

# Najnovija saznanja o ocjeni pasivnog stanja nehrđajućih čelika

---

**Mutavdžija, Petra**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:590784>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Petra Mutavdžija

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Petra Mutavdžija

NAJNOVIJA SAZNANJA O OCJENI PASIVNOG STANJA  
NEHRĐAJUĆIH ČELIKA  
ZAVRŠNI RAD

Mentor: Sanja Martinez, prof.dr.sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Sanja Martinez, prof.dr.sc.

Marko Viskiće, dr.sc.

Domagoj Vrsaljko, prof.dr.sc.

Zagreb, rujanj 2023.

## SAŽETAK

Nehrđajući čelici svoju korozijsku otpornost duguju stvaranju zaštitnog pasivnog sloja oksida na površini. U radu je dan pregled niza metoda kojima se ispituje pasivno stanje nehrđajućih čelika. ASTM standardi A967 i A380 nude metode poput testa uranjanja u vodu i feroksil testa koji samo kao prolaz/pad testovi utvrđuju nalazi li se nehrđajući čelik u pasivnom stanju. Na tržištu se pronalaze i uređaji dizajnirani za ispitivanje postojanja pasivnog stanja. Tehnike analize površine XPS i AES daju uvid u kemijski sastav pasivnog sloja i omjere koncentracija pojedinačnih prisutnih oksida. Elektrokemijska mjerenja CPDP i EIS daju informacije o mjeri otpornosti nehrđajućeg čelika na pojavu korozije. U radu su prikazana i neka novije provedena istraživanja te metode novijeg vremena koje su često sinkrotron bazirane tehnike i mikroskopije skenirajućom sondom poput sinkrotron bazirane XRR i SKP. Daljnja napredovanja u području ispitivanja pasivnog stanja nehrđajućeg čelika potrebna su i korisna posebno u svrhu dobivanja saznanja koja će se upotrijebiti za prevenciju korozije.

Ključne riječi: nehrđajući čelik, pasivnost, pasivni sloj, ASTM standard, rendgenska fotoelektronska spektroskopija, ciklička potenciodinamička polarizacija

## **ABSTRACT**

Stainless steels are corrosion resistant due to formation of a protective passive oxide layer on their surface. This study provides an overview of a number of methods used to assess the passive state of stainless steels. ASTM standards A967 and A380 offer methods such as the water immersion test and the ferroxyl test that are pass/fail tests which determine whether stainless steel is in a passive state. On the market, there are stainless steel passivation testers designed to verify the existence of a passive state. Surface analysis techniques, XPS and AES provide insight into the chemical composition of the passive layer and the concentration ratios of the present oxides Electrochemical CPDP and EIS measurements provide information on a stainless steel's resistance to corrosion. This study also presents some more recently conducted research and recent methods, which are often synchrotron-based techniques and scanning probe microscopies, such as synchrotron-based XRR and SKP. Further advances in the field of testing passive state of stainless steels are necessary and useful especially for the purpose of obtaining knowledge to be used for corrosion prevention.

**Key words:** stainless steel, passivity, passive layer, ASTM standard, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Cyclic Potentiodynamic Polarization

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. ASTM STANDARDI .....	2
2.1.1. Test uranjanja u vodu .....	2
2.1.2. Test visoke vlažnosti .....	2
2.1.3. Test vlažnom krpom.....	2
2.1.4. Test uranjanja u kipuću vodu .....	3
2.1.5. Test bakrovim sulfatom.....	3
2.1.6. Kalijev fericijanid-dušična kiselina test.....	4
2.1.7. Test slanim sprejom .....	4
2.2. NAJISTAKNUTIJE METODE .....	5
2.2.1. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija.....	6
2.2.2. Auger elektronska spektroskopija.....	8
2.2.3. Ciklička potenciodinamička polarizacija .....	10
2.2.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	11
2.3. NAJNOVIJE TEHNIKE I ISTRAŽIVANJA .....	13
2.4. MJERNI UREĐAJI ZA ISPITIVANJE PASIVACIJE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA.....	21
3. ZAKLJUČAK .....	23
LITERATURA .....	24
ŽIVOTOPIS .....	28

# 1. UVOD

Nehrđajući čelici legure su na bazi željeza kojima se dodaje najmanje 10,5% kroma kako bi se osigurala otpornost na koroziju. Krom će u prisutnosti kisika spontano stvarati tanki zaštitni sloj oksida debljine 1-3 nm na površini nehrđajućeg čelika koji čini materijal pasivnim. [1,2] Uz krom nehrđajućim čelicima dodaju se i elementi poput nikla, molibdena, dušika, mangana i silicija, svaki sa svojom ulogom u poboljšanju svojstava nehrđajućeg čelika. Nehrđajući čelici dijele se u četiri glavne skupine: austenitni, feritni, martenzitni i duplex nehrđajući čelici. Razlikuju se po udjelima elemenata u sastavu, načinima toplinske obrade te svojoj mikrostrukturi. [2] Iako nehrđajuće čelike karakterizira otpornost na koroziju, postoji niz razloga koji dovode do narušavanja pasivnog sloja oksida zbog čega nehrđajući čelik postaje sklon korodiranju. Stabilnost pasivnog sloja mogu ugroziti vrlo agresivni korozijski okoliši ili jako kisele sredine, razni mehanički procesi kao što su zavarivanje, rezanje i brušenje tijekom proizvodnje koji uzrokuju zagađenja na površini nehrđajućeg čelika poput čestica slobodnog željeza. [1,2] Nehrđajući čelici sklone su lokaliziranim oblicima korozije poput jamičaste korozije i korozije u procijepu. [2] Iz navedenog razloga često se nehrđajućim čelicima provodi postupak pasivacije koji uključuje uklanjanje slobodnog željeza i ostalih zagađenja s površine pomoću na primjer dušične ili limunske kiseline sa svrhom poboljšanja zaštitnog sloja oksida i smanjenja mogućnosti pojave korozije. [1] Iznimno je bitno imati informacije o pasivnom stanju nehrđajućih čelika kako bi se pravovremeno reagiralo i spriječilo narušavanje okoliša, tehničkih sustava i funkcija primjene zbog korozije te smanjili troškovi posljedica korodiranja materijala. Danas postoji čitav niz metoda kojima se ispituje pasivno stanje nehrđajućih čelika što je i tema ovog završnog rada. Biti će objašnjene metode iz ASTM normi te najčešće korištene metode poput rendgenske fotoelektronske spektroskopije, Auger elektronske spektroskopije, cikličke potenciodinamičke polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Navedene su i neke od novijih tehnika te provedena istraživanja u kojima su navedene novije tehnike primijenjene. Također su spomenuti i mjerni uređaji raznih proizvođača koji se koriste za testiranje pasivacije.

## 2. TEORIJSKI DIO

### ASTM STANDARDI

Nakon pasivacije nehrđajućih čelika potrebno je provesti daljnje testiranje kako bi se potvrdilo da je uistinu postignuto pasivno stanje prije nego se materijali odobre za samu uporabu. ASTM International definirala je standarde ASTM A967 i ASTM A380 u kojima je između ostalog predložen i niz metoda za ispitivanje učinkovitosti provedene pasivacije nehrđajućih čelika. Metodama se utvrđuje postojanje pasivnog sloja na površini materijala a temelje se na detektiranju prisutnosti slobodnog željeza na površini nehrđajućeg čelika. Sva su ispitivanja kvalitativna i koriste se kao prolaz/pad testovi. Pad na testu ukazuje na neuspješno provođenje postupka pasivacije te je takav nehrđajući čelik skloniji korodiranju. [3]

#### **Test uranjanja u vodu (engl. *Water Immersion Test*)**

Uzorak se uranja u nehrđajući spremnik napunjen destiliranom vodom na 1 sat a zatim uklanja iz destilirane vode i ostavlja sušiti na zraku 1 sat. Navedeni postupak provodi se najmanje 24 sata odnosno ciklus se ponavlja najmanje 12 puta. Nakon što je test završen uzorak se pregledava te za dobivanje prolazne ocjene ne smije biti uočena pojava hrđe. [3]

#### **Test visoke vlažnosti (engl. *High Humidity Test*)**

Uzorak se stavlja u ormarić za vlažnost pri radnim uvjetima od 97% vlažnosti zraka i 35-40°C na minimalno 24 sata. Nakon proteka vremena testiranja uzorak se proučava i prolazi test ako ne pokazuje nikakve znakove hrđanja. [3]

#### **Test vlažnom krpom (engl. *Damp Cloth Test*)**

Čista tkanina dobro natopljena destiliranom ili demineraliziranom vodom postavlja se na površinu uzorka koja je temperature 10°C ili više na period ne kraći od 60 minuta. Tkanina se čitavo vrijeme održava vlažnom te ju je dozvoljeno koristiti samo za jedno ispitivanje kako bi se spriječio rizik zagađenja. Nakon uklanjanja vlažne tkanine, uzorak se suši na zraku te se provodi pregled površine uzorka. Ukoliko nisu prisutni znakovi hrđanja smatra se da je ranije provedeni postupak pasivacije zadovoljavajući. Veličina vlažne tkanine koja se koristi za ispitivanje mora biti najmanje 130 cm<sup>2</sup> pa je test posebno koristan za testiranje velikih dijelova nehrđajućeg čelika. [3]

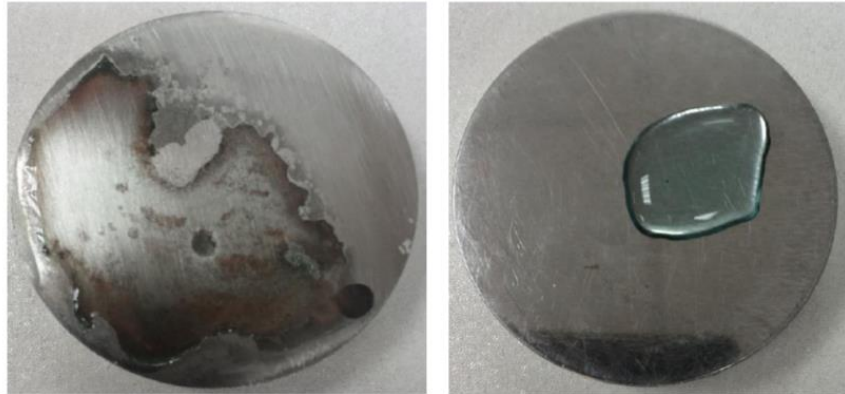


### Test uranjanja u kipuću vodu (engl. *Boiling Water Immersion Test*)

Ispitni uzorak se najmanje 30 minuta uranja u destiliranu vodu u nehrđajućem spremniku koja se zagrijava na temperature 95-100°C. Nakon tog perioda, zagrijavanje se zaustavlja i uzorak ostavlja u nehrđajućem spremniku da se hladi 3 sata. Poslije 3 sata, uzorak se vadi iz spremnika i stavlja na ručnik te ostavlja sušiti na zraku 2 sata. Na uzorku ne smije započeti hrđanje za prolaznu ocjenu. [3]

### Test bakrovim sulfatom (engl. *Copper Sulfate Test*)

Ispitna otopina priprema se otapanjem 4 g bakrova sulfata pentahidrata u 250 mL destilirane vode u što se zatim dodaje 1 mL 95-100% sumporne kiseline. Dobivena otopina nanosi se na površinu uzorka i ostavlja minimalno 6 minuta. Po potrebi dodatno nanositi otopinu kako bi površina bila mokra svo vrijeme provođenja testa. Nakon završetka testa površina se ispire i suši pazeći pri tome da se ne uklone naslage u slučaju njihova nastajanja. Površina uzorka pregledava se te na njoj ne smiju biti prisutne naslage bakra. [3] Pojava bakrenih naslaga (smeđa boja, kao novčić) na površini uzorka ukazuje na prisutnost željeza. Dogodit će se redoks reakcija u kojoj željezo reducira bakrove (II) katione do elementarnog bakra koji taloži na površinu uzorka:  $\text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ . [4]



Slika 1. Rezultati testa bakrovim sulfatom na nepasiviranom (lijevo) i pasiviranom uzorku (desno) [4]

Metoda nije prikladna za ispitivanje svih vrsta nehrđajućih čelika. Njezino se korištenje preporučuje za testiranje austenitnih nehrđajućih čelika AISI oznaka 200 i 300, duplex nehrđajućih čelika te feritnih nehrđajućih čelika AISI oznake 400 sa minimalno 16% kroma. Ne preporučuje se za martenzitne nehrđajuće čelike AISI oznake 400 i feritne nehrđajuće čelike AISI oznake 400 sa manje od 16% kroma. Ove vrste čelika zbog male količine kroma mogu pasti test odnosno pokazati pojavu reakcije bez obzira na prisutnost ili odsutnost željeza i ostalih nečistoća na površini što daje pogrešan uvid u stvarno stanje nehrđajućeg čelika. [3]

### **Kalijev fericijanid-dušična kiselina test (engl. *Potassium Ferricyanide-Nitric Acid Test*)**

Često korišten naziv za test je i feroksil test (engl. *Ferroxyl test*). Ova metoda velike je osjetljivosti što znači da može detektirati prisutnost vrlo malih količina slobodnog željeza. Potrebna otopina priprema se dodavanjem 10 g kemijski čistog kalijevog heksacijanoferata(III) u tikvicu od 1000 mL u kojoj se nalazi 500 mL destilirane vode. Zatim se dodaje 30 mL 70% dušične kiseline te otopina miješa i razrjeđuje destiliranom vodom do oznake za 1000 mL. Otopina za testiranje mora biti svježna pa se priprema na dan ispitivanja. Pripremljena otopina nanosi se na površinu uzorka. Već kroz 30 sekundi dolazi do pojave plavog obojenja u prisutnosti slobodnog željeza a u takvom slučaju uzorak pada na testu. Sporije razvijanje obojenja te svjetlije nijanse plave boje ukazuju na postojanje željezovih oksida. [3]



Slika 2. Rezultati feroksil testa [5]

Baš kao i test bakrovim sulfatom i ova metoda ima svoja ograničenja u primjeni. Prikladna je za ispitivanje austenitnih nehrđajućih čelika AISI oznaka 200 i 300 ali nije prikladna za ispitivanje feritnih i martenzitnih nehrđajućih čelika AISI oznake 400. Kod njih će kao što je objašnjeno kod testa bakrovim sulfatom možda doći do netočnih testiranja. Metoda se ne smije koristiti ni za proučavanje nehrđajućih čelika koji su dio prehrambene industrije. [3]

### **Test slanim sprejom (engl. *Salt Spray Test*)**

Test slanim sprejom laboratorijski je proces testiranja u kojem se ostvarivanjem kontroliranog korozivnog okoliša ispituje otpornost na koroziju. Norma ASTM B117 opisuje standardnu praksu za provođenje testa slanim sprejom. Ispitivanje se provodi u specijaliziranim komorama za test slanim sprejom pri povišenoj temperaturi od 35°C tako da se 5% otopina NaCl raspršuje po površini uzorka. pH se održava neutralnim u rasponu od 6,5 do 7,2. Raspršivanje otopine je konstantno tijekom provođenja testa a vrijeme testiranja određuje se ovisno o vrsti ispitnog materijala. Što je materijal veće otpornosti prema koroziji to je duže vrijeme testiranja bez pojave znakova korozije. Budući da su stvarni vanjski uvjeti u kojima se

primjenjuju nehrđajući čelici bitno drugačiji od onih kojima su izloženi tijekom testa, ne može se na temelju podataka dobivenih ispitivanjem predvidjeti realno ponašanje nehrđajućih čelika. Veća je primjenjivost metode za usporedbu različitih premaza na nehrđajućem čeliku. Promatraju se razlike u vremenima tijekom kojih premazi pružaju zaštitu odnosno vremena u kojima nije započeto korodiranje. [6,7]



Slika 3. Aparatura (lijevo) i uzorci (desno) za provođenje testa slanim sprejom [7]

## NAJISTAKNUTIJE METODE

Pojašnjene metode ASTM standarda daju samo kvalitativni uvid te je za kvantifikaciju i dublje razumijevanje pasivnog stanja nehrđajućeg čelika potrebno primijeniti druge metode. Često se za ispitivanje pasivnog stanja koriste elektrokemijska mjerenja poput određivanja potencijala otvorenog kruga, linearni polarizacijski otpor, potencioštatička i potenciodinamička polarizacija, galvanostatička polarizacija [8] te dvije metode koje će biti objašnjene u nastavku a to su ciklička potenciodinamička polarizacija (engl. *Cyclic Potentiodynamic Polarization* - CPDP) i elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS). CPDP najveću primjenu pronalazi u procjeni osjetljivosti nehrđajućeg čelika na lokaliziranu koroziju kao što su jamičasta korozija i korozija u procijepu time pružajući informacije o propadanju pasivnosti. [9] EIS metodom mogu se dobiti informacije o stanju pasivnog sloja oksida na površini i korozijskoj otpornosti na temelju rezultata mjerenja i ekvivalentnih električnih krugova koji daju uvid u razne električne, elektrokemijske i fizikalne procese koji se događaju na međufaznoj površini. [10] Osim toga, često su korištene i analitičke metode za karakterizaciju površine. U nastavku će biti objašnjene Auger elektronska spektroskopija (engl. *Auger Electron Spectroscopy* - AES) i rendgenska fotoelektronska

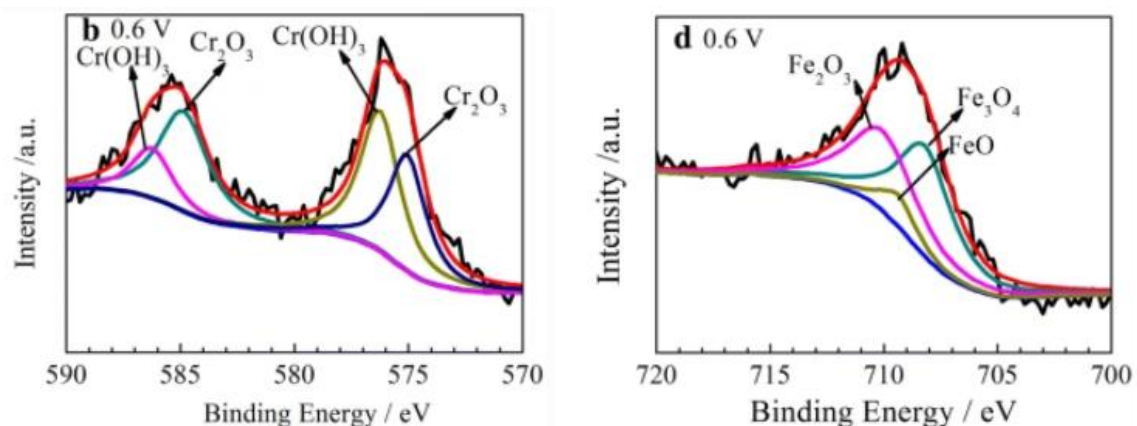
spektroskopija (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS). Za XPS uobičajen je i naziv elektronska spektroskopija za kemijsku analizu (engl. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*- ESCA). AES i XPS daju uvid u kemijski sastav pasivnog sloja oksida i površine legure pri čemu su od najveće važnosti omjeri željeza i kroma. Jedan od načina rada dozvoljava i analizu dubine profila kojom se može pratiti povećanje ili smanjenje udjela određenih komponenti legure kroz debljinu pasivnog sloja. Jedna od najvažnijih primjena je i određivanje debljine zaštitnog sloja oksida na površini praćenjem profila kisika. Dakle, praćenje promjena i kvantifikacije željezovih i kromovih oksida i hidroksida te ostalih elemenata legure omogućavaju nam tumačenje mehanizama pasivacije, raspada pasivnog sloja odnosno pasivnosti te pojava lokaliziranih oblika korozije. [11,12]

### **Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*- XPS)**

XPS temelji se na fotoelektričnom efektu. Kada se rendgensko zračenje koje je niskih energija (manje od ~6 keV) usmjeri na uzorak dolazi do izbacivanja fotoelektrona iz atoma. Kinetičke energije emitiranih fotoelektrona mjere se te su funkcija veznih energija elektrona. Vezna energija elektrona govori koliko je snažno elektron vezan za orbitalu u kojoj se nalazi odnosno to je energija potrebna za izbacivanje elektrona iz atoma. Računa se oduzimanjem kinetičke energije elektrona i radne funkcije od energije rendgenskog zračenja. [13] Na XPS spektru prikazuju se vezne energije na x-osi pri čemu skala ide od većih prema manjim vrijednostima i broj emitiranih elektrona odnosno intenzitet na y-osi. XPS spektar sadrži pikove fotoelektrona i Auger elektrona a neelastično raspršeni elektroni doprinose pozadini. Nastanak Auger elektrona objašnjen je u poglavlju Auger elektronske spektroskopije. Pikovi fotoelektrona se općenito opisuju kao jednostavniji, uži i jačih intenziteta u usporedbi s Augerovim. [11] Vezna energija fotoelektrona neovisna je o energiji rendgenskog zračenja odnosno biti će ista u slučaju korištenja različitih izvora X-zračenja dok je vezna energija Auger elektrona ovisna o energiji rendgenskog zračenja a samim time i izvorom njegovog zračenja. Zato je korištenjem različitih izvora rendgenskog zračenja moguće razdvojiti preklapanja pikova foto i Auger elektrona, ako je to potrebno. Neelastično raspršeni elektroni su oni elektroni koji izgube dio svoje energije prije emitiranja iz uzorka radi jednog ili dva neelastična sudara. Naime, fotoelektroni su samo oni elektroni koji napuštaju atom bez sudara. [13]

Prikupljanje podataka većinom uključuje snimanje istražnog spektra kako bi se odredili prisutni elementi a zatim se snima spektar visoke rezolucije za dobivanje jasnijih uvida u pikove elementa koji je od interesa. [13] Budući da vezna energija elektrona ovisi o atomu, orbitali i

njegovoj kemijskog okolini, na temelju njihovih vrijednosti to jest mjestu pojave pikova na spektru mogu se identificirati atomske vrste u nekom uzorku. Pikovi na spektru označuju su elementom i orbitalom iz koje je elektron emitiran. Za identifikaciju pikova koriste se razne referentne knjige i softverski paketi. [13] Broj detektiranih elektrona (intenzitet) točnije površina pika ukazuje na relativnu količinu pojedinih atoma. [14] Prilikom kvantifikacije posebno se u obzir mora uzeti faktor osjetljivosti i preklapanje pikova. Za detaljnije informacije o postupku kvalitativne i kvantitativne analize može se pogledati literatura [13]. Prednost XPS analize u odnosu na AES je mogućnost određivanja kemijskog stanja atoma. Najbliži susjedni atomi i oksidacijsko stanje atoma utječe na vezne energije što uzrokuje takozvani kemijski pomak. Kada je atom vezan na atom drugog elementa zbog razlika u njihovoj elektronegativnosti gustoća elektronskog oblaka nije jednoliko raspodijeljena između atoma te nastaje par efektivno pozitivnog i negativnog iona. Prijelaz naboja ovisi o vrsti veze između atoma. U kovalentnim vezama dolazi do djelomičnog prijenosa naboja dok je u ionskoj vezi on potpun. Atomu efektivno pozitivnog naboja uočiti će se povećanje vezne energije dok će atom efektivnog negativnog naboja imati smanjenu veznu energiju u odnosu na veznu energiju čistog elementarnog stanja. [11] Vezna energija mijenja se i različitim oksidacijskim stanjem atoma. Što je oksidacijski broj veći to raste vezna energija. Naime, ako je atom već izgubio elektron odnosno ima pozitivan naboj teže je ukloniti elektron pa je i vezna energija veće vrijednosti. Napominje se kako navedeni utjecaji i objašnjenja ne moraju uvijek biti primjenjivi te je potrebno provjeriti literature pri nego se neočekivani pik u spektru identificira kao novo oksidacijsko stanje atoma. [13] Za bolje predočavanje navedenih teorijski činjenica, iz rada [15] preuzeta je slika 4. kao primjer izgleda XPS spektra.

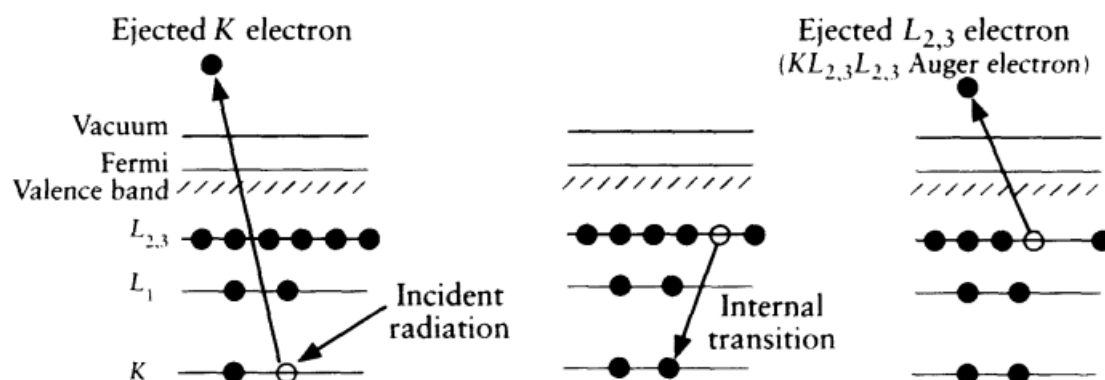


Slika 4. Primjer izgleda XPS spektra, u ovom slučaju Cr 2p<sub>3/2</sub> (lijevo) i Fe 2p (desno) u pasivnom sloju na 304 nehrđajućem čeliku [15]

Postoji niz varijacija tehnike koji su razvijeni s ciljem dobivanja novih saznanja. Jedan od njih je i analiza dubine profila. Eksperiment se provodi tako da se prikupe XPS podatci a zatim se kratko vrijeme raspršivanjem inernim ionskim plinom (najčešće  $\text{Ar}^+$ ) uklanja dio materijala s površine nakon čega se XPS podatci opet prikupljaju. Postupak se ponavlja do postizanja željene dubine površine. Dubinski profil prikazuje ovisnost koncentracija atoma u funkciji vremena raspršivanja inernim ionskim plinom. Provođenjem analize dubine dobivaju se informacije o kemijskom sastavu kroz dubinu površine te je moguće odrediti debljinu površinskog sloja oksida. Neke od ostalih varijacija XPS tehnike su: rendgenska fotoelektronska spektroskopija pod kutom (engl. *Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy*-ARXPS) i rendgenska fotoelektronska spektroskopija blizu tlaka okoline (engl. *Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy*- NAP-XPS). [13]

### Auger elektronska spektroskopija (engl. *Auger Electron Spectroscopy* - AES)

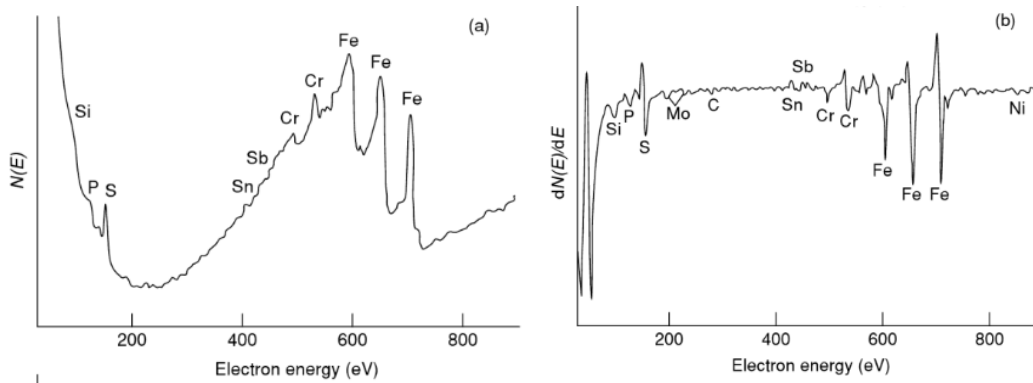
Dovođenje snopa elektrona dovoljne energije (najčešće 3-30 keV [16]) uzrokuje izbacivanje elektrona iz osnovne ljuske atoma te on prelazi u pobuđeno stanje. Pobuđeni atom se relaksira prelaskom elektrona iz vanjske ljuske na sada prazno mjesto u osnovnoj ljusci koja je nižeg energetskog stanja. Prisutni višak energije otpušta se emisijom elektrona koje nazivamo Auger elektronima. Nastajanje Auger elektrona prikazano je na slici 5. Kinetička energija emitiranih Auger elektrona ovisna je o karakteristikama atoma koji se pobuđuje odnosno razlikama u veznim energijama ljuski između kojih se događaju elektronski prijelazi. Iz tog razloga mjerenje kinetičke energije Auger elektrona koristi se za kemijsku analizu odnosno identifikaciju atoma prisutnih u određenom uzorku. [12]



Slika 5. Relaksacija pobuđenog atoma emisijom Auger elektrona [17]

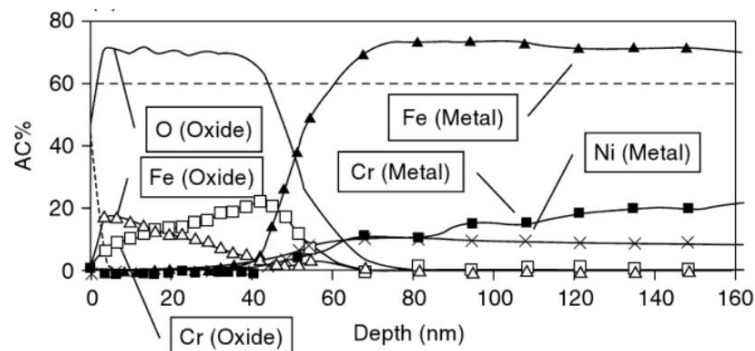
Rezultati provedenog mjerenja prikazuju se Augerovim spektrima, na dva načina. Normalan način prikazivanja Augerovog spektra pokazuje ovisnost broja detektiranih elektrona o njihovoj kinetičkoj energiji dok diferencijalan način prikazivanja pokazuje ovisnost derivacije

broja detektiranih elektrona o njihovoj kinetičkoj energiji. [16] Usporedba izgleda dviju načina prikazivanja rezultata dana je na slici 6. Često se koristi diferencijalni Augerov spektar jer omogućuje jasnije raspoznavanje pikova. Kao i kod XPS, iz položaja pikova identificiraju se atomi a iz intenziteta pikova pojedinih elemenata moguće je matematički odrediti njihovu koncentraciju. AES spektrima teže se provodi kvantitativna analiza nego XPS spektrima. [12]



Slika 6. Primjer Auger spektra nepasivirane površine nehrđajućeg čelika u: a) normalnom načinu i b) diferencijalnom načinu [12]

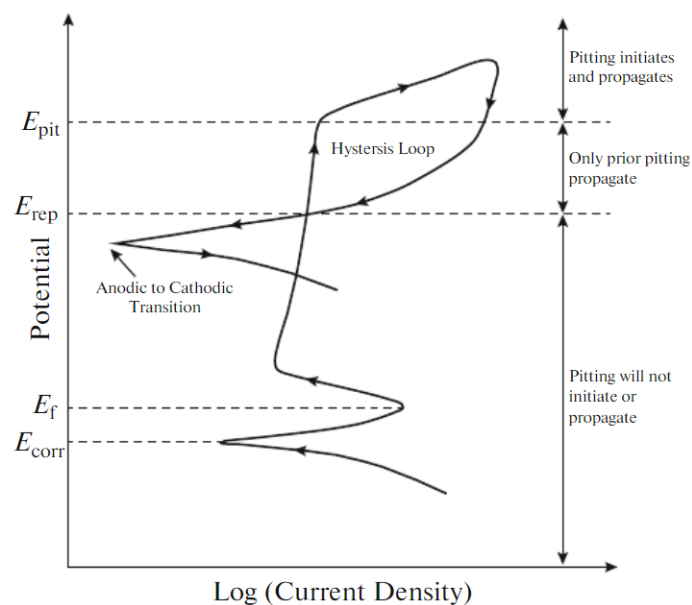
Kemijski pomaci koji su posljedica promjena oksidacijskog stanja registriraju se i u AES spektrima ali su kompleksniji za identifikaciju zbog uključenosti tri energetska nivoa u Auger procesu te se iz toga razloga velika prednost daje XPS. [16] Velika je prednost i primjena AES tehnike u snimanju dubinskih profila. Kombinacijom AES sa raspršivanjem ionskim snopom metoda je modificirana i provodi se analiza dubine profila kako je i objašnjeno u poglavlju XPS. Dobiveni spektri prikazuju ovisnost intenziteta Auger elektrona o vremenu raspršivanja što je dovoljno dobar prikaz za kvalitativnu analizu ali je za kvantitativnu potrebno pretvoriti vrijeme raspršivanja u dubinu a intenzitet u koncentraciju atoma. [12] Na slici 7. pokazan je izgled profila dubine dobivenog AES metodom. AES spektar temelj je i pretražne Auger mikroskopije (engl. *Scanning Auger Microscopy*- SAM) kojom se stvaraju mape elemenata što je još jedan način izvođenja metode. [12]



Slika 7. Primjer profila dubine oksida na nehrđajućem čeliku [12]

## Ciklička potenciodinamička polarizacija (engl. *Cyclic Potentiodynamic Polarization-CPDP*)

Ciklička potenciodinamička polarizacija opisana je ASTM G61 normom. Snimanje ovisnosti struje o potencijalu započinje pri korozijskom potencijalu ( $E_{kor}$ ) te se brzinom od 0.6 V/h  $\approx 1,66$  mV/s potencijali kreću u anodnom smjeru sve do postizanja struje od 5 mA a zatim se potencijali okreću nazad u katodnom smjeru. Povratno skeniranje može se vršiti do zatvaranja histerezne petlje ili do postizanja korozijskog potencijala. [9] Kao rezultat mjerenja dobiva se CPDP krivulja na grafu sa potencijalom na y-osi i gustoćom struje na x-osi. Slika 8. prikazuje tipičan izgled CPDP krivulje uz označene sve njezine dijelove i parametre koji će biti spomenuti nadalje u tekstu.



Slika 8. Primjer izgleda CPDP krivulje sa označenim korozijskim parametrima [18]

Uz poznavanje korozijskog potencijala, ključan parametar dobiven provedenim CPDP mjerenjem za procjenu otpornosti na jamičastu koroziju je razlika između potencijala jamičaste korozije i potencijala repasivacije. Potencijal jamičaste korozije je onaj potencijal kod kojeg dolazi do naglog porasta gustoće struje na anodnoj krivulji što ukazuje na aktivaciju površine odnosno probijanje pasivnog sloja oksida zbog nastanka jamičaste korozije. Potencijal repasivacije očitava se na mjestu gdje krivulja dobivena kretanjem potencijala u katodnom smjeru siječe krivulju dobivenu kretanjem potencijala u anodnom smjeru odnosno predstavlja potencijal pri kojem anodna gustoća struje postiže najnižu vrijednost tijekom snimanja u katodnom smjeru. Pri potencijalu repasivacije zaustavlja se napredovanje jamičaste korozije. [18] Što su potencijal jamičaste korozije i potencijal repasivacije pozitivnijih vrijednosti to je materijal otporniji na pojavu lokalizirane korozije. [9] Budući da krivulja kretanja potencijala

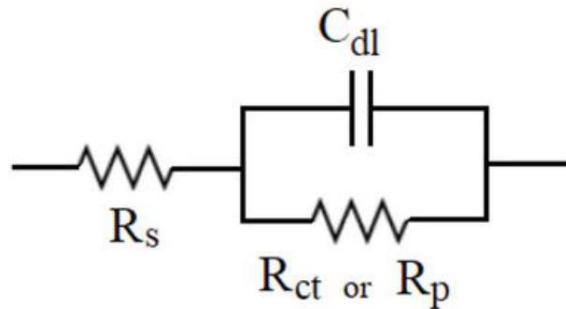


u anodnom smjeru i krivulja kretanja potencijala u katodnom smjeru nisu jednake pojavljuje se histerezna petlja. Što je veća razlika između potencijala jamičaste korozije i potencijala repasivacije te između gustoća struja anodne i katodne krivulje to je površina histerezne petlje veća. Veća površina histerezne petlje govori da je i veća narušenost pasivnog stanja odnosno agresivnije je napredovanje korozije. Postoje dvije vrste histereze: pozitivna i negativna. Pozitivna histereza javlja se u slučaju kada je veća gustoća struje tijekom snimanja pomicanja potencijala u katodnom smjeru nego u anodnom. Veća gustoća struje u katodnom smjeru ukazuje na veću aktivnost površine točnije na smanjenje pasivnosti zbog pojave jamičaste korozije. Pojava negativne histereze govori da je gustoća struje u anodnom smjeru veća nego u katodnom i time da je stupanj pasivacije veći. Potencijal prijelaza anodno u katodno je potencijal pri kojem anodna gustoća struje prelazi u katodnu gustoću struje te se pomoću njega dobivaju informacije o stabilnosti pasivnog sloja na površini promatranog materijala. [18] Ako je potencijal prijelaza anodno u katodno veći od korozijskog potencijala, korodirana područja na površini bit će pozitivnija od nekorodiranih područja te će se ponašati kao katoda čime će njihovo daljnje korodiranje biti zaustavljeno. S druge strane, negativniji prijelaz anodno u katodno od korozijskog potencijala govori da će se korodirana područja ponašati kao anode i njihovo korodiranje nastavlja. [19]

### **Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS)**

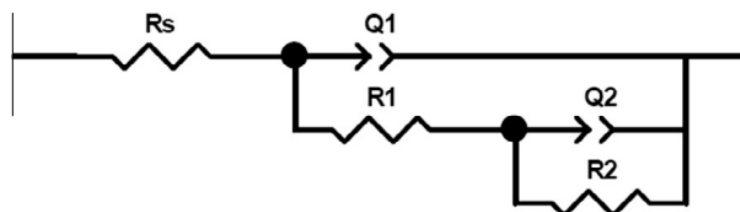
Elektrokemijskom sustavu dovodi se izmjenični signal u obliku potencijala ili struje malih amplituda (5-15 mV) u određenom području frekvencija (10 kHz - 10 mHz) te se mjeri odgovor sustava u obliku potencijala ili struje a zatim preračunava i bilježi kao impedancija. [20] Impedancija se sastoji od realne komponente (otpor) i imaginarne komponente (reaktancija) te predstavlja otpor protoku elektrona odnosno izmjeničnoj struji. [20,21] EIS podatci prikazuju se Nyquist ili Bodeovim dijagramima. Nyquist prikaz pokazuje realnu komponentu impedancije na x-osi a imaginarnu komponentu na y-osi. Bodeov prikaz pokazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije ili faznog kuta o logaritmu frekvencije. [21] Analiza dobivenih podataka najčešće se provodi usklađivanjem podataka s određenim ekvivalentnim električnim krugom čime se omogućuje interpretacija spektara. Naime, međufazna površina elektroda/elektrolit može se predočiti električnim krugom sastavljenim od otpornika, R i kondenzatora, C koji su fizička reprezentacija elektrokemijskih procesa koji se odvijaju. [21] Slika 9. prikazuje Randlesov ekvivalentni električni krug koji se najčešće koristi za predočavanje međufazne površine elektroda/elektrolit

sa karakterističnim parametrima čije se vrijednosti mogu odrediti fitanjem podataka iz EIS dijagrama.  $R_s$  označava otpor elektrolita ili omski otpor (otpor elektrolita između radne i referentne elektrode),  $R_{CT}$  ili  $R_p$  je otpor prijenosu naboja ili polarizacijski otpor, a  $C_{DL}$  je oznaka za kapacitet dvosloja. [22] Za objašnjenje određivanja parametara iz EIS dijagrama pogledati literaturu [22].

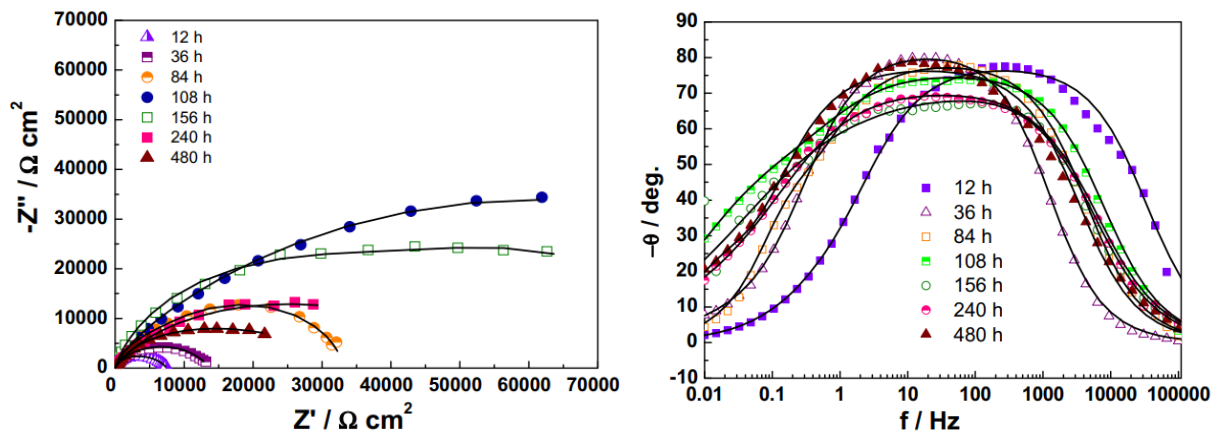


Slika 9. Randles-ov ekvivalentni električni krug [22]

Budući da su pasivnost i karakteristike pasivnog sloja povezane sa raznim procesima gibanja iona i elektrona u oksidnom sloju, ti se procesi također mogu predstaviti elementima ekvivalentnog električnog kruga. Odabirom ekvivalentnog električnog kruga koji nakon fitanja daje najbolje poklapanje s EIS dijagramom dobivenim mjerenjem, moguće je dobivenim brojčanim vrijednostima parametara elemenata ekvivalentnog električnog kruga pripisati značenja koja daju uvid u pasivno ponašanje nehrđajućeg čelika. [10] U literaturi [10] prikazano je 6 vrsta modela ekvivalentnog električnog kruga metal/pasivni film/otopina te je objašnjen način odabira pogodnog ekvivalentnog električnog kruga za provedeno EIS mjerenje kojim se istražuje pasivno stanje AISI 304 nehrđajućeg čelika. Kao primjer informacija koje je moguće izvesti iz proučavanja dobivenih vrijednosti parametara uzeto je istraživanje pasivnosti 403 feritnog nehrđajućeg čelika u lužnatim uvjetima uz prisutnost klorida iz literature [23]. Na slici 10. prikazan je korišteni ekvivalentni električni krug a na slici 11. prikazani su Nyquistov i Bodeov dijagram EIS mjerenja.



Slika 10. Ekvivalentni električni krug primijenjen u istraživanju pasivnosti feritnog nehrđajućeg čelika u lužnatoj otopini i prisutnosti klorida [23]



Slika 11. Nyquist (lijevo) i Bode (desno) dijagram EIS mjerenja istraživanja pasivnosti feritnog nehrđajućeg čelika u lužnatoj otopini i prisutnosti klorida [23]

Iz Nyquistovog prikaza vidi se porast ukupne impedancije s vremenom do 156h što ukazuje na poboljšanje pasivnog ponašanja a zatim počinje opadanje impedancije što ukazuje na povećanje osjetljivosti na koroziju. U ekvivalentnom električnom krugu  $R_s$  predstavlja otpor elektrolita,  $Q_1$  kapacitivno ponašanje pasivnog sloja,  $R_1$  otpor putovanju iona kroz pasivni sloj,  $Q_2$  kapacitivno ponašanje na međufaznoj površini i  $R_2$  otpor prijenosu naboja.  $Q$  je element s konstantnom fazom koji daje informacije o hrapavosti površine, stvaranju poroznosti i rasporedu aktivnih mjesta na površini. Zbroj  $R_1$  i  $R_2$  daje  $R_p$  odnosno polarizacijski otpor. Porast  $Q$  vrijednosti povezuje se sa nastajanjem defekata u pasivnom sloju oksida što je praćeno smanjenjem  $R$  vrijednosti zbog narušavanja pasivnog sloja i opadanja pasivnosti. Najvažniji parametar je  $R_p$  koji se općenito koristi kao mjera otpornosti materijala na koroziju. Što je vrijednost polarizacijskog otpora veća to pasivni sloj oksida pokazuje veća zaštitna svojstva i manja je mogućnost pojave korozije. [23]

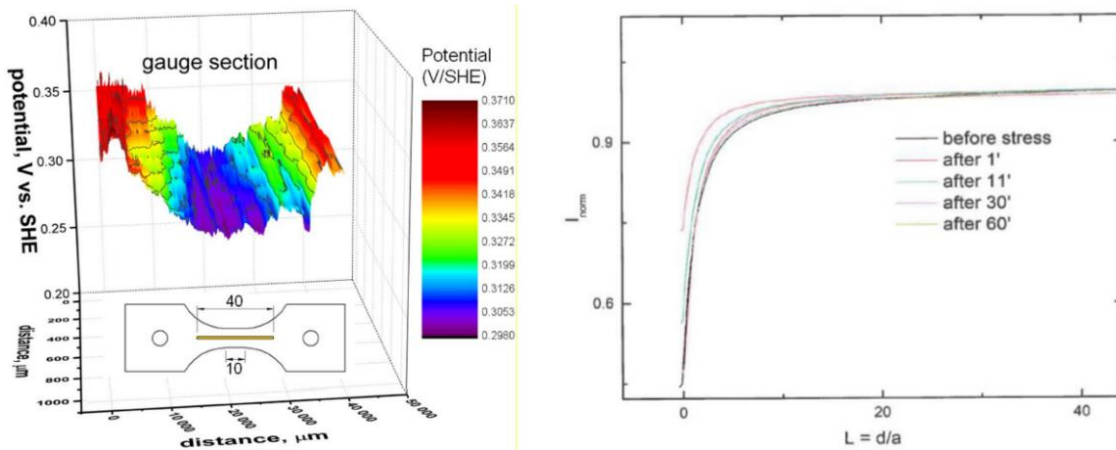
## NAJNOVIJE TEHNIKE I ISTRAŽIVANJA

Osim gore navedenih po primjeni istaknutih metoda, postoji čitav niz tehnika koje je moguće primijeniti za dobivanje informacija o pasivnom stanju nehrđajućih čelika. U nastavku će biti riječ o najnovijim saznanjima i istraživanjima provedenim u navedenom području. Većina eksperimentalnih istraživanja koristi kombinaciju određenog broja različitih metoda za dobivanje detaljnijeg uvida u stanje promatranog materijala. Za razumijevanje pasivnog sloja i smanjenja pasivnosti uz pojavu korozije te ispitivanja faktora koja utječu na navedeno, novija istraživanja često primjenjuju napredne mikroskopije skenirajućom sondom i tehnike temeljene na sinkrotronskom zračenju u kombinaciji s elektrokemijskim mjerenjima. Korištene in situ

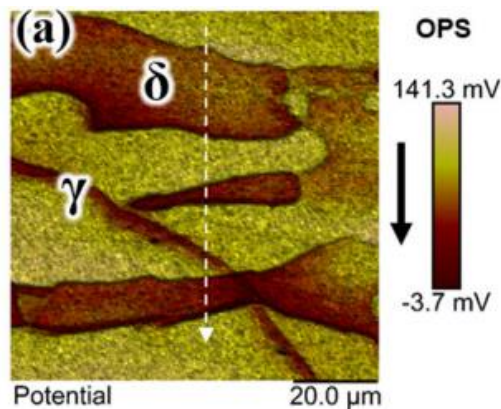
lokalizirane elektrokemijske i mikroskopske tehnike u korozijskoj znanosti su: tehnika pretražnom titrirajućom elektrodom (engl. *Scanning Vibrating Electrode Technique-SVET*), lokalna elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl. *Local Electrochemical Impedance Spectroscopy-LEIS*), tehnika pretražnom referentnom elektrodom (engl. *Scanning Reference Electrode Technique- SRET*), pretražna elektrokemijska mikroskopija (engl. *Scanning Electrochemical Microscopy- SECM*), pretražna Kelvin sonda (engl. *Scanning Kelvin Probe-SKP*), mikroskopija sila s pretražnom Kelvin sondom (engl. *Scanning Kelvin Probe Force Microscopy-SKPFM*), pretražna tunelirajuća mikroskopija (engl. *Scanning Tunneling Microscopy-STM*), mikroskopija atomskih sila (engl. *Atomic Force Microscopy-AFM*), tehnika pretražne ion-selektivne elektrode (engl. *Scanning Ion-Selective Electrode Technique- SIET*) i tehnika pretražnom kapljica ćelijom (engl. *Scanning Droplet Cell Technique- SDC*). [24,25,2] Uz njih postoji i niz analitičkih metoda površinske analize koje se koriste u ispitivanjima poput sinkrotronski bazirane rendgenske difrakcije (engl. *X-ray diffraction-XRD*), rendgenske reflektivnosti (engl. *X-ray reflectivity-XRR*) i rendgenske fluorescencije (engl. *X-ray fluorescence-XRF*). [25]

Koristeći SKP i SECM metodu istraživana je utjecaj vlačnog naprezanja na pasivnost AISI 304 nehrđajućeg čelika. [26] SKP mjeri Volta potencijal koji odgovara potencijalu nehrđajućeg čelika iz čijih se vrijednosti dobivaju informacije o postojanju ili nestajanju pasivnog sloja. SECM metodom mjerena je lokalna struja koja govori o aktivnosti površine nehrđajućeg čelika. Iz SKP analize uočava se da elastično naprezanje ne utječe na potencijal uzorka. S druge strane, plastično naprezanje uzrokuje pad potencijala za 150-200 mV što ukazuje na smanjenje pasivnosti zbog stvaranja dislokacija odnosno novih aktivnih površina a nakon toga slijedi uspostavljanje pasivnog oksidnog sloja na novim površinama zbog čega ponovno raste potencijal. Navedena zapažanja prate i rezultati SECM metode gdje tijekom stvaranja novih površina raste struja a tijekom pasivacije opada. Ispitan je i utjecaj zaostalog naprezanja na pasivnost nove repasivirane površine s dislokacijama te je uočen malo niži potencijal što je moguće posljedica promjena sastava oksidnog sloja ili veće gustoće defekata. Također je prisutna i veća struja odnosno veće gibanje elektrona kroz oksidni sloj što nije poželjno jer može dovesti do nastanka lokalizirane korozije. [26] SKP u kombinaciji s AFM čini SKPFM metodu. [24] Uz SKPFM i elektrokemijska mjerenja (EIS, potenciodinamička polarizacija) karakteriziran je pasivni film duplex nehrđajućeg čelika u različitim korozijskim okolinama. Rezultatima je pokazana veća zaštitna moć pasivnog sloja austenita nego ferita iz viših Volta potencijala austenita. Poboljšanje pasivnosti u dušičnoj kiselini tumači se porastom

Volta potencijala i nestankom razlike između Volta potencijala austenita i ferita. Smanjenje otpornosti prema koroziji utjecajem vodika primijećeno je povećanjem razlike Volta potencijala između ferita i austenita i također je uočeno veće narušavanje feritne nego austenitne faze. Time je prikazana primjenjivost SKPFM i mjerenje Volta potencijala u dobivanju korisnih informacija o pasivnosti nehrđajućih čelika. [27] Primjeri prikazivanja rezultata mjerenja SKP i SECM tehnikama dani su na slici 12. a za SKPFM isto je prikazano na slici 13.



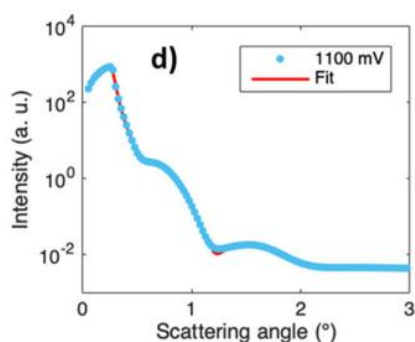
Slika 12. Primjer prikaza rezultata SKP (lijevo) i SECM (desno) mjerenja [26]



Slika 13. Primjer prikazivanja rezultata SKPFM tehnike [27]

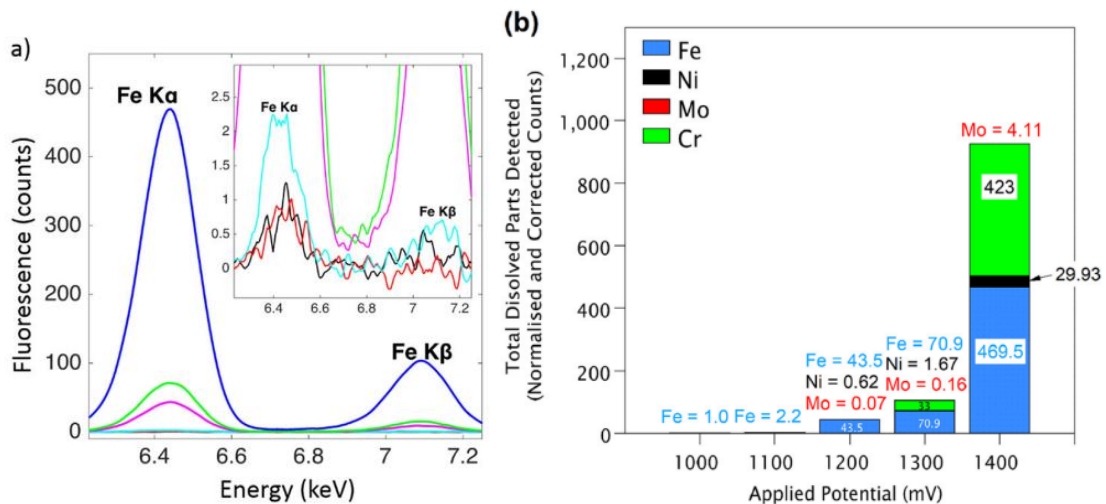
U radu [28] je elektrokemijskim i sinkrotron XRR, XRF i GIXRD mjerenjima praćeno narušavanje pasivnosti super duplex nehrđajućeg čelika u prisutnosti klorida. Elektrokemijskim mjerenjima je uočeno da pri potencijalima nižim od  $1000 \text{ mV}/_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  gustoća struje opada što je karakteristično za pasivno stanje dok pri  $1000 \text{ mV}/_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  započinje porast gustoće struje što označava prijelaz iz pasivnog u transpasivno stanje a nadalje raste gustoća struje s vremenom što ukazuje na kontinuiranu degradaciju pasivnog sloja. Pomoću XRR dobiven je uvid u debljinu i gustoću pasivnog sloja i površine legure. U pasivnom stanju raste debljina pasivnog sloja, tijekom prijelaza iz pasivnog u transpasivno nastavlja rast debljine dok se smanjuje

gustoća pasivnog sloja zbog nastajanja vakancija i anodnog otapanja željeza, na potencijalima višim od 1300 mV/Ag/AgCl smanjuje se debljina pasivnog sloja i postaje hrapaviji. Na slici 14. prikazane su vrijednosti debljina, gustoće i hrapavosti pasivnog sloja kao i primjer izgleda XRR grafa. XRF podacima prati se otapanje elemenata. Pri 900 mV/Ag/AgCl detektirano je prvo otapanje željeza, do 1200 mV/Ag/AgCl njegovo otapanje se povećava i započinje otapanje nikla i molibdena. Tek pri 1300 mV/Ag/AgCl kreće otapanje kroma iz pasivnog sloja a nadalje količine otopljenih elemenata rapidno rastu ukazujući na nedostatak zaštitnog pasivnog sloja i aktivno stanje nehrđajućeg čelika. Slika 15. prikazuje XRF graf na primjeru elementa željeza te daje slikovit pregled otopljenih količina elemenata ovisno o potencijalu. GIXRD koristi se za analizu vrlo tankog vanjskog sloja površine sa velikom rezolucijom i osjetljivošću. Na grafu je uočen niz pikova za kromosome i željezove okside raznih kompozicija što je prikazano na slici 16. Porastom potencijala oni postaju iskrivljeniji i širi zbog promjena sastava i strukture kao posljedica preferiranog otapanja željezovih oksida i obogaćivanja kromovim oksidima te mogućeg nastajanja novih oksida/hidroksida. Također je primijećen pomak pikova kromovih oksida prema višim Braggovim kutovima zbog promjene veličine kristalne rešetke oksida ali za željezove okside isto nije primijećeno. Analiziran je ferit i austenit te iz većeg pomaka pikova za feritni na grafu pokazano veće otapanje željeza u feritu nego austenitu. [28]

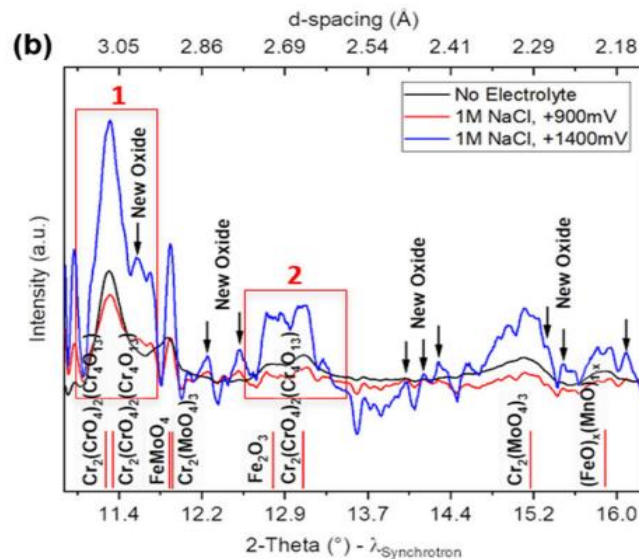


Potential (mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	Passive film		
	Thickness (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Roughness (nm)
OCP	2.1	5.2	0.7
900	3.3	5.0	0.9
1000	3.7	5.0	0.9
1100	3.8	4.7	1.0
1200	4.0	4.3	1.2
1300	3.3	4.0	1.5

Slika 14. Primjer izgleda XRR grafa (gore) i popis podataka o debljini, gustoći i hrapavosti pasivnog filma dobivenih XRR tehnikom (dolje) [28]

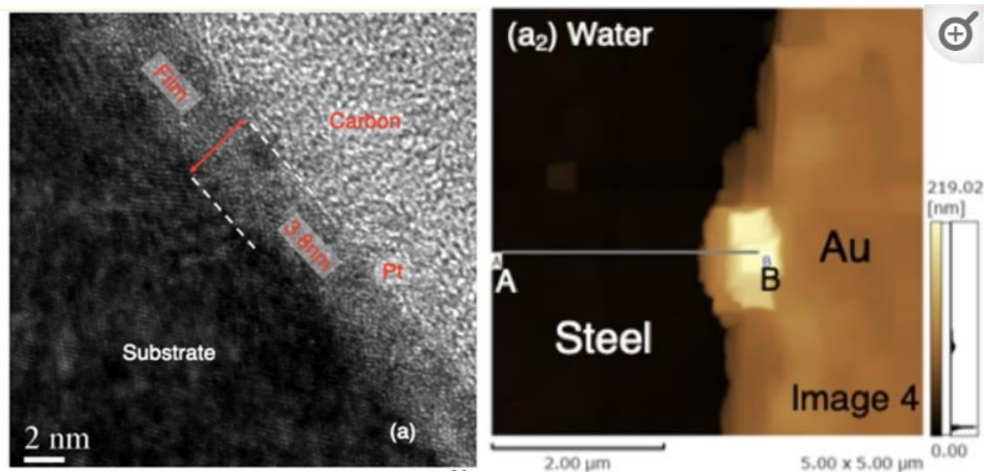


Slika 15. a) Primjer izgleda XRF grafa, b) Usporedni prikaz količina otopljenih elemenata pri određenim potencijalima [28]



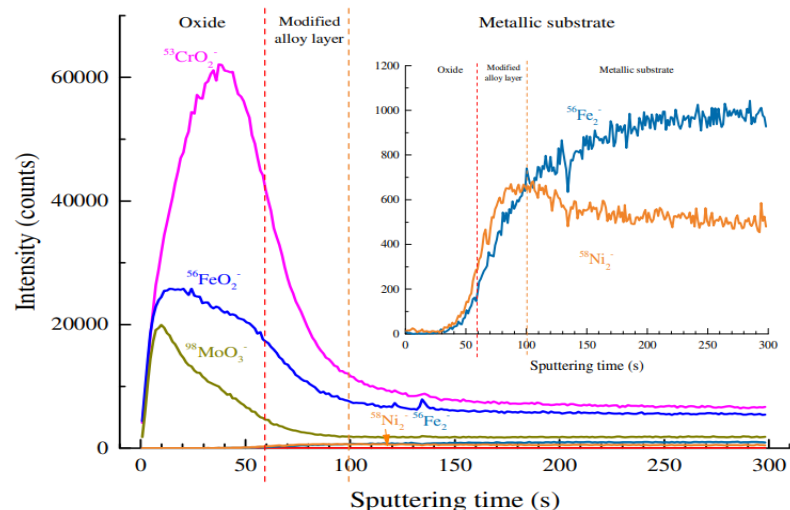
Slika 16. Primjer izgleda GIXRD grafa [28]

U istraživanju iz 2019. predloženo je korištenje AFM kao in situ metode za određivanje debljine pasivnog sloja nehrđajućeg čelika. Izmjerena je debljina pasivnog sloja nehrđajućeg čelika nastalog u vodi te uspoređena s debljinom onog u vakuumu što je dobiveno pretražnom mikroskopijom emisijom elektrona poljem (engl. *Field Emission Scanning Electron Microscope*-FE-STEM). Slika 17. pokazuje izgled FE-STEM i AFM slika. Primijećeno je da je debljina pasivnog sloja veća u vodi nego u vakuumu što bi se trebalo pripisati hidrosilnim grupama i apsorbiranim molekulama vode. Ispitana je i ovisnost debljine sloja o pH vrijednostima te zaključeno kako porastom pH raste i debljina pasivnog sloja. [29]



Slika 17. FE-STEM (lijevo) i AFM (desno) slika pasivnog sloja [29]

Masenom spektrometrijom sekundarnih iona mjerenjem vremena proleta (engl. *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*- ToF-SIMS) in situ su praćene promjene u sastavu i strukturi pasivnog filma na 316L nehrđajućem čeliku s promjenama temperature od 50°C do 300°C u ultra-visokom vakuumu. ToF-SIMS dubinski profil pokazuje da je nastali pasivni sloj bogat željezom i molibdenom u vanjskom sloju a kromom u unutarnjem. Slika 18. prikazuje ToF-SIMS dubinski profil. Zaključeno je da je pasivni sloj stabilan i bez značajnih promjena do 100°C, između 100°C i 250°C dolazi do razgradnje hidroksida i uklanjanja liganda vode zbog čega je veći udio kromovog oksida a pasivni sloj je tanji ali gušći iz istih razloga, na temperaturama višim od 250°C veća je difuzija kroma u unutarnji sloj oksida povećavajući njegov udio pa se udio željezovog oksida smanjuje. [30]



Slika 18. ToF-SIMS dubinski profil [30]



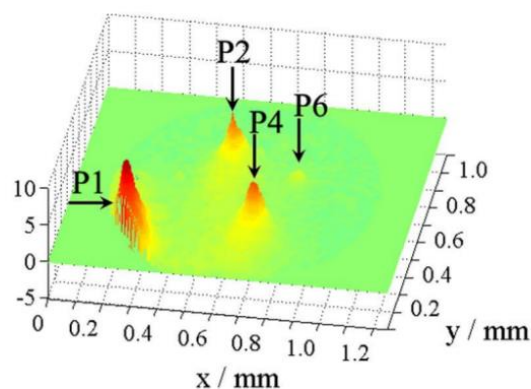
Radom iz literature [31] predložen je novi mjerni protokol za mikroskopsku kemijsku analizu površinskih oksidnih filmova pomoću *hard X-ray photoemission electron microscopy*-HAXPEEM. Provedeno je ispitivanje pasivnog filma feritne i austenitne faze duplex nehrđajućeg čelika stvorenog na zraku i anodnom polarizacijom. HAXPEEM mjerenjem moguće je dobivanje kemijskih informacija iz pojedinačnih zrnaca ferita i austenita na jednom točno određenom mjestu na površini, bez potrebe za destruktivnim uklanjanjem dijela površine raspršivanjem inernim ionskim plinom kao u slučaju AES i XPS. Mjerni protokol sastoji se od postavljanja Pt fiducijalnog markera pomoću FIB-SEM kako bi mjesto promatranja bilo označeno. Zatim se provodi HAXPEEM mjerenje. Prvo se pronalazi Pt oznaka u ultraljubičastom modu a nakon toga se snimanje provodi u XPS načinu rada dobivajući spektre za Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p, O 1s, Mo 3p te je spektar Pt 3d<sub>5/2</sub> snimljen samo za potrebe kalibracije. Naposlijetku se za dobivanje kristalografskih informacija (feritna/austenitna faza, orijentacija) na istom promatranom mjestu primjenjuje elektronska difrakcija povratnim raspršenjem elektrona (engl. *electron backscattering diffraction*- EBSD). Uz dostupne inovativnije eksperimentalne metode promatranja individualnih faza bit će omogućeno daljnje istraživanje i davanje objašnjenja opažanjima poput razlika u korozijskim otpornostima faza i selektivnog otapanja između njih, omogućavajući napretke u korozijskoj znanosti. [31]

Cr components		Cr <sup>0</sup> (at%)	Cr <sup>3+</sup> <sub>ox</sub> (at%)	Cr <sup>3+</sup> <sub>hyd</sub> (at%)	Cr <sub>ox</sub> /Cr <sub>met</sub>
Native	Austenite	51	33	16	0.65
	Ferrite	45	42	13	0.93
After anodic polarization	Austenite	52	48	~0	0.92
	Ferrite	51	49	~0	0.96
FWHM: 1.04 eV for Cr <sup>0</sup> , 2.48 eV for Cr <sup>3+</sup> <sub>ox</sub> and Cr <sup>3+</sup> <sub>hyd</sub> .					
Fe components		Fe <sup>0</sup> (at%)	Fe <sup>2+</sup> (at%)	Fe <sup>3+</sup> (at%)	
Native	Austenite	71	25	~0	
	Ferrite	76	22	~0	
After anodic polarization	Austenite	58	27	15	
	Ferrite	52	29	19	
FWHM: 1.38 eV for Fe <sup>0</sup> , 3.20 eV for Fe <sup>2+</sup> and 3.70 eV for Fe <sup>3+</sup> .					

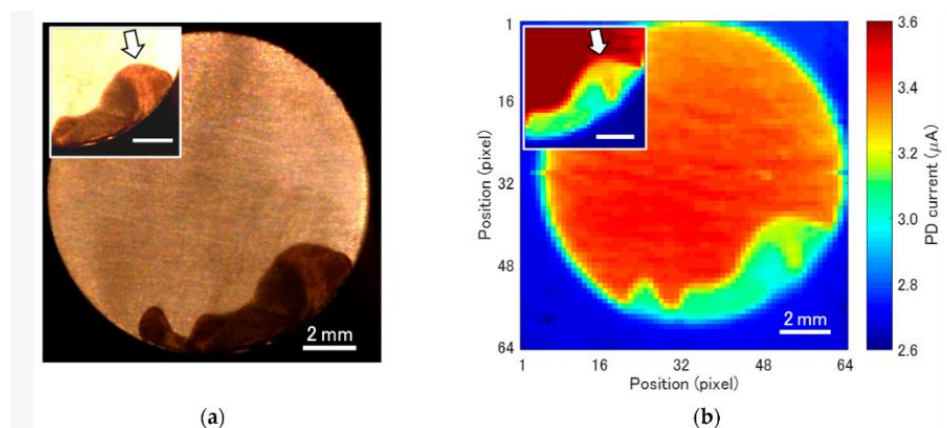
Slika 19. Tablica s podacima kvantitativne XPS analize [31]

Na slici 19. prikazani su rezultati dobiveni iz XPS spektra u obliku postotaka postojanih oksidacijskih stanja kroma i željeza u pasivnom sloju stvorenom na zraku i anodnom polarizacijom iznad individualne austenitne i feritne faze. Na zraku stvoreni pasivni sloj iznad ferita sadrži više Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te je i iz većeg Cr<sub>ox</sub>/Cr<sub>me</sub> omjera za ferit uočena veća debljina oksidnog sloja iznad ferita nego austenita. Nakon polarizacije koncentracije Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rastu za obje faze ali omjer Cr<sub>ox</sub>/Cr<sub>me</sub> za ferit ne mijenja se značajno dok za austenit naglo raste što ukazuje na veći porast koncentracije Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za njega. Zaključuje se da su sastavi pasivnog sloja iznad ferita i austenita različiti i da im anodna polarizacija uzrokuje različite promjene. Iz Fe spektra zapaža se porast željezovih oksida nakon anodne polarizacije. [31]

B. Yuan, Z. Li, S. Tong, L. Li i C. Wang u svom su radu iskoristili novi in-situ pristup mjerenju jamičaste korozije: digitalna holografška slika površine (engl. *Digital Holographic Surface Imaging- DHSI*). Metodom se detektiraju ioni i njihove promjene koncentracija u blizini površine nehrđajućih čelika što je vidljivo na snimljenim mapama faza te se iz navedenog dobivaju informacije o nastanku, propagaciji i repasivaciji metastabilnih jamica. Primjer izgleda mape faza prikazan je na slici 20. Promjene koncentracija iona govore o koroziji budući da na mjestu pojave jamičaste korozije dolazi do lokalnog anodnog otapanja i raste koncentracija metalnih kationa. [32] Za in-situ promatranje korozije u procijepu K. Miyamoto, R. Hiramitsu, C.F. Werner i T. Yoshinobu složili su sustav za mjerenje koji prati promjene i pH i hrapavosti površine. pH promjene prate se pomoću senzora temeljenog na LAPS principu a za promatranje hrapavosti površine u sustav je kombinirana infracrvena svjetlosna sonda. Uočeno je smanjenje pH na mjestima nastanka i napredovanja korozije u procijepu te slika snimljena infracrveno odgovara provjere radi optički snimljenoj slici nakon provedenog eksperimenta što je vidljivo na slici 21. [33]



Slika 20. Primjer izgleda fazne mape gdje pojava žute i crvene boje označava povećanje koncentracije iona i mjesto pojave jamičaste korozije [32]



Slika 21. Usporedba a) optički i b) infracrveno refleksijski snimljenih slika korodirane površine [33]

## MJERNI UREĐAJI ZA ISPITIVANJE PASIVACIJE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Na tržištu se nalazi niz mjernih uređaja za ispitivanje pasivacije sa zadaćom utvrđivanja postojanja pasivnog stanja nehrđajućih čelika. Njihove su glavne prednosti nedestruktivnost, dobivanje brzih rezultata mjerenja te prenosivost zbog čega je omogućeno in situ korištenje. U nastavku je dan pregled nekih od vodećih tvrtki za njihovu proizvodnju uz opis uređaja koje plasiraju. Koslow Scientific Company na tržište plasira tri vrste kompleta za testiranje pasivacije nehrđajućih čelika: Passi-Flash Stainless Steel Passivation Test Kit (3036), Passi-Pipe Explorer Stainless Steel Passivation Test Kit (2027) i Passi-Tester Stainless Steel Passivation Tester (2026). Sva su testiranja temeljena na detekciji pasivnog sloja i slobodnog željeza na površini nehrđajućeg čelika galvanskim procesom. Rezultati se prikazuju na ekranu u milivoltima, pružajući uvid u stanje nehrđajućeg čelika ovisno o tome nalazi li se prikazan rezultat u aktivnom ili pasivnom području vrijednosti. Najnovija verzija 3036 ima i zeleno/crveno žaruljicu koja ukazuje na pasivno/aktivno stanje te zvučni signal za završetak mjerenja. Vrijeme mjerenja je u prosjeku 1 sekunda čime je brži od mjerenja verzijama 2027 i 2026 koje traju otprilike 6 sekundi. Prednost 2027 verzije je njegov oblik dizajniran za pogodnije mjerenje unutar cijevi od nehrđajućeg čelika. Svi testeri su ASME BPE odobreni i imaju N.I.S.T. certifikat kalibracije. [34]



Slika 22. Mjerenje testerom 3036 (lijevo) i testerom 2026 (desno) [35,36]

Marine Care nudi digitalni mjerni uređaj za testiranje pasivnosti Oxilyser 3. Oxilyser 3 temelji se na mjerenju korozijskog potencijala a pomoću ugrađenog algoritma rezultat mjerenja se pretvara te prikazuje vrijednostima skale 0-100 na ekranu. Za prikazivanje rezultata mjerenja koristi se i LED svjetlom koje svijetli zeleno u slučaju postojanja pasivnog stanja i crveno za uzorak koji nije pasivan. Primjenjuje se za testiranje nehrđajućih čelika s 0% molibdena (AISI 304, 321,304L...), s 2% molibdena (AISI 316, 316L,316Ti...) te sa 6% molibdena i duplex

nehrđajućih čelika (duplex 2205, duplex 2507...). [37] Na slici 23. je popis značenja vrijednosti skale rezultata po određenim vrstama nehrđajućeg čelika.

Passivity Value on LCD Display After ~3-10 seconds			Interpretation	
0% Mo (304 a.o.)	2% Mo (316 a.o.)	6% Mo/ duplex		
< 30	< 35	<40	AND ▼	Active and contaminated, surface will not re-passivate.
30-55	35-60	40-65	AND ▲	Wait until stable value has been reached.
30-55	35-60	40-65	AND ▼ OR =	Bad passivity, surface will not re-passivate.
>55	> 60	>65	AND ▼	Wait until stable value has been reached.
>55	>60	>65	AND ▲ OR =	Good passivity.

Slika 23. Objašnjenja rezultata dobivenih Oxilyser-om 3 [37]

Nadalje, Walter Surface Technologies proizvodi Surfox tester pasivnosti a Nitty Gritty Srl proizvodi dva uređaja: Passi Test i Passi Test Plus. Oba proizvođača svoje proizvode temelje na elektrokemijskom mjerenju točnije određivanju potencijala otvorenog kruga (korozijski potencijal). Rezultati mjerenja dobivaju se kroz 15-20 sekundi a njihova vrijednost govori o prisutnosti i kvaliteti pasivnog sloja oksida. Očitana negativna vrijednost ukazuje na testirani nehrđajući čelik koji nije pasivan dok pozitivna vrijednost ukazuje na pasivan uzorak. Rezultate je moguće usporediti. Što je vrijednost pozitivnija to je bolja pasivacija i veća otpornost na koroziju promatranog materijala a što je vrijednost negativnija ona je lošija. [38,39]



Slika 24. Surfox uređaj (lijevo) i Passi Test Plus (desno) [38,40]

### 3. ZAKLJUČAK

Zahvaljujući stvaranju zaštitnog sloja oksida na površini, nehrđajući čelici postižu pasivno stanje i smatraju se korozijski otpornim legurama a zbog svoje korozijske otpornosti pronalaze ogromnu primjenu u svakodnevnom životu. Kroz godine razvijen je velik broj metoda za ispitivanje pasivnog stanja nehrđajućih čelika koje omogućuju proučavanje stvaranja i narušavanja pasivnog sloja te utjecaja raznih vanjskih čimbenika na njegovu postojanost. Kao tema ovog završnog rada, prikazane su najvažnije i najnovije metode za istraživanje pasivnosti nehrđajućih čelika i informacije koje se iz njih dobivaju. Provođenje istraživanja potrebno je za dobivanje činjenica koje se mogu iskoristiti u svrhe poboljšanja svojstva nehrđajućih čelika i dodatne zaštite materijala od korozije. Područje korozijske znanosti kao široko područje pruža mjesta brojnim napredcima. Kao jedna od mogućih opcija je dodatni razvoj in situ tehnika za praćenje korozije. Razvoj novih tehnologija i tehnika poželjan je i potreban za postizanje novih saznanja o pasivnosti, na taj način pružajući pomake u borbi protiv problema korozije.

## LITERATURA

- [1] [What is Passivation? How Does Stainless Steel Passivation Work? \(besttechnologyinc.com\)](https://www.besttechnologyinc.com/what-is-passivation-how-does-stainless-steel-passivation-work/) (pristup 6.kolovoz 2023.)
- [2] Fuertes, N., Use of local electrochemical techniques for corrosion studies of stainless steels, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2016., str. 3-13.
- [3] ASTM A967/A967M – 17 Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States, 2017.
- [4] Mousavi S.M., Barjesteh M.M., Bigdeli A., Chemical Passivation Treatment for Corrosion-Resistant 321 Series Stainless Steels and Detecting The operation by Salt Spray and Copper Sulfate Tests, 2nd international conference on new research in chemistry and chemical engineering, Iran, 2016.
- [5] <https://henkel-epol.com/wp-content/uploads/ferroxyltest-flyer-en-rgb.pdf> (pristup 18. srpanj 2023.)
- [6] ASTM B117 – 11, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States, 2011.
- [7] The salt spray test and its use in ranking stainless steels, International Stainless Steel Forum, Brussels, 2008.
- [8] Xia, D., Deng, C., Macdonald, D., Jamali, S., Mills, D., Luo, J., Strebl, M., Amiri, M., Jin W., Song, S., Hu, W., Electrochemical measurements used for assessment of corrosion and protection of metallic materials in the field: A critical review, Journal of Materials Science and Technology, **112** (2022), 151-183.
- [9] ASTM G 61 – 86, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States, 2009.

- [10] Fattah-Alhosseini, A., Taheri Shojae, S., Zebardast, B., Mohamadian Samim, P., An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Passive State on AISI 304 Stainless Steel, *International Journal of Electrochemistry*, **2011** (2011), članak 152143
- [11] Gopala Krishna, N.D., Philip, J., Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges, *Applied Surface Science Advances*, **12** (2022), članak 100332
- [12] Castle, J.E., Auger Electron Spectroscopy, u: Marcus P., Mansfeld F., *Analytical Methods In Corrosion Science and Engineering*, Boca Raton, Taylor Francis Group, 2 (2005) 39-61.
- [13] Stevie, F.A., Donley, C.L., Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **38(6)** (2020), članak 063204
- [14] Lefebvre, J., Galli, F., Bianchi, C.L., Patience, G.S., Boffito, D.C., Experimental Methods in Chemical Engineering: X-Ray Photoelectron Spectroscopy-XPS, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **97** (2019), 2588- 2593.
- [15] Zhang, Y., Luo, H., Zhong, Q., Yu, H., Lv, J., Characterization of Passive Films Formed on As-received and Sensitized AISI 304 Stainless Steel, *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, **32** (2019), članak 27.
- [16] Mathieu, H.J., Auger Electron Spectroscopy, u: Vickerman J.C., Gilmore, I.S., *Surface Analysis – The Principal Techniques*, 2nd Edition, West Sussex, John Wiley & Sons, 2 (2009) 9-47.
- [17] Watts, J.F., Wolstenholme, J., *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2003, str. 8.
- [18] Esmailzadeh, S., Aliofkhaeaei, M., Sarlak, H., Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **54(5)** (2018) 976-989.
- [19] Lekatou, A.G., Tsouli, S., Cyclic Polarization of Corrugated Austenitic Stainless Steel Rebars in Acid Rain: Effect of Fly Ash, pH and Steel Type, *Corrosion and Materials Degradation*, **3(1)** (2022) 75-100.
- [20] Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., Orazem, M.E., Electrochemical impedance spectroscopy, *Nature Reviews Methods Primers*, **1** (2021), članak 41

- [21] Herrera Hernández, H., Ruiz Reynoso, M.A., Trinidad González, J.C., González Morán, C.O., Miranda Hernández, J.G., Mandujano Ruiz, A., Morales Hernández, J., Orozco Cruz, R., Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels, IntechOpen, 2020.
- [22] Berradja, A., Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates, IntechOpen, 2019.
- [23] Luo, H., Su, H., Dong, C., Xiao, K., Li, X., Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment, Construction and Building Materials, **96** (2015) 502–507.
- [24] Jadhav, N., Gelling, V., Review—The Use of Localized Electrochemical Techniques for Corrosion Studies, Journal of The Electrochemical Society, **166(11)** (2019) C3461-C3476.
- [25] Pan J., Studying the Passivity and Breakdown of Duplex Stainless Steels at Micrometer and Nanometer Scales – The Influence of Microstructure, Frontiers in Materials, **7** (2020), članak 133
- [26] Nazarov, A., Vivier, V., Vucko, F., Thierry, D., Effect of Tensile Stress on the Passivity Breakdown and Repassivation of AISI 304 Stainless Steel: A Scanning Kelvin Probe and Scanning Electrochemical Microscopy Study, Journal of The Electrochemical Society, **166(11)** (2019) C3207-C3219.
- [27] Örnek, C., Leygraf, C., Pan, J., Passive film characterisation of duplex stainless steel using scanning Kelvin probe force microscopy in combination with electrochemical measurements, npj Materials Degradation, **3** (2019), članak 8
- [28] Långberg, M., Örnek, C., Evertsson, J., Harlow, G.S., Linpé, W., Rullik, L., Carlà, F., Felici, R., Bettini, E., Kivisäkk, U., Lundgren E., Pan, J., Redefining passivity breakdown of super duplex stainless steel by electrochemical operando synchrotron near surface X-ray analyses, npj Materials Degradation, **3** (2019), članak 22
- [29] Wang, R., Li, Y., Xiao, T., Cong, L., Ling, Y., Lu, Z., Fukushima, C., Tsuchitori, I., Bazzaoui, M., Using Atomic Force Microscopy to Measure Thickness of Passive Film on Stainless Steel Immersed in Aqueous Solution, Scientific Reports **9** (2019), članak 13094
- [30] Wang, L., Seyeux, A., Marcus, P., Thermal stability of the passive film formed on 316L stainless steel surface studied by ToF-SIMS, Corrosion Science, **165** (2020), članak 108395



- [31] Långberg, M., Örnek, C., Zhang, F., Cheng, J., Liu, M., Grånäs, E., Wiemann, C., Gloskovskii, A., Matveyev, Y., Kulkarni, S., Noei, H., Keller, T. F., Lindell, D., Kivisäkk, U., Lundgren, E., Stierle, A., Pan, J., Characterization of Native Oxide and Passive Film on Austenite/Ferrite Phases of Duplex Stainless Steel Using Synchrotron HAXPEEM, *Journal of The Electrochemical Society*, **166(11)** (2019) C3336-C3340.
- [32] Yuan B., Li, Z., Tong, S., Li, L., Wang, C., In Situ Monitoring of Pitting Corrosion on Stainless Steel with Digital Holographic Surface Imaging, *Journal of The Electrochemical Society*, **166 (11)** (2019) C3039-C3047.
- [33] Miyamoto, K., Hiramitsu, R., Werner, C.F., Yoshinobu, T., Simultaneous In Situ Imaging of pH and Surface Roughening during the Progress of Crevice Corrosion of Stainless Steel, *Sensors*, **22(6)** (2022), članak 2246
- [34] <https://koslow.com/pages/compare-passivation-test-kits> (pristup 4. kolovoz 2023.)
- [35] <https://koslow.com/collections/passivation-testers/products/passi-flash-3036-stainless-steel-passivation-test-kit> (pristup 4. kolovoz 2023.)
- [36] <https://koslow.com/collections/passivation-testers/products/passi-tester-2026> (pristup 4.kolovoz 2023.)
- [37] <https://www.marinecare.nl/app/uploads/2021/11/Leaflet-Oxilyser-3-1.pdf> (pristup 4. kolovoz 2023.)
- [38] Vézina, N., Monitoring passivation on stainless steel with open circuit potential technology, Walter Surface Technologies, CWA Conference 2012, Quebec City, 2012.
- [39] [Stainless steel passivation: how to recognize it through testing – Nitty Gritty \(nitty-gritty.it\)](https://nitty-gritty.it) (pristup 4.kolovoz 2023.)
- [40] [Passi Test Plus – Nitty Gritty \(nitty-gritty.it\)](https://nitty-gritty.it) (pristup 4. kolovoz 2023.)

## ŽIVOTOPIS

Petra Mutavdžija [REDACTED] Živi u Vukovaru gdje je 2007. godine upisala osnovnu školu Antuna Bauera i 2015. godine Gimnaziju Vukovar. 2019. godine upisuje Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu na smjeru Kemija i inženjerstvo materijala. Tijekom preddiplomskog studija odradila je stručnu praksu u poslovnicu The Bird d.o.o.