

Sveučilište u Zagrebu
Metalurški fakultet

Vanja Novak

Utjecaj medija i mikrostrukture na korozijsko ponašanje
konstrukcijskih čelika

Zagreb, 2013.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za procesnu metalurgiju, Laboratorij za kemiju pod vodstvom docentice dr.sc. Anite Begić Hadžipašić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2012./2013.

POPIS OZNAKA I KRATICA

A – istezljivost

b_a – anodni nagib

b_c – katodni nagib

C – kapacitet

C_{dl} – kapacitet dvosloja

CP-čelik – čelik s kompleksnom fazom

CSP – kontinuirana proizvodnja trake

DP-čelik – dvofazni čelik

E - potencijal

E_{corr} – korozijski potencijal

E_{ocp} – potencijal kod otvorenog strujnog kruga

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

FB-čelik – feritno-bainitni čelik

I – gustoća struje

I_{corr} – gustoća struje korozije

n – mjera heterogenosti površine elektrode

P – površina uzorka

Q_{dl} – površinski konstantno fazni element dvosloja

R - otpor

R_{ct} – otpor prijenosa naboja preko granice faza

R_e – granica razvlačenja

R_{el} – otpor elektrolita

R_m – vlačna čvrstoća

R_{oks} – otpor oksida

SCE – zasićena kalomel elektroda

TRIP-čelik – čelik kod kojeg je transformacijom inducirana plastičnost

TWIP-čelik – čelik kod kojeg je plastičnost izazvana pojavom blizanaca

v_{corr} – brzina korozije

W – Warburgov koeficijent

Z – kontrakcija

Z' – realna impedancija

$-Z''$ – imaginarna impedancija

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	2
3. HIPOTEZA RADA	2
4. MATERIJALI I METODE	3
5. REZULTATI I RASPRAVA	6
6. ZAKLJUČCI	22
7. ZAHVALE	23
8. POPIS LITERATURE	23
SAŽETAK	26
SUMMARY	27
ŽIVOTOPIS	28

1. UVOD

U današnjem svijetu svi smo na neki način okruženi čelikom, bilo da se radi o industriji ili okolini poput raznih objekata, mostova i slično. Za čelik je prirodno da se nakon određenog vremenskog perioda počnu događati promjene na površini, a ta pojava se naziva korozija [1-3]. Taj je proces prisutan svuda u industrijskim postrojenjima i objektima izgrađenim od klasičnih čeličnih materijala. Korozijski procesi, s kojima se možemo svakodnevno susresti, predstavljaju pretvaranje velikog broja korisnih metala u nekorisne spojeve, odnosno u štetne korozijske produkte. Drugim riječima, korozijski procesi su spontani procesi između metala i komponenata okoline, pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje. Korozija smanjuje uporabnu vrijednost čelika, skraćuje vijek trajanja konstrukcija, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje gubitke u proizvodnji, zastoje u radu, havarije, nesreće i dr.

Unatoč velikoj neotpornosti prema koroziji, ugljični čelik je značajan konstrukcijski materijal. U velikim količinama upotrebljava se u pomorstvu, nuklearnim elektranama, petrokemijskoj proizvodnji i rafinaciji, cjevovodima, kemijskoj industriji, rudarstvu, te opremi za građevinarstvo i obradu metala. Iako ima mnogo korozijski otpornih legura, ugljični čelik je najisplativiji jer je 3 do 5 puta jeftiniji od nehrđajućih čelika [4].

Budući da je kod izrade raznih konstrukcija, najčešće korišteni materijal čelik, potrebno je dobro poznavati njegovo korozijsko ponašanje i antikorozivnu zaštitu. Industrijalizacijom privrede raste i ekonomsko značenje poznavanja procesa korozije čelika. Stvarnu štetu nastalu zbog korozije na čeličnim konstrukcijama je teško izračunati jer osim direktnih šteta uključuje i indirektnu koje su velike. Da bi došlo do pojave korozije ili procesa oštećivanja čelične konstrukcije, mora u promatranom sustavu postojati kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila [1-4]. Ona je uzrok štetne pojave ili procesa, a njezinu djelovanju se opiru fizikalni i kemijski otpori.

Kao posljedica težnje automobilske industrije da se proizvedu čelici povećane čvrstoće uz istovremeno povećanje duktilnosti, razvila se nova generacija konstrukcijskih čelika, tzv. napredni viskočvrsti čelici (advanced highstrength steels), koja uključuje DP- (dual phase), TRIP- (transformation induced plasticity), FB- (ferrite-bainite), CP- (complex phase) i TWIP- (twinning induced plasticity) čelike [5,6].

Za razliku od klasičnih konstrukcijskih čelika, ovi čelici se dobivaju suvremenim metalurškim tehnologijama i svoju su primjenu našli naročito tamo gdje je potrebno smanjenje težine

(konstrukcije, automobili). Uspješna primjena konstrukcijskih čelika povezana je s dobrom kombinacijom čvrstoće, duktilnosti i jednostavne proizvodnje. Osnovni zadatak proizvodnje ovih čelika je dobiti veliku čvrstoću, a da se istovremeno ne naruši duktilnost. To se upravo postiže njihovom višefaznom mikrostrukturom, jer se može kombinirati velika čvrstoća jedne faze s velikom plastičnošću druge faze («mikrostrukturni inženjering») [6-8].

Budući da konstrukcijski čelici u nekoliko industrijskih procesa prolaze obradu dekapiranjem kiselinama u svrhu uklanjanja korozivskih produkata, vrlo važno je proučiti njihovo korozivsko ponašanje u kiselom mediju. Stoga, u ovom radu proučavan je utjecaj medija i mikrostrukture na korozivsko ponašanje modernih konstrukcijskih čelika te su dobivene vrijednosti uspoređene s vrijednostima za klasični konstrukcijski čelik.

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Konstrukcijski elementi se najčešće biraju po njihovim mehaničkim osobinama, pritom manje vodeći računa o njihovoj otpornosti na koroziju. Moderni konstrukcijski čelici koji u svom sastavu imaju dvije ili više faza, odlikuju se bitnim osobinama poput istovremeno povećane čvrstoće i plastičnosti. Ako se pri odabiru konstrukcijskog čelika koji će se nalaziti u agresivnoj radnoj okolini gleda prvenstveno na njegova mehanička svojstva, pojavljuje se rizik od neplanirane korozije. Naime, višefazna mikrostruktura visokočvrstog konstrukcijskog čelika koji je obično i višestruko skuplji, ne znači i njegovu veću korozivsku otpornost u agresivnom mediju. Stoga, cilj ovoga rada je napraviti elektrokemijske eksperimente u različitim medijima, koji će dati uvid u korozivsko ponašanje modernih konstrukcijskih čelika te dokazati da li su skuplji i tehnički napredniji čelici otporniji na opću koroziju od jednostavnih klasičnih konstrukcijskih čelika.

3. HIPOTEZA RADA

Osnova hipoteza rada je da ispitani konstrukcijski čelici pokazuju bolju korozivsku otpornost u lužnatom mediju 5 % NaOH, nego u agresivnijem kiselom mediju 5 % H₂SO₄. Također, pretpostavlja se da će najveću otpornost na opću koroziju u kiselom mediju pokazati klasični konstrukcijski čelik, čije su mikrostrukturne faze ferit i perlit. Drugim riječima, pretpostavlja se da agresivni H⁺-ioni iz kiselog medija pogoršavaju korozivsku otpornost višefaznih konstrukcijskih čelika, koji u svojoj mikrostrukтури imaju bainit i zaostali austenit. Suprotno

tome, pretpostavlja se da će u lužnatom mediju bolju korozivsku otpornost pokazati moderni konstrukcijski čelici sastavljeni iz više faza.

4. MATERIJALI I METODE

Za ispitivanje utjecaja medija i mikrostrukture na korozivsku otpornost konstrukcijskih čelika korištene su tri vrste visokočvrstih niskolegiranih konstrukcijskih čelika, čiji kemijski sastav i mehanička svojstva su prikazani u tablicama 1 i 2. Kao radni medij u elektrokemijskim eksperimentima korištene su otopine 5 % H₂SO₄ i 5 % NaOH.

Tablica 1. Kemijski sastav (mas. %) ispitanih konstrukcijskih čelika [7,9]

Vrsta konstrukcijskog čelika	Klasični	Dvofazni-DP	Višefazni-TRIP
C	0.16	0.05	0.11
Mn	1.11	1.23	1.56
Si	0.40	0.42	1.18
P	0.015	0.012	0.009
S	0.010	0.003	0.001
Al	/	0.033	0.054
Cu	0.20	0.16	0.01
Nb	/	0.002	0.003
Ti	/	/	0.007
Mo	0.01	0.01	0.001
V	/	/	0.003
Cr	0.10	0.66	0.03
Ni	/	0.05	0.01
Sn	/	0.008	0.002
As	/	/	0.003
N	0,0125	0.0085	/

Tablica 2. Mehanička svojstva ispitanih konstrukcijskih čelika [7,9]

Vrsta čelika	Granica razvlačenja R_e /MPa	Vlačna čvrstoća R_m /MPa	Istezljivost A /%	Kontrakcija Z /%
Klasični	452	599	31.4	69.3
Dvofazni-DP	545	628	24.0	63.5
Višefazni-TRIP	398	644	45.7	62.5

Iz tablice 1 je vidljivo da se radi o niskolegiranim čelicima različitih kemijskih sastava, premda im je zajednički niski sadržaj sumpora i fosfora, čime se postiže smanjenje mogućnosti stvaranja uključaka i osigurava povećana čistoća i kvaliteta materijala.

Nadalje, prema podacima iz tablice 2 vidljivo je da ovi materijali pripadaju skupini visokočvrstih konstrukcijskih čelika, budući da posjeduju vlačnu čvrstoću R_m između 270 i 700 MPa. Međutim, razlikuju se prema načinu proizvodnje. Uzorak klasičnog konstrukcijskog čelika je dobiven rezanjem iz trake za šavne cijevi konstrukcijskog čelika St.52.3 U prema DIN-u 17100, odnosno S 355 JO prema EN-u 10027-2. Klasični konstrukcijski čelik dobiven je konvencionalnim načinom kaljenja i popuštanja, što rezultira dobivanjem primarno jednofazne mikrostrukture s minimalnim udjelom faza, kao što su precipitati. Ova vrsta čelika prvenstveno je namijenjena za proizvodnju šavnih cijevi, u autoindustriji, za izradu plinskih spremnika i slično.

Uzorak oznake DP je pripremljen iz niskougljične visokočvrste toplovaljane trake dvofaznog DP-čelika (eng. dual phase steel = dvofazni čelik), dobivene termomehaničkim postupkom na suvremenom CSP-postrojenju za kontinuiranu proizvodnju trake (EN 10336).

Uzorak višefaznog visokočvrstog konstrukcijskog čelika predstavnik je TRIP-čelika dobivenog posebnim termomehaničkim postupcima, koji posjeduju dobra mikrostrukturna obilježja zahvaljujući tzv. TRIP-efektu, tj. efektu transformacijom inducirane plastičnosti (EN 10336). Ovi „moderni“ visokočvrsti konstrukcijski čelici (DP i TRIP) najviše se upotrebljavaju u automobilskoj industriji jer im njihova višefazna mikrostruktura dobivena kontroliranom termomehaničkom obradom (TMCP) i mikrolegiranjem, omogućava veliku čvrstoću uz istovremeno povećanu sposobnost deformacije i mogućnost apsorpiranja visoke udarne energije («stretch efekt») [5-9].

U svrhu elektrokemijskih ispitivanja korozijskog ponašanja konstrukcijskih čelika, za svaki uzorak je napravljena elektroda oblika pločice koja je učvršćena u staklenoj cjevčici pomoću dvokomponentne epoksidne smole [8]. Prije fiksiranja uzorka u cjevčici, s gornje strane uzorka je zalemljena bakrena žica, kao kontakt uzorka s mjernim instrumentom. Neposredno prije svake serije elektrokemijskih mjerenja uzorak je metalografski pripremljen strojnim brušenjem (gradacije No. 100, 220, 320, 400, 600 i 800) i poliranjem (suspenzija Al_2O_3 u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje, nakon čega je ispran u destiliranoj vodi i odmašćen u etanolu. Uzorak je zatim kao radna elektroda uronjen u radni medij u troelektrodnoj staklenoj ćeliji u kojoj su se nalazile zasićena kalomel elektroda-SCE kao referentna elektroda i Pt-mrežica kao protuelektroda, slika 1. Na početku elektrokemijskih

mjerenja izvedena je stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga E_{ocp} , pomoću računalom upravljanoj potencioštata/galvanostata («Parstat 2273»), pri sobnoj temperaturi $T = (19 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ i trajanju od maksimalno 60 minuta. Nakon stabilizacije E_{ocp} provedena je potenciodinamička polarizacija u užem području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr} , uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s. Korozijski parametri određeni su pomoću softvera PowerCorrTM primjenom Tafelove metode ekstrapolacije i Faradayevih zakona [1,10].



Slika 1. Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja

U svrhu istraživanja granice faza elektroda/elektrolit, nakon potenciodinamičke polarizacije izvedeno je mjerenje impedancije u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom sinusoidnog napona u iznosu od 5 mV. Parametri impedancije analizirani su pomoću softvera ZSIMPWin 3.21. primjenom odgovarajućih modela električnog kruga.

U svrhu ispitivanja morfologije površine konstrukcijskih čelika nakon korozije u mediju 5 % H_2SO_4 i 5 % NaOH , metalografski pripremljeni uzorci za elektrokemijska ispitivanja

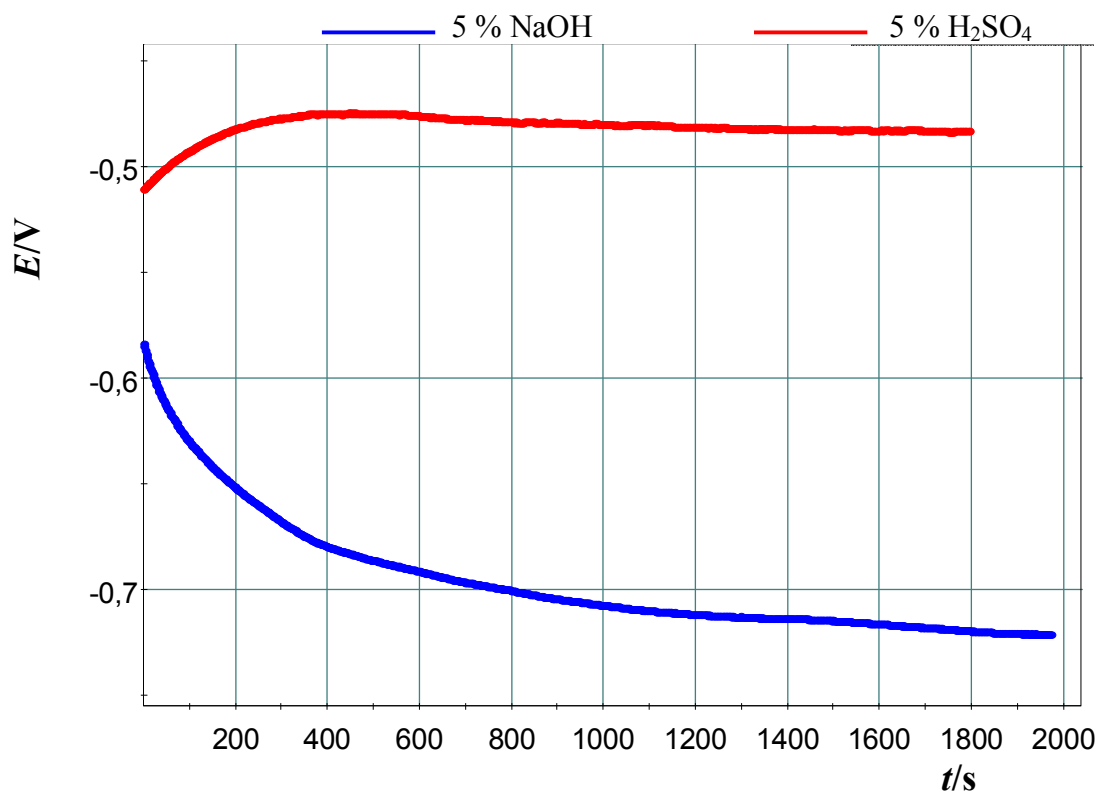
promatrani su prije i nakon korozije na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom (Olympus GX 51) i sustavom za automatsku obradu slike (AnalySIS[®] Materials Research Lab).

U svrhu metalografskih ispitivanja mikrostrukturnih značajki konstrukcijskih čelika, uzorci su izrezani uzdužno na smjer valjanja te sprešani u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće prešanje uzoraka. Nakon toga, uzorci su metalografski pripremljeni i nagriženi u nitalu (5 %-tna HNO₃ u etanolu), nakon čega su snimljene mikrostrukture ispitanih konstrukcijskih čelika.

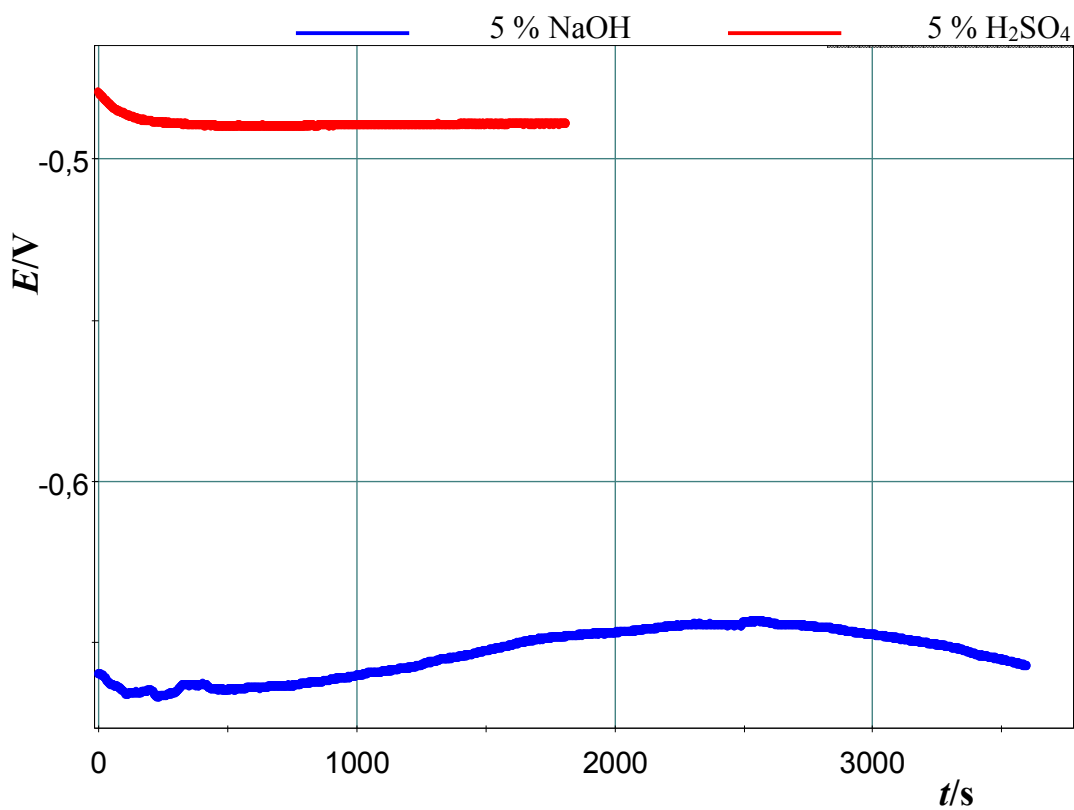
5. REZULTATI I RASPRAVA

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikujemo tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike) [3,10,11]. Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Cilj ovih mjerenja je što točnije definirati anodne i katodne procese koji se odvijaju pri procesu korozije materijala u određenom mediju. Jedna od metoda mjerenja korozijskih parametara koja se temelji na primjeni izmjenične struje je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), koja se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije [12,13].

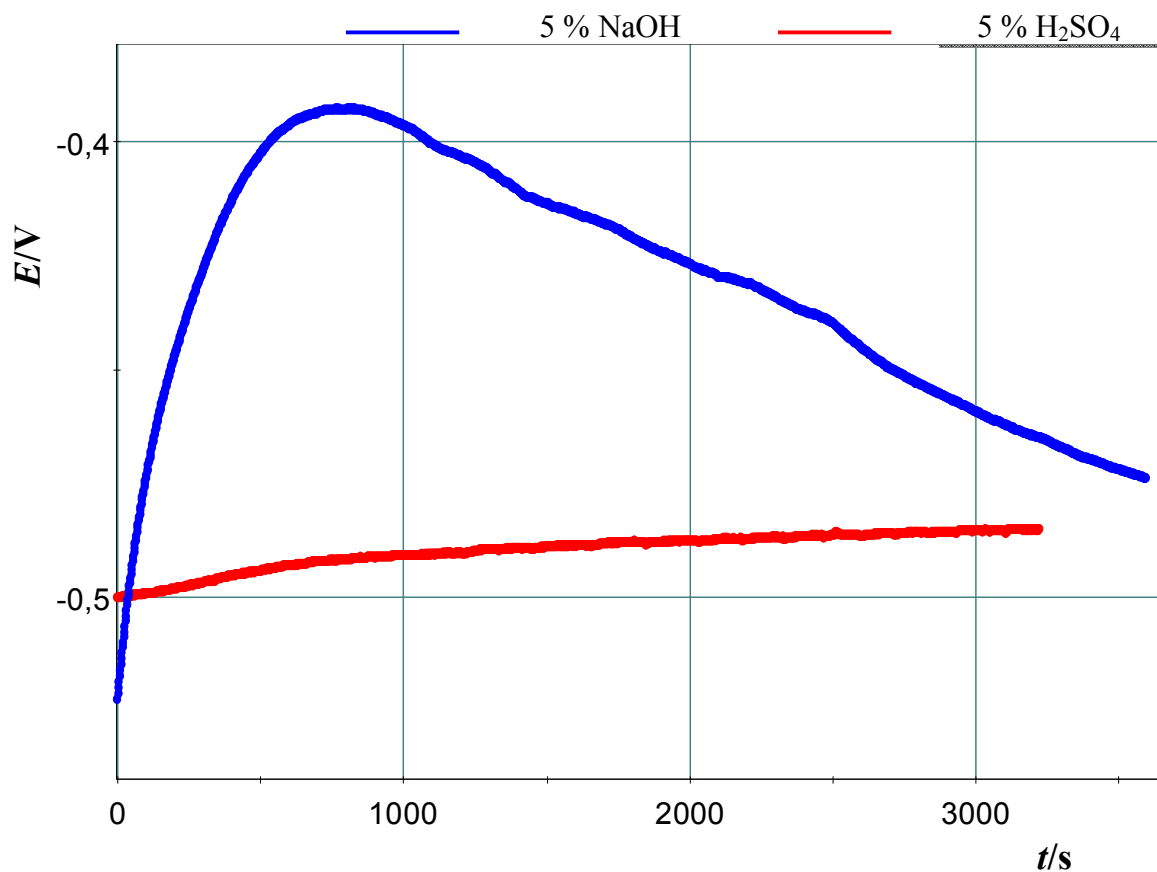
U ovom radu su primijenjene i DC- i AC-tehnike u cilju određivanja korozijske otpornosti ispitanih konstrukcijskih čelika. Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ocp} izvedena je potenciodinamička polarizacija u užem području potencijala od -250 mV do +250 mV vs. E_{corr} u svrhu određivanja sljedećih korozijskih parametara: korozijskog potencijala E_{corr} , gustoće struje korozije I_{corr} , anodnog nagiba b_a , katodnog nagiba b_c i brzine korozije v_{corr} . Ovisnosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitane konstrukcijske čelike u različitim medijima prikazane su na slikama 2-4. Polarizacijske krivulje ispitanih konstrukcijskih čelika prikazane su na slikama 5-7, a korozijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja navedeni su u tablicama 3 i 4.



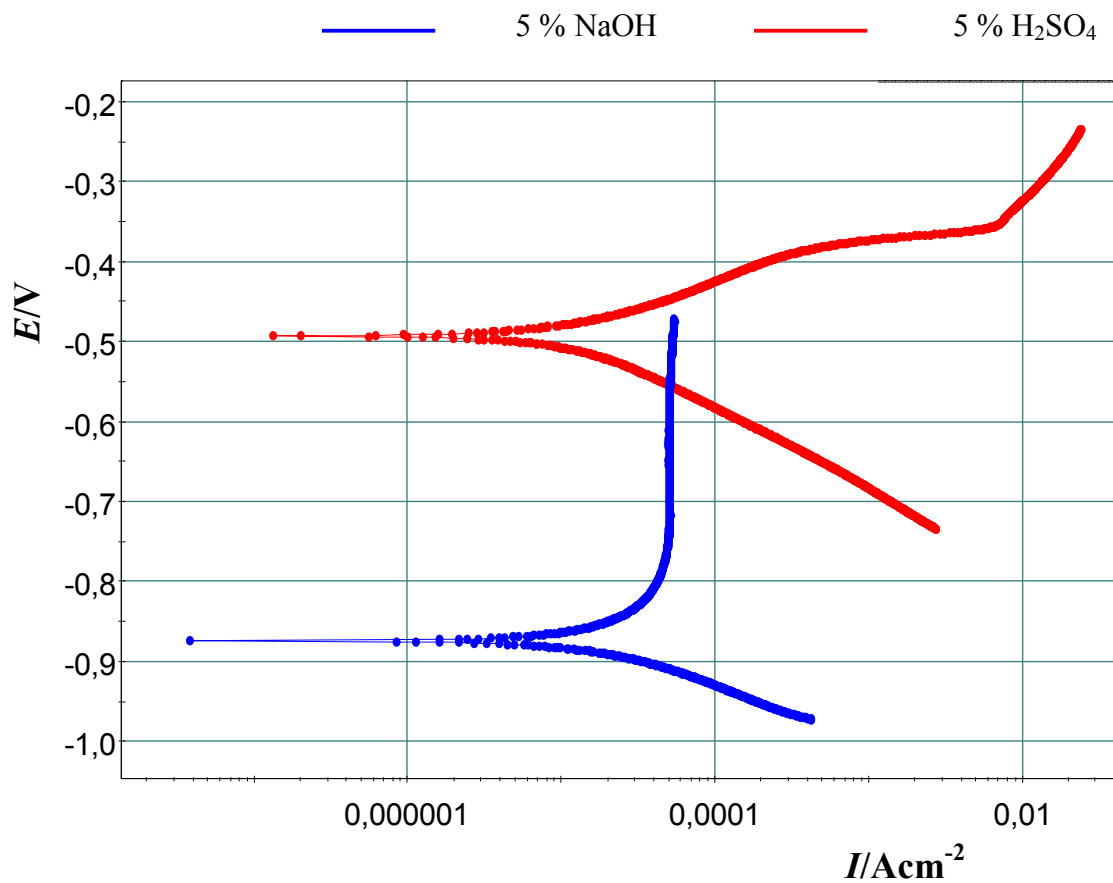
Slika 2. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za klasični konstrukcijski čelik



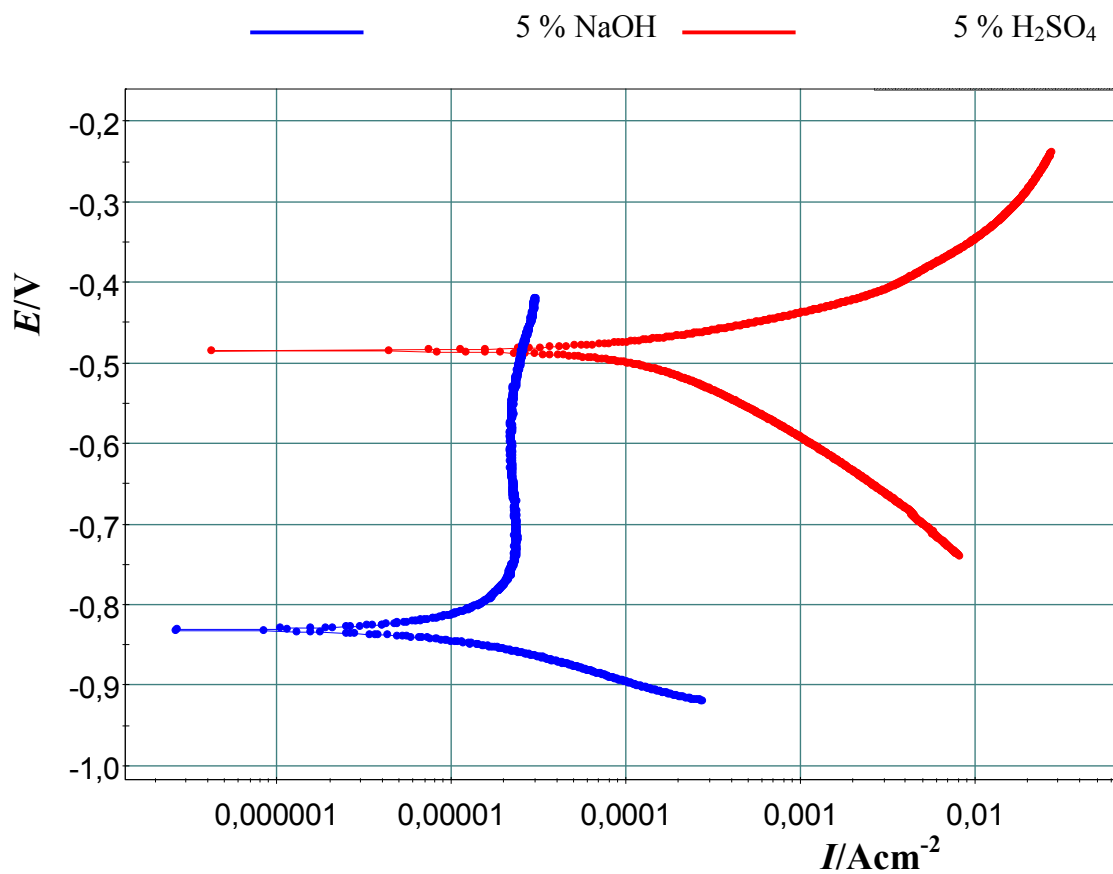
Slika 3. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za dvofazni konstrukcijski čelik



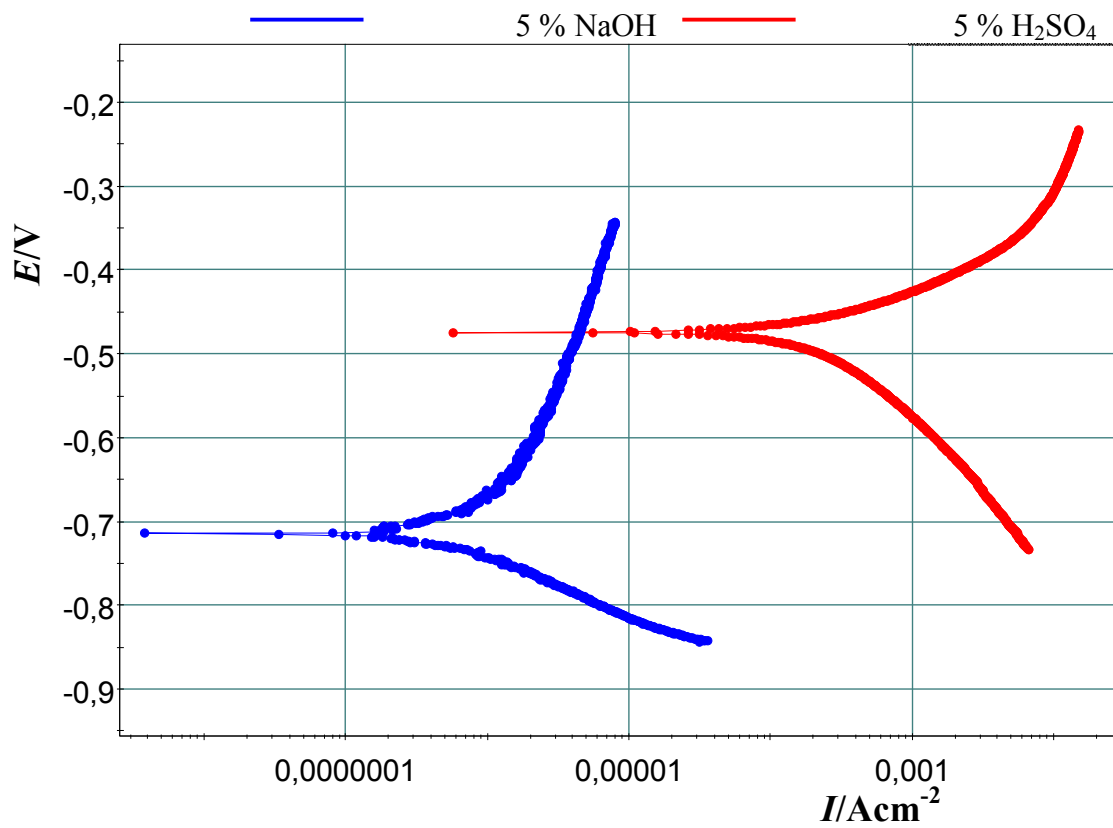
Slika 4. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za višefazni konstrukcijski čelik



Slika 5. Polarizacijska krivulja klasičnog konstrukcijskog čelika



Slika 6. Polarizacijska krivulja dvofaznog konstrukcijskog čelika



Slika 7. Polarizacijska krivulja višefaznog konstrukcijskog čelika

Tablica 3. Korozijski parametri ispitanih konstrukcijskih čelika u mediju 5 % H₂SO₄

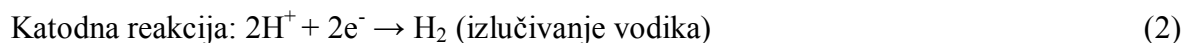
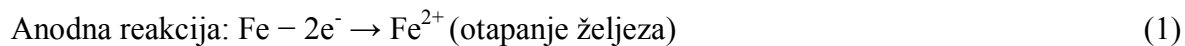
Vrsta čelika	<i>P</i>	<i>E_{corr}</i> vs. SCE	<i>b_a</i>	<i>b_c</i>	<i>I_{corr}</i>	<i>v_{corr}</i>
	cm ²	mV	mV/dec	mV/dec	Acm ⁻²	mm god ⁻¹
Klasični	0,40	-493	73,62	103,05	1,38×10 ⁻⁵	0,40
Dvofazni DP	0,60	-485	108,35	172,32	2,63×10 ⁻⁴	5,02
Višefazni TRIP	0,18	-474	137,48	228,31	4,26×10 ⁻⁴	27,96

Tablica 4. Korozijski parametri ispitanih konstrukcijskih čelika u mediju 5 % NaOH

Vrsta čelika	<i>P</i>	<i>E_{corr}</i> vs. SCE	<i>b_a</i>	<i>b_c</i>	<i>I_{corr}</i>	<i>v_{corr}</i>
	cm ²	mV	mV/dec	mV/dec	Acm ⁻²	mm god ⁻¹
Klasični	0,40	-875	1,14×10 ¹²	116,19	5,02×10 ⁻⁵	1,56
Dvofazni DP	0,60	-832	8921,62	85,32	6,31×10 ⁻⁶	0,44
Višefazni TRIP	0,18	-715	414,25	104,47	1,12×10 ⁻⁶	0,07

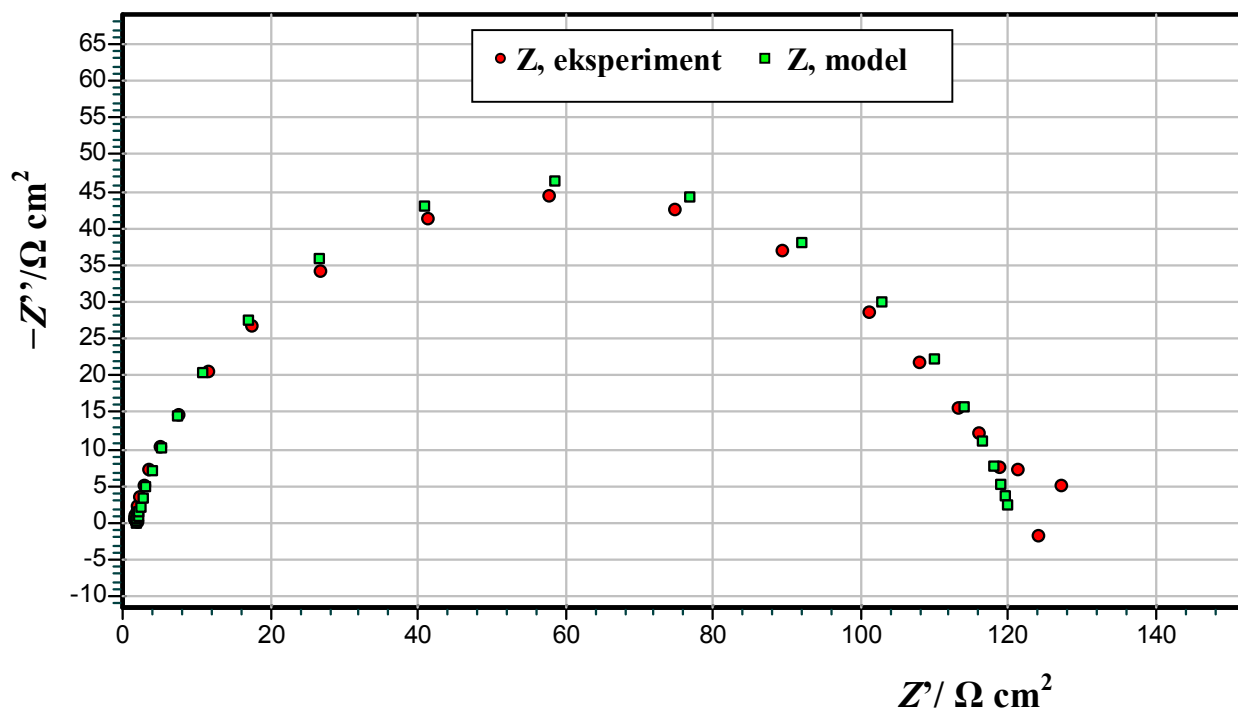
Promatrajući slike 2-4 može se uočiti da ispitani konstrukcijski čelici brzo postižu svoj mirujući potencijal u kiselom mediju, tj. potencijal kod otvorenog strujnog kruga. U lužnatom mediju mirujući potencijali se pomiču ka negativnijim vrijednostima te su za oko 250-350 mV negativniji u odnosu na kiseli medij.

Iz dobivenih rezultata prikazanih na slikama 5-7 i u tablicama 3 i 4 može se uočiti da između tri ispitana konstrukcijska čelika najveću korozijsku otpornost u mediju 5 % H₂SO₄ pokazao je klasični konstrukcijski čelik, kod kojeg je registrirana najmanja gustoća struje korozije i brzina korozije. Nakon njega slijedi dvofazni konstrukcijski čelik, a najmanju korozijsku otpornost s najvećim iznosom brzine korozije pokazao je višefazni konstrukcijski čelik. Veća korozijska otpornost dvofaznog čelika od ispitano višefaznog čelika može se pripisati izrazito većem sadržaju kroma u kemijskom sastavu. U mediju 5 % NaOH situacija je obrnuta, pri čemu je najveću korozijsku otpornost pokazao višefazni konstrukcijski čelik s vrlo malom brzinom korozije od 0,07 mm god⁻¹. Nadalje, vidljivo je da je najmanji anodni i katodni nagib u kiselom mediju pokazao također klasični konstrukcijski čelik, a najveće nagibe višefazni konstrukcijski čelik, koji je imao čak dvostruko veće vrijednosti za *b_a* i *b_c* od klasičnog konstrukcijskog čelika. To znači da su kod višefaznog konstrukcijskog čelika u kiselom mediju više izražene reakcije na anodi i katodi, nego kod klasičnog i dvofaznog čelika. Naime, iz literature je poznato da se proces elektrokemijske korozije čelika u kiselom mediju odvija na slijedeći način [14,15]:

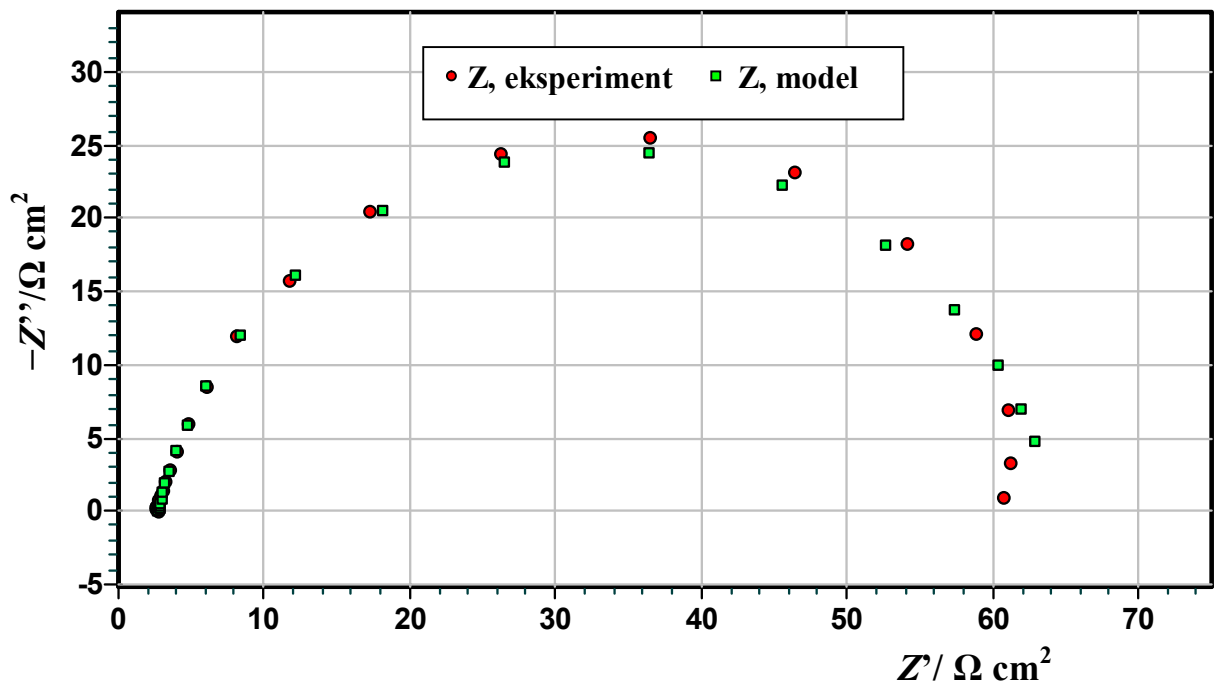


Sukladno navedenome, može se zaključiti da je najveću otpornost prema općoj koroziji u kiselom mediju pokazao klasični konstrukcijski čelik te da je kod elektrokemijske korozije ispitanih čelika dominantnija katodna reakcija razvijanja vodika o čemu svjedoče veći iznosi za katodne nagibe. Što se tiče lužnatog medija, dobiveni su izrazito veliki anodni nagibi, pri čemu je najveći registriran za klasični konstrukcijski čelik. To upućuje na činjenicu da je kod klasičnog konstrukcijskog čelika izraženija anodna reakcija otapanja željeza, pri čemu je kod ovog uzorka i registrirana najveća brzina korozije [14]. Potrebno je naglasiti da je u usporedbi s brzinama korozije u kiselom mediju, korozija ispitanih konstrukcijskih čelika u lužnatom mediju manjeg intenziteta, što je bilo i za očekivati, jer se radi o manje agresivnijem mediju.

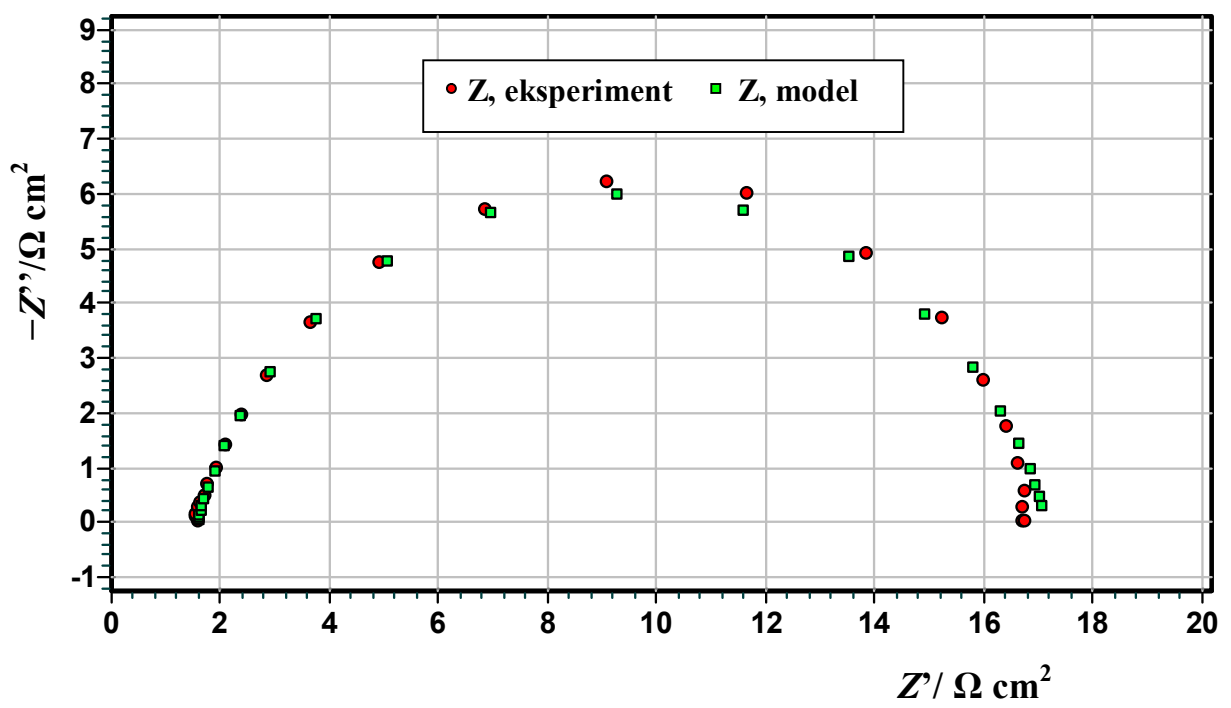
U cilju istraživanja granice faza elektroda/elektrolit i dobivanja informacija o kinetici korozije ispitanih konstrukcijskih čelika u kiselom i lužnatom mediju, izvedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija pri potencijalu otvorenog strujnog kruga. Dobiveni Nyquistovi EIS-spektri i njihove analize provedene su primjenom odgovarajućeg modela električnog kruga te su prikazani na slikama 8-13, a parametri impedancije ispitanih konstrukcijskih čelika su navedeni u tablicama 5 i 6.



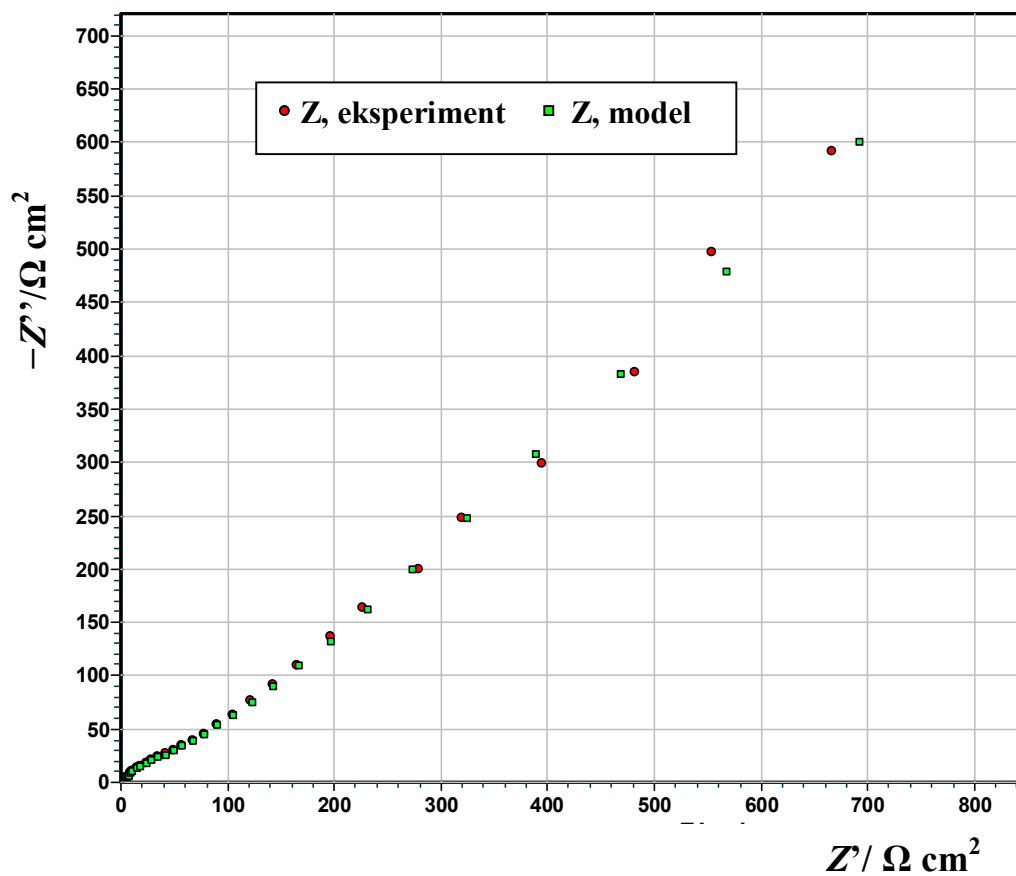
Slika 8. Nyquistov impedancijski prikaz klasičnog konstrukcijskog čelika u mediju 5 % H₂SO₄



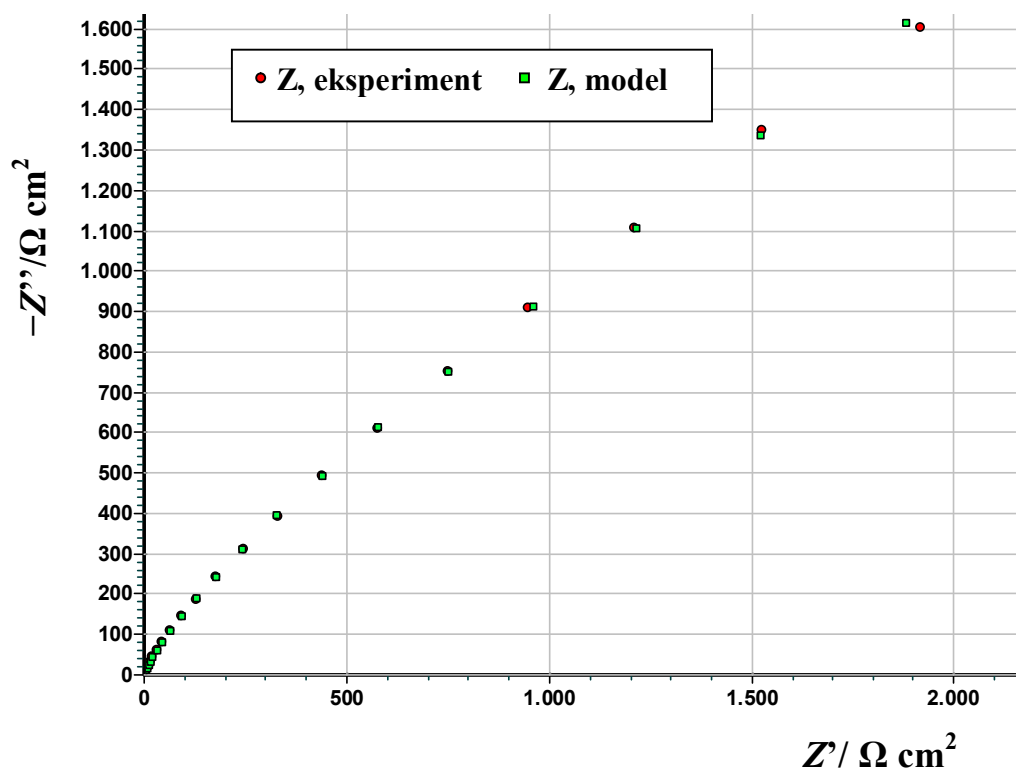
Slika 9. Nyquistov impedancijski prikaz dvofaznog konstrukcijskog čelika u mediju 5 % H₂SO₄



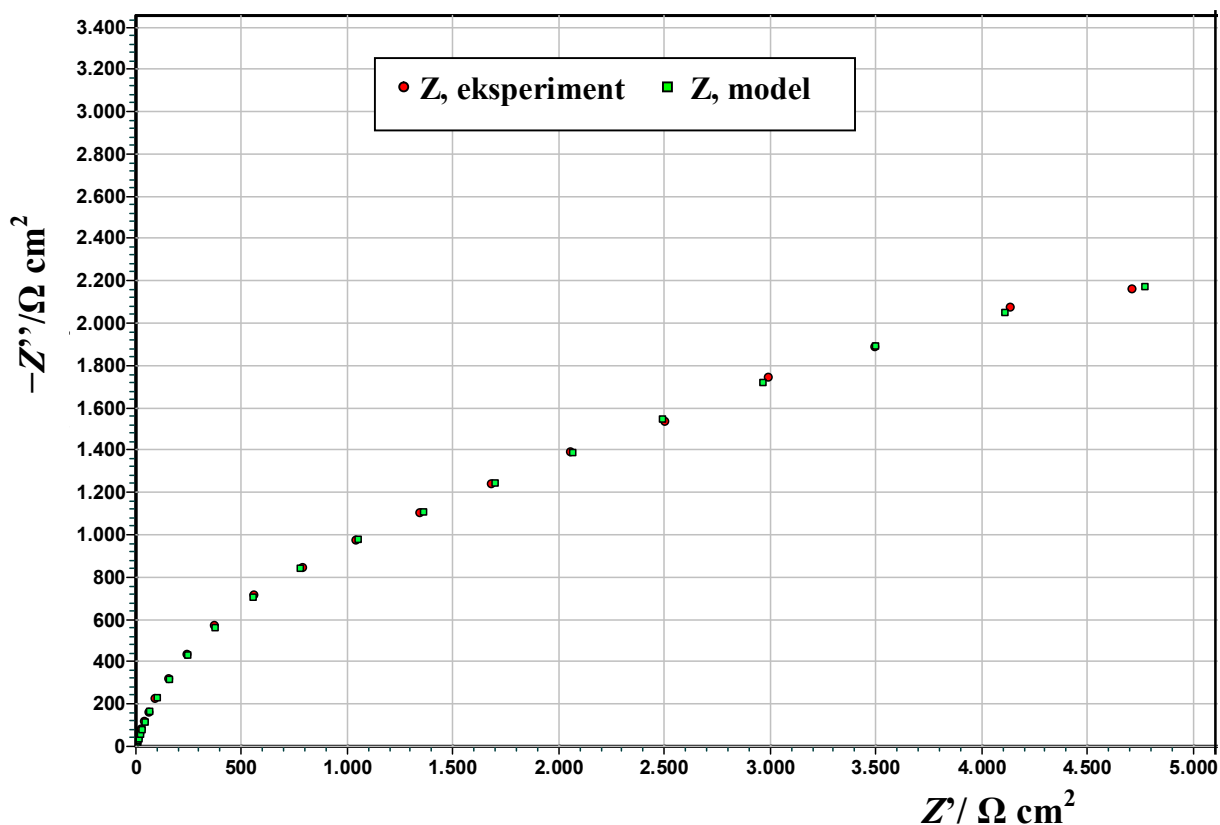
Slika 10. Nyquistov impedancijski prikaz višefaznog konstrukcijskog čelika u mediju 5 % H₂SO₄



Slika 11. Nyquistov impedancijski prikaz klasičnog konstrukcijskog čelika u mediju 5 % NaOH



Slika 12. Nyquistov impedancijski prikaz dvofaznog konstrukcijskog čelika u mediju 5 % NaOH



Slika 13. Nyquistov impedancijski prikaz višefaznog konstrukcijskog čelika u mediju 5 % NaOH

Tablica 5. Parametri impedancije ispitanih konstrukcijskih čelika u mediju 5 % H₂SO₄

Vrsta čelika	P	E_{corr} vs. SCE	R_{el}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{ct}
	cm ²	mV	Ωcm ²	Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²		Ω cm ²
Klasični	0,40	-493	1,75	123,6	0,84	118,7
Dvofazni DP	0,60	-485	2,72	190,9	0,85	61,8
Višefazni TRIP	0,18	-474	1,57	298,0	0,84	15,6

Tablica 6. Parametri impedancije ispitanih konstrukcijskih čelika u mediju 5 % NaOH

Vrsta čelika	E_{corr} vs. SCE	R_{el}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{oks}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{ct}	$W \times 10^6$
	mV	Ωcm ²	Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²		Ωcm ²	Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²		Ω cm ²	Ω ⁻¹ s ⁵ cm ⁻²
Klasični	-875	1,73	312,9	0,67	50,9	2719,0	0,49	401,9	177,8
Dvofazni DP	-832	1,09	265,9	0,55	603,6	975,4	0,48	4237,0	299,6
Višefazni TRIP	-715	0,93	126,9	0,82	1702,0	524,4	0,51	9542,0	-

Modeliranje EIS-spektara dobivenih u kiselom mediju izvedeno je za sva tri uzorka pomoću modela najjednostavnijeg ekvivalentnog električnog kruga R(QR). Iz slika 8-10 je vidljivo da se simulirane krivulje dobro podudaraju s eksperimentalnim krivuljama, pri čemu je registrirano odstupanje reda veličine 10^{-4} . Također se može uočiti da Nyquistovi impedancijski prikazi za sva tri ispitana konstrukcijska čelika u kiselom mediju pokazuju samo jednu kapacitivnu petlju depresivnog karaktera. Zapravo, radi se o depresivnim polukrugovima s centrom iznad realne osi, što je karakteristično za čvrste elektrode, a pojava se objašnjava kombinacijom svojstava hrapavosti površine i nehomogenosti metalne elektrode [15]. U tom slučaju, otpor prijenosu naboja R_{ct} i kapacitet dvosloja C_{dl} vezani su paralelno pri čemu predstavljaju pasivni elektrodni sustav. Mjerenjem impedancije realnog sustava može doći do odstupanja vrijednosti kapaciteta od «čistog kapaciteta», zbog čega se umjesto kapaciteta, uvodi površinski konstantno fazni element dvosloja Q_{dl} . Takva novo uvedena vrijednost predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine i elektroaktivnim tvarima, R_{el} predstavlja nekompensirani otpor elektrolita, a n mjeru heterogenosti površine elektrode [16].

Iz podataka u tablici 5 je vidljivo da višefazni konstrukcijski čelik ispitan u mediju 5 % H_2SO_4 pokazuje najmanji otpor prijenosu naboja R_{ct} , što se može povezati s nastankom oksidnog sloja manje debljine na površini elektrode [17,18]. Nasuprot tome, ispitivanjem impedancije klasičnog konstrukcijskog čelika dobivena je najveća vrijednost za R_{ct} , što znači da je na njemu nastao sloj veće debljine koji ima svojevrstu ulogu zaštite od daljnjeg korozijskog napada. Također, može se uočiti da je višefazni konstrukcijski čelik pokazao najvišu vrijednost Q_{dl} u ispitanom mediju. To se može objasniti činjenicom da pasivni sloj koji raste na površini višefaznog konstrukcijskog čelika nije dovoljno kompaktan, zbog čega dolazi do porasta kapaciteta na međupovršini metal/oksidni sloj ili unutar pasivnog sloja [19].

Dobiveni impedancijski parametri su u skladu s parametrima korozije dobivenima metodom potenciodinamičke polarizacije metala u ispitanjoj kiseljoj otopini. Naime, najmanju brzinu korozije pokazao je klasični konstrukcijski čelik, kod kojeg je zabilježen i najveći otpor prijenosu naboja, tj. najdeblji oksidni sloj, a najveću brzinu korozije je pokazao višefazni konstrukcijski čelik, kojeg karakterizira najmanji otpor prijenosu naboja. Dvofazni konstrukcijski čelik se u cijeloj ovoj priči oko korozijske otpornosti nalazi negdje između klasičnog i višefaznog konstrukcijskog čelika. Naime, iz literature je poznato da oksidni sloj

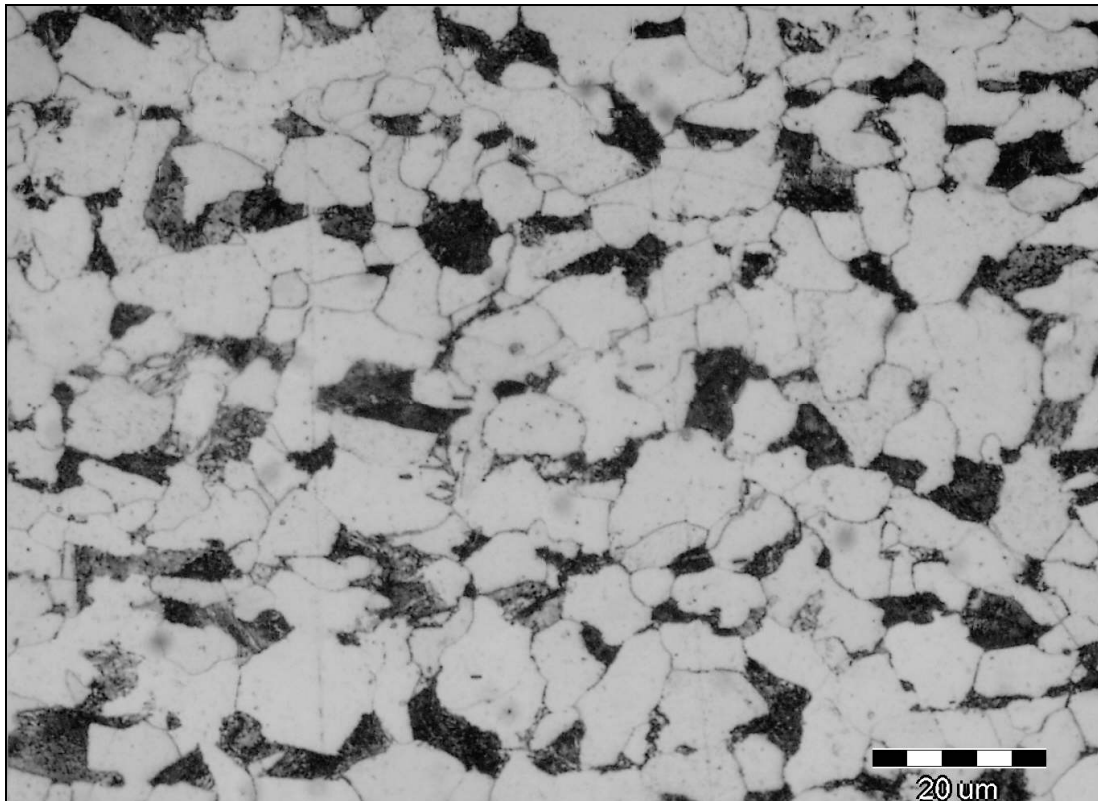
nastao na površini ispitanih čelika djeluje kao obrana korozijskom napadu te što je on deblji i kompaktniji, veća je i korozijska otpornost ispitanog materijala [19].

Modeliranje EIS-spektara dobivenih u lužnatom mediju za klasični i dvofazni konstrukcijski čelik izvedeno je pomoću modela $R(Q(R(Q(RW))))$, a za dvofazni konstrukcijski čelik pomoću modela $R(Q(R(QR)))$. Iz slika 11-13 je vidljivo da se simulirane krivulje prema odabranim modelima dobro podudaraju s eksperimentalnim krivuljama, pri čemu je registrirano odstupanje reda veličine 10^{-4} .

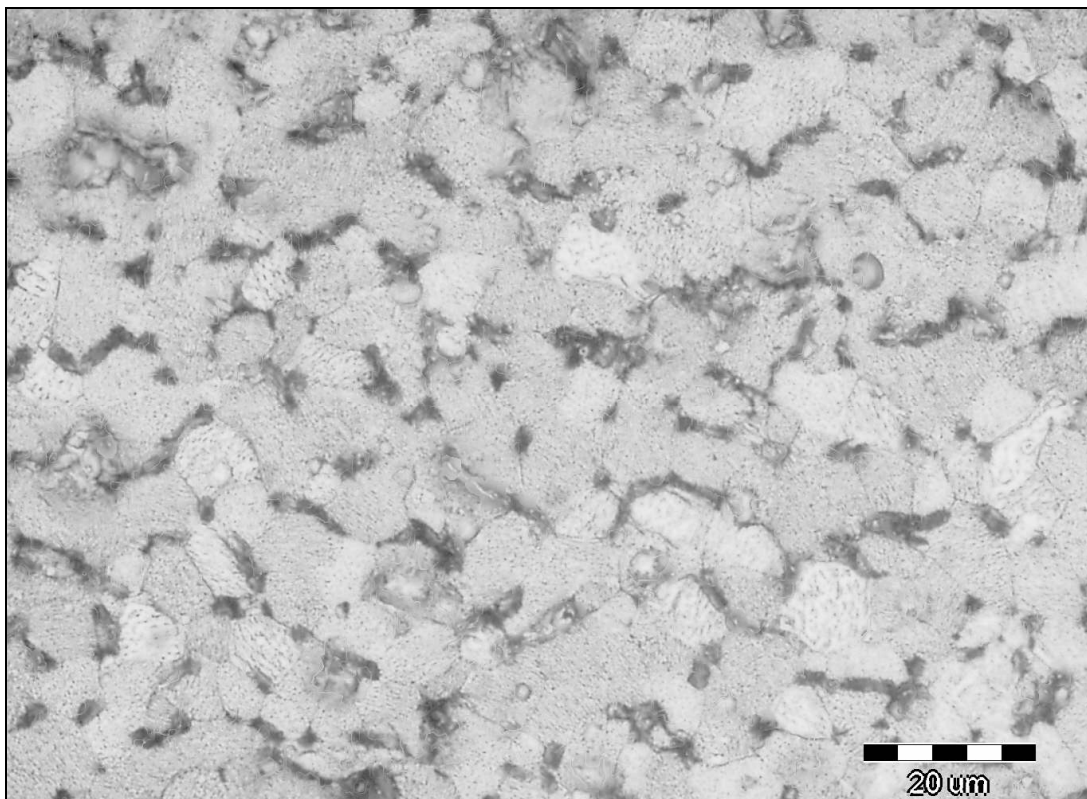
Promatrajući rezultate impedancije u lužnatom mediju navedene u tablici 6 vidljivo je da klasični konstrukcijski čelik pokazuje najmanju korozijsku otpornost, budući je registriran mali otpor oksida R_{oks} i otpor prijenosa naboja R_{ct} , a višefazni konstrukcijski čelik je pokazao da je na njemu nastao najdeblji oksid, pri čemu je zabilježen najveći otpor oksida i otpor prijenosa naboja. Klasični i dvofazni konstrukcijski čelik za razliku od višefaznog čelika, imaju još i komponentu W , tzv. Warburgov koeficijent [12,20]. On sadrži parametre poput koeficijenta difuzije, a u ovom slučaju vjerojatno se radi o difuziji kisika do površine metala. Nadalje, klasični konstrukcijski čelik je pokazao najveću vrijednost konstantno faznog elementa dvosloja Q_{dl} u lužnatom mediju, što upućuje na činjenicu da oksid nastao na njegovoj površini je najmanje kompaktan od ostalih ispitanih materijala [18,19].

Dobiveni impedancijski parametri u lužnatom mediju također su u skladu s korozijskim parametrima dobivenim metodom potenciodinamičke polarizacije metala u otopini. Naime, klasični konstrukcijski čelik koji je pokazao najveću brzinu korozije u lužnatom mediju, odlikuje se i s najmanjim otporom oksida i otporom prijenosa naboja. Suprotno tome, višefazni konstrukcijski čelik koji je pokazao najmanju brzinu korozije u lužnatom mediju, odlikuje se najvećim otporom oksida i otporom prijenosa naboja.

Uzrok ovakvom korozijskom ponašanju konstrukcijskih čelika može se pronaći u mikrostrukturi ispitanih konstrukcijskih čelika. Mikrostrukture ispitanih konstrukcijskih čelika dobivene nagrizanjem u nitalu i nakon korozije u mediju 5 % H_2SO_4 prikazane su na slikama 14-16.

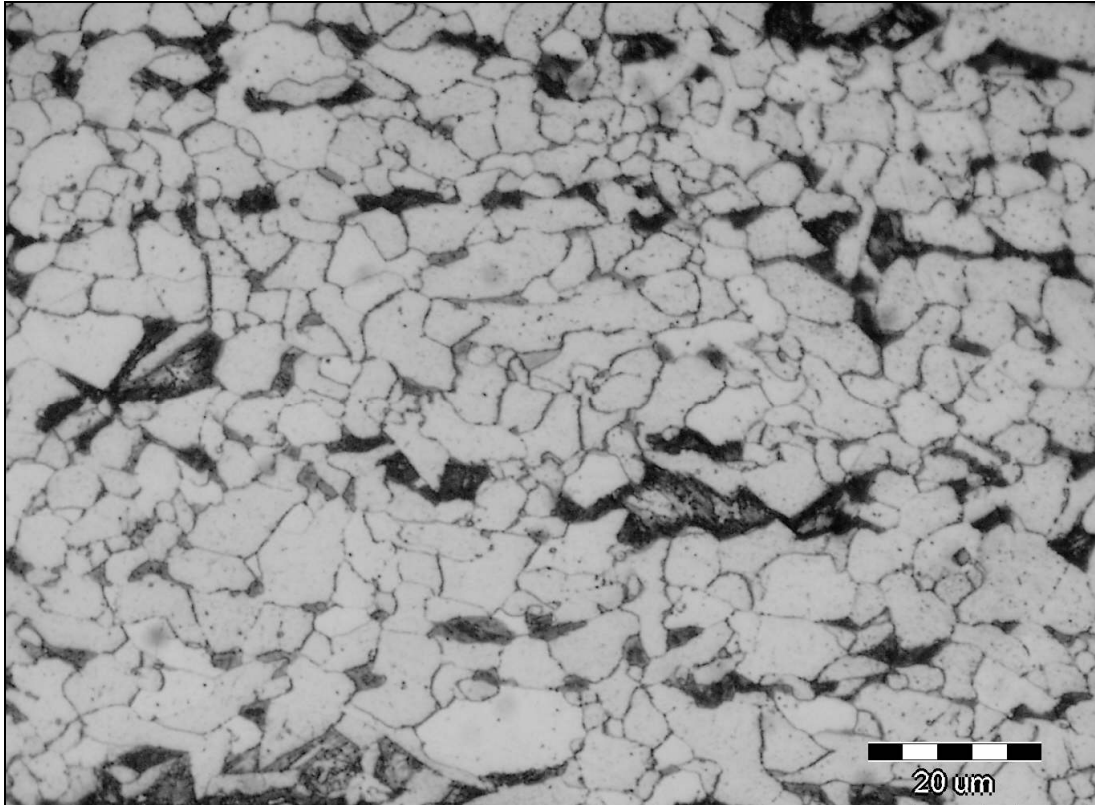


a)

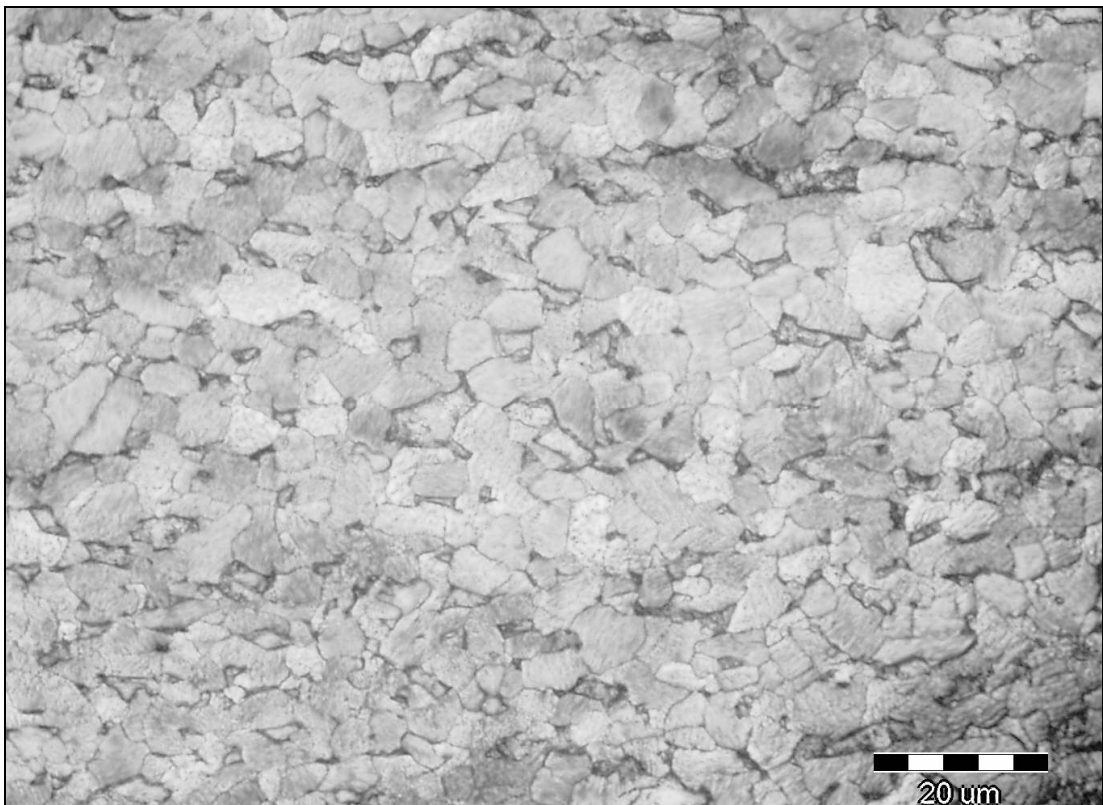


b)

Slika 14. Mikrostruktura klasičnog konstrukcijskog čelika dobivena: a) nagrizanjem u nitalu i
b) nakon koroziije u 5 % H_2SO_4

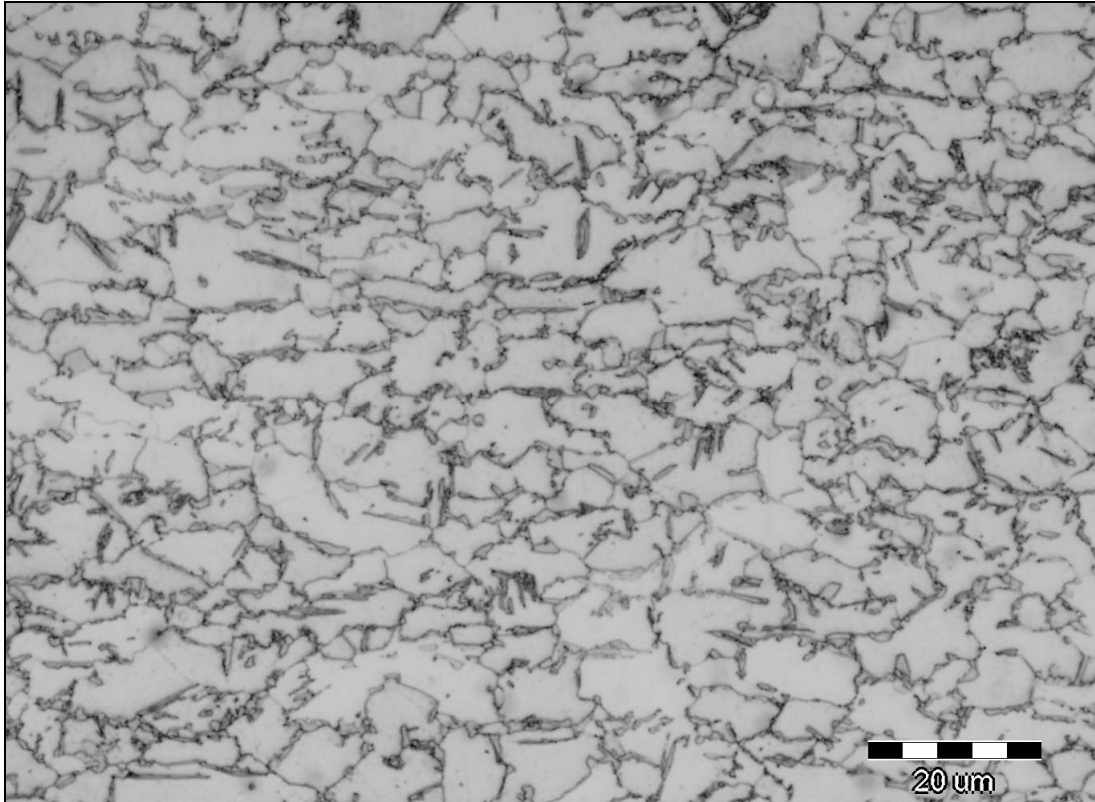


a)

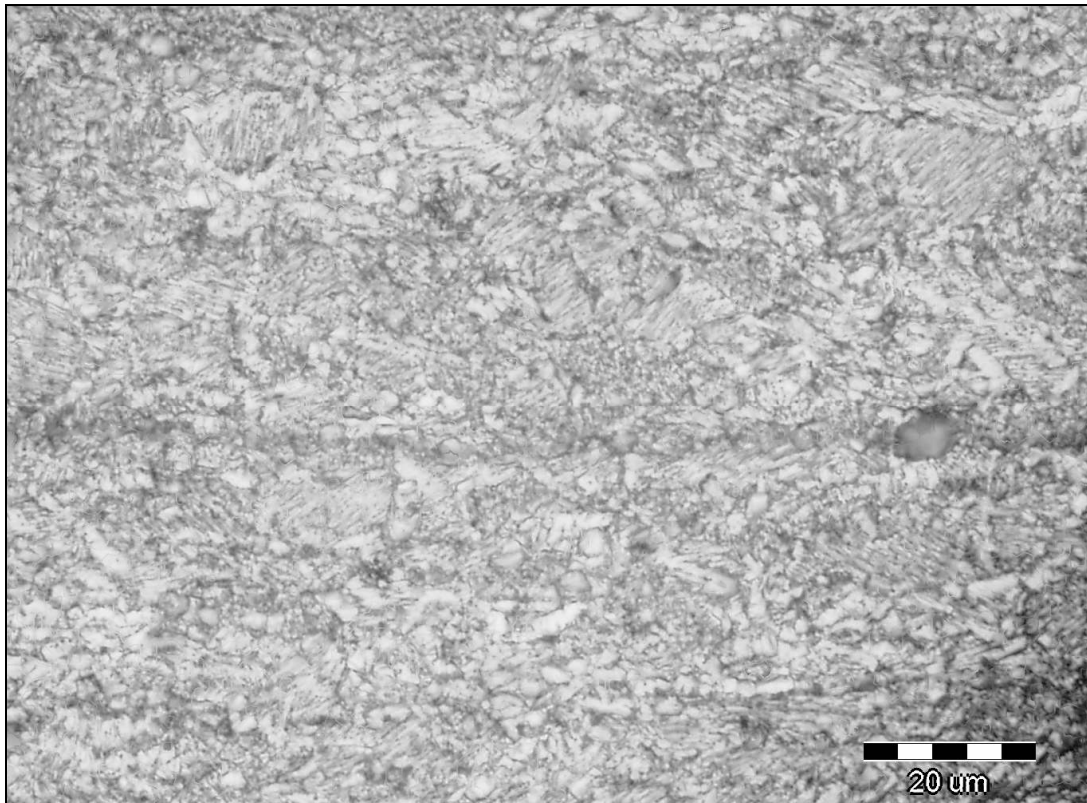


b)

Slika 15. Mikrostruktura dvofaznog konstrukcijskog čelika dobivena: a) nagrizanjem u nitalu i b) nakon korozije u 5 % H_2SO_4



a)

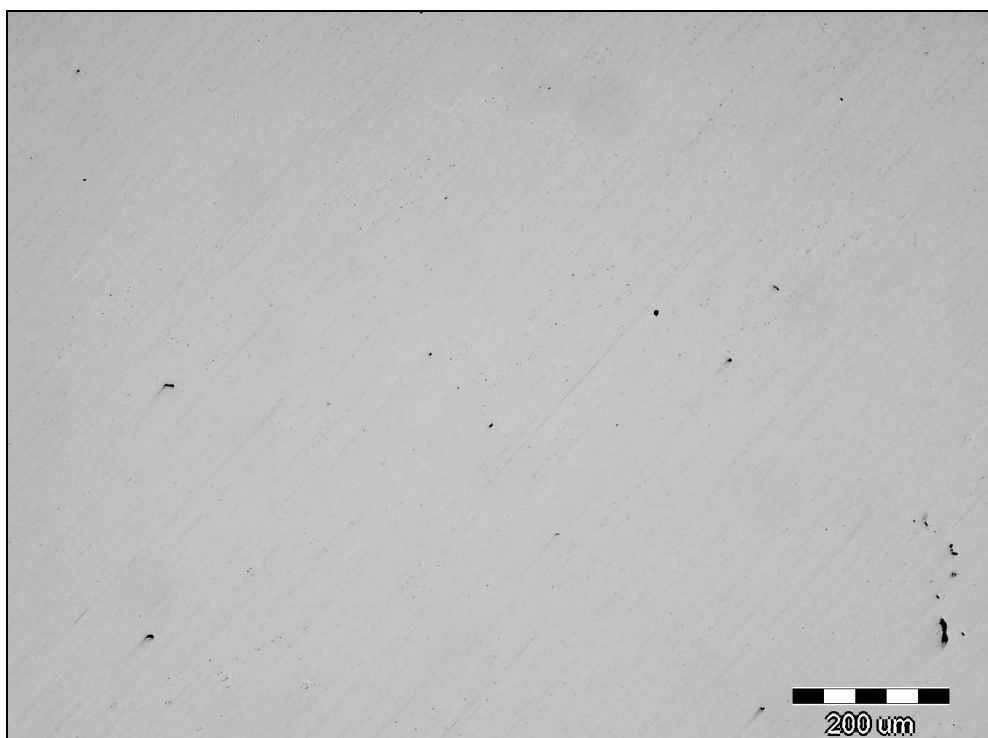


b)

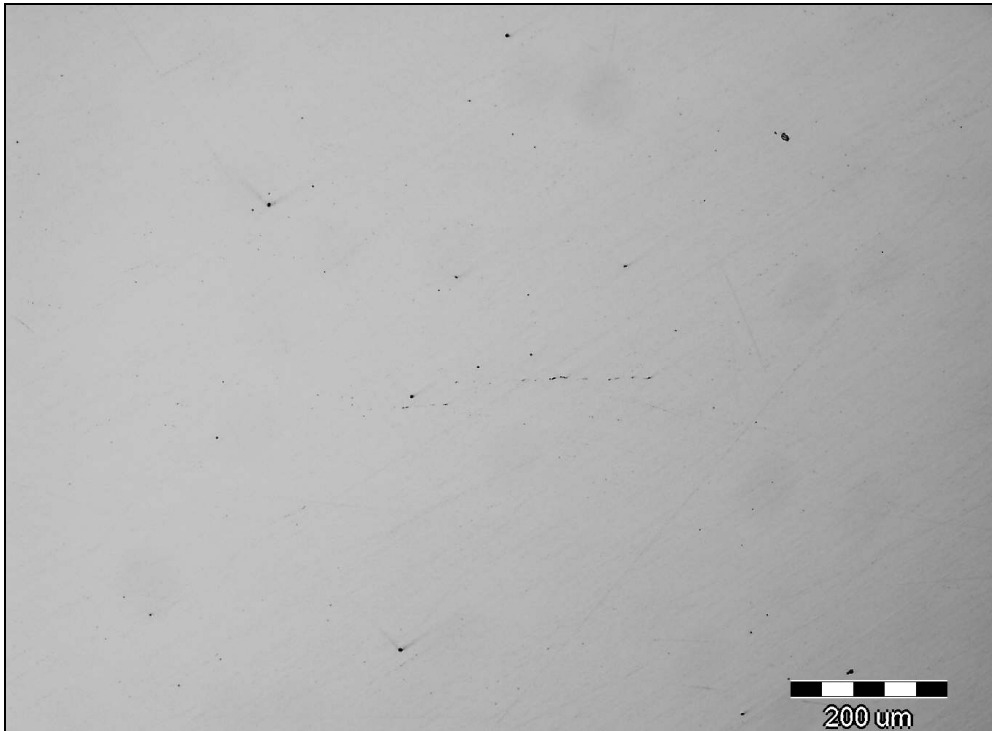
Slika 16. Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog čelika dobivena: a) nagrizanjem u nitalu i b) nakon korozije u 5 % H₂SO₄

Iz slike 14.a) je vidljivo da se radi o konstrukcijskom čeliku trakaste feritno-perlitne mikrostrukture s veličinom zrna No. 9. [21]. Nakon korozije u 5 % H_2SO_4 , njegova mikrostruktura poprima nešto drugačiji izgled (slika 14.b). Može se uočiti da kiselina blago djeluje na otapanje ferita i perlita, pri čemu se u obliku točkica počinje isticati cementit. Stvaranje korozijskih produkata je sporijeg intenziteta, što je i registrirano manjom brzinom korozije i većim otporom prijenosu naboja. Dvofazni konstrukcijski čelik (slika 15.a) sastoji se iz feritne faze i otoka martenzita [7,22], a nakon korozije u kiselom mediju (slika 15.b) kao da kiselina djeluje više na martenzitnu fazu, odnosno ona se ne ističe jasno kao pri nagrizanju nitalom. Višefazni konstrukcijski čelik (slika 16.a) sastoji se iz tri faze: ferita, bainita i zaostalog austenita [7]. Nakon korozije u kiselom mediju (slika 16.b), prvobitna mikrostruktura poprima drugačiji izgled, budući je uzorak većim dijelom prekriven korozijskim produktima, što znači da je korozija ovdje nastupila vrlo brzo i najvećeg je intenziteta u odnosu na ostale ispitane materijale.

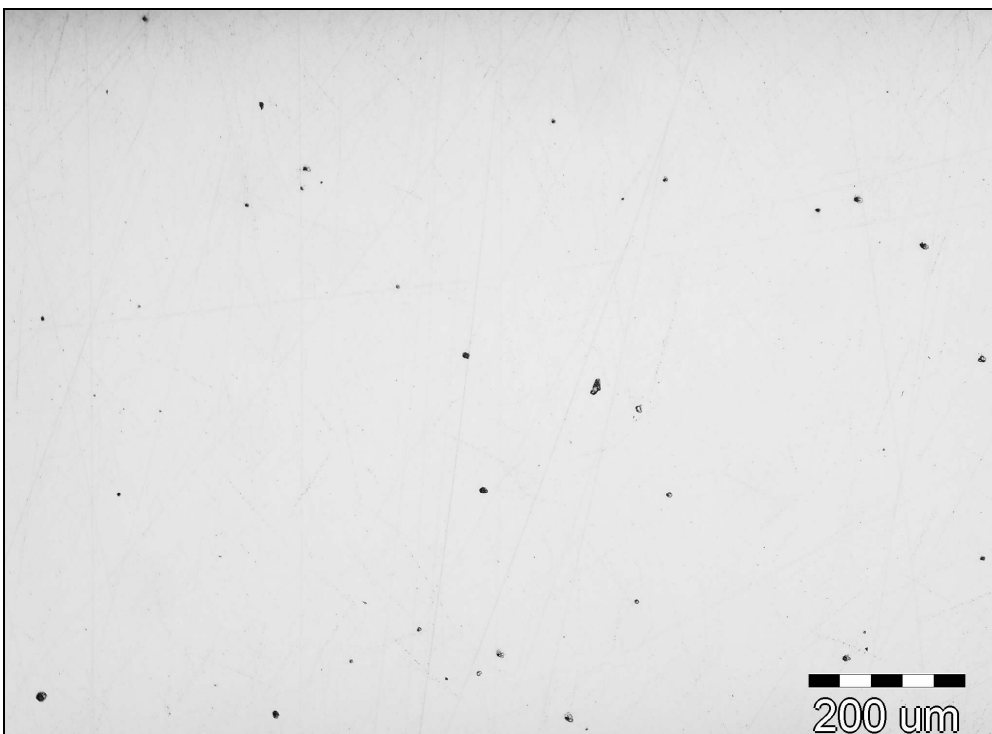
Promatranjem uzoraka nakon elektrokemijskih mjerenja u lužnatom mediju uočeno je da nema promjena na površini uzoraka, tj. lužina nije nagrizla pojedine mikrostrukturne faze kao što je bio slučaj kod kiseline, već je površina uzoraka ostala glatka i u stanju kakva je bila i prije elektrokemijskih ispitivanja (slike 17-19).



Slika 17. Metalografski snimak klasičnog konstrukcijskog čelika nakon mjerenja u 5 % NaOH



Slika 18. Metalografski snimak dvofaznog konstrukcijskog čelika nakon mjerenja u 5 % NaOH



Slika 19. Metalografski snimak višefaznog konstrukcijskog čelika nakon mjerenja u 5 % NaOH

Iz svega navedenoga može se zaključiti da su u kiselom mediju najveću otpornost prema općoj koroziji pokazale mikrostrukture sastavljene iz ferita s perlitom ili martenzitom, dok se višefazni čelik s bainitom i zaostalim austenitom pokazao kao materijal s mikrostrukturom koja je loša kombinacija za primjenu u radnim medijima zasićenim s agresivnim H^+ -ionima. Međutim, budući su višefazni TRIP-čelici superiorni klasičnim konstrukcijskim čelicima, zbog svoje visoke čvrstoće i plastičnosti, te velike mogućnosti apsorpcije visoke udarne energije, njihova antikorozijska zaštita u kiselim medijima može se zasnivati na primjeni različitih vrsta inhibitora ili metalnih prevlaka [23-26]. Suprotno tome, korozijsko ponašanje zabilježeno u lužnatom mediju upućuje na činjenicu da su ispitani visokočvrsti konstrukcijski čelici vrlo otporni prema općoj koroziji.

6. ZAKLJUČCI

1. Elektrokemijskim ispitivanjima te metalografskom analizom proučavana je korozijska otpornost klasičnog, dvofaznog i višefaznog konstrukcijskog čelika u mediju 5 % H_2SO_4 i 5 % NaOH.
2. Metodom potenciodinamičke polarizacije je ustanovljeno da najveću brzinu korozije pokazuje višefazni konstrukcijski TRIP-čelik, dok klasični konstrukcijski čelik ima najmanju brzinu korozije u kiselom mediju. Suprotno tome, u lužnatom mediju je situacija obrnuta.
3. U skladu s rezultatima potenciodinamičke polarizacije, analiza elektrokemijske impedancijske spektroskopije je pokazala da višefazni TRIP-čelik u kiselom mediju posjeduje najmanji otpor oksida i otpor prijenosu naboja, što je rezultiralo formiranjem oksidnog sloja male debljine, koji onda predstavlja neadekvatnu zaštitu čelika od agresivnih iona iz otopine. Suprotno tome, u lužnatom mediju je višefazni čelik pokazao najveći otpor oksida i otpor prijenosu naboja, dok je klasični konstrukcijski čelik imao najmanje vrijednosti spomenutih otpora.
4. Metalografskim ispitivanjima mikrostrukture površine konstrukcijskog čelika nakon korozije u kiselom mediju ustanovljeno je da su agresivni H^+ - ioni najviše narušili mikrostrukturu višefaznog čelika, a najmanje klasičnog i dvofaznog konstrukcijskog čelika. To znači da kombinacija mikrostrukturnih faza ferit + bainit + zaostali austenit nije dovoljno korozijski otporna u kiselom mediju, dok je u lužnatom mediju pokazala izrazito veliku korozijsku otpornost.

7. ZAHVALE

Ovaj je rad izrađen u okviru projekta 124-1241565-1524, financiranog sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

8. POPIS LITERATURE

1. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
2. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije II, FSB, Zagreb, 1992.
3. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
4. V. Alar, I. Juraga, F. Kapor, V. Rede, Djelovanje ekoloških inhibitora na brzinu korozije ugljičnog čelika u morskoj vodi, Zbornik radova 11. Savjetovanja o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2006., str. 333-337.
5. G. Fleming, K. Hensger, Present and future CSP technology expands product range, AISE Steel Technology, 2000., pp. 53-57.
6. J. Zrnik, I. Mamuzić, S. V. Dobatkin, Recent progress in high strength low carbon steels, Metalurgija **45** (2006) 323-331.
7. A. Begić Hadžipašić, J. Malina, M. Malina, The influence of microstructure on hydrogen diffusion and embrittlement of multiphase fine-grained steels with increased plasticity and strength, Chem. Biochem. Eng. Q. **25** (2011) 2, 159-169.
8. A. Begić Hadžipašić, H. Hadžipašić, S. Vrbanjac, The influence of medium and microstructure on corrosion rate of dual phase high-strength structural steels, The Holistic Approach to Environment 2 (2012) 2, 73-84.
9. J. Malina, A. Begić Hadžipašić, Napetostna korozija potaknuta difuzijom vodika u niskolegiranim konstrukcijskim čelicima, Zbornik radova 19. Savjetovanje o zaštiti materijala i industrijskom finišu, KORMAT 2010, Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2010., str. 1-16.
10. K. Jarić, A. Rešetić, Korozija, Korexpert d.o.o., Zagreb, 2003.
11. A. Kaćunić, Zaštita ugljičnog čelika u morskom okolišu, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
12. K. Ivaniš, Istraživanje granice faza metal/elektrolit impedancijskom spektroskopijom, magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 1992.

13. A. M. Ramirez-Arteaga et al, An electrochemical study of the corrosion behavior of dual phase steel in 0.5M H₂SO₄, International Journal of Electrochemical Science 5 (2010), 1786-1798.
14. P. P. Sarkar, P. Kumar, Manas Kumar Manna, P. C. Chakraborti, Microstructural influence on the electrochemical corrosion behavior of dual-phase steels in 3.5 % NaCl solution, Materials Letters 59 (2005) 2488-2491.
15. M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, A. K. Singh, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves, Materials Chemistry and Physics **122** (2010) 114-122.
16. A. K. Satapathy, G. Gunasekeran, S. C. Sahoo, K. Amit, P. V. Rodrigues, Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution, Corrosion Science **51** (2009) 2848-2856.
17. J. C. Rocha, J. A. Cunha Ponciano Gomes, E. D'Elia, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, Corrosion Science 52 (2010) 2341-2348.
18. A. Begić Hadžipašić, J. Malina, Š. Nižnik, Influence of microstructure on hydrogen diffusion and impedance of IF-steel, Kovove Mater. **50** (2012) 345-350.
19. S. Kožuh, M. Gojić, M. Kraljić Roković, The effect of PWHT on electrochemical behaviour of AISI 316L weld metal, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly **22** (2008) 4, 421-431.
20. H. Kahlert, U. Retter, H. Lohse, K. Siegler, F. Scholz, On the determination of the diffusion coefficients of electrons and of potassium ions in copper(II) hexacyanoferrate(II) composite electrodes, J. Phys. Chem. B **102** (1998) 8757-8765.
21. J. Malina, A. Begić Hadžipašić, M. Malina, Utjecaj mikrostrukture na difuzijska svojstva vodika u niskolegiranim čelicima, Zbornik radova 11. Savjetovanja o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2006., str. 113-122.
22. R. Nadlene, H. Esah, S. Norliana, M. A. Mohd Irwan, Study on the effect of volume fraction of dual phase steel to corrosion behavior and hardness, World Academy of Science, Engineering and Technology **50** (2011)564-567.
23. I. Esih, Osnove površinske zaštite, FSB, Zagreb, 2003.

24. A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A. M. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corrosion Science* **48** (2006) 2765-2779.
25. J. T. Nwabanne, V. N. Okafor, Inhibition of the corrosion of mild steel in acidic medium by *Vernonia Amygdalina*: Adsorption and thermodynamics study, *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences* **2** (2011) 4, 619-625.
26. M. Gojić, *Površinska obradba materijala*, Denona d.o.o., Zagreb, 2010.

UTJECAJ MEDIJA I MIKROSTRUKTURE NA KOROZIJSKO PONAŠANJE KONSTRUKCIJSKIH ČELIKA

Vanja Novak

SAŽETAK

U ovom radu ispitana je korozijska otpornost konstrukcijskih čelika u mediju 5 % H₂SO₄ i 5 % NaOH. Elektrokemijska mjerenja su pokazala da je najbolju otpornost prema općoj koroziji u kiselom mediju pokazao klasični konstrukcijski čelik, kojeg slijedi dvofazni čelik, a najlošiju otpornost je pokazao višefazni konstrukcijski čelik. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija potvrdila je rezultate potenciodinamičke polarizacije ispitanih čelika u kiselom mediju, pri čemu se najboljim pokazao klasični konstrukcijski čelik, koji se odlikuje najvećim otporom prijenosu naboja, a najlošijim višefazni konstrukcijski čelik s najmanjim otporom prijenosu naboja. Metalografskim ispitivanjima je dokazano da je najbolju korozijsku otpornost u kiselom mediju pokazao klasični konstrukcijski čelik s feritno-perlitnom mikrostrukturom, kojeg slijedi dvofazni čelik s feritnom matricom kombiniranom s martenzitnim otocima. Mikrostruktura višefaznog čelika sastavljena od ferita, bainita i zaostalog austenita pokazala se kao neodgovarajuća mikrostruktura u obrani od agresivnih iona koji potječu iz kiselog medija. U lužnatom mediju je registriran obrnuti poredak ispitanih materijala prema korozijskoj otpornosti, pri čemu se najboljim pokazao višefazni čelik s najvećim otporom oksida i otporom prijenosu naboja te najmanjom brzinom korozije.

Ključne riječi: korozijska otpornost, konstrukcijski čelik, oksidni sloj, mikrostruktura, impedancija

INFLUENCE OF MEDIUM AND MICROSTRUCTURE ON CORROSION BEHAVIOR OF STRUCTURAL STEELS

Vanja Novak

SUMMARY

In this paper, the corrosion resistance of structural steels in the medium of 5 % H₂SO₄ and 5 % NaOH was investigated. Electrochemical measurements revealed that the best resistance to general corrosion in acidic media showed conventional structural steel, followed by dual phase steel, and the worst resistance showed multiphase structural steel. Electrochemical impedance spectroscopy confirmed the results of potentiodynamic polarization of investigated steels in acidic media, where the conventional structural steel has shown the best corrosion resistance, characterized by the highest charge transfer resistance, and the worst has shown the multiphase structural steel with a minimum charge transfer resistance. Metallographic analysis has proven that the best corrosion resistance in acidic media showed conventional structural steel with ferrite-perlite microstructure, followed by dual phase steel with ferrite matrix combined with martensite islands. Multiphase steel microstructure consisting of ferrite, bainite and retained austenite proved to be inadequate microstructure in defense against aggressive ions originating from acidic media. In an alkaline medium reverse order of the investigated materials according to corrosion resistance was registered, where the multiphase steel showed the highest corrosion resistance with the highest oxide resistance and charge transfer resistance and the lowest corrosion rate.

Key words: corrosion resistance, structural steel, oxide layer, microstructure, impedance

ŽIVOTOPIS

Vanja Novak rođen je 16. prosinca 1990. g. u Sisku. Pohađao je Osnovnu školu „Braća Bobetko“, kao i Srednju školu „Tehničku školu“ Sisak. Preddiplomski sveučilišni studij metalurgije na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisuje akademske godine 2009./2010. Prvi semestar akademske godine 2011./2012. boravio je u Ljubljani na Naravoslovnotehniškoj fakulteti na odsjeku za materijale i metalurgiju, smjer metalurgija, u sklopu međunarodne suradnje programa „ERASMUS“. Zvanje prvostupnika metalurgije stekao je u rujnu 2012. g. na Metalurškom fakultetu obranom završnog rada pod naslovom „Primjena metalnih prevlaka u zaštiti metala od korozije“. Iste godine sudjelovao je sa znanstvenim radom na 16. Tehnologijadi studenata Hrvatske održanoj u Umagu te od 38 izlagača zauzeo 13. mjesto. U sportskom dijelu Tehnologijade sudjelovao je nekoliko godina zaredom, pritom osvojivši visoke pozicije u ekipnom šahu. Diplomski studij metalurgije na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisuje akademske godine 2012./2013. Predsjednik je Udruge građana „Dacia klub Hrvatska“.