

Sveučilište u Zagrebu  
Metalurški fakultet

**Sandra Mitić**

Utjecaj kemijskog sastava i mikrostrukture na korozijsko ponašanje i difuziju vodika u  
dvofaznim konstrukcijskim čelicima

Zagreb, 2014.

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 2013./2014.

## POPIS OZNAKA I KRATICA

$A$  – istezljivost

AC-tehnike – tehnike s izmjeničnom strujom

$b_a$  – anodni nagib

$b_c$  – katodni nagib

$C$  – kapacitet

$C_{dl}$  – kapacitet dvosloja

$C_0$  – topljivost vodika

CC-model – model konstantne koncentracije vodika

CF-model – model konstantnog protoka vodika

CP-čelik – čelik s kompleksnom fazom

$D$  – difuzijski koeficijent

$D_{Fe}$  – difuzijski koeficijent u čistom željezu

DC-tehnike – tehnike s istosmjernom strujom

DP-čelik – dvofazni čelik

$E$  – potencijal

$E_b$  – energija veze

$E_{corr}$  – korozijski potencijal

$E_{ocp}$  – potencijal kod otvorenog strujnog kruga

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

$F$  – Faradayeva konstanta

FB-čelik – feritno-bainitni čelik

$I$  – struja permeacije

$I_{ss}$  – struja permeacije atomarnog vodika u stacionarnom stanju

$I(t)$  – struja permeacije atomarnog vodika u određenom vremenu

$i$  – gustoća struje permeacije atomarnog vodika

$i_{corr}$  – gustoća struje korozije

$i_{ss}$  – gustoća struje permeacije atomarnog vodika u stacionarnom stanju

$J(t)$  – protok atoma vodika u određenom vremenu

$J_{ss}$  – protok atoma vodika u stacionarnom stanju

$J(t)/J_{ss}$  – normirani protok atomarnog vodika

$L$  – debljina membrane (uzorka)

$N_{Fe}$  – ukupan broj vodikovih zamki u čistom željezu

$N_T$  – ukupan broj vodikovih zamki u ispitanom materijalu  
 $n$  – mjera heterogenosti površine elektrode  
 $n(H_2)$  – količina prodifundiranog vodika u stacionarnom stanju  
 $P$  – površina uronjenog dijela uzorka u ispitni medij  
 $Q_{dl}$  – površinski konstantno fazni element dvosloja  
 $R$  – otpor  
 $R$  – opća plinska konstanta  
 $R_{ct}$  – otpor prijenosa naboja preko granice faza  
 $R_e$  – granica razvlačenja  
 $R_{el}$  – otpor elektrolita  
 $R_m$  – vlačna čvrstoća  
 $S$  – površina čelične membrane u dodiru s otopinom NaOH  
SCE – zasićena kalomel elektroda  
 $T$  – termodinamička temperatura  
 $t$  – vrijeme  
 $t_{lag}$  – vremenska zadržka, tj. vrijeme potrebno da se dostigne 63 % od gustoće struje permeacije atomarnog vodika u stacionarnom stanju  
TRIP-čelik – čelik kod kojeg je transformacijom inducirana plastičnost  
TWIP-čelik – čelik kod kojeg je plastičnost izazvana pojavom blizanaca  
 $V_0$  – standardni molarni volumen  
 $V(H_2)$  – volumen prodifundiranog vodika u stacionarnom stanju  
 $v_{corr}$  – brzina korozije  
 $Z'$  – realna impedancija  
 $-Z''$  – imaginarna impedancija  
 $z$  – broj izmijenjenih elektrona  
 $\tau$  – normirano vrijeme

## SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	3
3. HIPOTEZA RADA	3
4. MATERIJALI I METODE	3
5. REZULTATI I RASPRAVA	8
6. ZAKLJUČCI	23
7. ZAHVALE	25
8. POPIS LITERATURE	25
SAŽETAK	28
SUMMARY	29
ŽIVOTOPIS	30

## 1. UVOD

Čelik je deformabilna željezna legura koja pored ugljika sadrži i određene primjese, koje mogu biti korisne ili štetne. Jedna od štetnih primjesa je vodik koji znatno može pogoršati svojstva konačnog proizvoda. Zbog toga za određene materijale poput čelika, aluminijska i magnezija koji se koriste u automobilske industriji i energetske postrojenjima, vodik nije poželjan. On metale može učiniti krhkima i smanjiti njihovu rastezljivost, zbog čega dolazi do naglog oštećenja dijelova i komponenti te skraćena vijeka trajanja konstrukcije [1-3].

Oštećenja uzrokovana vodikom ovise o mnogo faktora, a najvažniji su kemijski sastav, mikrostruktura te unutrašnja i vanjska naprezanja u materijalu [4,5]. Uvjeti koji omogućavaju nakupljanje vodika na metalnoj površini su visoke temperature, prisustvo vlage ili izdvajanje vodika nastalog korozijom, nagrizanjem ili elektrolizom. Vodik štetno djeluje na mehanička svojstva čelika i izaziva vodikovu krhkost, koja je drugim riječima vrsta korozije metala. Vodikova krhkost je zapravo pojava uzrokovana djelovanjem vodika, koji u čelik može dospjeti pri njegovoj proizvodnji i preradi (lijevanje, zavarivanje, reducirajuće žarenje u atmosferi koja sadrži vodik) ili se može naknadno apsorbirati iz okoliša (cjevovodi nafte i plina, spremnici naftnih i petrokemijskih derivata, kisele bušotine s vlažnim H<sub>2</sub>S plinom, elektrokemijska obrada površine čelika itd.) [6-8].

Općenito, u sistemu metal/vodik razlikuju se sljedeći procesi: a) ulazak vodika iz okoliša u metal, b) transport (difuzija) vodika unutar metala i c) zarobljavanje vodika u strukturnim greškama, tzv. zamkama i/ili stvaranje hidrida [4]. Naime, atom vodika je u usporedbi s ostalim atomima metala mnogo manji, zbog čega posjeduje značajnu pokretljivost u metalima [9]. Kako je samo atomarni oblik vodika sposoban za kretanje kroz metal prema zakonima difuzije, on je nazvan pokretljivim ili difuzibilnim vodikom. Transport difuzibilnog vodika opisan je difuzijskim koeficijentom  $D$ . Da bi predvidjeli degradaciju svojstava materijala uslijed djelovanja vodika prema bilo kojem modelu, potrebno je iz eksperimentalno dobivenih podataka izračunati difuzijski koeficijent i koncentraciju vodika i vodikovih zamki (reverzibilnih ili ireverzibilnih) [10]. Koncentracija zamki je funkcija difuzijskog koeficijenta, koji se može odrediti pomoću različitih eksperimentalnih metoda [9].

Različite nepravilnosti u materijalu, kao što su dislokacije, granice zrna, nemetalni uključci itd., ponašaju se kao vodikove zamke [4,5,11,12]. Drugim riječima, vodik je na tim mjestima čvršće vezan u metalu i pokazuje manju pokretljivost, tj. difuzija vodika je sporija.

Najčešće primjenjivana metoda određivanja difuzije vodika u čelicima je metoda permeacije, tj. prodiranja vodika, koju su razvili Devanathan i Stachurski [4,9,13,14]. Ona omogućava da se s većom preciznošću odredi kako legirajući elementi i defekti u kristalnoj rešetki materijala utječu na proces difuzije.

Drugim riječima, potrebno je dobro poznavati korozijsko djelovanje i antikorozivnu zaštitu materijala. Težnja svakog industrijskog pogona je na što isplativiji način proizvesti konačan proizvod ili koristiti strojeve koji će imati dugi vijek trajanja. Iako su ugljični čelici skloni koroziji, jeftiniji su od nekih drugih legura pa se zadržavaju u primjeni. Suvremenim procesima nastoji se postići što kvalitetniji čelik sa što manje štetnih primjesa, koji neće prouzročiti korozijsko djelovanje i kao takvi će se moći primjeniti u proizvodnji koja zahtjeva kvalitetu i sigurnost materijala u primjeni. Jedna od takvih proizvodnji je automobilska industrija, gdje se naročito zahtjeva što kvalitetniji materijal koji istovremeno posjeduje visoku čvrstoću i povećanu duktilnost. Zbog toga se u proizvodnji pojavila posebna kategorija konstrukcijskih čelika kao što su napredni (moderni) visokočvrsti 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 [14-17].

DP čelik karakterizira dvofazna mikrostruktura sastavljena većinom od ferita i malog udjela martenzita, pri čemu visoka čvrstoća martenzitne faze i velika plastičnost feritne faze omogućuju istovremeno povećanje čvrstoće i duktilnosti („mikrostrukturni inženjering“) [14-19]. Zbog visoke čvrstoće uz istovremeno povećanu sposobnost deformacije i mogućnost apsorpiranja visoke udarne energije („stretch“ efekt), namjena modernih konstrukcijskih čelika je prvenstveno u automobilskoj industriji. Međutim, budući ovi čelici pokazuju bolja mehanička svojstva u odnosu na klasične visokočvrste čelike, istraživanja se sve više usmjeravaju za proučavanjem njihove primjenjivosti u druge konstrukcijske svrhe, kao npr. pri izgradnji mostova, tunela i zgrada [20].

U tim prilikama izuzetno dobra mehanička svojstva spomenutih čelika mogu se značajno narušiti u interakciji s agresivnim okolišem u kojem dolazi do izdvajanja vodika i njegovog prodiranja u kristalnu rešetku metala. Stoga, u ovom radu je proćavan utjecaj kemijskog sastava i mikrostrukture na korozijsko ponašanje i difuziju vodika u dvofaznim konstrukcijskim čelicima.

## **2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA**

Sve veći zahtjevi automobilske industrije doveli su do proizvodnje „modernih“ konstrukcijskih čelika koji istovremeno posjeduju visoku čvrstoću i veliku duktilnost. Najčešće se odabir konstrukcijskih elemenata obavlja prema njihovim mehaničkim osobinama, pritom manje vodeći računa o njihovoj korozivnoj otpornosti. Naime, višefazna mikrostruktura visokočvrstog konstrukcijskog čelika koji je obično i višestruko skuplji, ne znači i njegovu veću korozivnu otpornost u agresivnom mediju.

Stoga, cilj ovoga rada je ispitati korozivnu otpornost dvofaznih konstrukcijskih čelika u kiselom mediju te objasniti utjecaj kemijskog sastava i mikrostrukture na korozivno ponašanje i difuziju vodika u ispitanim visokočvrstim konstrukcijskim čelicima. Na osnovi toga će se pomoću elektrokemijskih eksperimenata koji omogućavaju ubrzano navodičenje metala odrediti difuzijski parametri te u skladu s time procijeniti koji je od dva ispitanog konstrukcijska čelika otporniji na vodikovu krhkost, tj. koji se od njih može primijeniti u agresivnim medijima zasićenim vodikovim ionima.

## **3. HIPOTEZA RADA**

Osnova hipoteza rada je da dvofazni konstrukcijski čelik oznake HCT450X pokazuje bolju korozivnu otpornost u kiselom mediju te bolju otpornost prema vodikovoj krhkosti u odnosu na uzorak oznake HCT600X, zbog drugačijeg mehanizma očvršćavanja, manje martenzita, manje uključaka i manjeg broja ireverzibilnih zamki. Drugim riječima, pretpostavlja se da agresivni  $H^+$ -ioni iz kiselog medija pogoršavaju korozivnu otpornost dvofaznih konstrukcijskih čelika, koji u svojoj mikrostrukturi imaju povećan udio martenzitne faze.

## **4. MATERIJALI I METODE**

U ovom radu korišteni su uzorci hladnovaljanih čeličnih traka komercijalnih dvofaznih konstrukcijskih čelika oznake HCT450X i HCT600X. Zbog visoke apsorpcije udarne energije i dobre kombinacije visoke čvrstoće i velike duktilnosti, ovi hladnovaljani dvofazni čelici prvenstveno su namijenjeni za izradu automobilskih konstrukcijskih i sigurnosnih dijelova. Međutim, njihova primjena se proširila i na izradu spremnika i posuda pod tlakom. Kemijski



sastav i mehanička svojstva ispitanih dvofaznih čelika u isporučenom stanju prikazani su u tablicama 1 i 2 [21,22].

**Tablica 1.** Kemijski sastav ispitanih dvofaznih konstrukcijskih čelika (mas. %) [21]

Oznaka uzorka	HCT450X	HCT600X
<b>C</b>	0,056	0,077
<b>Mn</b>	1,250	1,48
<b>Si</b>	0,14	0,12
<b>P</b>	0,01	0,018
<b>S</b>	0,0018	0,0061
<b>Al</b>	0,052	0,038
<b>Cr + Mo</b>	-	0,51
<b>Nb + Ti</b>	-	0,003
<b>V</b>	-	0,001
<b>B</b>	-	0,0002

**Tablica 2.** Mehanička svojstva ispitanih dvofaznih čelika [21,22]

Oznaka uzorka	Granica razvlačenja $R_e$ /MPa	Vlačna čvrstoća $R_m$ /MPa	Istezljivost A/%
HCT450X	280-340	450-530	$\geq 27$
HCT600X	330-410	600-700	$\geq 21$

U svrhu elektrokemijskih ispitivanja korozijskog ponašanja dvofaznih čelika, uzorci oblika pločice očišćeni su brusnim papirima gradacije No. 100, 220, 320, 400, 500 i 600, isprani u destiliranoj vodi i odmašćeni u etanolu. Zatim je uzorak kao radna elektroda jednim dijelom uronjen u medij 0,5 M  $H_2SO_4$  u troelektrodnoj staklenoj ćeliji u kojoj su se nalazile zasićena kalomel elektroda-SCE (referentna elektroda) i Pt-elektroda (protuelektroda), slika 1 [21]. Nakon toga pokrenuta je stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$ , pomoću računalom upravljanoj potencioštata/galvanostata (Parstat 2273), pri sobnoj temperaturi  $T = (19 \pm 2) ^\circ C$  i trajanju od 30 minuta. Nakon stabilizacije  $E_{ocp}$  izvedena je potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs  $E_{corr}$ , uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s.

Nakon potenciodinamičke polarizacije izvedena su impedancijska mjerenja [23,24] u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom sinusoidnog napona u iznosu od 5 mV. Po završetku mjerenja izmjerena je površina uronjenog dijela uzorka  $P$  u ispitivani medij

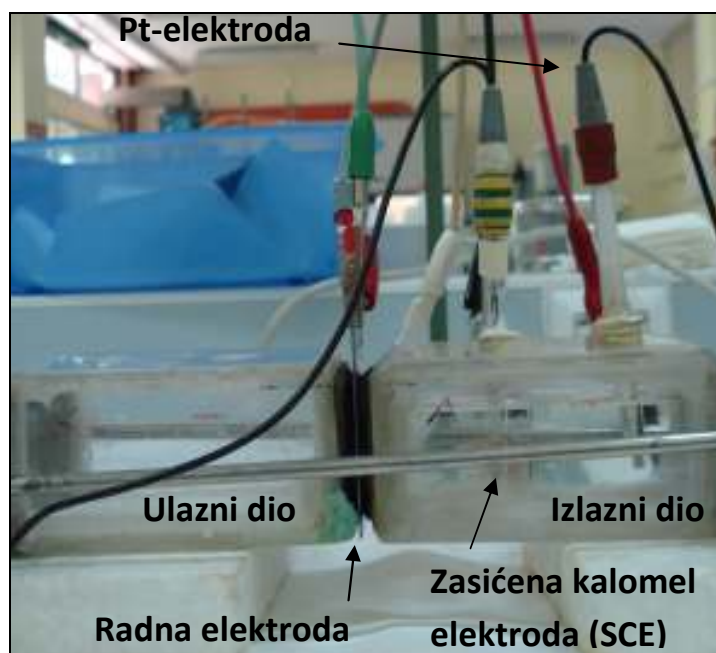
i pomoću Faradayevih zakona ugrađenih u softver PowerCorr™ dobiveni su korozijski parametri. Impedancijski parametri dobiveni su analizom rezultata impedancijskih mjerenja pomoću softvera ZSIMPWin 3.21.



**Slika 1.** Troelektrodna staklena ćelija za elektrokemijska mjerenja

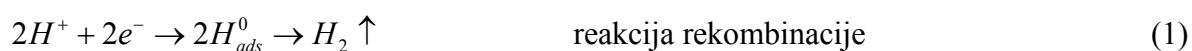
U cilju ispitivanja otpornosti dvofaznih konstrukcijskih čelika prema vodikovoj krhkosti, uzorci oznaka HCT450X i HCT600X ubrzano su navodičeni pomoću jednostavnog laboratorijskog postupka elektrokemijskog ispitivanja difuzije vodika u željeznim materijalima [13,14]. U svrhu permeacijskih ispitivanja uzorci su izrezani iz čeličnih traka originalne debljine u obliku pločice dimenzija: HCT450X = (5 × 8 × 0.14) cm i HCT600X = (5 × 8 × 0.153) cm. Anodna (izlazna) strana uzorka je niklana jer se uvjeti eksperimenta (medij i elektrodni potencijal) kontroliraju tako da je na oksidacijskoj strani membrane površina metala ili pasivna ili otporna na koroziju. Prije svakog mjerenja ulazna strana pojedinog uzorka očišćena je brusnim papirima gradacije No. 100, 220, 320, 400, 500 i 600, nakon čega je uzorak ispran u destiliranoj vodi i odmašćen u etanolu.

Eksperimentalni uređaj za praćenje difuzije vodika kroz membranu sastoji se od ćelije za punjenje vodikom (ulazni dio) i oksidacijske ćelije (izlazni dio), koje su odvojene jedna od druge tankom čeličnom pločicom (uzorak-radna elektroda), slika 2 [25,26].



**Slika 2.** Aparatura za praćenje difuzije vodika

Ulazna strana uzorka se navodičava pa je ona okrenuta prema ćeliji ispunjenoj s 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a anodna strana je okrenuta anodnom prostoru ispunjenom s 1M NaOH. U anodnom prostoru nalaze se zasićena kalomel elektroda (SCE) i Pt-elektroda, a potencijal čelične membrane održava se s pomoću Parstat 2273 potenciostata/galvanostata/FRA (Princeton Applied Research, USA) u području pasivnosti: + 200 mV prema zasićenoj kalomel elektrodi (SCE). U ulaznom dijelu uređaja reakcijom čelika i 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> razvija se vodik, koji se jednim dijelom rekombinira u molekulu vodika i oslobađa kao plinoviti vodik, a jednim dijelom difundira kroz čeličnu membranu [26]:



Na izlaznoj strani se pristigli „nezarobljeni“ atomarni vodik u anodnom prostoru pod utjecajem narinutog potencijala oksidira u H<sup>+</sup>-ione i registrira na potenciostatu kao struja permeacije  $I/\mu\text{A}$ . Upravo ta struja koja teče između čelične membrane (radna elektroda) i protuelektrode (Pt-elektroda) je mjera za količinu prodifundiranog vodika [27].

Budući da uzorci za permeacijska ispitivanja nisu bili iste debljine, nije mjerodavno uspoređivati ih prema prikazima  $i = f(t)$ . Stoga se dobivene vrijednosti svode na normirane [26,27] i prikazuju grafički kao ovisnost normiranog protoka atomarnog vodika  $J(t)/J_{ss}$  o normiranom vremenu  $\tau$ . U tu svrhu potrebno je izračunati sljedeće parametre:

$$J(t) = \frac{I(t)}{z \times F \times S} \quad (3)$$

$$J_{ss} = \frac{I_{ss}}{z \times F \times S} \quad (4)$$

$$\tau = \frac{D \times t}{L^2} \quad (5)$$

gdje su:  $I(t)$  = struja permeacije atomarnog vodika u određenom vremenu, A

$I_{ss}$  = struja permeacije atomarnog vodika u stacionarnom stanju, A

$J(t)$  = protok atoma vodika u određenom vremenu, mol cm<sup>-2</sup>

$J_{ss}$  = protok atoma vodika u stacionarnom stanju, mol cm<sup>-2</sup>

$z$  = broj izmijenjenih elektrona,

$F$  = Faradayeva konstanta, A s mol<sup>-1</sup>

$S$  = površina čelične membrane u dodiru s otopinom NaOH, cm<sup>2</sup>

$t$  = vrijeme, s

$D$  = difuzijski koeficijent, cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>

$L$  = debljina membrane (uzorka), cm

Na osnovi takvih grafičkih prikaza, izvedeno je matematičko modeliranje difuzije vodika ispitanih dvofaznih konstrukcijskih čelika. Matematički modeli za proučavanje permeacijskog odziva kroz membranu razvijeni su za potenciostatsko i galvanostatsko punjenje na osnovi Fickovih zakona [28]. Da bi se ustanovilo prema kojem modelu se ponašaju difuzijske krivulje ispitanih materijala za matematičko modeliranje su korišteni model konstantne koncentracije vodika CC-model i model konstantnog protoka vodika CF-model [27,28]:

$$\text{CC-model: } \frac{I(t)}{I_{ss}} = \frac{2}{(\pi\tau)^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right] \quad (6)$$

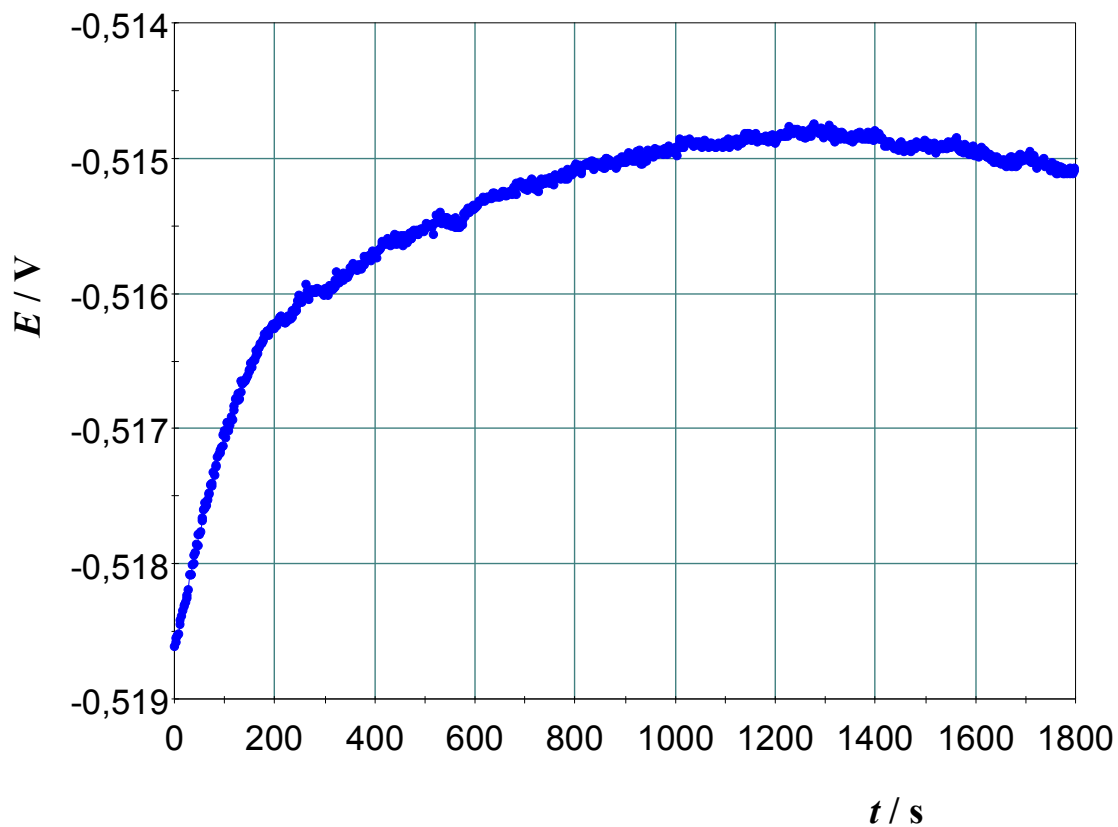
$$\text{CF-model: } \frac{I(t)}{I_{ss}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{4}\right] \quad (7)$$

U svrhu metalografskih ispitivanja mikrostrukturnih značajki dvofaznih konstrukcijskih čelika, izrezani su uzorci iz hladnovaljanih traka dimenzija (visina×širina×debljina) = (1,5×0,75×0,15) cm te sprešani u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće prešanje uzoraka (SimpliMet<sup>®</sup> 1000) [21]. Nakon toga, uzorci su strojno brušeni (gradacije No. 400, 500, 600 i 800) i polirani (suspenzija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje (Buehler). Tako pripremljeni uzorci promatrani su na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom (Olympus GX 51) u svrhu pronalaženja uključaka. Nakon mikrografije uključaka, uzorci su nagrizani u nitalu (5 % HNO<sub>3</sub> razrijeđena etanolom) te su snimljene njihove mikrostrukture.

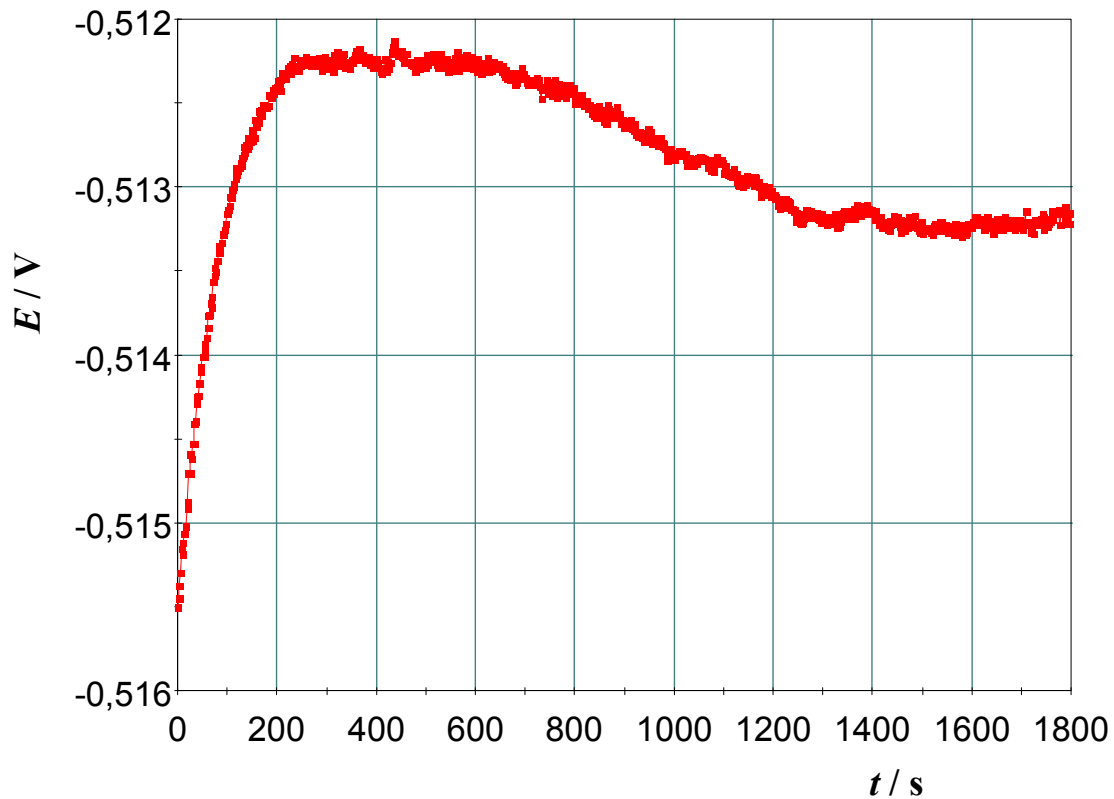
## 5. REZULTATI I RASPRAVA

Za određivanje intenziteta korozije primjenjuju se različite elektrokemijske tehnike, pri čemu razlikujemo tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike) [29,30]. Pri elektrokemijskim ispitivanjima korozijskih procesa DC-tehnikama upotrebljavaju se potenciostatske i galvanostatske polarizacijske metode mjerenja s ciljem što točnijeg definiranja anodnih i katodnih procesa, 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 [26,31].

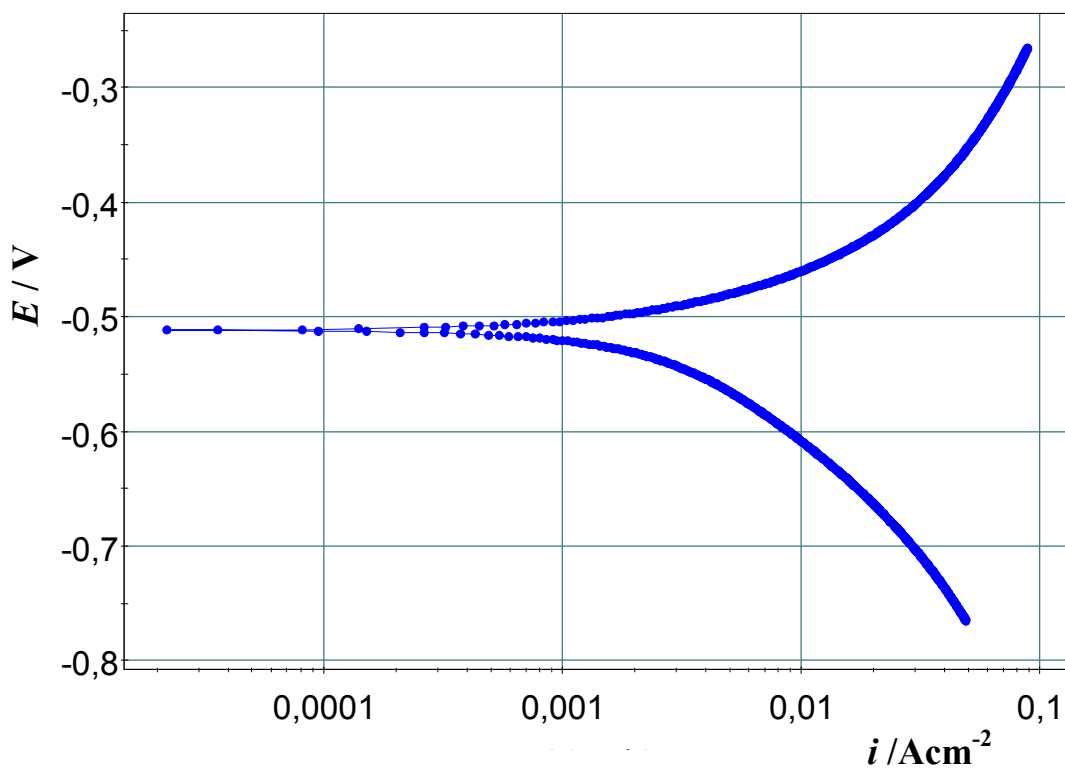
U ovom radu su primijenjene i DC- i AC-tehnike u cilju određivanja korozijske otpornosti ispitanih dvofaznih konstrukcijskih čelika u kiselom mediju. Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$  izvedena je potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do +250 mV 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 dvofazne konstrukcijske čelike u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> prikazane su na slikama 3 i 4. Polarizacijske krivulje ispitanih dvofaznih konstrukcijskih čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> prikazane su na slikama 5 i 6, a korozijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja navedeni su u tablici 3.



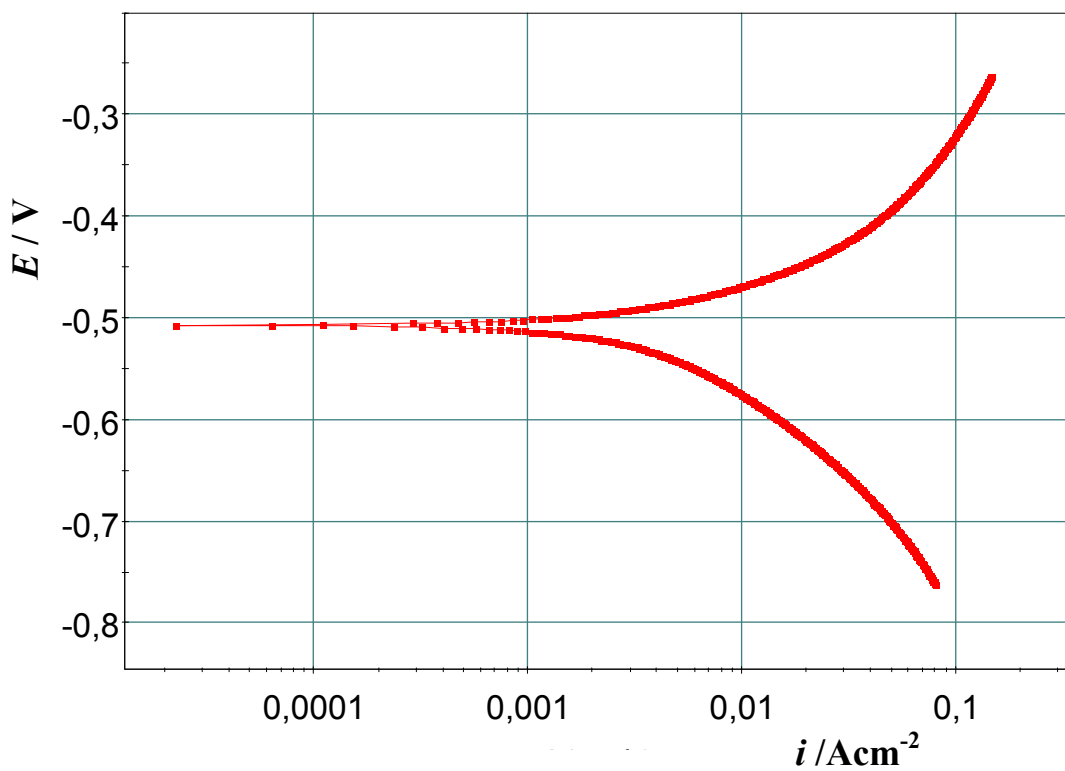
Slika 3. Vremenska ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga za dvofazni konstrukcijski čelik HCT450X u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$



Slika 4. Vremenska ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga za dvofazni konstrukcijski čelik HCT600X u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$



**Slika 5.** Polarizacijska krivulja za dvofazni konstrukcijski čelik HCT450X u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Slika 6.** Polarizacijska krivulja za dvofazni konstrukcijski čelik HCT600X u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

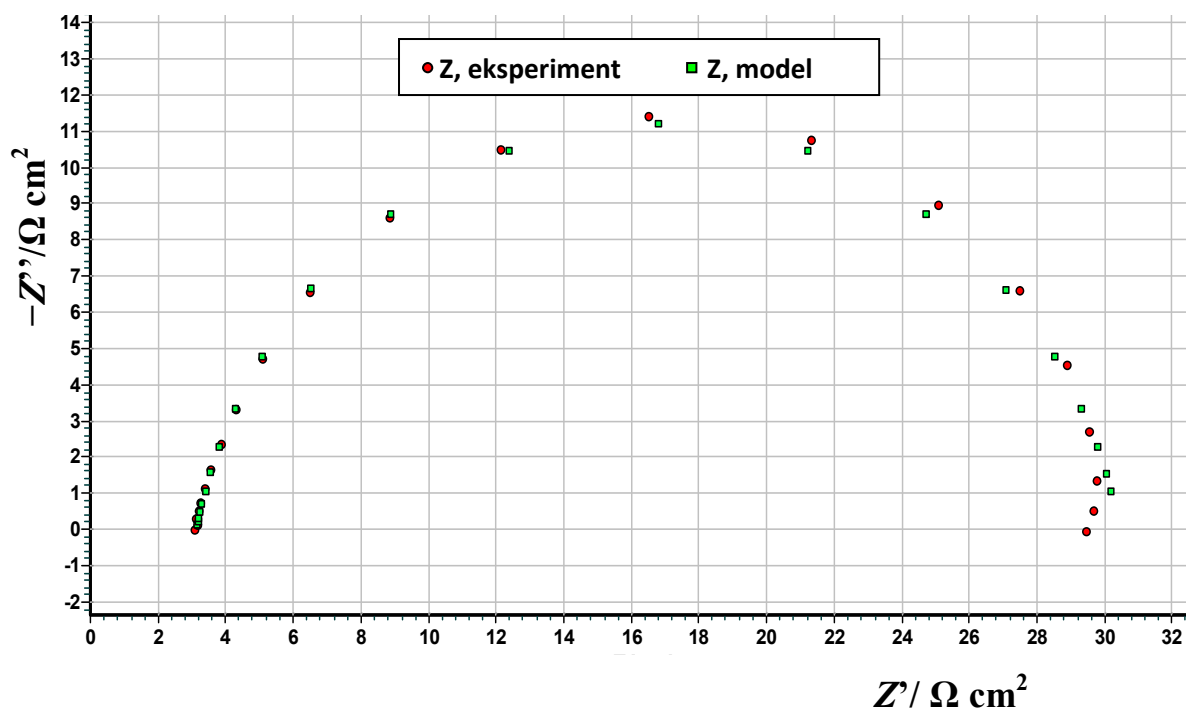
**Tablica 3.** Korozijski parametri dvofaznih konstrukcijskih čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Uzorak	<i>P</i>	<i>E<sub>corr</sub></i> vs. SCE	<i>b<sub>a</sub></i>	<i>b<sub>c</sub></i>	<i>i<sub>corr</sub></i>	<i>v<sub>corr</sub></i>
	cm <sup>2</sup>	mV	mV dec <sup>-1</sup>	mV dec <sup>-1</sup>	Acm <sup>-2</sup>	mm god <sup>-1</sup>
HCT450X	3,634	-510	99,29	187,58	2,00×10 <sup>-3</sup>	9,46
HCT600X	3,539	-508	98,80	180,48	2,82×10 <sup>-3</sup>	14,67

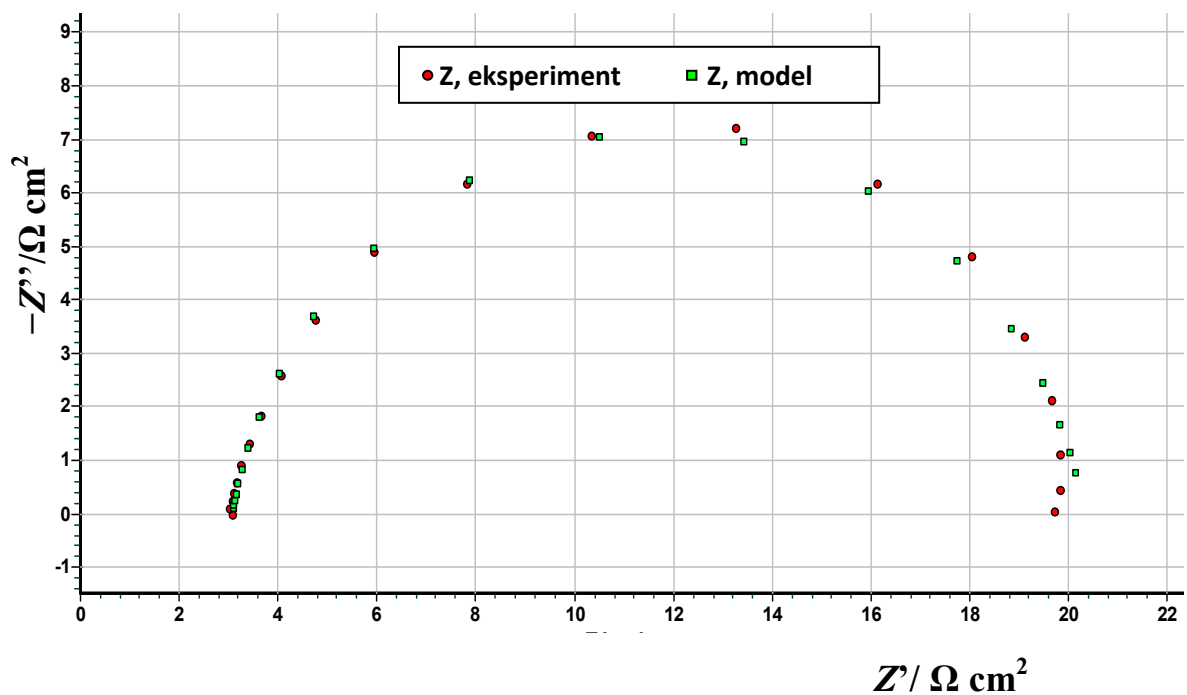
Iz tablice 3 je vidljivo da oba ispitana dvofazna konstrukcijska čelika imaju približno jednaku vrijednost korozijskog potencijala  $E_{corr}$  u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kao također i anodne i katodne nagibe  $b_a$  i  $b_c$ . Pritom, treba naglasiti da su registrirani veći katodni od anodnih nagiba, što upućuje na činjenicu da je kod oba ispitana uzorka više izražena reakcija razvijanja vodika na katodi [32]. Međutim, vrlo je zamjetna razlika u dobivenim brzinama korozije. Naime, uzorak dvofaznog konstrukcijskog čelika oznake HCT450X pokazao je dosta manju gustoću brzine korozije, a time i manju brzinu korozije u kiselom mediju, za razliku od uzorka oznake HCT600X. Stoga, može se zaključiti da je uzorak oznake HCT600X podložniji općoj koroziji u kiselom mediju.

U cilju potvrđivanja navedenih činjenica provedeno je istraživanje granice faza elektroda/elektrolit pri čemu su dobivene informacije o kinetici korozije ispitanih konstrukcijskih čelika u kiselom mediju. Drugim riječima, izvedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija pri potencijalu otvorenog strujnog kruga. Dobiveni Nyquistovi EIS-spektri i njihove analize provedene su primjenom R(QR) modela električnog kruga te su prikazani na slikama 7 i 8, a parametri impedancije ispitanih dvofaznih konstrukcijskih čelika u kiselom mediju navedeni su u tablici 4.





Slika 7. Nyquistov impedancijski prikaz dvofaznog konstrukcijskog čelika oznake HCT450X u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Slika 8. Nyquistov impedancijski prikaz dvofaznog konstrukcijskog čelika oznake HCT600X u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Tablica 4.** Parametri impedancije dvofaznih konstrukcijskih čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Uzorak	$P$	$E_{corr}$ vs SCE	$R_{el}$	$Q_{dl} \times 10^6$	$n$	$R_{ct}$
	cm <sup>2</sup>	mV	Ωcm <sup>2</sup>	Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup>		Ω cm <sup>2</sup>
HCT450X	3,634	-510	3,14	196,2	0,87	27,31
HCT600X	3,539	-508	3,07	236,9	0,88	17,25

Modeliranje EIS-spektara dobivenih u kiselom mediju izvedeno je za oba uzorka pomoću modela najjednostavnijeg ekvivalentnog električnog kruga R(QR). Iz slika 7 i 8 je vidljivo da se simulirane krivulje dobro podudaraju s eksperimentalnim krivuljama, pri čemu je registrirano odstupanje reda veličine 10<sup>-4</sup>. Također se može uočiti da Nyquistovi impedancijski prikazi za oba ispitana konstrukcijska čelika u kiselom mediju pokazuju samo jednu kapacitivnu petlju depresivnog karaktera. Naime, radi se o depresivnim polukrugovima s centrom iznad realne osi, što je karakteristično za čvrste elektrode. Ovakav fenomen se može objasniti kombinacijom svojstava hrapavosti površine i nehomogenosti metalne elektrode, gdje su otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$  i kapacitet dvosloja  $C_{dl}$  vezani paralelno pri čemu predstavljaju pasivni elektrodni sustav [33]. 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 [34].

Iz podataka u tablici 4 vidljivo je da konstrukcijski čelik oznake HCT600X pokazuje manji otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$  od uzorka HCT450X, što se može povezati s nastankom oksidnog sloja manje debljine na površini elektrode [26]. Drugim riječima, kod uzorka HCT450X registrirana je veća vrijednost za  $R_{ct}$ , što znači da je na njemu nastao sloj veće debljine koji ima svojevrsnu ulogu zaštite od daljnjeg korozijskog napada. Također, važno je istaknuti da je kod konstrukcijskog čelika HCT600X zabilježena veća vrijednost  $Q_{dl}$  u ispitanoj mediju, što se može objasniti činjenicom da pasivni sloj koji raste na površini ispitanoj čelika nije dovoljno kompaktan te dolazi do porasta kapaciteta na međupovršini metal/oksidni sloj ili unutar pasivnog sloja [35].

Dobiveni impedancijski parametri su u skladu s parametrima korozije dobivenima metodom potenciodinamičke polarizacije metala u ispitanom kiselom mediju. Naime, dvofazni konstrukcijski čelik oznake HCT450X je pokazao veću otpornost prema općoj koroziji u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za razliku od uzorka HCT600X, o čemu svjedoče manja brzina korozije i veći otpor prijenosu naboja, tj. deblji oksidni sloj. Iz literature je poznato da oksidni sloj nastao na površini čelika djeluje kao obrana korozijskom napadu te što je on deblji i kompaktniji, veća je i korozijska otpornost ispitanog materijala [26,35].

U svrhu proučavanja sklonosti ispitanih konstrukcijskih čelika prema vodikovoj krhkosti, potrebno je iz grafičkog zapisa s potencioštata  $I = f(t)$  izračunati gustoću struje permeacije atomarnog vodika u određenom vremenu, uzimajući u obzir očitane struju  $I/\mu\text{A}$  i radnu površinu  $S/\text{cm}^2$ , prema sljedećoj jednadžbi [25,27]:

$$i = \frac{I}{S} \quad [\mu\text{A cm}^{-2}] \quad (8)$$

Nakon toga se konstruiraju permeacijske krivulje  $i = f(t)$  te se određuje gustoća struje permeacije atomarnog vodika u stacionarnom stanju  $i_{ss}$  i vremenska zadržka  $t_{lag}$ , tj. vrijeme definirano kao vrijeme potrebno da se dostigne 63 % od gustoće struje permeacije atomarnog vodika u stacionarnom stanju.

Iz dobivenih podataka i debljine membrane  $L$ , računa se difuzijski koeficijent  $D$  prema jednadžbi [25,27]:

$$D = \frac{L^2}{6 \cdot t_{lag}} \quad [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}] \quad (9)$$

Količina prodifundiranog vodika u stacionarnom stanju računa se prema Faradayevu zakonu [25,27]:

$$n(\text{H}_2) = \frac{I \cdot t}{z \cdot F \cdot S} \quad [\text{mol cm}^{-2}] \quad (10)$$

Iz količine prodifundiranog vodika i standardnog molarnog volumena dobije se volumen prodifundiranog vodika u stacionarnom stanju [25,27]:

$$V(\text{H}_2) = V^0(\text{H}_2) \times n(\text{H}_2) \quad [\text{cm}^3 \text{H}_2 \text{cm}^{-2}] \quad (11)$$

Protok atoma vodika u stacionarnom stanju računa se kao [25,27]:

$$J_{ss} = \frac{I/S}{F} = \frac{i_{ss}}{F} \quad [\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}] \quad (12)$$

Iz svega toga proizlazi da je topljivost vodika [25,27]:

$$C_0 = \frac{J_{ss} \times L}{D} \quad [\text{mol H cm}^{-3}] \quad (13)$$

Ukupan broj vodikovih zamki računa se kao [25]:

$$N_T = N_{Fe} \times \left( \frac{D_{Fe}}{D} - 1 \right) \times e^{-\frac{E_b}{RT}} \quad [\text{cm}^{-3}] \quad (14)$$

gdje je:  $N_{Fe}$  = ukupan broj vodikovih zamki u čistom željezu  $\rightarrow 7.52 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

$D_{Fe}$  = difuzijski koeficijent u čistom željezu  $\rightarrow 1.28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

$E_b$  = energija veze  $\rightarrow 0.3 \text{ eV}$

$R$  = opća plinska konstanta  $\rightarrow 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$T$  = termodinamička temperatura  $\rightarrow 293 \text{ K}$

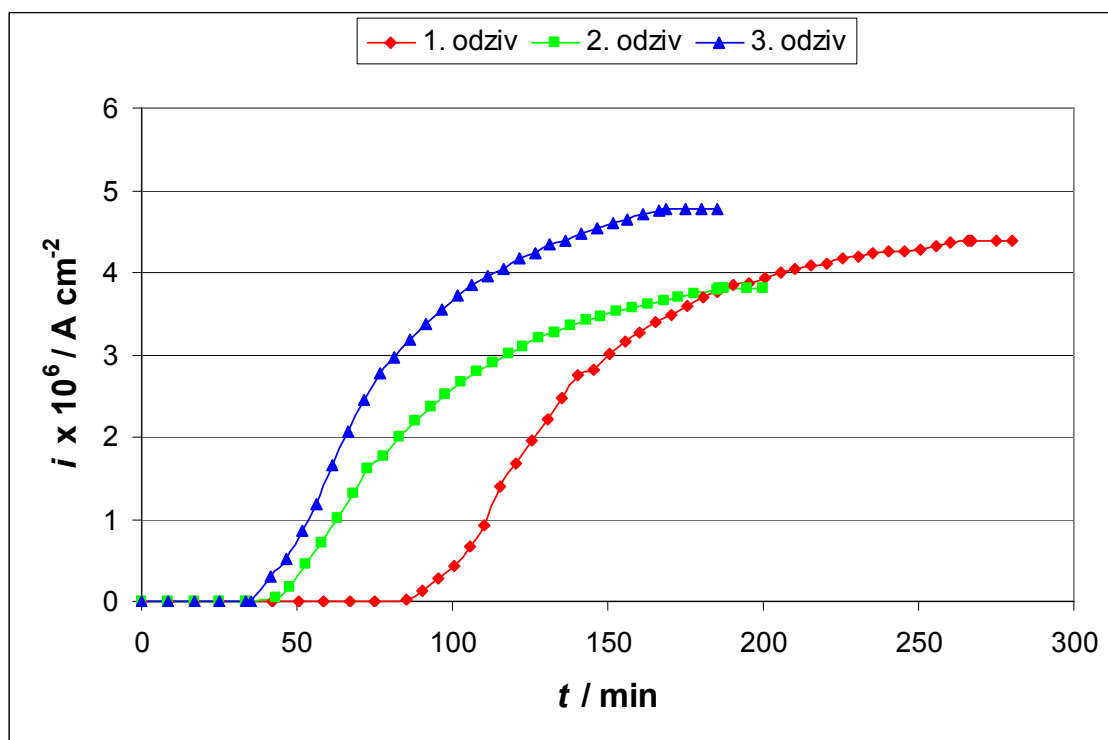
Navedeni difuzijski parametri izračunati su za sva tri mjerenja, tj. odziva, te prikazani u tablicama 5 i 6, a vremenske ovisnosti gustoće struje permeacije atomarnog vodika kroz membrane ispitanih konstrukcijskih čelika prikazani su na slikama 9 i 10.

**Tablica 5.** Parametri difuzije vodika za dvofazni konstrukcijski čelik oznake HCT450X

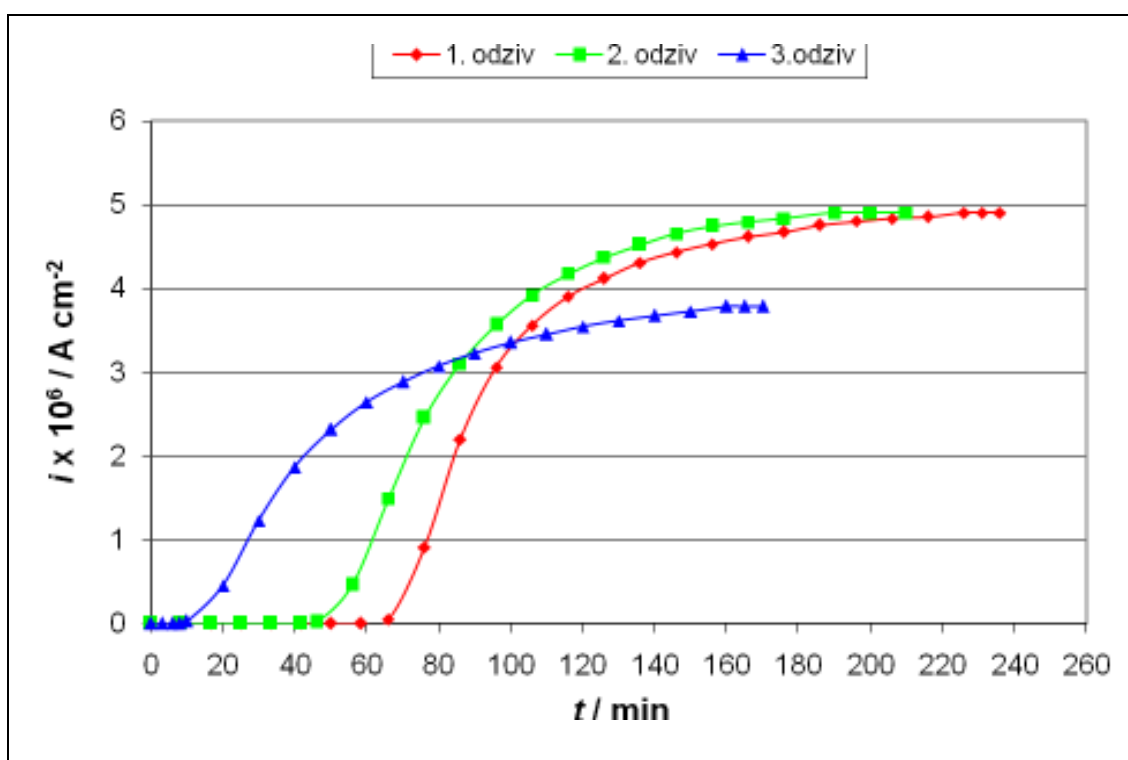
Odziv	$i_{ss}$	$t_{lag}$	$n(H_2) \times 10^7$	$V(H_2) \times 10^3$	$D \times 10^7$	$J_{ss} \times 10^{11}$	$C_0 \times 10^6$	$N_T \times 10^{-25}$
	$\mu\text{A cm}^{-2}$	s	$\text{mol cm}^{-2}$	$\text{cm}^3 \text{H}_2 \text{cm}^{-2}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$\text{molH cm}^{-3}$	$\text{cm}^{-3}$
1.	4,39	8400	3,63	8,13	3,89	4,55	16,38	2,47
2.	3,80	5460	2,20	4,93	5,98	3,94	9,22	1,60
3.	4,77	4800	2,50	5,60	6,81	4,94	10,16	1,41

**Tablica 6.** Parametri difuzije vodika za dvofazni konstrukcijski čelik oznake HCT600X

Odziv	$i_{ss}$	$t_{lag}$	$n(H_2) \times 10^7$	$V(H_2) \times 10^3$	$D \times 10^7$	$J_{ss} \times 10^{11}$	$C_0 \times 10^6$	$N_T \times 10^{-25}$
	$\mu\text{A cm}^{-2}$	s	$\text{mol cm}^{-2}$	$\text{cm}^3 \text{H}_2 \text{cm}^{-2}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$\text{molH cm}^{-3}$	$\text{cm}^{-3}$
1.	4,90	5760	3,45	7,73	6,77	5,08	11,48	1,41
2.	4,90	5160	2,90	6,50	7,56	5,08	10,28	1,26
3.	3,79	3120	1,89	4,23	12,50	3,93	4,81	0,76



Slika 9. Vremenska ovisnost gustoće struje permeacije atomarnog vodika kroz membranu uzorka HCT450X

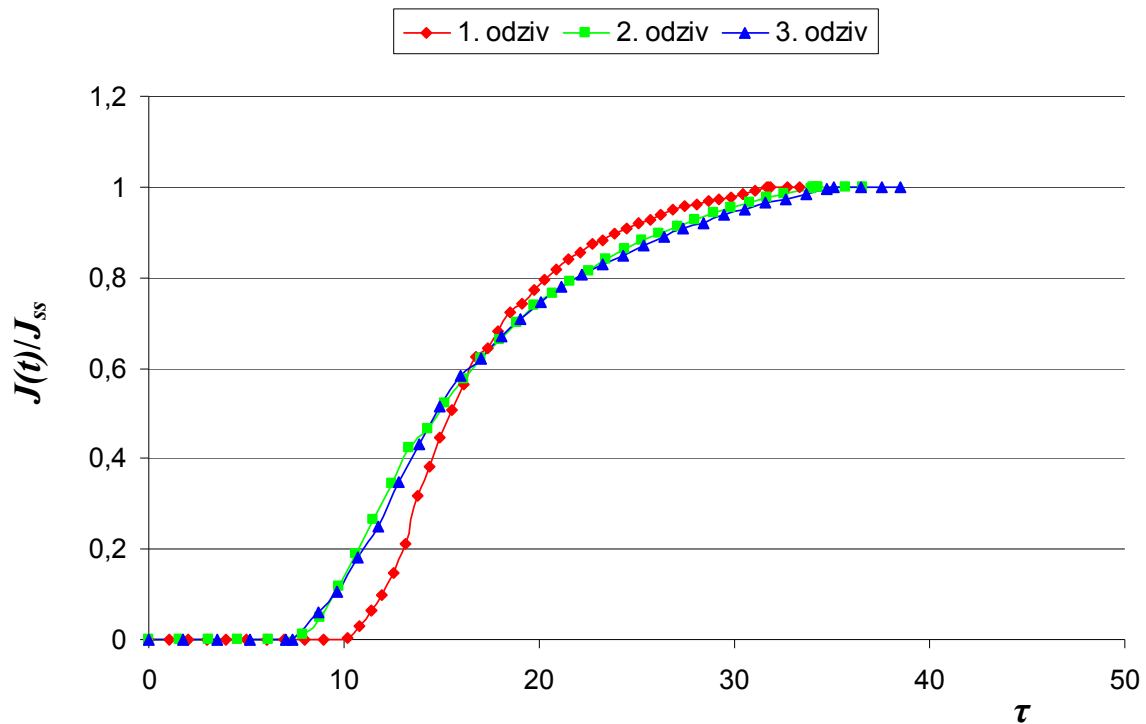


Slika 10. Vremenska ovisnost gustoće struje permeacije atomarnog vodika kroz membranu uzorka HCT600X

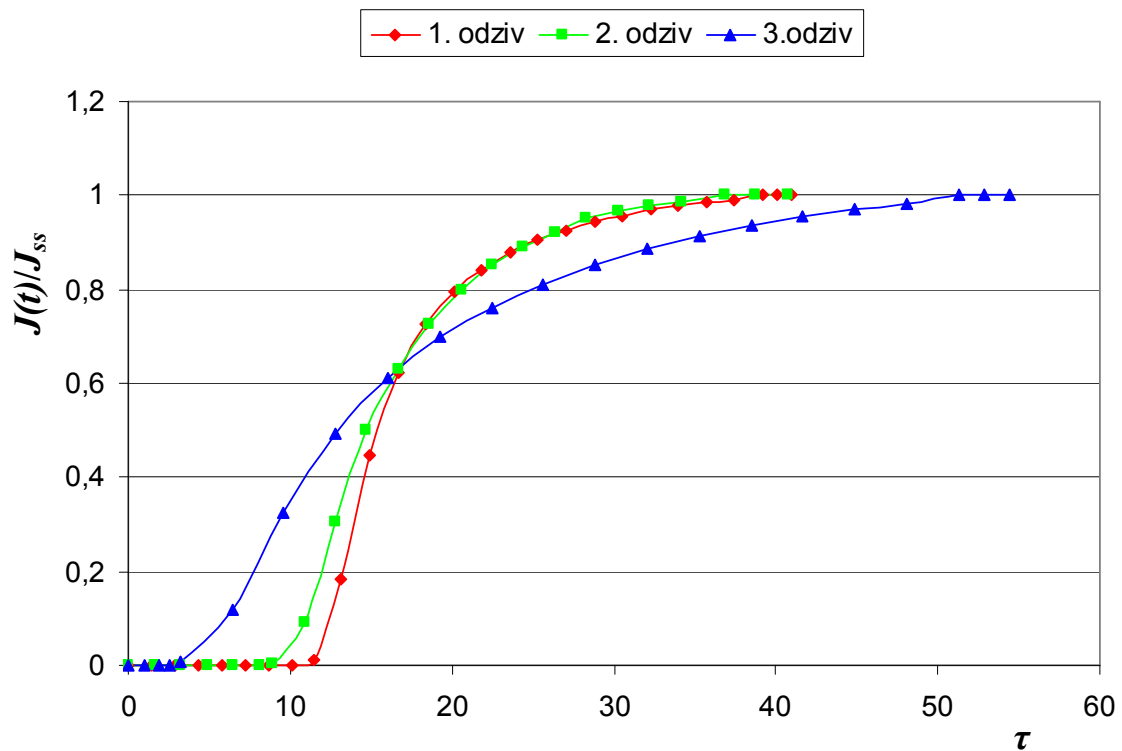
Na slici 9 i 10 prikazane su tri krivulje: prva se odnosi na transport vodika kroz membranu koja nije nikad bila u kontaktu s korozivnim medijem, dok se drugi odzivi razlikuju od prvog po tome što je membrana već bila u kontaktu s medijem i stoga u nekoj mjeri već navodičena. Iz slike 9 je vidljivo da vodik apsorbiran na ulaznoj strani uzorka HCT450X kod prvog odziva treba čak 85 minuta da počne proboj na suprotnu stranu membrane. Kad se sve zamke popune (reverzibilne i ireverzibilne), na izlaznoj strani uspostavlja se stacionarni protok vodika, što se na krivulji permeacije zapaža kao  $i_{ss}$  nakon 266 minuta. Svaki sljedeći odziv treba manje vremena da započne proboj vodika na suprotnu stranu membrane, jer transport vodika usporavaju samo reverzibilne zamke [27]. Naime, kod ireverzibilnih zamki vodikovi atomi su čvrsto vezani i mogu se iz materijala istjerati samo pri temperaturama od 305-750 °C, dok kod reverzibilnih zamki vodikovi atomi su „labavo“ vezani te se mogu difuzijom kretati kroz rešetku dugo vremena, dok ne prođu na suprotnu stranu membrane, zbog čega je taj vodik u reverzibilnim zamkama vrlo opasan [25]. On se naziva pokretljivi vodik, a sastoji se od vodika zarobljenog u reverzibilnim zamkama i vodika koji je u metalu zaostao nakon proizvodnje. Vodik zarobljen u reverzibilnim zamkama izlazi već pri sobnoj temperaturi, a potpuno se može istjerati zagrijavanjem na 112-270 °C.

Nadalje, iz slike 10 je vidljivo da vodik apsorbiran na ulaznoj strani uzorka HCT600X kod prvog odziva treba 66 minuta da počne proboj na suprotnu stranu membrane, a stacionarni protok vodika  $i_{ss}$  uspostavlja se nakon 226 minuta. Iz toga je vidljivo da je kod uzorka HCT600X potrebno kraće vrijeme za proboj vodika i uspostavljanje njegovog stacionarnog protoka. Iz podataka u tablicama 5 i 6 može se uočiti da su izračunati koeficijenti difuzije manji za tri reda veličine od onog u rešetki  $\alpha$ -Fe ( $D_{Fe} = 1.28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [25], što znači da je prisutno dosta zamki koje usporavaju transport H-atoma kroz membranu. Broj vodikovih zamki pri svakom odzivu je izračunat i reda je veličine  $10^{25}$ , što potvrđuje navedenu činjenicu. Međutim, promatrajući izračunati broj reverzibilnih zamki u ispitanim uzorcima,  $N_T$  je dobiven manji za uzorak HCT600X, što ima za posljedicu manju topljivost atomarnog vodika i povećani difuzijski koeficijent. Naime, poznato je da smanjenje difuzijskog koeficijenta  $D$  i povećanje topljivosti vodika  $C_0$  snažno ovise o zarobljavanju vodika u zamkama, a zamke su najčešće različite greške u materijalu poput dislokacija, granica zrna itd. [36]. Da bi se ispitani uzorci mogli rangirati prema permeacijskim karakteristikama i da bi se moglo izvesti matematičko modeliranje difuzije vodika, dobiveni difuzijski parametri se svode na normirane i prikazuju kao ovisnost normiranog protoka atomarnog vodika  $J(t)/J_{ss}$  o normiranom vremenu  $\tau$ . Grafički prikazi ovisnosti normiranog protoka atomarnog vodika o normiranom vremenu prikazani su na slikama 11 i 12, a matematičko modeliranje normiranog

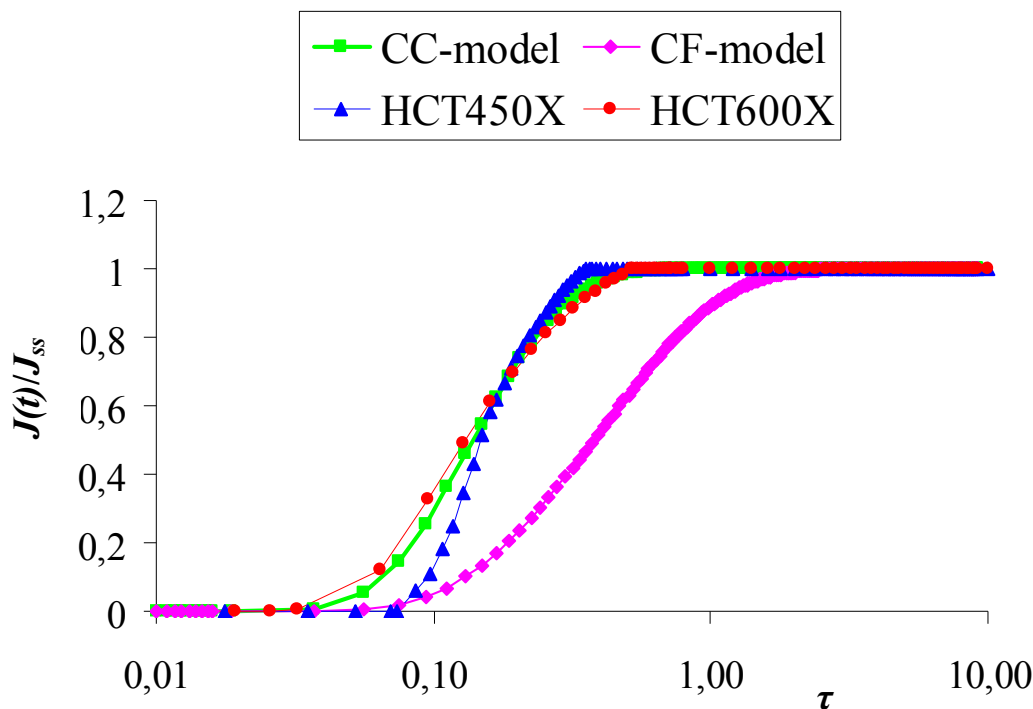
protoka atomarnog vodika o normiranom vremenu za oba ispitana dvofazna konstrukcijska čelika, prikazano je na slici 13.



**Slika 11.** Ovisnost normiranog protoka atomarnog vodika o normiranom vremenu za uzorak HCT450X



**Slika 12.** Ovisnost normiranog protoka atomarnog vodika o normiranom vremenu za uzorak HCT600X



**Slika 13.** Matematičko modeliranje normiranog protoka atomarnog vodika o normiranom vremenu za ispitane dvofazne konstrukcijske čelike

Promatrajući podatke iz tablica 5 i 6, vidljivo je da kod oba uzorka razlike u izračunatim parametrima difuzije između prvog i ostalih odziva nisu vrlo velike, što dovodi do zaključka da ispitani konstrukcijski čelici nemaju velik broj ireverzibilnih zamki. Naime, iako prvom permeacijskom odzivu treba duže vremena (slika 9 i 10), što ukazuje na prisustvo ireverzibilnih zamki, njih je vrlo malo, što dokazuju i strmije krivulje za prvi permeacijski odziv kod oba ispitana uzorka (slika 11 i 12) [27].

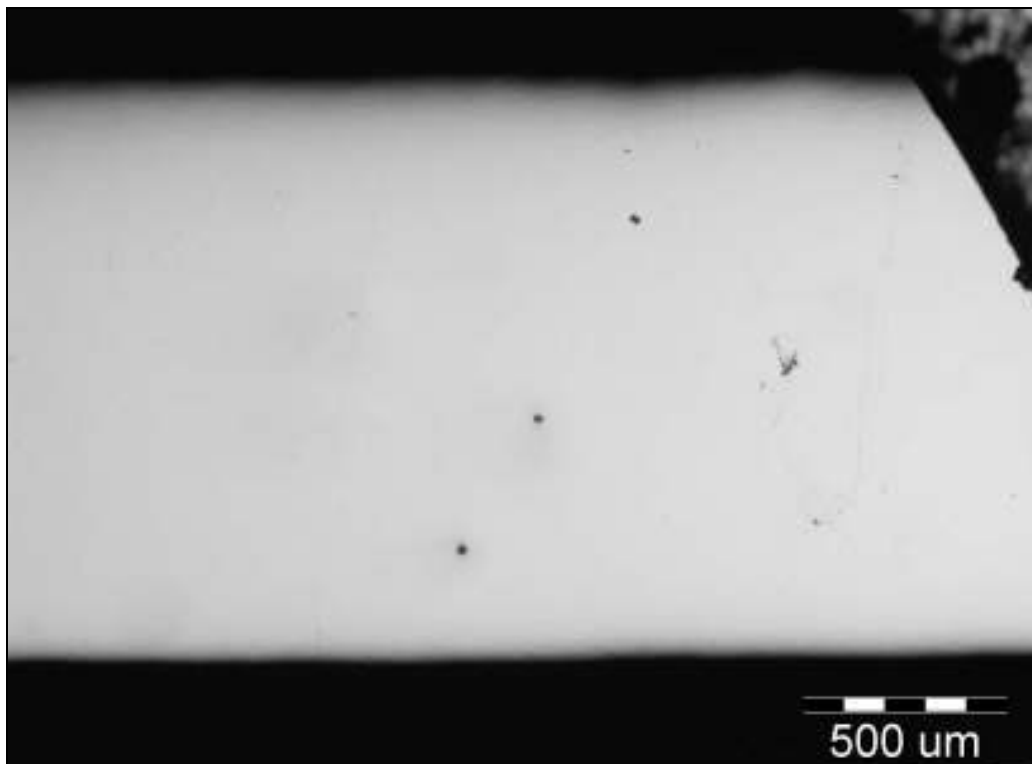
Budući je zanimljiviji za promatranje reverzibilni vodik i reverzibilne zamke, jer su opasnije od ireverzibilnih zamki, matematičko modeliranje normiranih krivulja za oba uzorka izvedeno je usporedbom nekog od sljedećih odziva, jer kako je ranije rečeno, prvim odzivom se popunjavaju sve zamke, a ostalim navodičavanjem popunjavaju se samo reverzibilne zamke u ispitanim materijalima. Iz slike 13 može se uočiti da uzorak HCT600X ima blaži nagib normirane krivulje u usporedbi s uzorkom HCT450X, što znači da je atomima vodika potrebno dulje vremena da se transportiraju na suprotnu stranu membrane. Drugim riječima, to znači da je apsorpcija vodika u zamkama unutar tog materijala sporija nego kod uzorka HCT450X te da pored reverzibilnih zamki, u tom čeliku postoje također i ireverzibilne zamke koje apsorbirani vodik trajno vežu. Suprotno tome, strmija krivulja na slici 13 za uzorak



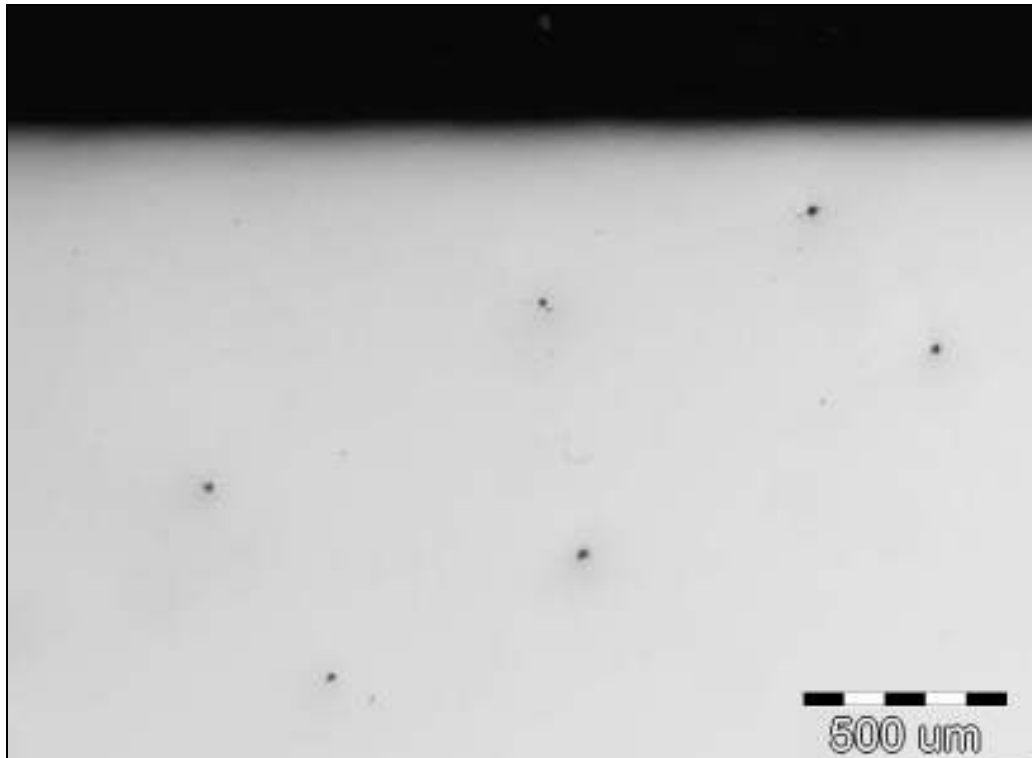
HCT450X ukazuje na to, da ireverzibilnih zamki (MnS-uključci, karbidi) ima manje nego kod dvofaznog konstrukcijskog čelika oznake HCT600X.

Pored normiranih krivulja za ispitane dvofazne čelike, na slici 13 su prikazane i normirane krivulje prema modelu konstantne koncentracije vodika CC i modelu konstantnog protoka vodika CF, gdje se može vidjeti da eksperimentalne krivulje za oba uzorka slijede početne i granične uvjete određene prema CC-modelu.

Uzrok ovakvom korozivskom ponašanju ispitanih dvofaznih čelika može se pronaći u kemijskom sastavu i mikrostrukturi ispitanih materijala [14,21,32]. Budući su oba ispitana čelika vrlo čisti materijali s niskim sadržajem fosfora i sumpora te pripadaju skupini niskougličnih čelika s vrlo niskim sadržajem ugljika, mala je vjerojatnost stvaranja karbida i drugih uključaka. Naime, metalografskom analizom registrirani su u manjoj mjeri samo globularni uključci u ispitanim dvofaznim čelicima (slike 14 i 15), dok grubi uključci tipa mangan-sulfida izduženog oblika i bitno većih dimenzija koji povećavaju anizotropna svojstva materijala, nisu registrirani.

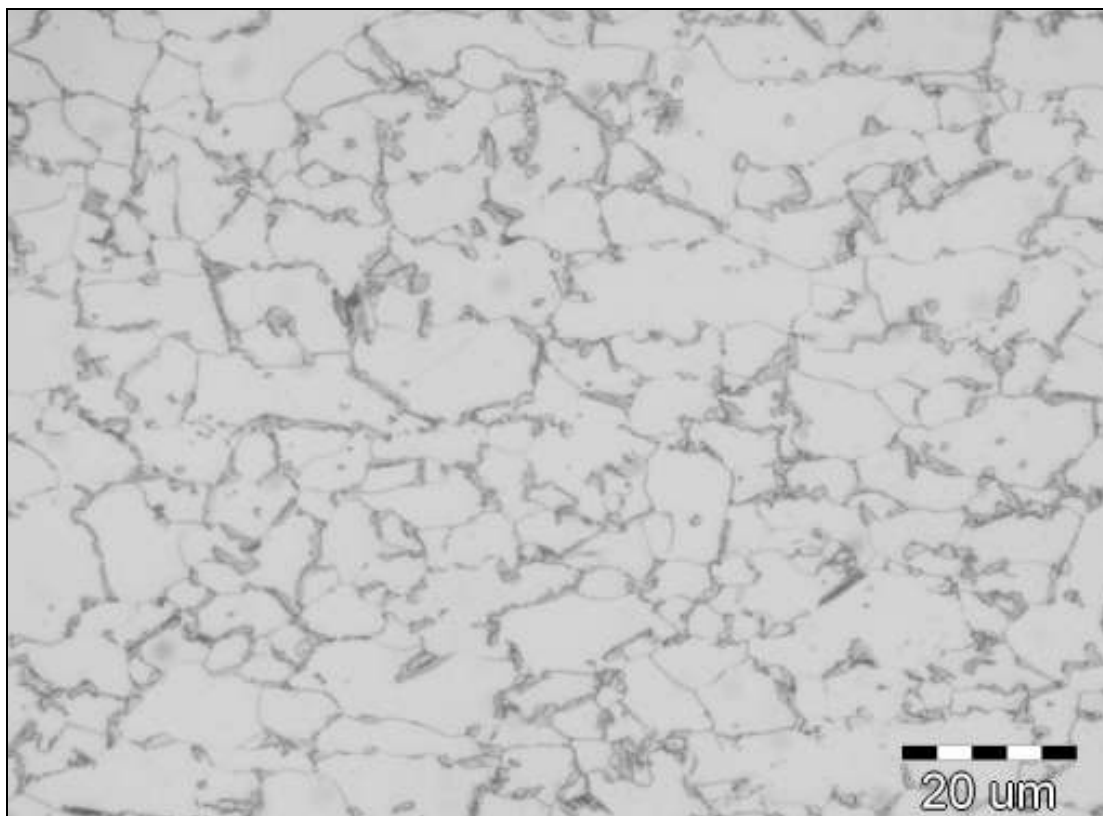


**Slika 14.** Metalografski snimak globularnih uključaka u dvofaznom konstrukcijskom čeliku oznake HCT450X

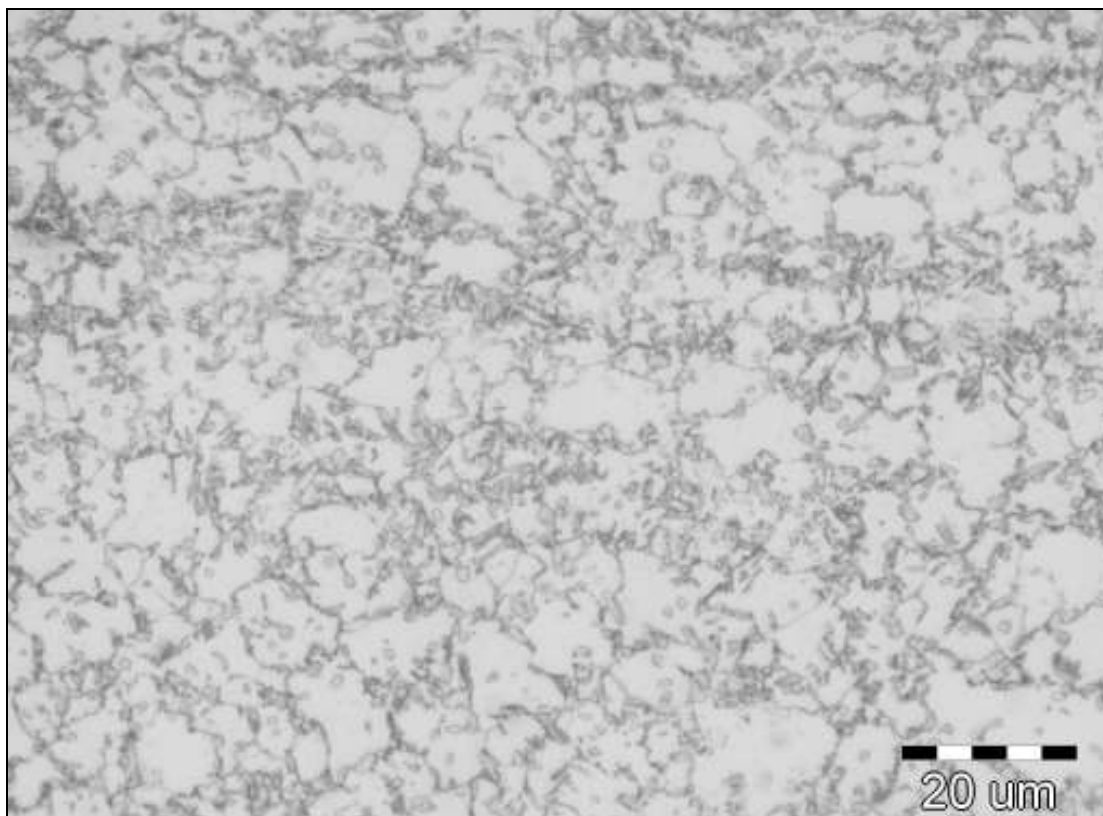


**Slika 15.** Metalografski snimak globularnih uključaka u dvofaznom konstrukcijskom čeliku oznake HCT600X

Pritom je zapažena veća brojnost globularnih uključaka kod dvofaznog konstrukcijskog čelika oznake HCT600X. Pretpostavlja se da je razlog stvaranja ovih globularnih uključaka u dvofaznim čelicima obrada kalcijem u lonac-peći [21], što dovodi do porasta njihove tvrdoće, zbog čega kod oblikovanja zadržavaju globularnu formu. Oba ispitana materijala predstavljaju dvofazne konstrukcijske čelike čija se izrazito sitnozrnata mikrostruktura sastoji od ferita i otoka martenzita (slike 16 i 17) [21]. Iz literature je poznato da se dvofazni konstrukcijski čelici proizvode interkritičnim žarenjem (dobivajući  $\alpha + \gamma$  mikrostrukturu) nakon čega slijedi oštro hlađenje/kaljenje, što rezultira mekanom feritnom osnovom koja sadrži tvrde martenzitne čestice, a često i male količine zaostalog austenita ili drugih faza [19]. Pritom je važno istaknuti da presudnu ulogu kod proizvodnje dvofaznih konstrukcijskih čelika ima očvršćivanje precipitatima i mikrolegiranje koje ima zadatak da omogući dobivanje što je više moguće sitnozrnatiije mikrostrukture [17]. Ovdje je važno uočiti da je mehanizam očvršćivanja HCT600X dvofaznog čelika, za razliku od HCT450X dvofaznog čelika, postignut povećanim sadržajem kroma i mangana. Krom inače djeluje stabilizirajuće na austenit i smanjuje kritičnu brzinu hlađenja potrebnu za bezdifuzijsku pretvorbu, što pomaže stvaranju martenzita [17]. Sukladno tome, iz slika 16 i 17 je vidljivo da HCT600X dvofazni čelik ima veći udio martenzita u svojoj mikrostrukturi od HCT450X dvofaznog čelika.



**Slika 16.** Metalografski snimak mikrostrukture dvofaznog konstrukcijskog čelika oznake HCT450X [21]



**Slika 17.** Metalografski snimak mikrostrukture dvofaznog konstrukcijskog čelika oznake HCT600X [21]

Naime, iz literature je poznato da je s aspekta vodikove krhkosti martenzitna faza najnepovoljnija faza u mikrostrukturi, što je i istraživanjima u ovom radu dokazano [14].

Također je važno zamijetiti da budući je mikrostruktura ispitanih dvofaznih čelika izrazito sitnozrnata, prevladavaju reverzibilne zamke tipa dislokacija i granica zrna. Visoka gustoća dislokacija i mnogobrojne granice zrna omogućavaju duže putovanje atomarnog vodika kroz rešetku ispitivanog materijala te time i sporiji prolazak vodika na suprotnu stranu membrane.

Sumarno promatrajući, povećanje udjela martenzitne faze i bolje profinjenje zrna u cilju povećanja mehaničkih svojstava dvofaznog čelika oznake HCT600X, dovelo je do suprotnog efekta, a to je slabija korozijska otpornost i slabija otpornost prema vodikovoj krhkosti u okolišu zasićenim  $H^+$ -ionima [32]. Drugim riječima, uzorak dvofaznog čelika oznake HCT450X pokazao se otpornijim na koroziju i vodikovu krhkost u odnosu na uzorak HCT600X, zbog drugačijeg mehanizma očvršćavanja (samo na bazi mangana), manje martenzita, manje uključaka i manjeg broja ireverzibilnih zamki.

Zbog toga se između ispitanih materijala visoke čvrstoće i mogućnosti oblikovanja, HCT450X dvofazni čelik može smatrati prikladnijim konstrukcijskim materijalom visoke plastičnosti i čvrstoće za primjenu u uvjetima gdje je kontakt s vodikom neizbježan.

## 6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata koji su u ovom radu dobiveni primjenom elektrokemijskih i mikroskopskih ispitivanja, proučavan je utjecaj kemijskog sastava i mikrostrukture na korozijsko ponašanje i difuziju vodika u modernim dvofaznim konstrukcijskim čelicima. Na osnovi provedenih eksperimenata može se zaključiti sljedeće:

- Elektrokemijska ispitivanja su pokazala da je dvofazni konstrukcijski čelik oznake HCT450X pokazao veću otpornost prema općoj koroziji u mediju 0,5 M  $H_2SO_4$  za razliku od uzorka HCT600X, o čemu svjedoče manja brzina korozije i veći otpor prijenosu naboja, što znači da je na uzorku HCT450X nastao sloj veće debljine koji ima svojevrsnu ulogu zaštite od daljnjeg korozijskog napada.
- Modeliranje EIS-spektara dobivenih u kiselom mediju izvedeno za oba uzorka pomoću modela najjednostavnijeg ekvivalentnog električnog kruga R(QR) pokazalo je da se simulirane krivulje dobro podudaraju s eksperimentalnim krivuljama.
- Difuzijski koeficijenti  $D$ , izračunati iz krivulja difuzije vodika kroz membrane dvofaznih konstrukcijskih čelika, za tri su reda veličine niži od onih u idealnoj rešetki

$\alpha$ -Fe, što znači da u ispitanim materijalima postoje mikrostrukturne zamke koje usporavaju transport H-atoma.

- Broj reverzibilnih zamki  $N_T$  je dobiven manji za uzorak HCT600X, što ima za posljedicu manju topljivost atomarnog vodika i povećani difuzijski koeficijent.
- Permeacijska krivulja dvofaznog čelika oznake HCT600X pokazala je blaži nagib normirane krivulje, što znači da je apsorpcija vodika u zamkama unutar tog materijala sporija nego kod uzorka oznake HCT450X te da pored reverzibilnih zamki, u tom čeliku postoje također i ireverzibilne zamke koje apsorbirani vodik trajno vežu. Suprotno tome, strmija krivulja za dvofazni čelik oznake HCT450X ukazuje na to da ireverzibilnih zamki (MnS-uključci, karbidi) ima manje.
- Matematičkim modeliranjem dobivenih rezultata prema Fickovom zakonu difuzije, pokazalo se da permeacijske krivulje ispitanih uzoraka slijede početne i granične uvjete određene prema CC-modelu konstantne koncentracije vodika.
- Metalografskom analizom registrirani su u manjoj mjeri samo globularni uključci u ispitanim dvofaznim čelicima, dok grubi uključci tipa mangan-sulfida izduženog oblika i bitno većih dimenzija koji povećavaju anizotropna svojstva materijala, nisu registrirani.
- Budući je mikrostruktura ispitanih dvofaznih čelika izrazito sitnozrnata, velika gustoća dislokacija i mnogobrojne granice zrna omogućavaju duže putovanje atomarnog vodika kroz rešetku ispitivanog materijala te time i sporiji prolazak vodika na suprotnu stranu membrane.
- Ispitani dvofazni čelici sastoje se od ferita i otoka martenzita. Slabija otpornost dvofaznog čelika oznake HCT600X može se pripisati većem udjelu martenzitne faze za koju je poznato da bitno pogoršava otpornost prema vodikovoj krhkosti. Drugim riječima, povećanje udjela martenzitne faze i bolje profinjenje zrna u cilju povećanja mehaničkih svojstava dvofaznog čelika oznake HCT600X, dovelo je do suprotnog efekta, a to je slabija korozijska otpornost i slabija otpornost prema vodikovoj krhkosti u okolišu zasićenim  $H^+$ -ionima.
- Na osnovi svih eksperimentalnih podataka i njihovog razmatranja može se zaključiti da se uzorak dvofaznog čelika oznake HCT450X pokazao otpornijim na koroziju i vodikovu krhkost u odnosu na uzorak HCT600X, zbog drugačijeg mehanizma očvršćavanja, manje martenzita, manje uključaka i manjeg broja ireverzibilnih zamki. Zbog toga se između ispitanih materijala visoke čvrstoće i mogućnosti oblikovanja, HCT450X dvofazni čelik može smatrati prikladnijim konstrukcijskim materijalom

visoke plastičnosti i čvrstoće za primjenu u uvjetima gdje je kontakt s vodikom neizbježan.

## 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. M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test, *Corrosion Science* **49** (2007) 4081-4097.
2. J. Toribio, V. Kharin, Fractographic and numerical study of hydrogen-plasticity interactions near a crack tip, *J. Mater. Sci.* **41** (2006) 6015-6025.
3. A. M. Brass, J. Chene, Hydrogen uptake in 316 stainless steel: Consequences on the tensile properties, *Corrosion Science* **48** (2006) 3222-3242.
4. T. Zakroczymski, Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals, *Electrochimica Acta* **51** (2006) 2261-2266.
5. Y. D. Park, I. S. Maroef, A. Landau, D. L. Olson, Retained austenite as a hydrogen trap in steel welds, *Welding Journal* (February 2002) 27-35.
6. J. Sefaja, J. Malina, Korozijska otpornost čelika u sulfidnom mediju, *Hemijska industrija* **41** (1987) 192-197.
7. J. Malina, J. Sefaja, Studij tenzokorozije čelika N-80 u prisustvu H<sub>2</sub>S, *Zaštita materijala* **30** (1989) 129-137.
8. J. Malina, V. Novosel-Radović, M. Malina, SSCC-dependance on residual stresses in HSLA steel, *Kovine, zlitine, tehnologije* **29** (1995) 106-108.
9. S. C. Mamani, Study of hydrogen permeation and diffusion in steels: Predictive model for determination of desorbed hydrogen concentration, Master Thesis, University of Puerto Rico, Mayagüez Campus, 2005.
10. U. Hadam, T. Zakroczymski, Absorption of hydrogen in tensile strained iron and high-carbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques, *International Journal of Hydrogen Energy* **34** (2009) 2449-2459.

11. R. A. Oriani, The diffusion and trapping of hydrogen in steel, *Acta Metallurgica* **18** (1970) 147-157.
12. A. M. Brass, F. Guillon, S. Vivet, Quantification of hydrogen diffusion and trapping in 2.25Cr-1Mo and 3Cr-1Mo-V steels with the electrochemical permeation technique and melt extractions, *Metallurgical and Materials Transactions A* **35A** (2004) 1449-1464.
13. M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solution by determination of permeation rates, *Journal of Electrochemical Society* **111** (1964) 619.
14. 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.
15. G. Fleming, K. Hensger, Present and future CSP technology expands product range, *AISE Steel Technology*, 2000., pp. 53-57.
16. J. Zrnik, I. Mamuzić, S. V. Dobatkin, Recent progress in high strength low carbon steels, *Metalurgija* **45** (2006) 323-331.
17. K. E. Hensger, Processing of Advanced Structural Steels on CSP Plants, *Metalurgija* **41** (2002) 3, 183-190.
18. J. Malina, M. Malina, K. E. Hensger: Hydrogen induced embrittlement of weld on CSP steel in seawater, In: 3. *Welding in maritime engineering*, Hvar, Croatian welding society, 2004, p. 173-181.
19. C. Parish, Fundamental study of phase transformations in Si-Al TRIP steels, Master Thesis, University of Pittsburg, 2003.
20. S.Ch. Hong, K. S. Lee, Influence of deformation induced ferrite transformation on grain refinement of dual phase steel, *Materials Science and Engineering A* **323** (2002) 148-159.
21. 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.
22. HRN EN 10338:2010, Toplo valjani i hladno valjani neprevučeni plosnati proizvodi od višefaznih čelika za hladno oblikovanje-Tehnički uvjeti isporuke.
23. EN ISO 16773-1:2007, Paints and varnishes-Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens-Part 1: Terms and definitions.
24. EN ISO 16773-2:2007, Paints and varnishes-Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens-Part 2: Collection of data.

25. A. Begić Hadžipašić, J. Malina, Š. Nižnik, The influence of microstructure on hydrogen diffusion in dual phase steel, *Acta Metallurgica Slovaca* **17** (2011) 2, 129-137.
26. A. B. Hadžipašić, J. Malina, Š. Nižnik, Influence of microstructure on hydrogen diffusion and impedance of IF-steel, *Kovove Mater.* **50** (2012) 345-350.
27. HRN EN ISO 17081:2008, Metode mjerenja zasićenosti vodikom i određivanja unosa i prijenosa vodika u metale elektrokemijskim postupkom.
28. Y. F. Cheng, Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking, *International Journal of Hydrogen Energy* **32** (2007) 1269-1276.
29. E. Stupnišek-Lisac, *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
30. K. Jarić, A. Rešetić, *Korozija*, Korexpert d.o.o., Zagreb, 2003.
31. K. Ivaniš, Istraživanje granice faza metal/elektrolit impedancijskom spektroskopijom, magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 1992.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. S. K. Albert, V. Ramasubbu, N. Parvathavarthini, T. P. S. Gill, Influence of alloying on hydrogen-assisted cracking and diffusible hydrogen content in Cr-Mo steel welds, *Sadhana* **28** (2003) 383-393.



# UTJECAJ KEMIJSKOG SASTAVA I MIKROSTRUKTURE NA KOROZIJSKO PONAŠANJE I DIFUZIJU VODIKA U DVOFAZNYM KONSTRUKCIJSKIM ČELICIMA

Sandra Mitić

## SAŽETAK

U ovom radu elektrokemijskim i metalografskim istraživanjima ispitan je utjecaj kemijskog sastava i mikrostrukture na korozijsko ponašanje i difuziju vodika u dvofaznim konstrukcijskim čelicima. Elektrokemijskim ispitivanjima je ustanovljeno da je uzorak oznake HCT450X pokazao veću korozijsku otpornost u kiselom mediju za razliku od uzorka HCT600X, o čemu svjedoče manja brzina korozije i veći otpor prijenosu naboja, što znači da je na uzorku HCT450X nastao sloj veće debljine koji ima svojevrsnu ulogu zaštite od daljnjeg korozijskog napada.

Permeacijski eksperimenti su pokazali da elektrokemijska korozija ispitanih čelika u kiselom mediju rezultira razvijanjem i apsorpcijom vodikovih atoma u materijalu. Dobiveni niži difuzijski koeficijenti i manja permeabilnost ispitanih materijala u odnosu na  $\alpha$ -željezo mogu se tumačiti posljedicom heterogene polimorfne strukture sastavljene od različitih zamki za vodik. Slabija otpornost dvofaznog čelika oznake HCT600X prema otpornosti na vodikovu krhkost može se pripisati većem udjelu martenzitne faze. Naime, povećanje udjela martenzitne faze i bolje profinjenje zrna u cilju povećanja mehaničkih svojstava dvofaznog čelika oznake HCT600X, dovelo je do suprotnog efekta, a to je slabija korozijska otpornost i slabija otpornost prema vodikovoj krhkosti u okolišu zasićenim  $H^+$ -ionima.

Na osnovi svih eksperimentalnih podataka može se zaključiti da se uzorak dvofaznog čelika oznake HCT450X pokazao otpornijim na koroziju i vodikovu krhkost u odnosu na uzorak HCT600X, zbog drugačijeg mehanizma očvršćavanja, manje martenzita, manje uključaka i manjeg broja ireverzibilnih zamki. Zbog toga se između ispitanih materijala visoke čvrstoće i mogućnosti oblikovanja, HCT450X dvofazni čelik može smatrati prikladnijim konstrukcijskim materijalom za primjenu u uvjetima gdje je kontakt s vodikom neizbježan.

**Ključne riječi:** korozijska otpornost, dvofazni konstrukcijski čelik, mikrostruktura, difuzija vodika, vodikova krhkost

# INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE ON CORROSION BEHAVIOR AND HYDROGEN DIFFUSION IN DUAL PHASE STRUCTURAL STEELS

**Sandra Mitić**

## SUMMARY

In this paper by the electrochemical and metallographic analysis the influence of chemical composition and microstructure on the corrosion behavior and hydrogen diffusion in dual phase structural steels was examined. Electrochemical investigations revealed that the sample marked as HCT450X showed greater corrosion resistance in acidic media as opposed to sample HCT600X, which was evidenced by lower corrosion rate and higher charge transfer resistance, which means that thicker layer has formed on the sample marked as HCT450X that has a role to protect from further corrosion attack.

Permeation experiments showed that electrochemical corrosion of the examined steels in acidic media results in the evolution and absorption of the hydrogen atoms in the material. The resulting lower diffusion coefficients and lower permeability of the investigated materials relative to  $\alpha$ -iron can be interpreted as a consequence of heterogeneous polymorphic structure composed of different hydrogen traps. The lower resistance to hydrogen embrittlement of dual phase steel marked as HCT600X can be attributed to a greater proportion of martensitic phase. Namely, increasing the proportion of the martensitic phase and a better grain refinement in order to increase the mechanical properties of dual phase steel marked as HCT600X, led to the opposite effect of deterioration of corrosion resistance and lower resistance to hydrogen embrittlement in the environment saturated with  $H^+$ -ions. On the basis of experimental data it can be concluded that sample of dual phase steel marked as HCT450X proved more resistant to corrosion and hydrogen embrittlement in relation to the sample marked as HCT600X, due to the different mechanism of solidification, less martensite, fewer inclusions and small number of irreversible traps. Therefore, among the tested materials with high strength and shape ability, HCT450X dual phase steel can be considered more appropriate structural material for application in conditions where there is contact with hydrogen inevitable.

**Key words:** corrosion resistance, dual phase structural steel, microstructure, hydrogen diffusion, hydrogen embrittlement

## ŽIVOTOPIS

Sandra Mitić rođena je 12.3.1988. g. u Sisku. Pohađala je Osnovnu školu „Prva osnovna škola“ u Petrinji i Srednju školu u Petrinji, smjer Veterinarski tehničar. Preddiplomski sveučilišni studij metalurgije na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisala je akademske godine 2007./2008. Zvanje prvostupnika metalurgije stekla je u rujnu 2012. g. na Metalurškom fakultetu obranom završnog rada pod naslovom „Vodikova krhkost kao posljedica difuzije vodika u čeličnim materijalima“. U svibnju 2013. g. zajedno sa doc. dr. sc. Anitom Begić Hadžipašić i prof. dr. sc. Jadrankom Malina sudjelovala je sa znanstvenim radom na Međunarodnom savjetovanju ljevača u Opatiji. Godine 2012. sudjelovala je na natjecanju u procesima proizvodnje čelika (steeluniversity.org) elektrolučna peć, a 2013. g. na natjecanju u procesima proizvodnje čelika (steeluniversity.org) kontinuirano lijevanje. U znanstveno-sportskom natjecanju Tehnologijada u Makarskoj 2012. g. sudjelovala je sa znanstvenim radom „Utjecaj vodika na konstrukcijske čelike u automobilskoj industriji“. Diplomski studij metalurgije na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisala je akademske godine 2012./2013. Trenutno djeluje kao član Volonterskog centra u Zagrebu.