijacije jamičaste korozije, preduvjet je uspostavljanje galvanskog članka.

Anoda može nastati kao rezultat:

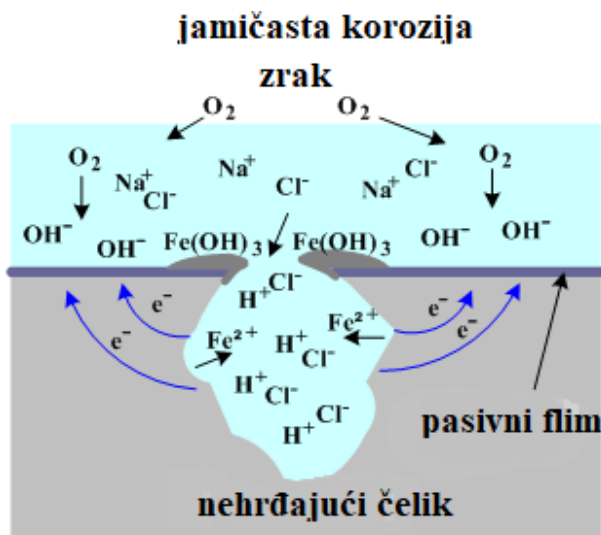
-manjka homogenosti na površini metala, koja je uzrokovana prisutnošću nečistoća na površini, granicama zrna, udubljenjima, gruboj površini. Takve razlike na površini uzrokuju nastajanje koncentracijskih članka.

-talog krhotina ili krutih nečistoća na metalnoj površini. Ovo vodi nastajanju anodnih i katodnih mjesta

-uništenje pasivnog filma na pojedinim dijelovima površine što uzrokuje nastajanje malih anodnih mjesta a pri tome područje koje okružuje ta mala anodna mjesta postaje katodno<sup>[10,23]</sup>.

Mehanizam propagacije jamičaste korozije je autokatalitički jer njegovo odvijanje stvara još povoljnije uvjete za nastavak procesa. Naime uslijed neprekidnog otapanja metala u početnoj udubini na mjestu gdje je došlo do proboja pasivnog filma, nastaje velik višak pozitivno nabijenih kationa metala, a kako bi se pritom održala elektroneutralnost unutar početne udubine, metalni kationi privlače kloridne ione iz mase otopine uslijed čega dolazi od reakcije:  $\text{MeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ , kao rezultat u jamici se značajno snižava pH. Velika koncentriranost otopine sprječava repasivaciju i uzrokuje još manju topivost kisika što potpomaže stanju deaeriranosti jamice. Postoje dva mehanizma putem kojih propagirajuća jamica održava svoje aktivno stanje, jer bi u suprotnome došlo do repasivacije jamica. Prema jednom mehanizmu omski pad napona između unutrašnjosti jamice i vanjskog okolnog katodnog područja je toliko velik (vjerojatno zbog taloženja korozijskih produkata na površini jamice) da se potencijal na unutrašnjoj površini napredujuće jamice snizi na vrijednost koje pada u aktivno područje otapanja metala, na taj način jamica održava aktivno stanje propagacije pri maksimalnoj brzini kontroliranoj kritičnom gustoćom struje pasivacije, međutim vrijednosti struje u aktivnom području čak i na vrhuncu svojih vrijednosti (kritična struja pasivacije) su vrlo često nedovoljne kako bi se objasnile vrlo velike brzine propagacije jamica. Kako bi se objasnile tako velike brzine propagacije, koncentracija kloridnih iona u jamici i sniženje pH mora biti toliko veliko da bi se mogle održati tako visoke vrijednosti brzina propagacije. To se događa na sljedeći način, otopljeni metalni kationi koji nastaju u jamici zahtijevaju protuione iz mase otopine kako bi se održala elektroneutralnost jamice, ali da bi došlo do koncentriranja metalnih kationa u jamici proces preseljenja metalnih kationa u masu otopine mora biti pod difuzijskom kontrolom, to je ujedno i druga mogućnost koja kontrolira

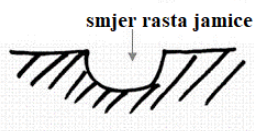
ukupnu brzinu propagacije. Znači brzina propagacije je pod kontrolom difuzije metalnih kationa iz unutrašnjosti jamice u masu otopine<sup>[10,16,22,23]</sup>.



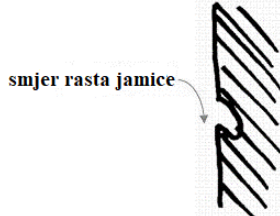
Slika 12. Propagacija jamičaste korozije<sup>[25]</sup>.

Utjecaj sile teže direktna je posljedica autokatalitičke prirode jamičaste korozije budući da je gusta koncentrirana otopina pada na dno jamice (znamo da tvari veće gustoće pod utjecajem sile teže tonu na dno a kako je pri tome uvjet za odvijanje jamičaste otopine gusta koncentrirana otopina prirodno je da se jamičasta korozija odvija u smjeru u kojemu se kreće gusta koncentrirana otopina pod utjecajem sile teže) zato do jamičaste korozije obično dolazi na horizontalnim podlogama koje gledaju prema gore a vrlo rijetko na horizontalnim podlogama koje gledaju prema dolje i na podlogama koje su vertikalne kako je prikazano na slici 13<sup>[10,16]</sup>.

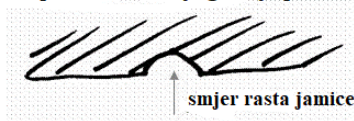
jamice se najčešće javljaju na horizontalnim površinama koje gledaju prema gore



rijetko na vertikalnim površinama



a vrlo rijetko na površinama koje gledaju prema dolje


















Slika 13. Prikaz najvjerojatnijeg rasta jamice<sup>[23]</sup>.



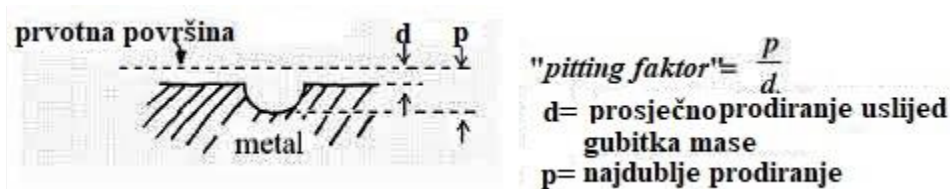
**Slika 14.** Preklapanje jamičastih udubljenja<sup>[24]</sup>.

Parametri koji utječu na ocjenjivanje stanja površine jamičaste korozije su gustoća jamica, veličina jamica i dubina jamica. Gustoća jamica dijeli se na pet stupnjeva i označava od najblažeg do najgoreg stupnja A1 ( $2500\text{ m}^2$ ) do A5 ( $500000\text{ m}^2$ ), veličina jamica sa B1 ( $0,5\text{ mm}^2$ ) do B5 ( $24,5\text{ mm}^2$ ), dubina jamica se također mjeri u pet stupnjeva u rasponu od C1 ( $0,4\text{ mm}$ ) do C5 ( $6,4\text{ mm}$ )<sup>[10]</sup>.

	<b>A</b> gustoća	<b>B</b> veličina	<b>C</b> dubina
1	 $2500\text{ m}^2$	 $0,5\text{ mm}^2$	 $0,4\text{ mm}$
2	 $10000\text{ m}^2$	 $2,0\text{ mm}^2$	 $0,8\text{ mm}$
3	 $50000\text{ m}^2$	 $8,0\text{ mm}^2$	 $1,6\text{ mm}$
4	 $100000\text{ m}^2$	 $12,5\text{ mm}^2$	 $3,2\text{ mm}$
5	 $500000\text{ m}^2$	 $24,5\text{ mm}^2$	 $6,4\text{ mm}$

**Slika 15.** Ocjenjivanje stanja površine kod jamičaste korozije<sup>[26]</sup>.

Često se zbog ocjene jamičaste korozije u odnosu na opću koroziju mjeri tzv. parametar jamičaste korozije  $p/d$ , gdje je  $p$  maksimalna dubina jamica a  $d$  prosječna dubina jednolike korozije određena iz gubitka mase. Parametar jamičaste korozije teži ka 1 kada je korozija jednolika a u  $\infty$  kada nema jednolike korozije već se odvija samo jamičasta korozija<sup>[1]</sup>.



Slika 16. Prikaz maksimalne dubine jamica i prosječne dubine jednolike korozije<sup>[23]</sup>.

## 2.7. Znanstvena istraživanja korozijske stabilnosti nehrđajućih čelika

Kocijan i suradnici<sup>[27]</sup> su proveli elektrokemijska istraživanja korozijske postojanosti nehrđajućih čelika 2205 DSS i AISI 316L u umjetnoj slini sa i bez dodatka  $F^-$  iona. Rezultati potenciodinamičkih mjerenja pokazali su da je pasivno područje znatno uže za AISI 316L u odnosu na 2205 DSS. Pasivno područje za 2205 DSS u umjetnoj slini protezalo se u sličnom području potencijala kao pasivno područje istog uzorka u umjetnoj slini sa  $F^-$  ionima. Pasivno područje za AISI 316L u umjetnoj slini sa  $F^-$  ionima protezalo se u užem području potencijala u odnosu na pasivno područje istog tog uzorka u umjetnoj slini bez  $F^-$  iona. Gustoće struje pasivacije pri tome su bile slične za oba uzorka nehrđajućih čelika u umjetnoj slini sa i bez  $F^-$  iona, međutim gustoća struje pasivacije za uzorak 2205 DSS u umjetnoj slini bez  $F^-$  iona bila je relativno niža u usporedbi sa ostalima. Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije su pokazali da  $R_p$  vrijednosti rastu s porastom vremena izlaganja uzorka korozivnom mediju i poprimaju približno konstantne vrijednosti nakon 72 h izlaganja što ukazuje na rast i konačno formiranje stabilnog oksidnog filma, također  $R_p$  vrijednosti su niže u umjetnoj slini sa  $F^-$  ionima za oba uzorka u usporedbi sa  $R_p$  vrijednostima u umjetnoj slini bez  $F^-$  iona što može biti mjera korozijske stabilnosti uzorka.

Mirjalili i suradnici<sup>[28]</sup> su proveli istraživanja elektrokemijskog ponašanja ortodontskih žica u umjetnoj slini, umjetnoj slini uz dodatak  $Cl^-$  iona i umjetnoj slini uz dodatak  $F^-$  iona. Pri tome su upotrebljavali ortodontske žice dviju legura: Nitinol (legura nikla i titanija) i SS304 legure. Rezultati potenciodinamičkih mjerenja žica od Nitinol i SS304 legure u umjetnoj slini pokazali su da Nitinol ortodontska žica pokazuje pasivno ponašanje, da ne dolazi do nastanka jamičaste korozije, međutim dolazi do transpasivnog otapanja metala što rezultira pojavom područja sekundarnog pasiviteta praćenog razvijanjem kisika. Ortodontska žica SS304 pokazuje pasivno ponašanje u području korozijskog potencijala, Ortodontska žica SS304 ima pozitivniji korozijski potencijal i nižu vrijednost gustoće struje pasivacije od Nitinol ortodontske žice u istoj otopini umjetne sline, što se može objasniti time da zaštitni film ortodontske žice SS304 ima bolja zaštitna svojstva ali ista ta žica pokazuje manju korozijsku otpornost prema nastanku jamičaste korozije od ortodontske žice Nitinol, zbog nastanka  $MnS$  površinskih inkluzija. Žica Nitinol legure u umjetnoj slini sa  $F^-$  ionima i umjetnoj slini sa  $Cl^-$  ionima pokazuje sklonost prema nastanku jamičaste korozije. Gustoća struje pasivacije je za red veličine veća u umjetnoj slini sa  $F^-$  u odnosu na umjetnu slinu i umjetnu slinu sa  $Cl^-$  ionima. Žica SS304 legure u umjetnoj slini sa  $F^-$  ionima pokazuje zanimljivo ponašanje, naime gustoća struje pasivacije je veća a pasivno područje šire odnosno pitting potencijal viši od

onog iste legure u umjenoj slini i umjetnoj slini sa  $\text{Cl}^-$  ionima. Pasivno područje iste legure je u umjetnoj slini sa  $\text{Cl}^-$  ionima znatno uže u odnosu na umjetnu slinu sa  $\text{F}^-$  ionima i umjetnu slinu, a gustoća struje pasivacije je ista kao i u umjetnoj slini.

Zatkalíková i suradnici<sup>[29]</sup> su proveli istraživanja korozijskog ponašanja nehrđajućeg čelika AISI 316L u 0,9% otopini  $\text{Cl}^-$  iona sa i bez iona  $\text{F}^-$ . Rezultati potenciodinamičkih mjerenja su pokazali da vrijednosti  $E_{\text{pit}}$  rastu s porastom masenog udjela  $\text{F}^-$  iona u otopini, odnosno raste otpornost prema nastanku jamičaste korozije što je uskladu sa autorima koji smatraju fluoridne ione inhibitorima jamičaste korozije u neutralnim kloridnim otopinama.

## 2.8. Ciklička polarizacija

Korozijska ispitivanja provedena su metodom cikličke polarizacije. Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku jamičaste korozije u primijenjenoj korozivnoj sredini. Eksperimentalno, metoda se izvodi na taj način da se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom smjeru od potencijala otvorenog kruga odnosno korozijskog potencijala ili nešto ispod njega (pri kojemu je ukupna gustoća struje jako mala, međutim u teoriji korozijski potencijal je potencijal pri kojemu je suma svih parcijalnih anodnih i katodnih gustoća struje jednaka nuli), dok se ne postigne određena jakost struje između radne i protuelektrode ("*I treshlod*") ili određena vrijednost potencijala ("*vertex potential*") ovisno o tome što se postigne prije, a zatim se potencijal vraća u katodnom smjeru do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. U dijagramu koji se dobiva kao rezultat eksperimenta, prikazuje se odnos potencijala radne elektrode (koji se mjeri referentnom elektrodom) i struje koja protiče između radne elektrode (uzorka) i protuelektrode. Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pucanja pasivnog sloja  $E_{\text{pit}}$  (ukoliko dolazi do pojave jamičaste korozije), raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje. Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava lokalizirane korozije očita, nastaje histerezo odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala, u povratnom smjeru javlja veća struja, što formira tzv. histereznu petlju. Potencijal pri kojem se histerezna petlja zatvara, predstavlja potencijal repasivacije  $E_{\text{rep}}$ . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći jamičastoj koroziji u odabranoj sredini. Ukoliko ne dođe do zatvaranja histerezne petlje, pojava jamičaste korozije je osobito jaka. Osim  $E_{\text{rep}}$  i  $E_{\text{pit}}$  koji služe kao temeljni elektrokemijski kriterij za određivanje otpornosti metala na jamičastu koroziju, površina petlje nam daje nam grubu procjenu o tome kolika je tendencija prema pojavi jamičaste korozije, što je veća površina veća je tendencija prema pojavi jamičaste korozije. Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pucanja pasivnog sloja i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, tendencija ispitivanog uzorka u primjenjenom elektrolitu prema nastajanju jamičaste korozije je mala. Ako potencijal repasivacije ( $E_{\text{rep}}$ ), pozitivniji od potencijala proboja pasivnog sloja ( $E_{\text{pit}}$ ), tendencija ka lokaliziranoj koroziji ne postoji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala proboja pasivnoga sloja, u primjenjenom elektrolitu će

doći do pojave jamičaste korozije na ispitivanom uzorku. Na potencijalima između  $E_{pit}$  i  $E_{rep}$ , dolazi do rasta odnosno propagacije jamica ali pri tome ne nastaju nove jamice<sup>[16,30,31]</sup>.

## 2.9. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je mjerna tehnika koja se zasniva na primjeni izmjeničnog pobudnog signala (struje ili potencijala) na ispitivani elektrokemijski sustav, mjerenju, grafičkom prikazu te analizi odziva (struje ili potencijala) strujnog kruga koji su pak funkcija primijenjene frekvencije.

Općenito pri proučavanju elektrokemijskih procesa koriste se *ac* tehnike (*ac*- “*alternating current*”) koje se temelje na izmjeničnoj struji i *dc* tehnike (*dc*- “*direct current*”) koje se temelje na istosmjernoj struji. Najvažnija razlika između ovih dviju tehnika je što je prva ne destruktivna a druga destruktivna. Naime *dc* tehnika temelji se na polarizaciji u širokom području potencijala u smislu da se odlazi daleko od ravnotežnog stanja koje se uspostavlja prilikom uranjanja elektrode u elektrolit, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njene okoline pri čemu se novo ravnotežno stanje neprestano uspostavlja pa mijenja, dok se *ac* tehnike zasnivaju na cikličkoj promjeni potencijala u vrlo malom intervalu vrijednosti potencijala oko zadanog, najčešće korozijskog potencijala te u tom smislu ne dolazi do većeg narušavanja stanja površine elektrode i njene okoline.<sup>[32]</sup>

Impedancija može dati točne kinetičke i mehanističke podatke o ispitivanom elektrokemijskom sustavu, ona omogućava korištenje električnog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava. Naime međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, tipičan je analog električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. EIS ima široko područje primijene u proučavanjima korozije, poluvodiča, baterija, elektrokatalize, elektroplatiranja i elektro-organske sinteze.<sup>[33]</sup>

### 2.9.1. Teorijske osnove EIS-e

Elektrokemijska impedancijska teorija je dobro razvijena grana *ac* teorije koja opisuje odziv kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. U *dc* teoriji (poseban slučaj *ac* teorije gdje je frekvencija jednaka 0 Hz) otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (1)$$

Gdje je:  $E$  – potencijal, V,

$I$  – struja, A,

$R$  – otpor,  $\Omega$ .

Otpor je skalarna veličina, odnosno ima vrijednost realnog broja, te je jedini element koji sprečava protok elektrona u *dc* krugu.



U *ac* teoriji, gdje je frekvencija različita od nule, analogna jednačba je:

$$E = IZ \quad (2)$$

Gdje je:  $Z$  – Faradayska impedancija,  $\Omega$  m<sup>2</sup>

Kao i u jednačbi (1),  $E$  i  $I$  definirani su kao potencijal i struja.  $Z$  je definiran kao impedancija koja je *ac* ekvivalent otporu,  $R$ . Prema tome u *ac* električnom krugu otpornici, zavojnice i kondenzatori sprječavaju prolaz elektrona<sup>[33]</sup>.

Međutim kod izmjeničnih struja smjer struje se stalno mijenja u pravilnim vremenskim razmacima jer se u izvoru istom frekvencijom mijenja smjer elektromotorne sile (napona). Najčešće je ta promjena u obliku sinusoidne funkcije. Veza između jakosti izmjenične struje (odnosno izmjeničnog napona) u tom je slučaju slična vezi između pomaka i vremena kod jednostavnog harmoničnog oscilatora, prema tome vrijednosti promjenjivog potencijala u vremenu su dane sljedećim izrazom<sup>[34]</sup>:

$$E(t) = E_0 \sin \omega t \quad (3)$$

gdje je:  $E(t)$  – trenutni potencijal u bilo kojem vremenu  $t$ , V,

$E_0$  – maksimalna amplituda, V,

$\omega$  – kutna frekvencija,  $\omega = 2\pi f$ , Hz,

$f$  – frekvencija, Hz.

Strujni sinusoidni val može se opisati jednačbom:

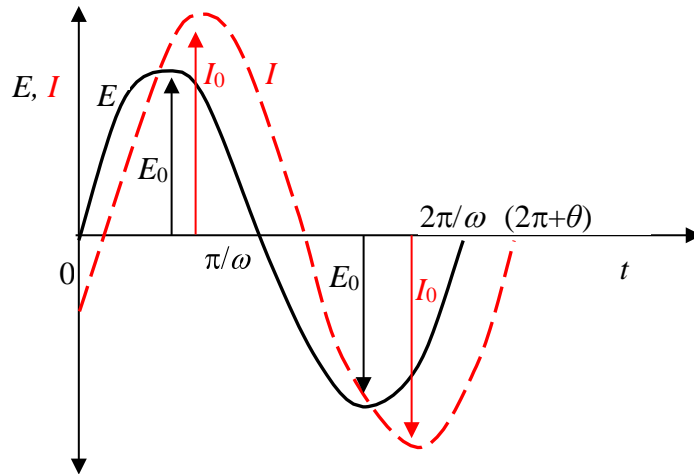
$$I(t) = I_0 \sin (\omega t + \theta) \quad (4)$$

Gdje je:  $I(t)$  – trenutna struja u bilo kojem vremenu  $t$ , A,

$I_0$  – maksimalna amplituda, A,

$t$  – vrijeme, s,

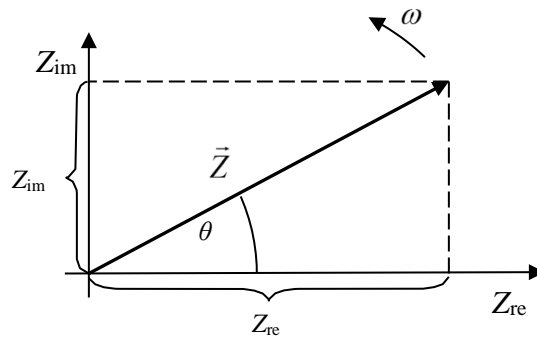
$\theta$  – fazni kut, s<sup>-1</sup> [32].



**Slika 17.** Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u *ac* teoriji (kada je  $f \neq 0$ )<sup>[32]</sup>.

### 2.9.2. Vektorska analiza

Impedanciju ne možemo odrediti realnim brojem, već je potrebno je odrediti više različitih veličina (otpor, kapacitet i induktivitet), To znači da je ona vektorska veličina. Zbog toga je u slučaju numeričke analize običaj prikazivati impedanciju u kompleksnoj ili Gaussovoj ravnini pomoću njezine realne ( $Z_{re}$ ) i imaginarnu ( $Z_{im}$ ) komponente<sup>[32]</sup>.



**Slika 18.** Vektor  $Z$  opisan realnim ( $Z_{re}$ ) i imaginarnim ( $Z_{im}$ ) koordinatama<sup>[32]</sup>.

Ako se uvede imaginarna jedinica  $j = \sqrt{-1}$  koja se uvodi u slučaju jednažbi koje se ne mogu riješiti u polju realnih brojeva, realna i imaginarna komponenta impedancije se mogu predstaviti u jednažbi<sup>[32]</sup>:

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z_{re}(\omega) + jZ_{im}(\omega) \quad (5)$$

Prema slici apsolutna vrijednost impedancije (dužina vektora  $\vec{Z}$ ) jest:

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (6)$$

$$\tan\theta = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (7)$$


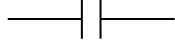
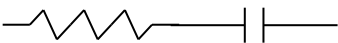
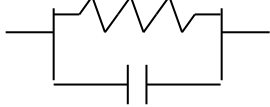
### 2.9.3. Elementi ekvivalentnog električnog kruga

**Otpornik**-impedancija otpornika nema imaginarnu komponentu. Fazni pomak je  $0^\circ$  - struja je u fazi s potencijalom. I struja i impedancija neovisni su o frekvenciji.

**Kondenzator**-impedancija kondenzatora nema realne komponente. Njegova imaginarna komponenta funkcija je i kapaciteta i frekvencije. Struja kroz kondenzator uvijek je  $90^\circ$  van faze u odnosu na potencijal kroz njega te struja prethodi potencijalu.

**Zavojnica**-struja kroz zavojnicu nije u fazi s potencijalom, ako je pri tome pak omski otpor zavojnice jednak nuli fazni je pomak  $90^\circ$  pa kažemo da struja kroz zavojnicu (bez omskog otpora) zaostaje za potencijalom za  $90^\circ$ <sup>[34]</sup>.

**Tablica 2.** Osnovni elementi ekvivalentnog kruga i njihove impedancijske relacije <sup>[32]</sup>.

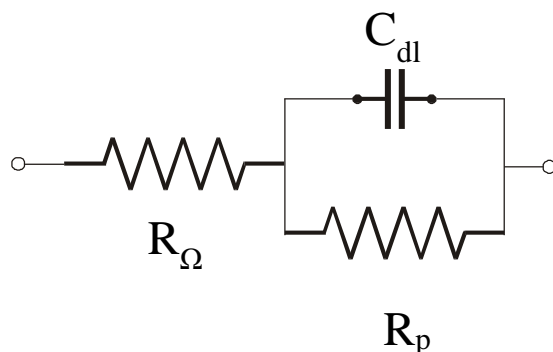
Element ekvivalentnog kruga	Impedancijske relacije
	$Z = R + 0j \quad j = \sqrt{-1}$
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C} \quad \omega = 2\pi f$
	$Z = R - \frac{j}{\omega C}$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

### 2.9.4. Analiza impedancijskih spektara

Nakon provedenog mjerenja na ispitivanom krugu, analizira se rezultirajući grafički prikaz. Kao rezultat mjerenja dobivaju se komponente realne i imaginarnu impedancije, te faznog pomaka kao funkcije logaritma frekvencije.

Randlesova ćelija (vidi *sliku 18.*) jedan je od modela elektrokemijske impedancije na granici faza i predstavlja mnoge jednostavne elektrokemijske sustave. Komponente kruga u Randlesovoj ćeliji lako se mogu povezati s poznatim fizikalnim pojavama kao što su adsorpcija ili formiranje

filma. U prikazanom modelu,  $R_{\Omega}$  je *omski* ili *nekompenzirani otpor* otopine između radne i referentne elektrode,  $R_p$  je *otpor prijenosu naboja* ili *polarizacijski otpor* na granici faza elektroda/elektrolit, a  $C_{dl}$  je *kapacitet dvosloja* na toj granici faza<sup>[33]</sup>.



**Slika 19.** Električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije<sup>[33]</sup>.

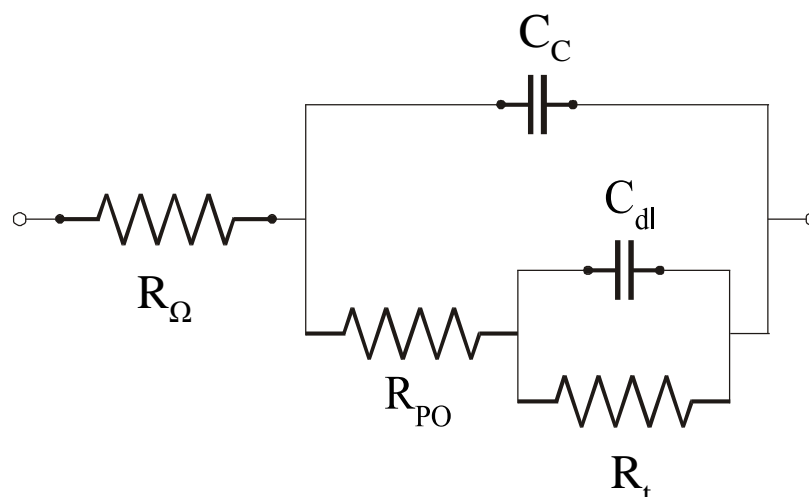
Ako je otpor prijenosu naboja  $R_p$  poznat, može se izračunati brzina elektrokemijske reakcije. U nekim sustavima,  $C_{dl}$  ne predstavlja kapacitet dvosloja, već može predstavljati stupanj formiranja filma ili prekrivenost elektrodne površine organskim prevlakama.

S porastom frekvencije, impedancija kondenzatora se smanjuje (vidi **tablicu 2.**), dok je impedancija otpornika konstantna. Tako, iznad određene frekvencije impedancija kondenzatora  $C_{dl}$  postaje mnogo manja od impedancije otpornika  $R_p$ . Ako je  $C_{dl}$  paralelno vezan s  $R_p$  (**slika 19.**), kondenzator djeluje kao kratki spoj i efektivno uklanja otpornik  $R_p$  iz kruga. Naime kada impedancija kondenzatora poprimi vrlo male vrijednosti, struja poprimi jako visoke vrijednosti u jako kratkom vremenu te prolazi isključivo kroz granu gdje se nalazi kondenzator te na taj način efektivno uklanja otpornik iz strujnog kruga jer se paralelni spoj tada ponaša kao običan vodič vrlo velike vodljivosti. Jedino što tada pruža otpor prolazu naboja je otpor elektrolita  $R_{\Omega}$ , prema tome na najvišim frekvencijama ponašanje Randlesovog kruga uglavnom je kontrolirano s  $R_{\Omega}$ <sup>[33]</sup>.

Na najnižim frekvencijama kondenzator se ponaša kao otvoreni krug odnosno ima jako velike vrijednosti impedancije (vidi **tablicu 2.**) i struja neprolazi kroz njega već prolazi jednim sljedećim preostalim putem kojim može proći a to je kroz omski otpornik  $R_p$  te se na taj način efektivno uklanja iz kruga. Tada je impedancija Randlesove ćelije kombinacija dvaju otpora,  $R_p$  i  $R_{\Omega}$ .

Tako se Randlesova ćelija na donjoj i gornjoj granici frekvencija ponaša kao čisti otpornik. Imaginarna komponenta je veoma mala, fazni kut je blizu  $0^{\circ}$  i impedancija se ne mijenja s frekvencijom. Na srednjim frekvencijama kondenzator počinje utjecati na impedanciju i ćelija postaje kapacitivnija. Imaginarna komponenta postaje značajna i fazni kut se počinje približavati  $90^{\circ}$ , čime impedancija ćelije postaje ovisna o frekvenciji.

**Slika 20.** prikazuje ekvivalentni krug predložen za korodirajući metal prekriven poroznim, nevodljivim filmom. Dodatni elementi kruga su kapacitet zaštitne prevlake odnosno sloja oksida na površini metala ( $C_c$ ) i otpor u porama ( $R_{po}$ ).



**Slika 20.** Ekvivalentni krug za metal prekriven poroznim nevodljivim filmom<sup>[33]</sup>.

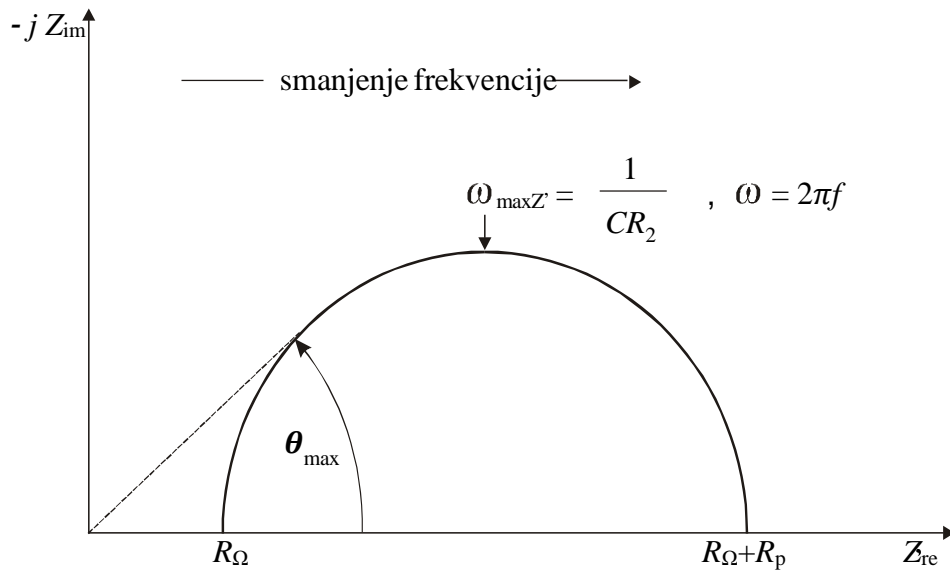
Da bi se odredilo koji ekvivalentni električni krug najbolje opisuje ponašanje nekog elektrokemijskog sustava, impedancija se mora mjeriti preko šireg područja frekvencija. Standardna je tehnika da se *ac* napon ili struja primijeni preko širokog područja frekvencija i mjeri strujni ili naponski odziv elektrokemijskog sustava. Većina elektrokemijskih sustava može se sasvim dobro okarakterizirati u frekvencijskom području od 10 mHz do 50 kHz<sup>[33]</sup>.

### 2.9.5. Grafički impedancijski prikazi

Za grafičko prikazivanje dobivenih podataka mogu se koristiti različiti oblici prikaza. Svaki oblik prikaza ima specifične prednosti za otkrivanje određenih karakteristika danog elektrokemijskog sustava. Ponašanje stvarnog elektrokemijskog sustava može se otkriti samo sagledavanjem svih raspoloživih grafičkih oblika prikaza.

#### 2.9.5.1. Nyquistov grafički prikaz

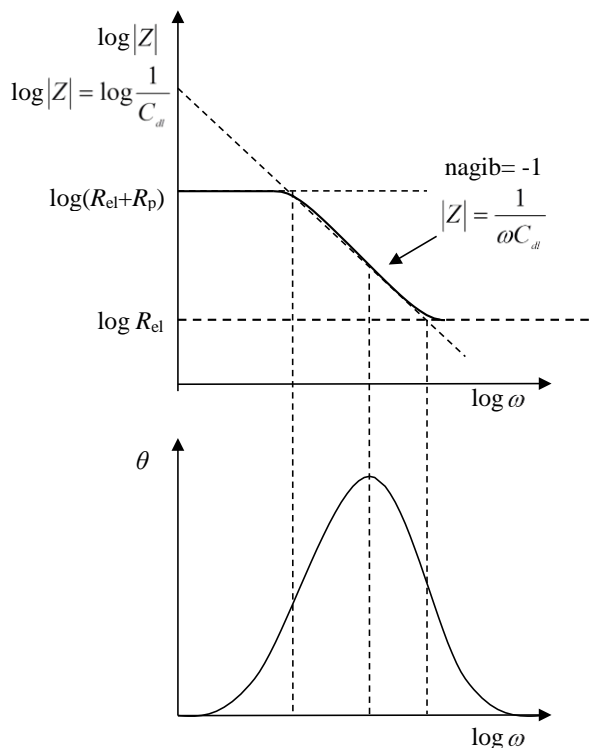
**Slika 21.** prikazuje jedan od popularnijih grafičkih prikaza za izračunavanje elektrokemijskih impedancijskih podataka, Nyquistov prikaz predstavlja ovisnost imaginarne komponente,  $Z_{im}$  naspram realne komponente,  $Z_{re}$  za svaku izmjerenu frekvenciju. Na **slici 21.** predstavljen je impedancijski prikaz kruga sa **slike 19.** Te se vidi da je na najvišim frekvencijama impedancija Randlesove ćelije skoro isključivo uvjetovana omskim otporom  $R_{\Omega}$  (gdje lijeva strana polukruga sijeće os x). Na najnižim frekvencijama (gdje desna strana polukruga sijeće os x) nalazi se pak polarizacijski otpor  $R_p$  odnosno zbroj  $R_p + R_{\Omega}$  pa je impedancija Randlesove ćelije tada isključivo uvjetovana zbrojem omskih otpora ( $R_p + R_{\Omega}$ )<sup>[33]</sup>.



**Slika 21.** Nyquistov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav<sup>[33]</sup>.

### 2.9.5.2. Bodeov grafički prikaz

**Slika 22.** prikazuje Bodeov grafički prikaz za podatke jednake onima predloženima na Nyquistovom prikazu na **slici 21**. Bodeov prikaz omogućuje određivanje apsolutne vrijednosti impedancije,  $|Z|$ , izračunate iz **jednadžbe 6**, i faznoga pomaka impedancije,  $\theta$ , kao funkcija frekvencije.



**Slika 22.** Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sistem<sup>[32]</sup>.

Kod najviših frekvencija otpor elektrolita je dominantna komponenta i  $\log R_{el}$  se može očitati iz visokog frekvencijskog platoa. Pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor i može se očitati iz niskog frekvencijskog platoa kao  $\log(R_{el} + R_p)$  <sup>[32]</sup>.

Pri srednjim frekvencijama krivulja bi trebala biti pravac s nagibom -1. Ekstrapolacijom ovog pravca na os  $\log|Z|$  kod  $\omega=1$ , odnosno  $\log\omega=0$ ,  $f=0,16$  Hz, dolazi se do vrijednosti kapaciteta dvosloja jer u sjecištu vrijedi:

$$\log|Z| = \log \frac{1}{C_{dl}} \quad (8)$$

U ovom slučaju fazni kut prema  $\log \omega$  daje maksimum pri:

$$\omega_{(\theta=\max)} = \sqrt{\frac{1}{C_{dl}R_p} \left(1 + \frac{R_p}{R_{el}}\right)} \quad (9)$$

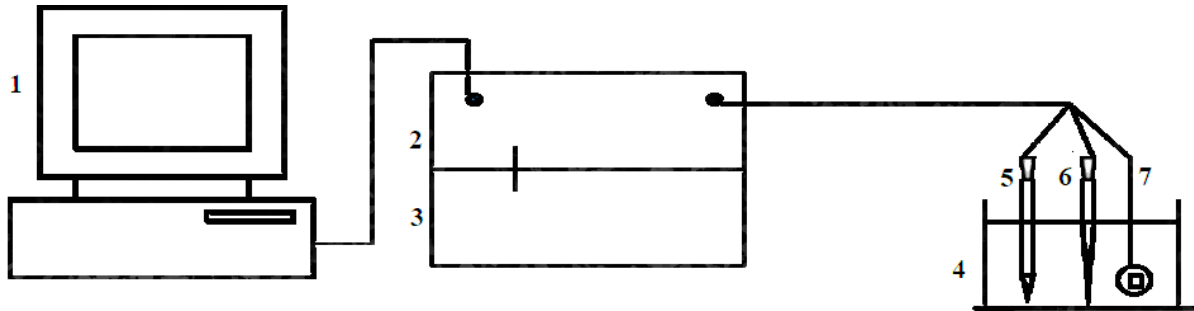
Važno je napomenuti da ove frekvencije maksimuma nisu iste kao frekvencije maksimuma u Nyquistovom prikazu<sup>[32]</sup>!

Gustoća korozijske struje određuje se, iz podataka o vrijednosti polarizacijskog otpora, na isti način kao i kod *dc*-tehnik pomoću jednadžbe<sup>[32]</sup>:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (10)$$

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Tehnikama cikličke polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedeno je ispitivanje korozijske stabilnosti nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini sa i bez dodatka F<sup>-</sup> iona različitih koncentracija pri dvjema različitim vrijednostima pH 4 i 6,5. Elektrokemijska mjerenja su pri tome provedena pomoću aparature prikazane na *slici 23*.



*Slika 23.* Aparatura za elektrokemijsko ispitivanje<sup>[32]</sup>.

1. Računalo
2. Potenciostat *PAR 263A*
3. Analizator frekvencija *PAR FRD1205*
4. Elektrokemijska ćelija
5. Grafitna protuelektroda
6. Zasićena kalomel elektroda
7. Radna elektroda od nehrđajućeg čelika AISI 316L

Sastav umjetne sline je bio sljedeći:  $\gamma(\text{KCl})= 1,5 \text{ g dm}^{-3}$  ili  $c(\text{KCl})= 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\gamma(\text{NaHCO}_3)= 1,5 \text{ g dm}^{-3}$  ili  $c(\text{NaHCO}_3)= 1,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\gamma(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})= 0,565 \text{ g dm}^{-3}$  ili  $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})= 3,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\gamma(\text{KSCN})= 0,5 \text{ g dm}^{-3}$  ili  $c(\text{KSCN})= 5,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\gamma(\text{mliječna kiselina})= 0,9 \text{ g dm}^{-3}$  ili  $c(\text{mliječna kiselina})= 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Ispitivanja su provedena u osam različitih otopina:

1. umjetna slina uz pH= 6,5,
2. umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})=0,01 \text{ g dm}^{-3}$  ili  $c(\text{NaF})=2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  uz pH= 6,5,
3. umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})=0,1 \text{ g dm}^{-3}$  ili  $c(\text{NaF})=2,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  uz pH= 6,5,
4. umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})=1 \text{ g dm}^{-3}$  ili  $c(\text{NaF})=2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  uz pH= 6,5,
5. umjetna slina uz pH=4,
6. umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})= 0,01 \text{ g dm}^{-3}$  ili  $c(\text{NaF})=2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  uz pH=4,
7. umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})= 0,1 \text{ g dm}^{-3}$  ili  $c(\text{NaF})=2,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  uz pH=4,
8. umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})= 1 \text{ g dm}^{-3}$  ili  $c(\text{NaF})=2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  uz pH=4.



Prije samih elektrokemijskih mjerenja provedeni su sljedeći koraci:

1) Prije uranjanja svake elektrode od nehrđajućeg čelika AISI 316L površine  $1,13\text{cm}^2$  u odgovarajuću otopinu umjetne sline uz  $\text{pH}=6,5$ , elektrode su polirane na uređaju *MetaServ 250, Grinder-Polisher, Buehler*, brusnim papirima finoće: 800, 1200 i 2500 te naposljetku obrađene poliranjem s glinicom ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na veluru kako bi se dobila zrcalna površina. U drugom dijelu eksperimenta koji je proveden u otopinama umjetne sline uz  $\text{pH}=4$ , elektrode su polirane brusnim papirima finoće: 240, 400, 800, 1200 i 2500 te naposljetku obrađene poliranjem s glinicom ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na veluru na istom tom uređaju.

2) Nakon poliranja, svaka elektroda prije mjerenja tretirana je etanolom (tvrtnice Kefo) u ultrazvučnoj kupelji 2 minute kako bi se uklonili eventualni zaostaci metalne prašine i nečistoća od poliranja te kako bi se uzorci odmastili. Potom su elektrode isprane vodovodnom i redestiliranom vodom.

Prije mjerenja EIS-om elektrode su uronjene u odgovarajuće otopine umjetne sline na 45 minuta kako bi se uspostavio korozijski potencijal, nakon čega se sastavila troelektrodna ćelija spajanjem elektroda na odgovarajuće električne kontakte prema *sluci 23*. Nakon što se korozijski potencijal stabilizirao pristupilo se mjerenju elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom koje je provedeno u programu *Power suite* na korozijskom potencijalu sa amplitudom pobude  $\pm 10\text{ mV}$ , u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz u 36 mjernih točaka,

Mjerenja cikličkih polarizacija provedena su u istoj troelektrodnoj ćeliji u odgovarajućim otopinama umjetne sline ali u programu *M325 tvrtke PAR* uz sljedeće parametre:

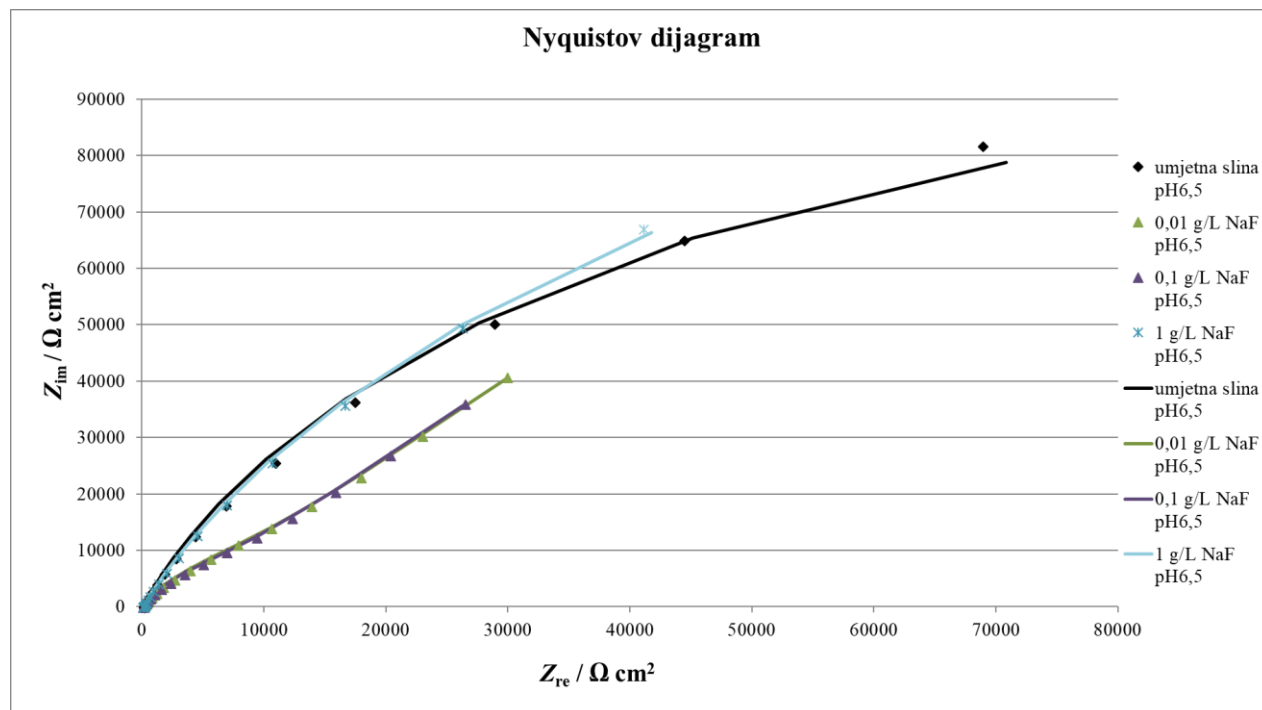
1. početni potencijal:  $-0,150\text{ V vs OC}$
2. gornja granica potencijala:  $0,5\text{ V}$
3. strujni prag:  $100 \cdot 10^{-6}\text{ A cm}^{-2}$
4. brzina promjene potencijala:  $0,5\text{ mV s}^{-1}$

## 4. REZULTATI

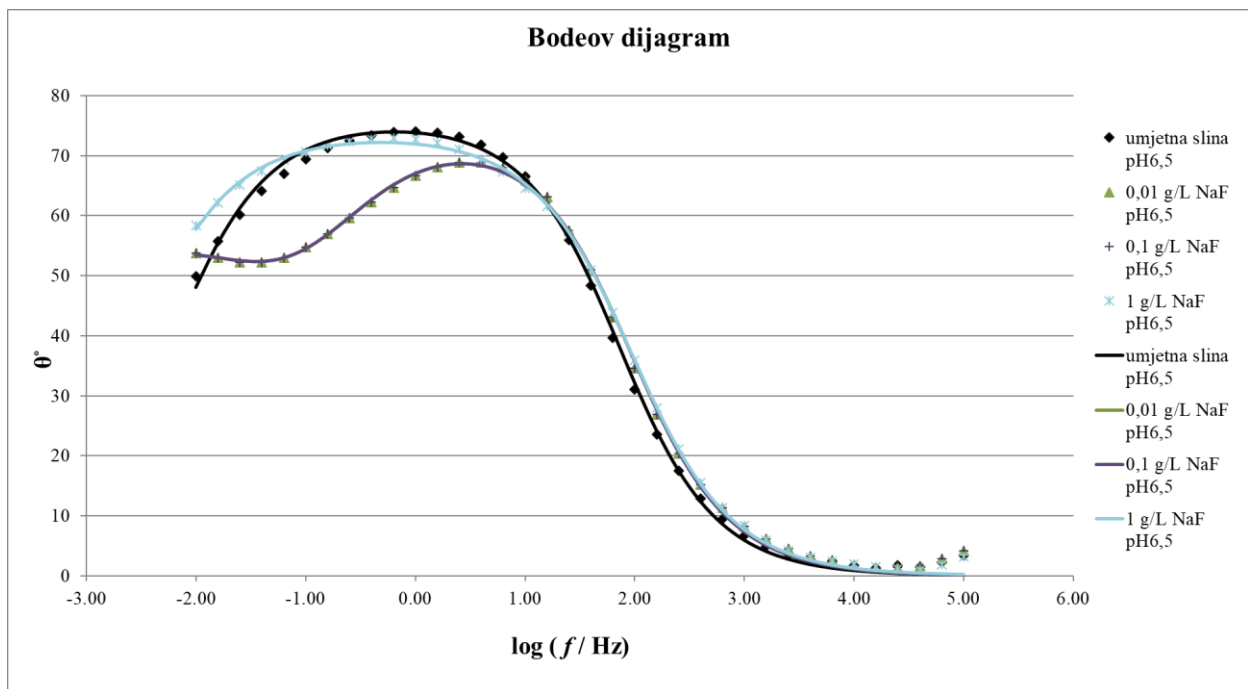
### 4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Na *slikama 24. i 27.* prikazani su Nyquistovi dijagrami a na *slikama 25.,26.,28. i 29.* Bodeovi dijagrami nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini sa i bez dodatka  $\text{F}^-$  iona u različitim koncentracijama te uz dvije različite vrijednosti  $\text{pH}$  4 i 6,5 a dobiveni impedancijski parametri prikazani su u *tablicama 3. i 4.* Kako bi se objasnilo što se događa na granici faza elektroda/elektrolit korišteni su određeni električki modeli koji najbolje karakteriziraju dani elektrokemijski sustav (promjenom otopine u eksperimentu mijenja se i elektrokemijski sustav). Odabrana su dva temeljna modela koji su uz najmanju pogrešku opisivali rezultate mjerenja:  $\text{R(QR)}$  i  $\text{R(Q(R(QR)))}$  modeli prikazani na *slikama 19. i 20.* Na temelju svakog modela aproksimiralo se

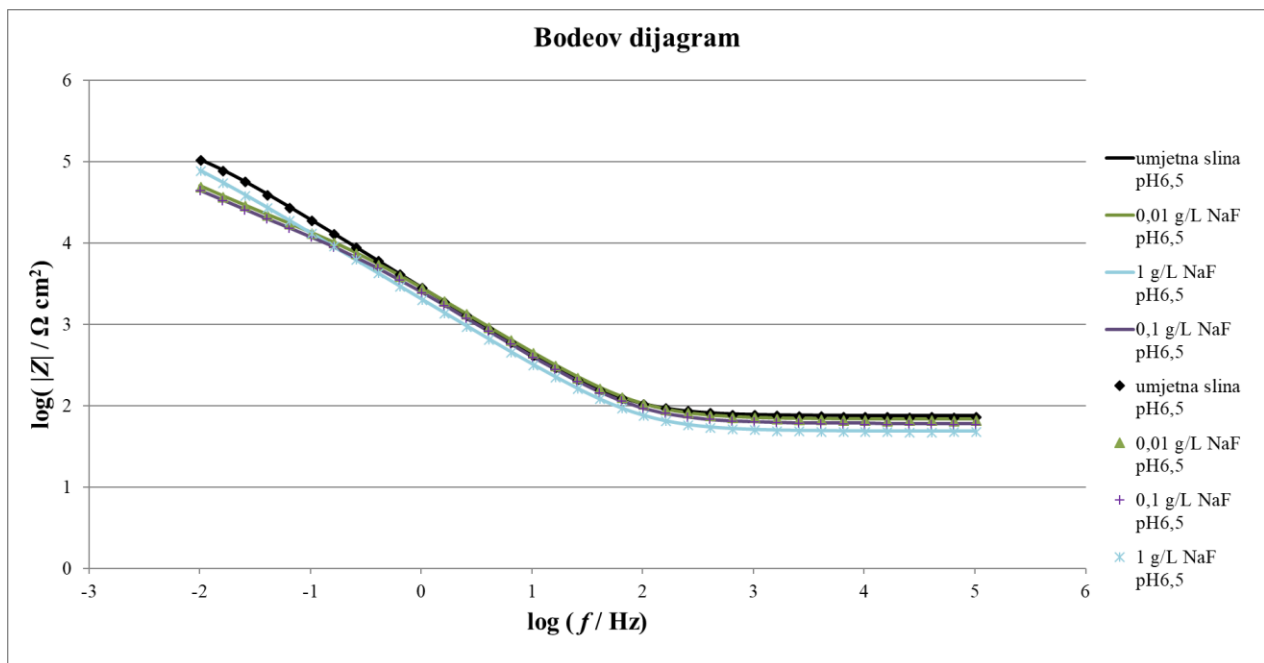
ponašanje danog elektrokemijskog sustava u programu *ZSimpWin* a odabran je onaj koji se najbolje opisivao isti taj sustav uz najmanju pogrešku odnosno na temelju kojeg su izračunati podaci (linije na grafovima) najbolje opisivali mjerne podatke (točke na grafovima) pri čemu su izračunati i parametri sustava prikazani u *tablicama 3. i 4.* Pri tome električki model  $R(QR)$  ima jednu vremensku konstantu a model  $R(Q(R(QR)))$  dvije što je izraženo time da na Nyquistovim dijagramima za prvi model postoji jedan polukrug za drugi dva.



**Slika 24.** Nyquistov prikaz EIS spektra nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini uz pH=6,5, te uz dodatak različitih koncentracija NaF.



**Slika 25.** Bodeov prikaz EIS spektra nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini uz pH=6,5, te uz dodatak različitih koncentracija NaF.

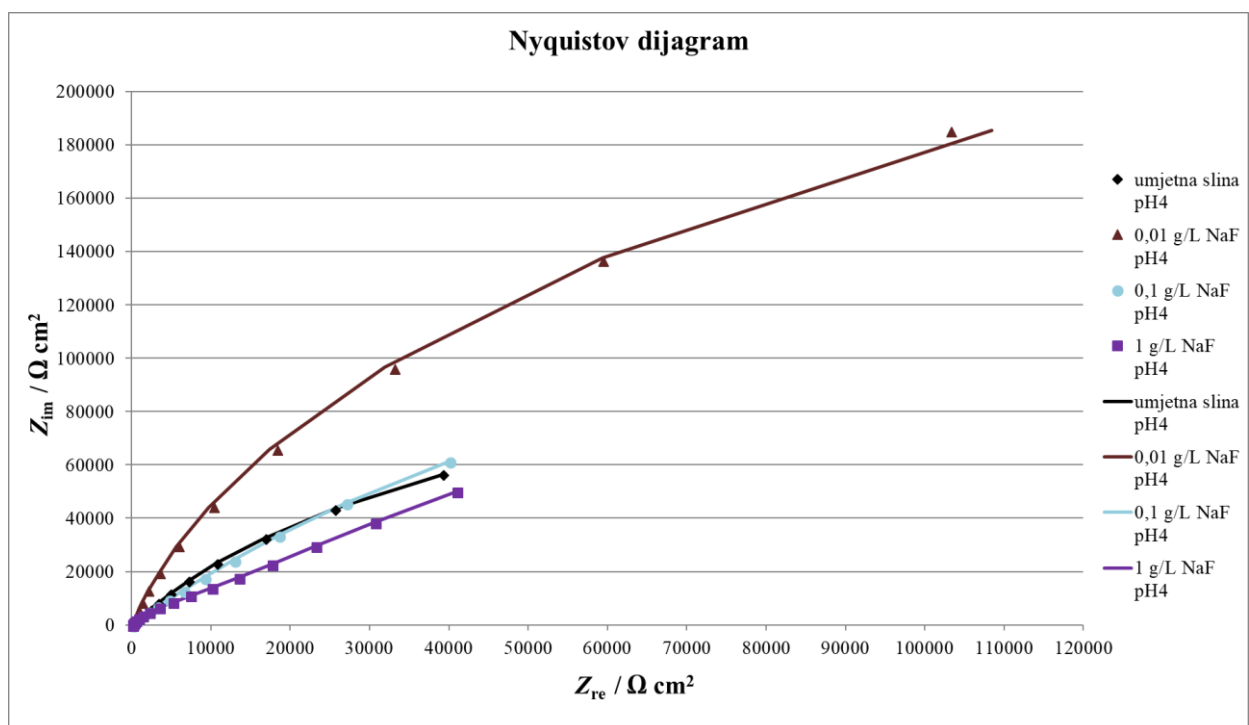


**Slika 26.** Bodeov prikaz EIS spektra nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini uz pH=6,5, te uz dodatak različitih koncentracija NaF.

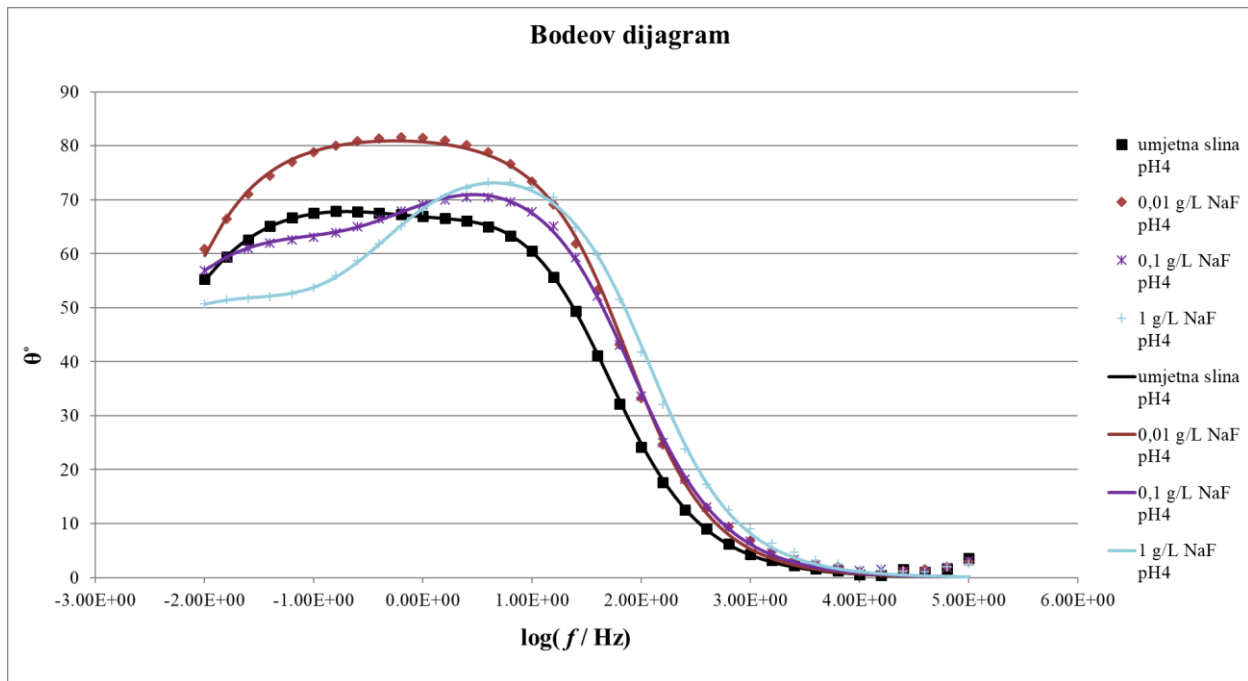
**Tablica 3.** Parametri dobiveni obradom mjernih podataka dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u programu *ZSimpWin*, gdje su elektrokemijski sustavi: umjetna

slina uz pH=6,5 i umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})=1 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=6,5 okarakterizirani modelom R(QR), a sustavi: umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})=0,01 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=6,5 i umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})=0,1 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=6,5 modelom R(Q(R(QR)))

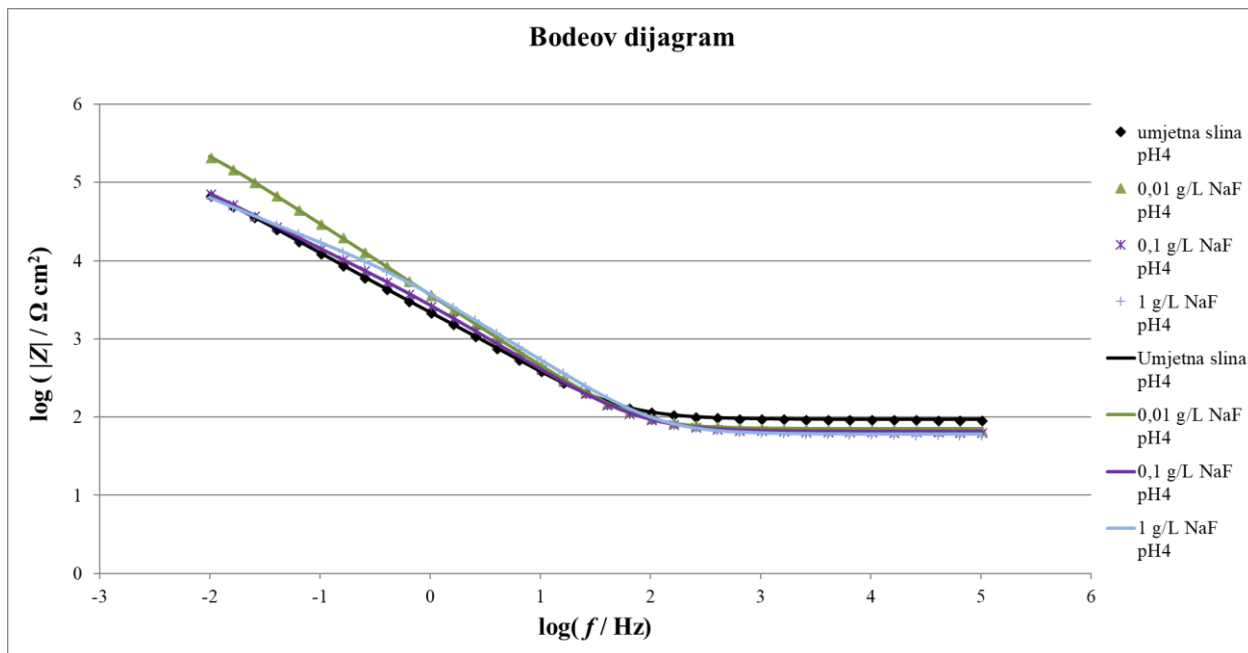
UZORAK	$R_{el}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$R_{po}$ [ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ ]	$Q_c \cdot 10^6$ [ $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$ ]	$\alpha_c$	$R_t$ [ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ ]	$Q_{dl} \cdot 10^6$ [ $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$ ]	$\alpha_{dl}$
Umjetna slina uz pH=6,5	75,17	/	/	/	219,4	74,89	0,84
Umjetna slina sa $\gamma(\text{NaF})=0,01 \text{ g dm}^{-3}$ uz pH=6,5	78,65	29,91	32,51	0,79	15040	52,58	0,57
Umjetna slina sa $\gamma(\text{NaF})=0,1 \text{ g dm}^{-3}$ uz pH=6,5	53,39	22,238	74,65	0,82	741,280	98,40	0,66
Umjetna slina sa $\gamma(\text{NaF})=1 \text{ g dm}^{-3}$ uz pH=6,5	48,9	/	/	/	274,3	108,6	0,82



**Slika 27.** Nyquistov prikaz EIS spektra nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini uz pH=4, te uz dodatak različitih koncentracija NaF.



**Slika 28.** Bodeov prikaz EIS spektra nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini uz pH=4, te uz dodatak različitih koncentracija NaF.



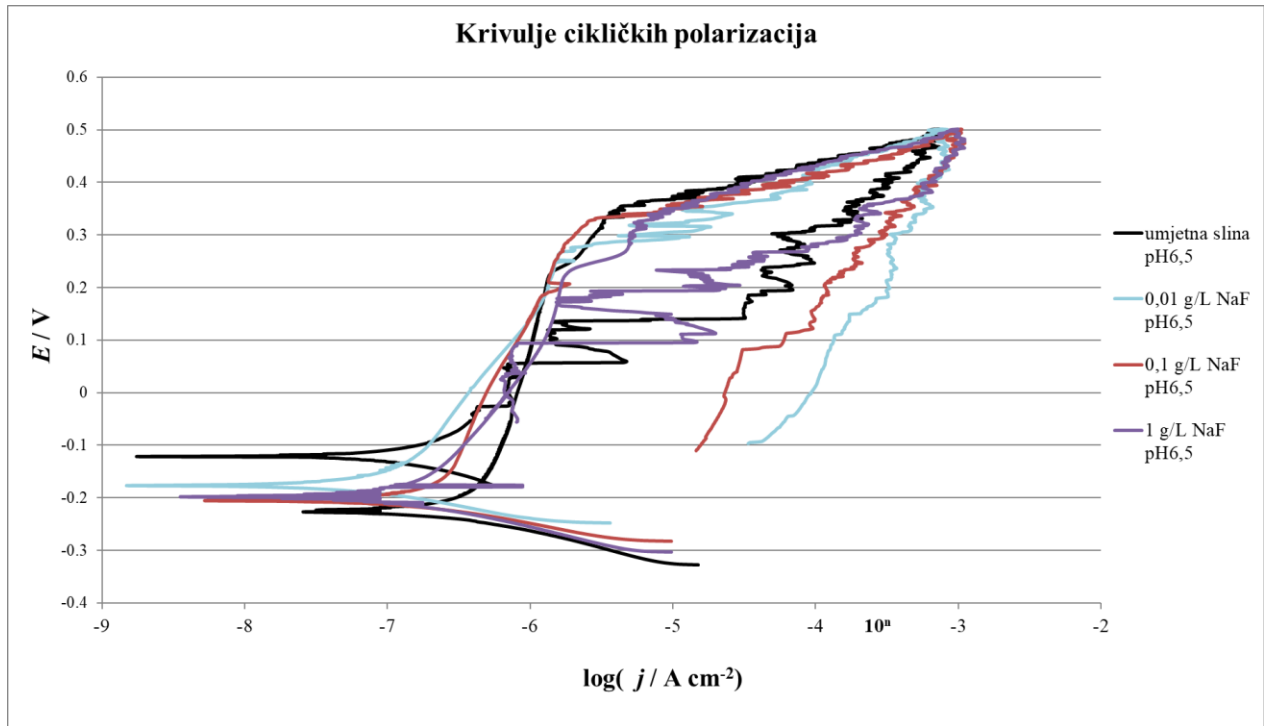
**Slika 29.** Bodeov prikaz EIS spektra nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini uz pH=4, te uz dodatak različitih koncentracija NaF.

**Tablica 4.** Parametri dobiveni obradom mjernih podataka dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u programu *ZSimpWin*. gdje su elektrokemijski sustavi: umjetna slina uz pH=4, umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})=0,1 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=4 i umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})=1 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=4 okarakterizirani modelom R(Q(R(QR))) a sustav: umjetna slina sa  $\gamma(\text{NaF})=0,01 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=4 modelom R(QR).

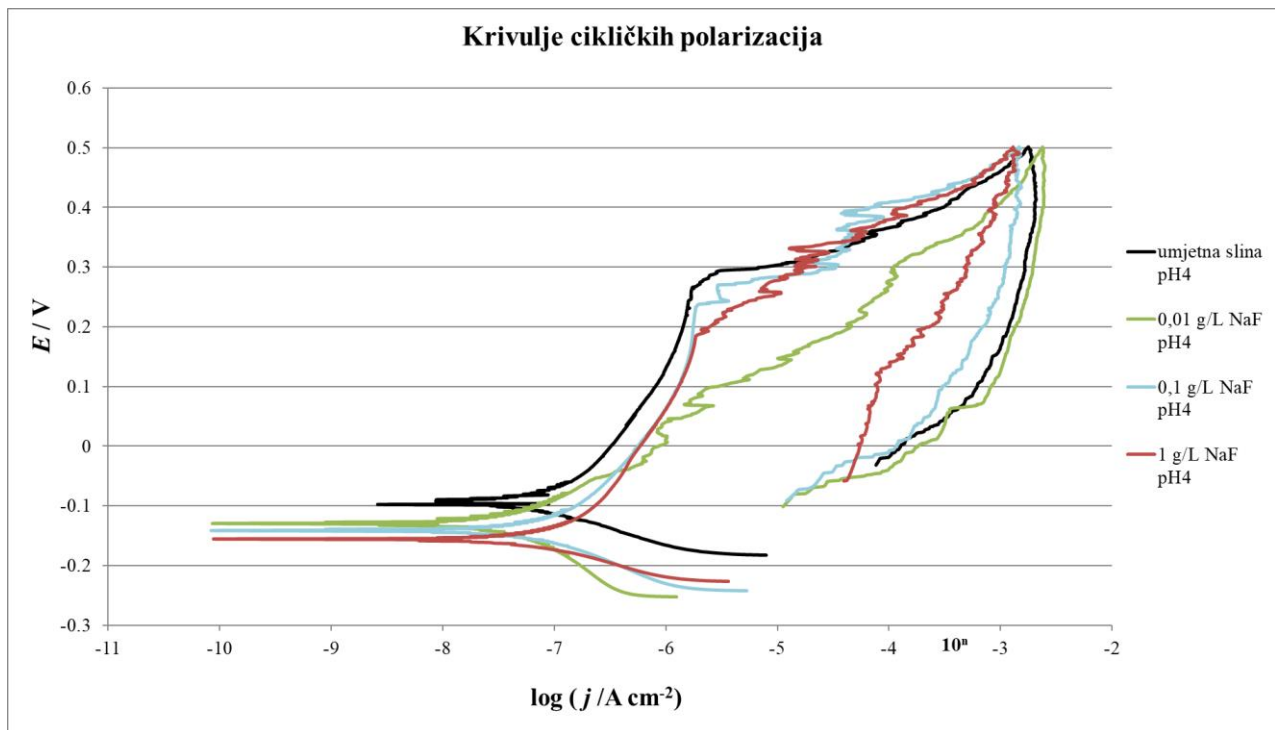
UZORAK	$R_{el}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$R_{po}$ [ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ ]	$Q_c \cdot 10^6$ [ $\text{S} \cdot \text{s}^a \text{ cm}^{-2}$ ]	$\alpha_c$	$R_t$ [ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ ]	$Q_{dl} \cdot 10^6$ [ $\text{S} \cdot \text{s}^a \text{ cm}^{-2}$ ]	$\alpha_{dl}$
Umjetna slina uz pH 4	94,1	6,030	82,32	0,85	229,7	37,00	0,71
Umjetna slina sa sa $\gamma(\text{NaF})=0,01 \text{ g dm}^{-3}$ uz pH=4	71,17	/	/	/	555,1	50,85	0,91
Umjetna slina sa $\gamma(\text{NaF})=0,1 \text{ g dm}^{-3}$ uz pH=4	65,93	15,03	70,20	0,86	371,1	47,56	0,68
Umjetna slina sa $\gamma(\text{NaF})=1 \text{ g dm}^{-3}$ uz pH=4	60,13	16,55	48,54	0,88	506,1	72,81	0,63

## 4.2. Ciklička polarizacija

Na *slikama 30. i 31.* prikazane su polarizacijske krivulje nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini sa i bez dodatka  $\text{F}^-$  iona u različitim koncentracijama te uz dvije različite vrijednosti pH 4 i 6,5 a dobiveni korozijski parametri prikazani su u *tablici 5*. Sami korozijski parametri dobiveni su grafičkom ekstrapolacijom i očitavanjem sa krivulja cikličkih polarizacija u programu *M 325 PAR*.



**Slika 30.** Krivulje cikličkih polarizacija nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini uz pH=6,5, te uz dodatak različitih koncentracija NaF.



**Slika 31.** Krivulje cikličkih polarizacija nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini uz pH=4, te uz dodatak različitih koncentracija NaF.

**Tablica 5.** Korozijski parametri za nehrđajući čelik AISI 316L u umjetnoj slini za različite koncentracije dodanih F<sup>-</sup> iona i pri dvjema različitim vrijednostima pH 4 i 6,5 dobiveni grafičkom ekstrapolacijom i očitavanjem sa krivulja cikličkih polarizacija u programu *M325 PAR*.

UZORAK	$-\beta_k$ [mV dek <sup>-1</sup> ]	$\beta_a$ [mV dek <sup>-1</sup> ]	$j_{kor}$ [nA cm <sup>-2</sup> ]	$-E_{kor}$ [mV]	$E_{pit}$ [mV]	$E_{rep}$ [mV]
Umjetna slina uz pH=6,5	71,6	269,0	336,1	224,0	323,6	56,0
Umjetna slina sa $\gamma(\text{NaF})=0,01$ g dm <sup>-3</sup> uz pH=6,5	67,7	347,7	116,8	177,0	290,0	/
Umjetna slina sa $\gamma(\text{NaF})=0,1$ g dm <sup>-3</sup> uz pH=6,5	62,2	762,8	254,5	204,2	325,0	/
Umjetna slina sa $\gamma(\text{NaF})=1$ g dm <sup>-3</sup> uz pH=6,5	90,1	300,3	182,3	195,0	299,4	94,0
Umjetna slina uz pH 4	79,4	248,3	25,4	91,5	281,7	/
Umjetna slina sa $\gamma(\text{NaF})=0,01$ g dm <sup>-3</sup> uz pH 4	201,0	137,4	84,0	128,1	91,4	/
Umjetna slina sa $\gamma(\text{NaF})=0,1$ g dm <sup>-3</sup> uz pH 4	105,6	200,5	124,9	141,2	367,0	/
Umjetna slina sa $\gamma(\text{NaF})=1$ g dm <sup>-3</sup> uz pH 4	85,0	242,9	148,2	156,2	217,6	/



## 5. RASPRAVA

Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije i parametri prikazani u **tablicama 3. i 4.** ukazuju na to da sa povećanjem masene koncentracije flouridnih iona opada korozijska stabilnost nehrđajućeg čelika AISI 316L u umjetnoj slini uz pH=6,5 a raste u umjetnoj slini uz pH=4. Naime prema Kocijanu i suradnicima<sup>[27]</sup> za ukupni polarizacijski otpor  $R_p$  se može uzeti da vrijedi  $R_p = R_t + R_{po}$ . Što je veća vrijednost  $R_p$  veća je korozijska stabilnost nehrđajućeg čelika i obrnuto, uzimajući to u obzir i parametre iz **tablice 3.** koji su sljedeći: u umjetnoj slini sa  $\gamma(\text{NaF})=0,01 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=6,5  $R_p$  je  $=29,91+15040=15069,91 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , umjetnoj slini sa  $\gamma(\text{NaF})=0,1 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=6,5  $R_p$  je  $=22,238+741,280=763,518 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , i umjetnoj slini sa  $\gamma(\text{NaF})=1 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=6,5  $R_p=274,4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  iz čega se vidi da sa povećanjem masene koncentracije  $\text{F}^-$  iona u otopini opada polarizacijski otpor što je pokazatelj da korozijska stabilnost nehrđajućeg čelika opada. Ipak treba naglasiti da su iznimno visoke vrijednosti  $R_t$  dobivene u slini sa  $0,01 \text{ g dm}^{-3}$  NaF djelomično uvjetovane time što se vremenska konstanta ovog procesa nalazi pri vrlo niskim frekvencijama zbog čega je kod njenog određivanja došlo do značajne ekstrapolacije mjernih podataka, a time i do smanjenja pouzdanosti dobivenog rezultata.

U umjetnoj slini uz flouridne ione i pH=4 imamo sasvim drugačiju situaciju, prema parametrima u **tablici 4.** koji su sljedeći: u umjetnoj slini sa  $\gamma(\text{NaF})=0,01 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=4 je  $R_p$  iznosi  $555,1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , u umjetnoj slini sa  $\gamma(\text{NaF})=0,1 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH= 4 iznosi  $R_p=15,03+371,1=386,13 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  a u umjetnoj slini sa  $\gamma(\text{NaF})=1 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=4 iznosi  $R_p=16,55+506,1=522,65 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  iz čega se vidi da polarizacijski otpor i korozijska stabilnost rastu. Takvo ponašanje nije neobično i već je istaknuto u znanstvenim radovima Mirjalilia i suradnika<sup>[28]</sup> i Zatkálikove i suradnika<sup>[29]</sup> i pripisano nastanku flouridnih soli koje su manje topivosti od klorida željeza i kroma.

Zanimljivo je uočiti da su vrijednosti  $R_p$  u umjetnoj slini bez fluorida veće pri nižem pH. Iako uobičajeno brzina korozije raste s smanjenjem pH vrijednosti medija, u ovom istraživanju za podešavanje pH vrijednosti korištena je mliječna kiselina koja prema istraživanjima Totea i suradnika<sup>[35]</sup> ima inhibicijski efekt na koroziju nehrđajućeg čelika i drugih kromovih legura.

Rezultati cikličkih polarizacija pokazuju da u svim otopinama dolazi do nastanka jamičaste korozije, međutim samo u otopini umjetne sline bez flouridnih iona uz pH=6,5 i u otopini umjetne sline sa  $\gamma(\text{NaF})=1 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=6,5 dolazi da zatvaranja histerezne petlje i pojave repasivacije jamica pa se može pretpostaviti da viši pH otopine umjetne sline djeluje pozitivno na mogućnost repasivacije nehrđajućeg čelika AISI 316L. Osim toga moglo bi se reći da je zanimljivo ponašanje nehrđajućeg čelika u prisutnosti flouridnih iona na koje su već naišli gore spomenuti Mirjalili i suradnici<sup>[28]</sup> i Zatkáliková i suradnici<sup>[29]</sup> potvrđeno i ovim radom, naime  $E_{\text{pit}}$  raste sa porastom koncentracije flouridnih iona u otopinama: umjetne sline sa  $\gamma(\text{NaF})=0,01 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=4 gdje je  $E_{\text{pit}}=94 \text{ mV}$ , umjetne sline sa  $\gamma(\text{NaF})=0,1 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=4 gdje je  $E_{\text{pit}}=367 \text{ mV}$  i umjetne sline sa  $\gamma(\text{NaF})=1 \text{ g dm}^{-3}$  uz pH=4 gdje je  $E_{\text{pit}}=217,6 \text{ mV}$ .

Vrlo male vrijednosti gustoće korozijske struje skupa sa činjenicom da u svim otopinama dolazi do nastanka jamičaste korozije ukazuju na to da je korozijska otpornost nehrđajućeg čelika AISI 316L u korozijskom okolišu koji sadrži fluoridne i kloridne ione velika ali jednom kada dođe do lokaliziranog proboja pasivnog filma u stvarnim uvjetima tada se na ovom čeliku odvija jamičasta korozija značajnom brzinom a do repasivacije njegove površine uslijed prisutnosti kisika može doći samo pri višim vrijednostima pH.

## 6. ZAKLJUČAK

Rezultati mjerenja cikličkih polarizacija i elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazali su da nehrđajući čelik AISI 316L u umjetnoj slini sa i bez fluoridnih iona pokazuje sklonost prema nastanku jamičaste korozije, pri tome pri višoj vrijednosti pH u dvije otopine umjetne sline dolazi do pojave repasivacije pa se može pretpostaviti da viši pH otopine umjetne sline djeluje pozitivno na mogućnost repasivacije nehrđajućeg čelika AISI 316L. Rezultati dobiveni u ovom radu pokazuju da fluoridni ioni utječu na korozijsku stabilnost nehrđajućeg čelika, pri čemu mogu dovesti do povećanja ili smanjenja brzine opće ili lokalizirane korozije ovisno o njihovoj koncentraciji i pH medija.

## 7. POPIS SIMBOLA

AISI–Američki institut za čelik i željezo („*American Institute for Steel and Iron*“)

$\alpha$ –koeficijent prijelaza

$B$ –Stern-Gearyjeva konstanta, mV

$\beta_k$ – nagib katodnog tafelovog pravca, mV dek<sup>-1</sup>

$\beta_a$ –nagib anodnog tafelovog pravca, mV dek<sup>-1</sup>

$C$ – kapacitet, F cm<sup>-2</sup>

$d$ –prosječna dubina jednolike korozije, mm

DSS– duplex nehrđajući čelik, “*Duplex stainless steel*”

$E$ – potencijal, V

$E_0$ –maksimalna amplituda, V

$E_{kor}$ –korozijski potencijal, V

$E_{pit}$ –potencijal pucanja pasivnog filma, V

$E_{rep}$ –potencijal repasivacije, V

$f$ – frekvencija Hz

$I$ – struja, A

$I_0$ –maksimalna amplituda, A

$j_{kor}$ –gustoća korozijske struje A cm<sup>-2</sup>

$p/d$ –parametar jamičaste korozije

$p$ – maksimalna dubina jamica, mm

PH– “*Percipitacion Hardenable*”

$R_{el}$ –omski otpor elektrolita,  $\Omega$  cm<sup>2</sup>

$R_p$ –polarizacijski otpor,  $\Omega$  cm<sup>2</sup>

$R_{po}$ –otpor u porama oksidnog sloja,  $\Omega$  cm<sup>2</sup>

$R_t$ –difuzijski otpor u oksidnom sloju,  $\Omega$  cm<sup>2</sup>

SCC– napetosna korozija , “*Stress Corrosion Cracking*”

SS– nehrđajući čelik, “*stainless steel*”

$t$ –vrijeme, s

$\theta$ – fazni kut s<sup>-1</sup>

$Q_{dl}$ —konstanta  $S \cdot s^{\alpha} \text{ cm}^{-2}$

$Z$ —Faradeyska impedancija,  $\Omega \text{ cm}^2$

$Z_{im}$ —imaginarana komponenta impedancije,  $\Omega \text{ cm}^2$

$Z_{re}$ —realna komponenta impedancije,  $\Omega \text{ cm}^2$

$\omega$ —kutna frekvencija,  $\text{rad s}^{-1}$

## 8. LITERATURA

- [1] Schweitzer P. A., *Metallic Materials, Physical, Mechanical and Corrosion Properties*, Marcel Dekker, Inc, New York, 2003., str. 11, 12, 13, 106, 107, 109, 111.
- [2] <https://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf> (pristup 19. srpnja 2018.)
- [3] Juraga I., Šimunović V., Stojanović I.: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozivna postojanost, rukovanje, Seminar: Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula 2007.
- [4] Rede V., *Nehrđajući Čelici*, Zagreb, 2017, str 1, 3.
- [5] Leffler B., *Stainless Steels and Their Properties*, 2013., str 5, 9.
- [6] Filetin T., Kovačiček F., Indof J., *Svojstva i primjena materijala*, FSB Zagreb, 2011., str. 74.
- [7] Jessen Q., Claus., *Stainless Steel and Corrosion*, Damstahl, Denmark, 2011., str. 73.
- [8] <http://sanimag.sanimarc.com/oxygene-on-stainless-steel/> (pristup 19. srpnja 2018.)
- [9] <http://www.ssina.com/corrosion/igc.html> (pristup 2. srpnja 2018.)
- [10] Roberge P., R., *Corrosion Engineering, Principles and Practice*, McGraw Hill Professional, New York, Apr 20, 2008., str 155, 157, 158, 162, 181, 200.
- [11] Jegdić V. B., Bobić B. M., *Korozija zavarenih spojeva*.
- [12] <https://www.nace.org/CorrosionCentral/Corrosion101/IntergranularCorrosion/> (pristup 2. srpnja 2018.)
- [13] [http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication\\_12\\_18379\\_228.pdf](http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_12_18379_228.pdf) (pristup 17. srpnja 2018.)
- [14] [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-08236-3\\_15](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-08236-3_15) (pristup 17. srpnja 2018.)
- [15] Horvat M., Samardžić I., Kondić V., *Napetostna korozija.*, ISSN 1864-6168 str. 103, 104, 108.
- [16] Martinez S., 4 predavanje, *Elektrokemijsko i korozivsko inženjerstvo*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Akademska godina 2018.
- [17] [http://www.parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Parr\\_Stress-Crack-Corrosion-Info.pdf](http://www.parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Parr_Stress-Crack-Corrosion-Info.pdf) str. 5, 9. (pristup 1. srpnja 2017.)
- [18] Hilti Corporation, *Corrosion handbook*, Liechtenstein, svibanj 2015., str 9.
- [19] [http://www.corrosionclinic.com/types\\_of\\_corrosion/crevice\\_corrosion.htm](http://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/crevice_corrosion.htm) (pristup, 30. lipnja 2018.)
- [20] <http://dynamicmachinedesign.com/wp/tag/corrosion/> (pristup 17. srpnja 2018.)
- [21] [https://www.researchgate.net/figure/Fig-Schematic-illustration-of-the-mechanism-of-crevice-corrosion-between-two-riveted\\_fig5\\_320673048](https://www.researchgate.net/figure/Fig-Schematic-illustration-of-the-mechanism-of-crevice-corrosion-between-two-riveted_fig5_320673048) (pristup 17. srpnja 2018.)

- [22] [https://www.researchgate.net/profile/Ricardo\\_Souto2/publication/233688117\\_Origins\\_of\\_pitting\\_corrosion/links/02e7e5208c991e9112000000/Origins-of-pitting-corrosion.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Ricardo_Souto2/publication/233688117_Origins_of_pitting_corrosion/links/02e7e5208c991e9112000000/Origins-of-pitting-corrosion.pdf) (pristup 30. lipnja 2018.)
- [23] [https://uomustansiriyah.edu.iq/media/lectures/5/5\\_2016\\_04\\_20!11\\_12\\_20\\_AM.pdf](https://uomustansiriyah.edu.iq/media/lectures/5/5_2016_04_20!11_12_20_AM.pdf) (pristup 30. lipnja 2018.)
- [24] <http://webwormcpt.blogspot.com/2007/08/pitting-corrosion-mechanism-prevention.html> (pristup 17. srpnja 2018.)
- [25] [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting\\_corrosion](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion) (pristup 17. srpnja 2018.)
- [26] Hoepfner D. W., Chapter 5 – Pitting Corrosion: Morphology And Characterization, Salt Lake City.
- [27] Kocijan A., Merl D. K., Jenko M., The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride, *Corr. Sci.* 53 (2011) 776–783
- [28] Mirjalili M., Momeni M., Ebrahimi N., Moayed M. H., Comparative study on corrosion behaviour of Nitinol and stainless steel orthodontic wires in simulated saliva solution in presence of fluoride ions, *Mater. Sci. and Eng. C* 33 (2013) 2084–2093
- [29] Zatkalíková V., Markovičová L., Oravcová M., The effect of fluoride on corrosion behaviour of austenitic Stainless steel, *Scientific Proceedings Xiii International Congress "Machines. Technologies. Materials."* 2016 - Summer Session, 56-58 (2016) ISSN 1310-3946
- [30] [https://www.ameteksi.com//media/ameteksi/download\\_links/documentations/library/princeto\\_nappliedresearch/application\\_note\\_corr-4.pdf?la=en](https://www.ameteksi.com//media/ameteksi/download_links/documentations/library/princeto_nappliedresearch/application_note_corr-4.pdf?la=en) (pristup 8. srpnja 2018.)
- [31] Pavlović M. G., Stanojević D., Mladenović S., *Korozija i zaštita materijala*, Tehnološki fakultet Zvornik, 2012.
- [32] Otmačić Ćurković H., *Interna skripta za vježbe, Konstrukcijski materijali i zaštita*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.
- [33] Jukić A., *Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001.
- [34] Kulišić P., Lopac V., *Elektromagnetske pojave i struktura tvari*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 1991.
- [35] Totea G., Branzoi V. I., Ionita D., *Lactic Acid Influence on the Electrochemical Behaviour of Stainless Steel and CoCrMo Alloy in Human Serum*, University Politehnica of Bucharest, Department of Inorganic Chemistry, Physical Chemistry and Electrochemistry, 1-3 Gh. Polizu Str., 011061 Bucharest, Romania

## 9. ŽIVOTOPIS

Gabrijel Zubčić [REDACTED] Osnovnu školu „Rapska“ završio je 2005. godine. Iste godine upisao je I. gimnaziju u Zagrebu koju je završio 2009. godine. 2009 upisuje Filozofski fakultet Sveučilišta u Zagrebu te odustaje nakon dvije godine, u međuvremenu polaže novo uvedenu Državnu maturu te upisuje Studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije 2015 godine. Stručnu praksu odradio je u lipnju i srpnju 2018. godine na Nastavnom zavodu za javno zdravstvo „Dr. Andrija Šampar“. Tijekom dosadašnjeg obrazovanja osposobljen je za rad na računalu, aktivno se služi engleskim jezikom u govoru i pismu.