

Ocjena pasivnosti područja zavara na nehrđajućem čeliku izmjerena novom ćelijom s elektrolitskom pastom

Bašurić, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:149:792844>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-03**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Bašurić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat Ivan Bašurić

Predao je izrađen diplomski rad dana: 25. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Sanja Martinez, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Igor Sutlović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Andrej Vidak, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 30. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Bašurić

**OCJENA PASIVNOSTI PODRUČJA ZAVARA NA NEHRĐAJUĆEM ČELIKU
IZMJERENA NOVOM ČELIJOM S ELEKTROLITSKOM PASTOM**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić

prof. dr. sc. Igor Sutlović

doc. dr. sc. Andrej Vidak (zamjena)

Zagreb, rujan 2024.

Zahvaljujem primarno roditeljima uz čiji mi je nesebični napor omogućena ova privilegija, a potom svima koji su u bilo kakvom kapacitetu pomogli da dođem do trenutka gdje pišem ovu zahvalu.

Veliko hvala profesorici Sanji Martinez na mentorstvu u pravom smislu riječi i curama sa zavoda za elektrokemiju na susretljivosti!

SAŽETAK

Nehrđajući čelici konstrukcijski su materijali koji čine okosnicu današnje tehnološke civilizacije, a među njima se kao najkorišteniji tip ističe čelik SS304, s 18 % kroma i 8 % nikla. Današnja globalna industrija počiva na ovom tipu čelika – pronalazi ga se u potkožnim iglama, izmjenjivačima topline, pa i svemirskim letjelicama.

Upravo je krom legirajući element koji ovome čeliku daje svojstvo nehrđavosti jer na njegovoj površini formira homogeni, uniformni sloj Cr_2O_3 2-3 nm debljine koji ga štiti od okolišnih napada, a praćenje i testiranje barijernih karakteristika ovog sloja neophodno je za očuvanje njegove namijenjene funkcije, poglavito u slučaju kada ga je potrebno zavarivati. U ovome je diplomskom radu niz uzoraka SS304 podvrgnut mjerenjima elektrokemijske impedancijske spektroskopije kako bi se ispitala zaštitna svojstva njihovih pasivnih filmova i utvrdile razlike među impedancijskim parametrima u slučaju kada su se mjerenja izvodila uz zonu zavara i uz rub pločice, gdje je utjecaj zavarivanja zanemariv. Uzorci su potom pasivirani dvjema pasivacijskim metodama nakon čega su snimljeni impedancijski spektri za evaluaciju uspješnosti pasivacije.

Pri izvedbi mjerenja umjesto standardnog troelektrodnog sustava u tekućem elektrolitu korištena je elektrolitska pasta kao i polimerna protuelektroda s ugrađenom pseudoreferentnom elektrodom. Opisani je sustav, uz prenosivi potencijostat izrazito mobilan i daje mogućnost šire primjene izvan laboratorijskih uvjeta, jedna od kojih je praćenje stanja predmeta od nehrđajućeg čelika na terenu.

Ključne riječi: nehrđajući čelik, pasivni sloj, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, pasivacijske metode, elektrolitska pasta

ABSTRACT

Stainless steels are structural materials that form the backbone of modern technological civilization, with SS304 steel, containing 18% chromium and 8% nickel, being the most widely used type. Today's global industry relies heavily on this steel type, which can be found in subcutaneous needles, heat exchangers, and even spacecraft.

Chromium is the alloying element responsible for the stainless property of this steel, as it forms a homogeneous, uniform Cr_2O_3 layer 2–3 nm thick on its surface, protecting it from environmental attacks. Monitoring and testing the barrier characteristics of this layer is essential for maintaining its intended function, especially when welding is required. In this master's thesis, a series of SS304 samples were subjected to electrochemical impedance spectroscopy to examine the protective properties of their passive films and to identify differences in impedance parameters when measurements were performed near the weld zone versus the edge of the plate, where the influence of welding is negligible. The samples were then passivated using two passivation methods, after which impedance spectra were recorded to evaluate the effectiveness of the passivation.

Instead of the standard three-electrode system in a liquid electrolyte, an electrolyte paste and a polymer counter electrode with an integrated pseudo-reference electrode were used for the measurements. The described system, combined with the portable potentiostat, is highly mobile and opens up the possibility for broader applications outside of laboratory conditions, one of which is the monitoring of the stainless steel objects in the field.

Keywords: stainless steel, passive film, electrochemical impedance spectroscopy, passivation methods, electrolyte paste

SADRŽAJ

UVOD.....	1
TEORIJSKI DIO	2
1. Općenito	2
1.1. Osnovna podjela čelika	2
1.2. Povijesni pregled izrade čelika.....	4
1.2.1. Siemens-Martinov proces	6
1.2.2. Proizvodnja čelika danas	7
2. Mikrostruktura čelika.....	10
2.1. Faze i fazni prijelazi	10
2.2. Fazni dijagram Fe – C (Fe – Fe ₃ C).....	12
2.2.1. Utjecaj legirnih elemenata na izgled faznog dijagrama	14
3. Nehrđajući čelik – podjela, svojstva, primjena	15
3.1. SAE 304 nehrđajući čelik.....	17
3.2. Zavarljivost austenitnih čelika	18
4. Korozija metala i njezino ispitivanje impedancijom.....	19
4.1. Termodinamički uzrok korozije metala	19
4.2. Korozijski članak kao ekvivalent galvanskog članka	21
4.3. Granica faza metal/elektrolit i njezin ekvivalentni krug.....	22
4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	24
EKSPERIMENTALNI DIO	26
Materijali	26
Elektrokemijska ćelija	27
Čišćenje i pasivacija uzoraka i referentnih pločica.....	29

Tretman limunskom kiselinom	29
Tretman nitratnom kiselinom	31
REZULTATI I RASPRAVA.....	31
Uzorak SS304 – mehanički očišćen (uzorak 1)	32
Uzorak SS304 – mehanički neočišćen (uzorak 2)	35
Referentna pločica 1	39
Referentna pločica 2.....	41
Potencijali otvorenog kruga	43
EIS parametri dobiveni postupkom fittanja pomoću EEK.....	45
ZAKLJUČAK	47
LITERATURA	48

UVOD

Promatrajući razvoj ljudske civilizacije, naša daleka prapovijest daje uvid u život kakvoga se danas smatra potpuno nepojmljivim – naime, drevni su ljudi u začetku stvaranja primitivnih društava resurse u cijelosti ulagali u pronalazak hrane. Proći će deseci tisuća godina prije no, metodom pokušaja i pogreške, praljudi spoznaju kako hranu sačuvati i skladištiti – formirajući time stup izdizanja prvih civilizacija. Obilje hrane označilo je početak razvoja agrokulture, prelaska na sedentaran način života te promišljanja o unaprjeđenju postojećih oruđa i alata. Prvi susret s metalima za tadašnje je pravicivilizacije rezultirao gotovo kozmičkim skokom u vidu mogućnosti obrade hrane, izrade učinkovitijih oružja te oblikovanja materijala, posebice životinjske kože.

Vještina ekstrakcije i oblikovanja bakra, prvog primjenjivanog metala u povijesti, čovječanstvo je iznijela u potpuno novo povijesno doba, i njome je začeta jedna od prvih znanstvenih disciplina – *metalurgija*. Nije odvažno reći kako je upravo upotreba metala primarni oblikovatelj moderne civilizacije, uzrokujući nagli porast nataliteta, dotada nezamislivo poboljšanje životnog standarda, te razvoj umjetnosti i prvih socijalnih hijerarhija¹. Ipak, proći će tisućljeće prije nego ljudi – pretpostavlja se, slučajno – otkriju broncu, prvu *leguru*. Prema uporabnim parametrima superiorna bakru, bronca čovječanstvo uvodi u sljedeću povijesnu epohu, te potpuno nova saznanja o načinima ovladavanja metalnih materijala.

Odjeci napretka metalurgije očituju se u svakoj pori civilizacije, stoga nije iznenađujuće kako je sveobuhvatnost ljudske povijesti opisana upravo kroz razdoblja otkrića i uporabe metala. Najveći potisak razvoju modernog načina života započeo je otkrićem metala koji predstavlja okosnicu društva i danas – željeza, te čelika, koji je od 1750. godine prepoznat kao globalno najkorišteniji materijal². Upravo će nehrđajući čelici omogućiti razvoj masovne industrije, posebice procesne, te infrastrukture današnje civilizacije. U ovome radu istražena je primjena inovativne elektrokemijske ćelije s elektrolitom u obliku paste pri provedbi elektrokemijske impedancijske spektroskopije u svrhu karakteriziranja pasivnosti oksidnog sloja nehrđajućeg čelika tipa 304 koji je jedan od najčešće korištenih nehrđajućih metalnih materijala današnjice.

TEORIJSKI DIO

1. Općenito

U uvodnom dijelu spomenuti metali, svojom važnošću stvarajući vlastite vremenske epohe, ipak važnošću nisu usporedivi s legurom na kojoj počiva tehnološko-informatička civilizacija 21. stoljeća – čelikom.

Legura je to koja svoju primjenu pronalazi u najširem spektru industrija (Slika 1), odnosno čini ih mogućima, te je materijal koji je nezamjenjiv u napretku globalnog energetskog sektora, ekonomije, transporta te održivosti³. Veliki prirast proizvodnje čelika odraz je potražnje tržišta, a njegova uporaba općeniti je indikator jačanja infrastrukture. Drugim riječima, prirast proizvodnje i potrošnje čelika često se smatra jednim od mogućih pokazatelja ekonomskog razvoja države⁴, a industrija čelika pripada najprihodonosnijim – *flagship* – industrijama.



Slika 1: Svakodnevni čelični predmeti i alati

1.1. Osnovna podjela čelika

Definicija pojma čelika je, sukladno njegovoj mogućnosti primjene i izrazitoj podložnosti legiranju, često mijenjana, nadopunjavana i transformirana. Nije naodmet, stoga, pri definiciji pojma uporište potražiti u normi. Tako je, prema normi BS EN 10020:2000 čelik materijal kojemu maseni udio željeza premašuje maseni udio bilo kojeg drugog uporabljelog legirajućeg elementa, a udio ugljika ne prelazi dogovorenu granicu od ~ 2% udjela mase⁵. Prema kemijskom sastavu, čelici se dijele⁶ na:

- **ugljične** (nelegirane) čelike – kako je ugljik sastavni dio čelika, nije smatran legirajućim elementom, iako za ove tipove čelika upravo udio ugljika ispoljava različitost mehaničkih svojstava. Naime, povećanje njegovog udjela pozitivno utječe na granicu razvlačenja i čvrstoću, dok je učinak negativan za žilavost i duktilnost. Valja razlučiti kako je lijevano željezo također slitina željeza s ugljikom, ali se definicijski ne svrstava u čelike. Razlog tomu je udio ugljika koji premašuje 2 %, a izvori se slažu kako se isti kreće u rasponu od 2,5 – 5 %.⁷
- **legirane čelike** – ovi su čelici dopirani lepezom legiranih elemenata, čiji je utjecaj na mehaničko-kemijska svojstva dobivene slitine presudan, usprkos često niskome masenom udjelu istih. K tome, niskolegirani čelici sadrže u pravilu do 5 % namjerno dodanih legirajućih elemenata, a visokolegirani taj postotak premašuju. Elementi koji na svojstva i izdržljivost čelika djeluju pogodno⁸ su mangan (Mn), krom (Cr), nikal (Ni), vanadij (V), kobalt (Co), volfram (W) te molibden (Mo), dok su nepoželjni fosfor (P), sumpor (S), silicij (Si), bakar (Cu), i kisik (O).

Nešto kompleksnija podjela čelika prikazana je tablicom 1.

Tablica 1: Kompleksnost podjele čelika

Podjela čelika	
Prema načinu proizvodnje	<ul style="list-style-type: none"> • Siemens - Martenovi čelici • Thomasovi čelici • Bessemerovi čelici • Elektro - čelici
Prema svojstvima	<ul style="list-style-type: none"> • Nehrđajući čelici • Čelici za rad na visokim temperaturama • Čelici za magnetne
Po toplinskoj obradivosti	<ul style="list-style-type: none"> • Čelici za kaljenje • Čelici za cementiranje
Područje primjene	<ul style="list-style-type: none"> • Konstrukcijski čelici • Alatni čelici
Po mikrostrukturi	<ul style="list-style-type: none"> • Feritni čelici • Perlitni čelici • Austenitni čelici • Martenzitni čelici • Duplex čelici

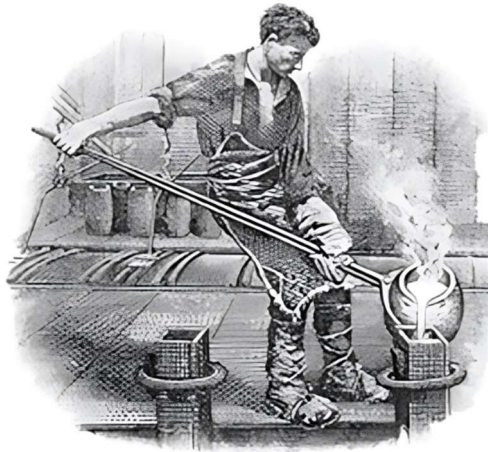
1.2. Povijesni pregled izrade čelika

Uzevši u obzir kako je željezno doba već u 10. stoljeću prije naše ere bivalo u punom zamahu, a komponente čelika (željezova ruda i ugljen) nalazilo se u izobilju, nije teško za pretpostaviti kako bismo primitivne čelične alate mogli pronaći već u ovoj davnoj povijesnoj epohi. Ipak, za razliku od željeza, vještina izrade i obrade čelika pokazat će se višestoljetnim izazovom za tadašnje metalurge koji će skromnim saznanjima utabati put modernoj, industrijskoj megaproizvodnji današnjice.

Udjeli ugljika u drevnim željeznim predmetima iznosili su između 0,07 i 0,8 %, čineći neke od njih čeličnim. Pretpostavka je kako su prvi čelični predmeti proizvedeni sasvim slučajno, te su ljudi, primijetivši svojstvenu razliku i izdržljivost iste pokušavali replicirati. Primjerice, smatra se kako je drevnim Egipćanima proces kaljenja bio relativno poznat, promatrajući mikrostrukturu predmeta pronađenih u tom periodu⁹.

Kako bi se kovano željezo transformiralo u čelik, u srednjem su se vijeku (~15. st.) upotrebljavale zatvorene glinene posude smještene u peći oblika boce u kojima se željezo zagrijavalo s ugljenom, u jednom od prvih zabilježenih procesa karburizacije. Grijanjem ovakvih peći, ugljik iz ugljena difundirao bi u željezo, a kako bi se ostvarila homogenost taline, produkt bi se iz glinenih posuda izvadio, kovao te bi se postupak ponavljao. Za potrebe proizvodnje visokokvalitetnog oružja, karburizacija, kovanje, te ponovna karburizacija ponavljala bi se do dvadesetak puta prije nego bi nastali čelik bio naglo ohlađen i kaljen. Iz navedenog je jasno kako je za čitav proces potrebno uložiti ogromnu energiju i tehnologija vremena jednostavno nije omogućavala skaliranje proizvodnje uz smanjenje cijene.

Problemom dobivanja čistog čelika gotovo čitav život bavio se Benjamin Huntsman. Znao je kako dotada nitko nije uspio generirati temperaturu peći dovoljno visoku kako bi proces obrade čelika bio brži, potpuniji i točniji, bez da proizvod kojeg se obrađuje usred visoke temperature ne reagira sa stijenkama peći u kojoj se proizvodi. Huntsmanova je peć umjesto ugljena koristila koks, postižući više temperature, a kao sirovi materijali korišteni su željezo i čelik dobiven karburizacijom. Isprva, u koksnu peć su se postavljale posude

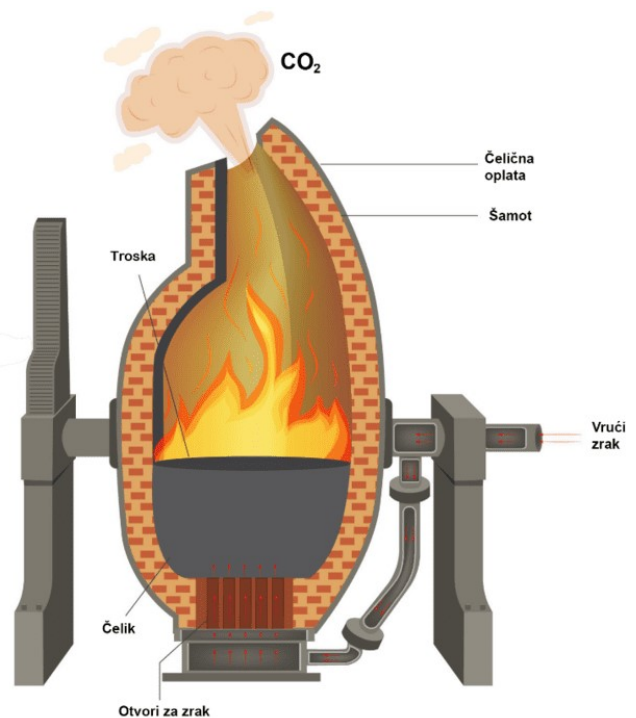


Slika 2: Lijevanje čelika dobivenog Huntsmanovom metodom¹⁰

sa željezom, a nakon što bi se zagrijale do usijanja, u njih bi se dodavao mjehuričasti čelik dobiven karburizacijom, kao i agens za uklanjanje nečistoća. Zagrijavanjem bi ugljik iz dodanoga niskokvalitetnog čelika difundirao u strukturu sirovog željeza, stvarajući čelik visoke kvalitete i niskog udjela nečistoća. Nakon 3 sata grijanja uklanjala se troska, a dobiveni čelik lijevao se u kalupe (Slika 2). Upravo ovaj proces omogućio je industrijsku revoluciju¹⁰. Unatoč kvaliteti proizvoda, cijena i ekonomičnost procesa bila je

razmjerno visoka, a dobivena količina po ciklusu niska.

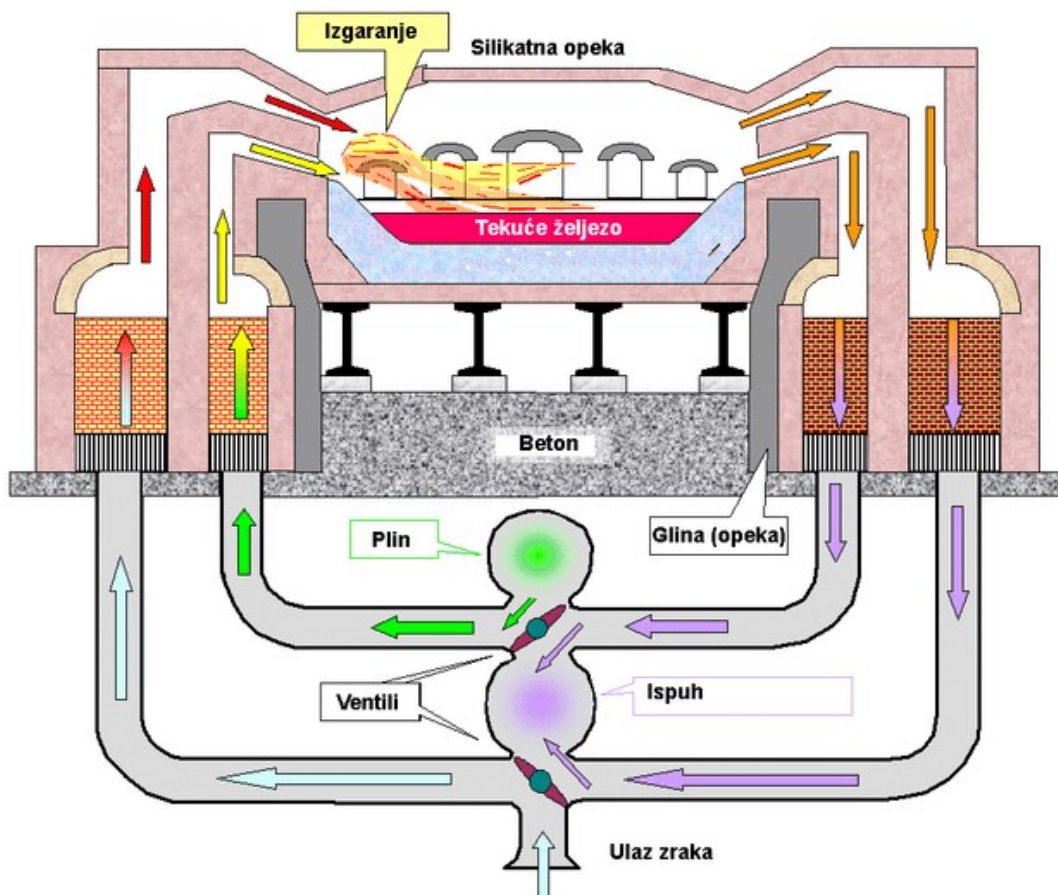
U narednom stoljeću, Henry Bessemer će prvi puta proizvodnju čelika dovesti s razine “metalurškog trika” na pouzdani, ekonomični i masovni industrijski proces, patentiranjem vlastitog procesa utemeljenog na oksidaciji. 1850.-tih godina Bessemer je eksperimentirao na vlastitom konverteru (Slika 3) čija je sirovina neobrađeno, sirovo željezo sa značajnom količinom ugljika. U dnu konvertera smještene su perforacije kroz koje struji vrući zrak, koji prolazi čitavom željeznom smjesom unutar spremnika konvertera, oksidirajući ju, čime se uklanjaju nečistoće (silicij, mangan, ugljik) u obliku izlaznih plinova i troske. Na ovaj je način bilo moguće u jednom ciklusu obraditi 5 do 30 tona materijala, a izlazni se proizvod lijevao u kalupe ili dopirao različitim elementima, ovisno o željenom produktu.¹¹



Slika 3: Bessemerov konverter¹¹

1.2.1. Siemens-Martinov proces

Kombinirajući metalurška saznanja prethodnika s termodinamikom i imperativom ekonomičnosti, Carl Wilhelm Siemens je 1865. godine osmislio dizajn peći koja će mogućnosti proizvodnje čelika dovesti na nikad prije viđenu razinu. Naime, napredni dizajn konstrukcije omogućio je oporavak topline dovoljan da bi se utrošak goriva smanjio do 70 %, čime je učinkovitost procesa strahovito porasla, a cijena proizvoda se smanjila. Upravo je fascinacija revolucijom u polju termodinamike, nošene na leđima Clapeyrona, Carnota, Joulea i Thomsona, nagnala Siemensa na promišljanje o inovativnom konverteru čiji bi *output* zadovoljio regionalne, pa i svjetske potrebe za čelikom u 19. stoljeću. Peć koju je dizajnirao temeljila se na regeneraciji energije, a kako će biti opisano, sama je peć bivala izmjenjivačem topline.



Slika 4: Schematski prikaz Siemensove peći¹²

Slika 4 jasno prikazuje princip rada regenerativne peći – prvotno se ugljeni plin i zrak u kolonama odvede do lijevog zida opeke, koji se njihovim prolaskom značajno zagrijava. Zrak i ugljeni plin potom izgaraju, generirajući plamen temperature oko 1600 °C koji tali željezo unutar peći. Ispušni plinovi iz peći zatim putuju preko desnog zida opeke, zagrijavajući ga. Ventili ispod peći služe za okretanje smjera sljedećeg ciklusa ulaznih plinova, koji prelaskom preko desnog zida opeke apsorbiraju njegovu toplinu, što umanjuje potrebu za gorivom. Na ovaj način, naizmjeničnom promjenom smjera ulaznih plinova omogućeno je njihovo grijanje u svakom ciklusu od strane zidova opeke, prvo lijevog, potom desnog. Proces je cirkularan i relativno jeftin.¹²

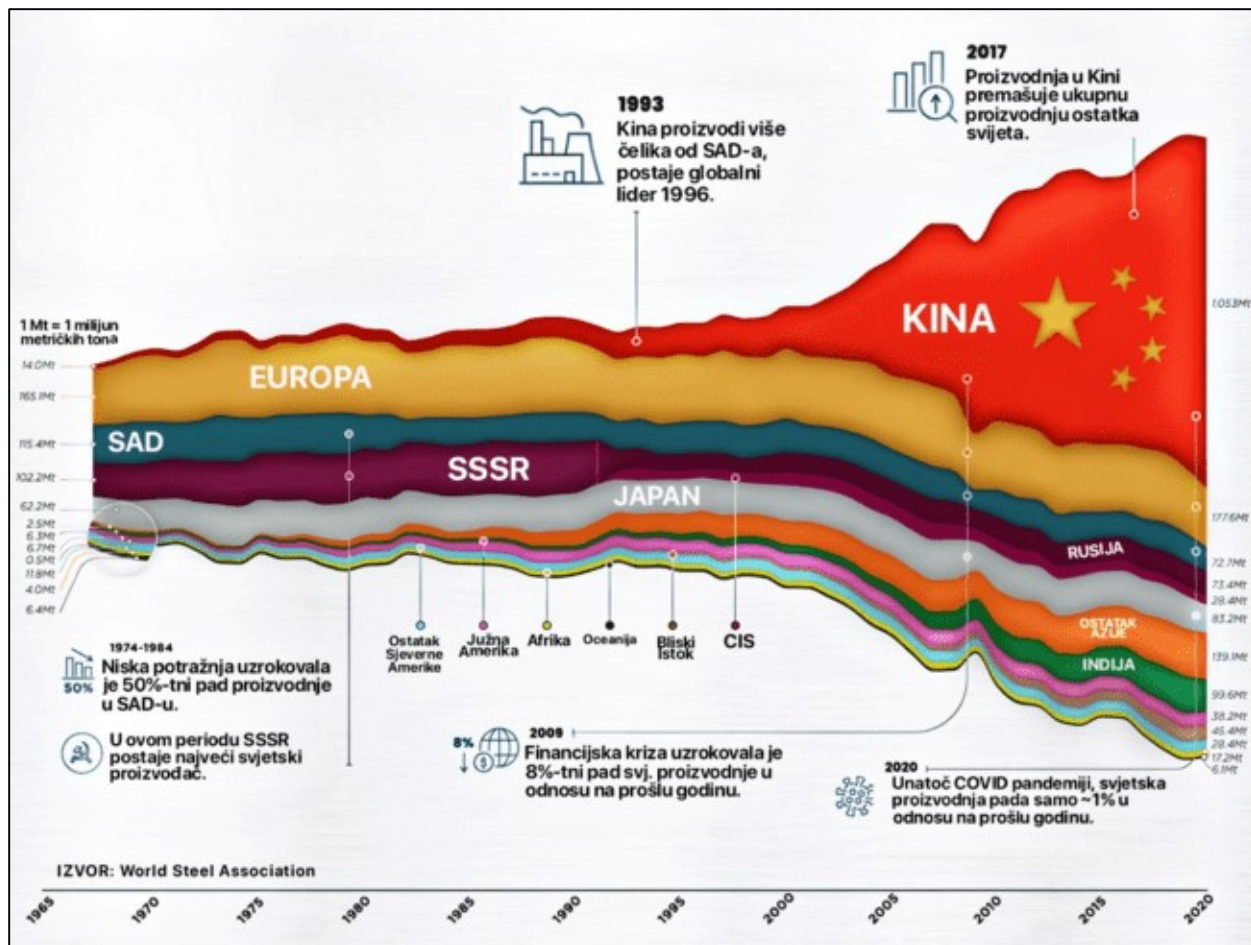
Brojne su prednosti ovog procesa u usporedbi s Bessemerovim, prvenstveno zbog fleksibilnosti uporabe različitih materijala, od sirovog željeza i željezne rude do otpadnog čelika, što je između ostalog potaknulo na prve pokušaje recikliranja. Nadalje, proces je spor - oko 8 h za puni ciklus (*batch*) što, iako nepovoljno, ipak omogućuje kontrolu nad sastavom izlaznog produkta i praćenje kvalitete. Siemensov proces jednostavno je skalirati, a može proizvesti između 50 i 500 tona čelika dnevno, ovisno o veličini postrojenja.

Ipak, na koncu, Siemens-Martinova postrojenja izrazito su nepogodna za okoliš i zamijenile su ih elektrolučne peći i kisikovi konverteri.

1.2.2. Proizvodnja čelika danas

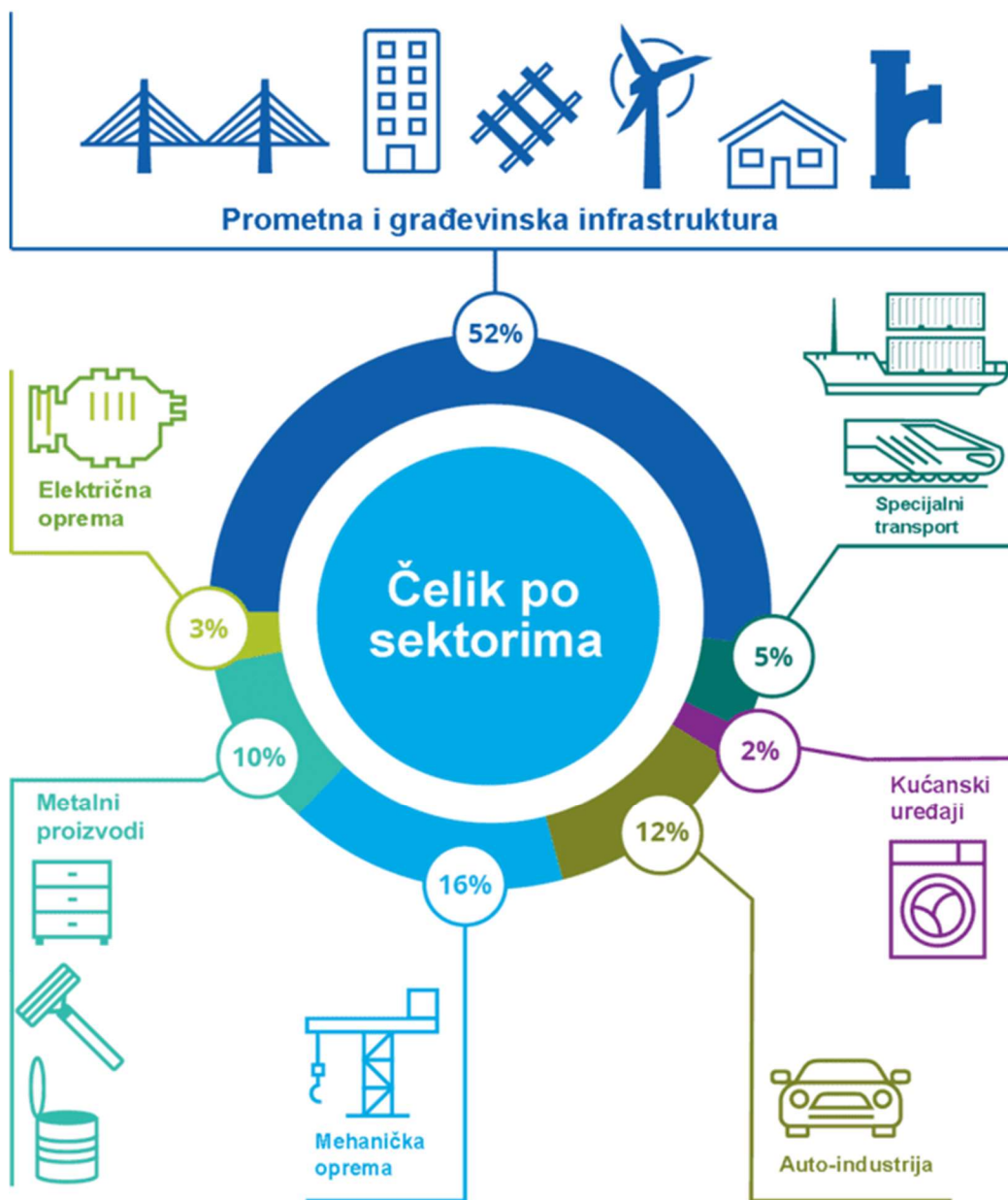
Posljednji Bessemerov konverter upotrijebljen je 1968. godine, dok je 1993. godine čelik posljednji put proizveden Siemens-Martinovom peći. Naime, švicarski je inženjer Robert Durrer 1948. godine unaprijedio koncept Bessemerova konvertera, zamijenivši ulaznu struju zraka s kisikom, kojeg je 1850.-tih godina bilo nezamislivo proizvesti na industrijskoj razini. 40 godina od komercijalne pojave kisikovih konvertera, oko 60 % svjetske proizvodnje pripisuje se upravo njima, što nije teško za povjerovati uzevši u obzir kako jedan 45-minutni ciklus proizvede između 30 i 360 tona kvalitetnog čelika¹³. Ostatak se

pripisuje elektrolučnim pećima. Slika 5 grafički prikazuje usporedbu u proizvodnji između velikih svjetskih proizvođača čelika kroz posljednjih 50 godina.



Slika 5: Usporedba količina proizvedenog čelika između najvećih proizvođača u posljednjih 50 godina¹⁴

Prikaz jasno pokazuje korelaciju između proizvodnje čelika i ekonomske eksplozije zemalja istočnog bloka, posebice Kine, čija proizvodnja danas, potaknuta gigantskom infrastrukturnom, gospodarskom te vojnom modernizacijom, premašuje ukupnu proizvodnju najvećih proizvođača zajedno. Iz ovakvih je prikaza, prihvatiti li se premisa kako je čelik sastavni pokazatelj ekonomske slike zemlje, tangencijalno moguće pretpostaviti okvirne geopolitičke kretnje i ciljeve današnjih svjetskih velesila i projicirati ih za blisku budućnost.

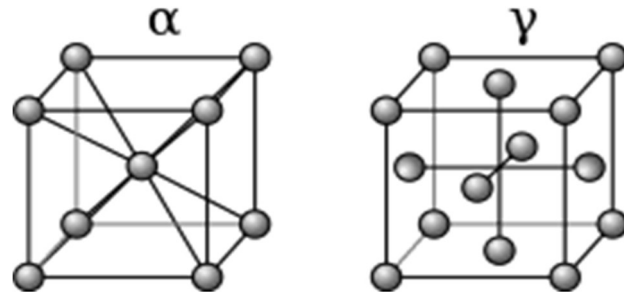


Slika 6: Razdioba iskorištenja čelika po industrijskim sektorima danas¹⁵

U gornjem se prikazu (Slika 6) najjasnije očituje važnost čeličnih materijala – preko 50 % njihove ukupne primjene danas je u sektoru prometne te građevinske infrastrukture. U ovoj industriji čiji napredak definira i razvijenost društva čelik je općeprisutan, no često nevidljiv dio njezinih komponenata – čelik je strukturalna podrška domovima, povezuje nas (tračnice, mostovi) te izgrađuje postrojenja za generiranje energije (turbine vjetroelektrana su većinski čelične).

2. Mikrostruktura čelika

Pojam *mikrostrukture* prvenstveno označava prebacivanje fokusa s makro-stajališta na mikro-stajalište strukture materijala (Slika 7), a s metalurškog je aspekta izrazito bitno razjasniti uzročno-posljedične veze između mehaničkih svojstava i strukture metala na mikrorazini, jer upravo struktura ispoljava svojstva i performanse u primjeni. Preciznije, mikrostruktura je trodimenzionalna predodžba distribucije i topološkog rasporeda zrna, faza i međufaza te strukturalnih defekata u metalu¹⁶.



Slika 7: Volumno-centrirana (α) i plošno-centrirana (γ) kubična rešetka željeza

2.1. Faze i fazni prijelazi

Zamislimo li kristalnu rešetku čistog željeza, razlučit ćemo kako je ona kubična – atomi željeza čine vrhove i/ili plohe kocke. Između strukturalnih atoma prazna su, *intersticijska* mjesta, koja volumenom dozvoljavaju smještanje malih elemenata kao što su ugljik i dušik, dok oni veći, primjerice mangan, fosfor ili kobalt zamjenjuju željezo u strukturi rešetke. Nadalje, poznato je kako željezo postoji u tri alotropske modifikacije, α -Fe (ferit), γ -Fe (austenit) te δ -Fe. Upravo fenomen alotropije, odnosno polimorfizma uvjetuje mogućnost inženjeringa legura željeza – primarno termičkim tretmanima, i omogućuje znanstvenicima „modeliranje“ svojstava željenog konačnog materijala.

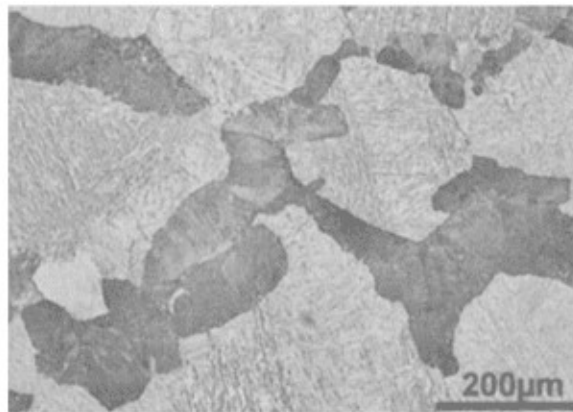
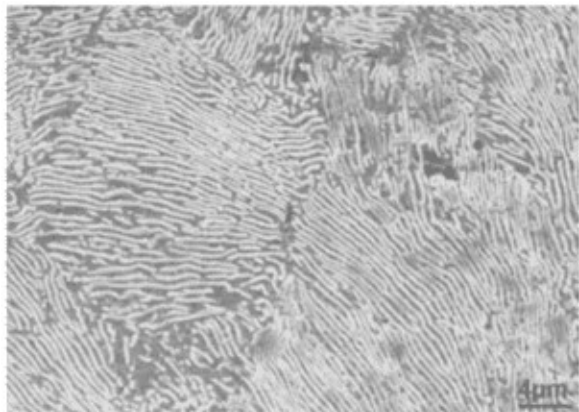
U slučaju da gotovo neznatna količina ugljikovih atoma zauzme intersticijska mjesta u rešetki željeza, tada, uz volumno-centriranu kubičnu rešetku (VC), rezultirajuću mikrostrukturu dobivenog čelika nazivamo feritnom, a ista je najbliža čistom željezu. Središnji atom željeza u VC rešetki određuje kako pri sobnoj temperaturi, ferit postiže tek 0,006 % popunjenosti ugljikom, dok je popunjenost 0,02 % pri 723 °C.

Struktura koja u rešetku može smjestiti višestruko više ugljika (do ~2 % pri 1153 °C) je austenitna, i to zbog transformacije kristalne rešetke koja je u ovom slučaju plošno-centrirana kubična (PC), koja nema u strukturi središnji željezov atom već su isti smješteni na vrhovima i plohama kocke. I ferit i austenit zasebne su, svojstveno potpuno drukčije mikrostrukturalne *faze* čelika, područja u materijalu s uniformnim fizikalno-kemijskim karakteristikama, nastanak kojih je uvjetovan brzinom hlađenja, temperaturom, kemijskim sastavom te odabranim termičkim metodama obrade, među kojima su žarenje, normaliziranje, kaljenje, popuštanje i druge.

Ukoliko se čelik postepeno hladi s temperature 1153 °C, ugljik se počinje istiskivati iz otopine, pa austenitna faza ispod 723 °C prelazi u kombinaciju ferita i *cementita* (željezovog karbida Fe_3C), a kako je spomenuto da ferit ne može sadržavati više od ~ 60 ppm ugljika u strukturi pri sobnoj temperaturi, ostatak ugljikovih atoma tvori željezov karbid, odnosno cementitnu fazu. Kombinaciju ovih dvaju struktura naziva se *perlitnom* fazom (Slika 8).

Čelik se može hladiti i ubrzano, utoliko da je moguće naglim hlađenjem proizvesti potpuno novu mikrostrukturu, volumno-centrirane tetragonalne rešetke (VCT) – *martenzit*. Ova je faza rezultat nemogućnosti difuzije ugljikovih atoma iz rešetke austenita uslijed prebrzog hlađenja. Posljedično, ne nastaje cementit već ugljik ostaje fizički zarobljen u intersticijskim mjestima feritne VC rešetke koja mu nisu dimenzijski odgovarajuća – martenzitna iskrivljena, napeta tetragonalna kristalna struktura odraz je navedene promjene dinamike hlađenja.¹⁷

Poznavanje faznih transformacija i načina na koje rezultirajuće mikrostrukture uvjetuju svojstva makromaterijala kao što su čvrstoća, tvrdoća, žilavost, otpornost na habanje, korozijska otpornost i druga neophodno je za modeliranje čelika sa specifičnim zahtjevima performansi i primjene, kako u industriji tako i na komercijalnim tržištima. Stoga, znanstvenici materijala pri „dizajniranju“ čelika oslanjaju se na moćan alat: željezo-ugljik fazni dijagram, kakav je prikazan na slici 9.



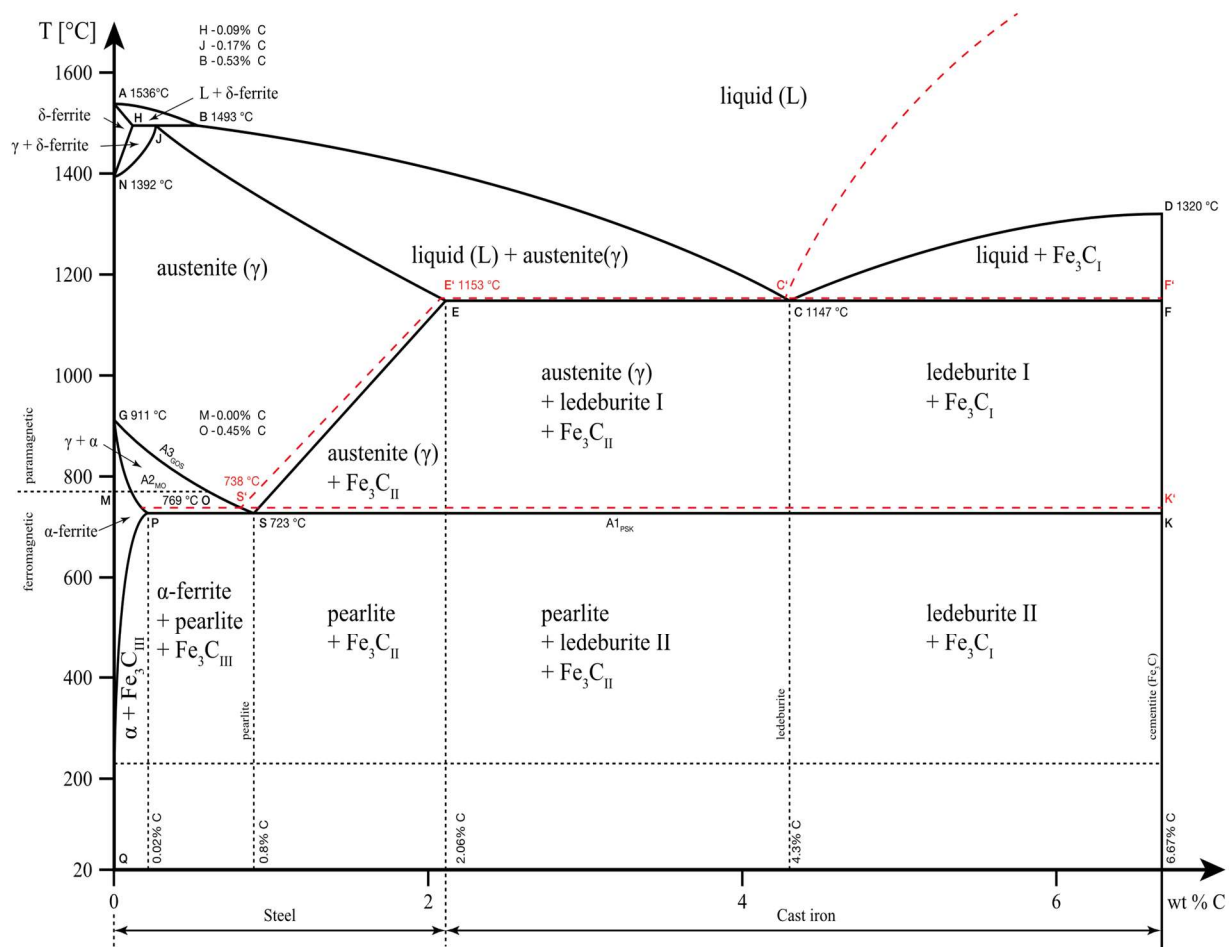
Slika 8: Lijevo – perlitna mikrostruktura (ferrit + cementit); desno – tamna područja predstavljaju perlit, dok svijetla područja sačinjava martenzit¹⁷

2.2 Fazni dijagram Fe – C (Fe – Fe₃C)

Svaka od transformacijskih pojava opisanih u prethodnom poglavlju može se direktno iščitati na pripadajućem Fe-C faznom dijagramu – potencijalno najvažnijem od faznih dijagrama za metalurgiju i znanost materijala uopće. Isti grafički prikazuje ovisnost postojanja različitih termodinamički stabilnih faza u ravnoteži u odnosu na temperaturu i maseni postotak ugljika (C).

Fazni dijagram znanstvenicima stoga daje kompletan uvid u transformacije kojima se materijali podvrgavaju pri različitim temperaturama, olakšavajući kontrolu nad stanjem materijala kojega se želi sintetizirati, te njegovim mehaničkim svojstvima, kao i toplinskim tretmanima kojima je moguće materijale dovoditi iz jednoga stanja u drugo.

Linije na dijagramu granice su faza i predočavaju temperature na kojima dolazi do fazne transformacije iz jednog stanja u drugo. Područja omeđena linijama tvore površine unutar kojih se za danu temperaturu i udio ugljika može ekstrahirati informacija o fazi koja je pri tim uvjetima termodinamički stabilna. Pune se linije odnose na metastabilan sustav Fe-Fe₃C, koji definira kristalizaciju pri ubrzanom hlađenju, dok se iscrtkane linije odnose na sustav Fe-C; kristalizaciju pri usporenom hlađenju.¹⁸



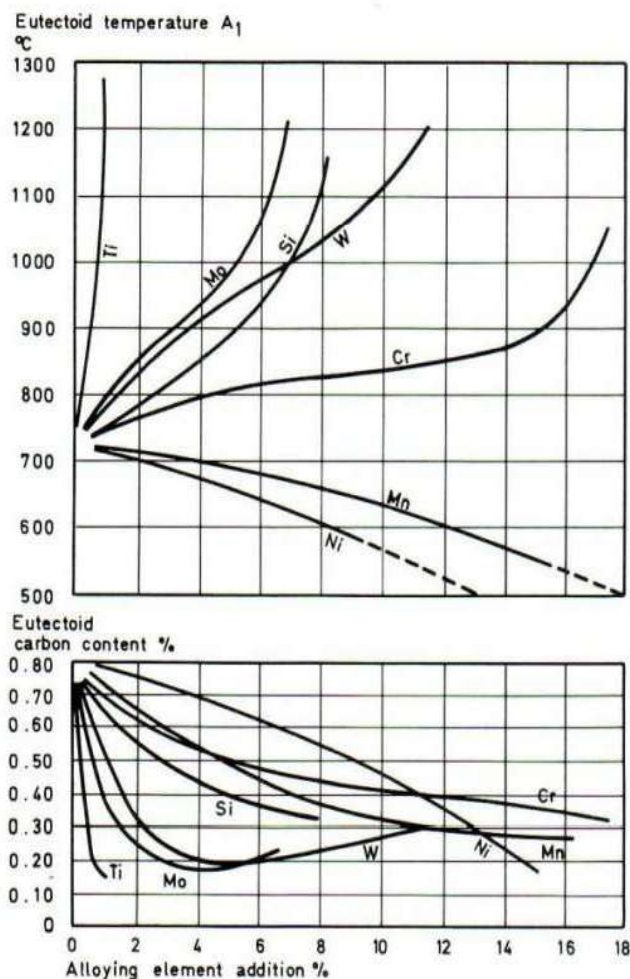
Slika 9: Fazni dijagram Fe-C¹⁸

Na prvi je pogled na dijagramu uočljiv niz interesantnih zapažanja:

- Eutektička točka (točka C) – uvjet temperature i sastava pri kojima je omogućena koegzistencija austenitne i cementitne faze (nazvana *ledeburit*), odnosno najniža temperatura pri kojoj je to moguće; $T = 1147 \text{ }^\circ\text{C}$
- Eutektoidna transformacija (točka S) – uvjet temperature i sastava pri kojima se hlađenjem austenit podvrgava prijelazu u perlit; $T = 723 \text{ }^\circ\text{C}$, $w(\text{C}) = 0,80 \text{ } \%$.
- Čelici udjela ugljika manjeg od 0,80 % nazivaju se hipoeutektoidnim, dok se oni udjela višeg od navedenog nazivaju hipereutektoidnim.
- Liquidus linija jasno pokazuje kako se talište čelika smanjuje s povećanjem udjela ugljika, do eutektičke točke, odnosno $w(\text{C}) = 4,3 \text{ } \%$.

- Razlika između čelika i lijevanog željeza – rast udjela cementita u mikrostrukturi utječe na svojstva u odnosu na čelik; smanjenje vlačne čvrstoće, žilavosti i savitljivosti, povećanje krtosti.
- Izostanak martenzitne faze, koja je metastabilna i neravnotežna zbog ubrzanog hlađenja → nedovoljnog vremena za difuziju ugljika iz kristalne rešetke.

2.2.1. Utjecaj legirnih elemenata na izgled faznog dijagrama



Slika 10: Utjecaj legirnih elemenata na eutektoidnu temperaturu i udio ugljika u eutektoidnoj točki¹⁹

Dosadašnja su se razmatranja temeljila na pretpostavci da u čeliku, osim u tragovima, nema namjerno dodanih legirajućih elemenata. Međutim, dodatak kroma (Cr), nikla (Ni), mangana (Mn), ili molibdena (Mo) odražava se na faznom dijagramu na način da pomiču površine stabilnih faza.¹⁹ Prije svega, da nije tako, uzorci nehrđajućeg čelika korišteni u eksperimentalnom dijelu rada ne bi postojali – radi se o austenitnom čeliku tipa 304 s 18 % kroma i 8 % nikla. S obzirom na fazni dijagram, austenitna faza postoji tek iznad 723 °C. Naime, nikal je austenitni stabilizator – proširuje zonu austenitne faze i sužava zonu feritne faze snižavanjem eutektoidne temperature (Slika 10).

3. Nehrđajući čelik – podjela, svojstva, primjena

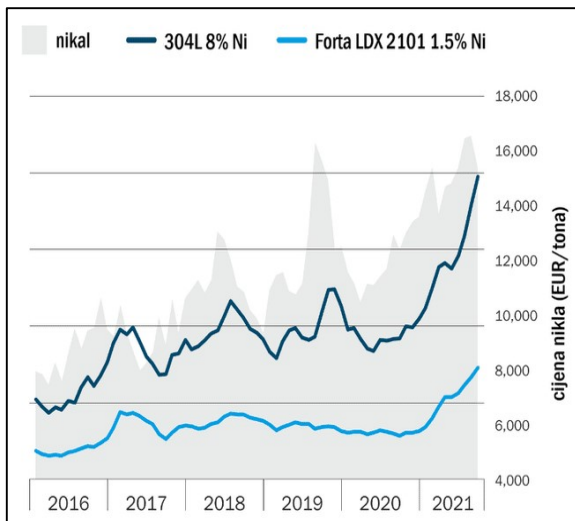
U prije spomenutoj podjeli čelika navedena je karakterizacija čelika prema udjelu dodataka – niskolegirani (manje od 5 %) i visokolegirani (više od 5 % dodataka). Iako je nehrđajući čelik, uz ugljične, legirane i alatne, jedan od 4 osnovna tipa čelika, mjesto mu je u kategoriji visokolegiranih čelika. Kao inženjerski je materijal, u kontekstu uporabljivosti i adaptabilnosti, vrlo polivalentan. Kako samo ime nalaže, primjenjuje se primarno u okolišima gdje je visoka otpornost na koroziju imperativ, bez kompromitiranja dobrih mehaničkih karakteristika.

Kako bi čelik poprimio svojstvo nehrđavosti, potrebno je u procesu proizvodnje talini iz koje će nastati dodati predodređenu količinu kroma – nužan je uvjet minimalno 10,5 % udjela kroma u strukturi konačnog proizvoda, iako je uvriježen postotak 12 %. Kako dodatak kroma čeliku daje svijetli površinski sjaj, ime ovih čelika u načelu nema nikakve veze s korozijskom otpornošću, njihovom glavnom karakteristikom (*stainless* u grubom prijevodu znači „bez mrlje“). Nehrđajući se čelici dijele prema fazama prisutnima u njihovoj mikrostrukturi na:

- 1) Martenzitne čelike – udjela kroma od 10,5 do 18 %, te između 0,2 i 1 % ugljika, ova skupina čelika može se termički obraditi, i u tim procesima očvrnuti, a njihova je sposobnost oblikovanja slaba. Korozijska im se otpornost, međutim, smatra osrednjom u odnosu na druge razrede nehrđajućih čelika. Među ove se čelike svrstavaju tipovi SAE 410, 420, te 431.
- 2) Feritne čelike – udjela kroma 12,5 do 17 %, ova je skupina u načelu potpuno oslobođena nikla. U strukturi sadrže vrlo niske udjele ugljika, ne mogu se toplinski tretirati, a u odnosu na martenzitne čelike korozijska otpornost im je veća, dok je otpornost na oksidaciju relativno dobra. Najpoznatiji je predstavnik ovog razreda čelika tip SAE 430.²⁰
- 3) Austenitne čelike – udjela kroma 16 – 25 %, te nikla 8 – 26 %. Čelici ovog razreda – SAE 304, 304L, 316 te 904 najkorišteniji su i najbrojniji među nehrđajućim čelicima. Često im se dodaje molibden kako bi se, uz krom, postigao kumulativni učinak na korozijsku otpornost. Ovdje je, međutim, posebno važno naglasiti kako su i molibden i krom kao glavni čimbenici korozijske otpornosti također i feritni

stabilizatori, odnosno promotori feritne faze. Potrebno je, stoga, poznavati omjere feritnih i austenitnih stabilizatora kako bi se ciljana austenitna mikrostruktura uistinu zadržala. Superiornih su karakteristika otpornosti na koroziju u usporedbi s feritnim i martenzitnim razredima.²¹

- 4) Duplex čelike – udjela kroma 18 – 26 %, nikla između 4 i 7 %, te do 4 % molibdena. Naziv potječe od činjenice da su im i ferit i austenit u otprilike podjednakim udjelima prisutni u mikrostrukturi, s ciljem maksimalnog ispoljavanja pozitivnih karakteristika obiju, uz minimizaciju nedostataka. Inačica



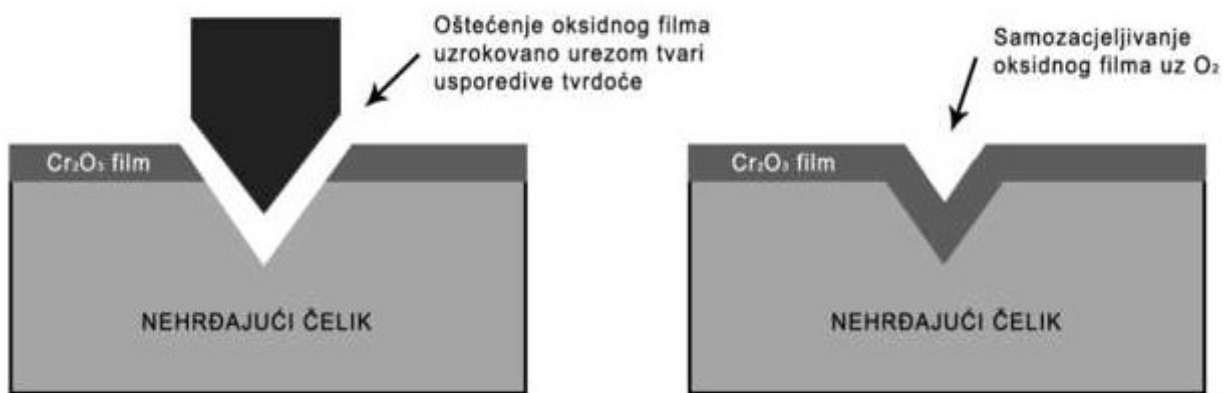
Slika 11: Usporedba cijene austenitnog čelika 304L i duplex čelika LDX 2101 u kontekstu kretnje tržišne cijene nikla²³

Duplex 2205, razvijena sredinom 1970. – tih, i danas je od ogromnog značaja u industrijama gdje austenitni čelici tipa 304 i 316 ne daju željene rezultate. U usporedbi s gore navedenim razredima, mnogi su duplex čelici čak dvostruko čvršći (tipovi LDX 2101 sa slike 11, kao i tip 2507). Velike su žilavosti, izrazite korozijske otpornosti – posebice na napetosnu koroziju (*stress corrosion cracking*), jamičastu koroziju (*pitting*) zbog visoke vrijednosti PREN (*engl. pitting resistance equivalent number*) parametra i ostale oblike lokalizirane korozije u agresivnim korozivskim okolišima, u prisustvu halida.²²

- 5) Precipitacijski očvrsnute čelike – glavna prednost ovog razreda je u mogućnosti njihove isporuke u stanju nakon „tretmana otopine“, poslije čega su lako obradivi. Shodno tome, predmet se nakon obrade može podvrgnuti procesu starenja kroz niskotemperaturni toplinski tretman čime precipitira austenitna ili martenzitna matrica, a postiže se čvrstoća veća od običnih martenzitnih čelika, uz korozivsku postojanost usporednu s austenitnim tipom 304. Poznatiji predstavnici ovog razreda čelika su PH 17-4 i PH 17-7.²⁴

3.1. SAE 304 nehrđajući čelik

Prema SAE J1086 sustavu numeriranja, čelik SS 304 (*Stainless Steel 304*) najkorišteniji je nehrđajući čelik na svijetu. U kućanstvima je poznatiji kao Inox 18/8 gdje sačinjava dobar dio kuhinjskog posuđa i pribora, dok u znanstvenim krugovima slovi kao materijal koji čini *backbone* velikog dijela prehrambene i farmaceutske procesne, kao i automobilske industrije, pa se od ovog čelika mogu pronaći različiti alati i oprema, od potkožnih igala, opreme i spremnika za proizvodnju piva, izmjenjivača topline, do dijelova poljoprivrednih, cestovnih, željezničkih i svemirskih vozila²⁵. Mehaničko-kemijskim svojstvima pokazuje se pouzdanom slitinom koju je lako kovati ($T > 925 \text{ °C}$) i obrađivati, nemagnetičan je, velike žilavosti, niskog udjela ugljika (0,08 %) što olakšava zavarljivost ublažavanjem fenomena sensitizacije, lako se čisti te posjeduje odličnu korozijsku otpornost (Slika 12), osim u slučaju prisustva klorida (najčešće morska voda) i u izrazito agresivnim okolišima, koji uzrokuju najčešće jamičastu koroziju.²⁶

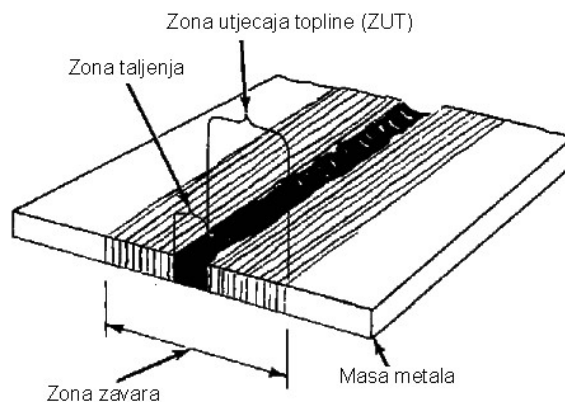


Slika 12: Shematski prikaz samozacjeljujućeg kromovog oksidnog sloja nehrđajućih čelika

Sastav ovog razreda čelika formulirana je prije 100 godina – 1924. godine od strane metalurga W.H. Hatfielda, a danas je često zvan Inox 18/8 čelikom upravo zbog dodatka 18 % kroma (udio ispod 10,5 % neće učiniti oksidni sloj dovoljno postojanim, stabilnim i čvrstim; optimalno 12,5 %)²⁷ te 8 % nikla, koji leguru čine korozijski otpornom i stabilne austenitne mikrostrukture na sobnoj temperaturi.

3.2. Zavarljivost austenitnih čelika

Iako je SS304 visokoobradiv, za njegovu je primjenu u kontekstu konstrukcijskog materijala osobito potrebno svojstvo lake zavarljivosti. Zavarivanje je proces spajanja dvaju istorodnih ili raznorodnih materijala principom taljenja ili korištenja pritiska, a rezultat je zavareni spoj koji je homogen. Prema slici 13, tri su zone od interesa tijekom provedbe procesa: očvrsnuti zavar sastava osnovnog metala ili smjese osnovnog sa zavarnim metalom (zona taljenja); zona utjecaja topline u kojoj je osnovni metal zagrijan na visoku temperaturu, no nižu od temperature taljenja (nadalje, ZUT); zona mase osnovnog metala ili legure osrednjeg ili zanemarivog zagrijavanja. Prilikom zavarivanja nehrđajućih čelika, temperatura u masi legure nadomak zavara doseže razine pri kojima se odvijaju potencijalne mikrostrukturalne transformacije²⁸. Stupanj transformacija u vidu promjene korozijske postojanosti i mehaničkih svojstava ovisi o sastavu osnovne legure, debljini metalnog predmeta, sastavu zavarnog metala, vrsti i metodi zavara, kao i vještini osoblja. U konačnici, kvalitetan zavar odlikuje očuvanje korozijske otpornosti te izostanak pojave pucanja metala.



Slika 13: Interesne zone pri zavarivanju²⁹

Odlika žarenog nehrđajućeg čelika poput tipa 304 podložnost je sensitizaciji u rasponu temperatura od 430 – 900 °C. Naime, pri ovim uvjetima krom i ugljik iz mase čelične legure reagiraju formirajući precipitat kromovih karbida na granicama zrna. Formacija karbida nepovoljno utječe na sposobnost zaštite metala od korozijskog napada, jer uklanja iz njegove mase atome kroma koji služe u stvaranju i samozacjeljivanju oksidnog sloja Cr_2O_3 , uzrokujući intergranularnu koroziju. Osim iznosa temperature, intenzitet sensitizacije uvelike ovisi o periodu izloženosti danoj temperaturi, ali i o originalnom sadržaju ugljika u leguri – veza je proporcionalna³⁰. U visokorizičnim okolišima česta je, stoga, primjena niskougljične varijante čelika 304 – tip 304L (*low carbon grade* – 0.03 % C, u odnosu na 0.08 % C za SS 304).

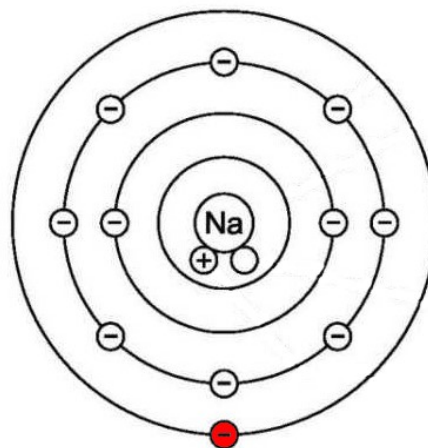
4. Korozija metala i njezino ispitivanje impedancijom

4.1. Termodinamički uzrok korozije metala

Metali se u prirodi tek u nekolicini slučajeva pojavljuju u elementarnom obliku. Tvari u prirodi, pa i metali, teže ostvariti termodinamički najpovoljnije stanje – stanje minimalne slobodne energije. Takvo stanje metali u prirodi ostvaruju reakcijom s okolišem, na račun čega ih se često pronalazi u mineralnom obliku, kao i u rudama. Reaktivnost je intrinzično svojstvo svakog metala određeno njegovom atomskom strukturom, a ispoljava se parametrom otprije spomenutog standardnog redukcijskog potencijala (SRP). Ovaj parametar je mjera tendencije da metal primi elektron i reducira se, a iskazuje se relativnom vrijednošću prema standardnoj vodikovoj elektrodi u voltima (V). Vrijednosti SRP tabelirane su i čine seriju reaktivnosti metala³¹.

Razlog zašto se zlato pronalazi upravo u elementarnom obliku u obliku zrna i grumena u kamenju ili aluvijalnim naslagama jednostavan je - prema seriji reaktivnosti metala zlato je izrazito inertan metal ($SRP = + 1,49 \text{ V}$), odnosno odlikuje ga visoka tendencija redukciji u svoj elementarni oblik. Promjenom predznaka vrijednostima standardnih redukcijskih potencijala, dobivaju se vrijednosti standardnih oksidacijskih potencijala, odnosno mjere tendencije metala otpuštanju elektrona; oksidaciji – otapanju. Ovakvom interpretacijom proizlazi kako je standardni oksidacijski potencijal zlata jednak $-1,49 \text{ V}$, što ukazuje na to da zlato oksidacijom ne postiže stanje minimalne slobodne energije.

Analogno, natrij je izrazito reaktivan metal, utoliko da na sobnoj temperaturi reagira gotovo eksplozivno s vodom u burnoj egzotermnoj reakciji koja oslobađa značajnu količinu energije. Njegova elektronska konfiguracija – $[\text{Ne}]3s^1$ – je razlog njegove reaktivnosti (Slika 14). Jedan valentni elektron u njegovoj vanjskoj ljusci izrazito je lako



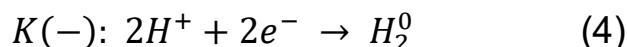
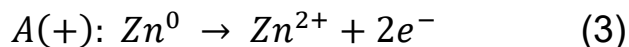
Slika 14: Elektronska konfiguracija natrija³² (crveno – valentni elektron)

odcijepiti, čime se njegov atom ionizira. Negativan iznos SRP od -2,71 V čini ga iznimno sklonim oksidaciji, što je u skladu s gore navedenim i uzrokuje da se natrij u prirodi nalazi isključivo u mineralnom stanju, kao što je halit (NaCl). Ekstrakcija elementarnog metala iz njegovog minerala ili rude proces je koji zato iziskuje utrošak energije, pa je prirodna tendencija elementarnog metala, sukladno tome, da se uslijed izloženosti prirodnom okolišu nastoji ponovno transformirati u svoj termodinamički najstabilniji oblik³³. Metale koji se u okolišu pronalaze u elementarnom stanju i odlikuje ih kemijska inertnost nazivaju se plemenitim metalima. Preduvjet odvijanja korozije je reaktivan metal, odnosno anoda – u ovome radu čelik kao legura željeza – te katoda ili katodno mjesto na korodirajućem metalu, kao i korozivni medij (voda ili vlažni zrak). Kako je korozija najčešće elektrokemijske prirode, za odvijanje iste nužno je postojanje anodne reakcije otapanja i katodne reakcije reduciranja oksidansa.

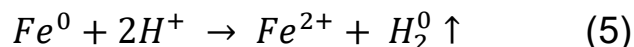
Mnoge laboratorijske reakcije mogu se svrstati u reakcije korozije. Primjerice, dobivanje vodika u laboratoriju klasičan je primjer korozije cinka u kiselom mediju:



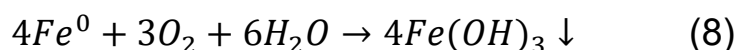
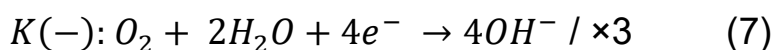
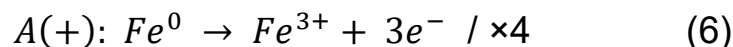
Ista reakcija može se prikazati dvama redoks polu-reakcijama:



I željezo korodira u kiselom mediju zbog prisutnosti H^+ iona koji lako reduciraju u H_2 :



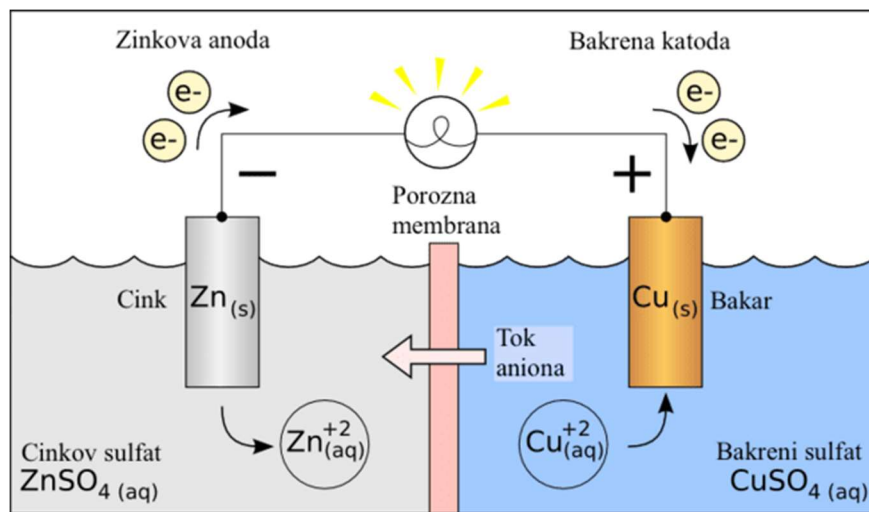
Korozija se, naravno, odvija i u alkalnom i neutralnom mediju, no njezin intenzitet, zbog nedostupnosti H^+ (zapravo H_3O^+) iona ovisi o koncentraciji otopljenog kisika iz zraka³⁴:



4.2. Korozijski članak kao ekvivalent galvanskog članka

Korozija je proces postupnog propadanja metalnog materijala u vidu gubitka mase, uzrokovan njegovom reakcijom s okolišem u kojemu vrši funkciju. Fenomen je to u domeni elektrokemije, s obzirom da metali izloženi otopinama elektrolita čine ništa drugo nego elektrokemijske sustave okarakterizirane pripadajućim redoks-reakcijama. Svaki će metal uronjen u vodenu otopinu, neovisno o tome korodira li aktivno ili ne, razviti električni potencijal na međufaznoj granici metal-otopina (elektroda-elektrolit).³⁵

Tipičan je elektrolit vodena otopina metalne soli, kiseline ili baze (u slučaju korozije često morska voda i kišnica), a sastoji se od molekula vode te pozitivno nabijenih kationa, kao i negativno nabijenih aniona. Polaritet elektrode uronjene u otopinu svoje soli uvjetovan je intrinzičnim svojstvom metalnog materijala – standardnim redukcijskim potencijalom. Odvijanje korozijskog procesa putem korozijskog članka može se poistovjetiti s radom kratko spojenog galvanskog članka. U galvanskoj ćeliji, poput Daniellova članka sa slike 15, cinkova elektroda u konfiguraciji s bakrenom elektrodom čini anodu, jer standardni redukcijski potencijal reakcije $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ iznosi $-0,76 \text{ V}$, dok potencijal reakcije $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ iznosi $+0,34 \text{ V}$. Iz navedenog je vidljivo kako cink u konfiguraciji s bakrom ima veću tendenciju oksidaciji, dok bakar ima veću tendenciju redukciji (veći redukcijski potencijal).

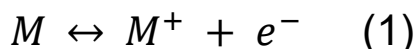


Slika 15: Shematski prikaz Daniellovog članka³⁶

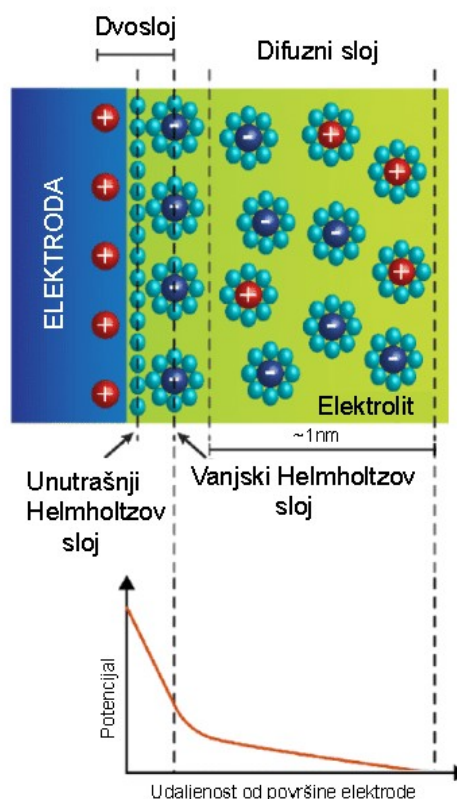
Valja utvrditi bitnu razliku između standardnog elektrodnog potencijala (SEP) i korozijskog potencijala metalnih materijala; SEP ili SRP je mjera tendencije specije prema redukciji, izmjeren u standardnim uvjetima koncentracije (1 M), tlaka (1 atm) i temperature (298 K), dok je korozijski potencijal, odnosno potencijal otvorenog kruga mjeren u okolišnim uvjetima u kojima se nalazi metal od interesa koji korodira, što uključuje odstupanja gore navedenih parametara od standardnih, kao i postojanje više potencijalnih kemijskih specija koje na njega utječu.

4.3. Granica faza metal/elektrolit i njezin ekvivalentni krug

Uranjanjem elektrode u vodenu otopinu ista se električki nabija; atomi metala elektrode oksidiraju i prelaze u otopinu u obliku M^+ , ostavljajući višak elektrona na elektrodi što ju negativno nabija. Ovaj proces, međutim, nije dugotrajan – da jest, uzrokovao bi potpuno otapanje elektrode u otopini. Umjesto toga, negativno nabijena elektroda počinje privlačiti pozitivno nabijene M^+ ione, koji se vraćaju u masu elektrode i uspostavlja se ravnoteža između elektrode i otopine iskazana općenitom jednačinom:



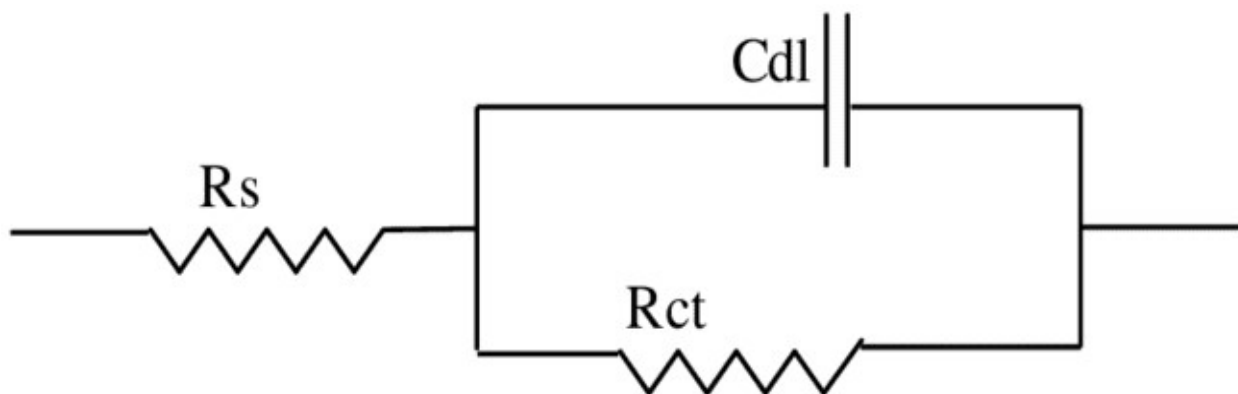
Akumulacija pozitivno nabijenih kationa metala iz otopine uz negativno nabijenu elektrodu podsjeća na dvoslojni kondenzator koji između dva suprotno nabijena sloja skladišti naboj i generira električno polje, odnosno električni potencijal. Ova se pojava u korozijskoj znanosti naziva elektrokemijskim dvoslojem.



Slika 16: Prikaz elektrokemijskog dvosloja i gradijenta pada potencijala uz elektrodu³⁷

Uzimajući u obzir djelovanje električnog polja duž elektrokemijskog dvosloja, za zaključiti je kako će isti nabijenim ionima pružati otpor prelasku do površine elektrode, a nazvan je otpor prijenosu naboja. Prema Helmholtzovom modelu električnog dvosloja na međufazi elektroda-elektrolit, kakav je prikazan na slici 16, čitav gradijent potencijala proteže se na udaljenosti od ~ 1 nm od elektrode³⁶. Jakost električnog polja narinućem potencijala od 1 V duž dvosloja iznosi čak 10^9 Vm⁻¹. Iako je Helmholtzov model unaprijeđen Guoy-Chapmanovim i Sternovim modelima, i oni pretpostavljaju kako se glavnina gradijenta potencijala odvija duž Helmholtzovih slojeva, dok se ostatak gradijenta proteže difuznim slojem.³⁸

Kako će biti pokazano u poglavljima koja slijede, saznanja o ponašanju elektrokemijskog dvosloja od velike su važnosti pri određivanju stanja pasivacije i oksidnih slojeva nehrđajućih čelika korištenjem metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije, prilikom koje se, u postupku analize električnih svojstava na međufazi čelik-elektrolit koriste ekvivalentni električni krugovi (EEK) za modeliranje realnih sustava³⁹. EEK sustava koji se ponaša kao dvoslojni kondenzator C_{dl} uz dodatak otpornika R_s koji predstavlja otpor elektrolita te R_{ct} koji predstavlja otpor prijenosu naboja prikazan je slikom 17.



Slika 17: Električni ekvivalentni krug kojim se opisuje granica faza elektroda/elektrolit: R_s – otpor elektrolita; C_{dl} – kapacitet dvosloja; R_{ct} – otpor prijenosu naboja (odvijanju elektrokemijske reakcije na elektrodi)

Kako je korozijski napad ništa drugo no reakcija oksidacije metala, poznavanje efekata elektrokemijskog dvosloja neophodno je u razumijevanju korozije.

4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

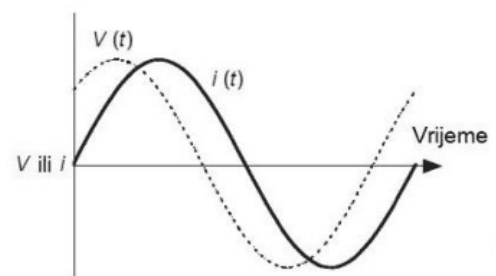
Mjerna metoda korištena u radu – elektrokemijska impedancijska spektroskopija – grana je AC teorije koja opisuje odziv električnog kruga na izmjeničnu struju (rjeđe, napon) kao funkciju frekvencije. Metoda je spektroskopska upravo zbog prirode ispitivanja uzoraka kroz širok spektar frekvencija, a daje uvid u kinetičke i mehanističke fenomene elektrokemijskih sustava, što ju čini vrijednim alatom u istraživanju korozije, gdje omogućava karakterizaciju pasivnih slojeva kao i svojstava korozivskih inhibitora i prevlaka. Kao nedestruktivna mjerna metoda, od velike je važnosti za razvoj čitavog niza grana elektrokemije, a primjenu pronalazi u istraživanju⁴⁰:

- **baterija** – kapaciteta, dizajna elektroda, te odabira materijala
- **gorivnih članaka** – daje detaljan uvid u fizikalne procese unutar članka, primjerice mjerenje koncentracije vlage u membrani PEM gorivnog članka
- **elektrodepozicije** – mehanizama depozicije kao i karakteriziranju depozita
- **elektrokatalize** – rasvjetljava mehanizme adsorpcije/desorpcije te omogućava određivanje brzine reakcije kao i kinetičkih parametara reakcije
- **poluvodiča** – daje uvid u raspodjelu dopirajućih vrsta kao i fotoefekte

Osnovna prednost metode je korištenje čistog elektroničkog modela – *ekvivalentnog električnog kruga* – kojim bi se predočio realni elektrokemijski sustav, što je spomenuto u slučaju opisa elektrokemijskog dvosloja u prethodnim poglavljima.

Pobuda kod impedancijskog mjerenja je izmjenični signal I_0 male amplitude, obično 5-10 mV od vrha do vrha sinusoidalnog vala, jer takav pobudni val uzrokuje minimalno narušavanje sustava kojeg se ispituje, te frekvencije f . Izlaz je zabilježen kao naponski odziv okarakteriziran veličinom $V(f)$ i faznim kutom $\phi(f)$ u odnosu na struju⁴¹, a prikazan je slikom 18. Impedancija, odnosno izmjenični otpor Z je definirana kao:

$$Z = V(f)/I(t) \quad (9)$$



Slika 18: Strujna pobuda $i(t)$ te odgovarajući naponski odziv $V(t)$ ⁴¹

Impedancija je kompleksna veličina čije su sastavnice Z_{re} – realna komponenta u fazi te Z_{im} – imaginarna komponenta van faze, povezane relacijom:

$$Z = Z_{re}(f) + iZ_{im}(f) \quad (10)$$

Vrijednost apsolutne impedancije računa se prema jednadžbi:

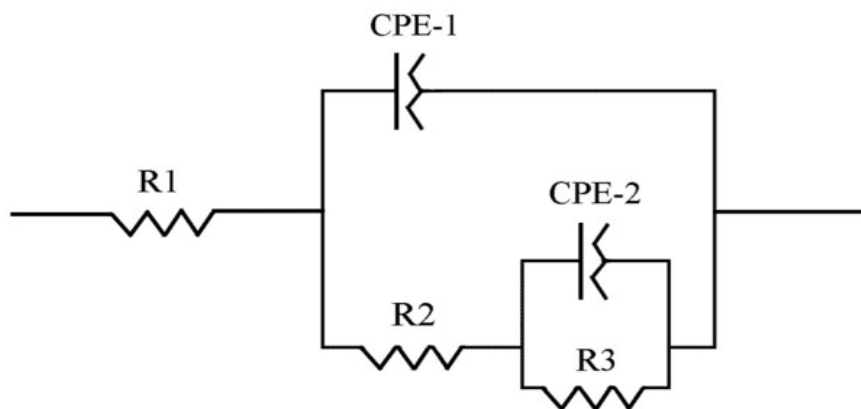
$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (11)$$

dok se vrijednosti pojedinih komponenti izražavaju relacijama:

$$Z_{re}(f) = |Z|\cos(\phi(f)) \quad (12)$$

$$Z_{im}(f) = |Z|\sin(\phi(f)) \quad (13)$$

Rezultati impedancijskog mjerenja iskazani su impedancijskim spektrima – Nyquistovim i Bodeovim prikazima. Elektrokemijski sustav ispitivan u radu može se prikazati ekvivalentnim električnim krugom karakterističnim za metal na čijoj je površini oksidni sloj, a prikazan je slikom 19.



Slika 19: Električni ekvivalentni krug karakterističan za metal s površinskim slojem oksida

U ovakvom krugu R1 predstavlja otpor elektrolita, par CPE1-R2 opisuje elektrokemijske procese na površini vanjskog pasivnog sloja, dok par CPE2-R3 iskazuje elektrokemijski odziv unutrašnjeg pasivnog sloja, odnosno smetnju (otpor) migraciji iona kroz pasivni film⁴². CPE (*constant phase element*) se u krugu nalazi umjesto idealnog kondenzatora kako bi se u modeliranje uračunale nesavršenosti uzrokovane nehomogenostima u materijalu.

EKSPERIMENTALNI DIO

Materijali

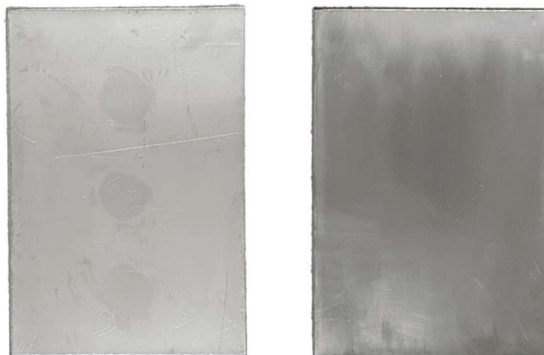
Za potrebe ispitivanja korištene su 4 pločice nehrđajućeg čelika SS304, od kojih su:

- dvije pločice, od kojih je jedna mehanički očišćena, dimenzija 200 mm × 200 mm × 7 mm, sa zavarom po dužini pločice kako je prikazano slikom 20



Slika 20: Fotografija uzorka 1 (lijevo; mehanički očišćen) i uzorka 2 (desno; mehanički neočišćen)

- dvije identične referentne pločice završne obrade 2B prema normi SO 2469, dimenzija 150 mm × 100 mm × 1,5 mm, prikazane slikom 21.



Slika 21: Referentna pločica 1 (ref_ss) te referentna pločica 2 (SSRef2)

Oba su uzorka SS304 duž sredine pločice zavarena MIG metodom (*metal inert gas*), prema sljedećim parametrima: $I = 154 \text{ A}$, $U = 19,2 \text{ V}$, $V_{\text{nav}} = 24 - 25 \text{ cm min}^{-1}$. Korištena je žica za zavarivanje MIG RW307 Si.

Od dvaju uzoraka sa zavarom prikazanih na slici 20, jedan je mehanički očišćen (nadalje: uzorak 1) dok je drugi neočišćen (nadalje: uzorak 2), te se na istima ispitala pasivnost oksidnog sloja kromova oksida ovisno o položaju elektrokemijske ćelije na uzorku.

Primarni je cilj ovog rada ispitati promjene u pasivnosti zaštitnog sloja na uzorcima uzrokovane zavarivanjem, kao i dobiti uvid u zaštitna svojstva sloja u ovisnosti o različitim tretmanima čišćenja uzoraka te naknadne pasivacije. Impedancijska mjerenja na uzorcima 1 i 2 provedena su u 4 točke duž zone utjecaja topline, kao i u 4 točke duž zone mase metala udaljene od zavara. Mjerenja su na svakoj od referentnih pločica na kojima nema zavarenih segmenata provedena su u 4 točke. Pločice su prije provođenja eksperimenta ispolirane brusnim papirom finoće 1000.

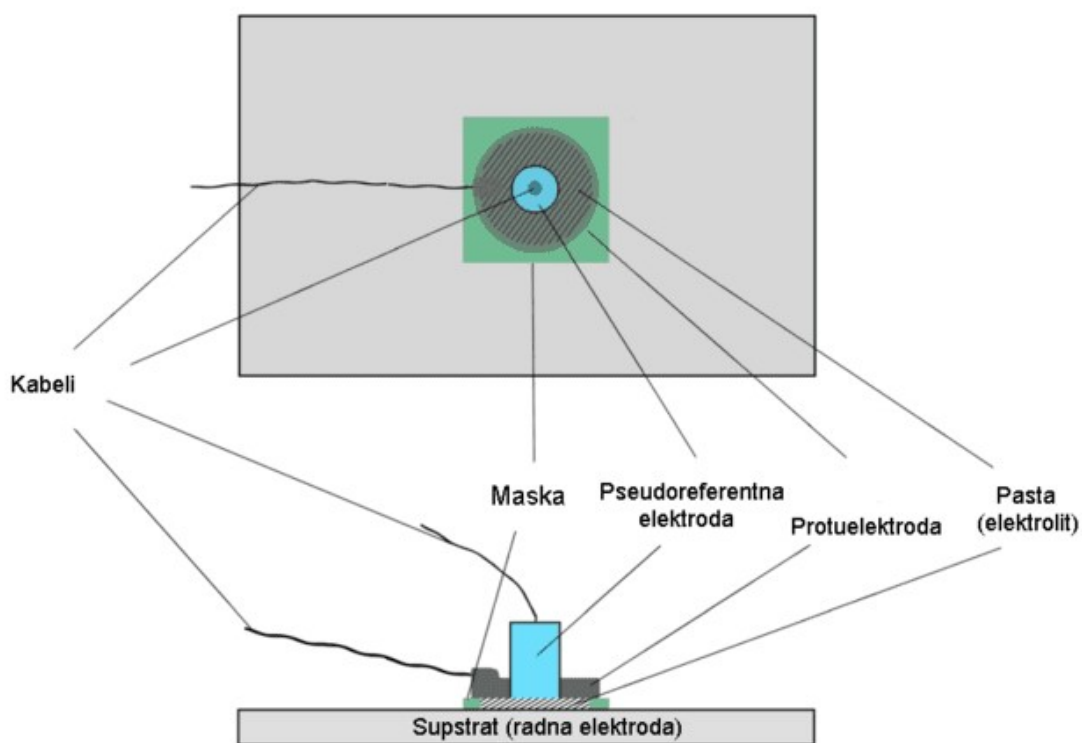
Elektrokemijska ćelija

Sekundarni cilj rada je verificirati uporabljivost nove elektrokemijske ćelije s elektrolitskom pastom u provedbi EIS mjerenja, čiji je potencijal za širu upotrebu potrebno istražiti, posebice na *on-site* objektima kompliciranog reljefa, kao što su predmeti kulturne baštine. Opisan sustav je izrazito fleksibilan i lako prenosiv, što ga u kombinaciji s nedestruktivnom prirodom mjerenja čini obećavajućim. Slika 22 prikazuje elektrokemijsku ćeliju korištenu za potrebe rada, kao i elektrolitsku pastu.



Slika 22: Elektrokemijska ćelija s maskom te ReCorr® QCQ elektrolitska pasta

Troelektrodni sustav se sastoji od radne elektrode koju čine sami metalni uzorci koje se ispituje, te polimerne protuelektrode u sredini koje je ugrađena ispolirana pseudoreferentna elektroda od nehrđajućeg čelika SS316L izolirana od protuelektrode tankim slojem epoksi-smole. Elektrode su žicama povezane s ReCorr® QCQ potencijostat/analizatorom frekvencija kako je prikazano na slici 23, a mjerenja su izvođena u pripadajućem računalnom programu. U svim je slučajevima kontaktna površina između elektrode i elektrolita maskom ograničena na 2,67 cm³.



Slika 23: Shematski prikaz opisanog troelektrodnog sustava za provedbu impedancijskih mjerenja ⁴²

Postavke elektrokemijskih impedancijskih mjerenja tijekom eksperimenta bile su:

- raspon frekvencija: $10^5 - 10^{-2}$ Hz
- amplituda AC signala: 10 mV
- stabilizacija potencijala otvorenog kruga u trajanju od 1000 sekundi za svako pojedinačno mjerenje.



Slika 24: Snimanje impedancijskih spektara i potencijala otvorenog kruga na referentnoj pločici 1

Početna faza eksperimenta uključuje snimanje impedancijskih spektara i potencijala otvorenog kruga uzoraka 1 i 2 u njihovom početnom stanju, nakon čega je za oba uzorka uslijedio tretman čišćenja u limunskoj kiselini. Impedancijski su spektri, kao i potencijali otvorenog kruga snimljeni 3 dana nakon svakog od pasivacijskih tretmana. Paralelno, snimljeni su prvotni impedancijski spektri i potencijali otvorenog kruga za obje referentne pločice (slika 24), nakon čega se prvu pločicu podvrgnulo tretmanu pasivacije limunskom kiselinom, dok se drugu pločicu tretiralo nitratnom kiselinom. Spektri, kao i potencijali otvorenog kruga su ponovno snimljeni 3 dana nakon pasivacije svake od pločica kako bi se utvrdile razlike u postojanosti pasivnog sloja prije i nakon tretmana.

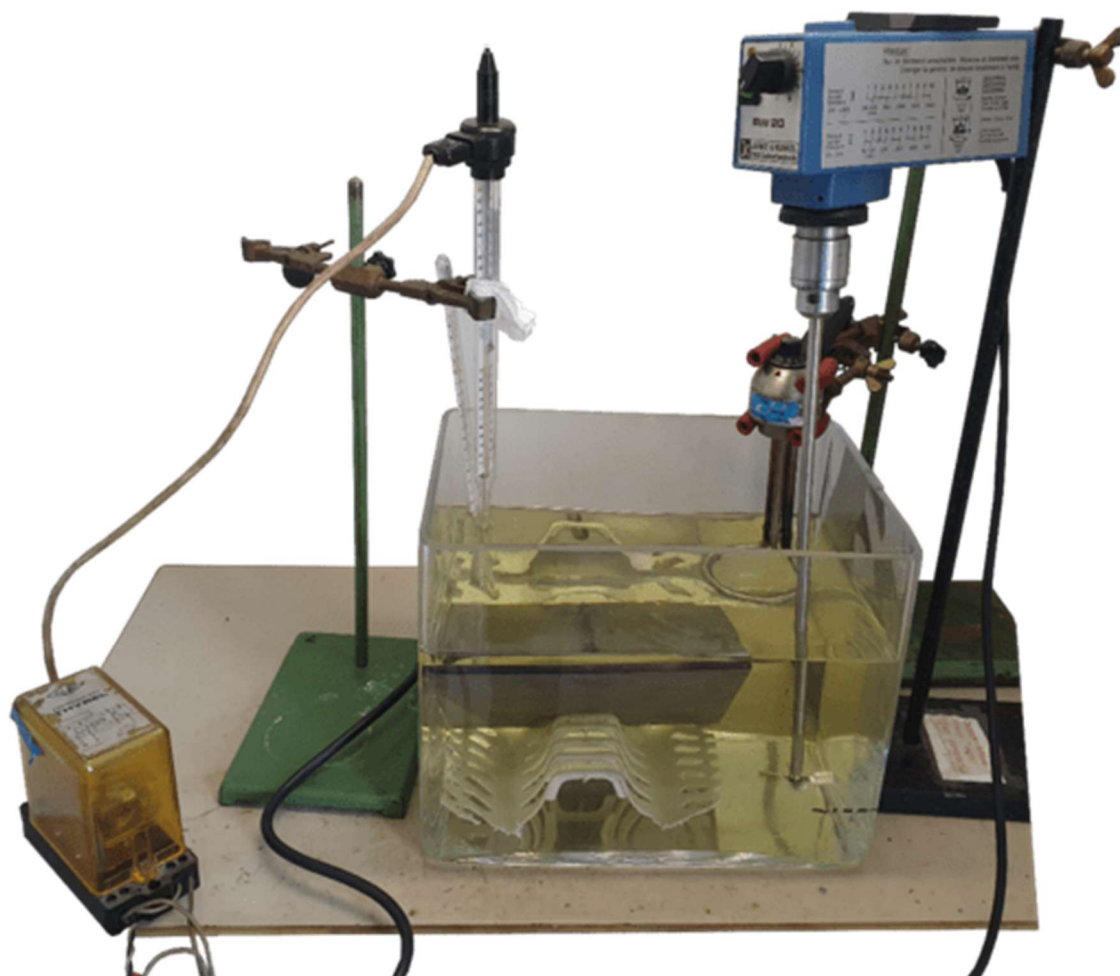
Čišćenje i pasivacija uzoraka i referentnih pločica

Tretman limunskom kiselinom

Zbog mogućnosti zagađenja površine i promjene mikrostrukture nehrđajućeg čelika koje narušavaju integritet pasivnog sloja Cr_2O_3 , uzorci 1,2 i referentna pločica 1 nakon

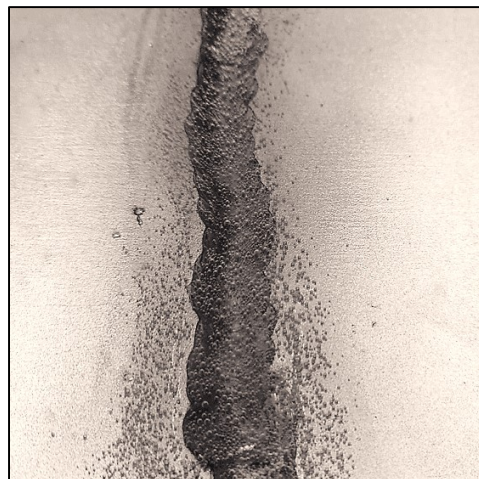
snimanja početnih impedancijskih spektara zasebno su uronjeni u kupku 7,5%-tne otopine limunske kiseline na period od 2 h, nakon čega su isprani demineraliziranom vodom. Potom su uronjeni u novopripremljenu kupku s 10%-tnom otopinom NaOH na period od 2 h, te su temeljito isprani demineraliziranom vodom, nakon čega su osušeni na zraku. Obje su kupke održavane na 60 °C.

Kupka za čišćenje i pasivaciju limunskom kiselinom prikazana je slikom 25.



Slika 25: Kupka za čišćenje i pasivaciju uzoraka (na slici: čišćenje uzorka 2)

Otopina u koju su uranjeni uzorci u svakom je od tretmana poprimila blijedožutu boju, ukazujući na uklanjanje slobodnog željeza iz uzoraka u otopinu u obliku kompleksa željezova citrata⁴³ uz otpuštanje vodika, kako je vidljivo na slici 26. Intenzitet otpuštanja mjehurića vodika najveći je upravo na području uz zavar, ukazujući na višu koncentraciju slobodnog željeza nego u masi metala udaljenoj od zavara.



Slika 26: Otpuštanje mjehurića na uzorku 1 prilikom tretmana limunskom kiselinom

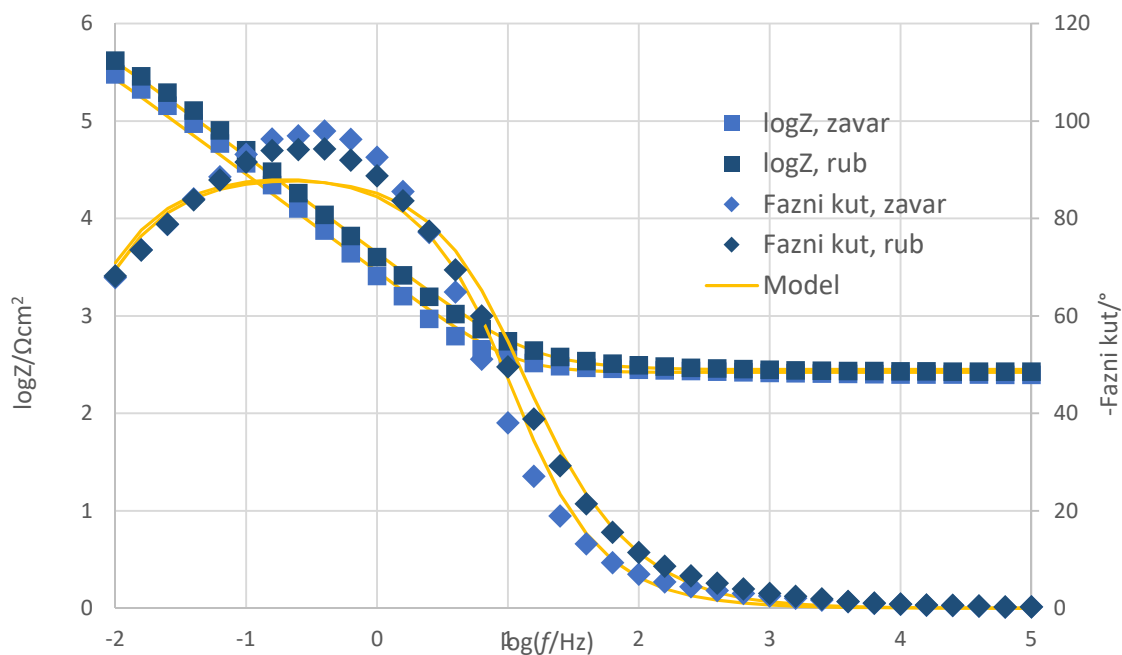
Tretman nitratnom kiselinom

Ovome je tretmanu podvrgnuta referentna pločica 2 kako bi se donijeli zaključci o uspješnosti obiju metoda čišćenja i pasivacije. Kao i u slučaju limunske kiseline, pločica je uronjena u pripremljenu kupku otopine nitratne kiseline volumnog udjela 65 % na period od 2 h, održavane na temperaturi od 60 °C. Pločica je potom isprana demineraliziranom vodom. Obje opisane metode čišćenje provedene su u skladu sa standardom ASTM A967. Iako je tretiranje čelika nitratnom kiselinom smatrano sigurnijom opcijom s aspekta robusnosti nastalog zaštitnog pasivnog sloja – metoda je uvelike istražena i proces je utemeljen, tretman limunskom kiselinom za rukovanje je sigurniji proces, ekološki prihvatljiviji i stoga vrijedan razmatranja.

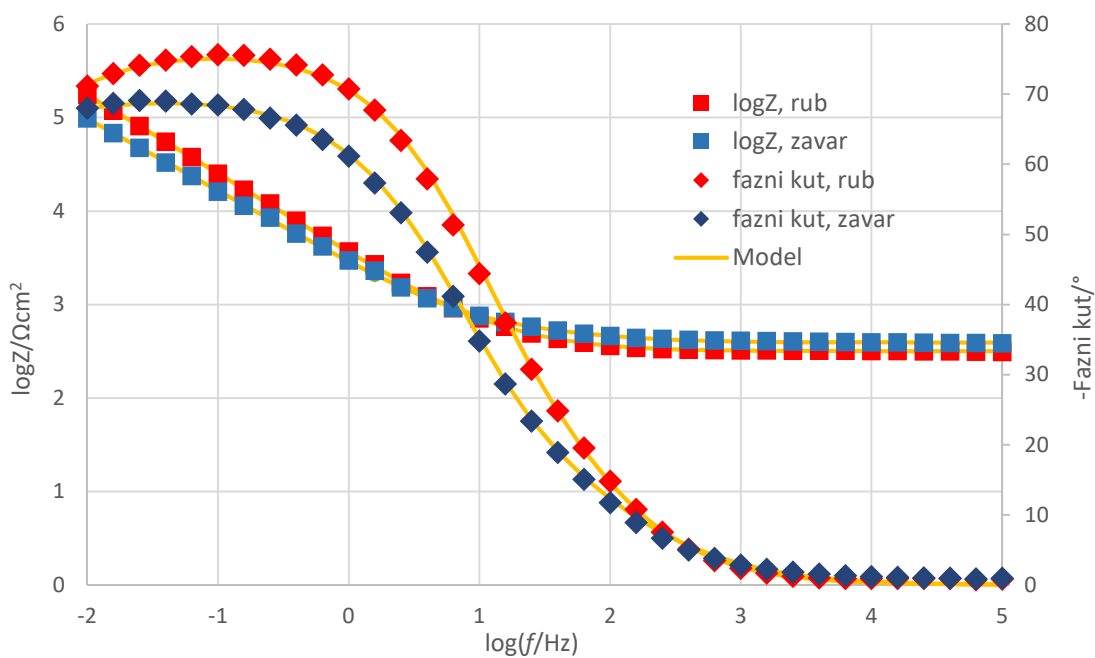
REZULTATI I RASPRAVA

Provedbom niza impedancijskih mjerenja na dvama čeličnim uzorcima (SS304) te dvjema referentnim pločicama (SS304) prije i nakon postupaka pasivacije, rezultati su iskazani grafički u vidu Bodeovih i Nyquistovih impedancijskih spektara, čija interpretacija slijedi u nastavku.

Uzorak SS304 – mehanički očišćen (uzorak 1)

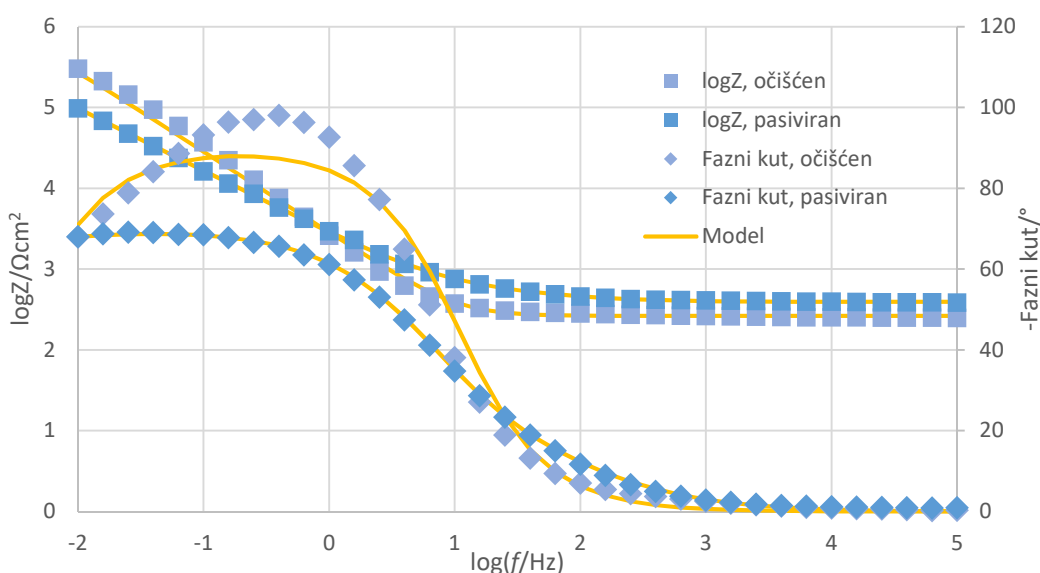


Slika 27: Bodeov impedancijski spektar uzorka 1 prije pasivacijskog tretmana

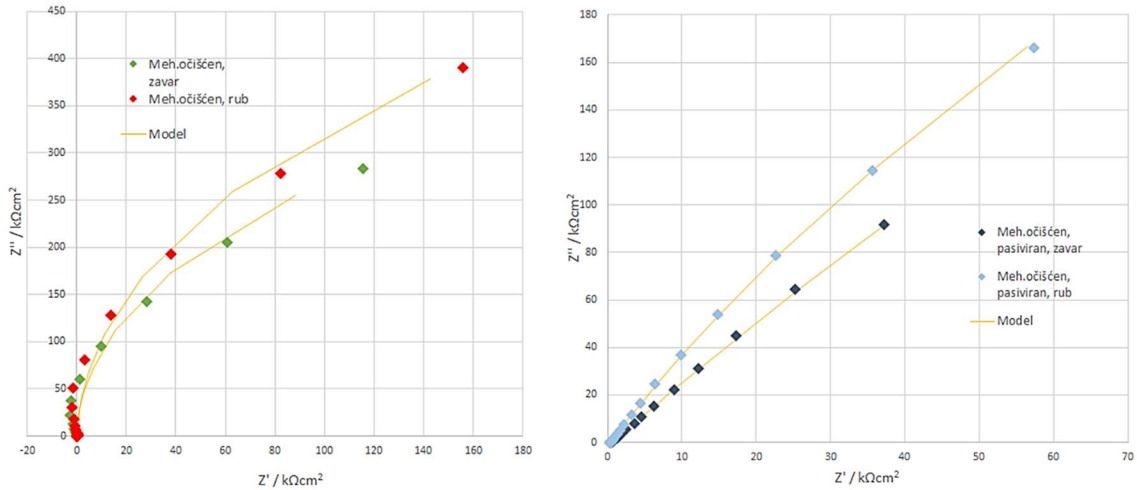


Slika 28: Bodeov impedancijski spektar uzorka 1 nakon pasivacije limunskom kiselinom

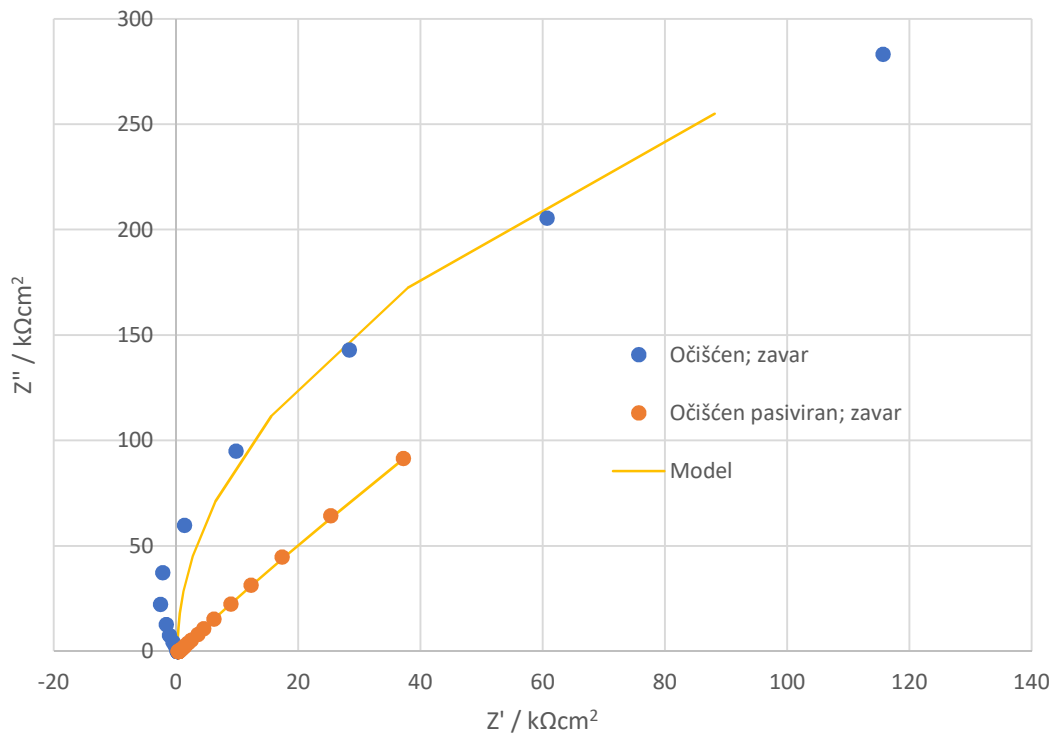
U Bodeovom prikazu na slikama 27 i 28 jasno je vidljiv odnos između vrijednosti impedancija sustava te faznih kutova i *ac* frekvencija na kojima su mjerenja provedena. U svakom od spektara zapažen je otpor pri visokim frekvencijama ($10^3 - 10^5$ Hz), kojega se pripisuje otporu elektrolitne paste a iznosa je $\sim 250 \Omega$. U slučaju realnih zavarenih uzoraka, pretpostavljeno je kako je impedancija pri niskim frekvencijama (Z pri 0,01 Hz) većeg iznosa kada je izmjerena uz rub pločice u odnosu na mjerenja uz sam zavar, s obzirom na činjenicu da zavarivanje narušava postojanost pasivnog sloja na površini nehrđajućeg čelika raspršujući čestice slobodnog željeza duž zone zavara i uzrokujući temperaturne uvjete pogodne za sensitizaciju. Spektri snimljeni na uzorku 1 prije i nakon pasivacije potvrđuju gore navedenu pretpostavku; pri niskim je frekvencijama u oba slučaja iznos impedancije nešto veći na mjerenjima uz rub pločice, udaljenima od utjecaja zavara. Iako su iznosi faznih kutova pri niskim frekvencijama tipično visoki kada su nehrđajući čelici u pitanju, fazni je kut za netretirani uzorak natprosječno visok, a iznosi 98° na mjerenjima uz zavar, te 94° na mjerenjima uz rub uzorka. Nakon pasivacijskog tretmana limunskom kiselinom, maksimum faznog kuta pri rubnim mjerenjima iznosio je 75° , dok je pri mjerenjima uz zavar iznosa 69° . Pasivacija uzorka 1 nije se pokazala osobito uspješnom, a rezultirala je pomakom impedancija pri 0,01 Hz prema nižim vrijednostima; vrijednost logaritma modula impedancije uz zavar netretiranog uzorka iznosi 5,48 dok je nakon pasivacije izmjerena vrijednost tek 4,99 (Slika 29).



Slika 29: Usporedba impedancijskih spektara uzorka 1 na zavaru prije i poslije pasivacije s LK



Slika 30: Nyquistovi impedancijski prikazi uzorka 1 prije (lijevo) i nakon (desno) pasivacijskog tretmana

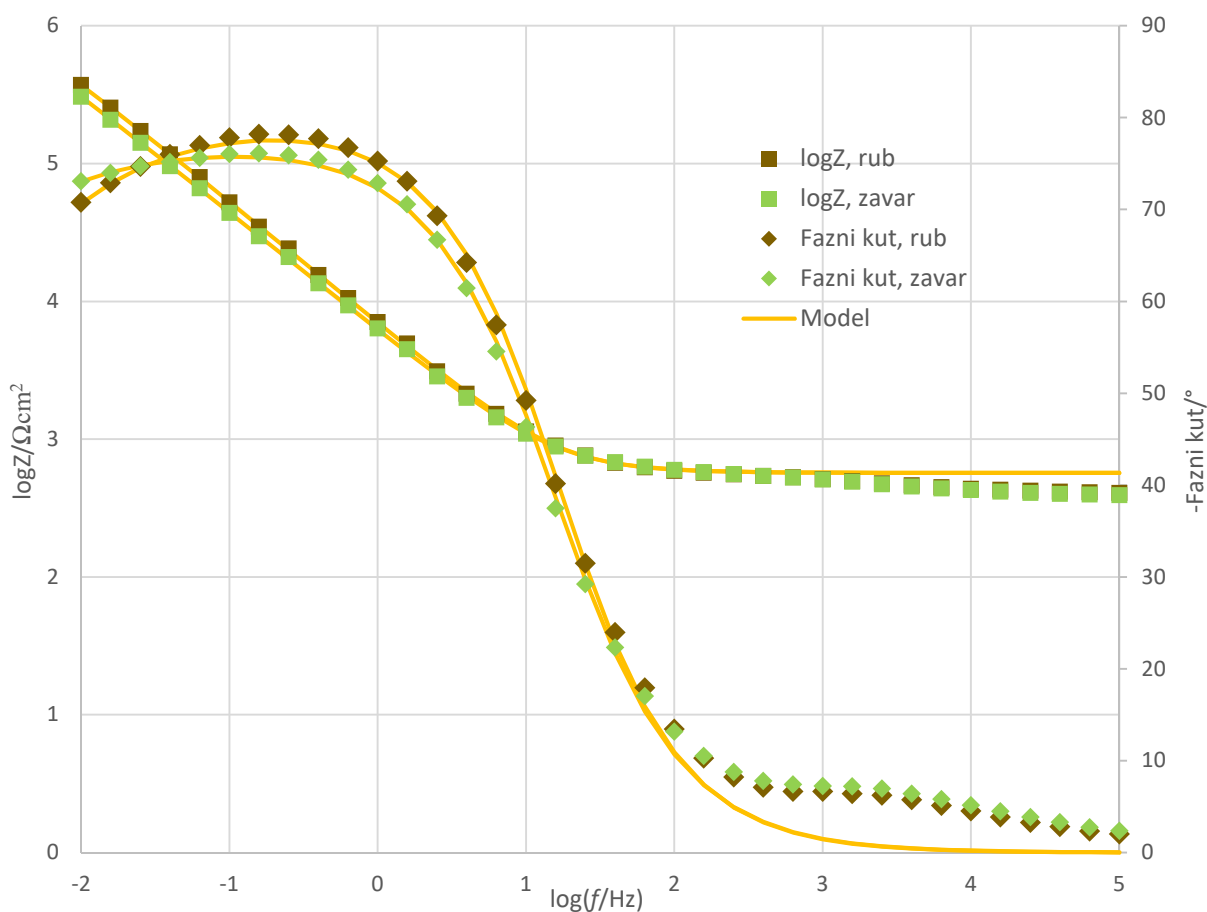


Slika 31: Nyquistov prikaz usporedbe mjerenja **na zavaru** uzorka 1 prije i nakon pasivacije

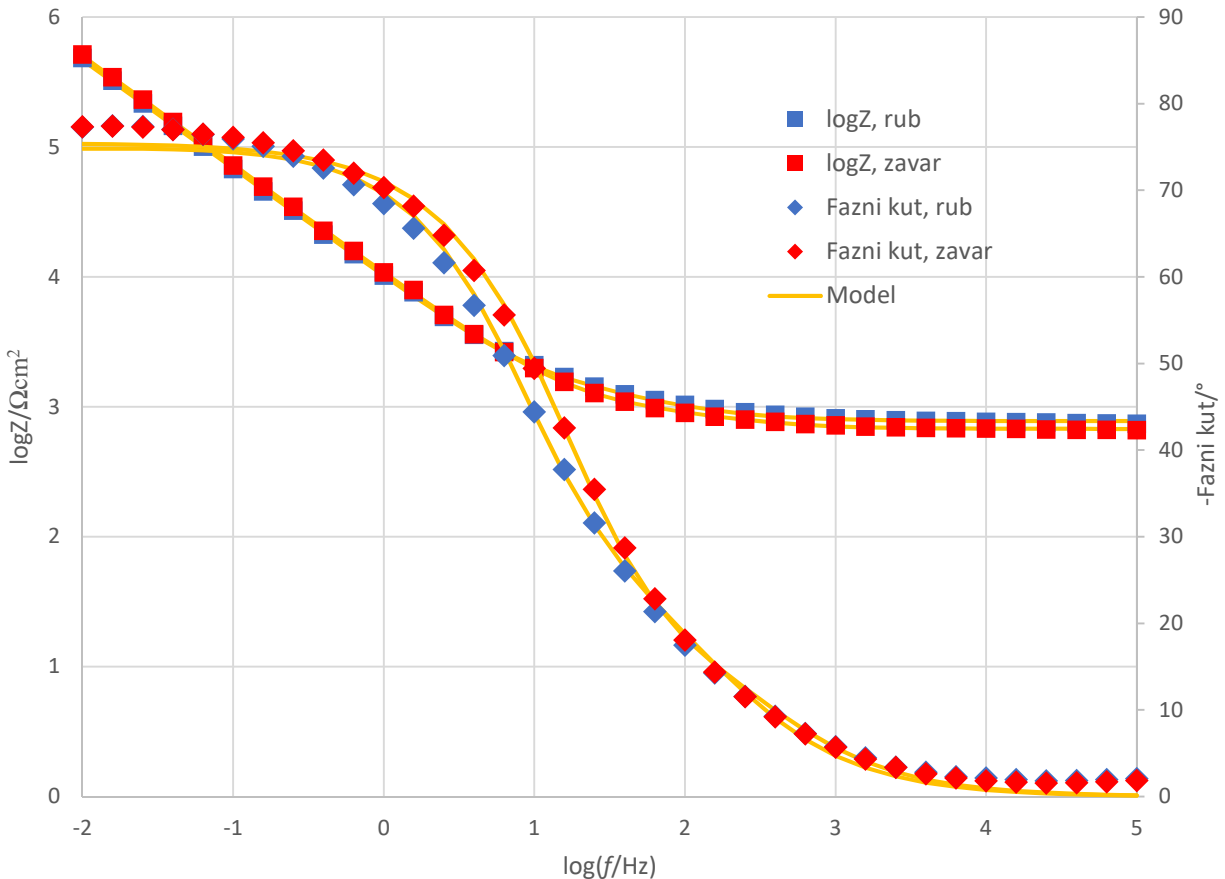
S obzirom da se radijus polukružnice u Nyquistovom prikazu može korelirati sa stabilnošću pasivnog sloja⁴⁴, prikaz sa slike 30 također pokazuje kako je impedancija

uzorka 1 veća s udaljenošću od zone zavara, neovisno o stupnju pasivacije, ali i potvrđuje zaključak interpretacije Bodeovih prikaza kako pasivacija na uzorku 1 nije dovela do značajnog poboljšanja postojanosti i stabilnosti pasivnog sloja Cr_2O_3 , što je vidljivo i usporedbom sa slike 31. Valja napomenuti da unatoč tome što su vrijednosti maksimuma faznog kuta u Bodeovom prikazu uzorka 1 veće prije tretmana pasivacije, njegov iznos oštro pada sa smanjenjem frekvencije na 0,01 Hz, što je indikator slabljenja pasivnog filma na površini uzorka⁴⁵ i nepovoljne zaštite od korozije.

Uzorak SS304 – mehanički neočišćen (uzorak 2)

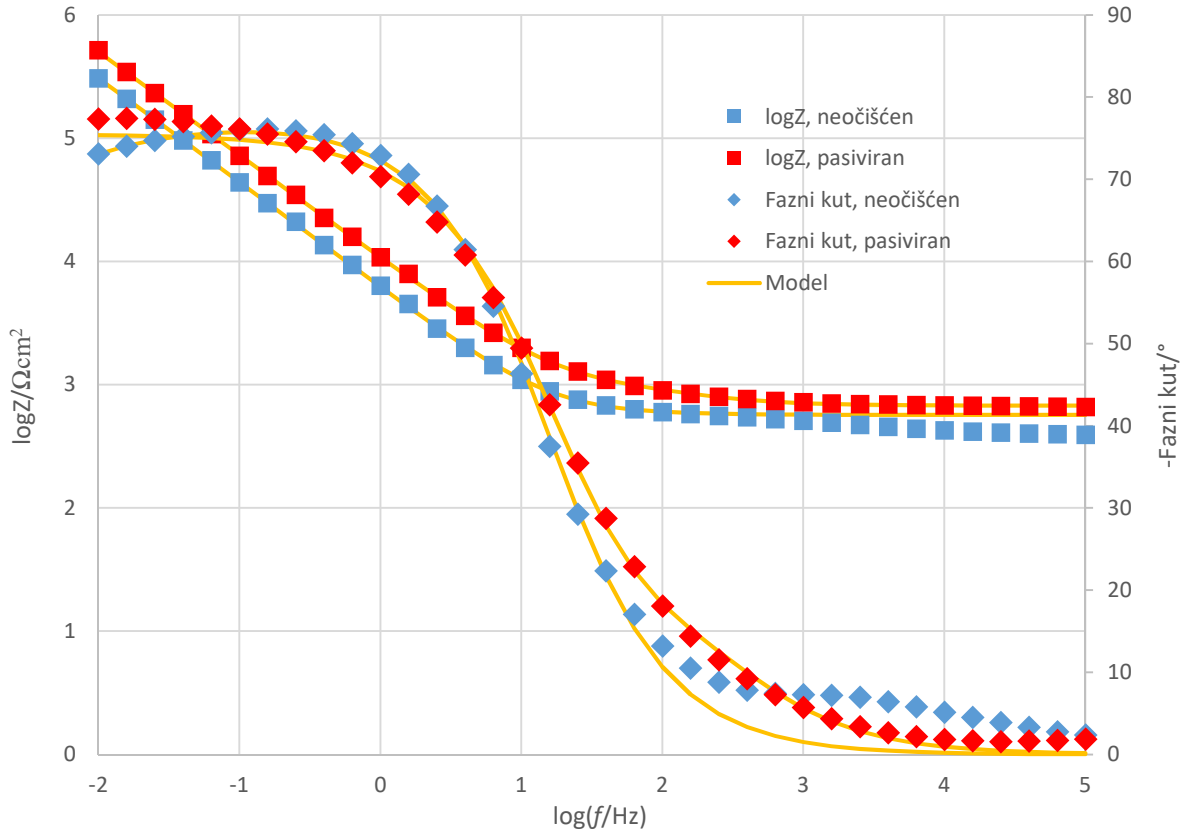


Slika 32: Bodeov impedancijski spektar uzorka 2 prije pasivacijskog tretmana

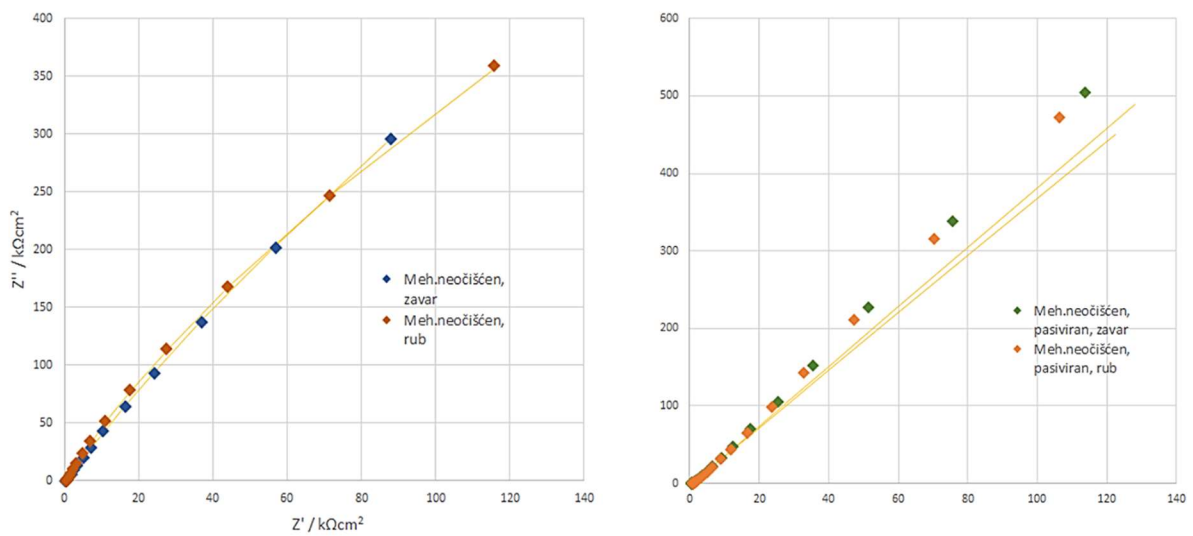


Slika 33: Bodeov impedancijski spektar uzorka 2 nakon pasivacije s LK

Rezultati mjerenja na uzorku 2 pokazuju kako je impedancija pri 0,01 Hz za mjerenja uz zavar manjeg iznosa od onih mjerenih uz rub pločice (Slika 32), što se slaže s rezultatom uzorka 1. Maksimum faznog kuta doseže 78° prije pasivacije, dok pri 0,01 Hz iznosi 70° . Isti je parametar neznatno promijenjen (Slika 33) nakon pasivacijskog tretmana, njegov maksimum je 77° te nije uočen pad njegove vrijednosti pri 0,01 Hz, što ukazuje na općenito poboljšanje zaštitnih svojstava filma uslijed pasivacije za uzorak 2. Pasivacija je u ovom slučaju rezultirala i poboljšanjem parametra $Z(0,01 \text{ Hz})$, koje je prije tretmana iznosio 5,48 dok je nakon pasivacije 5,71, kako je vidljivo na slici 34. Relativno male promjene iznosa ovog parametra nisu dovoljne kako bi se odredila efikasnost učinka pasivacije, stoga će tablica vrijednosti polarizacijskih otpora dobivenih prilagodbom modela mjernim podacima uz odgovarajući EEK u računalnom programu PStace 5.7 biti priložena u nastavku.

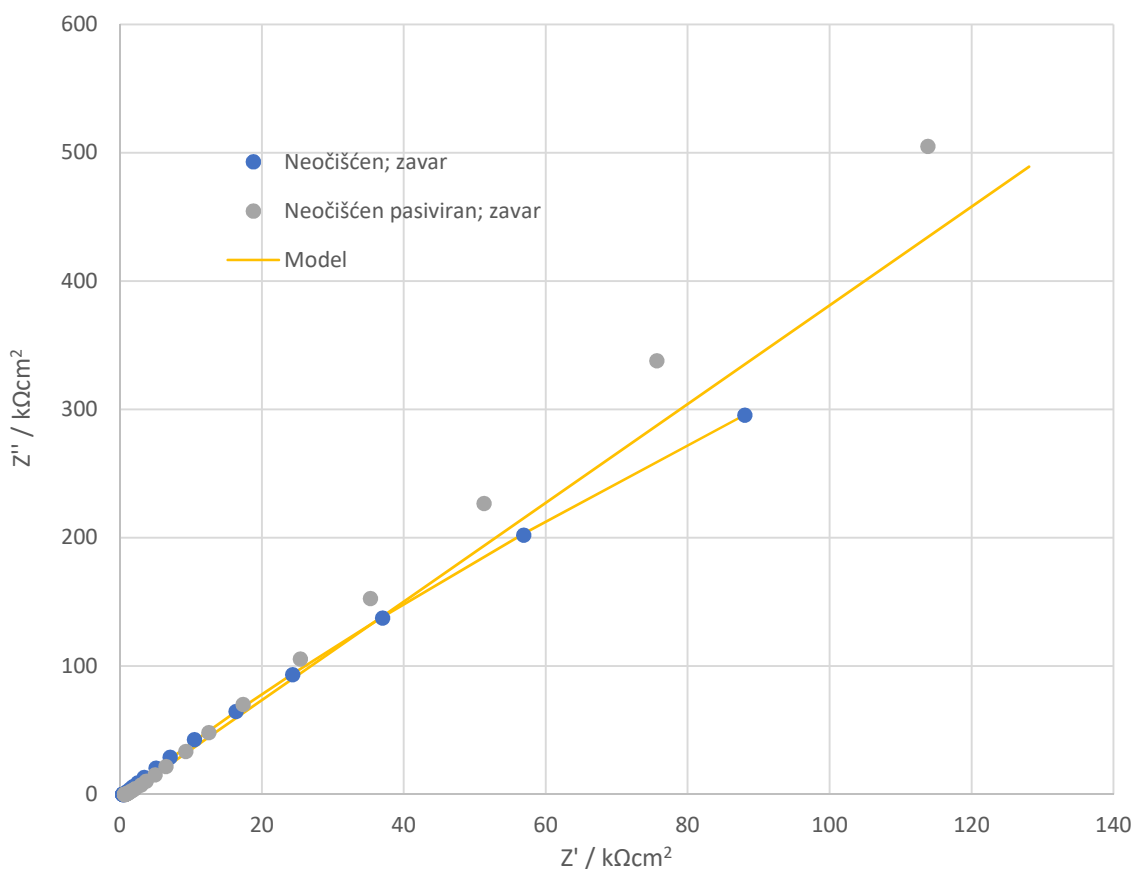


Slika 34: Usporedba impedancijskih spektara uzorka 2 na zavaru prije i poslije pasivacije s LK



Slika 35: Nyquistovi impedancijski prikazi uzorka 2 prije (lijevo) i nakon (desno) pasivacijskog tretmana

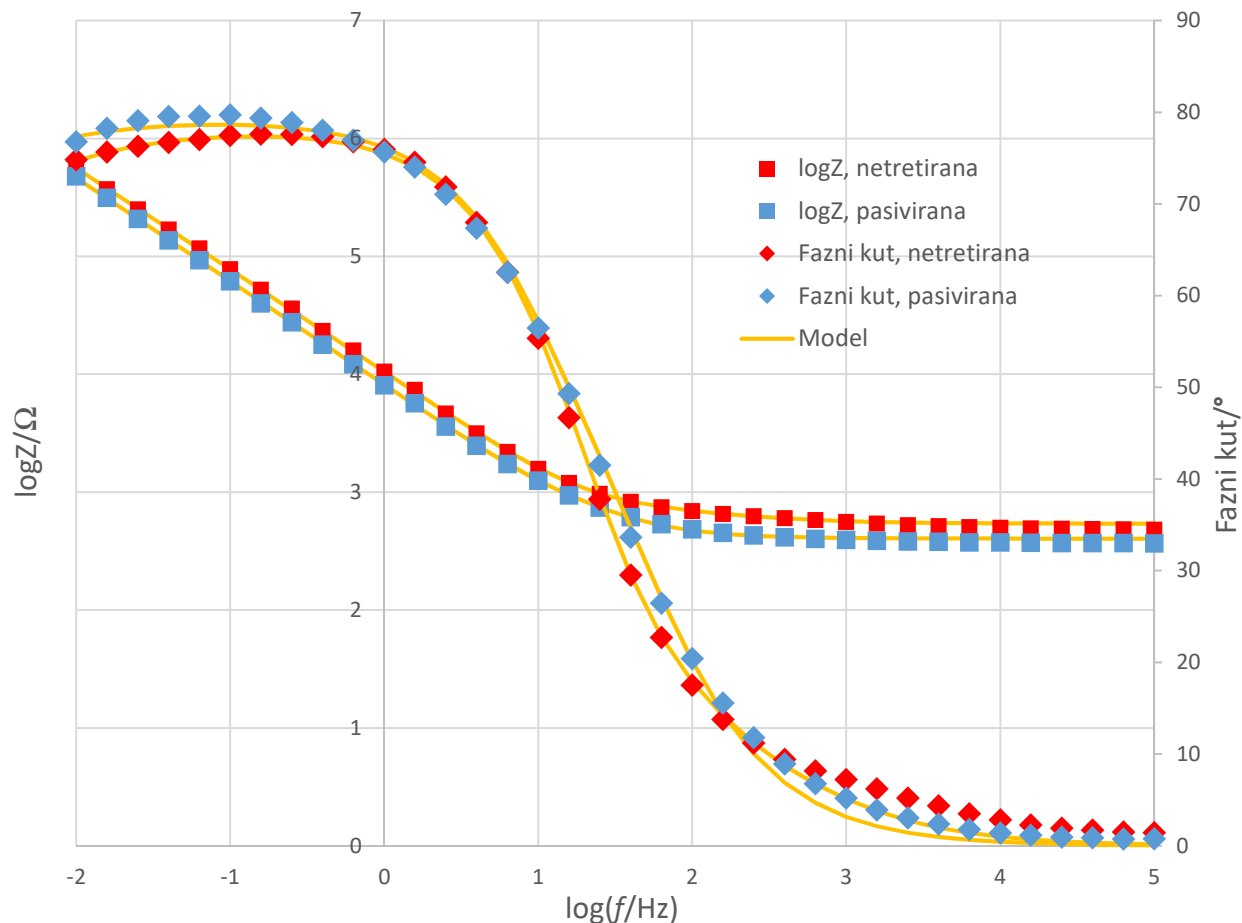
Nyquistov prikaz uzorka 2 sa slike 35 pokazuje kako je razlika u zaštitnim svojstvima pasivnog sloja neznatna s gotovo identičnim radijusom polukružnice mjerenja uz rub pločice i onima uz zavar, iz čega se može doći do zaključka kako tretman mehaničkog čišćenja nije samostalno prikladan bez pasivacijskih tretmana.



Slika 36: Nyquistov prikaz usporedbe mjerenja *na zavaru* uzorka 2 prije i poslije pasivacije s LK

Na slici 36 jasnije je predočena razlika u svojstvima pasivnog sloja uzorka 2 prije i poslije pasivacije limunskom kiselinom. Radijus polukružnice u Nyquistovom je prikazu veći nakon što je pločica pasivirana, što je u skladu s pripadajućim Bodeovim prikazom. Uspoređujući mehanički neočišćen uzorak s mehanički očišćenim, vidljivo je kako vrijednost parametra $Z(0,01 \text{ Hz})$ izmjerena uz zavar za obje pločice iznosi 5,48 što također dovodi u pitanje potrebu za mehaničkim čišćenjem ukoliko i pasivacijski tretman nije razmatrana opcija.

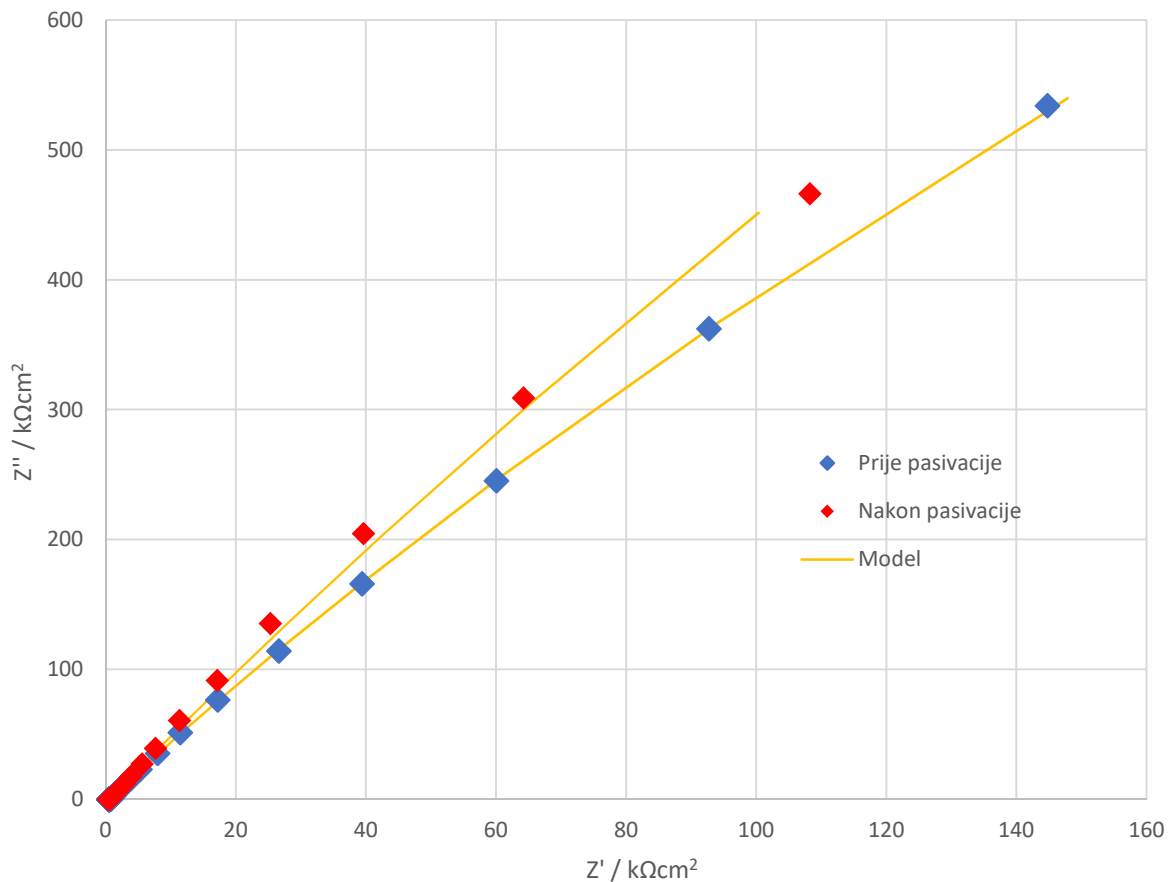
Referentna pločica 1



Slika 37: Usporedba impedancijskih spektara referentne pločice 1 prije i poslije pasivacije s LK

U slučaju referentne pločice 1 čija je površina uniformnija od površine uzoraka 1 i 2, pasivacija limunskom kiselinom rezultirala je neznatnom promjenom u vrijednosti parametra $Z(0,01 \text{ Hz})$ koji je prije tretmana iznosio 5,74 dok je nakon istog 5,68 (slika 37). Moguć uzrok ovoj minimalnoj razlici je hrapavost površine – obje su referentne pločice polirane i izrazito glatke površine, što ih čini korozijski otpornijima od zavarenih uzoraka kompleksnijeg reljefa u kakvome lakše dolazi do ugradnje slobodnih čestica koje su sklone uzrokovati koroziju na njihovu površinu. Fazni kutovi usporedivih su vrijednosti (maksimum nakon pasivacije iznosi 79°) i ne uočava se njihov značajan pad pri niskim

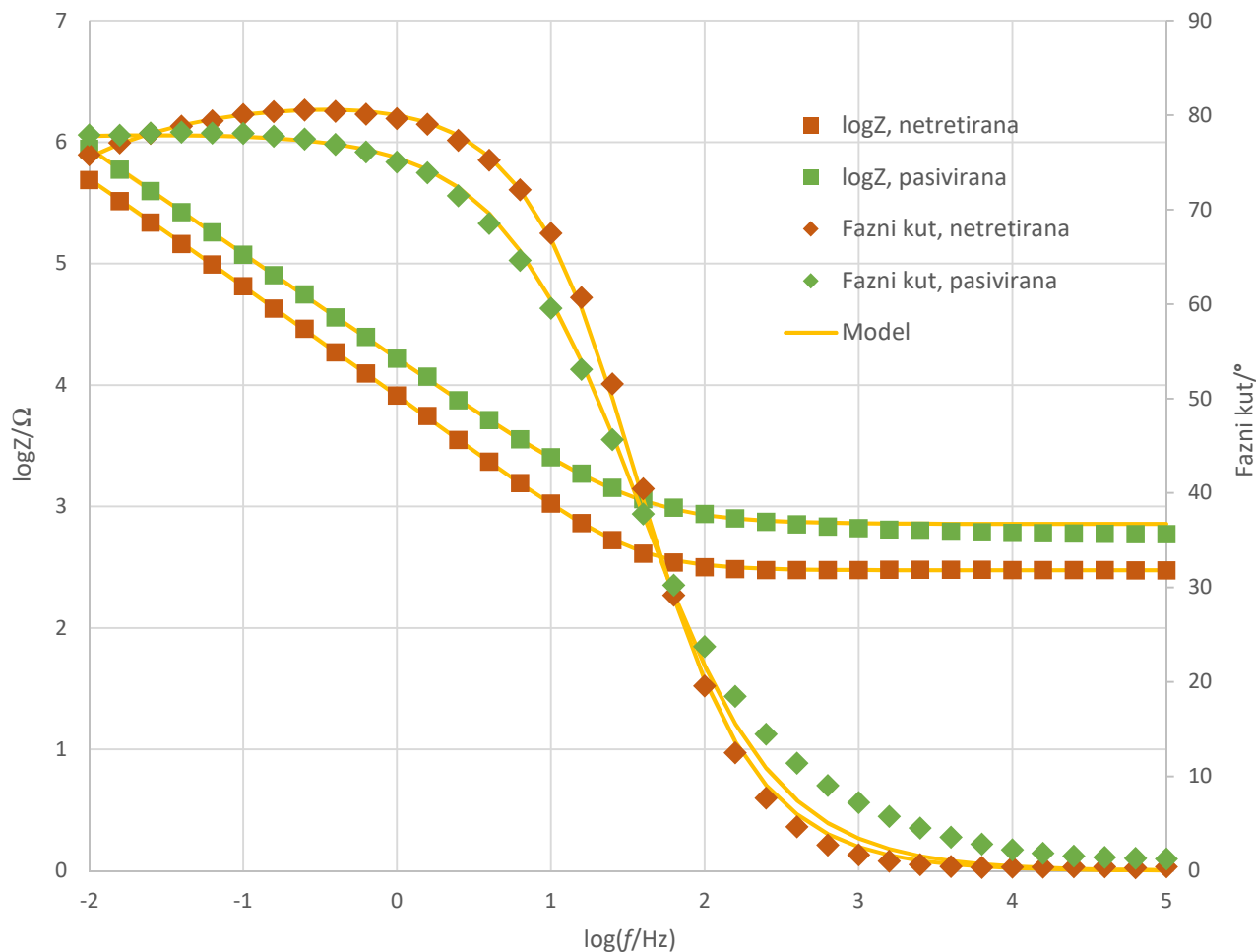
frekvencijama, što ukazuje na zadovoljavajuću stabilnost pasivnog filma ne samo nakon pasivacije već i prije tretmana. U usporedbi sa zavarenim uzorcima, referentna pločica 1 pokazuje veći iznos $Z(0,01 \text{ Hz})$ od oba uzorka, što ju od njih čini korozijski otpornijom.



Slika 38: Nyquistov prikaz usporedbe mjerenja na referentnoj pločici 1 prije i poslije pasivacije s LK

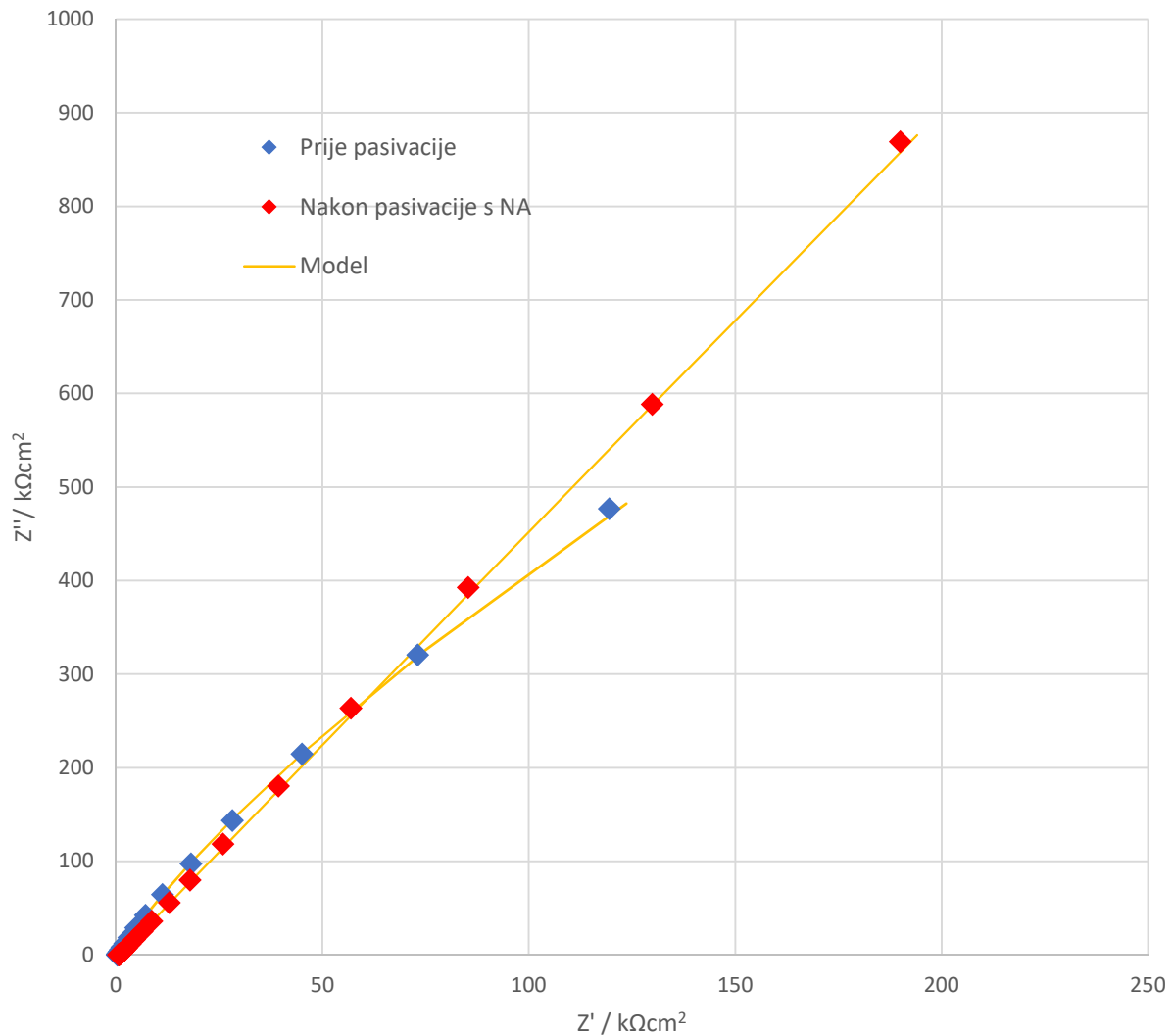
Iako Bodeov prikaz ukazuje na to kako pasivacijski tretman nije rezultirao poboljšanjem barijernih svojstava pasivnog filma, u Nyquistovu je prikazu (slika 38) radijus polukružnice mjerenja nakon pasivacije veći od radijusa polukružnice prije pasivacije pločice, što je indikator poboljšanja zaštitnih svojstava filma. Kako je razlika u Bodeovom prikazu minimalna, za postizanje zaključka potrebno je usporediti iznose polarizacijskih otpora dobivene prilagodbom modela mjernim podacima.

Referentna pločica 2



Slika 39: Usporedba impedancijskih spektara referentne pločice 2 prije i nakon HNO_3 pasivacije

Referentna pločica 2 pasivirana je nitratnom kiselinom kako bi se usporedio učinak dvaju različitih pasivacijskih metoda. Nitratna je pasivacija rezultirala jasnim pomakom u iznosu logaritma modula impedancije pri 0,01 Hz sa 5,69 na 5,94 (slika 39). Nadalje, na spektru snimljenom prije pasivacije uočava se maksimum faznog kuta od 80° koji doživljava pad na 76° sa snižavanjem frekvencije na 0,01 Hz. Fazni je kut pri niskim frekvencijama nakon pasivacijskog tretmana stabilan i iznosi 78° .



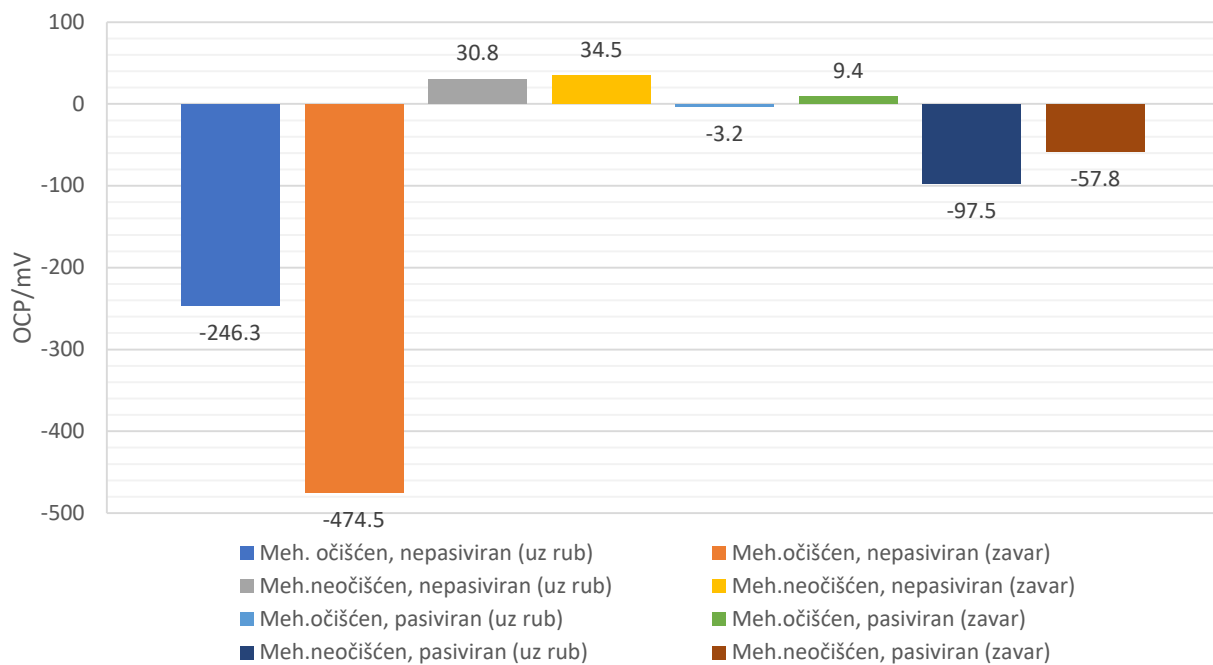
Slika 40: Nyquistov prikaz usporedbe mjerenja na referentnoj pločici 2 prije i poslije pasivacije s HNO_3

Nyquistov prikaz sa slike 40 potvrđuje zaključke donesene interpretacijom Bodeova prikaza; radijus polukružnice veći je za mjerenje provedeno nakon pasivacije nitratnom kiselinom što ukazuje na poboljšanje kapacitivnih svojstava filma, odnosno novonastali film pruža veći otpor prijenosu naboja, što ga u kontekstu zaštite od korozije čini kvalitetnijim i otpornijim.

Potencijali otvorenog kruga

Osim snimanja impedancijskih spektara, potencijal otvorenog kruga koji predstavlja prirodno uspostavljeno ravnotežno stanje između metalnog materijala i elektrolita još je jedan indikator sklonosti materijala prema koroziji. Iznos ovog parametra može poslužiti za brzu procjenu reaktivnosti metalnih materijala, na analogan način na koji galvanski niz metala daje uvid u sklonosti metala prema oksidaciji, odnosno redukciji. Rezultati OCP mjerenja prikazani su na slikama 41 i 42.

Smatra se kako je nehrđajući čelik u aktivnom (reaktivnom) stanju kada je njegov izmjeren OCP (engl. *open circuit potential*) između -240 i -140 mV, dok je karakteristika pasivnog, nereaktivnog stanja nehrđajućeg čelika OCP pozitivniji od -100 mV.⁴⁶



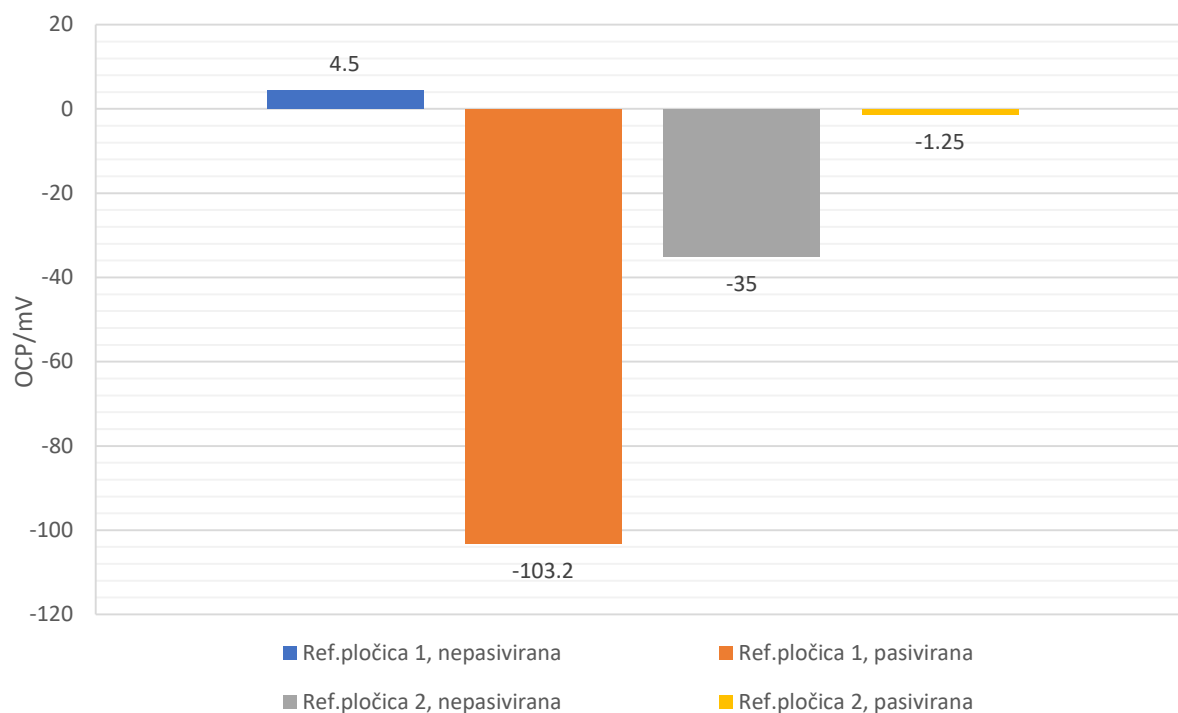
Slika 41: Pregled OCP vrijednosti nakon stabilizacijskog perioda od 1000 s za zavarene uzorke 1 i 2

Iako je prije navedeno kako mehanički očišćen uzorak pokazuje jednak iznos $Z(0,01 \text{ Hz})$ na mjerenjima uz zavar kao i mehanički neočišćen uzorak, razlika u iznosima potencijala otvorenog kruga sugerira kako je mehanički očišćeni uzorak u aktivnom području

potencijala i u riziku od korozijskog napada, posebice u području zone zavara čiji je izmjeren potencijal -474,5 mV, dok je rub pločice na -246 mV također aktivan (slika 41).

S druge strane, mehanički neočišćen uzorak u pasivnom je području potencijala – OCP uz rub pločice iznosi 30,75 mV, dok uz zavar iznosi 34,5 mV. Ovaj je rezultat još jedna od potvrda kako mehaničko čišćenje bez naknadnog pasivacijskog tretmana nije prikladno kako bi se osigurao robusni pasivni sloj na SS304, a moguć uzrok tomu je morfologija površine, koja je nakon čišćenja metalnom četkom hrapavija, otežavajući uniformno formiranje zaštitnog sloja.

Tretman pasivacije uzorak 1 je doveo do pasivnog stanja, s minimalnom razlikom potencijala između zone zavara i ruba pločice (-3,2 mV uz rub pločice, te 9,4 mV uz zavar), što sugerira poboljšanje zaštitnih performansi nakon tretmana. Što se tiče uzorka 2, pasivacija je uzrokovala pad potencijala otvorenog kruga, no uzorak se još uvijek smatra pasivnim.

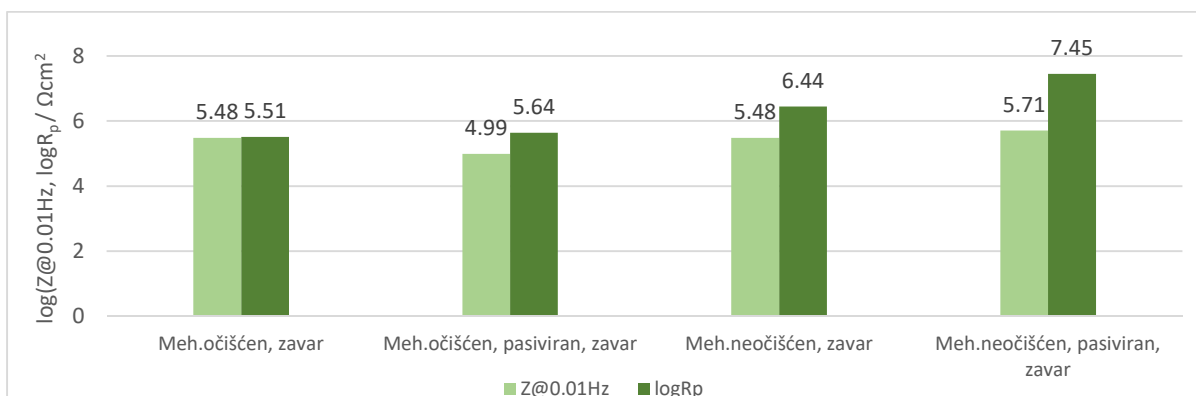


Slika 42: Usporedba OCP vrijednosti ref. pločica 1 i 2 nakon perioda stabilizacije od 1000 s

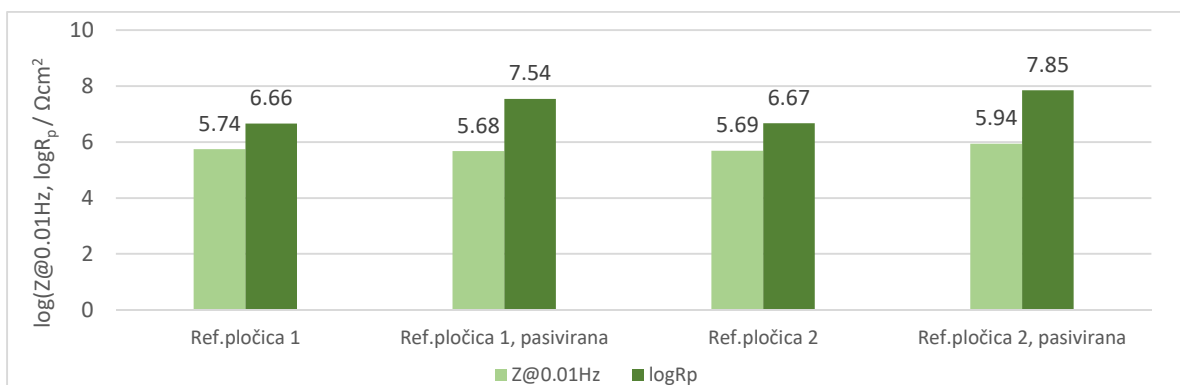
Referentne su pločice u pasivnom stanju i prije i nakon pasivacijskih tretmana, iako je pomak potencijala pločice 1 nakon pasivacije limunskom kiselinom prema literaturi na granici aktivnog stanja. Impedancijski spektri snimljeni su 3 dana nakon pasivacije svake od pločica i nameće se pretpostavka kako je navedeni period nedovoljan za potpuno obnavljanje filma Cr_2O_3 nakon tretmana. Za pločicu 2 pasivacija s HNO_3 rezultirala je pozitivnim pomakom s -35 mV na -1,25 mV, indicirajući povećanje stupnja pasivnosti.

EIS parametri dobiveni postupkom prilagodbe modela EEK

Za sve uzorke, logaritam R_p dobiven modeliranjem uspoređen je s logaritmom modula impedancije pri 0,01Hz i prikazan na slikama 43 i 44. R_p je određen iz EEK opisanog u poglavlju „Elektrokemijska impedancijska spektroskopija“ i prikazanog na slici 45.

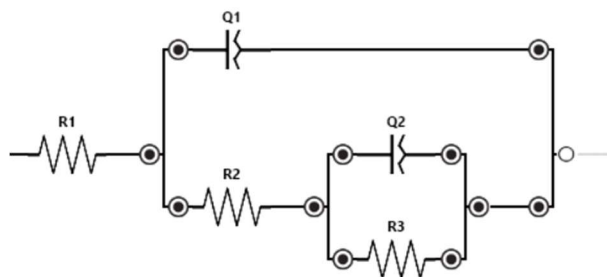


Slika 43: Usporedba vrijednosti $Z@0,01\text{Hz}$ i $\log R_p$ za zavarene uzorke



Slika 44: Usporedba vrijednosti $Z@0,01\text{Hz}$ i $\log R_p$ za referentne pločice

Polarizacijski otpor R_p daje uvid u otpor prijenosu naboja na međufazi metal-elektrolit, odnosno pokazuje koliko efikasno zaštitni pasivni sloj pruža otpor odvijanju elektrokemijskih (korozijskih) reakcija. Visoka vrijednost ovog otpora sugerira da je pasivni film uniforman, stabilan i robustan, dok niske vrijednosti



Slika 45: Električni ekvivalentni krug korišten u računalnom programu PStTrace 5.7. za prilagodbu EEK mjernim podacima

indiciraju kako je film nedovoljne debljine kako bi osigurao korozijsku postojanost, visoke poroznosti ili ispunjen defektima i pukotinama. Općenito, vidljivo je da logaritam R_p bolje razlučuje stanje površine uzoraka od logaritma modula impedancije pri 0,01 Hz.

Kako je vidljivo sa slika 43 i 44, vrijednosti polarizacijskog otpora R_p pokazuju kako su pasivacijski tretmani uspješno provedeni za svaki od izmjerenih uzoraka, s obzirom na to da njegova vrijednost nakon pasivacije premašuje vrijednost dobivenu iz mjerenja prije tretmana, uz iznimku mehanički očišćenog uzorka. Maksimalan iznos od 7,85 doseže u slučaju referentne pločice 2 čija je površina prije eksperimenata polirana, a podvrgnuta je pasivaciji nitratnom kiselinom što je rezultiralo formiranjem izrazito kvalitetnog pasivnog sloja koji je duž pločice homogen, stabilan i postojan.

Tretman referentne pločice 1 limunskom kiselinom također se pokazao uspješnim (vrijednost $\log R_p$ iznosi 7,54), što daje dodatan poticaj korištenju limunske kiseline za pasivaciju uzoraka uslijed toksične prirode HNO_3 i težine rukovanja istom prilikom provođenja tretmana.

S obzirom na razliku u hrapavosti površine između referentnih pločica i realnih uzoraka, kao i činjenicu da su realni uzorci podvrgnuti zavarivanju, ovakvi su rezultati očekivani i u skladu s pretpostavkama. Na mehanički očišćenom uzorku dobivena je najmanja vrijednost R_p od 5,51 i može se zaključiti kako je upitno je li pasivacija ovog uzorka rezultirala poboljšanjem barijernih karakteristika filma. Pasivacija mehanički neočišćenog uzorka rezultirala je, kao u slučaju referentnih pločica, formiranjem filma visoke kvalitete i dobrih zaštitnih karakteristika.

ZAKLJUČAK

Eksperimentom ovog diplomskog rada provedena je svojevrsna verifikacija mjerne metode opisane u radu, koja se temelji na korištenju elektrolitske paste prilikom provođenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije na nehrđajućem čeliku. Elektrolitska pasta omogućava robusna i nedestruktivna impedancijska mjerenja čime je značajno olakšano pribavljanje impedancijskih parametara za objekte iz kojih je nemoguće izrezati uzorak za mjerenja u klasičnoj troelektrodnoj konfiguraciji s tekućim elektrolitom.

Usporedbom vizualne analize Bodeovih i Nyquistovih prikaza, logaritma modula impedancije pri 0,01 Hz i logaritama polarizacijskog otpora R_p , vidi se da se primjenom modeliranog R_p najbolje razlučuje stanje površine uzoraka. Također se kao značajan indikator pasivnosti pojavljuje i potencijal otvorenog kruga, OCP.

Impedancijskom spektroskopijom utvrđene su razlike između potencijala i polarizacijskih otpora mjereni uz zonu zavara i uz sam rub pločice koji je lišen utjecaja zavarivanja. Izmjereni elektrokemijski parametri ukazuju na lošija zaštitna svojstva oksida u području zavara.

Pasivacijski tretmani uspješno su provedeni za svaki od uzoraka, što je vidljivo povećanjem vrijednosti $\log R_p$ koja se izravno povezuje s kvalitetom barijernih karakteristika pasivnih filmova nehrđajućih čelika. Potencijal se pokazao dobrim indikatorom pasivnosti osim u slučaju zavarene pločice koja nije podvrgnuta nikakvom tretmanu i koja pokazuje pozitivne vrijednosti potencijala koje vjerojatno nisu pokazatelj korozijske postojanosti.

U slučaju referentnih pločica pasivacija je rezultirala značajnim povećanjem vrijednosti $\log R_p$, (~2 reda veličine za svaku od pločica), indicirajući poboljšanje korozijske postojanosti, dok je u slučaju zavarenih uzoraka situacija zamršenija zbog nehomogenosti površine i utjecaja zavarivanja. Prema rezultatima, pasivacija je najmanje utjecala na mehanički očišćen uzorak, uz pomak $\log R_p$ od 0,13 (5,51 na 5,64). Valja napomenuti kako je pasivacija ovog uzorka rezultirala najznačajnijim ujednačenjem

potencijala između ruba pločice i zone zavora – razlika potencijala rub-zavar prije pasivacije iznosi 228 mV, dok je nakon pasivacije tek 12 mV. Pasivacija mehanički neočišćenog uzorka rezultirala je pomakom vrijednosti polarizacijskog otpora za red veličine, uzrok čemu je nastali pasivni sloj kvalitete usporedive s onom na referentnim pločicama u potpunosti lišenim utjecaja zavarivanja.

LITERATURA

- 1: Tylecote, R.F., A history of metallurgy, Maney Publ., London, 2002., str. 7-18.
- 2: [https://www.wpi.edu/sites/default/files/MS4SSA-Introduction to Metals.pdf](https://www.wpi.edu/sites/default/files/MS4SSA-Introduction%20to%20Metals.pdf) (pristup: 11.08.2023.)
- 3: Grant Norton, M., Ten Materials That Shaped Our World: Iron – The Material Of Industry, Springer, Cham, 2021., str. 45-65.
- 4: American Iron and Steel Institute, The Economic Impact of the American Iron and Steel Industry, AISI, Washington D.C., 2018.
- 5: British Standards Institution, Definition and classification of grades of steel (BS EN 10020:2000), BSI, London, 2000.
- 6: Ugrin, L., Dobivanje, svojstva i upotreba čelika, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
- 7: Campbell, F.C., Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, ASM International, Materials Park, Ohio, 2008., str. 453.
- 8: Ashby, M.F., Jones, D.R.H., Engineering Materials 2, Elsevier, Oxford, 2006. str. 136.
- 9: Williams, A.R., Maxwell-Hyslop K.R., Ancient Steel from Egypt, Journal of Archaeological Science **3** (1976) 283-303.
- 10: https://www.dhi.ac.uk/huntsman/history_stage3.html (pristup: 30.8.2023.)
- 11: Bishop, W. P., The Beginnings of Cheap Steel, Smithsonian Institution, Washington D.C., 1959., str. 31.
- 12: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_a/illustr/ia_5_1.html#_6 (pristup: 1.9.2023.)

- 13: <https://www.britannica.com/technology/basic-oxygen-process> (pristup: 1.9.2023.)
- 14: <https://elements.visualcapitalist.com/50-years-of-global-steel-production/> (pristup: 2.9.2023.)
- 15: <https://worldsteel.org/data/steel-use-by-sector/> (pristup 2.9.2023.)
- 16: Krauss, G., Steels: Processing, Structure, and Performance, ASM International, Materials Park, Ohio, 2005., str. 1-5.
- 17: Durand-Charre, M., Microstructure of Steels and Cast Irons, Springer Berlin, Heidelberg, 2004., str. 209.
- 18: Haračić, N., 130 godina postojanja, razvoja i primjene Fe-C (Fe-Fe₃C) dijagrama stanja, 6. naučno-stručni skup sa međunarodnim učešćem „Kvalitet 2009“, Neum, BiH, 2009.
- 19: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_9/illustr/s9_2_1.html (pristup: 21.08.2023.)
- 20: Angelo, P.C., Ravisankar, B., Introduction to Steels: Processing, Properties, and Applications, CRC Press, New York, 2019., str. 95-97.
- 21: Angelo, P.C., Ravisankar, B., Introduction to Steels: Processing, Properties, and Applications, CRC Press, New York, 2019., str. 100-104.
- 22: <https://www.unifiedalloys.com/blog/what-is-duplex-stainless> (pristup: 23.08.2023.)
- 23: <https://www.outokumpu.com/en/expertise/2021/achieving-material-cost-predictability-in-pulp-and-paper-industry-with-lean-duplex-stainless-steel> (pristup: 28.08.2023.)
- 24: Angelo, P.C., Ravisankar, B., Introduction to Steels: Processing, Properties, and Applications, CRC Press, New York, 2019., str 108-110.
- 25: <https://www.thomasnet.com/articles/metals-metal-products/all-about-304-steel-properties-strength-and-uses/> (pristup: 28.08.2023)
- 26: Seethammaraju, S.; Rangarajan, M., Corrosion of stainless steels in acidic, neutral and alkaline saline media: Electrochemical and microscopic analysis, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **577** (2018) 1-7.
- 27: Asami, K., Hashimoto, K., & Shimodaira, S., An XPS study of the passivity of a series of iron—chromium alloys in sulphuric acid, Corrosion Science **18(2)** (1978) 151–160.
- 28, 29, 30: American Iron and Steel Institute, Welding of Stainless Steels and Other Joining Methods, Nickel Institute, Toronto, 2020.
- 31,33,34: Roberge P. R., Corrosion Engineering, The McGraw-Hill Companies, New York, 2008., str. 19-62.

- 32:** https://www.researchgate.net/figure/Atomic-structure-of-sodium-atom_fig1_349498027 (pristup: 16.08.2024.)
- 35, 38, 39:** Srinivasan, R., Fasmin F., An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy, CRC Press, Boca Raton, 2021., str. 1-5.
- 36:** Ahmad, Z., Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Elsevier Science & Technology Books, Amsterdam, 2006., str. 10.
- 37:** Lončar, A., Električni potencijal i teorije električnog dvosloja, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.
- 40:** https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Jukic_VEE_EIS.pdf (pristup: 16.08.2024.)
- 41:** Šoić, I., Razvoj elektrokemijske impedancijske metode za ocjenu djelotvornosti inhibitora korozije armature u betonu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- 42:** Bera, I., Bašurić, I., Šoić, I., Martinez, S., Investigating the impact of post-weld cleaning and passivation on the performance of austenitic stainless steel using an EIS paste-electrolyte cell, Journal of Solid State Electrochemistry **28(8)** (2024) 1-10.
- 43:** Gracheva, M., Hommonay, Z., Singh, A., Fodor, F., Marosi, V. B., Solti, A., Kovacs, K., New aspects of the photodegradation of iron(III) citrate: spectroscopic studies and plant-related factors, Photochemical & Photobiological Sciences **21** (2022) 983-996.
- 44:** Pu, J., Xie, P., Long, W., Wu, M., Sheng, Y., Sheng, J., Effect of Current on Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel Layer Obtained by Plasma Arc Cladding, Crystals **12** (2022) 341.
- 45:** Balusamy, T., Sankara Narayanan, T.S.N., Ravichadran, K., Park, I.S., Lee, M.H., Influence of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel, Corr Sci **74** (2013) 332-334.
- 46:** Bautista, A., Paredes, E.C., Alvarez, S.M., Velasco, F., Welded, sandblasted, stainless steel corrugated bars in non-carbonated and carbonated mortars: A 9-year corrosion study, Corr Sci **102** (2016) 363-372.