

Mikrobiološki poticana korozija nehrđajućih čelika

Stefanović, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:794390>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering
and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Luka Stefanović

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

doc. dr. sc. Vinko Šimunović, dipl. ing.

Student:

Luka Stefanović

Zagreb, 2020.

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

Posebno se zahvaljujem svome mentoru, doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću na savjetima pri izradi završnog rada te na korištenoj literaturi koja mi je pomogla pri pisanju rada.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Luka Stefanović**

Mat. br.: 0035207139

Naslov rada na
hrvatskom jeziku: **Mikrobiološki poticana korozija nehrđajućih čelika**

Naslov rada na
engleskom jeziku: **Microbiologically influenced corrosion of stainless steels**

Opis zadatka:

Nehrđajući Cr-Ni čelici zbog svojih izuzetnih svojstava korozijske otpornosti koja se temelje na spontanom nastanku pasivnog filma kromovih oksida na njihovoj površini imaju vrlo široko područje primjene. Jedno od njih je i primjena u sustavima gospodarenja vodama, bilo za izradu postrojenja za obradu vode za piće ili obradu otpadnih voda. Ipak, nerijetko se događaju i neočekivana i izuzetno razorna mikrobiološki poticana korozijska oštećenja i to u obliku lokaliziranog oštećivanja rupičastom korozijom ili korozijom u procjepu. Ova oštećenja dominantno se javljaju u područjima zavarenih spojeva te u području prirubnica. Karakterizira ih vrlo velika brzina korozijskog razaranja. Oštećenja najčešće nastaju u vodama u kojima bi pojedina vrsta nehrđajućeg čelika trebala biti otporna na koroziju uzimajući u obzir fizikalno – kemijske karakteristike vode, poput npr. udjela klorida koji su dominantni za iniciranje lokalnih oblika korozije. Razlog oštećivanja je nastanak biofilma na površini nehrđajućeg čelika i pokretanje složenih mehanizama mikrobiološkog poticanja korozije.

U radu je potrebno proučiti vrste, svojstva i područja primjene pojedinih vrsta nehrđajućih čelika u sustavima gospodarenja vodom. Opisati karakteristične korozijske pojave. Detaljno proučiti mikrobiološki poticanu koroziju nehrđajućih čelika.

Potrebno je načiniti detaljan pregled i kritičku analizu relevantnih znanstvenih radova u kojima se istražuje problematika mikrobiološki poticane korozije nehrđajućih čelika u vodama i mogućnosti sprječavanja te izvesti zaključke.

U radu navesti korištenu literaturu te eventualnu dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
15. svibnja 2020.
Zadatak zadao:

Datum predaje rada:
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.
3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Predsjednik Povjerenstva:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	VI
POPIS OZNAKA.....	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY	IX
1. NEHRĐAJUĆI ČELICI.....	1
1.1 Uvod	1
1.2 Vrste nehrđajućih čelika	2
1.2.1 Feritni nehrđajućí čelici.....	2
1.2.2 Austenitni nehrđajućí čelici	3
1.2.3 Dupleks nehrđajućí čelici.....	6
1.2.4 Martenzitni nehrđajućí čelik	8
1.3 Zavarljivost nehrđajućih čelika	9
2. KOROZIJA	12
2.1 Uvod u koroziju	12
2.2 Klasifikacija korozijskih procesa	13
2.2.1 Kemijska korozija.....	13
2.2.2 Elektrokemijska korozija	14
2.3 Podjela korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja.....	16
2.3.1 Opća korozija	17
2.3.2 Lokalna korozija.....	18
2.3.3 Interkristalna korozija.....	21
2.3.4 Napetosna korozija	22
3. MIKROBIOLOŠKI POTICANA KOROZIJA.....	23
3.1 Uvod u mikrobiološki poticanu koroziju.....	23

3.2 Biološki aktivan okoliš	23
3.3 Vrste bakterija odgovorne za mikrobiološki poticanu koroziju i mogući mehanizmi nastajanja	26
3.4 Sulfat – reducirajuće bakterije (SRB)	27
3.5 Slučaj mikrobiološki poticane korozije u petrokemijskoj tvornici	27
3.6 Formiranje biofilma	29
3.7 Utjecaj supstrata na prijanjanje biološkog sloja	30
3.8 Utjecaj elektrolita na stvaranje biofilma	32
3.9 Metode zaštite i prevencije mikrobiološki poticane korozije	32
4. SLUČAJEVI MIC-a U SUSTAVIMA GOSPODARENJA VODOM	34
4.1 Prikaz slučaja oštećivanja postrojenja za pripremu vode za piće	34
4.2 Prikaz slučaja oštećivanja spremnika vode za piće	37
4.3 Prikaz slučaja oštećivanja cjevovoda za procesiranje i distribuciju vode u tvornici papira	38
4.4 Prikaz neuobičajenih oštećenja nehrđajućih čelika u vodama niske koncentracije klorida	39
4.4.1 Oštećenje cjevovoda za otpadne vode	40
4.4.2 Oštećenje priključaka cijevi za vodu za piće	41
4.4.3 Prikaz slučaja oštećenja sustava protupožarne instalacije	42
4.5 Kratki opisi slučajeva MIC-a u hidroelektranama	43
4.5.1 Uzrok oštećivanja	44
4.6 Kratki prikazi oštećenja različitih vrsta nehrđajućih čelika nastalih zbog mikrobiološki poticane korozije	45
4.7 Osvrt na prikazane slučajeve mikrobiološki poticane korozije	48
ZAKLJUČAK	52
LITERATURA	53
PRILOZI	56

POPIS SLIKA

Slika 1.	<i>Lokalni oblici korozijskog oštećivanja različitih konstrukcija od Cr-Ni čelika</i>	1
Slika 2.	<i>Prostorno centrirana kubična rešetka</i>	2
Slika 3.	<i>Feritna mikrostruktura</i>	3
Slika 4.	<i>Hladnjaci izrađeni od feritnog nehrđajućeg čelika</i>	3
Slika 5.	<i>FCC plošno centrirana kubična kristalna rešetka</i>	4
Slika 6.	<i>Austenitna mikrostruktura</i>	5
Slika 7.	<i>Različite konstrukcije i elementi izrađeni od austenitnih nehrđajućih čelika</i>	5
Slika 8.	<i>Dupleks mikrostruktura</i>	6
Slika 9.	<i>TTT dijagram s prikazanim različitim brzinama hlađenja epruvete te dijagram tvrdoće po duljini epruvete</i>	8
Slika 10.	<i>Mikrostruktura martenzita</i>	9
Slika 11.	<i>Nehomogenosti na površini zavarenih spojeva, pukotina – (lijevo), naštrcane kapljice metala nastale zbog neprimjerenih parametara zavarivanja – (desno)</i>	10
Slika 12.	<i>Usporedba stanja površine zavara prije i poslije ispitivanja</i>	10
Slika 13.	<i>Korozija plinovoda u Guadalajari, Meksiko</i>	12
Slika 14.	<i>Eksplוזija kanalizacijskog sustava u Guadalajari 1992. g.</i>	13
Slika 15.	<i>Katodna zaštita čelične cijevi sa magnezijem kao žrtvovanom anodom</i>	15
Slika 16.	<i>Daniellov galvanski članak</i>	16
Slika 17.	<i>Opća korozija čelične konstrukcije vodotornja-(lijevo) i jednolika zahvaćenost zelene patine na Kipu slobode-(desno)</i>	17
Slika 18.	<i>Puknuće cijevi od nehrđajućeg čelika – (lijevo) i poprečni presjek gdje je prikazano rupičasto oštećenje cijevi – (desno)</i>	19
Slika 19.	<i>Shematski prikaz piting faktora</i>	19
Slika 20.	<i>Oštećenje prirubnice od ugljičnog čelika nastalo nakon samo 3 mjeseca, a uzrokovano korozijom u procijepu spoja prirubnica</i>	20

Slika 21.	<i>Oštećenje područja zavarenog spoja nastalo djelovanjem interkristalne korozije</i>	21
Slika 22.	<i>Razgranato oštećivanje izazvano napetosnom korozijom</i>	22
Slika 23.	<i>Diatomi ugrađeni u biofilm</i>	24
Slika 24.	<i>Sulfat – reducirajuće bakterije Desulfivibrio snimljene elektronskim mikroskopom</i>	27
Slika 25.	<i>Oštećenje na cijevi nastalo nakon manje od 5 godina uporabe</i>	28
Slika 26.	<i>SEM snimke sa uzoraka korodiranih dijelova cijevi na kojima se vidi prisutnost sulfat – reducirajućih bakterija</i>	29
Slika 27.	<i>Faze nastajanja biofilma</i>	30
Slika 28.	<i>Broj formiranih bakterijskih kolonija na različitim materijalima supstrata u jednakim vremenskim razdobljima</i>	30
Slika 29.	<i>Broj prihvaćenih stanica u odnosu na hrapavost površine austenitnog nehrđajućeg čelika EN 1.4301</i>	31
Slika 30.	<i>Propuštanje vode u području zavara na čeliku EN 1.4307 izazvano MIC-om</i>	34
Slika 31.	<i>Nakupine bakterija na zavarenom spoju stijenke cijevi od čelika EN 1.4307</i>	34
Slika 32.	<i>Rupičasto oštećenje zavarenog spoja ispod uklonjenih nakupina biofilma na čeliku EN 1.4307</i>	35
Slika 33.	<i>SEM prikaz rupičastog oštećenja čelika EN 1.4307</i>	35
Slika 34.	<i>SEM i mikroskopske snimke unurašnjosti gomoljastih nakupina nagomilanih uz područja zavarenih spojeva cjevovoda</i>	36
Slika 35.	<i>Prikaz oštećenja spremnika: a – vertikalne linije hrđe u području zavara smještene unutar spremnika vode za piće, b – nakupine hrđe promjera 30 mm</i>	37
Slika 36.	<i>Uzorak odrezane cijevi uronjen u vodu koja se koristila u pogonu</i>	38
Slika 37.	<i>Crni talog na unutarnjem dijelu stijenke – (lijevo), unutarnji dio cijevi nakon čišćenja taloga – (desno)</i>	38
Slika 38.	<i>Kritična temperatura “pittinga” ovisna o koncentraciji klorida za nehrđajuće čelike EN 1.4301 i EN 1.4919</i>	39

Slika 39.	<i>Rupičasto oštećenje i nakupine taloga MnO₂ na unutrašnjoj stijenci cijevi</i>	40
Slika 40.	<i>Stezni spoj nehrđajućeg čelika ispitan u vodi sa udjelom klorida od 300 mg/L pri temperaturi od 20 °C</i>	41
Slika 41.	<i>Prikaz slučaja oštećivanja: a – nakupina hrđe na sredini steznog spoja cjevovoda, b – korodirano područje uz O – prsten i slavinu koje je uzrokovalo propuštanje vode</i>	42
Slika 42.	<i>Prikaz slučaja oštećenja protupožarne instalacije: a – hrđava tvorevina smještena na preklopu cijevi od nehrđajućeg čelika, b – slika produkata izvađenih iz nakupine hrđe snimljena elektronskim mikroskopom</i>	43
Slika 43.	<i>Oštećeni zavareni spoj cijevi iz podzemne garaže</i>	45
Slika 44.	<i>Oštećenje cijevi (lijevo) i spremnika za vodu (desno)</i>	46
Slika 45.	<i>Oštećenje ventila i SEM snimke oštećenja uz granice zrna</i>	46
Slika 46.	<i>Pojava vodikove krhkosti uslijed djelovanja sulfat-reducirajućih bakterija na opruzi ventila</i>	47
Slika 47.	<i>Mjerenja korozijskog potencijala nehrđajućeg čelika u vodovodnoj vodi i vodi iz kanalizacije provedena u razdoblju duljem od 14 dana</i>	48
Slika 48.	<i>Korozija u procijepu nastala zbog djelovanja bakterija</i>	49
Slika 49.	<i>Biotiski i abiotski dio korozijskog procesa uzrokovanog mangan-reducirajućim bakterijama</i>	50
Slika 50.	<i>Korozijski potencijal čelika EN 1.4401 i platine uronjenih u vodu za piće pri sobnoj temperaturi. THPS je dodan nakon jednog dana u koncentraciji od 300 ppm</i>	51

POPIS TABLICA

Tablica 1.	<i>Sastav austenitnog nehrđajućeg čelika EN 1.4301 i njegovih varijacija</i>	4
Tablica 2.	<i>Mehanička svojstva austenitnog nehrđajućeg čelika EN 1.4301 i njegovih varijacija</i>	4
Tablica 3.	<i>Vrijednosti PREN-a za različite vrste nehrđajućih čelika</i>	7
Tablica 4.	<i>Svojstva zavarljivosti i prikaz najčešćih problema nakon zavarivanja različitih vrsta nehrđajućih čelika</i>	11
Tablica 5.	<i>Pilling - Bedworthov omjer nekih oksida</i>	14
Tablica 6.	<i>Tipovi respiracije i primjeri povezanih elektron akceptora</i>	25
Tablica 7.	<i>Različiti uzročnici mikrobiološki poticane korozije i idealni uvjeti koji im najviše odgovaraju</i>	26

POPIS OZNAKA

<u>Oznaka:</u>	<u>Jedinica:</u>	<u>Opis:</u>
pH	/	mjera kiselosti, odnosno lužnatosti vodene otopine
I	amper (A)	jakost električne struje
BCC	/	prostorno centrirana kristalna rešetka
FCC	/	plošno centrirana kristalna rešetka
HRB	/	tvrdća po Rockwellu
$R_{p0,2}$	N/mm ²	naprezanje pri kojem dolazi do 0,2 % plastične deformacije
R_m	N/mm ²	vlačna čvrstoća
TTT	/	Time-temperature-transformation dijagram
MIC	/	mikrobiološki poticana korozija
PREN	/	otpornost na pojavu rupičaste korozije
ΔG	J/mol	Gibbsova energija
MIG	/	tehnika zavarivanja koja obuhvaća korištenje inertnog plina u svrhu zaštite
TIG	/	tehnika zavarivanja koja obuhvaća korištenje trajne elektrode sačinjene od volframa
SRB	/	sulfat-reducirajuće bakterije
T	°C	temperatura
R_a	μm	mjera hrapavosti površine

SAŽETAK

Nehrđajući čelici nalaze sve širu primjenu u različitim granama industrije kao što su kemijska, prehrambena, farmaceutska, građevinarstvo, brodogradnja te u medicini i svakodnevnom životu. Tako široka primjena nehrđajućih čelika najlakše se može objasniti zbog njihovih izuzetnih mehaničkih svojstava i visoke korozijske postojanosti.

Ipak često se tijekom njihovog korištenja mogu dogoditi neočekivana oštećenja poput lokaliziranog oštećivanja rupičastom korozijom ili korozijom u procijepu. Ova oštećenja su najčešća na nehrđajućim čelicima koji se koriste u sustavima gospodarenja vodom. U takvim uvjetima bi nehrđajući čelici trebali biti otporni na korozijsko razaranje, ali do njega svejedno dolazi upravo zbog toga što su sustavi za gospodarenje vodom pogodni za razmnožavanje mikroorganizama koji svojim metaboličkim procesima mijenjaju korozivnost okoline i postepeno razaraju metale koji postaju neotporni na mehanizme korozije.

U radu su opisani nehrđajući čelici, njihova podjela i svojstva. Također je opisana njihova primjena u industriji, poglavito primjena u sustavima gospodarenja vodom.

Detaljnije je opisana i mikrobiološki poticana korozija te mehanizmi njenog nastajanja. Sagledane su i metode sprječavanja nastajanja mikrobiološki poticane korozije i izneseni su primjeri oštećenja koja se mogu pojaviti na nehrđajućim čelicima u sustavima gospodarenja vodom.

Ključne riječi: Nehrđajući čelici, mikrobiološki poticana korozija, sustavi gospodarenja vodom

SUMMARY

More and more applications of stainless steel are found in technology and different branches of industry such as chemical, food and pharmaceutical industry, civil engineering, naval architecture, medicine and in every day lives. Their extraordinary mechanical properties as well as their high resistance to corrosion can easily provide an explanation for their wide usage.

However, there are often unexpected localised damages of material that can occur in the form of pits as a consequence of pitting corrosion or crevice corrosion processes. These damages are more common on stainless steels that are used in water management systems. In such conditions, stainless steel should be completely resistant to types of localised corrosion mentioned above, but the damage still occurs because water management systems are extremely suitable for reproduction of microorganisms that change corrosivity of their surroundings with their metabolical processes and release chemical compounds that gradually devastate the metal which in turn becomes less resistant to other types of corrosion.

Stainless steels, their classification and properties, application in industries (mainly in water management systems) are described in this bachelor thesis.

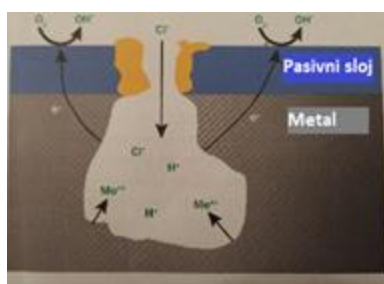
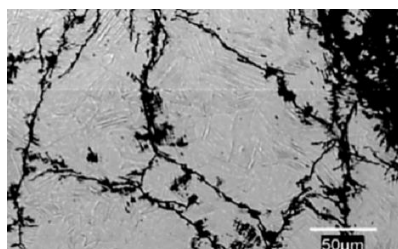
Microbiologically influenced corrosion and its mechanisms are also described in detail. Methods of prevention of microbiologically influenced corrosion are perceived as well and examples of damage that can occur on stainless steel used in water management systems.

Keywords: Stainless steel, microbiologically influenced corrosion, water management systems

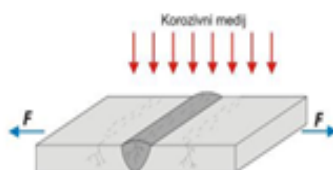
1. NEHRĐAJUĆI ČELICI

1.1 Uvod

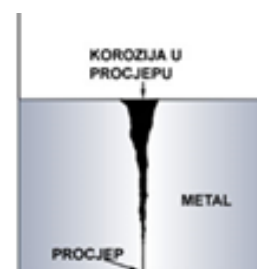
Nehrđajući čelici su u uporabi cijelo stoljeće, točnije od 1913. g. kada je engleski metalurg Harry Brearly prvi puta napravio nehrđajući čelik sa udjelom kroma od 12,8 %. On je taj čelik iskoristio za proizvodnju nehrđajućeg pribora za jelo, a danas se nehrđajući čelici koriste gotovo u svakoj vrsti industrije na svijetu. Od elemenata u strojarstvu, medicini, građevini, brodogradnji i sl. Nehrđajući čelici su korozijski postojani zbog svog svojstva pasiviranja. Krom, kojeg minimalno moraju sadržavati 12 %, pasivira površinu čelika odnosno stvara oksidni sloj koji je izrazito inertan te tako sprječava reakciju atoma željeza s kisikom odnosno sprječava stvaranje hrđe. Debljina pasivnog oksidnog sloja Cr_2O_3 je vrlo tanka, a iznosi 1-10 nm. Svrha ovog oksida na površini čelika je također zaštita od mehaničkih oštećenja poput ogrebotina, naime oksidni sloj kroma je izrazito tvrd te zbog svoje otpornosti trošenju štiti materijal kojeg prekriva. Ipak, korozijske se pojave nerijetko pojavljuju. Zbog tankoće oksidnog sloja, može doći do oštećenja i prodiranja na lokaliziranim mjestima iz kojih korozijske pojave dalje mogu propagirati [1]. Oštećenja koja nastaju i vrste korozijskih pojava koje se javljaju su prikazane na slici 1.



Rupičasta korozija



Napetosna korozija



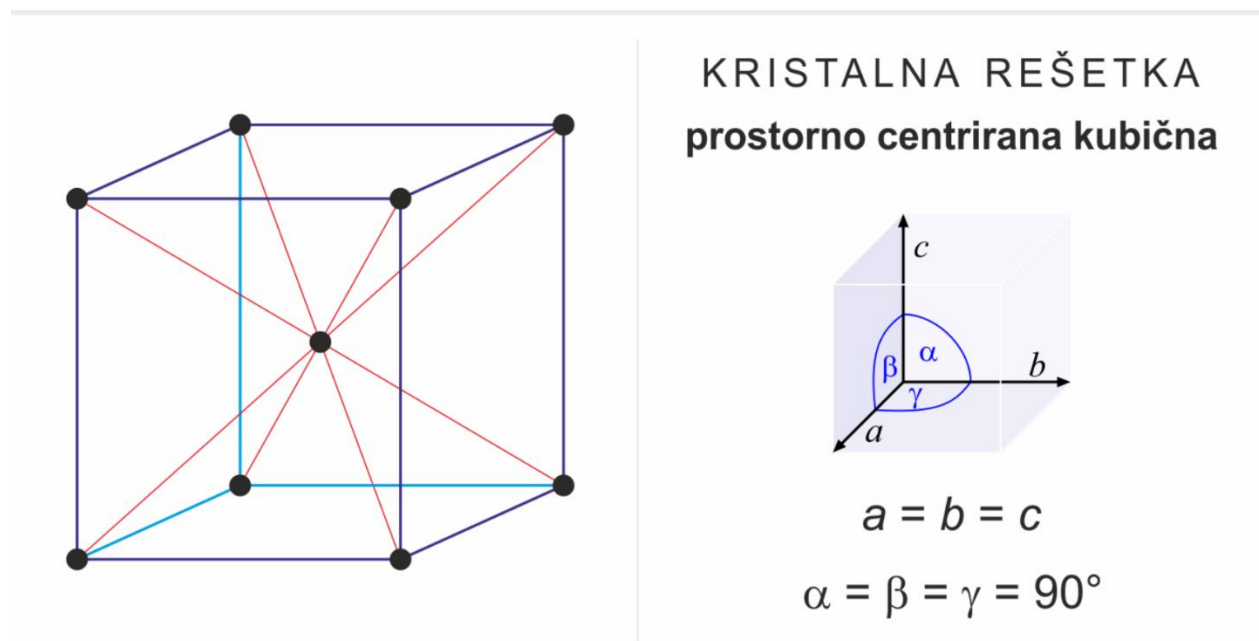
Korozija u procijepu

Slika 1. Lokalni oblici korozijskog oštećivanja različitih konstrukcija od Cr-Ni čelika [2, 3, 4, 5]

1.2 Vrste nehrđajućih čelika

1.2.1 Feritni nehrđajući čelici

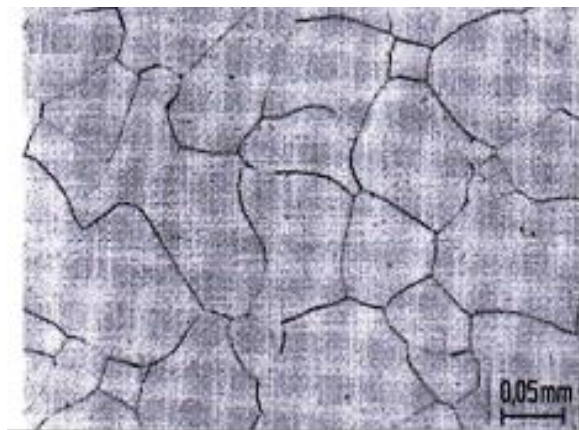
Feritni nehrđajući čelici nemaju faznu pretvorbu te kao posljedica toga ne mogu očvrnuti postupcima toplinske obrade metala. Feritni nehrđajući čelici su feromagnetni. Pojava magnetizma kod ovih čelika se može objasniti visokom koncentracijom atoma željeza (Fe). Feritni nehrđajući čelici su također magnetični zbog svoje BCC (prostorno centrirana kubična rešetka - body-centered cubic) kristalne rešetke u kojoj su atomi smješteni na vrhovima kocke te jedan atom u zamišljenom težištu kocke [1, 6]. Na slici 2. je prikazana navedena kristalna rešetka.



Slika 2. Prostorno centrirana kubična rešetka [6]

Sve vrste nehrđajućih čelika su korozijski postojane najviše zbog visokog udjela kroma (Cr). Feritni nehrđajući čelik nije iznimka, udio kroma u njemu obično iznosi od 11 do 17 % Cr. Što se tiče ostalih legiranih elemenata, mogu se pronaći još i Mo, Si, Al, Ti ili Nb. U feritnom nehrđajućem čeliku još se mogu pronaći i austenitizirajući elementi poput C, N, Ni, Mn, i Cu, no njihov udio je jako mali. U feritni nehrđajući čelik se još mogu dodati sumpor (S) i selenij (Se) kako bi se olakšala strojna obrada. Vlačna čvrstoća feritnih nehrđajućih čelika iznosi od 415 do 585 N/mm², granica razvlačenja kreće se između 275 do 350 N/mm², a duktilnost 25 do 30 %. Ova relativno slaba mehanička svojstva feritnog nehrđajućeg čelika ograničavaju njegovu uporabu. Imaju najslabiju čvrstoću od svih vrsta nehrđajućih čelika što poglavito dolazi do izražaja pri visokim temperaturama, ali su zato izuzetno korozijski postojani te ekonomski prihvatljivi zbog svoje niske cijene. Najčešće se koriste u uvjetima izloženosti HNO₃, preradi hrane, obradi voda i za izradu kuhinjskih elemenata. Pošto austenitni čelici zbog svoje mikrostrukture ne mogu zadovoljiti u

uvjetima gdje postoji opasnost od napetosne korozije, tamo se onda također koriste feritni nehrđajući čelici [1, 7]. Na slici 3. prikazana je feritna mikrostruktura dok je na slici 4. prikazana primjena feritnih nehrđajućih čelika u kuhinjskim elementima.



Slika 3. *Feritna mikrostruktura* [8]

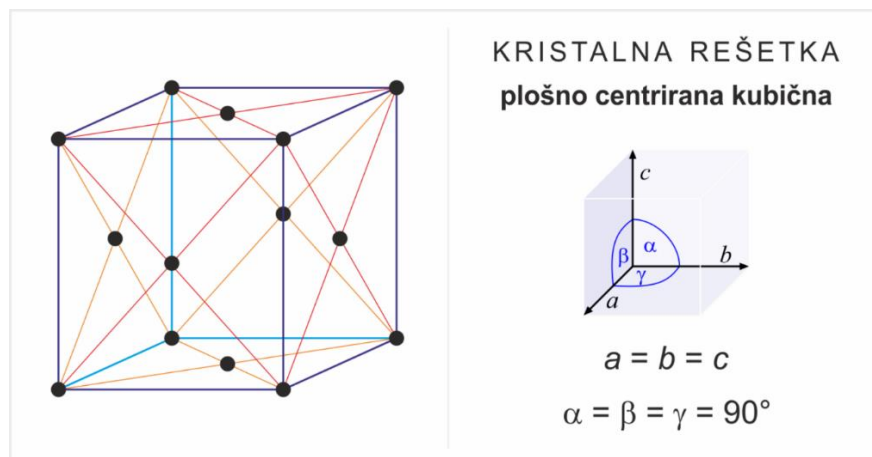


Slika 4. *Hladnjaci izrađeni od feritnog nehrđajućeg čelika* [1]

1.2.2 Austenitni nehrđajući čelici

Ova vrsta nehrđajućih čelika je najčešće korištena vrsta nehrđajućih čelika zbog svoje lake obradljivosti, dobre korozijske postojanosti i relativno niske cijene. Imaju i dobra estetska svojstva te se lako zavaruju. Koriste se u gotovo svim granama industrije, od građevinarstva, strojarstva, brodogradnje, i medicine. Za razliku od feritnih čelika, austenitni nehrđajući čelici ne iskazuju feromagnetičnost te imaju FCC ili plošno centriranu kubičnu kristalnu rešetku u kojoj su atomi

smješteni na vrhovima kocke te u geometrijskom središtu svake stranice kocke [1, 6, 7]. FCC kristalna rešetka prikazana je na slici 5.



Slika 5. FCC plošno centrirana kubična kristalna rešetka [6]

Osnovni austenitni nehrđajući čelik je EN 1.4301 (UNS S30400, AISI 304) ili 18-8. To je legura željeza sa 18 % kroma i 8 % nikla te još uključuje manje udjele ugljika, dušika, mangana i silicija. Postoji još desetak varijacija ove legure, a one se baziraju na dodacima molibdena i dušika koji poboljšavaju korozivsku postojanost [1, 7]. U tablici 1. su prikazani udjeli legiranih elemenata u različitim vrstama austenitnih nehrđajućih čelika, a u tablici 2. su prikazana njihova mehanička svojstva.

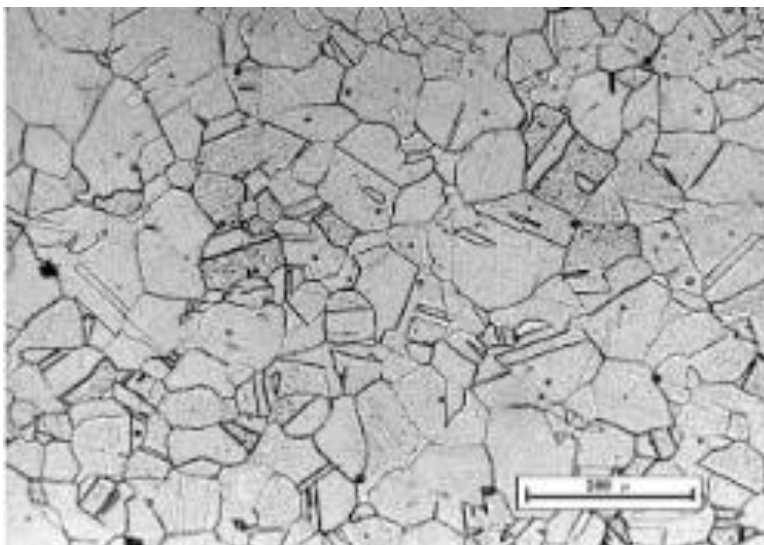
Tablica 1. Sastav austenitnog nehrđajućeg čelika EN 1.4301 i njegovih varijacija [9]

Čelik		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	N	Fe
EN 1.4301 (AISI 304)	min.	-	-	-	-	-	18.0	8.0	-	ostatak
	max.	0.08	2.0	0.75	0.045	0.03	20.0	10.5	0.1	
EN 1.4307 (AISI 304L)	min.	-	-	-	-	-	18.0	8.0	-	ostatak
	max.	0.03	2.0	0.75	0.045	0.03	20.0	12.0	0.1	
EN 1.4948 (AISI 304H)	min.	0.04	-	-	-	-	18.0	8.0	-	ostatak
	max.	0.1	2.0	0.75	0.045	0.03	20.0	10.5	-	

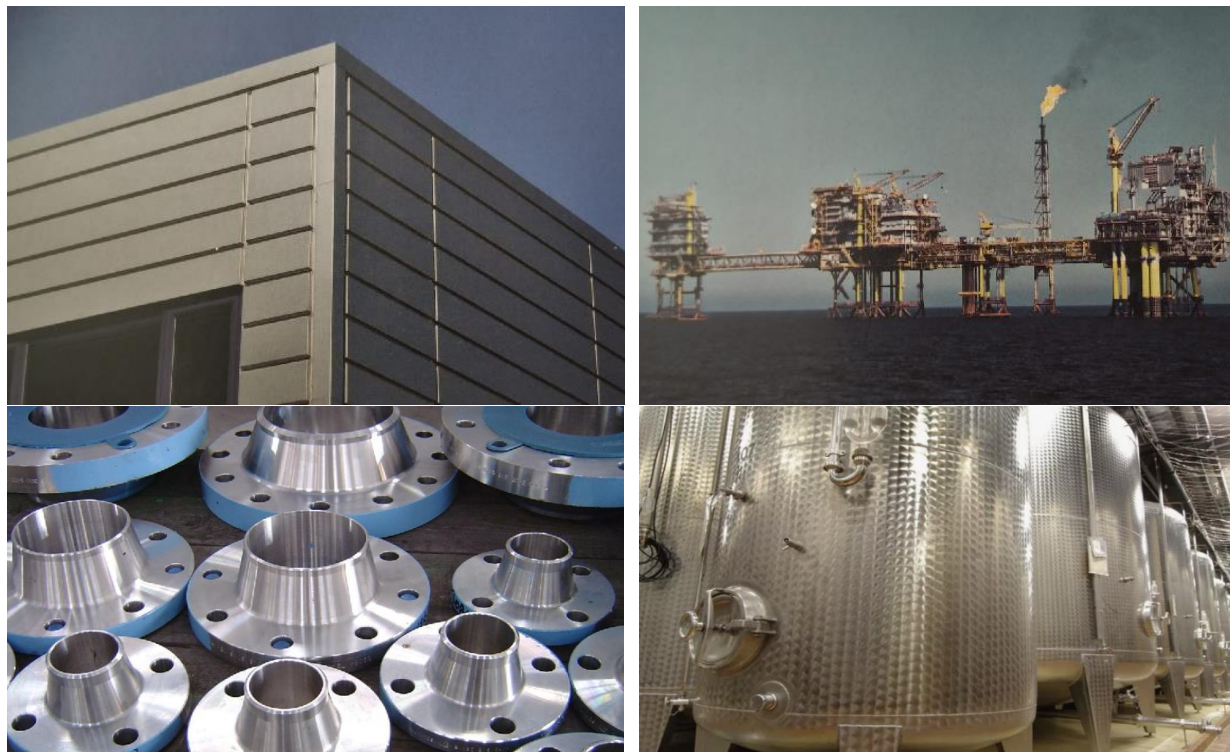
Tablica 2. Mehanička svojstva austenitnog nehrđajućeg čelika EN 1.4301 i njegovih varijacija [9]

Čelik	Vlačna čvrstoća (R_m)	Granica razvlačenja $R_{p0,2}$	Tvrdoća po Rockwellu (HRB)
EN 1.4301 (AISI 304)	515 N/mm ²	205 N/mm ²	92
EN 1.4307 (AISI 304L)	485 N/mm ²	170 N/mm ²	92
EN 1.4948 (AISI 304H)	515 N/mm ²	205 N/mm ²	92

Iako austenitni nehrđajući čelici imaju svojstvo dobre zavarljivosti, u počecima primjene tehnologije zavarivanja je bilo problema jer je često dolazilo do pojave interkristalne korozije što je bitno ograničavalo širu uporabu austenitnih čelika koja se javlja uslijed precipitacije kromovih karbida pri povišenim temperaturama uzduž granica zrna. Da bi se taj problem izbjegao bitno je odabrati čelik niskog sadržaja ugljika [1, 10]. Na slici 6. prikazana je austenitna mikrostruktura dok su na slici 7. prikazane različite primjene austenitnih nehrđajućih čelika.



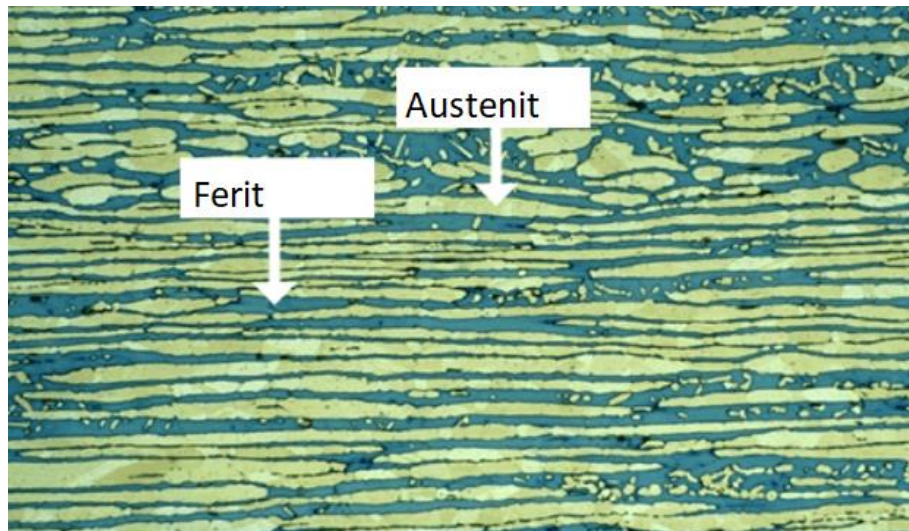
Slika 6. Austenitna mikrostruktura [11]



Slika 7. Različite konstrukcije i elementi izrađeni od austenitnih nehrđajućih čelika [1, 12, 13]

1.2.3 Dupleks nehrđajući čelici

Dupleks nehrđajući čelici su dobili ime po svoje dvije faze koje sadrže. Njihova dvofazna mikrostruktura sadrži zrna ferita i austenita [1]. Na slici 8. su prikazane faze austenita koje izgledaju kao žuti otoci okruženi plavom fazom feritnih zrna.



Slika 8. Dupleks mikrostruktura [14]

Ovi čelici su u uporabi od 1930. g. , ali tek se tokom 70-ih godina počinju masovno proizvoditi i primjenjivati zbog razvoja AOD postupka u kojem se upuhuje mješavina kisika i argona te se ugljik koji se nalazi u čeliku veže za kisik pa se na taj način smanjuje postotak ugljika u dupleks čeliku i kao rezultat toga on postaje otporniji od austenitnog nehrđajućeg čelika na sve vrste korozije. Kad se dupleks čelik rastali, tijekom njegove solidifikacije dobiva potpuno feritnu mikrostrukturu. Tek nakon hlađenja do sobne temperature otprilike 50 % feritnih zrna se transformira u austenitna zrna. Rezultat toga je mikrostruktura sačinjena od 50 % ferita i 50 % austenita. Dupleks nehrđajući čelici dolaze u tri generacije. U drugoj generaciji se dodaje dušik pa se njegov udio kreće između 0,1 % i 0,25 %. Obilježje treće generacije dupleks čelika je djelotvorna suma (PREN) veća od 40 [15].

PREN se računa prema izrazu [15]:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3x (\% \text{Mo}) + 30x (\% \text{N})$$

PREN se računa kako bi se procijenila otpornost metala na rupičastu koroziju, a vrijednosti PREN-a za različite vrste nehrđajućih čelika dane su u tablici 3. Dupleks nehrđajući čelici sadrže 22 % kroma, a superdupleks čelici imaju 25 % Cr. Što se tiče mehaničkih svojstava, dupleks nehrđajući čelici imaju znatno veću čvrstoću od austenitnih i feritnih nehrđajućih čelika. Vlačna čvrstoća im iznosi oko 615 N/mm², žilaviji su i duktilniji od feritnih, ali ne i od austenitnih nehrđajućih čelika.

Karakteristična im je izrazita otpornost na napetosnu koroziju, svojstvo koje imaju zbog feritnih zrna. Otpornost na rupičastu koroziju im je slična kao i kod austenitnog nehrđajućeg čelika, no

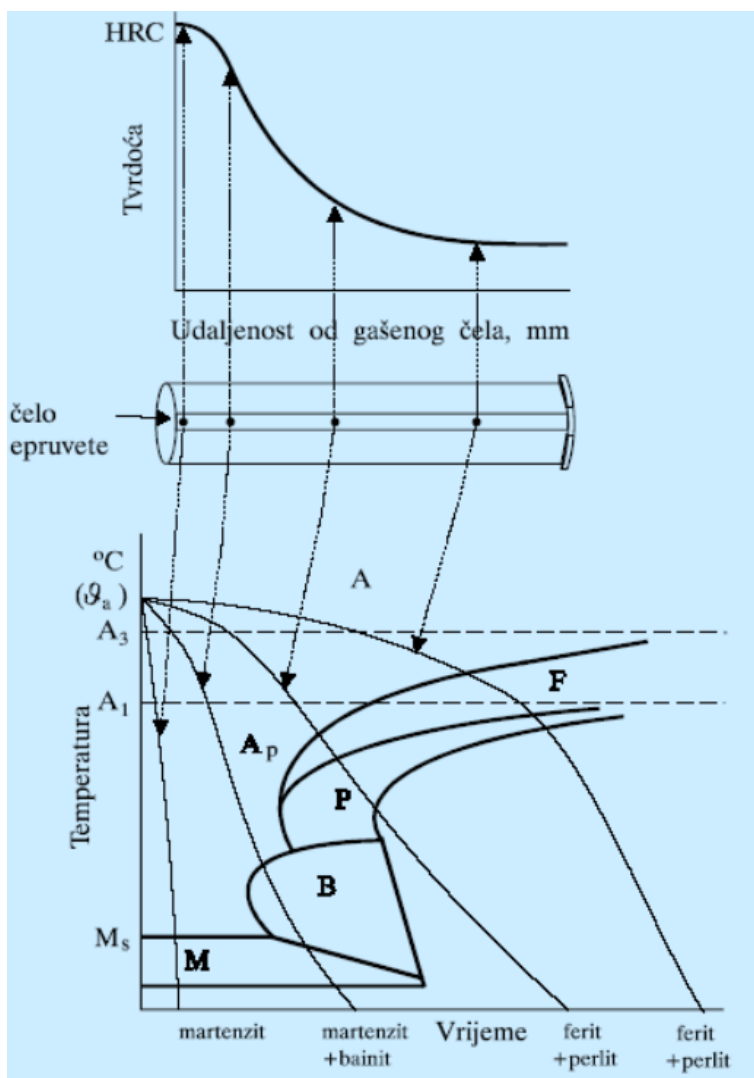
cijena dupleks čelika jednake otpornosti na koroziju kao što je ima austenitni nehrđajući čelik je manja zbog manjeg udjela nikla i molibdena. Cijena dupleks čelika je također manja jer su potrebne manje količine za konstrukciju zbog njegove veće čvrstoće. Dupleks nehrđajući čelici imaju visoke vrijednosti PREN-a te zbog toga pokazuju efektivnu korozijsku postojanost na rupičastu koroziju [4, 15]. PREN vrijednosti različitih vrsta nehrđajućih čelika prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti PREN-a za različite vrste nehrđajućih čelika [15]

Legure EN (AISI)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	PREN
Feritni					
EN 1.4016 (AISI 430)	16-18	/	/	/	16-18
Austenitni					
EN 1.4307 (AISI 304L)	17-19,5	8	/	0,11 maks	17-20,8
Dupleks					
EN 1,4362 (Duplex 2304)	22-24	/	0,1-0,6	0,05-0,2	23,1-29,2

1.2.4 Martenzitni nehrđajući čelik

Martenzitni nehrđajući čelik je dobio ime po martenzitnom zrnju kojeg sadrži. Da bi se dobio martenzit, potrebno je čelik grijati sve do pretvorbe feritne faze u austenitnu te ga zatim brzo ohladiti, najčešće vodom. Pretvorbe faza pri brzom hlađenju se mogu najlakše predložiti TTT-dijagramom. U TTT dijagramu prikazanom na slici 9. mogu se vidjeti koje su faze čelika prisutne pri kojim temperaturama. Temperatura je prikazana na ordinati, a vrijeme hlađenja čelika na apscisi. U dijagram je također moguće implementirati pomoćnu os na kojoj je ucrtana tvrdoća čelika koja je veća što se on brže hladi [1, 16].



Slika 9. TTT dijagram s prikazanim različitim brzinama hlađenja epruvete te dijagram tvrdoće po duljini epruvete [16]

Nakon brzog hlađenja čelik gubi na žilavosti pa ga je potrebno temperaturno popuštati kako bi mu se ona povećala. Hlađenjem se dobiva mikrostruktura koju karakteriziraju crne "iglice" [1]. Mikrostruktura je prikazana na slici 10.



Slika 10. Mikrostruktura martenzita [11]

Martenzitni nehrđajući čelici su feromagnetični, sadrže do 1,2 % ugljika i 11 do 13 % kroma. Posjeduju najveću vlačnu čvrstoću i tvrdoću od svih nehrđajućih čelika, a upravo zbog visoke tvrdoće se izrazito teško strojno obrađuju. Da bi mu se poboljšala obradljivost, legira se sa sumporom i selenijem, a mogu mu se dodati i manje količine nikla za poboljšanje korozijske postojanosti. Najveći nedostatak ovih čelika je njihova krhkost pa su tako izrazito neotporni na udarni lom pri sniženim temperaturama. Također su osjetljivi na vodikovu krhkost, posebice u okolini koja sadrži sulfide. Ipak ovi čelici se masovno koriste zbog visoke tvrdoće odnosno otpornosti na trošenje pa se tako rabe za izradu valjnih tijela ležajeva, medicinskih alata, zupčanika, lopatica na turbinama i sl [1, 4, 10].

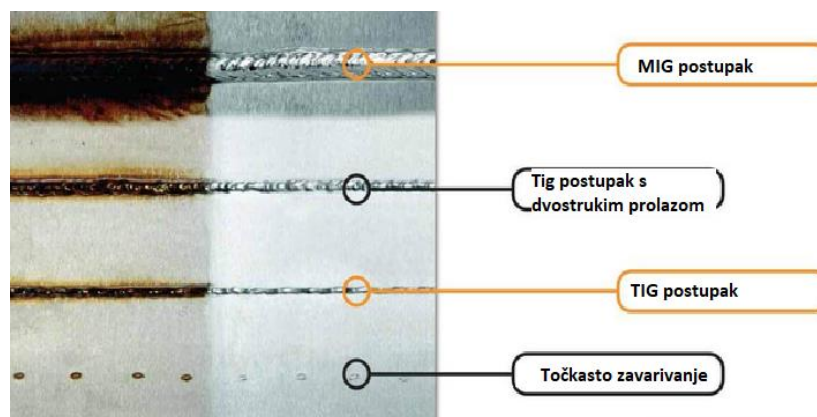
1.3 Zavarljivost nehrđajućih čelika

Zavarivanje metala je uvijek potencijalno opasno za nastanak korozije iz više razloga. Unosi se velika količina topline zbog koje se kemijske reakcije odvijaju brže te metali puno lakše oksidiraju. Ukoliko se pri zavarivanju koristi prevelika jakost struje (I) dolazi do prskanja rastaljenog metala. Ta je pojava opasna jer nastrcane metalne kapljice oštećuju tanki, površinski, zaštitni sloj debljine 1 do 10 nm pa ta mjesta postaju podložna korozijskim razaranjima. U principu, svaka promjena na površini u smislu razaranja pasivnog sloja štetno djeluje na korozijsku postojanost metala. Na slici 11. prikazane su moguće nehomogenosti površine koje mogu uzrokovati lokalne oblike korozije čak i na nehrđajućim čelicima [1, 10].



Slika 11. Nehomogenosti na površini zavarenih spojeva, pukotina – (lijevo), naštrcane kapljice metala nastale zbog neprimjerenih parametara zavarivanja – (desno) [17, 18]

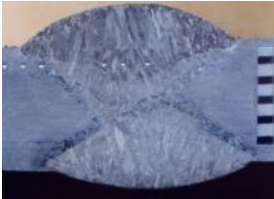
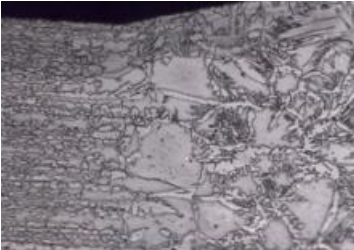
Zavareni spojevi nehrđajućih čelika su uvijek kritična mjesta korozijskih oštećenja. Osim mogućih površinskih nehomogenosti prikazanih na slici 11., također se javljaju područja obojenosti unutar zone utjecaja topline. Ta područja obojenosti su zapravo oksidi različitog kemijskog sastava i debljine. Čim su dva ili više kemijska sastava u bliskom kontaktu, između njih postoji razlika električnog potencijala te u prisutnosti elektrolita, odnosno u najčešćim slučajevima vode, omogućen je protok električne struje koja vodu rastvara na ione hidroksida koji u dodiru sa željezom stvaraju željezov (III) hidroksid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) odnosno hrđu. Zbog toga je važno zavar nakon zavarivanja obraditi kako bi se smanjio štetan utjecaj obojenih površina [1, 10]. Na slici 12. je prikazana usporedba dijela zavares koji se kemijski obradio i dijela zavares koji nije. Na slici je jasno vidljivo da dijelovi zavares koji su se kemijski obradili ostaju korozijski postojani dok se na neobrađenim dijelovima može javiti rupičasta korozija ili opća korozija u slučaju da se radi o manje plemenitim čelicima.



Slika 12. Usporedba stanja površine zavares prije i poslije ispitivanja [19]

Svojstva zavarljivosti različitih vrsta nehrđajućih čelika su prikazana u tablici 4.

Tablica 4. Svojstva zavarljivosti i prikaz najčešćih problema nakon zavarivanja različitih vrsta nehrđajućih čelika [10]

Vrsta nehrđajućeg čelika	Zavarljivost	Prikaz karakterističnih problema
Feritni	Ograničena zavarljivost zbog pogrubljenja strukture, potrebno je koristiti superferitne čelike s povećanim udjelom kroma (19-30%) i niskog udjela ugljika $< 0,01$ %.	
Austenitni	Jako su duktilni i skloni deformacijama pa postoji opasnost od toplih pukotina. Inače su dobro zavarljivi, no u rasponu temperatura od 425-850°C dolazi do precipitacije kromovih karbida što povećava opasnost od interkristalne korozije.	 
Dupleks	Nužno je kontrolirati parametre zavarivanja i unos topline. Dodavanjem dušika u zaštitni plin kako bi se lakše stvorila austenitna struktura koju je lakše zavarivati od feritne. Također se dodatno legira Ni kako bi se osigurala austenitna struktura.	
Martenzitni	Prije zavarivanja potrebno je predgrijavati martenzitne nehrđajuće čelike između 200-300°C. Nakon zavarivanja čelik je potrebno temperaturno popuštati na temperaturama između 700-750°C zbog svojstva zakaljivosti na zraku. Za zavarivanje martenzitnih nehrđajućih čelika koji čine konstrukcije potrebno je imati udio C $< 0,15$ %, a za dodatan materijal se koristi martenzitni čelik ili austenitni dodatni materijal.	

2. KOROZIJA

2.1 Uvod u koroziju

Najjednostavnija definicija korozije jest da je to nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala uslijed kemijskog, fizikalnog ili biološkog djelovanja okoliša. Ova pojava se zbiva zbog elektrokemijskog djelovanja između metala i okoline. Može se reći da se metali korozijskim procesom “žele” vratiti u svoje primarno stanje ruda kakvim ih nalazimo u prirodi. Na taj način se zapravo energija koja je uložena u njihovu preradu vraća u prirodu. Postepena degradacija metala na taj način poštuje drugi zakon termodinamike koji nalaže da se entropija sustava uvijek povećava pa tako metali urednih mikrostruktura postepeno postaju rude slične onima od kojih su bili i načinjeni. Iako je ova suptilna pojava prisutna od početka metalurgije, prvo predavanje o koroziji zbilo se tek 1924. g. na Sveučilištu Cambridge. Danas je korozija široko interdisciplinarni predmet te je o njoj objavljeno mnoštvo knjiga, studija i članaka, ali i dalje izaziva velike troškove, ponekad i s vrlo ozbiljnim posljedicama [15, 20].

Korozija ima izniman ekonomski značaj. Kao što se može vidjeti na slikama 13. i 14., korozijsko oštećenje cijevovoda je dovelo do propuštanja plina koji se u jednom trenutku zapalio i nastala je ogromna eksplozija zbog koje se urušila cijela ulica gdje su stradali ljudski životi i nastala je ogromna ekonomska šteta. Zbog toga je važno zaštititi metale te ih kontrolirati i zamijeniti po potrebi. Sve to iziskuje velike troškove. Pretpostavlja se da troškovi korozije iznose oko 276 milijardi US \$ godišnje ili 3,1 % BDP-a samo za gospodarstvo SAD-a. Potrebno je platiti ljudski rad i troškove zaštitnog materijala, zatim troškovi nastaju pri zaustavljanju pogona u kojem se zamjenjuje neki dio, od ekoloških katastrofa koje se dogode zbog propuštanja iz korodiranih spremnika. Svi ovi čimbenici povećavaju troškove korozije koju je nemoguće izbjeći. Ipak njeni učinci se mogu značajno smanjiti uz pravilnu izobrazbu i zaštitu. Procjenjuje se da moguće uštediti 25 do 30 % ukupnih troškova korozije ili 70 milijardi US \$ [15, 20].



Slika 13. Korozija plinovoda u Guadalajari, Meksiko [15]



Slika 14. Eksplozija kanalizacionog sustava u Guadalajari 1992. g. [15]

2.2 Klasifikacija korozivskih procesa

2.2.1 Kemijska korozija

Kemijska korozija jest proces u kojem agresivni kemijski element štetno djeluje i razara površinu metala. Važno je napomenuti da se kemijska korozija odvija isključivo u neelektrolitu odnosno u mediju koji ne provodi električnu struju. Najčešća podvrsta kemijske korozije je plinska korozija uzrokovana izgaranjima plinova pri visokim temperaturama, a pojavljuje se u obliku oštećenja na ventilima, u ispušnim cijevima motora s unutarnjim izgaranjem, pri zavarivanju i toplinskoj obradi čelika. Kemijska korozija se također može manifestirati i u tekućim neelektrolitima poput organskih tekućina (razaranje metala u nafti pod utjecajem S i njegovih spojeva). Sve tvari posjeduju tzv. kemijski afinitet odnosno “želju” za primanjem elektrona u svoju ljusku. Kemijski afinitet se ponaša kao pokretna sila korozije odnosno omogućava kemijske reakcije dvaju ili više spojeva, a ovisi o [4, 15]:

- Temperaturi (što je temperatura veća, to subatomske čestice imaju veću kinetičku energiju te su pokretljivije pa je šansa za kemijskom reakcijom puno veća)
- Vrsti tvari (Svaka tvar ima različit broj elektrona u ljuskama pa tako i različit afinitet)
- Koncentraciji tvari koje međusobno reagiraju
- Prirodi okoline

Sve u prirodi se može odvijati spontano ili “samo od sebe” samo ako se u određenom procesu energija oslobađa, tako će se određeni procesi odvijati sve dok više nema energije za osloboditi te se ne postigne energijski ekvilibrijum. Budući da je korozija spontan proces, oksidiranjem metala se oslobađa energija te metalni oksidi koji nastaju imaju manju energiju od energije reaktanata (metala i kisika) pa su zato stabilniji i ne korodiraju dalje. Gibbsova energija pokazuje hoće li tvar kemijski reagirati spontano.

Gibbsova energija predstavlja promjenu slobodne entalpije, a prikazana je formulom [4, 15]:

$\Delta G = \Sigma G_P - \Sigma G_R$, gdje su:

ΔG [J/mol] – Gibbsova energija (razlika slobodne entalpije)

ΣG_P [J/mol] – suma slobodnih entalpija produkata

ΣG_R [J/mol] – suma slobodnih entalpija reaktanata

Spontane reakcije odvijat će se ukoliko je $\Delta G < 0$ sve dok ΔG ne postigne vrijednost nule. Za slučajeve kada je $\Delta G > 0$ nema reakcije, sustav je inertan (npr. zlato, platina). Iz jednadžbi za Gibbsovu energiju je vidljivo da kada se formira oksidni sloj preko metala, korozijski proces se značajno usporava i gotovo staje. Zbog tog razloga se metalima dodaje krom jer brzo formira oksidni sloj na površini metala koji sprječava daljnju koroziju. Za dobro prijanjanje oksidnog sloja važno je uzeti u obzir Pilling-Bedworthov omjer (PB) koji se računa kao omjer volumena metalnog oksida i volumena metalne površine na kojoj se formira oksid [4, 15].

- $PB < 1 \rightarrow$ vlačna naprezanja u oksidnom filmu, krhki oksidi s pukotinama
- $PB > 1 \rightarrow$ tlačna naprezanja u oksidnom filmu, jednolično prekrivena metalna površina koja dobro štiti metal
- $PB \gg 1 \rightarrow$ previše tlačnih naprezanja u oksidnom filmu, ispucani oksidni film

U tablici 4. su dane vrijednosti Pilling – Bedworthovog omjera za neke oksidne spojeve.

Tablica 5. *Pilling - Bedworthov omjer (PB) nekih oksida* [15]

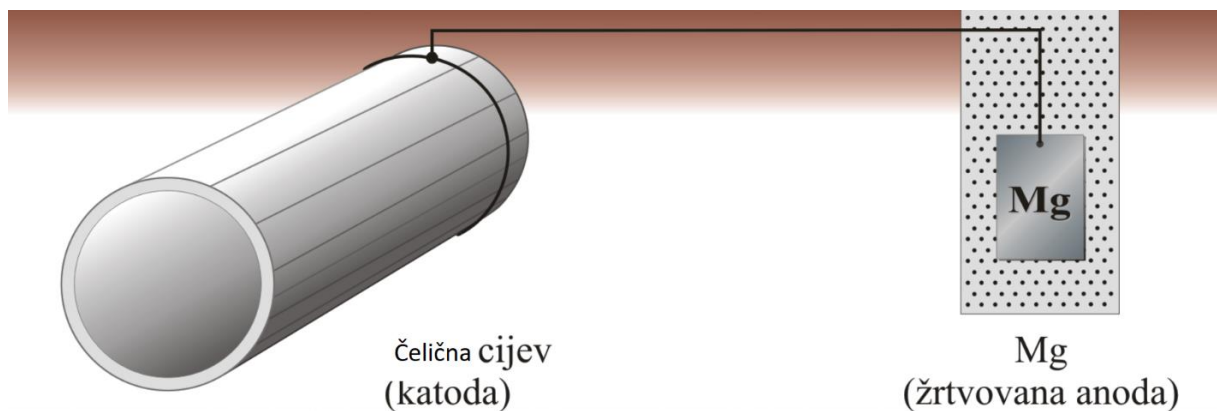
Oksid	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	NiO	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
PB omjer, μm	0,41	0,58	0,79	1,38	1,6	1,71	2,03	2,16

2.2.2 Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je spontano razaranje metala uslijed djelovanja elektrokemijskih reakcija oksidacije i redukcije u prisutnosti elektrolita, najčešće vode. U reakcijama elektrokemijske korozije metal oksidira te nastaju metalni ioni, a anioni iz elektrolita reduciraju odnosno vežu elektrone te smanjuju električni naboj. Elektrokemijska korozija će se odvijati uz uvjet da postoje nehomogenosti čvrste faze metala, nehomogenosti unutar elektrolita ili nejednakosti fizikalnih uvjeta na faznoj granici. Barem jedan od ova tri uvjeta je gotovo uvijek ispunjen te je stoga gotovo nemoguće spriječiti elektrokemijsku koroziju. Pokretna sila elektrokemijske korozije je također afinitet prema elektronima, ali i razlika električnog potencijala elemenata koja postoji gdje god postoji različit kemijski sastav. Reakcije oksidacije i redukcije odvijaju se istovremeno zbog razlike potencijala tj. napona koji nastaje na granici faza ili na granici metala i elektrolita. Zajednički naziv oksidacije i redukcije je redoks proces. Pošto oksidacijom metali otpuštaju

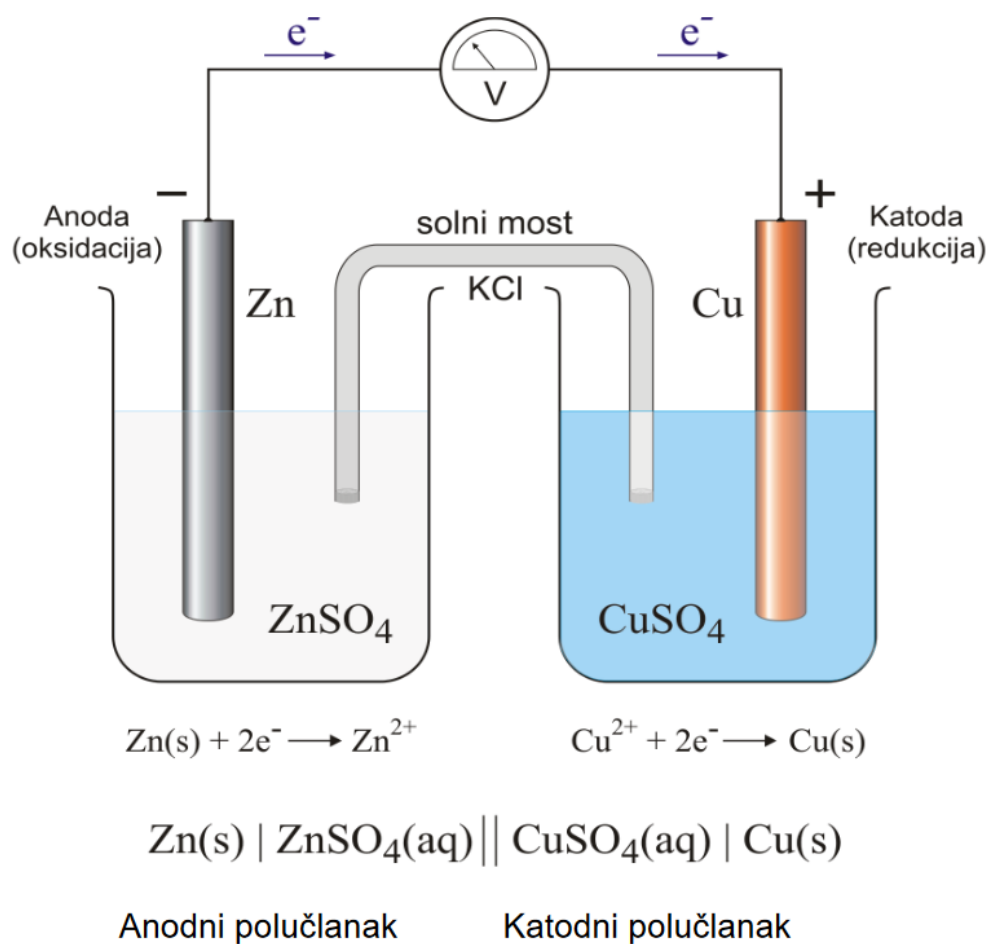
elektrone te im kao posljedica toga raste električni potencijal sa neutralne vrijednosti prema pozitivnoj, a u redukciji se tvarima smanjuje električni potencijal sa neutralne vrijednosti prema negativnoj jer primaju elektrone, suma svih električnih potencijala gledajući cjelokupan redoks proces mora biti nula jer je svakom elektronu (nositelju negativnog naboja) sparen točno jedan proton (nositelj pozitivnog naboja). Zbog razlika u naboju dvaju različitih metala nastaju galvanski članci gdje elektropozitivniji metal poprima ulogu katode, a elektronegativniji metal poprima ulogu anode [4, 15].

Na anodi odnosno elektronegativnijem članku se odvija proces oksidacije prilikom koje metali otpuštaju elektrone te postaju pozitivno nabijeni ioni (troše se), a na katodi odnosno elektropozitivnijem članku se odvija proces redukcije gdje metali primaju elektrone. Upravo na tom principu djeluje katodna zaštita pomoću koje se metal štiti od elektrokemijske korozije tako da se spoji sa elektronegativnijim metalom (anodom) koji će se polako trošiti umjesto konstrukcijskog metala za kojeg ne želimo da se troši [15, 21]. Najjednostavniji primjer katodne zaštite je ilustriran na slici 15. gdje se ova tehnika koristi kako bi se zaštitila čelična vodovodna cijev.



Slika 15. Katodna zaštita čelične cijevi sa magnezijem kao žrtvovanom anodom [22]

U ovom slučaju se cijevi izrađenoj od čelika koji sadrži visok postotak željeza pridružuje elektronegativniji element magnezija koji se onda ponaša kao anoda te se uvijek on troši u slučaju elektrokemijske korozije. Žrtvovanu anodu je naravno potrebno redovito mijenjati nakon što se ona potroši. Zbog mehanizma elektrokemijske korozije se uvijek zakovice, vijci ili neki drugi element rastavljivih spojeva mora izraditi od elektropozitivnijeg materijala nego što je to ostatak konstrukcije [4, 15]. Princip elektrokemijske korozije je također ilustriran na primjeru Daniellovog galvanskog članka ilustriranom na slici 16.



Slika 16. Daniellov galvanski članak [15]

2.3 Podjela korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja

Po geometrijskom obliku korozijskog razaranja, korozija se može podijeliti na [15]:

- Opća korozija
- Pjegasta korozija
- Potpovršinska korozija
- Rupičasta korozija
- Kontaktna korozija
- Interkristalna korozija
- Napetosna korozija

2.3.1 Opća korozija

Opća korozija jednoliko zahvaća metal po cijeloj njegovoj površini. Ona se odvija kada je čitava površina metala izložena agresivnoj sredini pri približno jednakim uvjetima (temperatura, vlaga, pH). Nehrđajući čelici su uglavnom otporni na ovu vrstu korozije. Javlja se kod nepasivirajućih metala koji ne formiraju zaštitni oksidni sloj. Brzina opće korozije se predstavlja dubinom prodiranja u metal u određenom vremenskom razdoblju. Prodiranje u materijal može se odvijati ravnomjerno u kojem slučaju je ova vrsta korozije najmanje opasna jer se njen tok može točno predvidjeti i oštećeni dijelovi se mogu zamijeniti na vrijeme. Ipak ona se može odvijati i neravnomjerno što otežava predvidljivost ponašanja korozijskog prodiranja u materijal jer će se neki dijelovi površine više oštetiti i ugroziti konstrukciju prije nego što je to proračunato. Najprepoznatljiviji oblici opće korozije su hrđa kod zastarjelih i neodržavanih konstrukcija od nelegiranih čelika i patina koja se javlja na bakru kao naprimjer na kipovima kao posljedica korozije bakra [4, 15]. Oblici opće korozije koja zahvaća željezo i bakar prikazani su na slici 17.



Slika 17. *Opća korozija čelične konstrukcije vodotornja-(lijevo) i jednolika zahvaćenost zelene patine na Kipu slobode-(desno) [23, 24]*

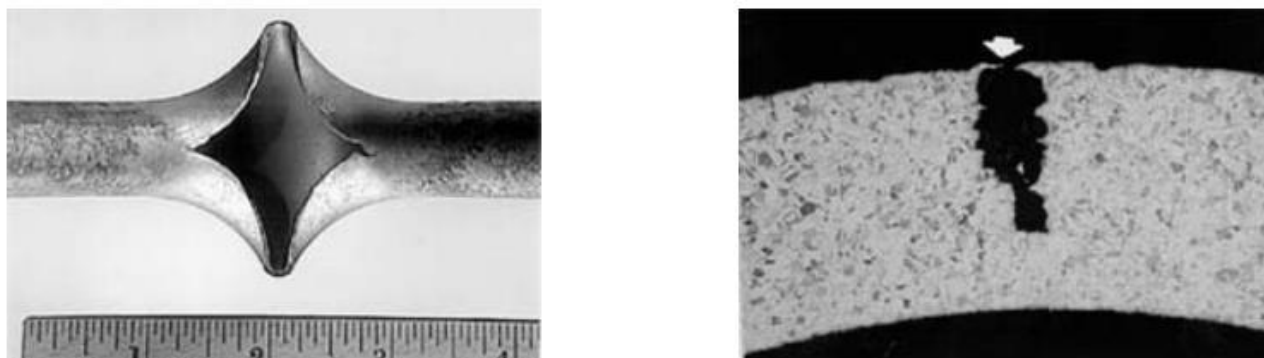
2.3.2 Lokalna korozija

Za razliku od opće korozije, ova vrsta zahvaća samo usko lokalizirana mjesta na konstrukciji. Iako se na prvi pogled doima manje opasnom od opće korozije jer zahvaća samo malen dio površine metala to nipošto nije istina. Uvjeti za odvijanje lokalne korozije su: pristupačnost oksidansa, prisutnost kloridnih iona, nepovoljan pH, povišena temperatura, naprezanja unutar materijala, nakupine na metalu, uključci i različite faze.

Po obliku korozijskog oštećenja, lokalna korozija se može podijeliti na podvrste [4, 15]:

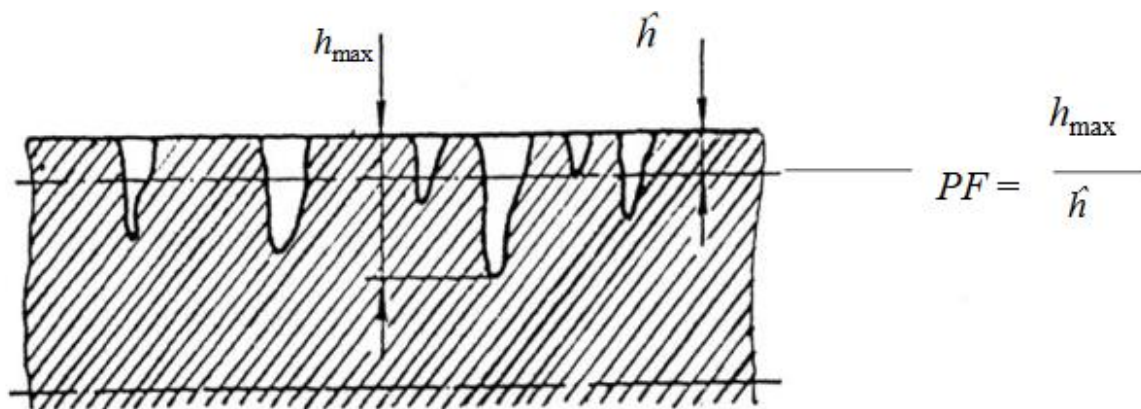
- Pjegasta korozija→ oštećenje je plitko i zahvaća samo anodna mjesta na površini metala
- Potpovršinska korozija→ uzrokuje bubrenje i listanje korozijskih produkata ispod površine oksidnog sloja, često napada metale koji su se obrađivali valjanjem zbog toga što im se tim postupkom deformiraju zrna, najčešće oštećuje aluminij koji se nalazi pri morskoj atmosferi
- Rupičasta korozija→ najčešći uzrok su joj agresivni ioni klora, broma, joda i sumpora, uzrokuje oštećenje u obliku jamica, najčešće se odvija u morskim sredinama
- Kontaktna korozija→ Može biti galvanska ili korozija u procijepu. Nastaje na kontaktnoj površini različitih faza ili materijala zbog razlike električnog potencijala te se u prisutnosti elektrolita stvaraju agresivni ioni koji nagrizaju metal
- Interkristalna korozija→ Javlja se uzduž granica zrna te je njena propagacija nevidljiva što je čini izuzetno opasnom jer se često detektira tek nakon potpunog raspada metala
- Napetosna korozija→ Javlja se pri povišenim temperaturama kada je metal vlačno opterećen.

Za razliku od opće korozije, lokalna korozija može uzrokovati oštećenja čak i na nehrđajućim čelicima. Oštećenja koja se javljaju često su puno opasnija jer ih je teže primjetiti na površini metala te je gotovo nemoguće točno predvidjeti brzinu širenja oštećenja. Vrste lokalnih korozija koje mogu zahvatiti nehrđajuće čelike su rupičasta korozija i korozija u procijepu te interkristalna korozija. Rupičasta korozija je iznimno opasna jer može zavarati ljudsko oko, naime oštećenje koje se na površini vidi kao mala rupica iznutra može biti jako veliko [4, 15]. Oštećenje koje je nastalo kao posljedica rupičaste korozije je prikazano na slici 18.



Slika 18. Puknuće cijevi od nehrđajućeg čelika – (lijevo) i poprečni presjek gdje je prikazano rupičasto oštećenje cijevi – (desno) [25]

Upravo je slučaj prikazan na slici 18. razlog iznimne opasnosti rupičaste korozije. Cijev koja je izrađena od nehrđajućeg čelika svejedno je podlegla oštećenju koje na površini cijevi izgleda izrazito malo i plitko, a zapravo je doprijelo skoro kroz cijelu stijenku cijevi. Tijekom rupičaste korozije agresivni ioni prodiru kroz oksidni sloj sve do granične površine metal-oksid. Kretanje agresivnih iona je potaknuto jakim električnim poljem (10^6 V/cm) najčešće na nehomogenim mjestima oksidnog sloja. Da bi se bolje procijenila šteta uzrokovana rupičastom korozijom osmišljen je piting faktor (PF) ilustriran na slici 19. PF je omjer maksimalne dubine ($h_{\max}$) prodiranja korozije u materijal i prosječne dubine prodiranja ($\hat{h}$) korozije u materijal [15].



Slika 19. Prikaz određivanja piting faktora [15]

Uobičajene vrijednosti piting faktora kreću se od 3 do 10, a kod nehrđajućih čelika u ekstremnim slučajevima moguća je vrijednost do 100 [4].

Da bi se smanjila sklonost rupičastoj koroziji potrebno je sniziti temperaturu i povećati pH koliko je to moguće zatim je potrebno smanjiti hrapavost površine što više (poliranjem). Udio Cr > 30 % onemogućava rupičastu koroziju [4].

Drugi tip lokalne korozije koji se javlja kod nehrđajućih čelika jest korozija u procijepu. Javlja se kod bilo kakvih pukotina ili uključaka, točnije kod bilo kakve geometrije metala koja omogućava diferencijalnu aeraciju odnosno neravnomjeran količinski raspored kisika po površini metala.

Naime na površini izvan procijepa je veća količina kisika, ima manje kloridnih aniona i time je pH vrijednost veća, a u procijepu je razina kisika puno manja i ima više kloridnih aniona pa je pH niži. Zbog tih različitosti, dublji dio procijepa postaje anoda zbog ukupno negativnijeg naboja, a gornji dio pukotine i prostor oko pukotine postaje katoda, odnosno mjesto pozitivnijeg naboja. Kako je uvijek anodno mjesto to koje se troši zbog gubitka elektrona tako se i dublji dio procijepa uvijek troši te se oštećenje nekontrolirano produbljuje i širi. Ova vrsta lokalne korozije će se gotovo uvijek javiti zbog loše kvalitete zavara (naštrcavanje, neprovareni korijen) i kod dosjednih ploha (preklopi, vijčani spojevi, prirubnice, klinovi, ležajevi). Korozija u procijepu je tim više opasna jer njeno oštećenje omogućava idealno mjesto za život različitih mikroorganizama koji svojim metaboličkim reakcijama pomažu u oštećivanju konstrukcije [15].

Mogući načini zaštite od korozije u procijepu su [15]:

- Drenaža→ odvodnjavanjem se smanjuje broj mikroorganizama i štetnih iona koji nagrizaju metal
- Katodna zaštita→ korištenjem žrtvovane anode se neće trošiti konstrukcija, već elektronegativniji materijal anode
- Izbjegavanje naslaga i redovito čišćenje površina
- Izbjegavanje stagnacije medija.

Na slici 20. prikazano je oštećenje nastalo zbog korozije u procijepu na prirubnici koja se koristila za spoj cijevi korištenih u naftnoj industriji.



Slika 20. Oštećenje prirubnice od ugljičnog čelika nastalo nakon samo 3 mjeseca, a uzrokovano korozijom u procijepu spoja prirubnica [26]

2.3.3 Interkristalna korozija

Ova vrsta korozije je iznimno opasna jer napreduje uzduž granica kristalnih zrna što je golim okom potpuno nevidljivo. Zbog njenog oštećenja, veze između zrna postaju slabe te čelik jako brzo gubi na čvrstoći i žilavosti što dovodi do totalnog raspadanja metala. Interkristalna korozija zahvaća austenitne i feritne nehrđajuće čelike pri povišenim temperaturama (500°C do 850°C). Ugljik ima veliku sklonost spajanju s kromom i tvori kromove karbide Cr_{23}C_6 koji se pri sporom hlađenju luče na granice zrna. Budući da je krom elektropozitivniji od željeza, granice zrna poprimaju ulogu katode, a unutarnji dio zrna koji sadrži željezo postaje anoda koja se počinje trošiti te naposljetku dolazi do raspada zrna i cijelog dijela metala koji je zahvaćen interkristalnom korozijom [4, 15].

Interkristalna korozija je u početku razvoja proizvodnje nehrđajućih čelika stvarala dosta problema, no danas se uglavnom potpuno eliminira slijedećim postupcima [4, 15]:

- Snižavanjem udjela ugljika → udio C < 0,03 % onemogućava izlučivanje karbida pa tako i interkristalnu koroziju
- Stabilizacija karbidotvornim metalima (Ti, Nb, Ta)
- Postupkom žarenja i brzog hlađenja u vodi → Austenitni nehrđajući čelici se žare na temperaturama od 1050°C do 1100°C, a feritni nehrđajući čelici se žare na temperaturama od 650°C do 815°C. Žarenje je potrebno provoditi između 40 i 60 min, pri tim temperaturama se kromovi karbidi otapaju pa tako njihovi precipitati koji se nalaze na granicama zrna difuzijom ravnomjerno raspoređuju po cijelom zrnu. Nakon toga se gašenjem temperatura velikom brzinom spušta i karbidi ostaju ravnomjerno raspoređeni.

Na slici 21. prikazana je snimka na kojoj se vidi oštećenje uz područje zavara nastalo zbog djelovanja interkristalne korozije.



Slika 21. Oštećenje područja zavarenog spoja nastalo djelovanjem interkristalne korozije [27]

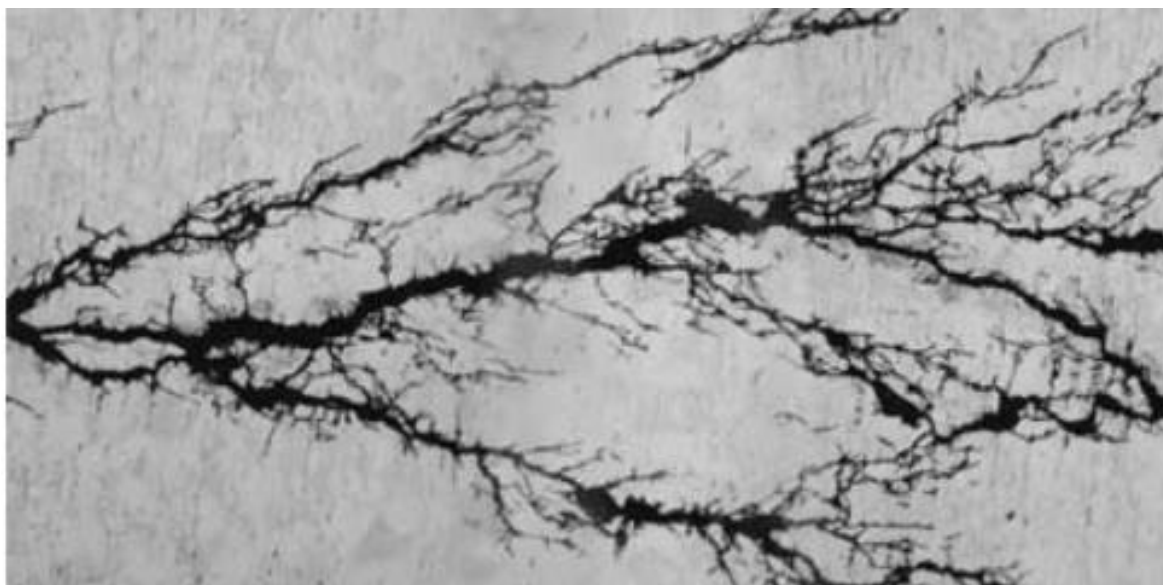
2.3.4 Napetosna korozija

Napetosna korozija je još jedna vrsta lokalne korozije koja može zahvatiti nehrđajuće čelike. Poglavitno zahvaća austenitne nehrđajuće čelike dok su ostale vrste nehrđajućih čelika otporne na ovu vrstu korozije (dupleks nehrđajući čelici su otporni pod uvjetom da sadrže više od 25 % feritne mikrostrukture) [4, 15].

Da bi napetosna korozija bila moguća potrebno je ispunjenje slijedećih uvjeta u isto vrijeme [4,15]:

- Temperature veće od 60°C
- Prisutnost dominantno kloridnog agresivnog medija
- Vlačno opterećenje metala (može biti vanjsko, a može biti i zbog zaostalih naprezanja nastalih tijekom izrade konstrukcije).

Poprečni presjek oštećenja napetosne korozije ima specifičan oblik, nalikuje na razgranatu rijeku (slika 22.), a nastale pukotine napreduju transkristalno ili interkristalno. Ovaj oblik oštećenja je jedinstven za napetosnu koroziju [4, 15].



Slika 22. Razgranato oštećivanje izazvano napetosnom korozijom [28]

3. MIKROBIOLOŠKI POTICANA KOROZIJA

3.1 Uvod u mikrobiološki poticanu koroziju

Mikrobiološki poticana korozija (MIC od engleskog naziva: Microbiologically influenced corrosion) je nepoželjno trošenje metala uslijed štetnog djelovanja metaboličkih reakcija mikroorganizama. Vrste živih bića koje mogu uzrokovati MIC su [29]:

- Alge (mogu biti jednostanične i višestanične)
- Gljivice (postoje jednostanične i višestanične, no korozijsko djelovanje uglavnom imaju samo jednostanične gljivice koje žive u kolonijama)
- Bakterije (sve bakterije su jednostanične te svojim metaboličkim procesima stvaraju različite spojeve koji agresivno djeluju na metal).

Osim što mikroorganizmi štetno djeluju na metale zbog svojih metaboličkih reakcija, oni također stvaraju jamice po površini metala, mogu svojim hranjenjem uzimati neke legirne elemente i na taj način poništiti poboljšana svojstva čelika koja su se dobila legiranjem, pojačavaju galvanske reakcije (elektrokemijsku koroziju), pospješuju erozijsku koroziju i napetosnu koroziju te mogu dovesti do pojave vodikove krhkosti (HIC-a). Pojava MIC-a je dokumentirana na svim metalima i legurama koje se koriste u industriji izuzev legura s visokim udjelom kroma, nikla i titana. Javlja se u morskoj vodi, slatkoj vodi, destiliranoj vodi, u gorivu na bazi ugljikohidrata, kanalizaciji. MIC zahvaća ovako široko polje jer mikroorganizmi, a pogotovo bakterije, mogu živjeti gotovo bilo gdje na Zemlji. Djeluje u vrstama okoliša unutar kojih ne bi trebalo biti značajnije pojave korozije kao što je to voda s niskim udjelom klorida [29].

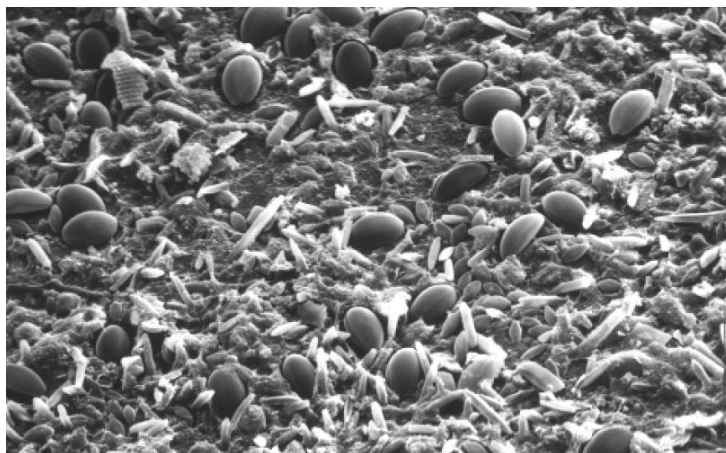
Smatra se da MIC obuhvaća 20 % ukupnih troškova korozije. Ponajviše su zahvaćene industrije povezane s proizvodnjom energije, naftna industrija, brodogradnja i sustavi za gospodarenje vodom [29].

3.2 Biološki aktivan okoliš

Da bi mikroorganizmi preživjeli, potrebna im je voda, hranjive tvari i elektron akceptori tj. atomi ili kemijski spojevi koji prihvataju elektrone te na taj način omogućuju reakciju oksidacije u redoks procesu. Voda u tekućem stanju je neophodna za sva živa bića na Zemlji pa stoga ne čudi što je dostupnost vode u okolišu ključan faktor u distribuciji i rastu i razmnožavanju mikroorganizama [29].

Pojam mikroorganizmi uključuje bakterije, gljivice i mikroalge tj. jednostanične alge. Alge vrše fotosintezu da bi se prehranile i mogu živjeti u različitim okolinama, od slatkih voda do morske vode zasićene soli. Odgovara im raspon pH vrijednosti od 5,5 do 9 i mogu živjeti na temperaturama između 0 i 40°C. Najprepoznatljiviji pripadnik mikroalgi su diatomi, mikroalge sa silikatnim

oklopima stanice koje mogu rasti i bez procesa fotosinteze [29]. Diatomi su prikazani na slici 23. snimljenoj elektronskim mikroskopom.



Slika 23. *Diatomi ugrađeni u biofilm* [29]

Gljivice su nefotosintetski organizmi koji se hrane heterotrofno (hranu pronalaze u svojoj okolini tj. ne proizvode je sami). Imaju vegetativnu strukturu zvanu micelij koja razgranato raste iz jedne stanice te je svaka stanica sposobna za daljnje širenje i rast. Upravo zbog toga gljivice često postignu makroskopske veličine i postaju vidljive golom oku. Gljivice apsorbiraju organsku tvar iz okoliša i svojim metabolizmom proizvode organske kiseline uključujući oksalnu kiselinu, mliječnu kiselinu, octenu kiselinu i limunsku kiselinu. Sve ove kiseline mogu poslužiti kao hrana ostalim organizmima tako da gljivice samo pospješuju rast međusobno i broj ostalih mikroorganizama. Poznati primjer gljivica je kvasac koji omogućava podizanje kruha tako što organizmi kvasca proizvode CO₂. Umjesto micelija, kvasac svojim rastom tvori prepoznatljive pupoljke [29].

Treći tip mikroorganizama su bakterije. Bakterije su privukle najviše pozornosti što se tiče mikrobiološkog utjecaja na koroziju. Mogu se podijeliti s obzirom na oblik, izvor energije, potrebu za kisikom i po tipu okoliša u kojem žive. Iako mogu živjeti pojedinačno, gotovo uvijek žive u kolonijama. Razmnožavaju se binarno gdje se jedna stanica podijeli na dvije iste stanice sa identičnim DNA. Raspon veličine bakterija kreće se između 0,2 i 10 µm [29].

S obzirom na potrebu za kisikom, bakterije se mogu grupirati u [29]:

- Izričito aerobne (ne mogu preživjeti bez kisika)
- Fakultativne bakterije (odgovaraju im anaerobni i aerobni uvjeti)
- Izričito anaerobne bakterije (ne mogu preživjeti u prisutnosti kisika).

Budući da anaerobne bakterije ne mogu rasti i razmnožavati se u prisutnosti kisika, one se izoliraju od kisika na različite načine. Mogu se nagomilati u uskim procijepima gdje je mala koncentracija kisika, mogu se okužiti aerobnim bakterijama koje uklanjaju kisik prije nego što dopre do njih samih ili se mogu okružiti različitim česticama koje onemogućavaju prolaz kisika. Aerobne bakterije dobivaju energiju oksidacijom odnosno prebacivanjem elektrona na molekulu kisika. Anaerobne bakterije se oslanjaju na druge vrste elektron akceptora te njihovim reduciranjem dobivaju energiju [29]. U tablici 6. su prikazani elektron akceptori s obzirom na vrstu respiracije i vrste bakterija koje koriste iste elektron akceptore kako bi dobile energiju.

Tablica 6. Tipovi respiracije i primjeri povezanih elektron akceptora [29]

Elektron akceptor	Produkt	Tip bakterije
<i>Aerobna respiracija</i> O_2	H_2O	Aerobne ili fakultativne bakterije
<i>Anaerobna respiracija</i>	/	/
NO_3^-	N_2, N_2O, NO_2^-	Denitrificirajuće bakterije
S^{2-}	SO_4^{2-}	Sulfat-reducirajuće bakterije
S	S^{2-}	Sulfid-reducirajuće bakterije
CO_2	CH_4 , acetat	Metanogene i acetogene bakterije
$Fe^{3+}, Mn^{4+}, Cr^{6+}$	$Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}$	Metal-oksidirajuće bakterije

Heterotrofne bakterije mogu razgraditi skoro svaku postojeću molekulu na bazi ugljika (alkohole, ugljikohidrate i kompleksne polimere). Vrsta bakterije *Pseudomonas fluorescens* može razgraditi preko 100 molekula (lipide, alkohole, ugljikohidrate, fenole i organske kiseline). Bakterijama odgovara pH raspon od 10 jedinica, mogu živjeti gdje god ima tekuće vode što znači da im odgovara temperaturi raspon od 0 do 100°C. Mogu živjeti pod ekstremnim tlakom kao npr. na dnu oceana. Ovakvi rasponi uvjeta okoliša su prisutni skoro na cijeloj površini planeta stoga ne čudi da bakterije žive svugdje. Razmnožavaju se ekstremno brzo, nova generacija u povoljnim uvjetima nastaje za svega do 18 min. Zbog brzog razmnožavanja bakterije mutiraju relativno brzo jer su mutacije nasumične promjene odnosno greške pri kopiranju DNK koji se kopira svaki put kada nastaje novi naraštaj organizama, a budući da novi naraštaji kod bakterija nastaju svakih 18 min, mutacije su jako česte pa je potrebno jako malo vremena da se razvije nasumična mutacija koja daje otpornost na antibiotike i biocide koji su štetni za mikroorganizme. Iz tog razloga bakterije postaju sve otpornije na lijekove i biocide [30].

3.3 Vrste bakterija odgovorne za mikrobiološki poticanu koroziju i mogući mehanizmi nastajanja

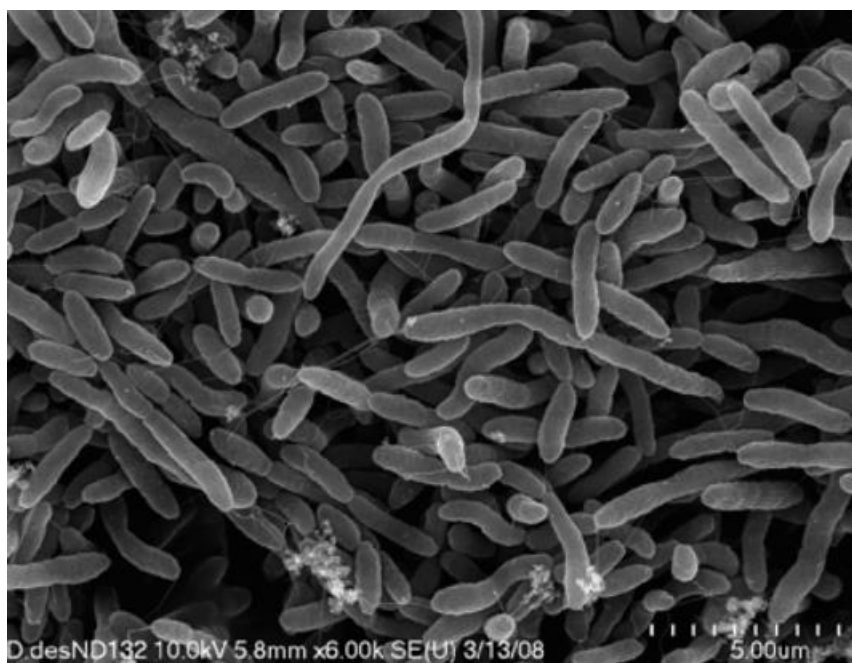
Organizmi koji utječu na koroziju su fiziološki raznovrsni pa ih se često grupira po tzv. elektron akceptirajućim grupama. Tako naprimjer postoje sulfat-reducirajuće, metal-oksidirajuće i mangan-reducirajuće bakterije. Iako je ustanovljeno da korozija može nastati zbog jedne grupe bakterija, najagresivnija mikrobiološka vrsta korozije je ona koja je pod utjecajem više različitih mikroorganizama. Nadalje, važno je napomenuti da jedna vrsta mikroorganizma može imati istovremen korozivan utjecaj kroz više različitih mehanizama. Čak ni smrt živih stanica ne znači prestanak njihovog korozivnog utjecaja, naime znanstveno je potvrđeno da jamičasta korozija nastavlja širiti svoje štetno djelovanje ispod slojeva metal-oksidirajućih bakterija, također se potvrdilo da FeS koji nastaje kao posljedica djelovanja mikroorganizama dodatno ubrzava elektrokemijske reakcije te tako pospješuje koroziju [29, 30]. U tablici 7. mogu se vidjeti različite bakterije te na koji način uzrokuju koroziju, pri kojim temperaturama i na koje metale utječu.

Tablica 7. Različiti uzročnici mikrobiološki poticane korozije i idealni uvjeti koji im najviše odgovaraju [29]

Vrsta	pH	Temperatura (°C)	Potreba za O ₂	Metali na koje utječe	Metabolički proces
<i>Desulfovibrio</i>	4-8	10-41	Anaerobne	Fe, Al, Cu legure, čelik	Reduciraju SO ₄ ²⁻ u S ²⁻ i H ₂ S
<i>Leptothrix</i>	6,5-9	10-35	Aerobne	Fe i čelik	Oksidiraju Fe (II) i Mn (II) u Mn (IV)
<i>Hormoconis resinae</i>	3-7	10-41	Aerobne	Al legure	Metabolizirajući neke dijelove goriva proizvode organske kiseline
<i>Pseudomonas</i>	4-9	21-41	Aerobne	Fe i nehrđajući čelik	Reduciraju Fe ³⁺ u Fe ²⁺

3.4 Sulfat – reducirajuće bakterije (SRB)

Svaki metal unutar svoje strukture ima elementarnog sumpora koji se tamo nalazi kao nečistoća. Sumpor je prisutan već u samim rudama iz kojih dobivamo krajnje materijale za neki proizvod i nemoguće ga je skroz eliminirati. Mikroorganizmi reduciraju elementarni sumpor što dovodi do stvaranja sulfida (H_2S) koji snižava pH vode odnosno stvaraju sulfidnu kiselinu $H_2S(aq)$ koja je jedna od jačih kiselina. Proces redukcije sumpora također katalizira penetraciju vodika u unutrašnjost metala što dovodi do vodikom induciranog naprezanja koje može dovesti do vodikom induciranih pukotina koje su česta pojava kod zavarenih spojeva. Sposobnost reduciranja sulfata ima skupina bakterija koja se naziva sulfat – reducirajuće bakterije od kojih je najprepoznatljivija vrsta *Desulfivibrio* [29]. Na slici 24. se vide *Desulfivibrio* bakterije koje generiraju sulfide.

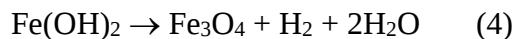
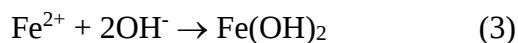
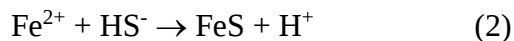
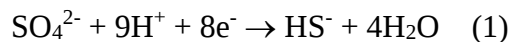


Slika 24. Sulfat – reducirajuće bakterije *Desulfivibrio* snimljene elektronskim mikroskopom [31]

3.5 Slučaj mikrobiološki poticane korozije u petrokemijskoj tvornici

Mikrobiološki poticana korozija uvijek započinje na isti način. U početku se nasumičnim strujanjima bakterije dovode na površinu metala gdje započinju stvaranje biofilma. Unutar biofilma različite skupine bakterija surađuju te neke vrste počinju lučiti vanstaničnu polimernu tvar koja na sebe lijepi još više bakterija te biofilm eksponencijalno brzo raste. Najčešći uzročnici mikrobiološki poticane korozije su anaerobne bakterije koje reduciraju sulfate (SRB) i stvaraju agresivne spojeve koji degradiraju čelik. Zbog toga što je ovaj tip bakterija anaerobne prirode, njihov idealan okoliš je pod zemljom ispod koje kisik ne dopire, a upravo na tim mjestima su zakopani cjevovodi za transport vode ili zemnog plina pa ove bakterije često predstavljaju problem u naftnoj industriji. Sulfat – reducirajuće bakterije mogu koristiti elementarno željezo kao izvor

energije odnosno kao donora elektrona. Da bi proizvele energiju i održale neutralan naboj još im trebaju spojevi koji će imati ulogu elektron akceptora. Elektron akceptori sulfat reducirajućih bakterija su sulfati (tablica 6.). Kemijski produkti i kemijske reakcije koje nastaju kao posljedica djelovanja sulfat – reducirajućih bakterija su prikazani ispod [32]:

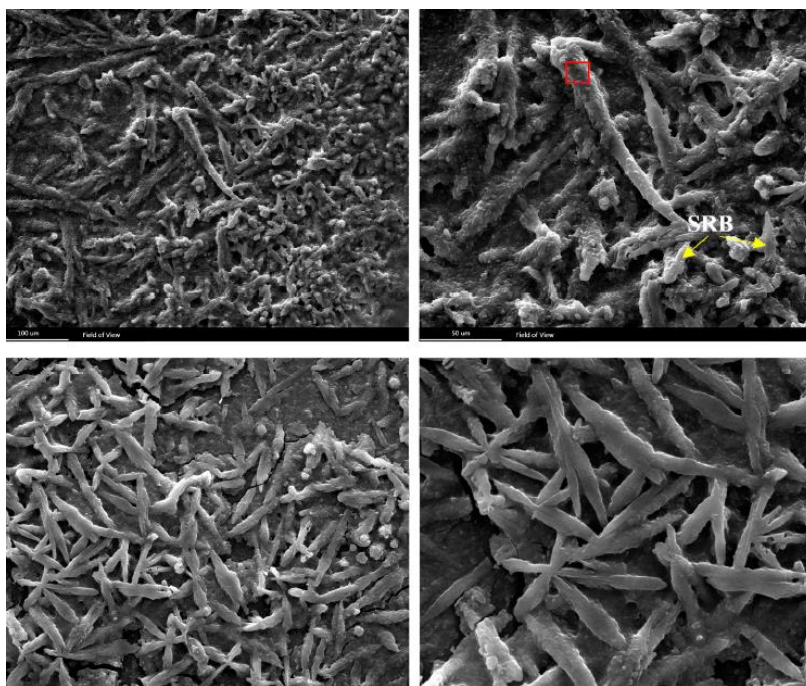


U prikazanom slučaju, cijev od nelegiranog (ugljičnog) čelika je ukopana pod zemlju u svrhu provođenja zemnog plina. pH vrijednost zemlje unutar koje je cijev bila zakopana iznosi 8.5 što spada u lužnato područje koje odgovara čelicima, no nakon manje od 5 godina se primjetilo da je dio cijevi potpuno korodirao i to puno prije predviđenog roka trajanja [32]. Na slici 25. prikazan je potpuno korodirani dio cijevi.



Slika 25. Oštećenje na cijevi nastalo nakon manje od 5 godina uporabe [32]

Uzorci cijevi i zemlja oko cjevovoda se uzela i stavila u anaerobne uvjete na 20 dana. U mediju za kultiviranje SRB-a nastala je povećana koncentracija H_2S i FeS što upućuje na prisutnost sulfat – reducirajućih bakterija. Na slici 26. su prikazane snimke uzoraka snimljene elektronskim mikroskopom na kojima se jasno vidi prisutnost bakterija kultiviranih sa uzoraka uzetih s mjesta na kojem je zakazao cjevovod. U ovom slučaju se jasno vidi da su isključivo bakterije krive za preranu degradaciju čelične cijevi. Kako bi se usporio korozivni utjecaj bakterija na metale potrebno je uništiti nakupine biofilma koji štiti mikroorganizme [32].

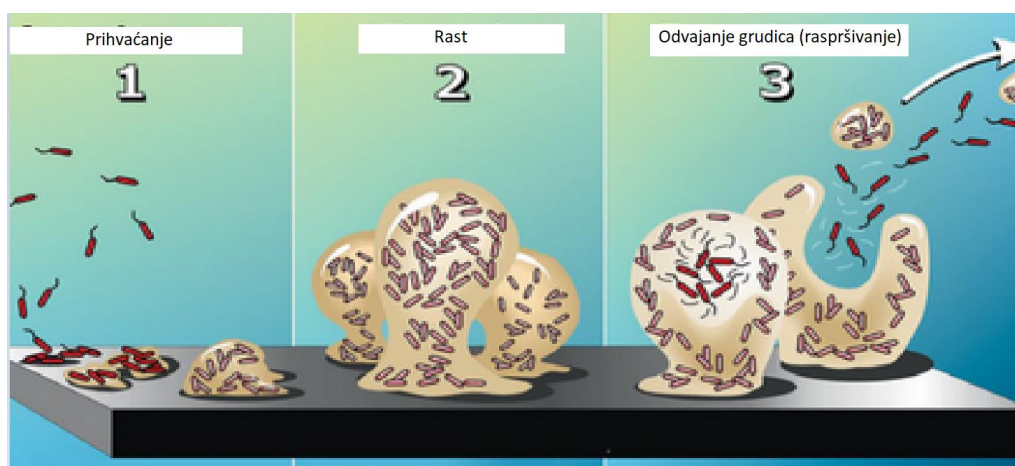


Slika 26. SEM snimke sa uzoraka korodiranih dijelova cijevi na kojima se vidi prisutnost sulfat – reducirajućih bakterija [32]

3.6 Formiranje biofilma

U stvarnosti će se uvijek na čvrstim tvarima poput metala umjesto samo jedne vrste nakupljati više različitih vrsta mikroorganizama. Ta se nakupina mnoštva različitih vrsta mikroorganizama koji se u vodenom okruženju pričvršćuju za čvrstu površinu ili supstrat naziva biofilm. Unutar biofilma, mikroorganizmi luče polimerne molekule koje pružaju zaštitu svim članovima biofilma i omogućavaju lakše prijanjanje za supstrat. Stvaranje biofilma se odvija u tri faze (slika 27.) [29]:

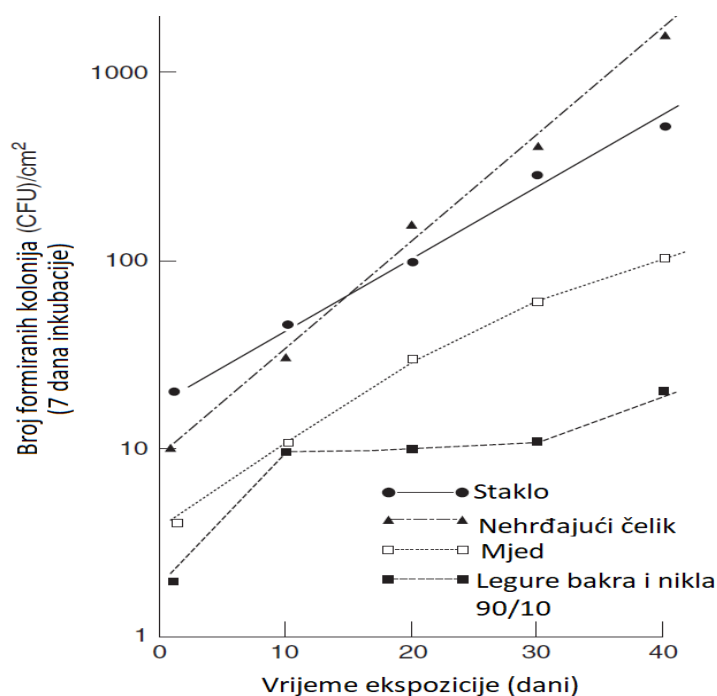
- I. Faza prihvatanja – jednostanični organizmi, najčešće nanošeni slučajnim strujanjima fluida u kojim se nalaze, u ovoj fazi nalaze površinu čvrstog predmeta te se neki od njih prihvate i krenu lučiti sluzavu polimernu tvar koja im omogućava bolju adheziju i zbog te tvari ostali organizmi koji su nanešeni na istu površinu imaju veće šanse za prihvrat
- II. Faza rasta – Mikroorganizmi se razmnožavaju velikim brzinama (nekad je to i jedna generacija u 18 minuta) i zbog toga luče sve više polimerne tvari koja na sebe lijepi još više nanešenih organizama i uskoro kolonija mikroorganizama dostigne makroskopske veličine odnosno postanu vidljive oku
- III. Odvajanje grudica (raspršivanje) – Ova faza se odvija jer kolonije postanu prevelike te zbog tangencijalnih naprezanja dolazi do odvajanja biofilma u obliku grudica koje se onda raznose daljnjim strujanjima fluida i nanose negdje drugdje te se tako širi kolonizacija mikroorganizama.



Slika 27. Faze nastajanja biofilma [29]

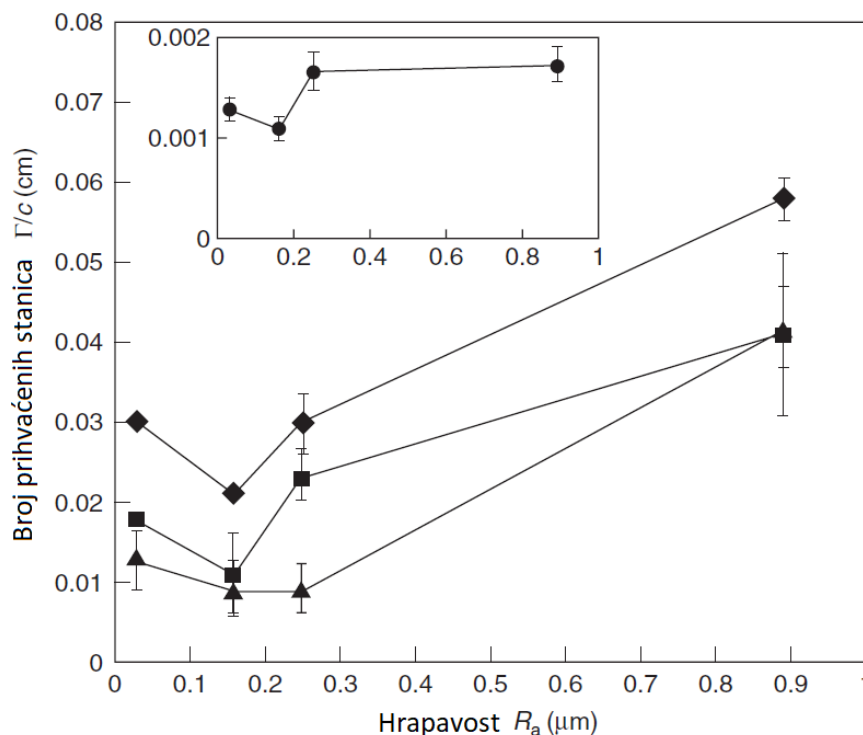
3.7 Utjecaj supstrata na prijanjanje biološkog sloja

Stanice nanešene na supstrat se ne moraju uvijek prihvatiti. Njihova adhezija ovisi o fiziološkim osobinama bakterije, kvaliteti obrade površine i hidrodinamici fluida uz površinu prijanjanja. Upravo vrsta i kvaliteta obrade površine najviše utječe na veličinu i stopu rasta biofilma. Hrapaviji supstrati imaju veću površinu pa bakterije imaju više prostora za prijanjanje. Nadalje, hrapavosti na površini pružaju zaštitu bakterijama od smičnih sila uzrokovanim strujanjima fluida. Istraživanjima je potvrđeno da je faza prijanjanja biofilma kod nehrđajućih čelika i stakla intenzivnija nego što je to slučaj sa bakrenim legurama [29]. Na slici 28. je prikazan dijagram na kojem su prikazane različite brzine prijanjanja biofilma na površine različitih materijala.



Slika 28. Broj formiranih bakterijskih kolonija na različitim materijalima supstrata u jednakim vremenskim razdobljima [29]

Povećano prijanjanje na nehrđajućim čelicima se zbiva zbog pasivnog oksidnog sloja koji se formira na vanjskoj površini metala koji je povoljan za adheziju bakterija. Osim o materijalu supstrata, prijanjanje biofilma ovisi i o hrapavosti površine koje je uglavnom veće što je veća hrapavost odnosno grublja površina. Zanimljivo je da je adhezija stanica najmanja pri hrapavostima od $Ra = 0,16 \mu\text{m}$. Hrapavosti manje od $Ra = 0,16 \mu\text{m}$ pokazuju veći broj nagomilanih stanica kao što je prikazano na dijagramu na slici 29 [29].



Slika 29. Broj prihvaćenih stanica u odnosu na hrapavost površine austenitnog nehrđajućeg čelika EN 1.4301 [29]

U istraživanju su korištene 4 različite vrste bakterija i kod svih je najmanja adhezija pri obradi površine od $Ra = 0,16 \mu\text{m}$. Kod većih hrapavosti je površina prijanjanja veća pa je logično da je adhezija mikroorganizama povećana. Naime obrada koja stvara $Ra = 0,16 \mu\text{m}$ također stvara i paralelne ogrebotine na čeliku širine od $0,7 \mu\text{m}$ što se podudara sa širinom stanica promatranih vrsta te se one mogu pričvrstiti na supstrat samo u longitudinalnoj orijentaciji koja se poklapa sa ogrebotinama nastalim od obrade površine. Pri nižim vrijednostima Ra bakterije su veće od površinskih nesavršenosti te se one gomilaju u nasumičnoj orijentaciji pa se gomila veći broj bakterija. Zbog nesavršenosti površina će se najviše biofilma stvarati kod zavarenih mjesta što je opasno jer su to uvijek kritična mjesta na konstrukciji, a bakterije će svojim biološkim procesima upravo na tim mjestima stvarati mikrooštećenja [29].

3.8 Utjecaj elektrolita na stvaranje biofilma

Koncentracija otopljenih tvari u elektrolitu, pH i kationi unutar elektrolita utječu na mogućnost bakterije da se prihvati na supstrat. Stanične stijenke bakterija često imaju negativan naboj pa se međusobno odbijaju, no kada u elektrolitu ima mnoštvo pozitivno nabijenih iona poput (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Na^{+}) ukupni naboj postaje neutralniji te se smanjuju odbojne sile između bakterija pa se one lakše gomilaju na površinu metala [29].

Glavni izvor energije mikroorganizmima su organski spojevi koji sadrže ugljik stoga će na nastajanje i razvoj biofilma najviše utjecati ukupni organski ugljik (TOC) u elektrolitu. Ugljik je prisutan u svim prirodnim i procesiranim vodama, no njegova koncentracija varira drastično. Naprimjer, u destiliranoj vodi TOC iznosi 2 g/m^3 , 10 g/m^3 u Meksičkom zaljevu, 150 g/m^3 u vodama uz naftna polja i 200 g/m^3 u zapuštenim kanalizacijskim vodama. U vodama bogatim ugljikom biofilm koji nastaje postiže najveću gustoću i veličinu [29].

Temperatura elektrolita također utječe na brzinu rasta biofilma. Temperatura vode utječe na brzinu kemijskih i biokemijskih reakcija kao i procesa koji se odvijaju unutar biofilma kao što su transport hranjivih tvari između bakterija i njihove metaboličke reakcije. Općenito biofilm stvara veće probleme na konstrukcijama za ljetnih mjeseci zbog viši temperatura koje ubrzavaju biološke procese [29].

3.9 Metode zaštite i prevencije mikrobiološki poticane korozije

Da bi se pojava MIC-a spriječila, najvažnije je ukloniti nakupine biofilma unutar kojih bakterije reduciraju spojeve koji mogu sniziti pH (najčešće sulfate i sulfite) te tako ugroziti čelik kojem ne odgovaraju kiseli uvjeti. Uklanjanje biofilma se može postići redovitim mehaničkim čišćenjem kojim će se spriječiti pretjeran rast biofilma [29].

Još jedna metoda koja pomaže jest drenaža. Redovitim odvodnjavanjem se uklanja ustajala vodena masa koja sadrži visoke koncentracije mikroorganizama koji bi svojim prihvaćanjem započeli nastanak novih biofilmova. Također se drenažom postižu brzine voda koje onda hidrodinamičkim silama mogu otrgnuti već postojeće naslage biofilmova [29].

Broj bakterija se može kontrolirati korištenjem biocida, kemikalijama koje ubijaju bakterije. Ova metoda je najefektivnija i najjednostavnija, no ima svojih mana. Korištenje biocida nije potpuno ekološki prihvatljivo. Osim što biocidi štetno djeluju na bakterije, oni isto tako štetno djeluju na sav živi svijet. Nadalje, korištenjem biocida stvaraju se superbakterije koje su otpornije na njegovo djelovanje. Prosječan broj bakterija u 1 mL vode je 10^9 , a nakon tretmana biocidima njihov broj pada na 10^3 . Sve bakterije koje ostanu žive nakon tretmana imaju prirodno veću otpornost na štetne kemikalije u svojim genima. Velike su šanse da one svoju otpornost prenesu na slijedeći naraštaj bakterija pa tako nakon kemijskog tretmana ostaje otporniji soj bakterija koji se razmnožava i efikasnost biocida opada svakim njegovim korištenjem. Stoga se ne preporuča prečesto korištenje biocida [29].

Da bi se izbjegla pojava MIC-a potrebno je pri projektiranju napraviti što manje mjesta gdje brzina vode može pasti ispod 1,5 m/s jer vode pri niskim brzinama pružaju idealne uvjete za mikroorganizme. Također je potrebno izbjegavati temperaturne raspone povoljne za bakterije (20 – 30°C) tamo gdje je to moguće [29, 30].

Ako se pripazi na svaki od navedenih faktora, MIC napreduje puno sporije te se smanjuje rizik od nenadanih havarija ili oštećenja na konstrukcijama [30].

4. SLUČAJEVI MIC-a U SUSTAVIMA GOSPODARENJA VODOM

4.1 Prikaz slučaja oštećivanja postrojenja za pripremu vode za piće

Nakon nekoliko mjeseci korištenja nastala su lokalna korozijska oštećenja i to isključivo u području zavarenih spojeva od nehrđajućih čelika EN 1.4307 (AISI 304L), EN 1.4404 (AISI 316L) i EN 1.4571 (AISI 316Ti) izazvana MIC-om [33]. (slika 30.)



Slika 30. Propuštanje vode u području zavara na čeliku EN 1.4307 izazvano MIC-om [33]

Na slici 31. su prikazane unutrašnje stijenke cjevovoda u području zavarenog spoja gdje je došlo do nastanka gomoljastih nakupina bakterija (biofilma). Zbog njihovih metaboličkih procesa pokreut je složen proces mikrobiološkog poticanja korozije i zbog njih je nastalo oštećenje koje se očituje kao puštanje vode kroz stijenku [33].



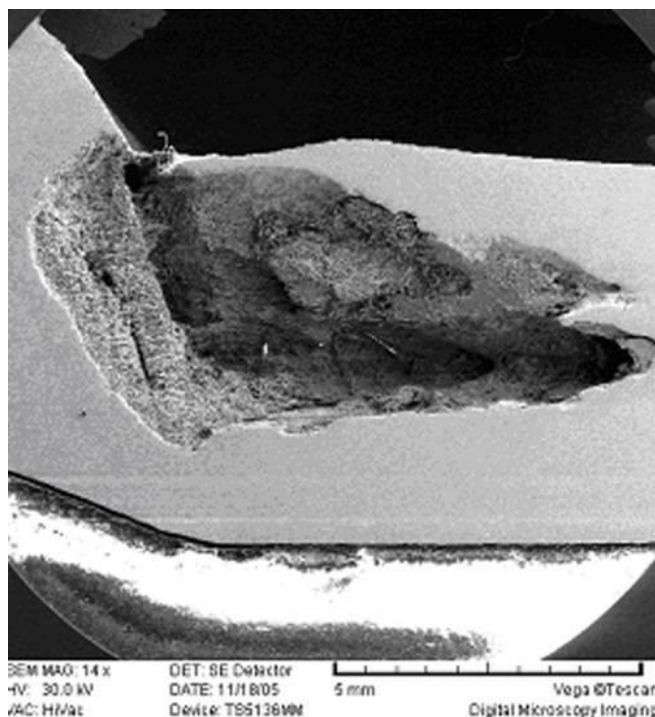
Slika 31. Nakupine bakterija na zavarenom spoju stijenke cijevi od čelika EN 1.4307 [33]

U područjima ispod nakupina biofilma utvrđena su rupičasta oštećenja (slika 32.). Također su nastala oštećenja u područjima spoja prirubnica (korozija u procijepu) [33].



Slika 32. Rupičasto oštećenje zavarenog spoja ispod uklonjenih nakupina biofilma na čeliku EN 1.4307 [33]

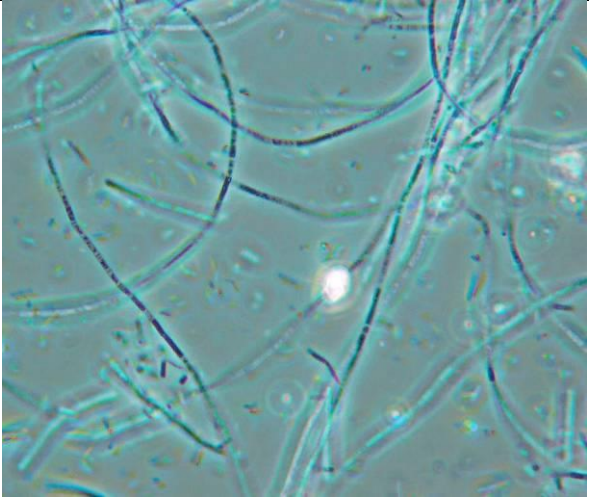
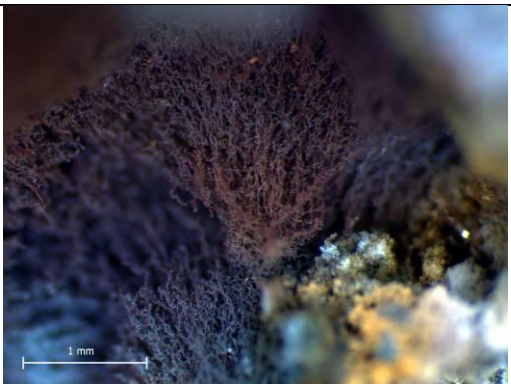
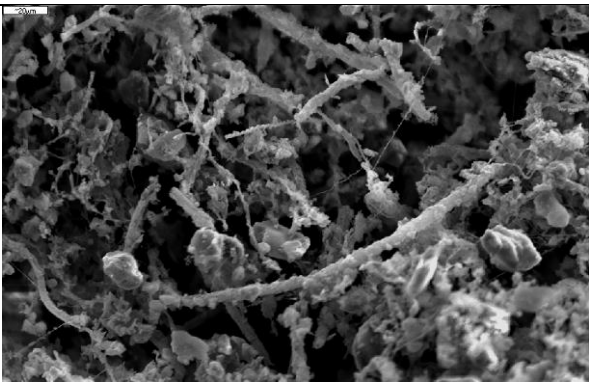
Utvrđeno je da rupičasto oštećenje ima svoj doseg izrazito duboko u materijal što je vidljivo na SEM prikazu na slici 33.



Slika 33. SEM prikaz rupičastog oštećenja čelika EN 1.4307 [33]

Nakon provedenih bakterioloških ispitivanja nastalih gomoljastih nakupina i vode utvrđena je prisutnost aerobnih bakterija koje oksidacijom biomineraliziraju Fe i Mn (vrste *Leptothrix*, *Siderocapsa*, *Sphaerotilus*, *Crenotrix*) i anaerobnih bakterija koje reduciraju sulfat

(*Desulfivibrio*) i sulfite (*Clostridium*). Slika 34. prikazuje SEM i mikroskopske snimke unutrašnjosti gomoljastih nakupina nastalih u područjima zavora cjevovoda [33].

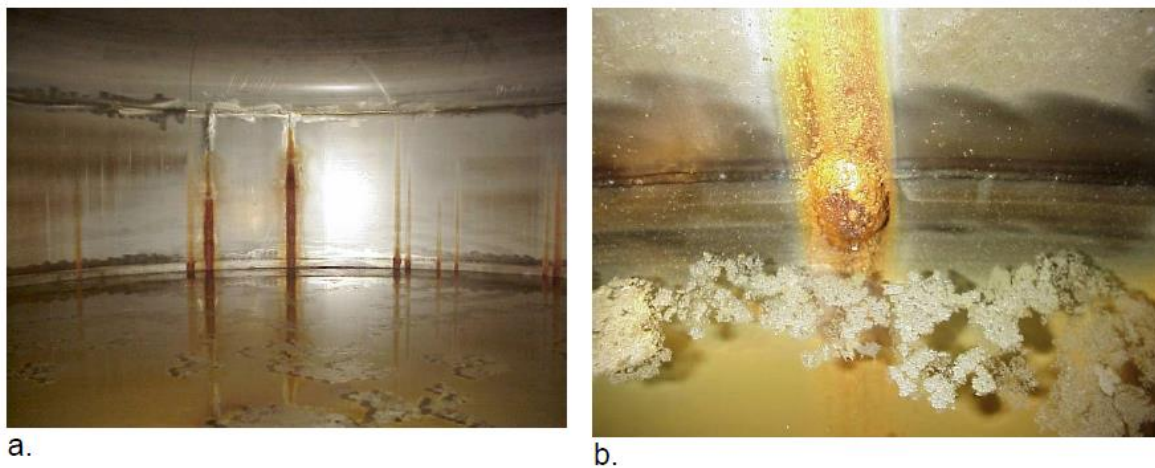
	
Gomolj u području zavora i smeđecni biofilm na površini kojeg tvore bakterije koje oksidiraju Mn	Dugački lance bakterija koje oksidiraju Fe i Mn
	
Stereomikroskopska snimka vanjskog sloja gomolja	SEM snimka unutrašnjosti gomoljaste tvorbe

Slika 34. SEM i mikroskopske snimke unutrašnjosti gomoljastih nakupina nagomilanih uz područja zavarenih spojeva cjevovoda [33]

4.2 Prikaz slučaja oštećivanja spremnika vode za piće

U ovom slučaju korodirao je spremnik koji sadrži vodu za piće sa udjelom klorida od svega 56 mg/L. Napisano je pravilo da su nehrđajući čelici EN 1.4401 pri sobnoj temperaturi potpuno korozijski postojani ako je udio klorida manji od 1000 mg/L stoga je korozijsko oštećenje spremnika bilo izrazito neuobičajeno za ovako mali udio klorida [34].

Zbog zakašnjelog početka rada pogona za preradu vode za piće, spremnik je nenamjerno ostao napunjen vodom pri sobnoj temperaturi dva dana [34]. Prilikom rutinske inspekcije prije početka rada zabilježene su nakupine hrđe i rupice u području zavarenog spoja prikazane na slici 35.



Slika 35. Prikaz oštećenja spremnika: a – vertikalne linije hrđe u području zavara smještene unutar spremnika vode za piće, b – nakupine hrđe promjera 30 mm [34]

Na uzorku vode izmjeren je korozijski potencijal od +400 mV. Takav potencijal je vjerojatno nastao zbog “oblaka” bakterija koje su se namnožile tijekom dva dana za vrijeme kojih je postrojenje bilo van pogona. Kvaliteta zavara na spremniku nije bila loša, ali se zavareni spoj mogao načiniti kvalitetnije [34].

Nakon otkrića oštećenja i ispitivanja spremnik se popravio i nisu provedene daljnje analize. Uzrok korozijskog oštećenja je pripisan bakterijama koje su povećale električni potencijal vode i stvorile bolje uvjete za rupičastu koroziju [34].

4.3 Prikaz slučaja oštećivanja cjevovoda za procesiranje i distribuciju vode u tvornici papira

Uzrok korozije u cjevovodu je identificiran kao MIC zbog mikroorganizama koji oksidiraju Mn. Oštećena mjesta su bila samo u području zavora. Cjevovod je bio izrađen od nehrđajućeg čelika EN 1.4404 (AISI 316L). Voda koja cirkulira cjevovodom je u konstantnom rasponu temperature između 20°C i 60°C. Voda nije bila kemijski tretirana tijekom eksploatacije cjevovoda. Utvrđeno je da su 85 % zavarenih spojeva propuštala vodu nakon samo 18 mjeseci pogona iako su zavareni spojevi napravljeni po proceduri potpuno pravilno [35].

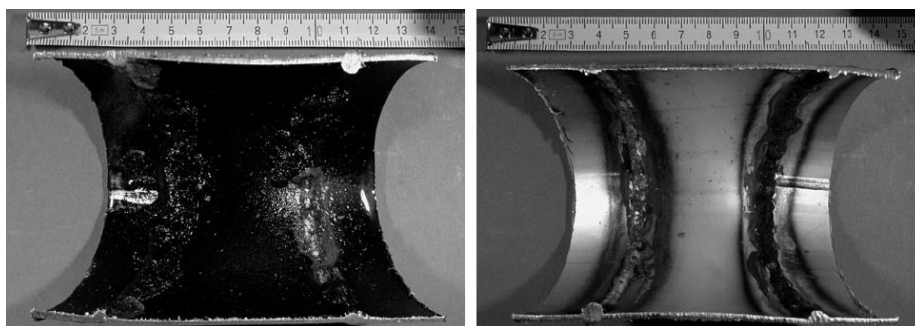
Na uzorku vode prikupljeni su sljedeći podaci: pH 7.5, električna vodljivost 838 $\mu\text{S}/\text{cm}$, koncentracija klorida 86 mg/L, sulfati 144 mg/L, nitrati 14 mg/L, željezo 0,07 mg/L, mangan 0,01 mg/L [35].

Dio cijevi je pažljivo izrezan za ispitivanje (slika 36.). Vanjski promjer cijevi iznosi 85mm, a debljina stijenke je 1,5mm [35].



Slika 36. Uzorak odrezane cijevi uronjen u vodu koja se koristila u pogonu [35]

Osim što su znakovi korozije bili vidljivi na vanjskom dijelu stijenke, unutarnji dio stijenke je bio potpuno prekriven crnim talogom što se vidi na slici 37. Korozijsko oštećenje je bilo smješteno isključivo na zavaru koljena cijevi [35].



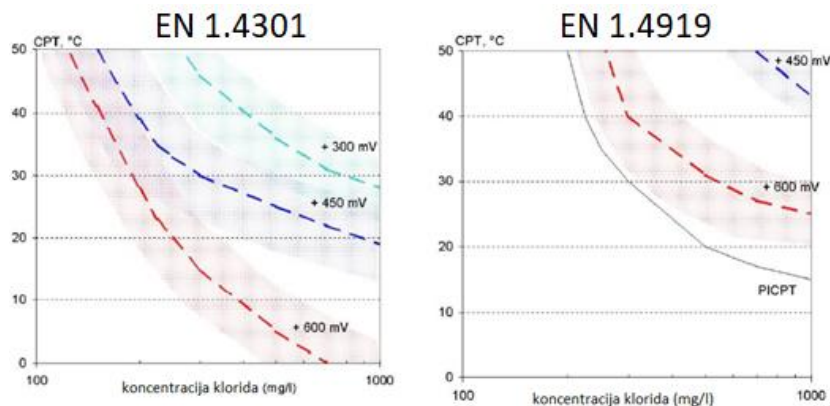
Slika 37. Crni talog na unutarnjem dijelu stijenke – (lijevo), unutarnji dio cijevi nakon čišćenja taloga – (desno) [35]

Nakon čišćenja crnog taloga potvrđeno je da je korozijsko oštećenje zahvatilo samo zavarene spojeve. Uzduž zavora identificirane su toplinske obojenosti što upućuje da zavareni spojevi nisu bili obrađeni nakon zavarivanja, tj. da toplinski oksidi nisu bili uklonjeni. U blizini zavarenog spoja izmjeren je električni potencijal od +328 mV_{SCE}. Ovakav pomak potencijala prema pozitivnoj vrijednosti upućuje na pojavu oplemenjivanja nehrđajućeg čelika. Pojava oplemenjivanja se pripisuje biofilmu koji sadrži MnO₂. Naime, neki mikroorganizmi poput *Leptothrix discophora* mogu apsorbirati Mn²⁺ i napraviti talog MnO₂. Kad MnO₂ dođe u kontakt s površinom nehrđajućeg čelika dolazi do oksidiranja Fe što podiže električni potencijal. Zbog povišene vrijednosti električnog potencijala, nehrđajući čelik više nije otporan na razine klorida koje se nalaze u vodi te on postaje osjetljiv na rupičastu koroziju [35].

Da bi se potvrdila prisutnost MnO₂, uzorak cijevi se ispitao sa benzidinom i octenom kiselinom na filter papiru koji je svaki put poplavio što dokazuje prisutnost MnO₂. Nakon potvrde prisutnosti MnO₂, uzorci neoštećene cijevi i originalne vode iz pogona su se stavile u agar (želatinozna tvar pogodna za kultivaciju bakterija). Nakon nekoliko dana su se razvile smeđe kolonije za koje je potvrđeno da pripadaju vrsti *Leptothrix discophora* koja reducira manganove okside zbog kojih onda željezo oksidira [35].

4.4 Prikaz neuobičajenih oštećenja nehrđajućih čelika u vodama niske koncentracije klorida

Konvencionalni nehrđajući čelici EN 1.4301 i EN 1.4401 bi trebali biti potpuno korozijski postojani u sustavima koji sadrže slatkovodnu vodu. Pri sobnoj temperaturi EN 1.4301 nehrđajući čelik je korozijski postojan ako je koncentracija klorida manja od 200 mg/L, a čelik EN 1.4401 može tolerirati i koncentracije klorida do 1000 mg/L. U Danskoj slatkovodna voda može imati koncentracije klorida do 250 mg/L pa se zbog toga u njihovim sustavima za gospodarenje vodom mogu koristiti samo nehrđajući čelici EN 1.4401 ili kvalitetniji materijali. U dijagramima prikazanim na slici 38. je prikazana najveća moguća tolerancija na rupičastu koroziju pri različitim temperaturama za čelike EN 1.4301 i EN 1.4401. Iscrtkanim linijama su također prikazane različite vrijednosti redoks potencijala [34].



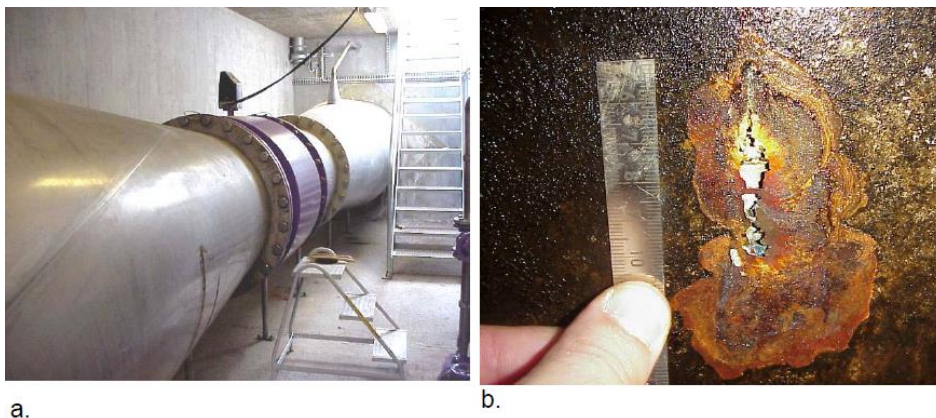
Slika 38. Kritična temperatura "pittinga" ovisna o koncentraciji klorida za nehrđajuće čelike EN 1.4301 i EN 1.4919 [34]

U prikazanim slučajevima korozijskog oštećenja će svaki put koncentracija klorida u vodi biti premala da bi oštetila čelik i potaknula nastanak pittinga. Budući da za pojavu korozije naizgled nema objašnjenja, istraživanja slijedećih slučajeva su usmjerena ka mikrobiološki poticanoj koroziji [34].

4.4.1 Oštećenje cjevovoda za otpadne vode

Tijekom 90-ih godina je zabilježen velik broj slučajeva korozijskih oštećenja na nehrđajućim čelicima korištenim u sustavima za zbrinjavanje i pročišćavanje otpadnih voda u Danskoj. Pojava korozije u tim sustavima je bila krajnje neočekivana s obzirom na bezazleni kemijski sastav vode i kvalitetu nehrđajućih čelika korištenih za njeno zbrinjavanje [34].

Istraživanja su pokazala da je 80 % oštećenja nastalo uz zavarene spojeve u blizini krajnjih dijelova sustava poput filtera za pjesak i cijevi za pročišćavanje i filtriranje otpadnih voda [34]. Inspekcije provedene na 18 kanalizacijskih postrojenja su pokazale da su gotovo sva oštećenja nastala uz taloge manganovih oksida koji su vidljivi na slici 39.



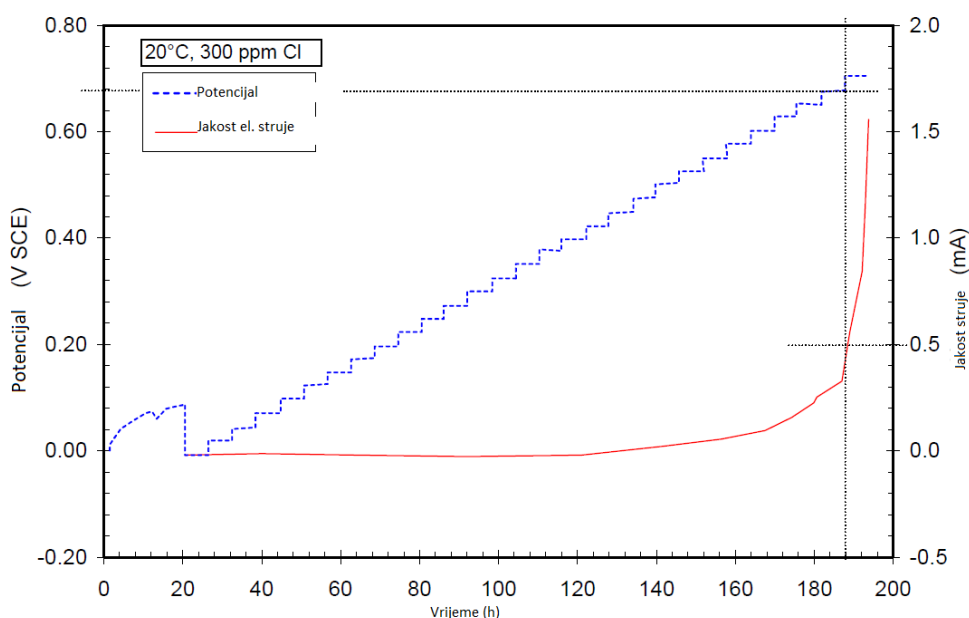
Slika 39. Rupičasto oštećenje i nakupine taloga MnO_2 na unutrašnjoj stijenci cijevi [34]

Daljnja istraživanja su pokazala da je nakupljanje i taloženje MnO_2 selektivan proces i da se odvija samo uz područja zavarenih spojeva i u procijepima prirubnica. Manganovi oksidi su se taložili čak i na mjestima gdje je koncentracija mangana bila manja od $6 \mu g/l$. Nekoliko skupina bakterija omogućavaju oksidaciju i precipitaciju mangana i željeza. Sve vrste koje to mogu se svrstavaju u skupinu metal-oksidirajućih bakterija (tablica 5.). Najpoznatija vrsta koja je najčešće odgovorna za oksidaciju mangana i željeza je *Gallionella* [34].

Zbog taloženja MnO_2 , stvorili su se visoko oksidirajući uvjeti na površini čelika. Mjerenja korozijskog potencijala otpadne vode su pokazala konstatne vrijednosti od 450 do 500 mV SCE. Bakterijske analize nekoliko uzoraka vode su pokazale prisutnost *Gallionelle*, no zaključeno je da nema dovoljno korelacije između prisutnosti ove bakterijske vrste i količine MnO_2 koja je dovoljna da potakne razaranje čelika u ovolikoj mjeri [34].

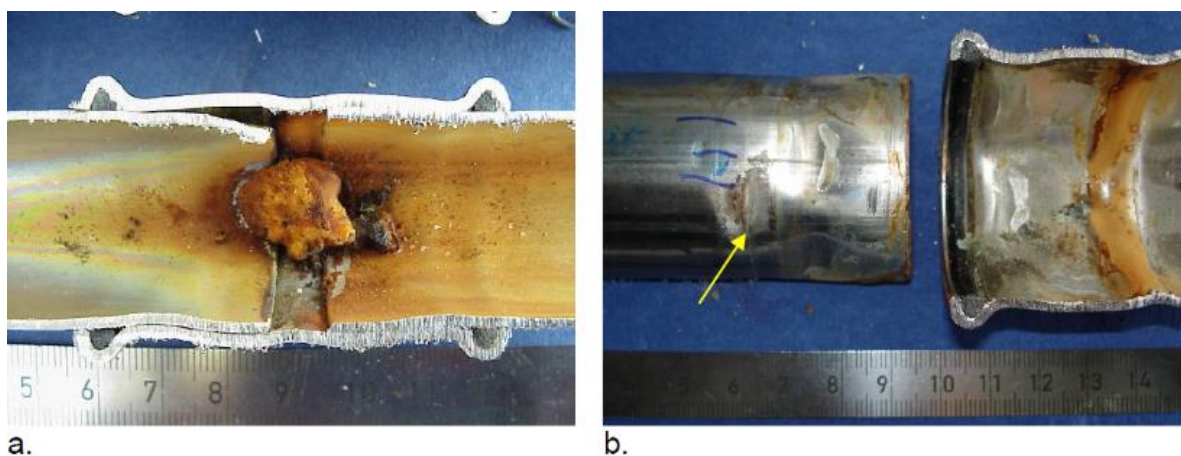
4.4.2 Oštećenje priključaka cijevi za vodu za piće

Nehrđajući čelici EN 1.4401 (AISI 316) se sve više koriste za instalacije cjevovoda za vodu za piće. Cijevi su uglavnom spojene steznim spojevima odgovarajućih dosjeda ili rjeđe imaju navoj te se na taj način osigurava njihov spoj. U svakom slučaju njihovi spojevi predstavljaju procijepe zbog kojih se javlja opasnost od istoimene korozijske pojave. Ipak u vodi za piće procijepi ne predstavljaju opasnost za nehrđajuće čelike EN 1.4401 zbog njihove tolerancije na koncentracije klorida koje su u slatkovodnoj vodi preniske da bi nanjele štetu kvalitetnom čeliku tipa EN 1.4401. U kontroliranim uvjetima u laboratoriju je dokazano da čelici tipa EN 1.4401 mogu tolerirati udjele klorida od 300 mg/L pri temperaturama od 20 do 40°C i električnom potencijalu od 500 mV. Na slici 40. prikazan je dijagram koji pokazuje kritičan korozijski potencijal nehrđajućeg čelika EN 1.4401 pri temperaturi od 20°C i koncentraciji klorida od 300 ppm [34].



Slika 40. Stezni spoj nehrđajućeg čelika ispitan u vodi sa udjelom klorida od 300 mg/L pri temperaturi od 20 °C [34]

Kritični potencijal pri kojem čelik tipa EN 1.4401 prestaje biti otporan na koroziju u procijepu pri zadanim uvjetima se čita preko kritične vrijednosti jakosti struje od 0,5 mA koja odgovara vrijednosti napona od 675 mV SCE. Unatoč tako velikoj otpornosti, korozija u procijepu se ipak odvila na spoju cijevi za dovodjenje vode za piće iako je korozijski potencijal izmjeren pri ispitivanju iznosio 350 mV SCE na najkritičnijim mjestima, a udio klorida je bio znatno manji [34]. Oštećenje je prikazano na slici 41.

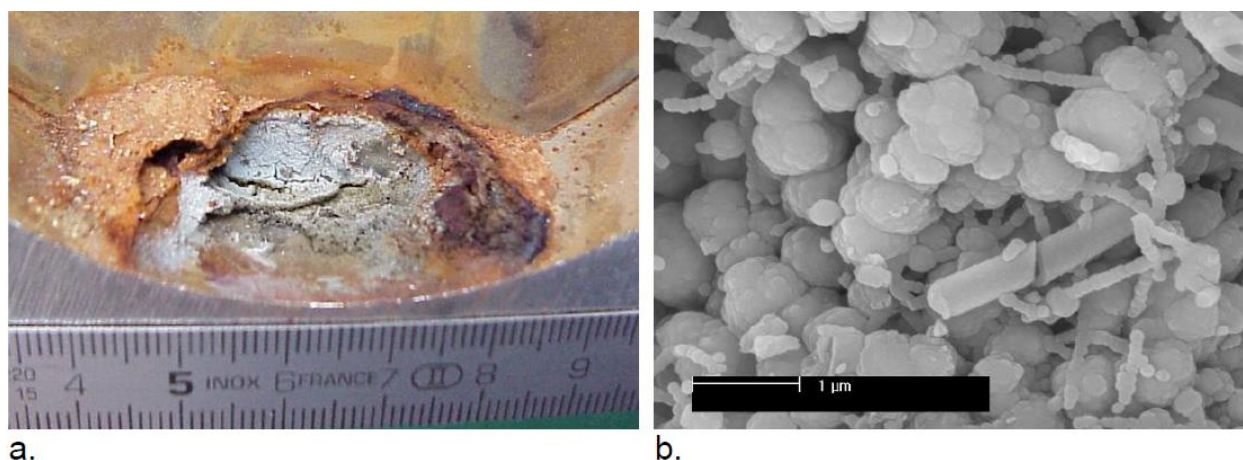


Slika 41. Prikaz slučaja oštećivanja: a – nakupina hrđe na sredini steznog spoja cjevovoda, b – korodirano područje uz O – prsten i slavinu koje je uzrokovalo propuštanje vode [34]

Na oštećenom uzorku cijevi nisu pronađene nakupine manganovih dioksida ili drugih produkata koji stvaraju i potiču oksidaciju željeza. U ovom slučaju je korozijska pojava u procijepu bila popraćena nakupinama hrđe prikazanim na slici 41. Izmjeren korozijski potencijal od 350 mV SCE, a na većini drugih mjesta još i manji potencijal od 200 mV SCE, ne bi trebao biti dovoljan da potakne korozijsku pojavu na čeliku EN 1.4401. Kemijska analiza produkata u procijepu je pokazala povećane udjele sulfata koji upućuju na sulfat – reducirajuće bakterije kao uzrok ovog oštećenja. Ipak, bakteriološka ispitivanja nisu potvrdila prisutnost ovih bakterija u cjevovodu pa je ovaj slučaj ostao nerazjašnjen [34].

4.4.3 Prikaz slučaja oštećenja sustava protupožarne instalacije

Cijeli sustav protupožarne instalacije je izrađen od nehrđajućih čelika tipa EN 1.4401 i EN 1.4404. Sustav je napunjen vodom za piće koja sadrži između 100 do 130 mg/L klorida. Temperatura vode u sustavu je bila uglavnom konstantna i iznosila je 10°C. Dvije godine nakon instalacije uočeno je nekoliko mjesta unutar sustava na kojima je propuštala voda. Korozija lokalno – penetracijske prirode je zamijećena na mjestima zavarenih spojeva na kojima je došlo do pojave toplinske nijansiranosti i na mjestima prirubnica u obliku korozije u procijepu. Provedena mjerenja električnog potencijala su pokazala maksimalnu vrijednost od 320 mV SCE što ni u kojem slučaju nije dovoljan korozijski potencijal da bi nanio štetu nehrđajućim čelicima tipa EN 1.4401 pri postojećim uvjetima temperature i koncentracije klorida. Također nisu zabilježeni talozi manganovih dioksida koji na površini čelika mogu uzrokovati oksidaciju željeza. Nastala oštećenja prikazana na slici 42. su bila u obliku nakupina hrđe kao u već navedenom slučaju oštećenja priključaka cijevi za vodu za piće prikazanih na slici 41 [34].



a.

b.

Slika 42. Prikaz slučaja oštećenja protupožarne instalacije: a – hrđava tvorevina smještena na preklopu cijevi od nehrđajućeg čelika, b – slika produkata izvađenih iz nakupine hrđe snimljena elektronskim mikroskopom [34]

Kemijska analiza produkata iz nakupine hrđe koja je uzrokovana bubrenjem pokazala je visoke količine željeza, kroma, nikla i molibdena. Također je pronađeno mnoštvo organskih spojeva koji upućuju na prisutnost mikroorganizama [34].

4.5 Kratki opisi slučajeva MIC-a u hidroelektranama

Zabilježila su se četiri slučaja korozijskih oštećenja u hidroelektranama opremljenim sa Kaplanovim tipom turbine. Tip materijala koji je naizgled korodirao bez razloga je EN 1.4313 martenzitni nehrđajući čelik sa 13 % kroma. Inače se martenzitni čelici često koriste za lopatice turbine zbog visoke tvrdoće odnosno otpornosti na trošenje [36].

Hidroelektrana Linne, rijeka Maas (Nizozemska)

Korozijski problemi su se pojavili nakon 18 mjeseci pogona. Lopatice četiriju turbina su bile zahvaćene rupičastom korozijom. Oštećenja su iznosila do 5 mm promjera na vanjskoj površini. Koncentracija klorida zimi iznosila je 20 mg/L, dok je za ljetne mjesece iznosila do 150 mg/L. Turbine nisu bile u pogonu velik dio ljeta zbog niskog vodostaja. Osim rupičaste korozije, gotovo cijela površina lopatica i ostalih komponenti turbine je bila prekrivena sluzavim tamnosmeđim slojem debljine 2 mm [36].

Hidroelektrana Park Mun, rijeka Mun (Tajland)

Korozija je zahvatila lopatice turbine i ispušne prstenove. Oštećenje je nastalo za manje od godinu dana pogona. Vrste korozije koje su se javile su rupičasta korozija na lopaticama i korozija u procijepu na dosjedima prstenova. Zbog varijacija u razini vodostaja, turbine nisu bile u pogonu prosječno 3 sata dnevno. Najduži periodi van pogona su iznosili 4 dana. Temperatura je iznosila između 25 i 35°C. Razina klorida u rijeci je iznosila 85 mg/L. Tamnosmeđi sluzavi talog je pronađen na svim jedinicama pogona [36].

Hidroelektrana Lockport (Illinois, SAD)

Korozijski problemi su detektirani godinu dana nakon preuređenja hidroelektrane koja su uključivala zamjenu prolaznih vrata. Hidroelektrana je bila van pogona dva mjeseca i prolazna vrata su bila zahvaćena rupičastom korozijom i korozijom u procijepu. Koncentracija klorida iznosila je 96 mg/L i crni talog je nađen samo na vratima [36].

Hidroelektrana Gmunde, rijeka Traun (Austrija)

Nakon 30 godina pogona otkrivena su oštećenja nastala uslijed rupičaste korozije na vrhovima lopatica ispod 5 mm debelog taloga. Hidroelektrana prosječno nije bila u pogonu 3000 sati na godinu. Koncentracija klorida je bila najviša zimi i iznosila je 110 mg/L, a pH vode je bio uglavnom malo veći od 7.9. Na vrhovima lopatica nalazio se tanki svjetlosmeđi talog [36].

4.5.1 Uzrok oštećivanja

Uzorci svih četiriju slučajeva su bila uzeta kako bi se ispitala prisutnost manganovih dioksida. Za dokazivanje prisutnosti manganovih dioksida se koristila zasićena otopina benzidina koja se mješa sa 10 % octenom kiselinom. Nakon što se pripremila otopina, uzorci uzeti iz hidroelektrana su se stavili u dobivenu otopinu. Ukoliko se na uzorcima nalazi manganov dioksid, filter papir poprima plavu boju u dodiru s otopinom za dokazivanje prisutnosti manganovih dioksida. Uzorci iz sve četiri hidroelektrane su bili pozitivni na MnO_2 [36].

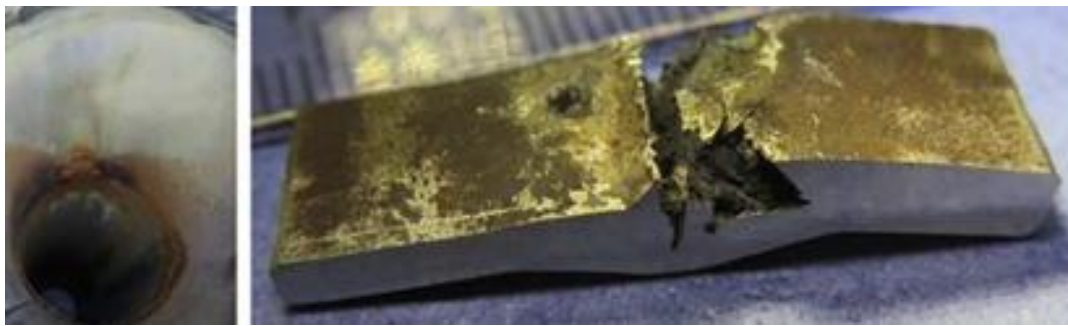
Drugi set uzoraka iz svih četiriju hidroelektrana se stavio u želatinoznu tvar (agar) povoljnu za kultivaciju bakterija. Smeđe kolonije su se razvile nakon samo par dana na svim uzorcima. Također su se uzeli uzorci rijeka iz sva 4 slučaja. Uzorci rijeka su se pomješali sa već prije pripremljenim steriliziranim supstratom koji je također stavljen u agar. I na tim uzorcima su se pojavile smeđe kolonije, samo nakon dužeg vremena, što dokazuje prisutnost mikroorganizama koji reduciraju mangan i oksidiraju željezo u rijekama iz sva četiri slučaja [36].

Sva četiri slučaja nose zajedničku karakteristiku. Hidroelektrane nisu bile u pogonu velik dio vremena, što pruža mikroorganizmima mirnije uvjete pogodnije za razmnožavanje i upravo u tim periodima je bio zabilježen najbrži rast biofilma [36].

4.6 Kratki prikazi oštećenja različitih vrsta nehrđajućih čelika nastalih zbog mikrobiološki poticane korozije

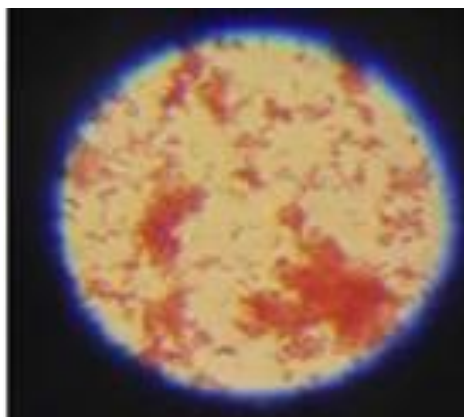
Oštećenje vodovodnih cijevi u podzemnoj garaži

Nakon svega nekoliko mjeseci od instalacije došlo je do oštećenja uz zavarene spojeve cijevi. Oštećenje je prikazano na slici 43.



Slika 43. Oštećeni zavareni spoj cijevi iz podzemne garaže [37]

Cijev je bila izrađena od austenitnog nehrđajućeg čelika EN 1.4571 (AISI 316 Ti). Ispitan uzorak vode koja je prolazila kroz cijev je sadržavao 75 ppm klorida što je preniska koncentracija da ošteti nehrđajući čelik. Oštećeni zavareni spojevi nisu napravljeni dovoljno kvalitetno jer korijen zavara nije bio dovoljno provaren. Zbog nedovoljne provarenosti došlo je do nastanka procijepa koji je bio idealno utočište za razmnožavanje bakterija prikazanih na slici 44. koje su svojim fiziološkim procesima potakle stvaranje jamica koje su prodrle kroz stijenku cijevi. Nadalje, zavareni spojevi nisu propisno očišćeni nakon zavarivanja i toplinska obojenja nisu uklonjena što je dodatno oslabilo otpornost na koroziju. Ovo oštećenje se moglo izbjeći uz propisnu tehniku zavarivanja i obradu površine kako bi se uklonila toplinska obojenja koja sprječavaju pasivizaciju nehrđajućih čelika [37].



Slika 44. Mikroskopska snimka aerobnih bakterija kultiviranih na hranjivoj podlozi za njihovo dokazivanje [37]

Oštećenje cijevi i spremnika vode za piće

Nakon svega nekoliko mjeseci došlo je do pojave korozije na novo izrađenim cijevima i spremnicima pitke vode. Cijevi su bile izrađene od nehrđajućeg čelika EN 1.4307 (AISI 304L), a spremnik od nehrđajućeg čelika EN 1.4404 (AISI 316L). Korozija je zahvatila područja uz zavarene spojeve. Oštećenje prikazano na slici 45. je bilo popraćeno uz pocrnjele zavare, tigraste pruge uz područja zavarenih spojeva i taloge na površinama cijevi [37].

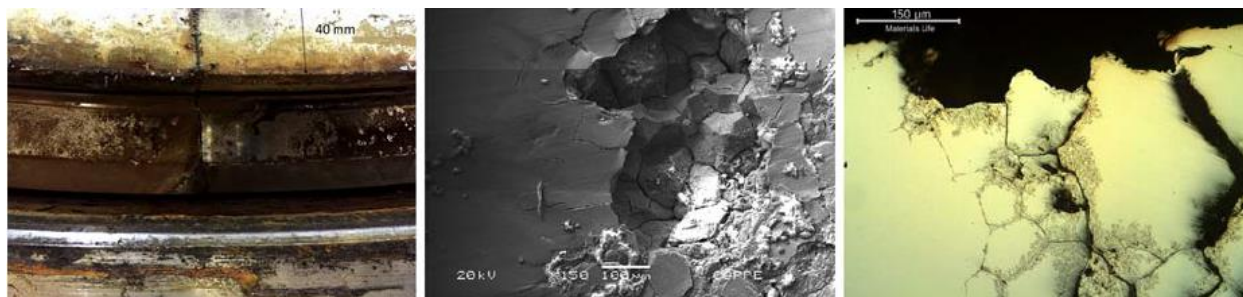


Slika 45. Oštećenje cjevovoda (lijevo) i spremnika za vodu (desno) [37]

Koroziju su uzrokovala mangan-reducirajuće bakterije, bakterije koje oksidiraju željezo i sulfat-reducirajuće bakterije. Zbog stagnirajuće vode došlo je do povoljnih uvjeta za razmnožavanje bakterija i rast biofilma. U kombinaciji sa nedovoljno kvalitetnom izradom zavarenih spojeva došlo je do pada korozijske postojanosti čelika. Ovo oštećenje se moglo izbjeći uz bolju obradu površine zavarenih spojeva kako bi se uklonila toplinska obojenja koja sprječavaju propisnu pasivizaciju površine metala. Nadalje, potrebno je izbjegavati duže periode stagnacije vode kako bi se spriječilo nekontrolirano razmnožavanje mikroorganizama [37].

Oštećenje ventila u postrojenju hidroelektrane

Na slici 46. je prikazano oštećenje ventila korištenog u postrojenju hidroelektrane.



Slika 46. Oštećenje ventila i SEM snimke oštećenja uz granice zrna [37]

Ventil je bio izrađen od martenzitnog nehrđajućeg čelika EN 1.4021 (AISI 420). Ventil je imao promjer od 2,5 m i debljinu od 63 mm. Tvrdoa ventila iznosila je 37 HRC. Ventil je izrađen tehnikom kovanja. Nakon 6 mjeseci van pogona hidroelektrane došlo je do pojave vodikove krhkosti koja je nastala zbog djelovanja mikroorganizama. Vodikova krhkost izrazito pogoršava mehanička svojstva čelika i dovodi do potpunog raspadanja materijala. Tijekom perioda bez

pogona hidroelektrane ventil je ostavljen sa stagnirajućom vodom u kojoj su se razmnožili mikroorganizmi koji su doveli do oštećenja prikazanih na slici 46. u periodu od 6 mjeseci. Oštećenje se moglo izbjeći postupkom drenaže, držanjem ventila na suhom i čišćenjem ventila, poglavito za vrijeme perioda van pogona hidroelektrane [37].

Oštećenje opruge ventila za istovar nafte

Opruga izrađena od precipitacijsko očvrnutog martenzitnog nehrđajućeg čelika EN 1.4545 (15-5 PH) je bila korištena za rad ventila koji propušta naftu pri istovaru s broda. Promjer žice opruge je iznosio 37,5 mm, vanjski promjer opruge je iznosio 305 mm, a duljina opruge 508 mm. Tvrdća opruge je bila 45 HRC. Nakon 3 godine korištenja, došlo je do pojave vodikove krhkosti uslijed mikrobiološkog djelovanja. Zbog sulfat-reducirajućih bakterija prisutnih u morskoj vodi došlo je do vodikove krhkosti čelika. Naime, sulfat-reducirajuće bakterije reduciraju SO_4^{2-} i stvaraju vodik u atomarnom obliku. Većina se atomarnog vodika spaja u molekulu vodika H_2 , no atomarni vodik uz površinu čelika može biti apsorbiran u metalnu rešetku nehrđajućeg čelika gdje difuzijom završava uzduž granica zrna što dovodi do vodikove krhkosti. Oštećenje opruge je prikazano na slici 47.

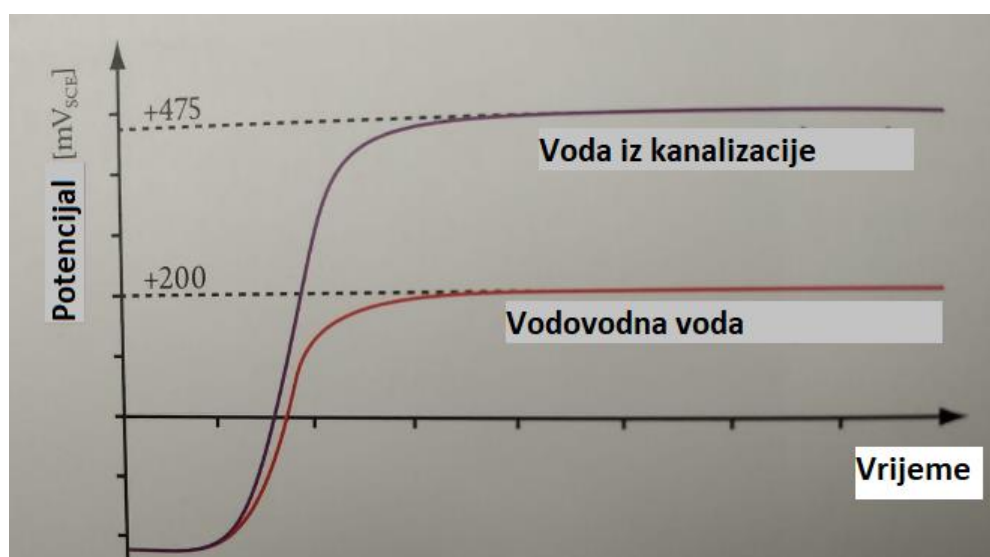


Slika 47. Pojava vodikove krhkosti uslijed djelovanja sulfat-reducirajućih bakterija na opruzi ventila [37]

Do oštećenja je došlo jer se opruga nalazila na relativno otvorenom dijelu konstrukcije broda te je bila izložena morskoj vodi koja sadržava sulfat-reducirajuće bakterije koje su nakon 3 godine konstantnog djelovanja uništile opruge na ventilima [37].

4.7 Osvrt na prikazane slučajeve mikrobiološki poticane korozije

Prikazani slučajevi dokazuju da i slatkovodna voda ponekad može korozivno oštetiti konvencionalne nehrđajuće čelike poput EN 1.4301 i EN 1.4401 iako su oni korišteni u rasponu temperatura i koncentracijama klorida gdje se očekuje njihova potpuna postojanost na koroziju. Pojava oplemenjivanja je uočena u sustavima za gospodarenje otpadnim vodama zbog konstantnog taloženja manganovih dioksida koji nastaju kao rezultat bakterijskih aktivnosti. Pojava oplemenjivanja čelika smanjuje toleranciju na kloride i dovodi do lokalnih korozijskih oštećenja na “slabim” mjestima poput procijepa i zavarenih spojeva. U većini slučajeva korozijski potencijal dostiže vrijednost od 300 mV SCE u vodovodnoj vodi i 400 mV SCE u kanalizacijskoj vodi unutar 60 dana. Na slici 48. su prikazani korozijski potencijali nehrđajućih čelika u vodovodnoj vodi i kanalizacijskoj vodi.



Slika 48. Mjerenja korozijskog potencijala nehrđajućeg čelika u vodovodnoj vodi i vodi iz kanalizacije provedena u razdoblju duljem od 14 dana [1]

Skok potencijala nastaje nakon otprilike tjedan dana što upućuje na stvaranje biofilma unutar kojih bakterije svojim metaboličkim procesima oslobađaju produkte koji mogu štetno djelovati čak i na nehrđajuće čelike. Kada korozijski potencijal dostigne vrijednosti od 400 mV SCE nehrđajući čelik više nije otporan na koroziju u procijepu. Na slici 49. je prikazano oštećenje steznog spoja dviju cijevi izrađene od nehrđajućeg čelika EN 1.4404 (AISI 316L) nastalo upravo zbog porasta korozijskog potencijala [1].

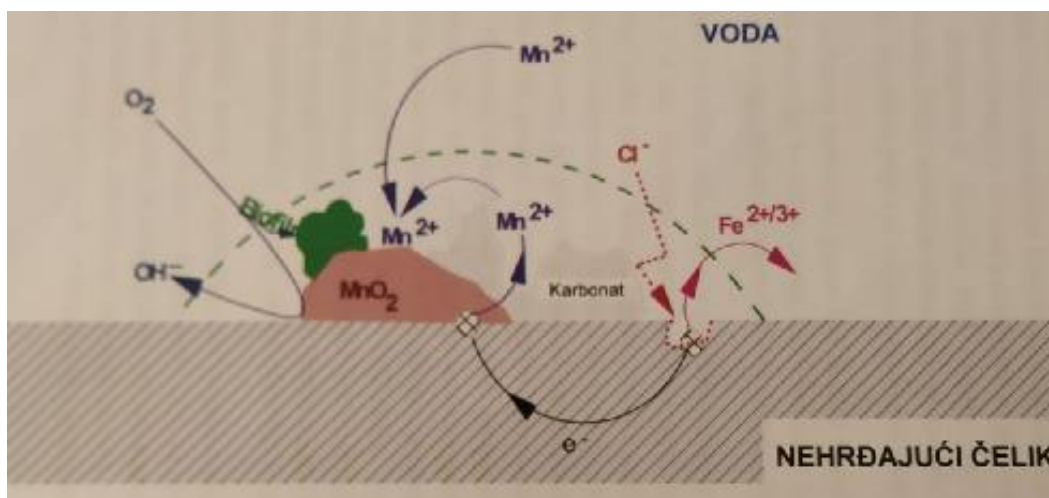


Slika 49. Korozija u procijepu nastala zbog djelovanja bakterija [1]

Cijevi prikazane na slici 49. su oštećene pri temperaturi od 45°C i kroz njih je prolazila voda sa manje od 100 ppm klorida [1].

Također je u nekoliko slučajeva zabilježeno oštećenje u obliku kvržica hrđe koje imaju promjer između 2 i 4 cm. Produkti unutar hrđe su uglavnom sastavljeni od korozijskih produkata nehrđajućeg čelika poput željeza, kroma, nikla i molibdena, ali su metalni korozijski produkti uvijek organizirano posloženi u prostoru što upućuje na aktivnost mikroorganizama. Penetracijska korozijska oštećenja su gotovo u svakom zabilježenom slučaju nastala u periodu od nekoliko mjeseci do dvije godine nakon instalacije cjevovodnog sustava. Zanimljivo je da se nakon početnog oštećenja koje dovodi do lokalnih propuštanja vode, daljnja korozijska propagacija uvijek zaustavila. MIC nikad nije prouzročio ozbiljno izlijevanje vode u sustavima za gospodarenje slatkovodnom vodom. Očigledno, pristup zraka, koji postaje dostupan zbog rupica koje nastaju na početku korozijskih oštećivanja, okončava koroziju. Budući da su za MIC uglavnom odgovorne sulfat – reducirajuće bakterije (SRB) i metal – oksidirajuće bakterije koje se za dobivanje energije služe anaerobnom respiracijom (tablica 6.), prevladava mišljenje da pristup zraka onemogućava daljnji razvoj i razmnožavanje anaerobnih bakterija [36].

Najčešći krivci za mikrobiološki poticanu koroziju su sulfat reducirajuće bakterije i bakterije koje reduciraju mangan. Proces korozije uzrokovan mangan-reducirajućim bakterijama se može podijeliti na biotski i abiotski dio. U biotskom dijelu bakterije unutar biofilma uzimaju Mn^{2+} iz vode te procesom biomineralizacije talože manganov dioksid na površinu nehrđajućeg čelika. Nakon toga započinje abiotski dio procesa tijekom kojeg metal korodira. U abiotskom dijelu dolazi do anodnog pomaka potencijala uzrokovanog nakupinama manganovih dioksida. Anodni pomak potencijala izuzetno smanjuje otpornost na kloride pa nehrđajući čelik više nije otporan na rupičastu koroziju čak ni u vodi sa niskim koncentracijama klorida [29]. Na slici 50. je ilustriran korozijski proces uzrokovan mangan-reducirajućim bakterijama.

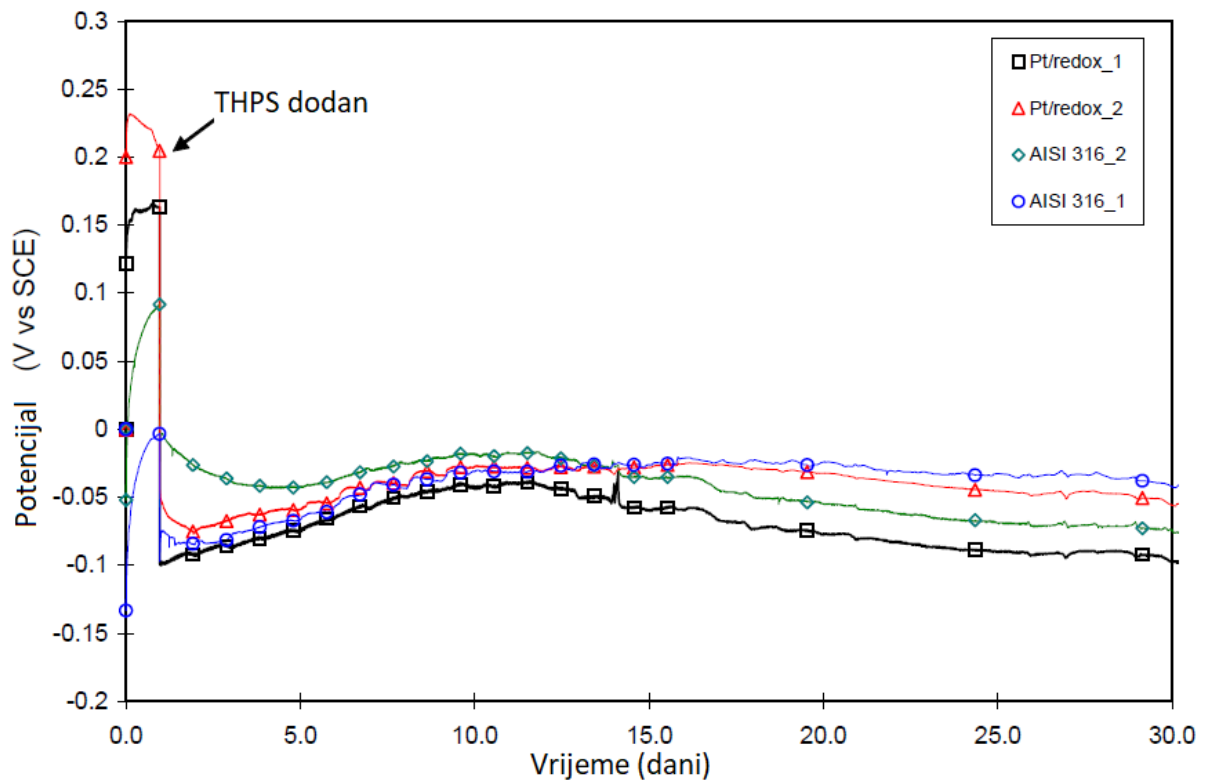


Slika 50. Biotski i abiotski dio korozijskog procesa uzrokovanog mangan-reducirajućim bakterijama [38]

Još uvijek teško predvidjeti ponašanje nehrđajućih čelika u slatkoj vodi. MIC se javio u opisanim slučajevima, no isto tako se u gotovo istim uvjetima sa nehrđajućim čelicima često uopće ne pojavi. Stagnirajuća vodena masa, procijepi u konstrukciji, nekvalitetni zavareni spojevi, višlje koncentracije klorida i blago povišene temperature uistinu potpomažu mikrobiološki poticanu koroziju, ali se ona javlja samo u nekim slučajevima [36].

Selektivni napad mikrobiološki poticane korozije na zavarene spojeve se zbiva zbog toga što su područja zavara često toplinski obojena odnosno ta područja nisu propisno pasivizirana. Budući da se na tim područjima nije propisno oformio pasivni zaštitni sloj, koncentracija klorida iako premala da ošteti nehrđajući čelik postaje dovoljna da ošteti područja zavarenog spoja svojim agresivnim djelovanjem. Ostali dijelovi konstrukcije ne bivaju oštećeni upravo zbog toga što su te površine propisno pasivizirane pa postaju otporne na tako male udjele klorida [36].

Pokazalo se da je do sad najefektivnija metoda protiv MIC-a korištenje biocida odnosno kemikalija koje ubijaju mikroorganizme. Njihova uporaba je ograničena jer su dopušteni samo na mjestima gdje ne predstavljaju opasnost za okoliš. Tetrakis(hidroksimetil)fosfonij sulfat (THPS) je pokazao obećavajuće rezultate. Eksperimenti u laboratoriju su pokazali da je korozijski potencijal nastao zbog mikroorganizama pao gotovo na nulu nakon dodavanja THPS-a. Na slici 51. je prikazana promjena korozijskog potencijala nakon dodavanja THPS-a. Nakon dodavanja THPS-a, korozijski potencijal je ostao na prihvatljivoj razini godinu dana [36].



Slika 51. Korozijski potencijal čelika EN 1.4401 i platine uronjenih u vodu za piće pri sobnoj temperaturi. THPS je dodan nakon jednog dana u koncentraciji od 300 ppm. [36]

ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelici su materijali visoke kvalitete. Karakterizira ih svojstvo izrazite korozijske postojanosti. Unatoč otpornosti prema korozijskom oštećivanju, ovi čelici mogu biti zahvaćeni rupičastom korozijom i korozijom u procijepu ukoliko se nalaze u veoma agresivnom mediju. Postoje četiri vrste nehrđajućih čelika (feritni, austenitni, martenzitni i dupleks). Svaka vrsta ima različita mehanička svojstva pa tako npr. martenzitni nehrđajući čelik ima najveću otpornost trošenju te se njega koristi za izradu kotrljajućih dijelova ležajeva, lopatica turbina, zupčanika i sl. Osim mehaničkih svojstava, nehrđajući čelici imaju različit PREN odnosno različitu otpornost na rupičastu koroziju. PREN ponajviše ovisi o udjelu kroma pa zbog toga dupleks nehrđajući čelici koji imaju najveće udjele kroma imaju najveću otpornost na rupičastu koroziju. Također ih može zahvatiti napetosna korozija zbog čega je važno izvesti pravilnu naknadnu toplinsku obradu u svrhu popuštanja zaostalih naprezanja unutar metala.

Međutim, posljednjih godina se sve više pažnje usmjerava prema nedovoljno istraženju mikrobiološki poticanoj koroziji. Naime, zbog nenadanih oštećenja nehrđajućih čelika pri normalnim temperaturama i koncentracijama klorida pri kojima bi nehrđajući čelici trebali biti posve otporni na korozijska razaranja, pozornost stručnjaka se sve više okreće istraživanjima mikroorganizama koji svojim fiziološkim procesima proizvode kemijske spojeve koji uzrokuju redoks reakcije koje dovode do postepenog razaranja metala koji još k tome postaju neotporni i na vrste korozijskih procesa na koje su bili sasvim otporni prije djelovanja mikroorganizama.

Mikroorganizmi izgrađuju zaštićenu zajednicu različitih vrsta koja se naziva biofilm. Unutar biofilma mikroorganizmi surađuju kako bi preživjeli i svojim metaboličkim reakcijama oslobađaju spojeve koji nanose štetu na površini nehrđajućih čelika. Zbog brze stope razmnožavanja bakterija biofilm raste eksponencijalno te može poprimiti makroskopske razmjere nakon svega par dana. Uvjeti i utjecajni čimbenici koji znatno pospješuju brzinu rasta i razvoj biofilma su: neobrađena voda, mirovanje vode, toplinska obojenja uz zavarene spojeve, prisutnost sulfat-reducirajućih bakterija, procijepi i stezni spojevi na konstrukciji i temperature između 20 do 40°C. Kako bi se oslabio utjecaj mikroorganizama na korozijske procese potrebno je izbjegavati prethodno navedene čimbenike gdje je to moguće. Osim izbjegavanja negativnih čimbenika, za izbjegavanje MIC-a potrebno je redovito čistiti površine ili koristiti biocide ukoliko po procjeni stručnjaka nema ekološke opasnosti od njihova korištenja.

Nažalost se još dosta ne zna o točnim mehanizmima mikrobiološki poticane korozije. Mnoštvo bakterijskih vrsta koje uzrokuju MIC je nemoguće kultivirati što znači da je teško dokazati da su upravo one uzrok korozijskih oštećenja konstrukcija. Često bakterijske vrste djeluju istovremeno što također otežava proučavanje točnih mehanizama MIC-a. Iz svih navedenih slučajeva da se zaključiti da je iznimno potrebno izbjegavati procijepu u konstrukciji tamo gdje je to moguće i obratiti pozornost na kvalitetu zavarenih spojeva kao i obradu površine kako bi šanse za izbjegavanje MIC-a bile što veće.

LITERATURA

- [1] Claus Qvist Jessen: Stainless steel and corrosion, Damstahl a/s, Skanderborg, 2011.
- [2] <https://www.power-eng.com/2019/10/10/how-much-chloride-power-plant-heat-exchanger-materials-selection/#gref>, pristupljeno 1.9. 2020.
- [3] https://www.researchgate.net/figure/Microstructure-of-the-AISi-305-SS-Note-the-transgranular-stress-corrosion-cracking-with_fig3_254544595, pristupljeno 1.9. 2020.
- [4] Corrosion handbook, Outokumpu Oyj, Espoo, 2015.
- [5] I. Juraga, V. Šimunović: Korozija i zaštita materijala, ITNMS, Beograd, 2012.
- [6] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=prostorno+centrirana+kubi%C4%8Dna+re%C5%A1etka>, pristupljeno 20. 8. 2020.
- [7] <https://www.scientificamerican.com/article/why-dont-magnets-work-on/>, pristupljeno 22. 8. 2020.
- [8] <https://www.industrialheating.com/>, pristupljeno 22. 8. 2020.
- [9] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=965>, pristupljeno 24. 8. 2020.
- [10] V. Šimunović, I. Stojanović, I. Juraga: Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), DTZI, Pula, 2007.
- [11] https://www.researchgate.net/figure/The-microstructure-of-the-solution-treated-as-received-austenitic-stainless-steel_fig1_305922578, pristupljeno 25. 8. 2020.
- [12] <https://www.exportersindia.com/neminox-steel-engineering-co/austenitic-stainless-steel-flanges-4668243.htm>, pristupljeno 4. 9. 2020.
- [13] <https://www.thoughtco.com/type-304-and-304l-stainless-steel-2340261>, pristupljeno 7. 9. 2020.
- [14] <https://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-grade-stainless-steels/duplex-stainless-steel.php>, pristupljeno 25. 8. 2020.
- [15] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita, FSB, Zagreb, 2014.
- [16] D. Landek, B. Matijević: Toplinska obrada, FSB, Zagreb, 2017.
- [17] <https://weldingtroop.com/what-gases-do-mig-welders-use-welding-shielding-gas/>, pristupljeno 5. 9. 2020.
- [18] <https://www.thehulltruth.com/northeast/637957-welding-cracks-aluminum-tower.html?styleid=9>, pristupljeno 5. 9. 2020.

- [19] <https://cougartron.com/weld-cleaning/>, pristupljeno 5. 9. 2020.
- [20] Corrosion & materials, Australian corrosion association inc., 30. izdanje, 3. str., 2005.
- [21] Corrosion Basics, NACE Publication, Houston, 1984.
- [22] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=katodna+za%C5%A1tita>, pristupljeno 26. 8. 2020.
- [23] <https://www.pikist.com/free-photo-vuuku>, pristupljeno 28. 8. 2020.
- [24] <https://www.guinnessworldrecords.com/products/books/guinness-world-records-2019/makinghistory/liberty>, pristupljeno 28. 8. 2020.
- [25] <https://corrosion.ksc.nasa.gov/Corrosion/FormsOf>, pristupljeno 1. 9. 2020.
- [26] <https://www.corrosionpedia.com/2/3088/corrosion-prevention/metallic-and-ceramic-coatings/flange-corrosion-repair-protection-isolating-the-sealing-face>, pristupljeno 4. 9. 2020.
- [27] <https://www.sacome.com/en/avoid-intergranular-corrosion/>, pristupljeno 4. 9. 2020.
- [28] <https://eleanorgrey4.wordpress.com/stress-corrosion-or-stress-corrosion-cracking-scc/>, pristupljeno 4. 9. 2020.
- [29] Brenda J. Little, Jason S. Lee: Microbiologically influenced corrosion, Wiley - Interscience, Lisabon, 1998.
- [30] S.W. Borenstein: Microbiologically Influenced Corrosion Handbook, Woodhead publishing, London, 1994.g.
- [31] <https://aem.asm.org/content/77/12/3938/figures-only>, pristupljeno 15. 1. 2020.
- [32] M.K. Khouzani, A. Bahrami, P. Taheri, M. Khandouzi: Microbiologically influenced corrosion of a pipeline in a petrochemical plant, Isfahan university of technology, Isfahan, 2019.
<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjg8aaExNzrAhWOMewKHcEeDwIQFjAHegQICBAB&url=https%3A%2F%2Fwww.mdpi.com%2F2075-4701%2F9%2F4%2F459%2Fpdf&usg=AOvVaw20iq6GapQ70ZesDKTpNTKg>
- [33] JACK T.R.: Biological Corrosion Failures, knjiga ASM Handbook, Volume 11 – Failure Analysis and Prevention, ASM International, Materials Park 2002, 881–898
- [34] T. Mathiesen, J.E. Frantsen: Unusual corrosion failures of stainless steel in low chloride waters, NACE publication, New Orleans, 2008.

- [35] P. Linhardt: MIC by manganese oxidizers in a paper mill, savjetovanje Corrosion 2004, NACE, Houston, 2004.
- [36] P. Linhardt: MIC in hydroelectric powerplants, savjetovanje Corrosion 2003, NACE, Houston, 2003.
- [37] Fuad Khoshnaw, Rolf Gubner: Corrosion atlas case studies, Elsevier, Amsterdam, 2019.
- [38] P. Linhardt: Microbially influenced corrosion of stainless steel by manganese oxidizing microorganisms, Materials and corrosion 55, str. 158-163, 2004.

PRILOZI

I. CD-R disc