

Utjecaj inhibitora na korozijsko ponašanje niskolegiranog čelika u 3,5%-tnoj otopini NaCl

Dundović, Hrvoje

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:190:322178>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-04**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**UTJECAJ INHIBITORA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE
NISKOLEGIRANOG ČELIKA U 3,5%-TNOJ OTOPINI NaCl**

Rijeka, rujan 2023.

Hrvoje Dundović

0069061116

SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**UTJECAJ INHIBITORA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE
NISKOLEGIRANOG ČELIKA U 3,5%-TNOJ OTOPINI NaCl**

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Sunčana Smokvina Hanza

Rijeka, rujan 2023.

Hrvoje Dundović

0069061116

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Rijeka, 13. ožujka 2023.

Zavod: **Zavod za materijale**
Predmet: **Zaštita materijala**
Grana: **2.11.03 proizvodno strojarstvo**

ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: **Hrvoje Dundović (0069061116)**
Studij: **Sveučilišni diplomski studij strojarstva**
Modul: **Inženjerstvo materijala**

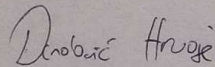
Zadatak: **Utjecaj inhibitora na korozijsko ponašanje niskolegiranog čelika u 3,5%-tnoj otopini NaCl / Effect of Inhibitors on the Corrosion Behavior of Low-alloy Steel in a 3.5% NaCl solution**

Opis zadatka:

Opisati korozijske procese i vrste korozije prema obliku korozijskog razaranja, kao i metode zaštite od korozije. Posebnu pažnju posvetiti zaštiti od korozije primjenom inhibitora korozije, s osvrtom na prednosti, nedostatke i trendove razvoja metode.

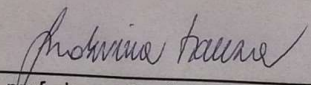
U eksperimentalnom dijelu rada provesti elektrokemijsko ispitivanje korozije niskolegiranog čelika u 3,5%-tnoj otopini NaCl, uz primjenu inhibitora korozije. Opisati materijal, primijenjen inhibitor, postupak ispitivanja, korištenu opremu i pribor. Rezultate ispitivanja kritički analizirati. Dati odgovarajuće zaključke.

Rad mora biti napisan prema Uputama za pisanje diplomskih / završnih radova koje su objavljene na mrežnim stranicama studija.

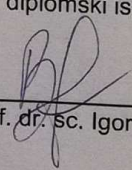


Zadatak uručen pristupniku: 20. ožujka 2023.

Mentor:


Izv. prof. dr. sc. Sunčana Smokvina Hanza

Predsjednik povjerenstva za
diplomski ispit:


Izv. prof. dr. sc. Igor Bonefačić

IZJAVA

Služeći se znanjima stečenim tijekom studija strojarstva, kao student završne godine sveučilišnog studija strojarstva Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci, izjavljujem da sam samostalno i uz popratnu literaturu te pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Sunčane Smokvina Hanza izradio diplomski rad pod nazivom Utjecaj inhibitora na korozijsko ponašanje niskolegiranog čelika u 3,5 %-tnoj otopini NaCl (eng. Effect of Inhibitors on the Corrosion Behavior of Low-alloy Steel in a 3,5% NaCl solution).

Rad je zadan od strane Povjerenstva za diplomske ispite sveučilišnog studija strojarstva Tehničkog fakulteta, te napisan sukladno uputama za pisanje diplomskog rada.

Rijeka, rujan 2023.

Hrvoje Dundović

ZAHVALA

Ovom prilikom zahvaljujem se svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Sunčani Smokvina Hanza, na podršci, savjetima, strpljenju i rješavanju svih nedoumica koje sam imao. Zahvaljujem se i ostalim profesorima koji su mi predavali i što su bili veoma korektni, kako prema mojim kolegama, tako i prema meni.

Također, velika zahvala svom nastavnom osoblju Zavoda za materijale. Ipak, najveću zahvalu upućujem svojoj obitelji, na pružanju bezrezervne podrške tijekom čitavog obrazovanja.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. KOROZIJA	2
2.1. Općenito o koroziji.....	2
2.2. Korozijski mehanizmi	3
2.2.1. Kemijska korozija	3
2.2.2. Elektrokemijska korozija.....	5
3. VRSTE KOROZIJE PREMA OBLIKU KOROZIJSKOG RAZARANJA.....	8
3.1. Opća korozija.....	8
3.2. Lokalna korozija.....	9
3.3. Interkristalna korozija.....	12
3.4. Selektivna korozija.....	13
4. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE.....	14
4.1. Zaštita od korozije prevlačenjem	15
4.1.1. Predobrada površine metala.....	15
4.1.2. Metalne prevlake.....	20
4.1.3. Anorganske nemetalne prevlake	23
4.1.4. Organske nemetalne prevlake	24
4.2. Korištenje korozijskih postojanih materijala	30
4.3. Tehnološko-konstruktivna rješenja.....	32
4.4. Anodna i katodna zaštita.....	34
5. ZAŠTITA OD KOROZIJE PRIMJENOM INHIBITORA KOROZIJE	35
5.1. Podijela inhibitora	36
5.1.1. Anodni inhibitori.....	36
5.1.2. Katodni inhibitori.....	38
5.1.3. Mješoviti inhibitori.....	39
5.1.4. Hlapljivi inhibitori.....	40
5.2. Optimalna koncentracija inhibitora.....	41
5.3. Učinkovitost inhibitora.....	42
5.4. Efekt sinergije	42
5.5. Primjena inhibitora korozije	43
6. EKSPERIMENTALNI DIO.....	45
6.1. Elektrokemijsko ispitivanje korozije istosmjernom strujom	45
6.2. Ispitni materijal – 51CrV4.....	48

6.3. Ispitni medij	49
6.4. Postupak elektrokemijskog ispitivanja	51
6.5. Rezultati ispitivanja	56
6.5.1. Ispitivanje u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a	56
6.5.2. Ispitivanje u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a uz primjenu glicerina	59
6.5.3. Ispitivanje u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a uz primjenu natrijevog tiosulfat pentahidrata	62
6.5.4. Ispitivanje u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a uz primjenu natrijevog hidrogenkarbonata	64
6.5.5. Usporedba rezultata	66
7. ZAKLJUČAK	69
LITERATURA	70
POPIS SLIKA	72
POPIS TABLICA	75
SAŽETAK	76
ABSTRACT	77

1. UVOD

Tema ovog diplomskog rada je korozija, vrlo čest i štetan proces razaranja materijala, pri kojem dolazi do smanjenja njihove uporabne vrijednosti. Metalni materijali podložni su koroziji već u postupku proizvodnje, no najznačajnije djelovanje korozije je za vrijeme uporabe materijala.

Korozija konstrukcijskih materijala ne može se spriječiti, ali se može značajno usporiti odgovarajućim metodama zaštite. Jedna od njih je zaštita inhibitorima korozije koji usporavaju anodnu i/ili katodnu reakciju te na taj način smanjuju brzinu korozije na prihvatljive vrijednosti. U ovom diplomskom radu naglasak je dan upravo na svojstva i djelovanje inhibitora korozije.

Diplomski rad je podijeljen na teorijski i eksperimentalni dio. Teorijski dio rada obuhvaća pet poglavlja. U prvom i drugom poglavlju pobliže su objašnjeni osnovni pojmovi vezani za koroziju. Kroz treće poglavlje, razrađena je tematika o vrsti korozija prema obliku korozijskog razaranja, te je svaka vrsta detaljnije obrađena. U četvrtom poglavlju obrađene su najčešće metode zaštite metalnih konstrukcija. Peto poglavlje obuhvaća jednu od metoda zaštite od korozije, a to je primjenom odgovarajućih inhibitora korozije, pri čemu je navedena podijela inhibitora te opisana njihova optimalna koncentracija i učinkovitost.

U šestom poglavlju je opisan eksperimentalni dio, pri čemu je posebna pažnja posvećena elektrokemijskom ispitivanju istosmjernom strujom. Opisani su korišteni inhibitori te ispitni materijal. Na kraju su pojašnjeni rezultati ispitivanja, te usporedba rezultata.

2. KOROZIJA

2.1. Općenito o koroziji

Korozija se definira kao spontani proces razaranja materijala koji se može usporiti, ali ne i spriječiti. Korozija je nepoželjno trošenje, odnosno razaranje materijala pomoću kemijske ili elektrokemijske interakcije s okolinom. Također, jedna od definicija korozije jest trošenje konstrukcijskih materijala kapljevina ili plinovima. Uz odgovarajuće uvjete, fizikalnim i kemijskim međudjelovanjem materijala s okolinom, dolazi se do promjena uporabnih svojstava metala, te u konačnici i gubitka funkcionalnosti strojnoga dijela, tehničkog sustava ili sklopa.

Kako bi nastala korozija, glavni uvjet je afinitet između reaktanata, tj. težnja različitih tvari da međusobno reagiraju. Metali u prirodi imaju stabilan termodinamički oblik, ali procesima metalurgije i naknadnom obradom, metalima se povećava energetska razina, i zbog toga raste njihova težnja povratku u prvobitno stanje.

Brzina korozije je promjenjiva, dok je tok nelinearan, a proces širenja ovisi o vrsti korozijskog procesa, hrapavosti površine, temperaturi, zaostalim naprezanjima, sastavu, strukturi, promjeni gibanja agresivne sredine, parcijalnim tlakom reaktanata te udjelom zasićenosti materijala drugim tvarima. [1]

Korozijski procesi klasificiraju se prema obliku korozijskog razaranja, te prema mehanizmu korozije. Kada je riječ o mehanizmu korozije, ona može nastati u elektrolitima, i naziva se elektrokemijska korozija, dok kemijska korozija nastaje u neelektrolitima. Prema obliku korozijskog razaranja razlikuje se opća, lokalna, selektivna, interkristalna. Na slici 2.1. je prikazan korodirani zupčanik.



Slika 2.1. Korozija zupčanika [2]

2.2. Korozijski mehanizmi

2.2.1. Kemijska korozija

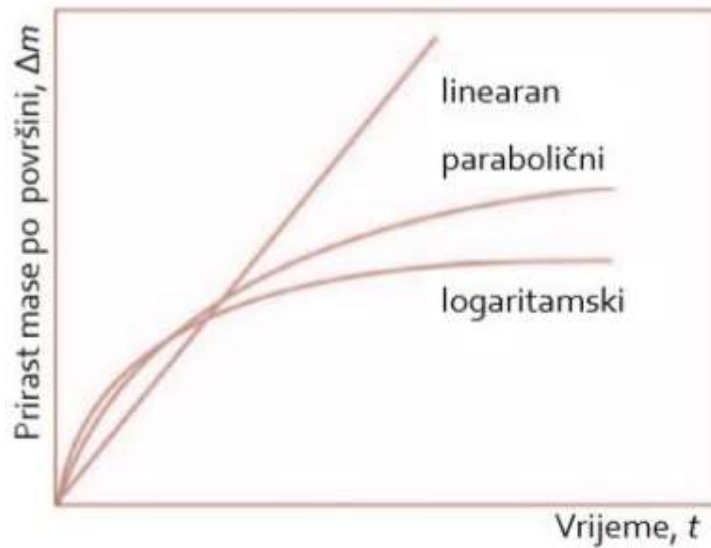
Kemijska korozija je reakcija između atoma metala iz kristalne rešetke, te molekula medija u fluidima neelektrolitima (ne provode električnu struju), bez prisustva kapljevite vode. Najčešće bezvodne tekućine su nafta i naftni derivati, kao npr. tekuća goriva i maziva. Kemijska korozija (plinska korozija), vrlo često se pojavljuje u obliku oksidacije metala sa kisikom iz vrućih suhих plinova pri čemu nastaje metalni oksid. Pokretačka sila definiše se kao afinitet više elemenata ili spojeva da međusobno reagiraju. Ako postoji afinitet između komponenata materijala i okoline, doći će do korozije. [3]

Djelovanje kemijske korozije najčešće zavisi o:

- sastavu i koncentraciji okoline,
- sastavu, strukturi i teksturi metala koji korodira,
- fizikalnim i kemijskim svojstvima produkata korozije,
- temperaturi, hrapavosti površine, naprezanjima i ostalim fizikalnim uvjetima.

Ako je metalna površina čista i glatka, ona će manje korodirati od hrapave i prljave metalne površine, upravo zbog manjih dimenzija same površine, pa je pri tome i manja brzina korodiranja. Kvalitetan zaštitni sloj na površini metala onemogućava i npr. čađa. Brzinu korozije u oksidacijskoj sredini, smanjuju i legirajući elementi koji lako oksidiraju. [4]

Snižanjem temperature može se uveliko smanjiti brzina korozije, zbog čega dolazi i do snižavanja energetske razine atoma i molekula. Ako je konstantni protok zraka onemogućen, nastanak oksidnog sloja usporava proces korozije. Takva prirast oksidnog sloja u jedinici vremena može se vidjeti na slici 2.2.



Slika 2.2. Prirast mase oksidnog sloja u vremenu [5]

Ako oksidni sloj raste linearno, tada neće imati zaštitna svojstva, dok kod paraboličnog rasta doći će do zaštitnih svojstava, jer postoji usporavanje rasta sloja. Logaritamski rast omogućiti će potpunu zaštitu. Mikroporoznost ima veliki utjecaj na zaštitna svojstva korozijskog produkta.

Zaštitni sloj omogućiti će funkcionalnost sa što manjom mikroporoznosti, da metal ne bi došao u doticaj sa agresivnom okolinom. Mehanička svojstva kao što su čvrstoća, elastičnost i tvrdoća, te otpornost na vanjske utjecaje, faktori su kompaktnosti zaštitnog sloja korozijskog produkta. [5,6]

Kemijska korozija se može pojaviti prilikom lijevanja, kovanja, istiskivanja, provlačenja, zavarivanja, valjanja, kod vruće obrade metala, kaljenja, u motorima s unutarnjim izgaranjem, kod kotlova te plinovoda i sl. Također, vrlo dobar prikaz kemijske korozije u praksi je stvaranje okujine na čeliku.

2.2.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija se pojavljuje na metalima u elektrolitima, odnosno može se definirati kao redukcijsko-oksidacijski proces, pri čemu metal oksidira u slobodne metalne ione takve redukcije, drugim riječima dolazi do depolarizacije određenog oksidansa i zbog toga je vrlo česta u prirodi. Dakle, elektrokemijska korozija se odvija u električki vodljivim sredinama. Na slici 2.3. su prikazani elementi koji moraju postojati da bi došlo do elektrokemijske korozije, a to su: anoda, katoda i elektrolit. [5]



Slika 2.3. Uvjeti elektrokemijske korozije [5]

Voda, vodene otopine kiselina i lužina, taljevine hidroksida, oksida i soli, vlažno tlo, najčešći su elektroliti u kojima dolazi do elektrokemijske korozije. Njihovo zajedničko svojstvo je ionska vodljivost. Uzrok ovakve korozije očituje se kao električni napon, tj. razlika potencijala između dvaju metala te između metala i elektrolita. Metal koji se nalazi u elektrolitu otapa se, a pri tom se pozitivni metalni ioni iz elektrolita talože na površini metala privučeni Coulombovim silama.

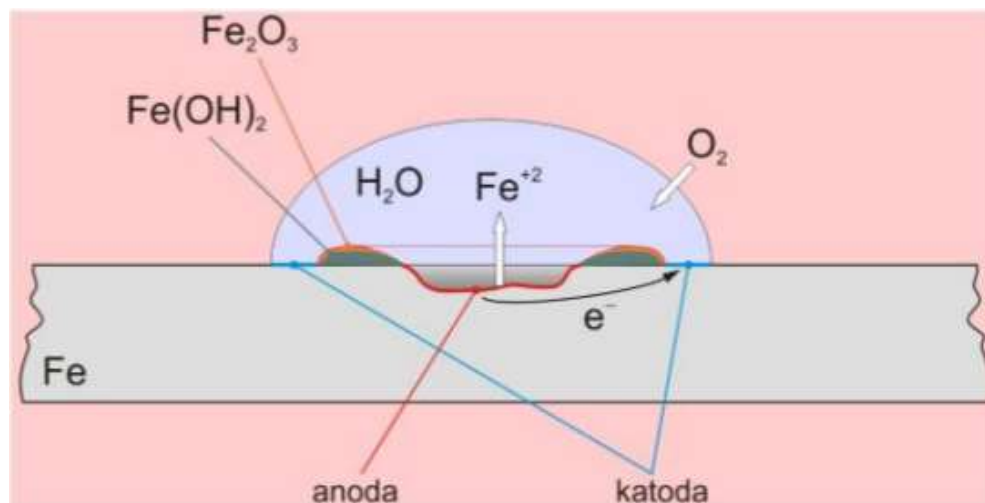
Izjednačavanjem navedenih relacija, postiže se dinamička ravnoteža, odnosno u jedinici vremena se nataloži jednak broj iona koji se otopi. Plemenitiji metali sporije prelaze u ionsko stanje, pa je pri tom i topljivost u elektrolitu slabija. Proces prijelaza metala u ionsko stanje, zove se primarnim korozijskim procesom, a završava kada se uspostavi stanje ravnoteže. Primarni korozijski proces je izraženiji kod neplemenitijih metala u odnosu na plemenite metale. [3]

Za primjer se koriste dvije metalne pločice uronjene u elektrolit, od kojih je jedna plemenitija a druga neplemenitija. Kod plemenitije pločice ravnotežni potencijal se uspostavlja ispuštanjem jednoga iona, a neplemenitija će ispustiti tri elektrona kako bi postigla isto. Ovakvim otapanjem postignut je primarni korozijski proces, a obje pločice su postigle ravnotežni potencijal.

Pločice se povezuju metalnim vodičem, pa će tako jedan elektron iz donje elektrode (gdje je veća gustoća elektrona), krenuti prema gornjoj elektrodi, kako bi se uspostavilo ravnotežno stanje. Elektroda koja pri elektrokemijskom procesu snižava svoj potencijal, naziva se katodom, a elektroda kojoj raste potencijal je anoda. [3]

Elektrokemijski ravnotežni potencijali su poremećeni, iako su brojevi elektrona na elektrodama jednaki. Upravo zato postoji težnja elektroda da uspostave svoje prirodno stanje primanjem, tj. otpuštanjem elektrona. Elektrokemijskom korozijom se naziva proces otapanja metala povezanih električnim vodičem.

Reakcije anode i katode događaju se istovremeno, ali se nalaze na različitim mjestima površine metala koji korodira, a to se može vidjeti sa slike 2.4. Ionizacija metala odvija se na anodnim dijelovima površine, dok se redukcija odvija na katodnim dijelovima površine metala. [7]

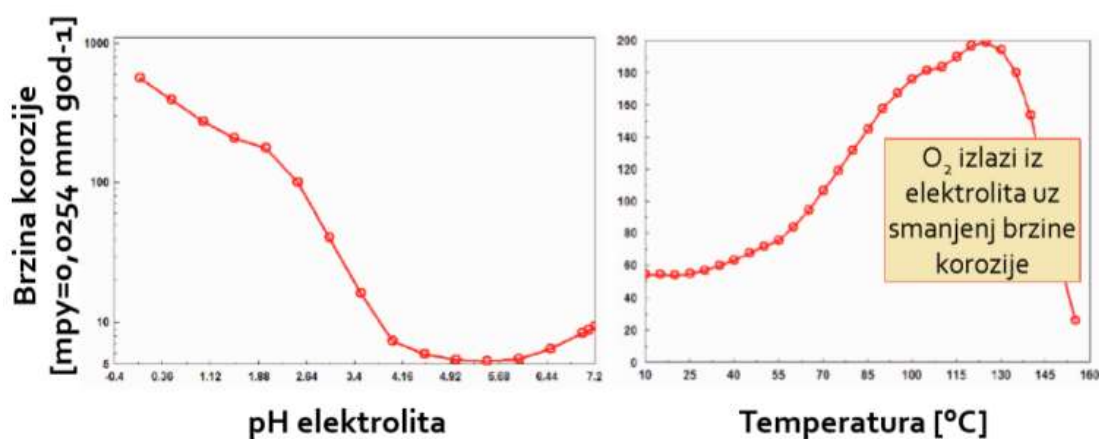


Slika 2.4. Prikaz nastanka korozije [5]

Tok i intenzitet elektrokemijske korozije određen je različitim parametrima. Kao primjer takvih parametara važno je nabrojati neke, a to su sastav te stanje površinske obrade pojedinog materijala, njihova struktura, zatim temperatura i koncentracija kisika te vodikovih iona u elektrolitu.

Hrapavost površine ima veliki utjecaj sklonosti metala prema elektrokemijskoj koroziji, tako da su hrapaviji dijelovi površine više skloni ionizaciji od glatkih dijelova, a to dovodi do nastanka korozijskih članaka kod kojih su glatke površine najčešće katode. [1]

Utjecaj temperature je promjenjiv za prikladnost površine metala za proces ionizacije, i upravo zbog toga se pri neravnomjernoj raspodjeli temperature stvaraju termokorozijski članci s toplijim mjestima u ulozi anode. Prilikom povećanja kiselosti otopine, naglo raste brzina korozije. Međusobno djelovanje pH-vrijednosti i temperature elektrolita na elektrokemijsku koroziju, može se vidjeti iz slike 2.5. [5]



Slika 2.5. Djelovanje temperature [°C] i pH na brzinu korozije [5]

Kod relativne vlažnosti (više od 60%) odvija se elektrokemijska korozija zbog stvaranja kapljevito vodenog filma na samoj površini metala. Elektrokemijskoj koroziji izložena su energetska postrojenja, rudarske instalacije, građevine, itd. [4] Na slici 2.6. je prikazan primjer elektrokemijske korozije metala.



Slika 2.6. Elektrokemijska korozija metala [8]

3. VRSTE KOROZIJE PREMA OBLIKU KOROZIJSKOG RAZARANJA

3.1. Opća korozija

Opća korozija je vrlo čest i raširen oblik korozije, te zahvaća cijelu izloženu površinu materijala (ujedno i najmanje opasan oblik korozije), a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Kojom će se brzinom razvijati opća korozija, ovisiti će o eksploatacijskim uvjetima, te se izražava u mm/god. Gledano tehnički, najmanje opasna je ravnomjerna korozija, jer se širi jednolično po površini a time i lakše kontrolira.

Opća korozija neravnomjerno raspoređena je više riskantna i vrlo je teško dobiti stvaran uvid u stanje konstrukcije pri samom izračunu prosječne dubine prodiranja, pa tako na primjeru cjevovoda ili spremnika može doći do propuštanja zbog stanjivanja stijenki. Granična vrijednost uporabljivosti materijala je 0,1 mm/god, a za sve više od navedene vrijednosti, potrebno je primjeniti neku od odgovarajućih metoda zaštite konstrukcije. [1] Na slici 3.1. prikazan je primjer opće korozije vijčanog spoja i prirubnice.



Slika 3.1. Opća korozija vijčanog spoja i prirubnice [9]

3.2. Lokalna korozija

Lokalna korozija napada samo određene dijelove površine konstrukcije, te je kao takva vrlo nepredvidiva i teško je kontrolirati zbog lokalnog pojavljivanja. Postoje različiti oblici lokalne korozije, a neki od njih su:

- pjegasta,
- rupičasta,
- kontaktna,
- potpovršinska.

Pjegasta korozija je vrlo raširen oblik lokalne korozije i napada neke izložene dijelove površine materijala, odnosno vrlo je usko lokalizirana na žarištu približno kružnog presjeka. Pjegasta korozija djeluje u dubinu materijala i stoga je ona dubinska korozija. [1] Na slici 3.2. prikazan je primjer pjegaste korozije na oštrici noža.



Slika 3.2. Pjegasta korozija [8]

Rupičasta ili jamičasta korozija uzrokuje mala sitna oštećenja u obliku rupica. Dubina oštećenja se vremenom povećava. Jamičasta korozija je vrlo teško uočljiva i zbog toga je osobito opasna, jer bude neotkrivena sve dok ne dođe do puknuća stijenke. Brzina kojom nastaje, mijenja se s promjenom temperature, tj. raste s povećanjem temperature. Osobito su podložni nehrđajući čelici ukoliko se nalaze u agresivnom okolišu ili vodi. [3] Na slici 3.3. je prikazan primjer rupičaste korozije.



Slika 3.3. Rupičasta korozija metala [9]

Kontaktnu koroziju moguće je podijeliti na koroziju u procijepu te galvansku koroziju. Metali sa različitim električnim potencijalima koji su međusobno u kontaktu i pri tom se nalaze u istom elektrolitu uzrokuju nastanak galvanske korozije. Rizik od galvanske korozije nije lako utvrditi putem razlike potencijala. Različiti čimbenici utječu na pojavu galvanske korozije, a neki od njih su temperatura, sastav, protok fluida, odnos površina anode i katode te vodljivost elektrolita.

Poželjno je da neplemeniti metal ima veću površinu u kontaktu, zbog manje gustoće korozijske struje. Ako neplemeniti metal (anoda) ima manju površinu u odnosu na čitavi konstrukcijski dio, onda će doći do njegovog ubrzanog trošenja. [3]

Korozija u procijepu slična je rupičastoj koroziji, a može se pojaviti između metala i nemetala ili u dodiru dva ista metala. Nastaje u pukotinama malog promjera, gdje zbog nakupljanja vode i nečistoća dolazi smanjenja pH-vrijednosti, te povećanja koncentracije agresivnih čimbenika.

Područje anode se nalazi u unutrašnjosti procijepa, dok ulogu katode preuzima vanjski dio. Neravnomjerna raspodjela kisika može uzrokovati nastanak korozije u procijepu, zbog izvedbe konstrukcijskih nepristupačnih dijelova, kod kojih se anoda uvijek nalazi na teže pristupačnim mjestima. Na slici 3.4. je prikaz korozije u procijepu na čeličnom mostu. [1]



Slika 3.4. Primjer korozije u procijepu na konstrukciji mosta [8]

Potpovršinska korozija raslojava materijal šireći se u dubinu materijala, te se stvaraju mjehuri na površini metala. Vrlo je raširena na valjanim metalima koji su u dodiru sa morskom vodom i sa različitim vrstama kiselina. Na slici 3.5. je prikazan primjer potpovršinske korozije tj. listanje metala. [3]



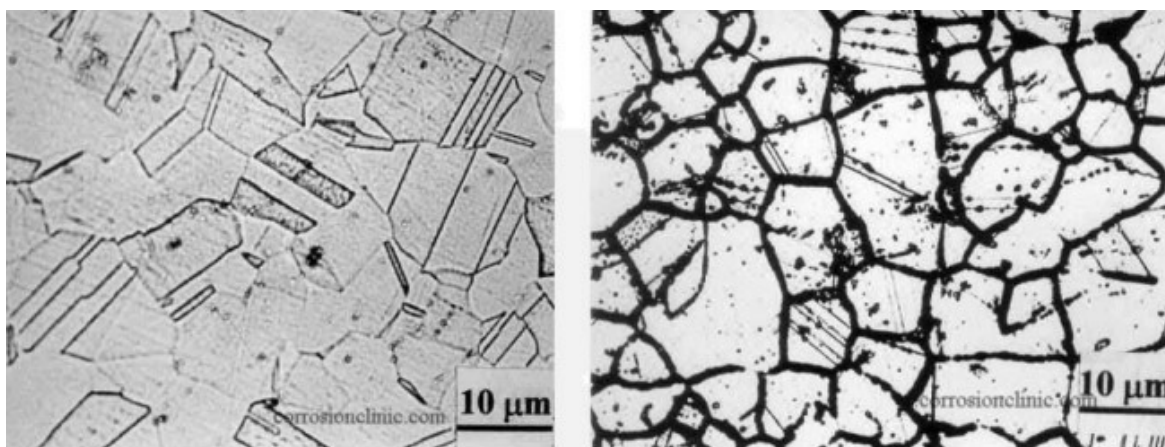
Slika 3.5. Primjer listanja metala [8]

3.3. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija širi se uzduž granica kristalnog zrna i na taj način puca metalna veza u samoj mikrostrukturi čelika. Ono što je čini opasnijom od ostalih vrsta korozije, je njezina neprimijećenost i zbog toga može naglo smanjiti čvrstoću i žilavost materijala.

Golim okom moguće je vidjeti interkristalnu koroziju kod raspada zvara, ali uglavnom se primjenjuje mikroskopski pregled. Vrlo često zahvaća nehrđajuće čelike, razne legure na bazi nikla i aluminija, sa austenitnom i feritnom mikrostrukturuom. Kod austenitnih čelika (Cr-Ni) uzroci razvoja interkristalne korozije su difuzijski procesi pri temperaturama od 400 do 800 °C, te sporo ohlađivanje, pri čemu dolazi do formiranja karbida (Cr_{23}C_6) na granicama zrna. [1]

U graničnim područjima manjak kroma, smanjuje otpornost na koroziju, te dolazi do zatvaranja galvanskog članka između nastalih karbida, tj. katode i područja granice zrna odnosno anode. Slika 3.6. prikazuje mikrostrukturu sa vidljivim granicama zrna (lijevo), te mikrostrukturu pod utjecajem interkristalne korozije (desno).



Slika 3.6. Prikaz mikrostrukture sa vidljivim granicama zrna (lijevo) i mikrostrukture pod utjecajem interkristalne korozije(desno) [10]

3.4. Selektivna korozija

Selektivna korozija je specifična za višefazne materijale, gdje je jedna od faza ili komponenti višestruko neplemenitija od ostalih elemenata u spoju. Uslijed prekoračenih eksploatacijskih opterećenja kod dupleks čelika pojavljuje se selektivna korozija, te se širi brzinom od 0,3 mm/god. Ovakav oblik korozije je vrlo štetan, jer može uništiti materijal bez ikakve primjetne promjene na konstrukciji. [1] Slika 3.7. prikazuje puknuće ventila, uslijed decinkacije mjedi.



Slika 3.7. Primjer decinkacije mjedi i puknuća ventila [8]

4. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Pomoću metoda zaštite od korozije može se spriječiti nastanak različitih oblika i vrsta korozijskog razaranja. Danas postoje različite metode zaštite metala od korozije i one se temelje na poništavanju ili smanjenju sile koja uzrokuje oštećenja ili povećanju animoziteta djelovanja pokretačke sile. Ova načela mogu se iskoristiti na tri načina:

- promjenom unutarnjih čimbenika oštećivanja,
- promjenom vanjskih čimbenika, tj. fizikalnih okolnosti (naprezanja, temperature, električnog potencijala, itd.),
- odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija, te nanošenjem prevlaka. [2]

Kemijska korozija se može spriječiti upotrebom plemenitih metala u konstruiranju, dok se npr. u metalurgiji oksidativni plinovi zamjenjuju zaštitnom atmosferom od dušika i ostalih inertnih plinova. Pomoću prevlaka kao npr. emajliranja, te oblaganja metala vatrootalnim keramičkim prevlakama, moguće je smanjiti afinitet prema kemijskoj koroziji.

Snižanjem energijske razine sustava smanjuje se brzina gibanja molekula plinova, a to se postiže smanjenjem temperature radne okoline metala. [2]

Neke od osnovnih metoda zaštite materijala od korozije su:

- zaštita od korozije prevlačenjem,
- korištenje korozijskih postojanih materijala,
- tehnološko-konstrukcijske mjere,
- anodna i katodna zaštita
- zaštita inhibitorima korozije.

4.1. Zaštita od korozije prevlačenjem

Danas se vrlo često koriste zaštitne prevlake koje služe kao prepreka prema opasnom mediju, te se vrlo često koriste za regeneraciju istrošenih predmeta ili zbog estetskih razloga. Nanesene prevlake mogu biti metalne ili nemetalne, dok se nemetalne dijele na organske i anorganske.

Danas se ipak najviše koriste organske prevlake za zaštitu čeličnih konstrukcija. Zaštitno djelovanje ovisi o različitim čimbenicima, kao što je debljina prevlaka, čvrstoća prijanjanja te stupanj kompaktnosti. Kvaliteta prevlaka ovisi o postupku nanošenja, tj. o završnoj obradi, predobradi metalne površine, temeljnom premazu, te je pri tom moguće uz neadekvatan pristup, značajno umanjiti zaštitni efekt.

4.1.1. Predobrada površine metala

Prije bilo kakve metode zaštite od korozije prevlakama, prvo je potrebno učiniti predobradu površine metala. Ovaj postupak je namijenjen za uklanjanje oksida, masnoća, prljavština, a također se površina obrađuje u cilju uklanjanja nepravilnosti, korozije, hrapavosti, itd. Predobrada ima sljedeću svrhu:

- čišćenje, odnosno uklanjanje produkata korozije, starih prevlaka i onečišćenja,
- postizanje optimalne hrapavosti, tj. glatkoće površine.

Predobradom materijala potrebno je osigurati što bolje prijanjanje prevlake uz osnovni materijal. Predobrada se općenito sastoji od sljedećih operacija: [1,3]

- odmašćivanja,
- mehaničkih operacija,
- kemijskih operacija.

Odmašćivanjem se omogućuje uklanjanje čvrstih i tekućih masnih tvari biološkog ili mineralnog porijekla te organska onečišćenja. Odmašćivanje je neophodno zbog što boljeg nalijeganja uz metal. Razlikuje se grubo i fino odmašćivanje.

Pomoću grubog odmašćivanja otklanjaju se masne tvari, dok se finim uglavnom potpuno odstranjuju zaostala onečišćenja.

Organska otapala koja se koriste za potrebe odmašćivanja su benzin i benzol, zatim se koriste vodene emulzije organskih otapala, lužnate i vodene otopine industrijskih detergenata.

Načini odmašćivanja površina su uranjanje, prskanje, elektrolitički u otopinama, te spaljivanjem u peći. Može se koristiti i primjena ultrazvuka zbog ubrzanja procesa, a pogotovo kod predmeta sa šupljinama ili žljebovima i sl. Na slici 4.1. može se vidjeti primjer odmašćivanja visokotlačnim prskanjem. [1,3]



Slika 4.1. Odmašćivanje visokotlačnim prskanjem [8]

Odmašćivanje lužnatim otopinama se provodi u uređajima za prskanjem vrućom lužnatom otopinom, kao i upotrebom industrijskih detergenata. Pomoću organskih otapala, odmašćivanje se provodi prskanjem otapala po predmetu i izlaganjem pari otapala.

Elektrokemijsko odmašćivanje razlikuje se kao katodno, anodno ili kombinirano. U kadi s lužnatom otopinom su predmeti koje treba odmastiti i spojeni su kao katode. Anode su stabilne u lužnatim otopinama i one su od čelika ili nikla. [1,3]

Vodik koji se izlučuje procesom elektrolize na katodi, mehanički odvaja masnoću s površine metala, odnosno mjehurići vodika sa sobom odnose čestice ulja, koje se kasnije u lužnatoj otopini emulgiraju. Rjeđe se provodi anodno odmašćivanje jer je slabije, upravo zbog kisika koji se izdvaja na anodi, te on slabije odvaja masnoću sa površine od vodika. Kao protuelektrode za elektrokemijsko odmašćivanje, upotrebljavaju se čelične posude. Nakon grubog odmašćivanja, završni je postupak odmašćivanje ultrazvukom.

Mehaničkim operacijama skidaju se korozijski produkti i ostala nemasna onečišćenja. Cilj je smanjiti stupanj hrapavosti, a rjeđe povećati stupanj hrapavosti, a sve u svrhu kvalitetnog nanošenja prevlaka. Kod galvanskog nanošenja metalnih prevlaka, bitna je mala hrapavost površine. Mehaničke operacije uključuju ručno mehaničko čišćenje te strojno mehaničko čišćenje.

Ručno mehaničko čišćenje se koristi na određenim manjim mjestima i malim površinama zbog sporog procesa čišćenja. Koriste se ručni alati kao npr. žičane četke, dlijeta, strugala, zavarivački čekići, abrazivi na raznim podlogama, itd.

Strojno mehaničko čišćenje odvija se korištenjem pneumatskih ili električnih uređaja na koje se postavljaju mehanički alati. Produktivnost je veća u odnosu na ručno mehaničko čišćenje. Najčešći postupci su: [1]

- poliranje,
- brušenje,
- pjeskarenje,
- sačmarenje,
- četkanje.

Poliranje se koristi nakon procesa brušenja, a koristi se pasta ili prah za poliranje. Kvaliteta površine materijala poboljšava se brušenjem, gdje se uklanja hrđa, razne metalne kapi od zavarivanja, čiste ulegnuća, itd. Abrazivna zrnca koja se nalaze na diskovima montiraju se na pneumatske ili električne uređaje. [1] Na slici 4.2. prikazano je brušenje brusnim papirom (lijevo), te brušenje žičanom četkom (desno).



Slika 4.2. Brušenje brusnim papirom i žičanom četkom [12]

Čišćenje materijala od raznih nečistoća i korozijskih produkata moguće je i pjeskarenjem. Uz pomoć komprimiranog zraka, abrazivno sredstvo, najčešće pijesak, izbacuje se iz mlaznica. Postupak pjeskarenja je prikazan na slici 4.3.



Slika 4.3. Postupak pjeskarenja [13]

Pjeskarenje je odlična metoda, ako je potrebno čišćenje brodova, metalnih konstrukcija velikih dimenzija i sl. Sačmarenje je vrlo slično postupku pjeskarenja, a koristi se sačma koja izlazi pod mlazom iz specijalnih mlaznica. Postoje različite veličine sačmi, a neke od njih kao i uređaj za ručno sačmarenje može se vidjeti sa slike 4.4. Prilikom ovog procesa treba voditi računa o sigurnosti, pri tom se radnik koristi skafanderom u koji se uvodi čisti zrak. Pravilnim odabirom abraziva, željena površina može se obraditi do potrebne čistoće. [3]



Slika 4.4. Prikaz uređaja za ručno sačmarenje i neke vrste sačme [13]

Postupak četkanja ili grebanja odvija se četkama od ravnih ili valovitih žica i vlakana koje se razlikuju po količini žica u snopu. Na slici 4.5. može se vidjeti ručne i strojne četke. [1]



Slika 4.5. Primjer ručnih i strojnih četki [8]

Kemijsko odstranjivanje podrazumijeva uklanjanje korozivskih produkata te otapanje hrđe i okujine s ugljičnog i niskolegiranog čelika, ali i s lijevanog željeza nagrizanjem. Prednosti koje nudi kemijska predobrada je brzo otapanje produkata korozije, neotrovnost, niska cijena, neisparljivost.

Provodi se na način da se predmet uranja u otopinu kiseline, najčešće u 3 do 20%-tnoj klorovodičnoj ili sumpornoj kiselini i pri tom kiselina otopina počinje nagrizati metal, odnosno smanjuje dimenzije i povećava hrapavost površine. [1]

Upravo zato se kiselinama dodaju inhibitori korozije koji pri maloj koncentraciji usporavaju koroziju, tj. otapanje metala za 5 do 20 puta. Često se koristi i lužnato nagrizanje, pogotovo za aluminij i njegove legure i to u 10%-tnoj otopini natrijevog hidroksida. Iako takva otopina uklanja produkte korozije, otapa i aluminij, a ne može se učinkovito inhibirati, te je potrebno na vrijeme obustaviti obradu da se predmeti ne unište.

4.1.2. Metalne prevlake

Fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije nanose se metalne prevlake na određenu podlogu. Metalne prevlake su korisne i kod promjene tvrdoće, zbog dobre električne vodljivosti, mogu se koristiti i u svrhu dekoracije, otpornosti na trošenje, itd.

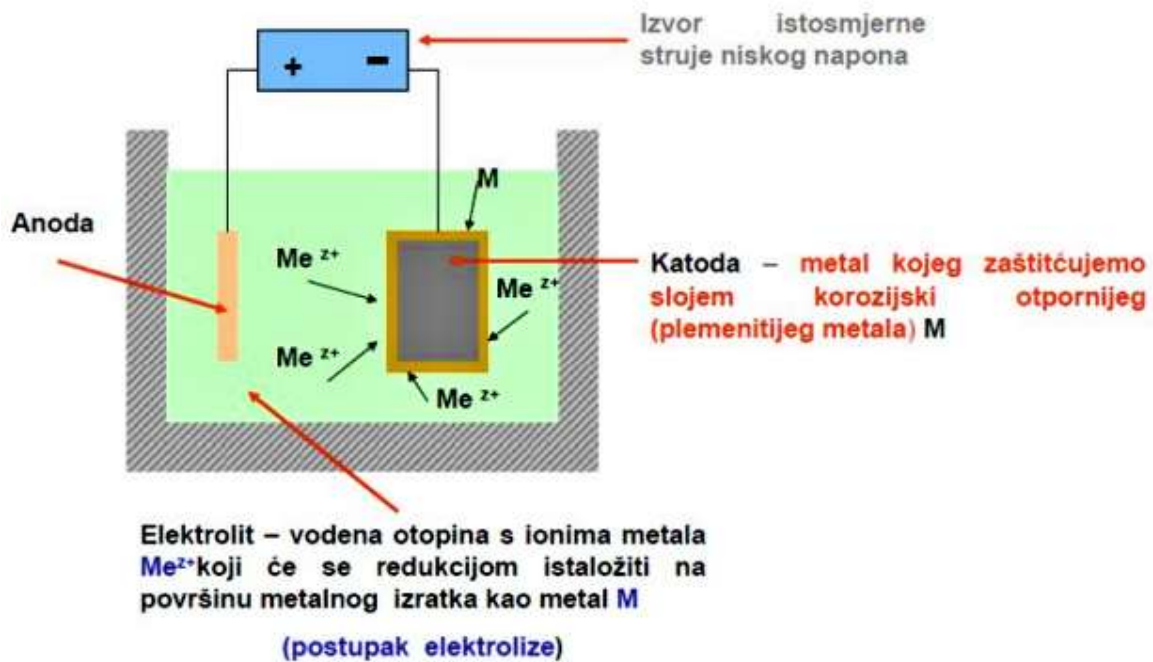
Neki od postupaka nanošenja metalnih prevlaka su:

- metalizacijsko prskanje,
- vruće uranjanje,
- naštrcavanje,
- difuzijska metalizacija,
- navarivanje,
- oblaganje,
- galvanska tehnika,
- kemijska redukcija, itd.

Za strojarske konstrukcije, najviše se koriste postupci prevlačenja galvanizacijom, prskanjem metala i vrućim uranjanjem.

Galvanski postupak, tj. galvanizacija, uključuje nanošenje metalnih prevlaka na metalne ili nemetalne proizvode, pomoću elektrolita, tj. elektrolizom ionskih otopina. Kod procesa elektroplatiniranja, pojavljuje se element koji je spojen na negativni pol istosmjerne struje napona 4 do 10 V, dok metal koji oblikuje metalnu prevlaku, preuzima ulogu anode.

Na slici 4.6. je prikazan primjer galvanizacijskog postupka prevlačenja metala, gdje je metal koji se štiti slojem, spojen s negativnim polom (katoda), te se nalazi u elektrolitu, pri čemu ioni pokrovnog metala putuju prema katodi, tj. metalu koji je potrebno obložiti i na taj način stvoriti prevlaku. [1]



Slika 4.6. Primjer galvanizacijskog postupka [8]

Galvanski postupci koji se često koriste su:

- pobakrivanje,
- pocinčavanje,
- kadmiranje,
- kromiranje,
- kositrenje,
- pozlaćivanje i posrebrivanje.

Čvrsto nalijeganje na podlogu, ekonomičnost, jednostavna regulacija debljine prevlake, te nanošenje višeslojnih prevlaka, neke su od prednosti galvanskih prevlaka. Nedostatak galvanskih prevlaka je slaba mikroraspodjela, mehaničke napetosti i sl.

Postupak uranjanja predmeta koji ima više talište, u rastaljeni metal s nižim talištem, naziva se vruće uranjanje. To je vrlo važan postupak fizikalne metalizacije. Skrućivanjem filma koji je zaostao na obratku zbog kvašenja, te nakon vađenja obratka iz taline nastaje prevlaka. [1]

Koriste se prevlake od cinka, olova, kositra, aluminija, dok podloge za uranjanje mogu biti od ugljičnog čelika, sivog ljeva, bakra i bakrene legure. Galvanizacijom se dobije manja debljina prevlake, zbog toga se ovakav postupak primjenjuje ako se želi dobiti veća debljina prevlake. [1]

Vrućim pocinčavanjem može se zaštititi materijal pomoću cinkove prevlake. Ovakvim se postupkom dobije proizvod, koji ima karakteristike čelika, te korozijsku otpornost cinka. Metalna talina cinka ima temperaturu od oko 460 °C. Prednost vrućeg pocinčavanja je obrađivanje velike količine robe, a dobije se vrlo dobra zaštita te dobra mehanička svojstva prevlake.

Unatoč prednostima koje ima ovaj postupak, nedostatak je gubitak velike količine rastaljenog metala, te promjena geometrije proizvoda zbog ogromne topline. Na slici 4.7. prikazan je primjer vrućeg pocinčavanja. [3]



Slika 4.7. Primjer vrućeg pocinčavanja [8]

Postupak štrcanja kapljica rastaljenog metala na podlogu, naziva se metalizacijsko prskanje, ili vrlo često se naziva i šopiranje, po izumitelju M.U. Schoopu. Uz pomoć komprimiranog zraka mlaz kapljica udara u podlogu, brzinama između 50 i 850 km/h, te pri tom dolazi do naglog hlađenja i skrućivanja kapljica tvoreći zaštitnu prevlaku. [3]

Postupak metaliziranja provodi se kod građevinskih objekata kao npr. mostova prije bojenja, mogu se zaštititi velike konstrukcije i predmeti, djelovi motora, itd. Jedan od glavnih nedostataka je velika poroznost prevlake kod tankih slojeva, veliki gubitak materijala prilikom prskanja, te niska čvrstoća spajanja prevlake za površinu predmeta. [1]

4.1.3. Anorganske nemetalne prevlake

Zaštitu anorganskim nemetalnim prevlakama, moguće je provesti kemijskim ili fizikalnim postupcima. Pod fizikalnim prevlačenjem podrazumjevamo nanošenje prevlake bez sudjelovanja podloge, kao npr. (emajliranje, prevlačenje betonom). Pod pojmom emajliranja podrazumjeva se proces prevlačenja metala nanošenjem sloja alkalijsko-borosilikatnog stakla. Vrlo često se koristi kod zaštite sivog ljeva, aluminijskog i niskougljičnog čelika, a iz estetskih razloga moguće je emajlirati obojene metale kao npr. Cu i Cu-legure.

Prvo što treba odraditi da bi se proveo postupak emajliranja je priprema metalne površine gdje se nanosi sloj mljevenog stakla, a fiksira se pečenjem, kako bi tvorilo kompaktnu površinsku prevlaku. Prevlake dobivene na ovakav način imaju dobra zaštitna svojstva u raznim radnim uvjetima. Stakleni sloj se može modificirati te ostvariti visok nivo korozijske postojanosti u vrlo agresivnim okolinama. Određeni proizvodi poput kuhinjskog posuđa, umivaonika, ukrasnih elemenata, kada, itd. su također emajlirani. [1,2]

Elektrolitičkim i kemijskim postupcima nanose se oksidne prevlake, i to uglavnom na čelik, bakar i njegove legure, te na aluminijski. Bruniranje je postupak nanošenja oksidnih prevlaka na čelik, te je potrebno brunirani sloj impregnirati strojnim uljem, jer je sloj porozan. Fosfatne prevlake imaju svojstva dobrog izolatora, krute su, te dobro prijanjaju na površinu osnovnog materijala.

Ako se nanese u debljem sloju, tada služe za antikorozivnu zaštitu. Imaju neuglednu boju, a sloj je djelomično porozan i hrapav, te omogućava zadržavanje ulja, i sl. Potrebno je vrlo često ove prevlake naknadno impregnirati strojnim uljem.

Kromatirane prevlake mogu se nanositi na prevlake kadmija i cinka, na različite legure magnezija, a ponekad i na bakar. Dosta su žilavije od oksidnih, ali i nešto mekše. Postupak je vrlo jeftin i brz. [1,3,14]

4.1.4. Organske nemetalne prevlake

Zaštita nemetalnim organskim prevlakama je vrlo raširen postupak u tehnici, gdje se čak 75% svih metalnih površina zaštićuje organskim prevlakama. Ovakve slojeve moguće je dobiti sljedećim postupcima:

- bitumenizacija,
- gumiranje,
- plastifikacija,
- uobičajeno podmazivanje,
- bojanje i lakiranje.

Postupak nanošenja bitumeniziranih tvari naziva se bitumenizacija. Mogu se bitumenizirati čelične i betonske konstrukcije zbog zaštite od utjecaja prirodnih i podzemnih voda. Nataljivanjem ili lijepljenjem bitumenskih bandaža može se izvoditi postupak bitumenizacije. Bitumenske bandaže predstavljaju tkanine prethodno impregnirane bitumeniziranim tvarima nalijevanjem pri temperaturi od 200 °C. Na slici 4.8. je prikazana tkanina za bitumenizaciju. [8]



Slika 4.8. Tkanine za bitumenizaciju [15]

Postupkom gumiranja može se zaštititi metal od kiselih otopina i kiselina, udaraca, te drugih oštećenja. Najprije se očisti predmet i premaže gumenim lijepkom, a zatim se lijepi meka ili tvrda guma na metal. Tada slijedi vulkaniziranje na temperaturi između 100 i 150 °C. Primjena ovog postupka je ograničena starenjem i temperaturom, a prevlake su neotporne na benzol, benzin i sl., što je ujedno i nedostatak postupka gumiranja. Na slici 4.9. je prikazan gumirani valjak (lijevo) te gumirani kotač (desno). [1]



Slika 4.9. Gumirani valjak i kotač [8]

Postupak koji je vrlo sličan gumiranju je plastificiranje, gdje se koriste različite vrste polimera primjerice PE, PVC, PTFE, itd. Metal se plastificira tako što se na njegovu naelektriziranu površinu nanosi prah, obrnutoga polariteta od metala uz pomoć pištolja za elektrostatsko prašenje.

Sloj se zatim polimerizira, tj. peče na 180 °C i dobija se zaštitni sloj plastike. Postupcima vrućeg prskanja i nataljivanja mogu se nanositi i termoplastične prevlake. Postupak plastificiranja primjenjuje se za dugotrajnu zaštitu od korozije. Sa slike 4.10. može se vidjeti postupak plastificiranja metala. [14]



Slika 4.10. Plastificiranje metala [8]

Osim u dekorativne svrhe boje i lakovi se mogu koristiti kao zaštitna sredstva koja nakon sušenja stvaraju zaštitni sloj na površini metala i na taj način odvajaju metal od okoline. Mogu se još i koristiti i u dekorativne svrhe.

Premaz se definira kao jedan ili više međusobno povezanih slojeva na nekoj podlozi i tako stvaraju suhi film. Pod pojmom boja, podrazumjeva se pigmentirani materijal, koji je drugačiji od bezbojnih filmova a zovu se lakovi. Premazna sredstva sadržavaju vezivo i ono čini opnu prevlake, te otapalo koje otapa vezivo i kontrolira viskoznost. Mogu još sadržavati i pigmente te punila koji daju nijansu i čine premaze neprozirnim, a sadržavaju i aditive, odnosno različite dodatke. [1,4]

Pomoću veziva se povezuju sve komponente premaza, a nakon sušenja daju tvrdi zaštitni sloj. Pigmenti su praškaste tvari koje zaštitnom sloju daju boju. Na taj način čine premaze neprozirnim a te povećavaju mehanička svojstva.

Punila su tvari anorganskog porijekla, bijela ili slabo obojena, te su netopljiva u korištenom mediju, a u premaze se dodaju zbog poboljšanja mehaničkih svojstava, svojstva tečenja, zbog otpornosti filma prema agresivnim plinovima i difuziji vode. [4]

Aditivi se u malim količinama dodaju zbog stvaranja pjene, lošeg razlijevanja, sedimentacije, a daju i određena svojstva kao npr. sposobnost usporavanja širenja vatre, klizavost i dr. Na slici 4.11. je prikazan sustav premaza. [1]



Slika 4.11. Sustav premaza [1]

Za osiguranje adhezije na površini i sprječavanje korozije, potrebno je nanijeti temeljni premaz. Temeljni premaz nanosi se direktno na površinu. Pigmenti moraju što bolje prijanjati na metal kako bi bili djelotvorni i štitili od korozije. Neke od značajki temeljnih premaza su:

- čvrsta veza sa podlogom,
- visoka čvrstoća sloja,
- visoka otpornost na kemikalije i koroziju,
- čvrsta veza sa međupremazom.

Debljina zaštitnog filma povećava se međupremazima, koji daju neprozirnost, te poboljšavaju faktor zaštite. Sastoji se od jednog ili više slojeva, a stvara vezu između završnog sloja i temeljnog sloja. Pigmenti u obliku listića se slažu paralelno s podlogom i na taj način sprječavaju prodor vlage i kisika do osnovne površine. Glavna svrha međupremaza je osigurati:

- dobru kemijsku otpornost,
- zaštitu od vlage,
- visoku koheziju,
- čvrstu vezu između završnog i temeljnog premaza,
- odgovarajuću debljinu premaza.

Završnim premazima postižu se kriteriji vezani za sjaj površine, nijansu boje, lakoća čišćenja, a također imaju i ulogu u zaštiti od utjecaja okoline. Zadnji se nanose povrhu svih premaza, ponekad imaju i specijalnu namjenu kao npr. zaštita od požara ili protuklizno djelovanje i sl. Značajke koje moraju zadovoljiti završni premazi su:

- otpornost sustava premaza,
- zaštita od utjecaja okoline,

- zaštita od trošenja,
- dekorativni učinak, tj. lijepi izgled.

Premazi se mogu nanositi na razne načine, a neki od njih su pomoću:

- četki,
- valjaka,
- lopatica,
- uranjanja,
- prskanja,
- prelijevanja, itd.

Pomoću četki i kistova nanose se premazi bojanjem, pri čemu se četka sastoji od snopova biljnih ili sintetičkih vlakana, ponekad i životinjskih. Četkanje se može obaviti bez dodataka razrjeđivača, pa je to ujedno i prednost jer je takav premaz deblji. Četkanjem se premaz nanese u površinu, što je osobito važno kod nanošenja temeljnog premaza, dok je veći nedostatak ovog postupka, niska produktivnost zbog brzine premazivanja, te neravnomjernost debljine premaza zbog pruga koje nastaju od kista. Na slici 4.12. prikazan je kist za bojanje. [1,16]



Slika 4.12. Kist za bojanje [17]

Lopaticama se mogu nanositi premazi u obliku paste gdje se dobiju deblje prevlake koje su hrapave i neravnomjerne. Najčešće se izrađuju od čelika. Postupak nanošenja sličan je četkanju. Slika 4.13. prikazuje lopatice za nanošenje premaza.[1,16]



Slika 4.13. Lopatice za nanošenje premaza [18]

Bojanje valjcima je puno brži proces a time i produktivniji, pogotovo ako se radi o velikim površinama, kao npr. limene ploče i sl. Sloj koji se nanosi valjcima je fino raspoređen ali se takav premaz slabije utrljava na površinu, u odnosu na četkanje. Slika 4.14. prikazuje valjak za bojanje.[1]



Slika 4.14. Valjak za bojanje [19]

Boje i lakovi se mogu nanositi i prskanjem pod stlačenim zrakom. Ovaj postupak odvija se uz pomoć pištolja u koji se uvodi zrak pod tlakom od 0,12 do 0,5 MPa, a također se uvodi i premazno sredstvo te se raspršuje. Na slici 4.15. može se vidjeti primjer zračnog prskanja. [1]



Slika 4.15. Zračno prskanje [8]

4.2. Korištenje korozivskih postojanih materijala

Izbor optimalnoga konstrukcijskog materijala, vrlo je važan zadatak konstruktora, pri čemu treba voditi računa o tehničkim i ekonomskim kriterijima, koji pri tom utječu na ukupnu konkurentnost proizvoda.

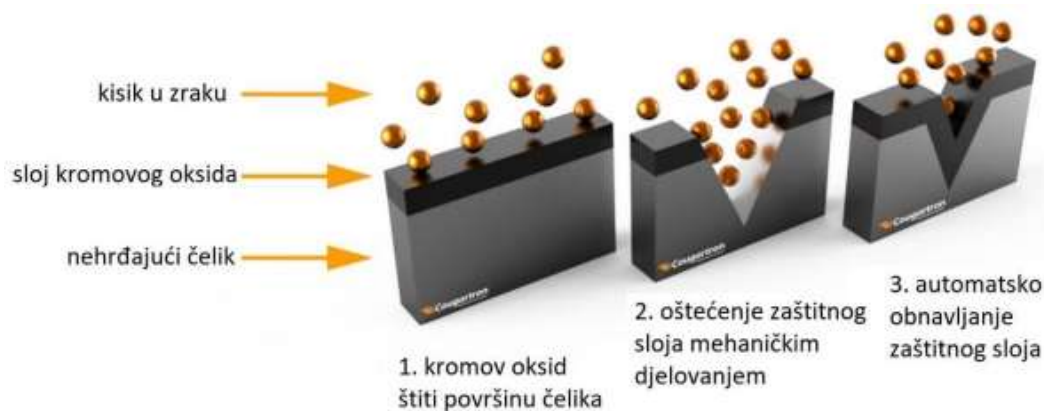
Kada se kaže da je materijal korozivski postojan u odnosu na drugi materijal, pri tome se podrazumjeva da takav materijal ima veću otpornost prema koroziji u istim radnim uvjetima. Drugim riječima, materijal takvih karakteristika ima manje intenzivno površinsko razaranje, te neželjene promjene u mikrostrukturi. Tablica 4.1. prikazuje relativnu otpornost na koroziju pojedinih nezaštićenih materijala. [1]

Tablica 4.1. Ocjene otpornosti na koroziju pojedinih materijala [1]

Vrsta materijala	Industrijska atmosfera	Slatka voda	Morska voda	H ₂ SO ₄ (5-15%)	Lužina (8%)
niskouglični čelik	1	1	1	1	5
sivi lijev	4	1	1	1	4
čelik s 4...6 %Cr	3	3	3	1	4
18 %Cr i 8 %Ni nehrđajući čelik	5	5	4	2	5
18 %Cr i 35 %Ni nehrđajući čelik	5	5	4	4	4
„monel“ (70 %Ni i 30 %Cu)	4	5	5	4	5
nikal	4	5	5	4	5
bakar	4	4	4	3	3
mjed (85 %Cu i 15 %Zn)	4	3	4	3	1
Al-bronca	4	4	4	3	3
novo srebro (65 %Cu, 18 %Ni, 17 %Zn)	4	4	4	4	4
aluminij	4	2	1	3	1
Al-Cu legura	3	1	1	2	1

Ocjene: 1 = slaba - brzo razaranje; 2 = osrednja - privremena upotreba; 3 = dobra - umjereno korištenje; 4 = vrlo dobra - pouzdano korištenje; 5 = izvrsna - neograničeno korištenje

Nehrđajući čelici imaju veliku primjenu kako u industrijskim postrojenjima tako i npr. u morskom okruženju, upravo zbog svoje visoke korozijske postojanosti. Dobru korozijsku postojanost imaju Cr-Ni čelici (nehrđajući čelici), na način da spontano stvaraju film debljine 1-10 nm kromovih oksida (Cr₃O₂) u prisutnosti kisika, kao što se može vidjeti sa slike 4.16.



Slika 4.16. Stvaranje zaštitnog sloja Cr₃O₂ [20]

Nehrđajući čelici primjenjuju se u primjerice petrokemijskoj, kemijskoj, farmaceutskoj, automobilskoj industriji, u brodogradnji, arhitekturi, pa sve do primjene u svakodnevnom životu. Veliku prednost imaju zato što su reciklabilni i gotovo su sve češće u upotrebi.

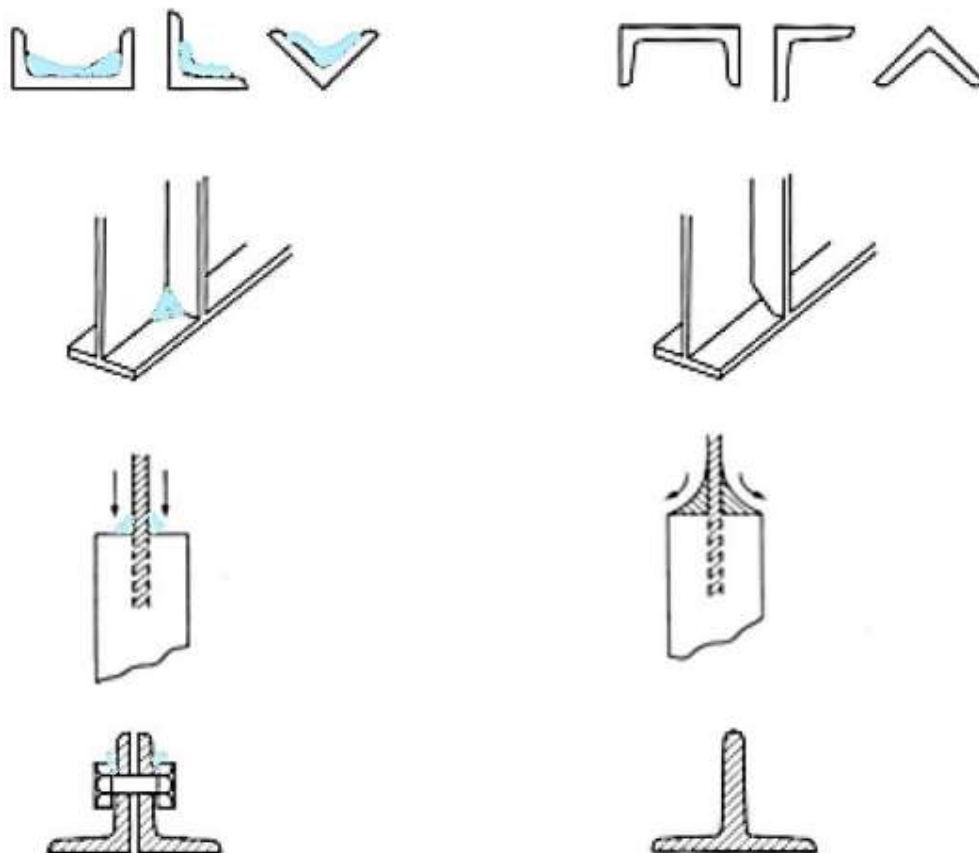
4.3. Tehnološko-konstruktivna rješenja

Prilikom konstruiranja novih proizvoda ili pogona treba voditi računa o tehnološko-konstruktivnim rješenjima te se tako se mogu uštedjeti velika sredstva. Pravilnim oblikovanjem čeličnih konstrukcija uz pomoć projektnih rješenja i tehnologije izrade, mogu se mnogi korozivni procesi usporiti. Bitno je znati kako oblikovati materijal, kako bi se materijal što bolje zaštitio.

Treba birati onakav tehnološki proces izrade, koji će dati proizvode sa što homogenijom strukturom i teksturom, sa vrlo glatkom površinom i čim manje zaostalih napetosti. Da bi se sve to ostvarilo, potreban je timski rad između tehnologa i konstruktora, ali i stručnjaka za koroziju, kako bi se postigla optimalna korozivna otpornost konstrukcije. U nastavku su navedene smjernice kojih se treba pridržavati:

- konstrukciju oblikovati tako da se na njoj ne zadržava voda, odnosno osigurati njezino otjecanje,
- koristiti gdje je god moguće zavareni spoj, jer su vijčani i zakovični spojevi skloni koroziji u procjepu,
- koristiti korozivno otporne materijale (metale i nemetale),
- osigurati lako pražnjenje i čišćenje rezervoara, spremnika, i sl.,
- mehanička naprezanja svesti na minimum, kako bi se umanjila opasnost od napetostne korozije,
- kod cjevovodnih sistema izbjegavati oštre zavoje da ne dođe do erozijske korozije,
- zbog sprečavanja galvanske korozije, izbjegavati dodir različitih metala u galvanskom nizu,
- izbjeci kontakt s agresivnim česticama,
- izbjeci intenzivno lokalno zagrijavanje, jer se brzina korozije povećava s porastom temperature,
- izbjegavati mjesta gdje se nakuplja vlaga, gdje su temperaturne razlike, lokalna naprezanja i sl. [1]

Na slici 4.17. mogu se vidjeti neki primjeri dobrog (desno) i lošeg (lijevo) konstrukcijskog rješenja. Vrlo je bitno da voda, prljavština i sl., ne ostaju na istom mjestu, odnosno da se osigura njihovo otjecanje, te da nema nikakvih prepreka prilikom prolaza plinova ili tekućina. Nakupljanje vode je prikazano plavom bojom na slici.



Slika 4.17. Primjer dobrog i lošeg konstrukcijskog rješenja [8]

4.4. Anodna i katodna zaštita

Prilikom spajanja metala pozitivnim polom npr. akumulatora ili sa drugim metalom čiji je elektrokemijski potencijal pozitivniji, tako nastala anoda početi će se otapati, sve dok se ne pasivira. Bitno je da taj period traje što kraće, kako bi prije nastao zaštitni sloj koji pasivira metal. Primjerice željezo je moguće anodno polarizirati te zaštititi u otopini sumporne kiseline. Samopasivacija nekih metala uz prisutnost elektrolita i kisika iz zraka se često događa, pa se podrazumijeva da anoda samo održava pasivno stanje. Postoji i mogućnost razaranja nastalog sloja zaštite upravo visokim polarizacijskim naponom. Anodna zaštita nije uobičajena, jer se samo u određenim slučajevima može dobiti odgovarajući i dugotrajan sloj zaštite. Glavni nedostatak anodne zaštite je visoka cijena opreme. [20]

Katodna zaštita nastaje kada se metal u prisutnosti elektrolita spoji sa negativnim polom izvora istosmjerne struje, ili pak sa metalom koji ima niži elektrokemijski potencijal. Postoje dva postupka katodne zaštite, prvi pomoću vanjskog izvora istosmjerne struje, a naziva se još i elektro zaštita (metal spojen na negativni pol), te metal spojen sa negativnijim metalom (galvanska anoda), ili tzv. protekorna zaštita. Oba postupka se temelje na istim elektrokemijskim osnovama, pa je glavna razlika ta što kod elektro zaštite nema ograničenja pri izboru vrste metala niti u vidu jakosti struje, za razliku od protekorne koja ima takva ograničenja. [20]

5. ZAŠTITA OD KOROZIJE PRIMJENOM INHIBITORA KOROZIJE

Inhibitori korozije definiraju se kao tvari anorganskog ili organskog podrijetla, dodane u agresivni medij, gdje pri malim koncentracijama uvelike mogu smanjiti brzinu korozije legura i metala, do nekih optimalnih vrijednosti (0,1 mm/god). Korištenje inhibitora u današnje vrijeme ima posebno mjesto što se tiče raširenosti primjene i specifičnosti zaštite.

Vrlo često se inhibitorima formira barijera, odnosno sloj korozijskih produkata ili pak tanki film. Pomoću inhibitora moguće je smanjiti utjecaj agresivne okoline šticećenog metala. Neki od načina djelovanja inhibitora su:

- induciranjem uspostavljanja debljeg korozijskog produkta,
- adsorpcija na površini korozivnog materijala u obliku tankog sloja,
- mijenjanje svojstva okoline

Prilikom odabira odgovarajućih inhibitora, mora se voditi računa o metalu koji se štiti, u kakvoj se okolini nalazi takav metal, koji uvjeti vladaju u okolini metala kao npr. tlak, protok, temperatura i sl., djelotvornosti inhibitora, toksičnosti, ekonomičnosti, itd. Iz tablice 5.1. može se vidjeti vrste inhibitora korozije za vodene otopine, te njihova tražena svojstva nekad pa do danas. [21]

Tablica 5.1. Vrste inhibitora te njihova tražena svojstva [11]

Vremenski period	Traženo svojstvo	Vrsta inhibitora
prije 1960.	djelotvornost	kromati, fosfati, nitrati, borati, silikati, inhibitori s cinkom
1960.-1980.	ekonomičnost	polifosfati, glukonati, molibdati, vitamini
od 1980.	ekološka prihvatljivost	tanini, prirodni polimeri, vitamini

Činjenica je da veliki broj djelotvornih inhibitora sadrži toksičnost, pa upravo zbog njihove široke primjene u industrijskim procesima, nameće se potreba da se zamjene prihvatljivim ekološkim inhibitorima. To znači da nisu toksični za ljude, a također ni za organizme s kojima su u doticaju i da su biorazgradivi.

5.1. Podijela inhibitora

Jedna od najčešćih podijela inhibitora je prema načinu njihova djelovanja, a to su:

- anodni inhibitori,
- katodni inhibitori,
- miješani (anodno-katodni) inhibitori.

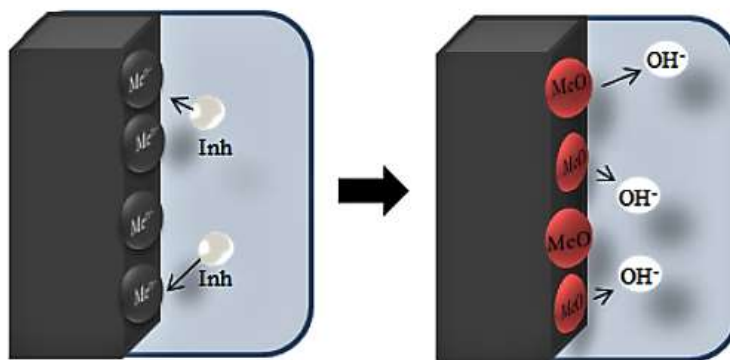
Inhibitori se mogu podijeliti i prema sastavu i značajkama na:

- organske i anorganske,
- alkalne i neutralne,
- hlapljive i nehlapljive,
- oksidirajuće i neoksidirajuće i dr.

S gledišta sigurnosti, inhibitori se dijele na sigurne i opasne inhibitore. „Sigurni“ inhibitor (u nedovoljnoj koncentraciji) omogućiti će nastavak jednolikog tipa korozije sa brzinom koja nije veća nego što je ona u neinhibiranom sustavu, dok pojačanu koroziju, odnosno mjestimičnu koroziju omogućava „opasni“ inhibitor, čak i goru, nego kad nije prisutan inhibitor.

5.1.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori se nazivaju i pasivirajući inhibitori jer povećavaju anodnu polarizaciju te pomiču potencijal korozije u katodnom smjeru. Na slici 5.1. je prikazan mehanizam djelovanja anodnih inhibitora. [1]



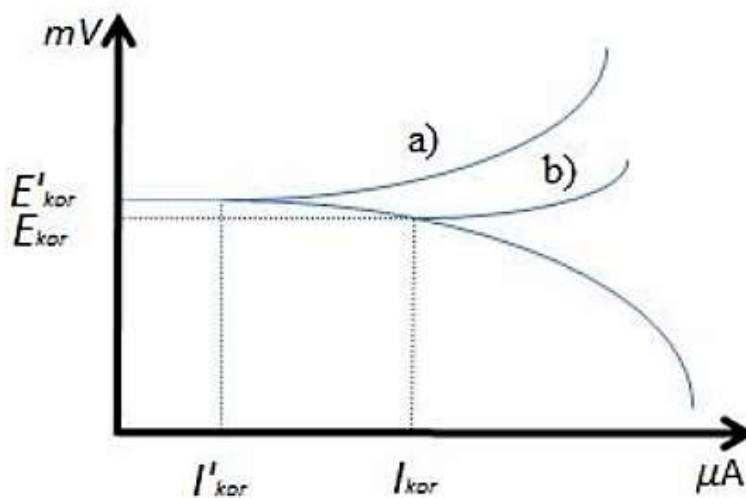
Slika 5.1. Djelovanje anodnih inhibitora [9]

Sa slike 5.1. može se vidjeti da metalni ioni Me^+ nastali na anodi, reagiraju s OH^- ionima koji su nastali hidrolizom inhibitora, te tako dolazi do stvaranja zaštitnog sloja. Vrlo je bitno odrediti koncentraciju anodnih inhibitora prilikom njihovog korištenja, jer uz nedovoljnu koncentraciju, ne pasiviraju čitavu površinu metala, pri tom osjetno smanjujući anodnu površinu, a povećavajući katodnu površinu, a posljedica toga je stvaranje rupičaste korozije.

Jedni od bitnih pasivatora (anodni inhibitori), odnosno topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su primjerice kromati (CrO_4^{2-}), molibdati (MoO_4^{2-}), nitriti (NO_2^-), vanadati (VO_3^-), te volframati (WO_4^{2-}), prevode Co, Ni, Fe i njihove legure u pasivno stanje, te snažno koče proces korozije u lužnatim otopinama sa pH vrijednosti od 5 do 9.

Anodni inhibitori u koje spadaju i tzv. taložni inhibitori, gdje sa ionima konstrukcijskog metala, koji su nastali na anodama, čine slojeve netopljivih produkata korozije. Takav inhibitor je primjerice vodeno staklo tj. Na-silikat, pri čemu tvori sloj silikagela na anodama. [1]

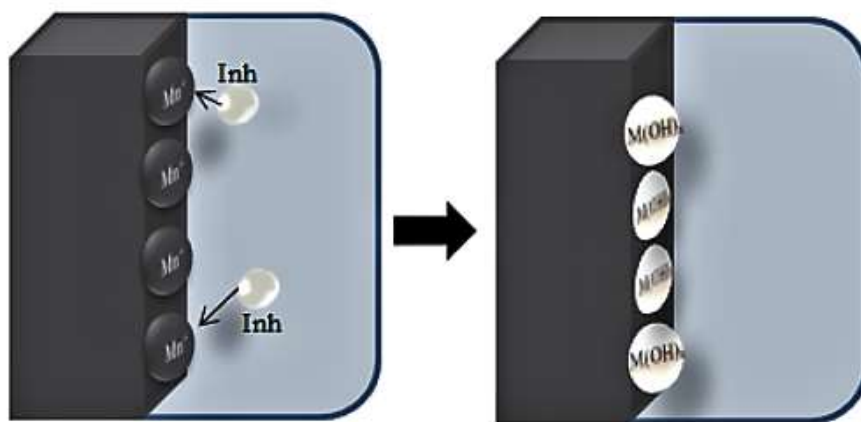
Korozijski potencijal se povećava koristeći anodni inhibitor u otopini, dok se korozijska struja smanjuje. Sklonost povećavanja pasivacije metala određuju anodni inhibitori. Na slici 5.2. može se vidjeti potenciostatski polarizacijski dijagram metala u otopini, sa vidljivim utjecajem inhibitora na anodnu reakciju (a) te bez inhibitora (b).



Slika 5.2. Polarizacijski dijagram sa anodnim inhibitorom (a) i bez inhibitora (b) [9]

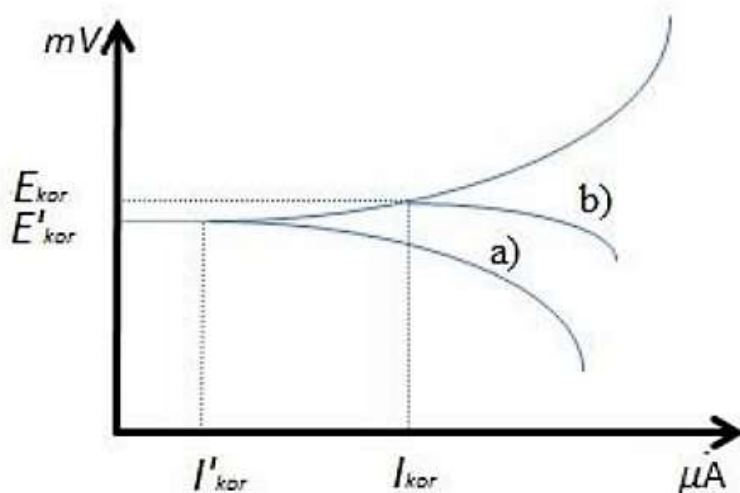
5.1.2. Katodni inhibitori

Pomoću katodnih inhibitora, usporava se katodna reakcija, (redukcija kisika ili vodika), ili mogu djelovati i kao taložni inhibitori, te tako stvarajući na lokalnim katodama produkte koji nisu topljivi. Ovakvi inhibitori su lužnati, te se zbog toga oslobađaju metalni ioni Me^+ , koji pri tom čine spojeve koji nisu topivi te se talože na katodnim mjestima. Film koji nastaje na površini metala, smanjuje brzinu redukcije korozivne ćelije. Funkcioniranje katodnih inhibitora je prikazano na slici 5.3.



Slika 5.3. Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora [9]

U lužnatim, neutralnim i slabo kiselim otopinama, gdje je katodna reakcija korozivnog procesa redukcija kisika, koji je apsorbiran iz zraka, vrlo često se rabe tzv. katodni taložni inhibitori (kalcijeve i cinkove soli). Slika 5.4. prikazuje polarizacijski dijagram sa katodnim inhibitorom (a), bez inhibitora (b). [1] Primjenom katodnih inhibitora smanjuje se korozivna struja ali i korozivni potencijal.

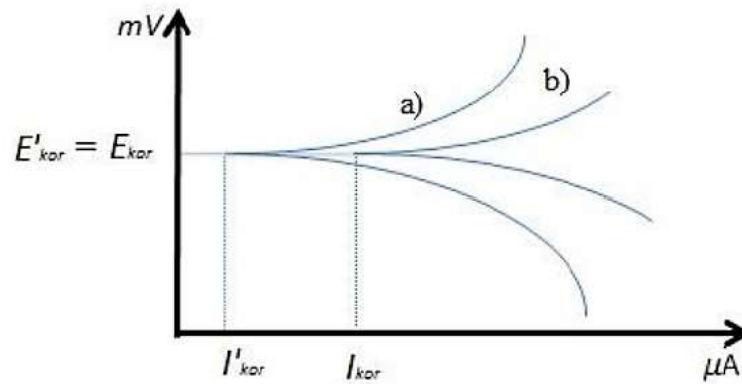


Slika 5.4. Polarizacijski dijagram sa katodnim inhibitorom (a) i bez inhibitora (b) [9]

5.1.3. Mješoviti inhibitori

Ovakva vrsta inhibitora ima dvostruko djelovanje, odnosno koči katodnu i anodnu reakciju. Može se razlikovati fizikalno, tj. adsorpcijsko gomilanje ili monomolekulska gomilanje. U poznate mješovite inhibitore ubrajaju se škrob, tanin, želatina, K-glukonat, agar-agar. Visoki stupanj inhibicije, postiže se sa fosforinim i sumpornim spojevima, ali zbog njihove otrovnosti, treba ih oprezno koristiti.

Utjecaj mješovitog inhibitora, moguće je vidjeti iz polarizacijskog dijagrama metala sa slike 5.5., pri čemu se vidi da primjenom ovakvog inhibitora korozijski potencijal se ne mijenja, ali se smanjuje korozijska struja.

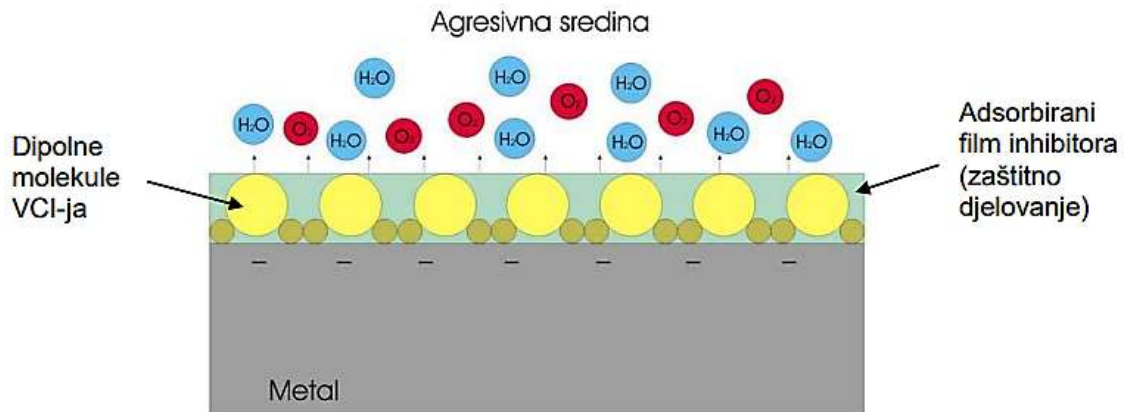


Slika 5.5. Polarizacijski dijagram metala u otopini: sa miješanim inhibitorom (a) i bez inhibitora (b) [9]

5.1.4. Hlapljivi inhibitori

Hlapljivi inhibitori imaju glavnu ulogu među postojećim inhibitorima, a nazivaju se i VCI (engl. *Volatile Corrosion Inhibitor*) inhibitori. Hlapljivi inhibitori su organske tvari koje su u čvrstom stanju, te imaju visok tlak para, kako bi sublimacijom, tj. izravnim isparavanjem čvrste faze, učinile nekorozivnim okolni plin ili zrak. Mogu se koristiti kao prah, a njihovom alkoholnom otopinom mogu se natapati i papiri. [22]

VCI-i prilikom isparavanja dolaze do svih dijelova metalne površine, te je pokrivaju, a u dodiru sa metalnom površinom para VCI-ja kondenzira se u monomolekularni film te on putem ionskog djelovanja štiti metal, kao što se može vidjeti sa slike 5.6.



Slika 5.6. Djelovanje hlapljivog inhibitora korozije [22]

Molekule organskih inhibitora su dipolne, pri čemu se pozitivni dio molekule veže za metal (-), dok je negativni dio hidrofoban, tj. odbija kisik i vodu, te je okrenut prema mediju i tako štiti materijal od agresivne okoline. VCI-i se koriste kod primjerice skladišnog ili transportnog konzerviranja metalnih predmeta, gdje se stavljaju unutar zaštitnih omota, a para inhibitora unutar omota se otapa u fimu vlage, tj. kondenzatu koji nastaje na površini metala koji je konzerviran, i tako čuva od nastanka korozije. [22]

5.2. Optimalna koncentracija inhibitora

Vrlo je bitno odrediti odgovarajuću koncentraciju inhibitora, iz razloga što svaka koncentracija nije djelotvorna, te je ujedno premala ili prevelika koncentracija inhibitora vrlo opasna, jer umjesto da spriječi koroziju, može pospješiti njezin nastanak. Uloga inhibitora nije samo spriječavanje nastanka korozije, drugim riječima, oni inhibitori koji nisu prisutni u dovoljnoj količini, mijenjaju samo raspodjelu, ali ne i intenzitet korozije.

Zbog toga je vrlo bitno, za svaki pojedinačni sustav pokušati odrediti optimalnu koncentraciju inhibitora, koja će sigurno štititi od korozije. Sa druge strane gledišta upravo zbog ekonomskih i ekoloških razloga, treba izbjegavati suvišu potrošnju inhibitora. Pokrivenost površine metala adsorbiranim inhibitorom, može se izraziti odnosom brzine korozije metala u otopini sa i bez inhibitora, a računa se prema izrazu (5.1.): [11]

$$\theta = \frac{k_0 - k_i}{k_i} \quad (5.1.)$$

pri čemu je:

θ - pokrivenost površine metala inhibitorom

k_0 - brzina korozije u sustavu bez inhibitora

k_i - brzina korozije u sustavu sa inhibitorom

5.3. Učinkovitost inhibitora

Faktorom usporenja tj. retardacije (f_u) može se izraziti uspješnost inhibicije f_u :

$$f_u = \frac{(v_{kor})_{ni}}{(v_{kor})_i} \quad (5.2.)$$

drugim riječima stupnjem inhibicije μ_i :

$$\mu_i = \frac{(v_{kor})_{ni} - (v_{kor})_i}{(v_{kor})_{ni}} \cdot 100\% \quad (5.3.)$$

gdje je brzina korozije u neinhibiranom mediju $(v_{kor})_{ni}$ dok izraz $(v_{kor})_i$ predstavlja brzinu korozije u inhibiranom mediju. O mnogim čimbenicima ovisi optimalno područje koncentracije inhibitora, a neki od njih su vrsta materijala, pH-vrijednost elektrolita, te njegova koncentracija i temperatura, ali i vrsta inhibitora.

5.4. Efekt sinergije

Primjena kombinacije katodnih i anodnih inhibitora je vrlo raširena zbog sinergijskog djelovanja dvaju ili više inhibitora u smjesi, tj. njihovo miješanje zajedno daje veći učinak od sume njihovih pojedinačnih djelovanja.

Jedan od razloga zašto se koristi više inhibitora, je taj da su određeni inhibitori djelotvorni samo za ograničeni broj metala, te onda zaštita višemetalnih sustava zahtijeva prisutnost više inhibitora, dok je drugi razlog pojedinačna prednost anodnih i katodnih inhibitora. Takav učinak može se uočiti kod inhibicije pitke vode smjesom vapnenog mlijeka s vodenim staklom ili polifosfatima, tj. pri inhibiciji ogrijevne i rashladne vode kromatima, boratima, nitritima, te vodenim staklom i polifosfatima. [2]

Smjesama polifosfata i kromata, inhibiraju se industrijske rashladne otopine na osnovi $MgCl_2$, $NaCl$ i $CaCl_2$, gdje je vrlo bitna veća koncentracija inhibitora za veće udjele klorida, a ponekad se dodaju i Na-benzonat, fosfati, silikati i nitriti. Morska voda inhibira se nitritima i fosfatima.

Smjese inhibitora za goriva i maziva sadrže nitrite, amine, te organske spojeve sa sumporom, a isto vrijedi i za sredstva za hlađenje i podmazivanje kod obrade odvajanjem čestica i pri plastičnoj deformaciji.

5.5. Primjena inhibitora korozije

Primjena inhibitora korozije je vrlo raširena u mnogim tehničkim područjima, a osobito tamo gdje se pojedine metode zaštite od korozije nisu uspješno pokazale. Inhibitori se koriste u sustavima grijanja i hlađenja, u kemijskoj industriji, prilikom postupaka dobivanja i prerade nafte, u raznim parnim kotlovima, zatim kod podmazivanja i hlađenja tijekom procesa obrade rezanjem, kod nagrizanja metalnih površina kiselinama, za zaštitu strojeva i opreme prilikom transporta i sl. te se tako mogu postići značajne uštede i omogućava kvalitetniji rad. [1]

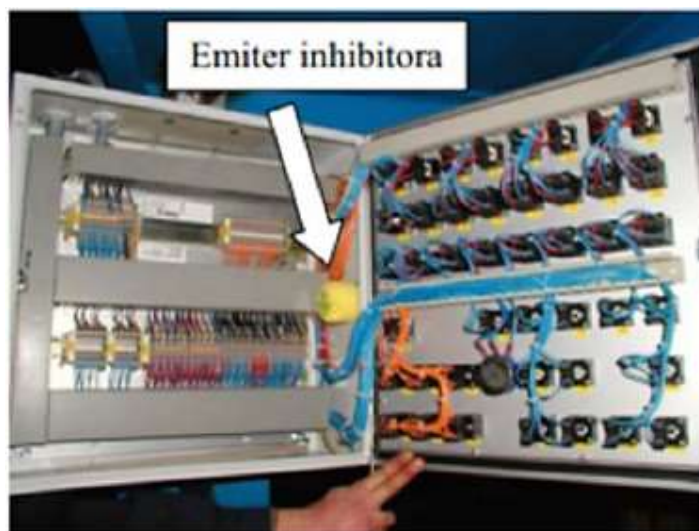
Vrlo su dobri u zaštiti od korozije kod šupljih predmeta, pa tako i u zaštiti unutarnje površine cijevi, kao što se može vidjeti sa slike 5.7. Pomoću inhibitora korozije moguće je spriječiti i pukotine koje su nastale uslijed djelovanja napetosne korozije ili pak vodikove bolesti metala, te korozijskog umora. [1]



Slika 5.7. Zaštita unutrašnjosti cijevi praškastim inhibitorima [22]

Vrlo često se inhibitori koriste kao zaštita za postrojenja s potpuno kružnim tokom elektrolita, a ponekad i kod postrojenja sa djelomično kružnim, te protočnim tokom. Inhibitori imaju zaštitna svojstva čak i pri 100% relativnoj vlažnosti, te su stoga električne i elektroničke komponente opreme, dobro zaštićene u vrlo lošim uvjetima.

Na slici 5.8. je prikazana primjena inhibitora prilikom zaštite električnih sklopova u upravljačkom ormariću, dok se na slici 5.9. može vidjeti inhibitor koji se koristi za zaštitu električnih kontakata.



Slika 5.8. Primjena inhibitora kod električnih sklopova [22]



Slika 5.9. Primjena inhibitora kod zaštite električnih kontakata [22]

6. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je elektrokemijsko ispitivanje korozije niskolegiranog čelika oznake EN 51CrV4 u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a uz primjenu odgovarajućih inhibitora korozije. Cilj ispitivanja bio je utvrditi ujecaj inhibitora na korozijsko ponašanje niskolegiranog čelika u otopini koja predstavlja umjetnu morsku vodu.

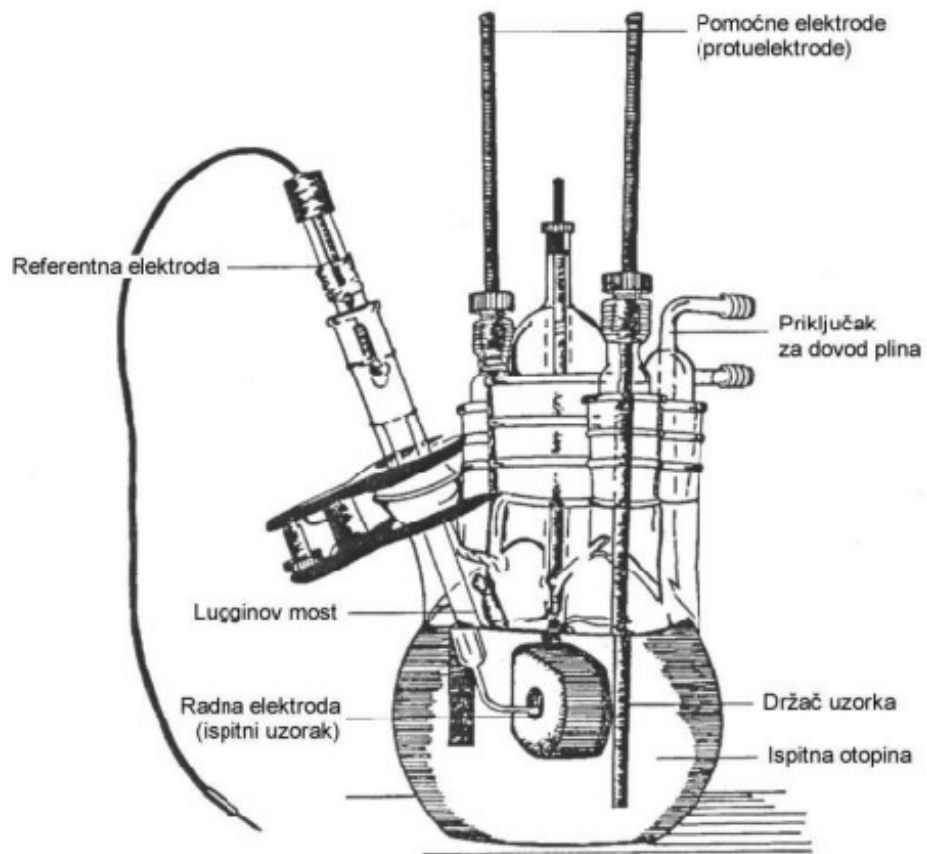
Eksperimentalni dio sastojao se od pripreme elektrolita i uzoraka, pripreme i spajanja aparature za elektrokemijsko ispitivanje, te ispitivanja i analize rezultata. Ispitivanje je provedeno u laboratoriju Zavoda za inženjerstvo materijala Tehničkog fakulteta u Rijeci.

6.1. Elektrokemijsko ispitivanje korozije istosmjernom strujom

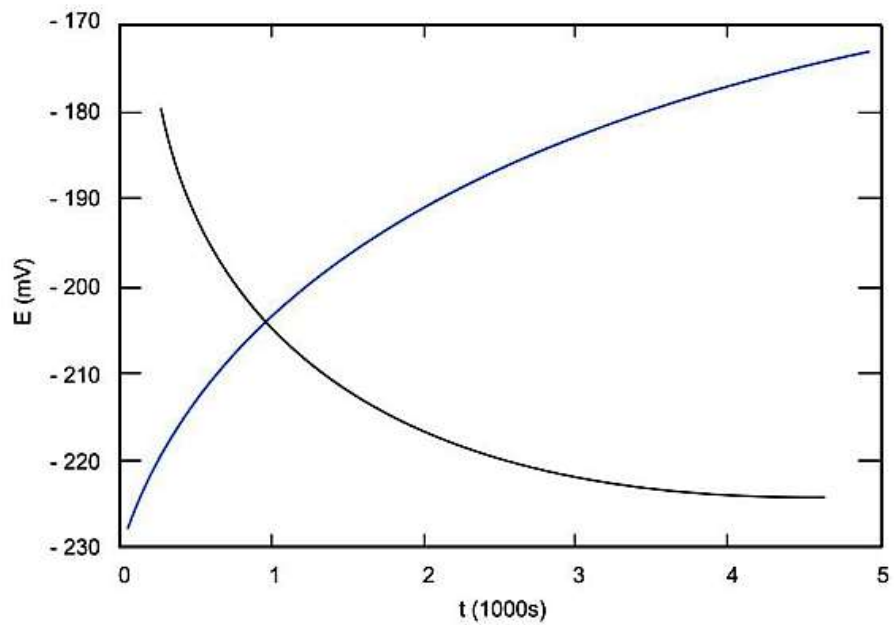
Elektrokemijsko ispitivanje korozije je mjerna tehnika kojom se dobivaju podaci o korozijskom ponašanju metala u određenom vremenu i elektrolitu. U tu svrhu koriste se elektronički potencijostati, kojima se primjenjuje potencijostatička polarizacija, odnosno metoda koja na ispitnom uzorku uspostavlja određeni potencijal te se mjeri struja odziva sustava. Ispitivanje se odvija koristeći peterogrlnu ispitnu ćeliju sa odgovarajućim rasporedom elektroda, kao što je prikazano na slici 6.1.

Ispitni uzorak je u obliku valjka promjera $\varnothing 16$ mm i postavlja se u držač, pri čemu je elektrolitu izložena površina od 1 cm^2 , i kao takav čini radnu elektrodu. Potencijal radne elektrode mjeri se pomoću referentne elektrode poznatog potencijala, a najčešće se koristi zasićena kalomel elektroda (ZKE) gdje se pomoću tzv. Lugginovog mosta približava radnoj elektrodi. Protuelektrode, tj. pomoćne elektrode su vodiči koji zatvaraju strujni krug, te su izrađene od korozijski postojanog materijala (platina, grafit).

Prvi dio u elektrokemijskom ispitivanju sastoji se od stabilizacije sustava uzorak-elektrolit, odnosno između protuelektrode i radne elektrode ostavlja se otvoreni električni krug, dok se promjena potencijala između tih dviju elektroda prati kao funkcija vremena. Na taj način se dobiva krivulja u dijagramu $E-t$ koja ovisno o vrsti ispitnog materijala, poprima neke od oblika kao sa slike 6.2.



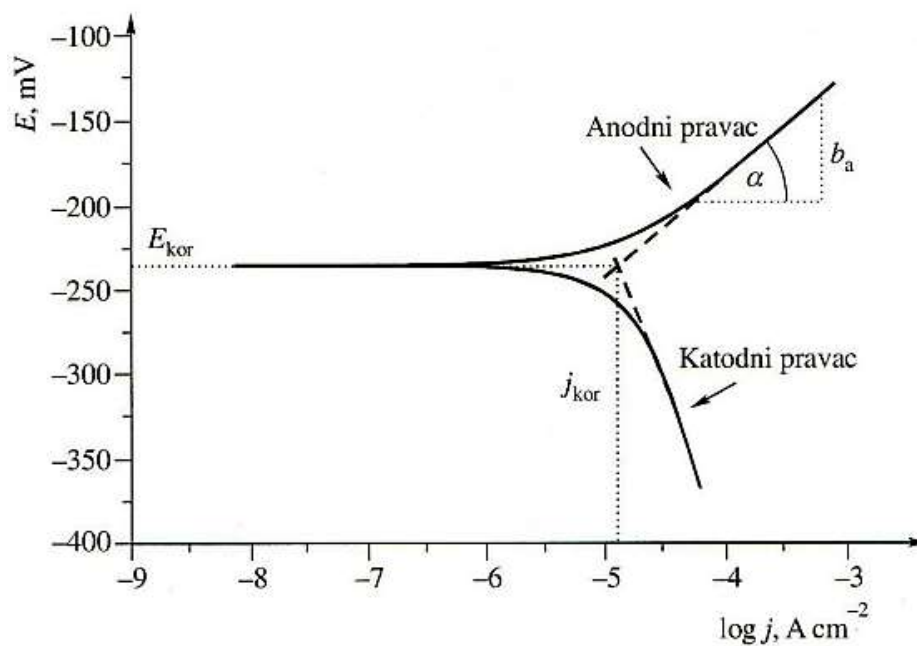
Slika 6.1. Elektrokemijska ispitna ćelija [23]



Slika 6.2. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{OC} [23]

Nakon proteka određenog vremena krivulja uspostavlja približno stacionarno stanje koje odgovara vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga E_{OC} . Pomoću vremenske promjene vrijednosti potencijala moguće je vidjeti korozijsko ponašanje ispitnog materijala u određenom elektrolitu. Pomak potencijala prema pozitivnijim vrijednostima pokazuje plava krivulja na dijagramu, te je znak uspostavljanja otpora materijala prema korozijskom djelovanju elektrolita. Crna krivulja na dijagramu ukazuje na suprotni slučaj, tj. materijal se korozijski troši.

Kada je određen potencijal otvorenog strujnog kruga, pristupa se metodi Tafelove ekstrapolacije, gdje se radna elektroda polarizira na potencijal $E_{OC} \pm 250$ mV. Ekstrapolacijom linearnih dijelova katodne i anodne krivulje, dobiva se točka prema kojoj se određuje vrijednost korozijskog potencijala E_{kor} te gustoće korozijske struje j_{kor} što se može vidjeti sa slike 6.3.



Slika 6.3. Određivanje korozijskog potencijala E_{kor} i gustoće korozijske struje j_{kor} pomoću Tafelove ekstrapolacije [23]

6.2. Ispitni materijal – 51CrV4

Materijal koji je korišten u eksperimentalnom dijelu rada je čelik oznake 51CrV4. To je opružni tip čelika koji uz dodatak vanadija postiže veću tvrdoću, toplinski se vrlo lako obrađuje i posjeduje veliku čvrstoću. Ovakva vrsta čelika najčešće se isporučuje u valjanom stanju. Ima izvrsnu otpornost na abraziju i udarce, te nudi odličnu žilavost što ga čini prikladnim za dijelove izložene vibracijama i udarnim opterećenjima. Što se tiče zavarivanja ovoga čelika, moguće je, ali je potrebno prethodno izvršiti zagrijavanje i smanjenje naprezanja nakon zavarivanja, odnosno zavarivanje je potrebno izvršiti u žarenom stanju.

Vrlo često se koristi u dijelovima strojeva sa velikim opterećenjem, kao npr. osovine, zupčanci, te također u dijelovima ručnog alata. Njegova primjena je vrlo široko zastupljena u industriji motornih vozila i općenito u strojarstvu gdje je potrebna visoka vlačna čvrstoća i žilavost. Osnovna mehanička svojstva ovog čelika prikazana su u tablici 6.1. [24]

Uzorci su prije ispitivanja toplinski obrađeni postupkom poboljšavanja. Poboljšavanje je toplinska obrada čelika, a sastoji se od kaljenja i popuštanja. Postupak kaljenja sastojao se od ugrijavanja na temperaturu austenitizacije (850 °C), progrijavanja i držanja na toj temperaturi (ukupno 15 min) te naglog ohlađivanja u ulju. Postupak popuštanja sastojao se od ugrijavanja na temperaturu popuštanja (600 °C), progrijavanja i držanja na toj temperaturi (ukupno 1 h) te ohlađivanja na zraku.

Tablica 6.1. Osnovna mehanička svojstva čelika 51CrV4 [24]

Vlačna čvrstoća, R_m [MPa]	667
Granica tečenja, $R_{p0,2}$ [MPa]	412
Istezljivost materijala, A [%]	23

Kemijski sastav čelika 51CrV4 je prikazan u tablici 6.2.

Tablica 6.2. Maseni udio elemenata u sastavu čelika 51CrV4 [24]

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	V (%)
0,47 – 0,55	0,1 – 0,4	0,17 – 1,1	do 0,02	0,008	0,9 – 1,2	0,1 – 0,25

Prilikom provođenja elektrokemijskog ispitivanja potrebno je znati ekvivalentnu masu legure E_k , a računa se prema izrazu (6.1.):

$$E_k = \sum \frac{Mf}{n} \quad (6.1.)$$

pri čemu je M – atomska masa legiranih elemenata; n – broj valentnih elektrona pojedinog elementa potrebnog za oksidaciju u korozivskom procesu; f – udio legiranih elemenata u leguri (iz tablice 6.2.).

Ekvivalentna masa definira se kao ona masa tvari koja troši 1 mol elektrona u oksidacijsko-redukcijskom procesu. [23] Za čelik 51CrV4 iznosi 27, 714 grama. Gustoća čelika 51CrV4 je 7,85 g/cm³.

6.3. Ispitni medij

Prvi korišteni medij bila je 3,5%-tna otopina NaCl-a, u koju su kasnije dodavani inhibitori. Mješanjem 750 ml destilirane vode i 26,25 g NaCl-a dobivena je 3,5 % otopina NaCl-a. Korišteni inhibitori nisu toksični, niti opasni za rukovanje, za razliku od većine inhibitora s kojima treba oprezno rukovati. Ispitivanja su provedena korištenjem tri inhibitora, a to su glicerol, natrijev tiosulfat pentahidrat te natrijev hidrogenkarbonat (soda bikarbona), u koncentracijama od 4% masenog udjela inhibitora na 750 ml destilirane vode.

Glicerol je organski spoj poznat kao glicerol, a riječ je o bistroj i želatinskoj tekućini bez mirisa i slatkastog je okusa. Može se dobiti fermentacijom šećera ili pak sintetski (metodom šećernog vrenja), hidrolizom, te iz životinjske ili biljne masti. Gušći je od vode a njegova viskoznost je 1500 puta veća od vode. Glicerol je vrlo higroskopan, što znači da ima svojstvo zadržavanja i upijanja vode iz okoline. Vrlo često se koristi u mnogim industrijskim i potrošačkim proizvodima, kao npr.

deterdženti, lijekovi, kozmetika, hrana, piće, boje i sl. Ima primjenu i u kemijskoj industriji, duhanskoj, tekstilnoj, te u automobilskoj i aeronautičkoj industriji. [25]

Glicerin je topiv u vodi i ima sposobnost vlaženja, a također snižava točku leđišta vode. Siguran je za korištenje i nije toksičan. Pogodan je za korištenje kao inhibitor korozije za više različitih vrsta metala, a služi i kao rashladno sredstvo u motorima te sprječava nastanak korozije u rashladnim sistemima motora sa unutarnjim izgaranjem. [26]

Natrijev tiosulfat pentahidrat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) je kemijski spoj natrija, sumpora i kisika, a vrlo često se naziva i antiklor. U obliku je kristala, bezbojan i bez mirisa te je topljiv u vodi. Koristi se kod uklanjanja tragova klora nakon izbjeljivanja tkanina, te kao protuotrov prilikom trovanja živom i drugim teškim metalima i cijanidima. Ima primjenu u prehrambenoj industriji, industriji kože, u medicini te tekstilnoj industriji. [27] Također pokazuje otpornost prema korozijskom djelovanju. Natrijev tiosulfat se pokazao kao dobar inhibitor korozije za ugljični čelik, zbog stvaranja vanjskog zaštitnog filma. Otpornost na koroziju se povećava sa višom koncentracijom natrijevog tiosulfata. [28]

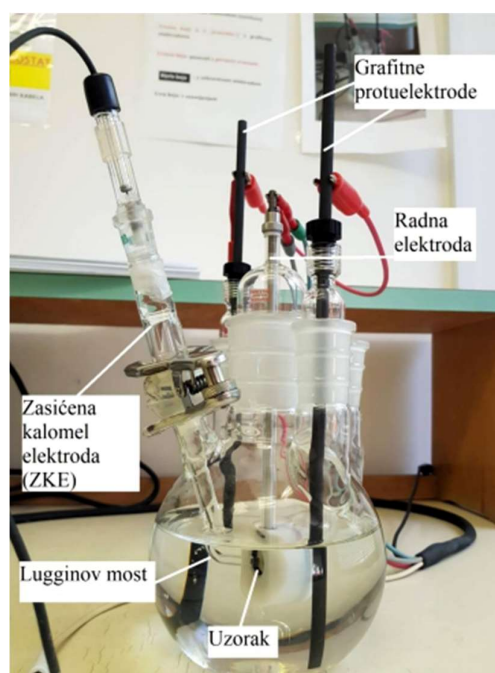
Natrijev hidrogenkarbonat (soda bikarbona) kemijske formule NaHCO_3 je bijela čvrsta tvar u obliku kristalića, ali vrlo često se javlja i kao fini prah. Topljiva je u vodi, pri čemu stvara alkalnu otopinu. Prvenstveno se koristi kao pomoćno sredstvo pri čišćenju, a također i u proizvodnji stakla, keramike i cigle. Koristi se i kao vezivno sredstvo i aditiv. Zbog svoje lužnatosti ima primjenu i u medicini, te služi za neutraliziranje raznih kiselina u kemijskim procesima.

Natrijev hidrogenkarbonat može pokazati i agresivnost prema određenim metalima i nemetalima. Njezina otopina od 35% može biti korozivna za aluminij, olovo i cink pri temperaturi od 21°C . U čvrstom obliku korozivna je za aluminij pri 100% vlažnosti i normalnim temperaturama. Za druge metale kao što je nehrđajući čelik, ugljični čelik, lijevano željezo, legure na bazi nikla, itd., otopina sode nije korozivna. Otopina sode također napada određene vrste plastike kao što su npr. polisulfidi i poliakrilati, dok prema amorfnom polimeru ABS-u (akrilonitril butadien stiren), CPCV-u (klorirani polivinil klorid), PVC-u (polivinil klorid), teflonu i nekim elastomerima nema agresivan utjecaj. Može se koristiti i kao inhibitor kamenca u napojnoj vodi za kotlove. [29]

6.4. Postupak elektrokemijskog ispitivanja

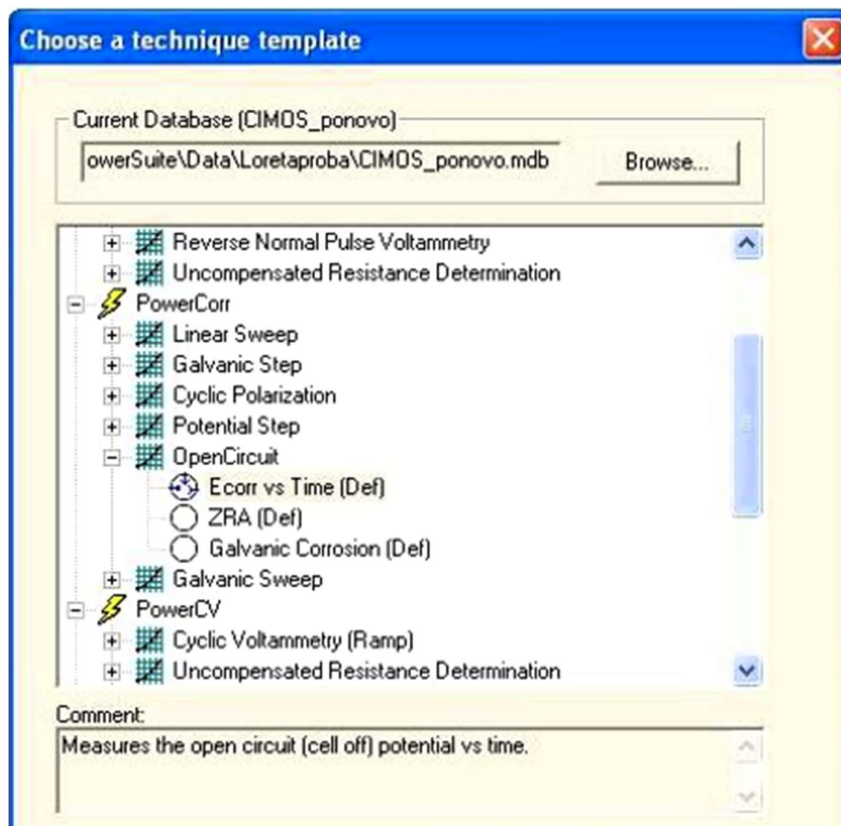
Prije početka elektrokemijskog ispitivanja, sva tri uzorka su podvrgnuta brušenju ispitne površine kako bi se smanjila hrapavost koja može utjecati na rezultate ispitivanja i dobila što preciznija očitavanja ispitivanja. Svaki pojedini uzorak je brušen na ispitnoj strani brusnim papirima različitih granulacija, redom od grubljeg prema finijem: P320, P600, P800. Prije promjene brusnog papira, uzorak je ispran u 95 %-tnom alkoholu zbog uklanjanja tvrdih abrazivnih čestica koje bi oštetile sljedeći brusni papir finije granulacije. Elektrokemijsko ispitivanje je provedeno uz pomoć računala i potencioštata PARSTAT 2263 s kojim su povezane elektrode u ćeliji.

Potom slijedi slaganje peterogrlnje ispitne ćelije, u koju se ulijeva 750 ml destilirane vode. U držač radne elektrode se postavlja pripremljeni uzorak, koji je izložen mediju površinom od 1 cm^2 . Oko radne elektrode pozicioniraju se dvije pomoćne grafitne protuelektrode. Referentna zasićena kalomel elektroda (ZKE) ima općepoznat potencijal te iznosi $+0,242\text{ V}$ u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi, a postavlja se cca. 1 mm od ispitne površine uzorka u držaču. Referentna elektroda se ne stavlja direktno u elektrolit, već preko tzv. Lugginovog mosta, te se čuva u zasićenoj otopini kalijevog klorida. Na slici 6.4. je prikazana složena peterogrlna ispitna ćelija.



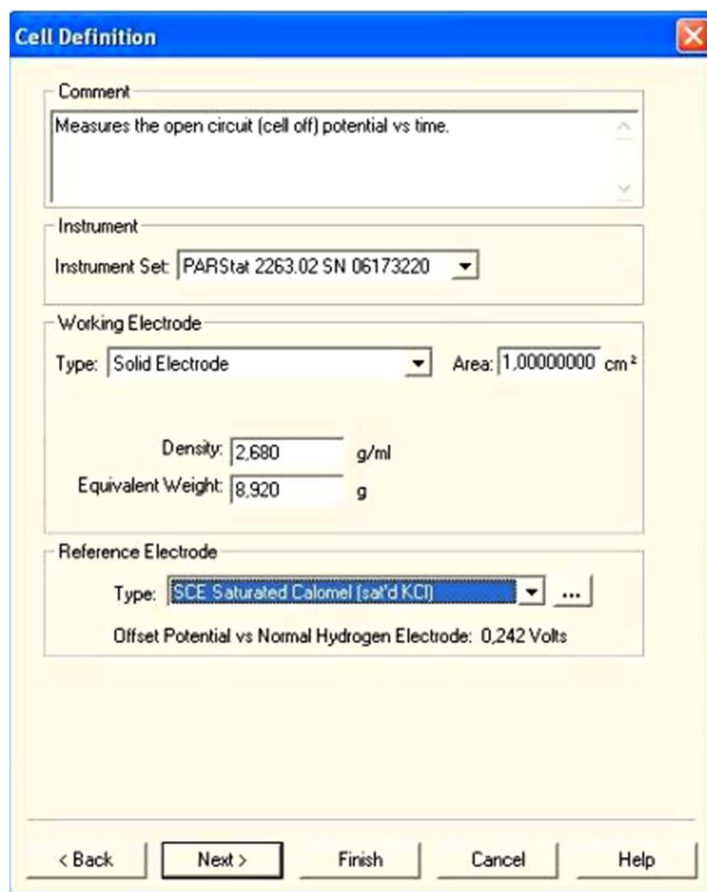
Slika 6.4. Elektrokemijska ispitna ćelija

Početak ispitivanja započinja pokretanjem programa PowerSuite, te se odabire metoda otvorenog strujnog kruga (*Open Circuit*) rezultat koje je iscrtavanje krivulje potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenu (*Ecorr vs. Time*) kao što se može vidjeti sa slike 6.5.



Slika 6.5. Odabir vrste ispitivanja – određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Nakon toga u sljedećem prozoru potrebno je unijeti vrijednost površine ispitnog uzorka koja je izložena djelovanju elektrolita (*Area*), te podatke o ispitnom materijalu, gustoća (*Density*) i ekvivalentna masa (*Equivalent Weight*), te se odabire tip (*Type*) referentne elektrode kao što je prikazano na slici 6.6.



Slika 6.6. Definiranje podataka o radnoj i referentnoj elektrodi [23]

Zatim je potrebno unijeti ukupno vrijeme ispitivanja (*Total time*) od 3600 sekundi (sat vremena), pri čemu se svakih 5 sekundi na dijagramu ucrtava jedna točka krivulje (*Time per Point*). Određivanje vremena ispitivanja može se vidjeti sa slike 6.7.

Scan Definition

Total Time: 3600.000000 s

Time per Point: 5 s

Number of Points: 1800

Stop when I >: 0.00000 A

Stop when I <: 0.00000 A

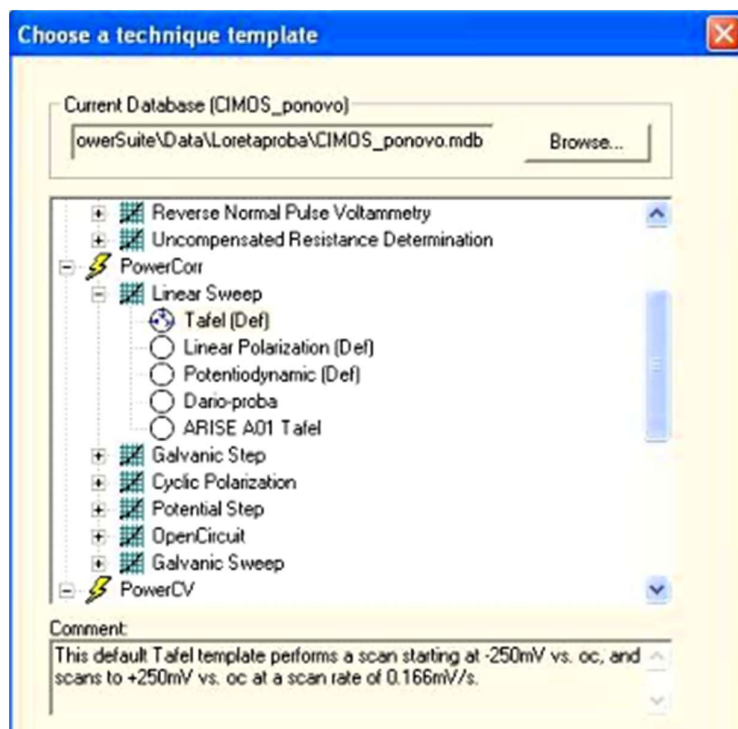
Stop when E >: 0.23000 V

Stop when E <: 0.00000 V

< Back Next > Finish Cancel Help

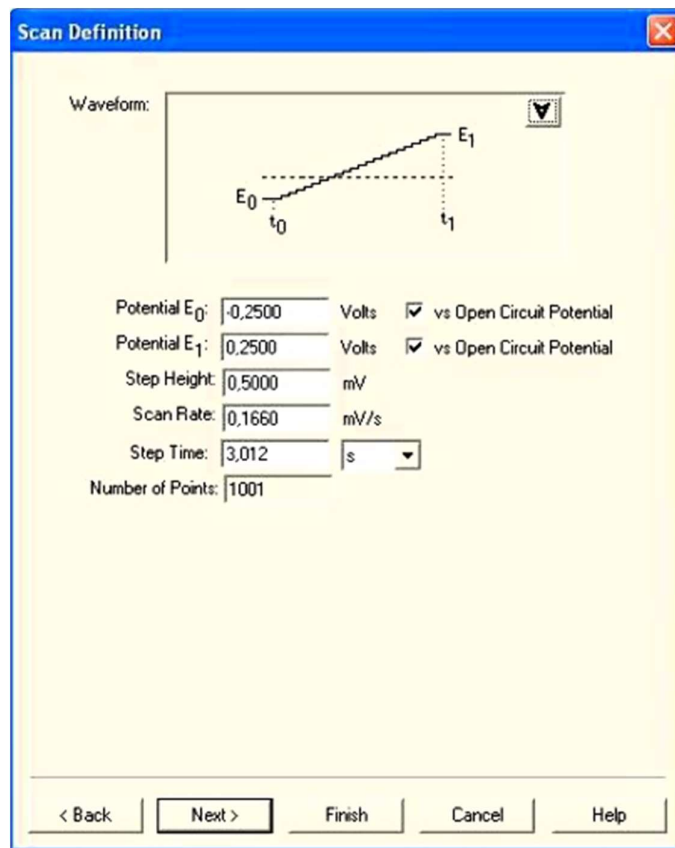
Slika 6.7. Određivanje vremena ispitivanja

Kada se odredio potencijal otvorenog strujnog kruga, u softveru PowerSuite pokreće se druga vrsta ispitivanja odnosno Tafelova ekstrapolacija kao što je vidljivo sa slike 6.8. U drugom koraku unos podataka je gotovo identičan onome sa slike 6.6.



Slika 6.8. Odabir vrste ispitivanja – Tafelova ekstrapolacija

U sljedećem prozoru kao što prikazuje slika 6.9., potrebno je odrediti granice potencijala od ± 250 mV u okolini vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga pri kojem će se polarizirati radna elektroda. Nakon toga je unos podataka završen te se na dijagramu $E - \log(j)$ ispisuje katodna i anodna krivulja.



Slika 6.9. Definiranje granica potencijala

6.5. Rezultati ispitivanja

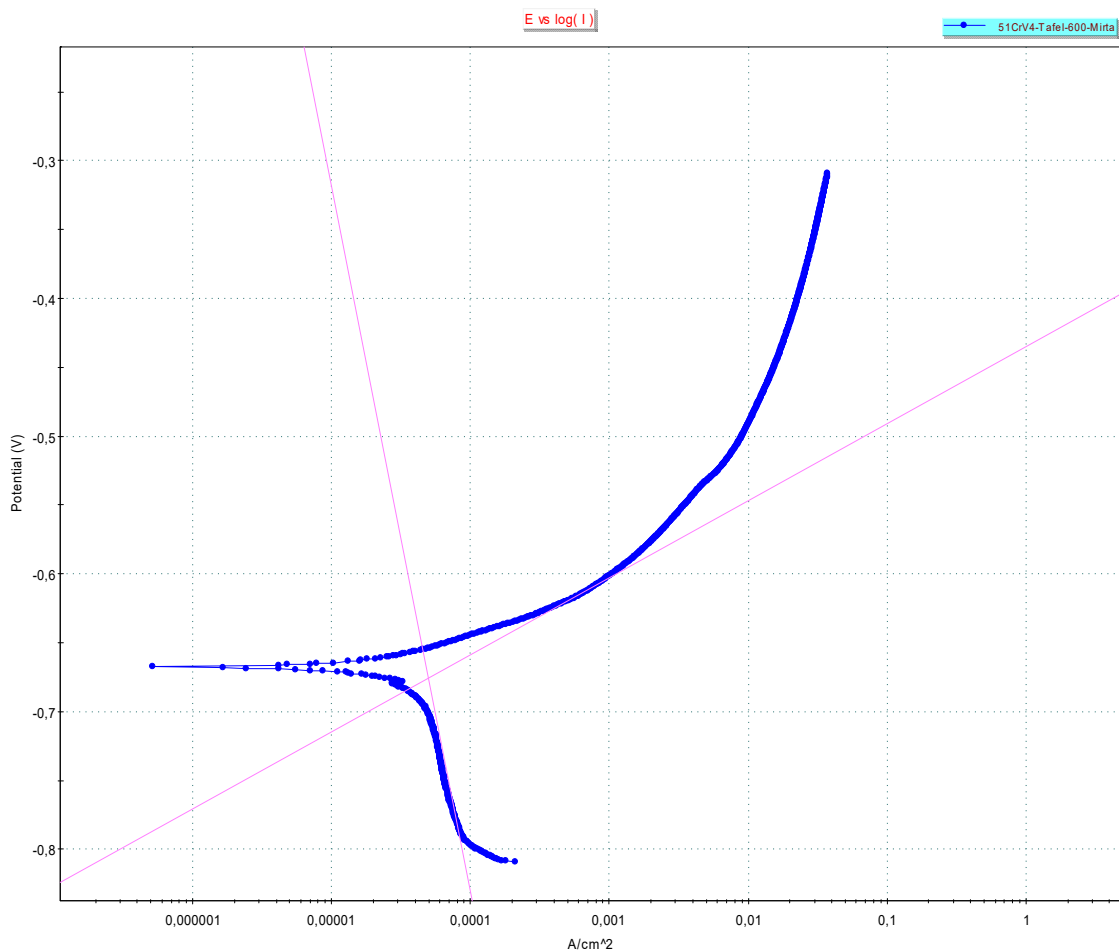
6.5.1. Ispitivanje u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a

Prilikom određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a, uviđa se kako potencijal teži prema negativnijim vrijednostima, drugim riječima, materijal je nestabilan i podložan korozivskom djelovanju. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga može se vidjeti na slici 6.10.



Slika 6.10. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga u 3,5%-tnoj otopini NaCl

Primjenom metode Tafelove ekstrapolacije dobivena je katodna i anodna krivulja unutar dijagrama prikazanog na slici 6.11.



Slika 6.11. Tafelova krivulja uzorka izloženog u 3,5%-tnoj otopini NaCl

Iz Tafelove krivulje sa slike 6.11. slijedi:

Korozijski potencijal $E_{kor} = -675,787 \text{ mV}$

Gustoća korozijske struje $j_{kor} = 49,9 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Brzina korozije $v_{kor} = 0,579 \text{ mm/god}$

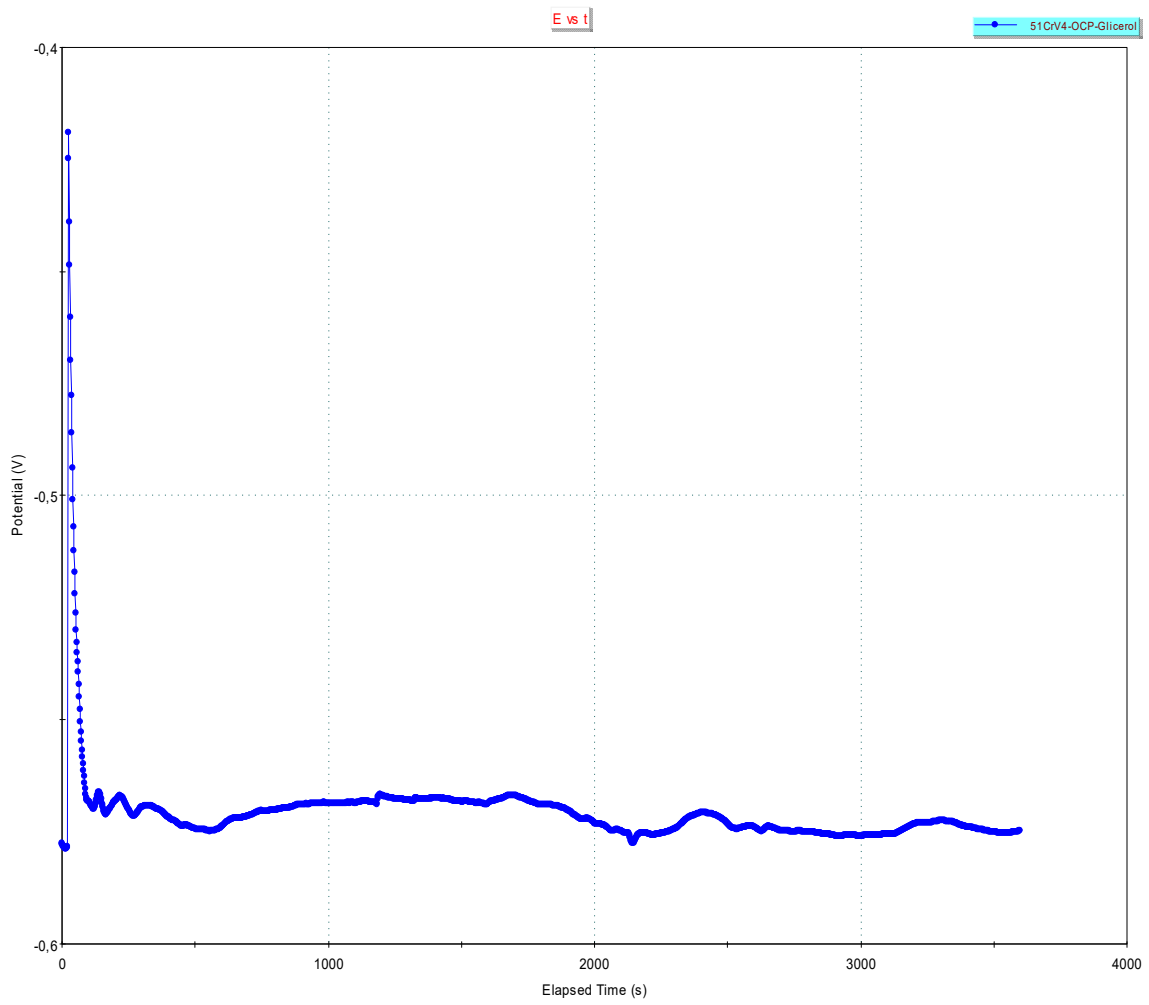
Brzina korozije iznosi 0,579 mm/god, stoga se iz tablice 6.3. može zaključiti da je čelik 51CrV4 smanjeno postojan, odnosno katkad uporabljiv u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a.

Tablica 6.3. Postojanost materijala s obzirom na brzinu prodiranja korozije [30]

Prosječna brzina prodiranja korozije [mm/god]	Postojanost materijala	Uporabnost materijala
< 0,001	potpuno postojan	Uvijek uporabljiv
0,001 do 0,01	vrlo postojan	uglavnom uporabljiv
0,01 do 0,1	postojan	obično uporabljiv
0,1 do 1	smanjeno postojan	katkad uporabljiv
1 do 10	slabo postojan	iznimno uporabljiv
> 10	nepostojan	neuporabljiv

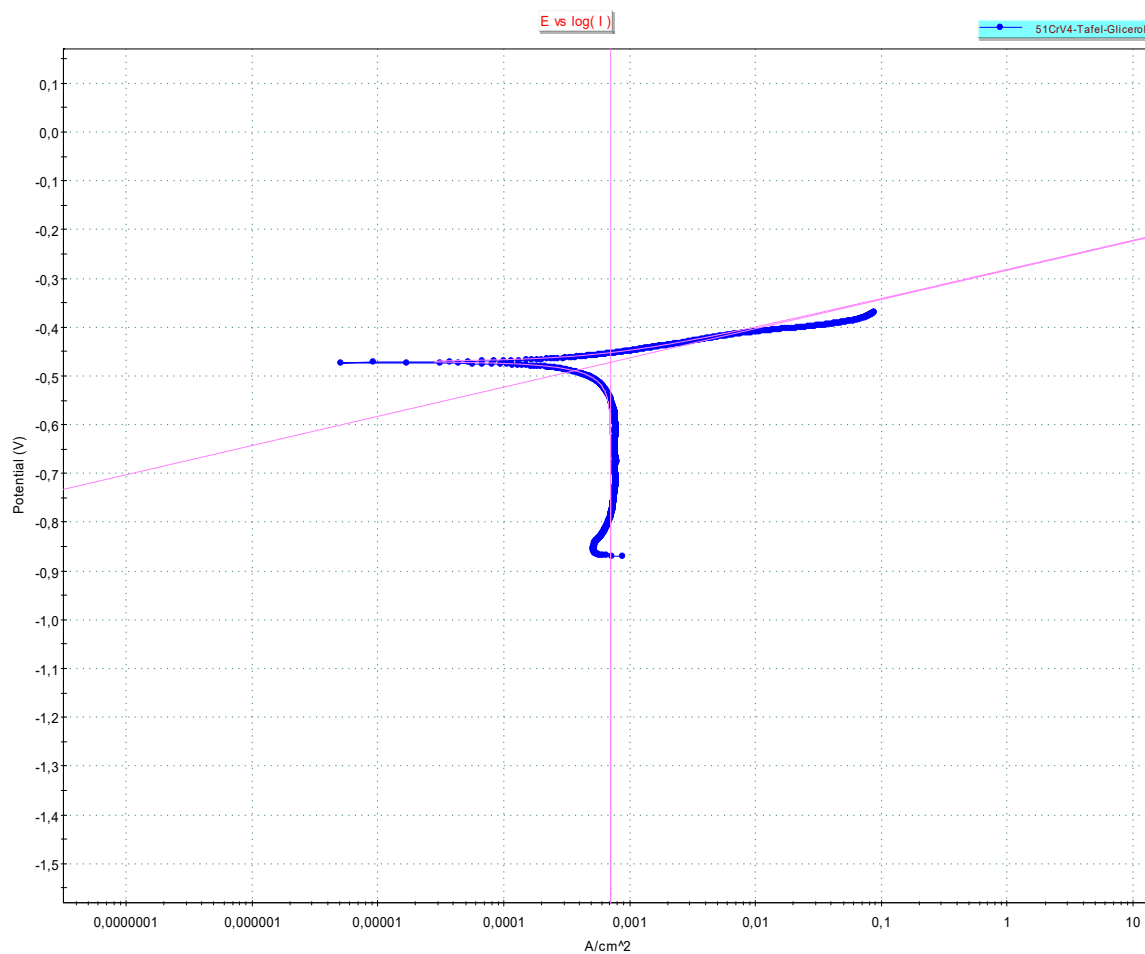
6.5.2. Ispitivanje u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a uz primjenu glicerina

Na slici 6.12. je prikazan dijagram stabilizacije potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenu, čelika 51CrV4 koji je uronjen u 3,5%-tnu otopinu NaCl-a uz dodatak glicerina (sa 4% masenog udjela) kao inhibitora korozije. Sa dijagrama (slika 6.12.) se može vidjeti da je na početku potencijal povišen, a zatim kroz cca. 20-tak sekundi potencijal opada što ukazuje na nestabilnost i pojavu korozije. Zatim potencijal postaje približno konstantan sa manjim varijacijama, i pri tome ne ukazuje niti na koroziju, niti na spontanu pasivaciju, odnosno ukazuje na neutralno stanje.



Slika 6.12. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga ispitnog uzorka u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor glicerol

Primjenom metode Tafelove ekstrapolacije dobivena je katodna i anodna krivulja unutar dijagrama prikazanog na slici 6.13.



Slika 6.13. Tafelova krivulja uzorka izloženog u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor glicerol

Iz Tafelove krivulje sa slike 6.13. slijedi:

Korozijski potencijal $E_{kor} = -472,519 \text{ mV}$

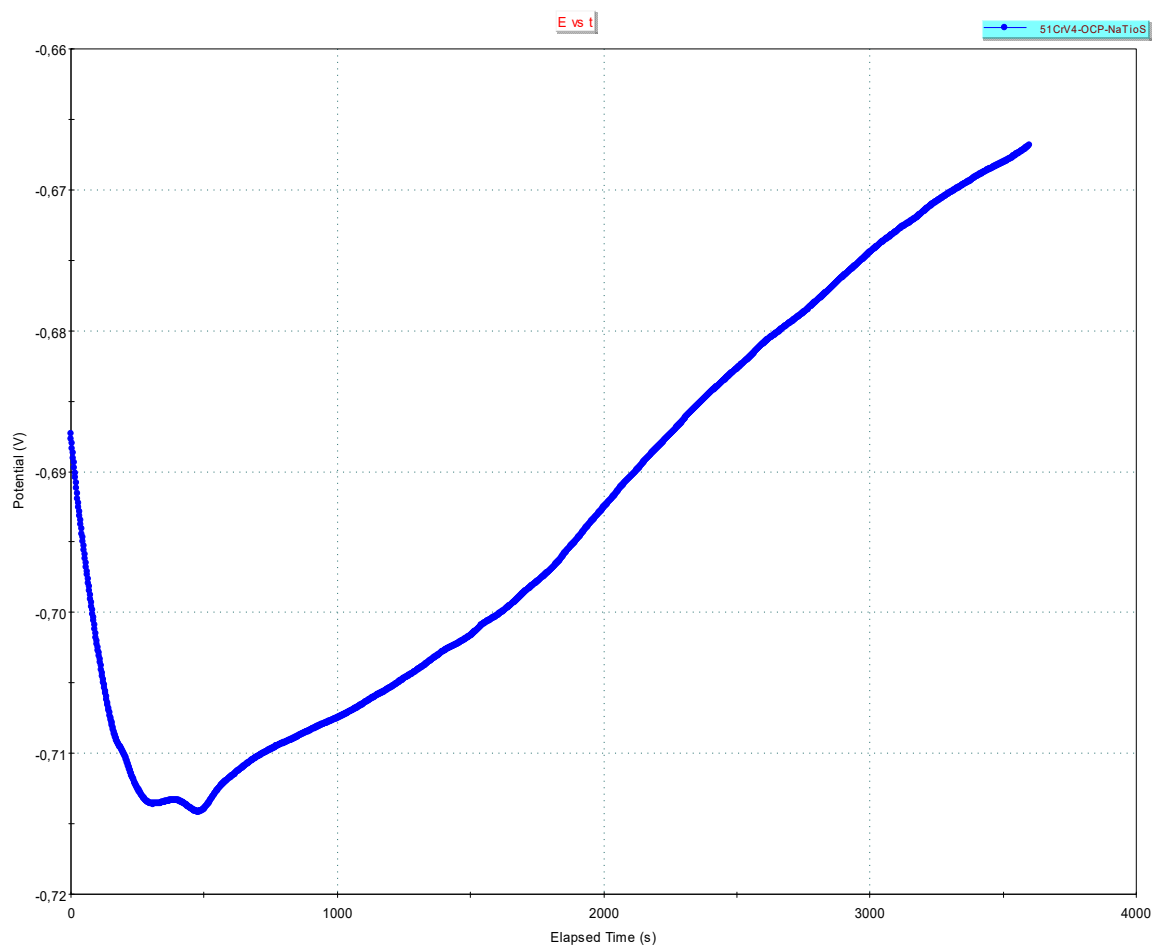
Gustoća korozijske struje $j_{kor} = 703 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Brzina korozije $v_{kor} = 8,16 \text{ mm}/\text{god}$

Brzina korozije iznosi 8,16 mm/god, stoga se iz tablice 6.3. može zaključiti da je ispitni uzorak čelik 51CrV4 slabo postojan, odnosno iznimno uporabljiv u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz dodatak inhibitora glicerina. Glicerina je povećao brzinu korozije 14 puta.

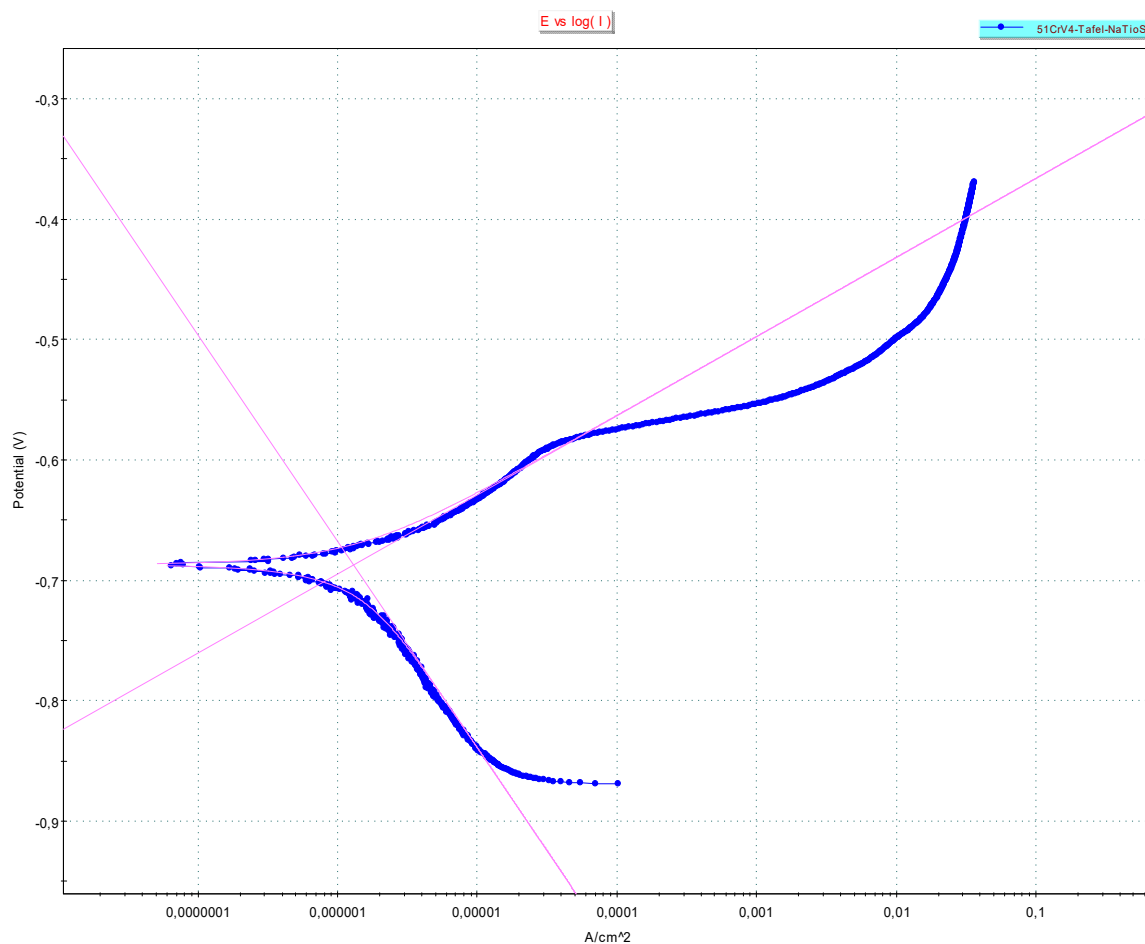
6.5.3. Ispitivanje u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a uz primjenu natrijevog tiosulfat pentahidrata

Iz dijagrama stabilizacije potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenu koji je prikazan na slici 6.14., može se vidjeti da je potencijal na početku mjerenja negativan, te pada prvih cca. 8,3 minute, nakon čega potencijal počinje rasti, tj. može se zaključiti da dolazi do pasivacije na površini ispitnog uzorka.



Slika 6.14. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga ispitnog uzorka u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor natrijev tiosulfat pentahidrat

Primjenom metode Tafelove ekstrapolacije dobivena je katodna i anodna krivulja unutar dijagrama prikazanog na slici 6.15.



Slika 6.15. Tafelova krivulja uzorka izloženog u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor natrijev tiosulfat pentahidrat

Iz Tafelove krivulje sa slike 6.15. slijedi:

Korozijski potencijal $E_{kor} = -687,746 \text{ mV}$

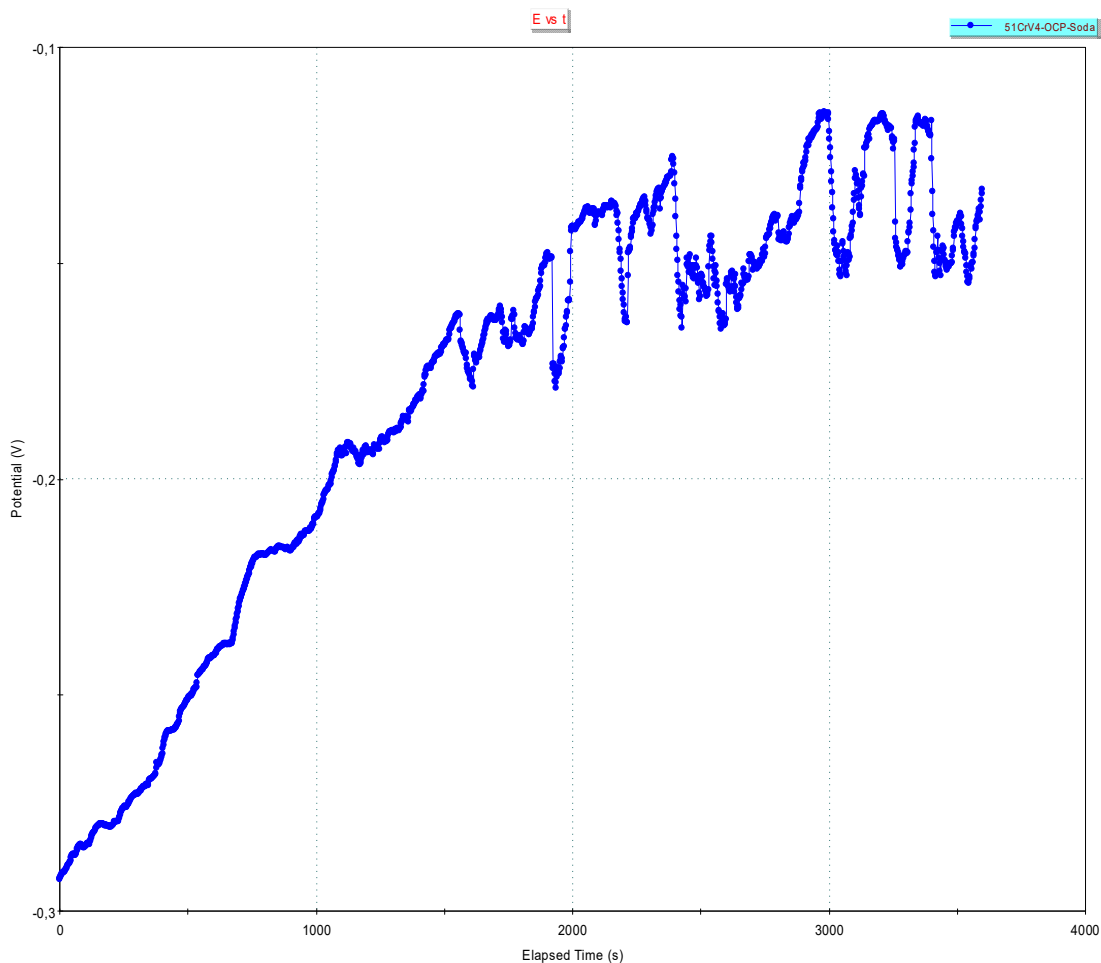
Gustoća korozijske struje $j_{kor} = 1,3 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$

Brzina korozije $v_{kor} = 0,0151 \text{ mm/god}$

Brzina korozije iznosi 0,0151 mm/god, stoga se iz tablice 6.3. može zaključiti da je ispitni uzorak čelik 51CrV4 postojan, odnosno obično uporabljiv u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz dodatak inhibitora natrijevog tiosulfata pentahidrata. Ovaj inhibitor je smanjio brzinu 38 puta.

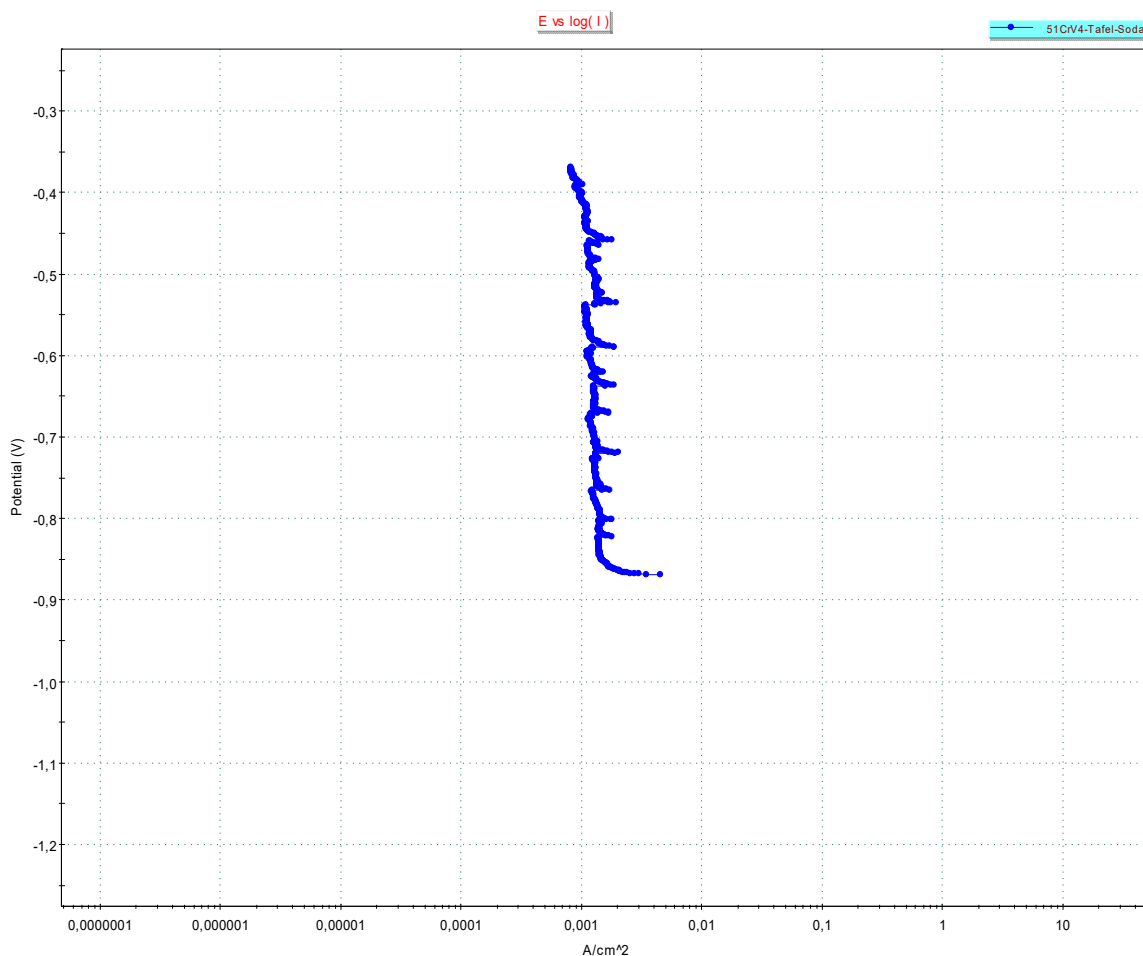
6.5.4. Ispitivanje u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a uz primjenu natrijevog hidrogenkarbonata

Prema dijagramu stabilizacije potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenu, koji je prikazan na slici 6.16. može se vidjeti rast krivulje prema pozitivnijim vrijednostima potencijala, što zapravo ukazuje na pasivaciju površine ispitnog uzorka.



Slika 6.16. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga ispitnog uzorka u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor natrijev hidrogenkarbonat

Na slici 6.17. prikazani su rezultati anodne i katodne polarizacije uzorka izloženog u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor natrijev hidrogenkarbonat.



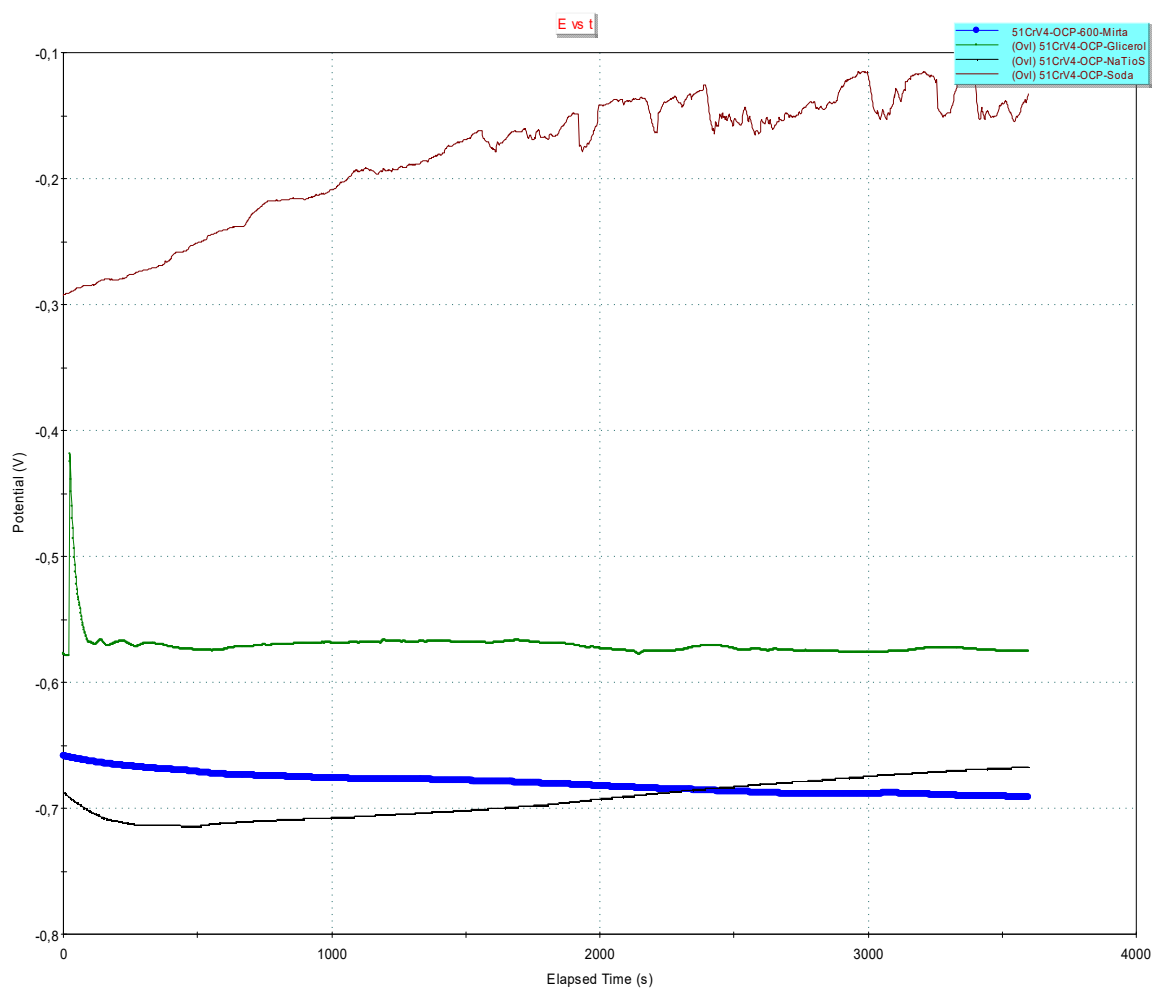
Slika 6.17. Tafelova krivulja uzorka izloženog u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor natrijev hidrogenkarbonat

Na grafu (slika 6.17.) ne može se uočiti tipična Tafelova regija koju karakterizira linearni rast brzine reakcije s promjenom potencijala, zbog čega nisu dobiveni kvantitativni podacii o korozijskom ponašanju ispitivanog čelika

6.5.5. Usporedba rezultata

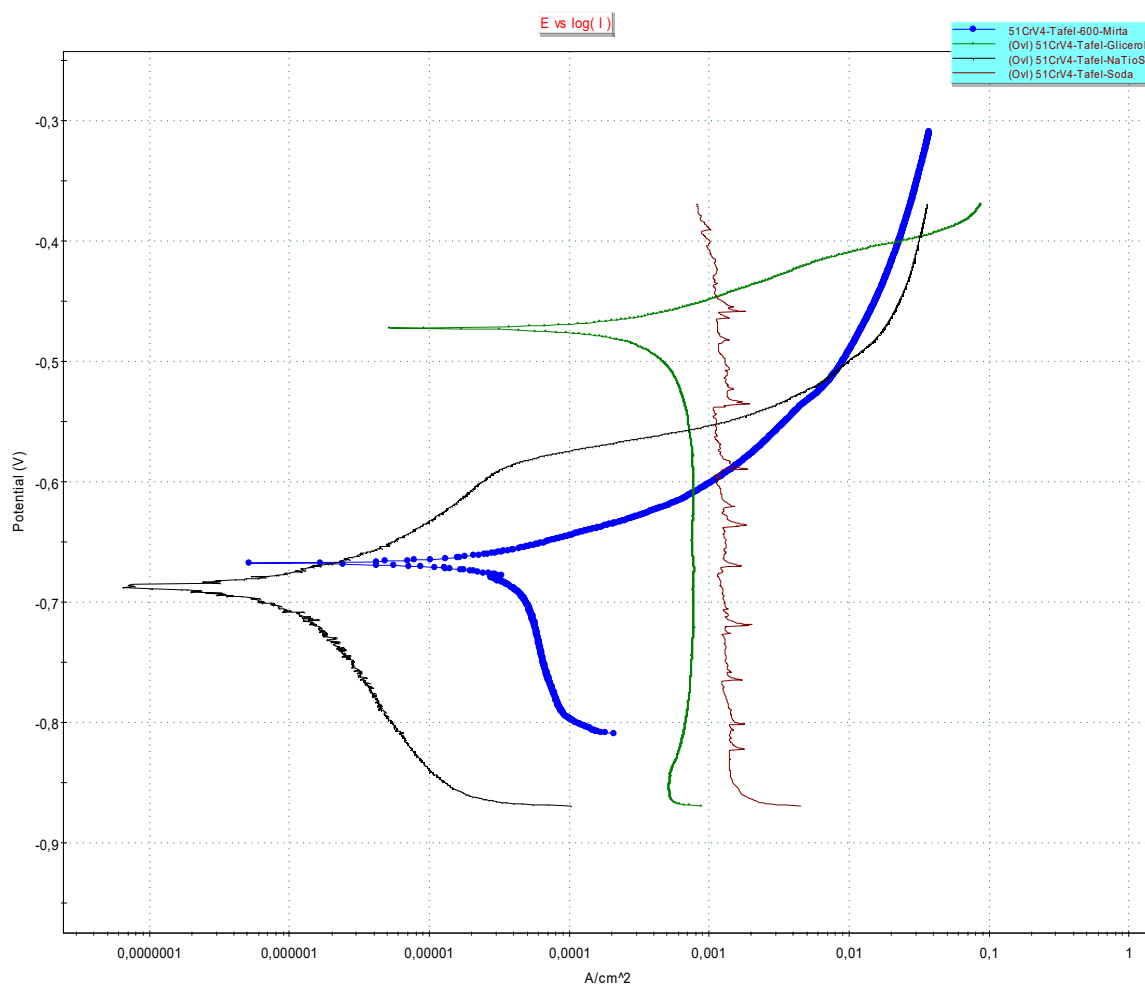
Na slici 6.18. je prikazan usporedni $E-t$ dijagram. Sa dijagrama se vidi postupan porast potencijala kod uzorka sa natrijevim hidrogenkarbonatom. Krivulja potencijala kod glicerina u početku ima povišenu vrijednost, ali vrlo brzo opada i nakon toga ostaje približno konstantna.

Također se može vidjeti da protekom određenog vremena krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka sa inhibitorom natrijevog tiosulfata nastavlja rasti uzlaznom putanjom, za razliku od uzorka koji je izložen u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a bez inhibitora, i time ukazuje na pasivaciju površine.



Slika 6.18. Usporedni $E-t$ dijagram: plavo – bez inhibitora, zelena – glicerol, crna – natrijev tiosulfat pentahidrat, crvena – natrijev hidrogenkarbonat

Iz usporednog *E-logj* dijagrama koji je prikazan na slici 6.19. uočavaju se sljedeće razlike: uzorak sa glicerinom ima najpozitivniju vrijednost korozijskog potencijala, koja iznosi $-472,519$ mV što se može vidjeti iz tablice 6.4., dok uzorak sa natrijevim tiosulfatom ima najnegativniju vrijednost korozijskog potencijala i iznosi $-687,746$ mV. Također uzorak sa glicerinom postiže najveću vrijednost gustoće struje kao što piše u tablici 6.4. i iznosi $703 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, dok kod uzorka sa natrijevim tiosulfatom postiže se najmanja vrijednost gustoće struje te prema tablici 6.4. iznosi $1,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



Slika 6.19. Usporedni *E-logj* dijagram: plavo – bez inhibitora, zelena – glicerol, crna – natrijev tiosulfat pentahidrat, crvena – natrijev hidrogenkarbonat

Iz tablice 6.4. mogu se pregledno vidjeti i usporediti izmjerene veličine:

Tablica 6.4. Usporedba rezultata ispitivanja

Izmjerene veličine:	Korozijski potencijal E_{kor}	Gustoća korozijske struje j_{kor}	Brzina korozije v_{kor}
3,5%-tna otopina NaCl-a	– 675,787 mV	49,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,579 mm/god
3,5%-tna otopina NaCl-a sa glicerinom	– 472,519 mV	703 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	8,16 mm/god
3,5%-tna otopina NaCl-a sa natrijevim tiosulfat pentahidratom	– 687,746 mV	1,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,0151 mm/god

7. ZAKLJUČAK

Korozija je nepoželjno trošenje, odnosno razaranje materijala pomoću kemijske ili elektrokemijske interakcije s okolinom. Najčešći mehanizam korozije je elektrokemijska korozija koju čine dva procesa, a to su anodna reakcija (otpuštanje elektrona) i katodna reakcija (vezanje otpuštenih elektrona). Kako ne bi došlo do negativnih posljedica korozije, postoje brojni oblici moguće zaštite materijala. U ovom diplomskom radu naglasak je stavljen na zaštitu pomoću inhibitora.

Inhibitori imaju mogućnost čak i pri malim koncentracijama smanjiti brzinu korozije metala i legura do nekih optimalnih vrijednosti. Pomoću inhibitora moguće je smanjiti utjecaj agresivne okoline štice metal. Temeljem provedenih istraživanja u laboratoriju Zavoda za inženjerstvo materijala Tehničkog fakulteta u Rijeci, pomoću elektrokemijskih ispitivanja dobivene su sljedeće vrijednosti brzine korozije:

- uzorak u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a: $v_{kor} = 0,579$ mm/god
- uzorak u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a sa glicerinom: $v_{kor} = 8,16$ mm/god
- uzorak u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a sa natrijevim tiosulfatom : $v_{kor} = 0,0151$ mm/god

Čelik 51CrV4 uronjen u 3,5%-tnu otopinu NaCl-a je podložan korozijskom djelovanju i unatoč tome smanjeno postojan, dok uz korištenje glicerina kao inhibitora navedeni čelik je iznimno uporabljiv, pri čemu je glicerol povećao brzinu korozije za 14 puta.

Učinkovitu zaštitu u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a je pokazao natrijev tiosulfat pentahidrat, pri čemu je smanjio brzinu korozije za čak 38 puta. Tako se može zaključiti da je čelik 51CrV4 postojan u navedenoj otopini.

Zbog određenog izgleda Tafelove krivulje prilikom korištenja natrijevog hidrogenkarbonata, nisu dobiveni podaci o korozijskom ponašanju ispitnog čelika.

LITERATURA

- [1] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I.: „Korozija i zaštita premazima“, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2014.
- [2] Esih, I.: „Osnove površinske zaštite“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [3] Esih, I., Dugi, Z.: „Tehnologija zaštite od korozije“, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [4] Esih, I.: „Osnove površinske zaštite“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- [5] „Corrosion Doctors“, s Interneta, <https://www.corrosion-doctors.org/Modules/Modules.htm>, 19. travnja 2023.
- [6] „Kemijska korozija metala“, s Interneta, <https://indeks.hr/sfsb/>, 19. travnja 2023.
- [7] Zorović, D.: „Zaštita materijala“, Fakultet za pomorstvo i saobraćaj, Rijeka, 1991.
- [8] Koren, D. (2016.): „Osnove korozije i zaštita konstrukcije primjenom premaza“ (Završni rad), s Interneta.
- [9] Koričan, M. (2018.): „L-triptofan kao inhibitor korozije ugljičnog čelika u emulzijama za hlađenje“ (Završni rad), s Interneta.
- [10] „Corrosionclinic“, s Interneta, https://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/intergranular_corrosion_cracking.html, 20. travnja 2023.
- [11] Stupnišek-Lisac, E.: „Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [12] „Muscle car diy“, s Interneta, <https://www.musclecardiy.com/bodywork/automotive-bodywork-how-to-clean-model-and-cut-sheetmetal/>, 20. travnja 2023.
- [13] „Graco“, s Interneta, <https://www.graco.com/us/en/contractor/products/surface-preparation/abrasive-blasters.html>, 20. travnja 2023.
- [14] Čabraja, V. (2012.): „Elektrokemijski korozijski postupci na nelegiranim konstrukcijskim čelicima“ (Diplomski rad), s Interneta.
- [15] „Gutta Hrvatska“, s Interneta, <https://guttashop.hr/guttatau-v-4-bit-hidroizolacija-1x10m>, 21. svibnja 2023.
- [16] Matasić, I. (2015.): „Zaštitni premazi s visokim udjelom cinka“ (Diplomski rad), s Interneta.

- [17] „Niveta“, s Interneta, <https://niveta.hr/za-licenje/kist-10x3.html>, 23. svibnja 2023.
- [18] „Vidam Trade“, s Interneta, <https://vidam.hr/product/kit-lopatica-inox-professional/>, 23. svibnja 2023.
- [19] „Verma“, s Interneta, <https://verma.hr/valjak-za-bojanje-2832.html>, 23. svibnja 2023.
- [20] Gržić, I. (2019.): „Zaštita od korozije primjenom premaza“ (Diplomski rad), s Interneta.
- [21] Zrinušić, M. (2016.): „Zaštita hlapljivim inhibitorima korozije“ (Završni rad), s Interneta.
- [22] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I.: „Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2006.
- [23] Mihaljević, E. (2019.): „Korozija aluminija i aluminijevih legura“ (Diplomski rad), s Interneta.
- [24] Uljar, M. (2021.): „Karakterizacija mikrostrukture niskolegiranog čelika“ (Završni rad), s Interneta.
- [25] „Vaper Pub“, s Interneta, <https://vaper-pub.com/sve-sto-trebate-znati-o-glicerinu-vg/>, 17. kolovoza 2023.
- [26] „Antirust glycerol and preparation method thereof“, s Interneta, <https://patents.google.com/patent/CN102206825B/en>, 17. kolovoza 2023.
- [27] „Ostrov-Vikingov“, s Interneta, <https://ostrov-vikingov.ru/hr/departure-rules/sernaya-kislota-vzaimodeistvuet-s-tiosulfatom-natriya-berem-tiosulfat-natriya-i.html>, 18. kolovoza 2023.
- [28] „Springer Link“, s Interneta, <https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-016-2458-9>, 18. kolovoza 2023.
- [29] „Corrosionpedia“, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/definition/2782/sodium-carbonate>, 21. kolovoza 2023.
- [30] Nastavni materijali sa sustava Merlin, kolegij: Zaštita materijala, 2018.

POPIS SLIKA

Slika 2.1. Korozija zupčanika	2
Slika 2.2. Prirast mase oksidnog sloja u vremenu.....	4
Slika 2.3. Uvjeti elektrokemijske korozije	5
Slika 2.4. Nastanak korozije	6
Slika 2.5. Djelovanje temperature [°C] i pH na brzinu korozije	7
Slika 2.6. Elektrokemijska korozija metala	7
Slika 3.1. Opća korozija vijčanog spoja i prirubnice	8
Slika 3.2. Pjegasta korozija	9
Slika 3.3. Rupičasta korozija metala	10
Slika 3.4. Primjer korozije u procijepu na konstrukciji mosta	11
Slika 3.5. Primjer listanja metala	12
Slika 3.6. Prikaz mikrostrukture sa vidljivim granicama zrna (lijevo) i mikrostrukture pod utjecajem interkristalne korozije(desno)	13
Slika 3.7. Primjer decinkacije mjedi i puknuća ventila	13
Slika 4.1. Odmašćivanje visokotlačnim prskanjem	16
Slika 4.2. Brušenje brusnim papirom i žičanom četkom	17
Slika 4.3. Postupak pjeskarenja	18
Slika 4.4. Prikaz uređaja za ručno sačmarenje i neke vrste sačme	18
Slika 4.5. Primjer ručnih i strojnih četki	19
Slika 4.6. Primjer galvanizacijskog postupka	21
Slika 4.7. Primjer vrućeg pocinčavanja	22
Slika 4.8. Tkanine za bitumenizaciju	24
Slika 4.9. Gumirani valjak i kotač	25
Slika 4.10. Plastificiranje metala	26

Slika 4.11. Sustav premaza	27
Slika 4.12. Kist za bojanje	28
Slika 4.13. Lopatice za nanošenje premaza	29
Slika 4.14. Valjak za bojanje	29
Slika 4.15. Zračno prskanje	30
Slika 4.16. Stvaranje zaštitnog sloja Cr_3O_2	31
Slika 4.17. Primjer dobrog i lošeg konstrukcijskog rješenja	33
Slika 5.1. Djelovanje anodnih inhibitora	36
Slika 5.2. Polarizacijski dijagram sa anodnim inhibitorom (a) i bez inhibitora (b)	37
Slika 5.3. Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora	38
Slika 5.4. Polarizacijski dijagram sa katodnim inhibitorom (a) i bez inhibitora (b)	39
Slika 5.5. Polarizacijski dijagram metala u otopini: sa miješanim inhibitorom (a) i bez inhibitora (b)	40
Slika 5.6. Djelovanje hlapljivog inhibitora korozije	40
Slika 5.7. Zaštita unutrašnjosti cijevi praškastim inhibitorima	43
Slika 5.8. Primjena inhibitora kod električnih sklopova	44
Slika 5.9. Primjena inhibitora kod zaštite električnih kontakata	44
Slika 6.1. Elektrokemijska ispitna ćelija	46
Slika 6.2. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{OC}	46
Slika 6.3. Određivanje korozijskog potencijala E_{kor} i gustoće korozijske struje j_{kor} pomoću Tafelove ekstrapolacije	47
Slika 6.4. Elektrokemijska ispitna ćelija	51
Slika 6.5. Odabir vrste ispitivanja – određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga.....	52
Slika 6.6. Definiranje podataka o radnoj i referentnoj elektrodi	53
Slika 6.7. Određivanje vremena ispitivanja	54
Slika 6.8. Odabir vrste ispitivanja – Tafelova ekstrapolacija	55

Slika 6.9. Definiranje granica potencijala	56
Slika 6.10. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga u 3,5%-tnoj otopini NaCl	57
Slika 6.11. Tafelova krivulja uzorka izloženog u 3,5%-tnoj otopini NaCl	58
Slika 6.12. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga ispitnog uzorka u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor glicerina	60
Slika 6.13. Tafelova krivulja uzorka izloženog u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor glicerina..	61
Slika 6.14. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga ispitnog uzorka u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor natrijev tiosulfat pentahidrat	62
Slika 6.15. Tafelova krivulja uzorka izloženog u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor natrijev tiosulfat pentahidrat	63
Slika 6.16. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga ispitnog uzorka u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor natrijev hidrogenkarbonat	64
Slika 6.17. Tafelova krivulja uzorka izloženog u 3,5%-tnoj otopini NaCl uz inhibitor natrijev hidrogenkarbonat	65
Slika 6.18. Usporedni E-t dijagram: plavo – bez inhibitora, zelena – glicerina, crna – natrijev tiosulfat pentahidrat, crvena – natrijev hidrogenkarbonat	66
Slika 6.19. Usporedni E-log dijagram: plavo – bez inhibitora, zelena – glicerina, crna – natrijev tiosulfat pentahidrat, crvena – natrijev hidrogenkarbonat	67

POPIS TABLICA

Tablica 4.1. Ocjene otpornosti na koroziju pojedinih materijala	31
Tablica 5.1. Vrste inhibitora te njihova tražena svojstva	35
Tablica 6.1. Osnovna mehanička svojstva čelika 51CrV4	48
Tablica 6.2. Udio elemenata u sastavu čelika 51CrV4	49
Tablica 6.3. Postojanost materijala s obzirom na brzinu prodiranja korozije	59
Tablica 6.4. Usporedba rezultata ispitivanja	68

SAŽETAK

U diplomskom radu naslova „Utjecaj inhibitora na korozijsko ponašanje niskolegiranog čelika u 3,5%-tnoj otopini NaCl“ analiziran je utjecaj tri različite vrste inhibitora na niskolegirani čelik oznake 51CrV4 u 3,5%-tnoj otopini NaCl. Diplomski rad se sastoji iz dva dijela: teorijski i eksperimentalni.

Teorijski dio rada općenito objašnjava korozijske procese, a opisane su i vrste korozije prema obliku korozijskog razaranja. Također su razrađene metode zaštite materijala od korozije, dok je posebna pažnja posvećena zaštiti od korozije primjenom inhibitora.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je elektrokemijsko ispitivanje korozije niskolegiranog čelika 51CrV4 u 3,5%-tnoj otopini NaCl-a primjenom tri inhibitora: glicerina, natrijev tiosulfat pentahidrat, natrijev hidrogenkarbonat. Temeljem eksperimenta utvrđeno je da je natrijev tiosulfat pentahidrat definitivno inhibitor, dok glicerina nije inhibitor te čak povećava brzinu korozije. Zbog određenog izgleda Tafelove krivulje prilikom korištenja natrijevog hidrogenkarbonata, nisu dobiveni podaci o korozijskom ponašanju ispitnog čelika.

KLJUČNE RIJEČI: korozija, korozijski proces, elektrokemijsko ispitivanje brzine korozije, niskolegirani čelik 51CrV4, inhibitori, zaštita od korozije inhibitorima.

ABSTRACT

In graduation thesis titled „Effect of Inhibitors on the Corrosion Behavior of Low-alloy Steel in a 3,5% NaCl solution analyzed the influence of three different types of inhibitors on low-alloy steel 51CrV4 in a 3,5% NaCl solution. The thesis consist of two parts: theoretical and experimental.

The theoretical part of the work explains corrosion processes in general, and the types of corrosion according to the form of corrosion destruction are also described. Methods of protecting materials from corrosion have also been elaborated, while special attention has been paid to corrosion protection using inhibitors.

In the experimental part, an electrochemical test of low-alloy steel 51CrV4 in a 3,5% NaCl solution was performed using three inhibitors: glycerin, sodium thiosulfate pentahydrate, sodium bicarbonate. Based on the experiment, it was determined that sodium thiosulfate pentahydrate is definitely an inhibitor, while glycerin is not an inhibitor and even increases the rate of corrosion. Due to the certain appearance of the Tafel curve when using sodium hydrogen carbonate, no data were obtained on the corrosion behavior of the test steel.

KEY WORDS: corrosion, corrosion process, electrochemical testing of corrosion rate, low-alloy steel 51CrV4, inhibitors, corrosion protection with inhibitors.