

# Korozijsko ponašanje pocinčane čelične žice konstrukcije gabiona

---

Urbančić, Leo

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:190:087850>

Rights / Prava: [Attribution-ShareAlike 4.0 International/Imenovanje-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-04**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
**TEHNIČKI FAKULTET**  
Sveučilišni diplomski studij strojarstva

Diplomski rad  
**KOROZIJSKO PONAŠANJE POCINČANE ČELIČNE ŽICE  
KONSTRUKCIJE GABIONA**

Rijeka, rujan 2021.

Leo Urbančić  
0069077779

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
**TEHNIČKI FAKULTET**  
Sveučilišni diplomski studij strojarstva

Diplomski rad

**KOROZIJSKO PONAŠANJE POCINČANE ČELIČNE ŽICE  
KONSTRUKCIJE GABIONA**

Mentorica: Doc. dr. sc. Sunčana Smokvina Hanza

Rijeka, rujan 2021.

Leo Urbančić  
0069077779

Rijeka, 9. ožujka 2021.

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

## ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: **Leo Urbančić (0069077779)**  
Studij: **Diplomski sveučilišni studij strojarstva**  
Modul: **Tehnološko informatičko inženjerstvo**

Zadatak: **Korozijsko ponašanje pocinčane čelične žice konstrukcije gabiona /  
Corrosion Behavior of Galvanized Steel Wire for Gabion Construction**

### Opis zadatka:

Opisati korozijske procese. Analizirati unutrašnje i vanjske čimbenike korozije. Analizirati posebne oblike korozije svojstvene čelicima, njihove uzroke te metode zaštite.

U eksperimentalnom dijelu rada, u različitim medijima provesti gravimetrijsko ispitivanje pocinčane čelične žice u područjima savijanja te u područjima gdje je žica elektrootporno zavarena. Opisati 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: 15. ožujka 2021.

Mentor:



Doc. dr. sc. Sunčana Smokvina Hanza

Predsjednik povjerenstva za  
diplomski ispit:



Prof. dr. sc. Kristian Lenić

## IZJAVA O SAMOSTALNOJ IZRADI DIPLOMSKOG RADA

Sukladno članku 8. „Pravilnika o diplomskom radu, diplomskom ispitu i završetku diplomskih sveučilišnih studija“ te sukladno „Uputama za pisanje diplomskog rada Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci“ izjavljujem da sam diplomski rad, pod nazivom „Korozivsko ponašanje pocinčane čelične žice konstrukcije gabiona“, izradio samostalno, služeći se znanjem stečenim tijekom studija i literaturnom navedenom na kraju rada. Tijekom izrade diplomskog rada koristio sam pomoć mentorice doc. dr. sc. Sunčane Smokvina Hanza i asistentata Lovro Liverić i Lovro Štic.

Rijeka, rujan 2021.



---

Leo Urbančić (0069077779)

## ZAHVALA

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Sunčani Smokvina Hanza na pomoći, strpljenju i savjetima tijekom provođenja eksperimenta i pisanja diplomskog rada. Isto tako, zahvaljujem se asistentima Lovri Liveriću i Lovri Štici pri provođenju eksperimenta, ali i svim profesorima, asistentima i djelatnicima Tehničkog fakulteta u Rijeci na pomoći tijekom studiranja.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji koja mi je omogućila školovanje i pružala bezuvjetnu ljubav, podršku i razumijevanje u obavljanju obaveza svih ovih godina. Zahvaljujem se djevojci Antoneli na podršci i ohrabrenjima tijekom studija, posebice pri prikupljanju potrebnog materijala za eksperiment diplomskog rada.

Hvala svim prijateljima, kolegama, ekipi iz studentskog doma i Istarskog Kluba Rijeka koji su doprinijeli podizanju morala i studentske dane učinili lakšima i zabavnijima.

*Losing a nation starts with losing its identity,  
Changes, like minute sand blown by strong winds  
Can unmake what had stood through a nation's history.*

*Some men lose their vision, lean on compromise.  
When in pedestals of power, they can turn the tide  
And crashing on the shores, their nation's demise.*

*What man could gamble his own country's soul,  
Blend in that which never viewed his land with esteem?*

*Like rust erodes steel, it can never make it whole!*

***Cynthia Buhain-Baello***

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. KOROZIJA METALA .....	2
2.1. Troškovi i štete uzrokovane korozijom .....	4
2.2. Podjela korozijskih procesa .....	9
3. KEMIJSKA KOROZIJA .....	10
4. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA .....	19
4.1.1. Tendencija elektrokemijske korozije.....	22
4.1.2. Okoline elektrokemijske korozije metala.....	26
4.1.3. Unutarnji i vanjski čimbenici elektrokemijske korozije .....	37
4.1.4. Određivanje brzine elektrokemijske korozije.....	40
5. OBLICI KOROZIJE SVOJSTVENE ČELICIMA .....	47
5.1. Opća korozija.....	48
5.2. Galvanska korozija .....	50
5.3. Korozija u procijepu .....	53
5.4. Rupičasta korozija .....	55
5.5. Interkristalna korozija.....	58
5.6. Selektivna korozija .....	60
5.7. Erozijska korozija .....	62
5.8. Napetosna korozija .....	65
5.9. Biološka korozija .....	67
5.10. Korozija djelovanjem lutajućih struja.....	68
6. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE.....	70
6.1. Primjena korozijski postojanih materijala .....	70
6.2. Konstrukcijske i tehnološke mjere.....	72
6.2.1. Tehnološke mjere zaštite od korozije promjenom okoline .....	72
6.2.2. Konstrukcijske mjere zaštite od korozije .....	73
6.1. Zaštita inhibitorima korozije.....	77
6.2. Elektrokemijske metode zaštite od korozije.....	79
6.2.1. Katodna zaštita .....	79
6.2.2. Anodna zaštita .....	81
6.3. Zaštita prevlačenjem.....	82

6.3.1.	Metalne prevlake .....	83
6.3.2.	Anorganske prevlake.....	88
6.3.3.	Organske prevlake.....	90
7.	POCINČANA ČELIČNA KONSTRUKCIJA GABIONA .....	93
7.1.	Vrste konstrukcija gabiona .....	96
7.2.	Princip izrade konstrukcije gabiona i utjecaj na metalnu prevlaku.....	99
8.	GRAVIMETRIJSKO ISPITIVANJE POCINČANE ČELIČNE ŽICE.....	104
8.1.	Postavljanje eksperimenta – 15.04.2021. ....	113
8.2.	Pregledi tijekom trajanja eksperimenta .....	128
8.2.1.	Prvi pregled - 28.04.2021.....	129
8.2.2.	Drugi pregled - 20.05.2021. ....	131
8.2.3.	Treći pregled - 10.06.2021. ....	133
8.2.4.	Četvrti pregled - 11.07.2021. ....	134
8.3.	Kraj eksperimenta – 23.08.2021.....	136
8.3.1.	Izgled čaša na kraju eksperimenta.....	137
8.3.2.	Vađenje uzoraka iz čaša, lagano ispiranje i sušenje.....	140
8.3.3.	Mjerenje mase uzoraka žice na kraju eksperimenta.....	145
8.4.	Analiza masa i prosječnih brzina korozije uzoraka žice.....	147
8.5.	Diskusija rezultata .....	150
9.	ZAKLJUČAK .....	152
	POPIS LITERATURE .....	153
	POPIS OZNAKA I SKRAĆENICA .....	161
	POPIS TABLICA.....	162
	POPIS SLIKA .....	163
	SAŽETAK.....	169
	KLJUČNE RIJEČI .....	169
	SUMMARY .....	170
	KEYWORDS .....	170



## 1. UVOD

Gabioni, čelične košare napunjene kamenom, su u posljednjem desetljeću sve prisutniji u području građevine kao ozbiljna alternativa armirano betonskim zidovima ili kao sredstvo hobističkog uređenja okućnica. Trenutna praksa izrade gabiona od tanke žice ne omogućuje njihov transport u stanju kada su napunjeni kamenom, što zahtjeva punjenje i slaganje kamena u gabione na terenu, dolazak radne snage i strojeva na teren što organizacijski i troškovno opterećuje tvrtku. Gabioni od mreže debele žice, koje su savijene u oblik slova U, omogućuju punjenje i vibriranje kamena u tvornici te prijevoz napunjenih gabiona na teren gdje se dizalicama slažu na pripadajuće mjesto.

Gabioni od debele žice izrađeni su od mreže pocinčane čelične žice koja se tijekom izrade savija i elektrootporno zavaruje, čime nastaje pocinčana čelična konstrukcija gabiona. Područja savijanja i elektrootpornog zavarivanja mogu postati slabe točke konstrukcije gabiona u smislu otpornosti na koroziju. Kako bi se analiziralo korozijsko ponašanje slabih točaka na konstrukciji gabiona, postavlja se eksperiment s uzorcima pocinčane čelične žice u različitim medijima. Cilj eksperimenta je utvrđivanje prosječne brzine korozije uzoraka na temelju gravimetrijskog ispitivanja i vizualna evaluacija slabih točaka konstrukcije gabiona fotografijama. Neophodno je analizirati i utvrditi može li pocinčana čelična konstrukcija gabiona u korozijski slabim točkama prikazati korozijsko ponašanje koje osigurava dugotrajnost i sigurnost svih namjena gabiona.

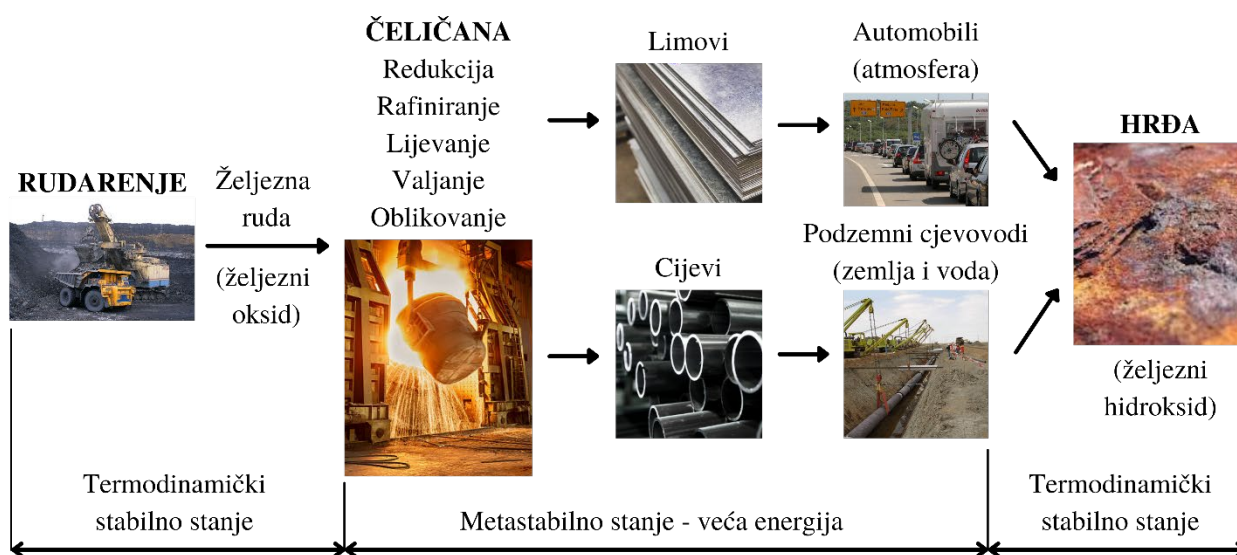
Korozija metala naslov je drugog poglavlja rada i sadrži općenite informacije o koroziji, troškovima uzrokovanih korozijom te podjelu korozijskih procesa. U ovom poglavlju je također predloženo koliko je znanje o koroziji nužno u područjima građevine i strojarstva. U trećem poglavlju rada približeni su procesi kemijske korozije, dok je u četvrtom poglavlju opisana elektrokemijska korozija. Elektrokemijska korozija uzrok je većine korozije, pa će njeni unutrašnji i vanjski čimbenici korozije biti opširnije raspravljani. Oblici korozije svojstvene čelicima naslov je petog poglavlja i sadrži načine identificiranja oblika korozije te njihove uzroke. Metode zaštite od korozije šesto je poglavlje rada i prezentira načine na koje se čelike može zaštititi, produžiti vijek trajanja i promijeniti estetske karakteristike.

Pocinčana čelična konstrukcija gabiona sedmo je poglavlje rada koje objašnjava povijest i svrhu gabiona, proces izrade gabiona te njihove slabe točke. Osmo poglavlje sadrži eksperimentalni dio rada, gravimetrijsko ispitivanje korozije pocinčane čelične žice, koje sadrži proračun prosječne brzine korozije i fotografije uzoraka žice. Zaključak sadrži sintezu i kritičku analizu rezultata eksperimentalnog dijela rada i utjecaja korozije na pocinčanu čeličnu konstrukciju gabiona.

## 2. KOROZIJA METALA

Riječ „korodirati“ dolazi iz latinske riječi *corrōdere* što se prevodi kao „nagrizati“. Najraširenija definicija korozije u društvu prema Cathwellu [1] je ona da metal koji je izvađen iz svoje prirodne rude, u korozivnoj okolini (tlo, voda, vrući i suhi plin) ima tendenciju vraćanja u prirodno stanje. Ruda je u termodinamički stabilnom stanju nižeg sadržaja energije. Postupcima ekstrakcije metala iz rude njihova se energija povećava i dolaze do metastabilnog stanja višeg sadržaja energije. Na kraju se korozijskim procesima vraća u termodinamički stabilno stanje nižeg sadržaja energije.

Mars [2] ima sličnu definiciju korozije i smatra ju kao ekstraktivna metalurgija u suprotnom smjeru (Slika 2.1.). Ekstraktivna metalurgija bavi se prvenstveno dobivanjem metala iz rude taljenjem, rafiniranjem i legiranjem metala za određenu upotrebu. Većina željeznih ruda sadrži željezne okside, a hrđanje čelika vodom i kisikom rezultira stvaranjem željeznih hidroksida. Hrđa je pojam rezerviran za koroziju željeza i njegovih legura, iako mnogi drugi metali stvaraju okside kao korozijske produkte.



Slika 2.1. Korozija čelika kao ekstraktivna metalurgija u suprotnom smjeru

U međunarodnom standardu ISO 8044:2020 [3], eng. *Corrosion of metals and alloys — Basic terms and definitions*, tj. hrv. *Korozija metala i legura – Osnovni pojmovi i definicije*, definirani su pojmovi koji se odnose na koroziju i koji se široko koriste u modernoj znanosti i tehnologiji. Uz to, neke su definicije dopunjene kratkim objašnjenjima. Prema navedenom standardu korozija je definirana kao fizikalno-kemijsko međudjelovanje između korozivne okoline i metala koje uzrokuje promjenama u karakteristikama metala i koje može znatno oštetiti funkciju metala, okoliša ili tehničkog sustava.

U stručnoj literaturi pronalaze se međusobno vrlo slične definicije korozije, naravno uz različite varijacije na temu određene literature. Revie i Uhlig [4] koroziju definiraju kao degradaciju metala kemijskim ili elektrokemijskim reakcijama u uvjetima njegove okoline. Nemetali nisu uključeni u ovu definiciju korozije. Ističu da plastika može nabubriti ili puknuti, drvo se može cijepati ili propadati, granit može erodirati, a portland cement se može isprati, no „hrđanje“ se odnosi samo na koroziju željeza ili njegovih legura sa stvaranjem korozijskih produkata koji se uglavnom sastoje od željeznih hidroksida. Obojeni metali poput bakra, aluminija ili legura poput bronce stoga korodiraju, ali ne hrđaju.

Literatura grupe autora pod uredništvom Gulišija i Lačnjevcu [5] i autora Esih i Dugi [6] sadrži skraćenu ali sličnu definiciju korozije kao razaranja metala pod utjecajem okoline kojoj su izloženi, pri čemu materijali mijenjaju svoja svojstva, što uključuje i gubitak korisnih i poželjnih svojstava.

Kako soli pojačavaju prijenos elektrona i djelovanje reakcija korozije, na slici 2.1. prikazan je primjer korozije spoja dvije PEHD (alkaten) cijevi koji se nalazi uz samo more (dobar elektrolit).

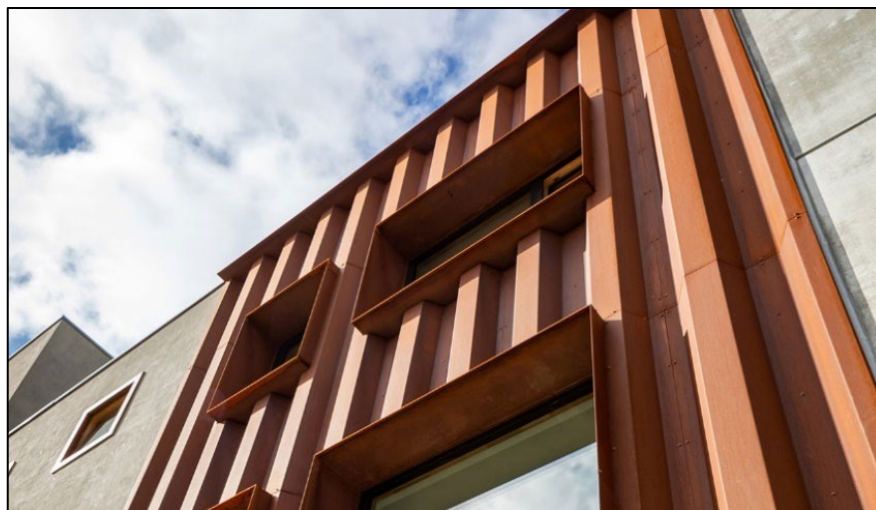


*Slika 2.2. Korozija spoja dviju PEHD (alkaten) cijevi [7]*

Vidljivo je kako prirubnice, vijci i matice imaju značajan sloj korozijskog produkta, postoje područja koja se naizgled čine relativno plitko pogodeni korozijom, dok se na određenim područjima mogu vidljivo ručno otkidati listići korozijskog produkta – hrđe kod čelika. Posebno je važno da se prilikom vizualnog dijagnosticiranja stanja postrojenja umanjuje važnost izgleda površine korozijskog produkta jer ona često ne predstavlja izgled i napredak korozije u osnovnom materijalu (ispod korozijskog produkta) koji može biti u bitno gorem stanju.

Korozija je korisna ili poželjna u nekim slučajevima. Postupak kemijske obrade ili kemijskog jetkanja široko se koristi u zrakoplovnoj industriji [8]. Nemaskirana ili nezaštićena područja metala izložena su kiselinu (kemijski reagens), a višak metala se otapa. Ovaj postupak je ekonomičniji kod kompleksnijih geometrija i kada su dijelovi veće tvrdoće, što otežava obradu konvencionalnim metodama. Anodizacija aluminija još je jedan koristan postupak korozije koji se koristi za postizanje boljeg i ujednačenijeg izgleda uz zaštitni korozijski produkt na površini.

COR-TEN® je čelik čiji je zaštitni je naziv u vlasništvu US Steel Inc. i postaje sve popularniji kod dizajniranja objekata koristeći poluproizvode u obliku limova i profila (Slika 2.3).



*Slika 2.3. COR-TEN® čelik na kući u Amsterdamu [9]*

To je skupina čeličnih legura sa specifičnim kemijskim sastavom koje su razvijene kako bi se izbjegla potreba za lakiranjem. Na njima se stvara stabilni (pasivni) sloj hrđe koji se odupire korozivnim učincima kiše, snijega, leda, magle i drugim meteorološkim uvjetima. Stvaranjem tamno smeđeg sloja oksidacije, sprječava se dublje prodiranje korozije i čini bojanje i održavanje nepotrebnim. Jednostavno rečeno, taj čelik smije hrđati i on stvara zaštitni sloj korozijskih produkata koji usporavaju brzinu korozije. Ne nudi prednosti kada su potopljeni u vodi ili u vlažnom tlu. Njegov jedinstveni izgled i površina nastala prirodnom oksidacijom čine ga posebno poželjnim za mnoge arhitektonske projekte (fasade, ograde, ukrase i slično).

### **2.1. Troškovi i štete uzrokovane korozijom**

Revie i Uhlig [4] ističu da su tri glavna razloga važnosti korozije: ekonomičnost, sigurnost i očuvanje sredstava rada. Kako bi se smanjili ekonomski utjecaji korozije, inženjeri uz podršku znanstvenika za koroziju, imaju za cilj smanjiti materijalne gubitke, kao i popratne ekonomske gubitke koji su posljedica korozije cjevovoda, spremnika, metalnih dijelova strojeva, brodova, mostova, morskih konstrukcija i ostalih objekata.

Koliko su troškovi korozije značajni na svjetskoj razini prikazano je u IMPACT studiji [10]. Navedeno je kako globalni trošak korozije iznosi 2,5 bilijuna US\$, u drugom značenju to iznosi 3,4 % globalnog BDP-a (podatak iz 2013. godine). Korištenjem dostupnih praksi kontrole korozije aproksimira se da bi se mogle ostvariti uštede između 15 i 35 % troškova korozije, tj. između 375 i 875 milijardi US\$ godišnje na globalnoj razini. Tablica 2.1 prikazuje globalne troškove korozije po regijama i sektorima. U tablici se spominje kratica TK – Trošak korozije.

Tablica 2.1. Globalni troškovi korozije po regijama i sektorima [10]

Ekonomске regije	Agrikultura TK milijardi US\$	Industrija TK milijardi US\$	Usluge TK milijardi US\$	Ukupno TK milijardi US\$	Ukupno BDP milijardi US\$	TK u % BDP
SAD	2,0	303,2	146,0	451,3	16720	2,7 %
Indija	17,7	20,3	32,3	70,3	1670	4,2 %
Europa	3,5	401	297	701,5	18331	3,8 %
Arafsko područje	13,3	34,2	92,6	140,1	2789	5,0 %
Kina	56,2	192,5	146,2	394,9	9330	4,2 %
Rusija	5,4	37,2	41,9	84,5	2113	4,0 %
Japan	0,6	45,9	5,1	51,6	5002	1,0 %
Četiri Azijska Tigra i Makao	1,5	29,9	27,3	58,6	2302	2,5 %
Ostatak svijeta	52,4	382,5	117,6	552,5	16,057	3,4 %
<b>Globalno</b>	<b>152,7</b>	<b>38</b>	<b>906,0</b>	<b>2505,4</b>	<b>74314</b>	<b>3,4 %</b>

Ovi troškovi obično ne uključuju pojedinačne sigurnosne posljedice ili posljedice na okoliš zbog previda, incidenata, prisilnih isključenja, nesreća, itd. U industriji se utvrdilo da se nedostatkom upravljanja korozijom tvrtke mogu dovesti do velikih troškova. Upravljanjem korozijom mogu se ostvariti značajna smanjenja troškova tijekom života određene imovine ili sredstva rada. Da bi se postigla najviša razina ušteda, upravljanje korozijom treba biti integrirano u organizaciju poslovanja primjenom Sustava upravljanja korozijom (eng. *Corrosion Management System*).

Revie i Uhlig [4] ekonomske gubitke/troškove dijele na izravne (neposredne) i neizravne (posredne) troškove. Izravni troškovi uključuju:

1. troškove zamjene korodiranih konstrukcija i strojeva ili njihovih dijelova poput cijevi, metalnih krovova, milijune korodiranih ispušnih sustava automobila i slično,
2. ponovno nanošenje antikorozivne zaštite konstrukcija u svrhu sprječavanja hrđanja,
3. kapitalni troškovi i održavanje sustava katodne zaštite za podzemne cjevovode,
4. dodatne troškove upotrebe metala i legura otpornih na koroziju umjesto ugljičnog čelika,
5. troškovi pocinčavanja ili niklanja ugljičnog čelika, dodavanja inhibitora korozije u vodu radnih sredstava i odvlaživanja skladišnih prostora za metalnu opremu.

Neizravne troškove je teže procijeniti, ali kratko istraživanje tipičnih gubitaka ove vrste dovodi do zaključka da oni dodaju nekoliko milijardi dolara već navedenim izravnim gubicima. Neizravni troškovi uključuju:

1. zaustavljanje ili isključivanje postrojenja - promjena korodiranog nosača u postrojenju može koštati par tisuća kuna, no trošak zaustavljanja postrojenja tijekom izvršavanja popravaka je višestruko većeg iznosa.
2. gubitak proizvoda - ljepilo za pločice pada s transportne trake zbog korodiranja i ispadanja transportnog valjka. Piljevina izlazi iz korodiranog dijela ventilacijskog sustava i ne taloži se u spremištu. Korodirana cijev plinskog sustava zgrade koja curi predstavlja ekonomski gubitak i veliku opasnost od eksplozije.
3. gubitak efikasnosti - začepljeni sustavi zbog nakupljanja korozijskog produkta mogu uzrokovati kvarove, veću potrošnju energije kod pumpi i smanjiti kapacitet pumpanja.
4. kontaminacija proizvoda - olovna oprema, koja je inače dugotrajna, odavno više nije u upotrebi zbog otrovnih svojstava, tj. zbog malih količina olovnih soli koje nastaju. Drugi oblik onečišćenja je kvarenje hrane u korodiranim metalnim spremnicima. Tvornica konzerviranog voća i povrća jednom je izgubila više od milijun dolara u jednoj godini prije nego što su metalurški čimbenici koji uzrokuju lokaliziranu koroziju analizirani i otklonjeni.
5. predimenzioniranje - oprema je često konstruirana višestruko čvršća od uobičajenih radnih potreba, tj. tlakova ili naprezanja, kako bi se osigurao razuman vijek trajanja i sigurnost. Na primjer, usisne šipke za naftne bušotine obično su prekomjerno konstruirane kako bi se produžio njihov vijek trajanja prije nego što se kvar dogodi zbog korozijskog zamora.

Fontana [2] uz prije navedene neizravne i izravne troškove još nadodaje sljedeće troškove:

1. izgled - automobili su premazani jer zahrđale površine nisu oku ugodne. Isto tako, loše korodirana i zahrđala oprema u postrojenju ostavila bi loš dojam na promatrača. No u nekim slučajevima bilo bi jeftinije metal općenito učiniti debljim (sigurnosno dopuštenje za koroziju) nego nanositi i održavati premaz boje.
2. odgovornost za proizvod - važan i uznemirujući trend prebacivanja krivnje i pravne odgovornosti na proizvođače bilo kojeg predmeta ili dijela opreme koji otkáže zbog korozije ili iz bilo kojeg drugog razloga.

Sve ovo znači da se proizvođač proizvoda mora pobrinuti da je proizvod izrađen od odgovarajućih materijala, proizveden pod određenom kontrolom kvalitete, teži prema što sigurnijem dizajnu konstrukcije i da završna inspekcija proizvoda bude od kritične važnosti. Inženjeri za koroziju moraju biti sigurni da se kvar neće dogoditi u stvarnim uvjetima, a također trebaju biti svjesni aspekata pravne odgovornost što može dovesti do dodatnih troškova.

Primjer troška uzrokovanog korozijom su korodirana područja pravokutne cijevi na stranici dostavnog vozila – prouzročena je velika šteta u obliku rupa (Slika 2.4). Razlog intenzivnog korodiranja ovih stranica je prisustvo soli i kondenziranja vode unutar cijevi stranica i ispod dvokomponentnog antikorozivnog premaza.



*Slika 2.4. Korodirani dijelovi stranice dostavnog vozila [11]*

Navedeni prizor se često može vidjeti na opremi, strojevima i vozilima cestovnih službi. Vozilo s ovim stranicama ne može proći tehnički pregled, što stvara znatne troškove. Troškovi korodiranih stranica dostavnog vozila, koji ne može proći tehnički pregled, mogu se podijeliti na:

1. trošak izgubljenog vremena radnika jer nije mogao uspješno izvršiti tehnički pregled i registraciju vozila,
2. trošak prijevoza vozila do servisera ili mjesta za popravak stranica – eventualni trošak postavljanja probnih tablica u svrhu legalne vožnje,
3. trošak nemogućnosti rada s vozilom u određenom periodu servisiranja – sanacije,
4. trošak servisiranja – cijena sanacije ili eventualne izrade novih stranica može iznositi između 500,00 i 4.000,00 kn [11],
5. trošak vremena ponovnog pokušaja tehničkog pregleda i registracije vozila.

IDVIA [12], tvrtka za modeliranje procesa sanacije i aproksimaciju vremenskog razaranja objekata poput mostova, navodi da se od 2000. godine u svijetu se dogodilo 115 velikih urušavanja mostova dok se više od 22 dogodilo u posljednje 2 godine (podatak iz 2020. g.). Uglavnom se većina urušavanja događa pod normalnim radnim uvjetima mostova. Dana 14. kolovoza 2018. vijadukt Polcevera (poznat i kao most Morandi u Genovi - Italija) srušio se preko rijeke Polcevera, uzrokujući 43 smrtna slučaja i veliku ekonomsku štetu. Koncesionar *Autostrade per l'Italia* upravljao je ovim mostom čija je izgradnja dovršena 1967. godine, a predviđeno je da je trebao trajati najmanje 100 godina, tj. još 51. godinu. (Slika 2.5.).



Slika 2.5. Rušenje vijadukta Polcevera (poznat i kao most Morandi u Genovi) [13]

Stručnjaci iz IDVIA-e slažu se da je glavni uzrok urušavanja puknuće jednog od kabela mosta zbog korozije. Upotrijebljeni strukturni materijali (armirani beton i čelični kablovi) podvrgnuti su degradaciji svojih karakteristika zbog atmosferskih utjecaja i blizine morske okoline, što je tijekom vremena utjecalo na svojstva i otpornost mosta.

Može se navesti niz šteta uzrokovanih korozijom, od manjih čija je vrijednost relativno zanemarujuća do onih šteta čije okolnosti mogu prouzročiti smrtne slučajeve i gubitak radnih mjesta. Jedna stvar je sigurna, a to je ona da upravljanje korozijom u nekom obliku mora biti dio svakog ozbiljnog javnog i poslovnog sustava.



## 2.2. Podjela korozijskih procesa

Korozijske procese može se klasificirati prema značajkama sustava korodiranja, to su [14]:

1. mehanizam korozije: kemijska ili elektrokemijska korozija,
2. određeni metal i legure: čelik, aluminijske legure, legure bakra, itd.,
3. geometrijski oblik korozijskog oštećenja: opća ili lokalna korozija,
4. odnos korozije i drugih štetnih posljedica,
5. industrija: infrastruktura, transport, petrokemija, itd.,
6. korozivna okolina: atmosfera, tlo, voda, vrući suhi plin, itd.

U većini odabrane stručne literature postoje eksplicitna razgraničenja korozijskih procesa i njihovih različitih mehanizama korozije. Mahdi [15] navodi kako se koroziju može klasificirati ili podijeliti na više načina, a to su:

1. korozija pri niskim i korozija pri visokim temperaturama
2. korozija izravnim spajanjem (oksidacijom) i elektrokemijska korozija
3. mokra korozija s prisustvom elektrolita i suha korozija bez prisustva elektrolita

Roberge [16] u svojoj knjizi mehanizme korozije dijeli na dva dijela, svaki dio u zasebnom poglavlju, a to su:

1. korozija u vodi, što se zapravo odnosi na prisustvo elektrolita,
2. korozija na visokim temperaturama, bez prisustva elektrolita.

Hanza [14] korozijske procese, s obzirom na mehanizam korozije, dijeli na:

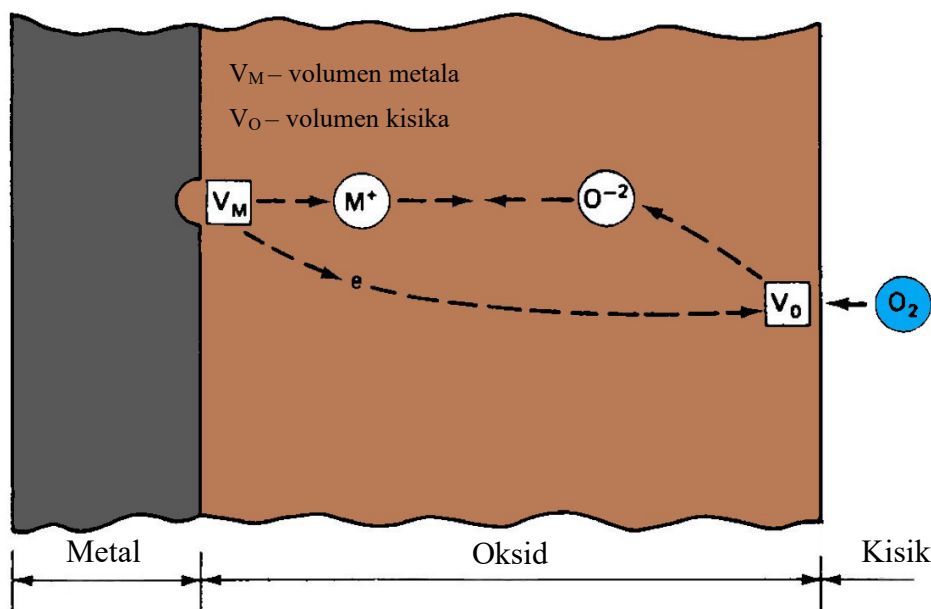
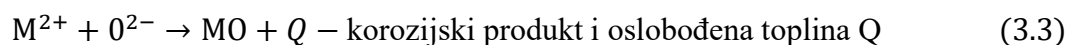
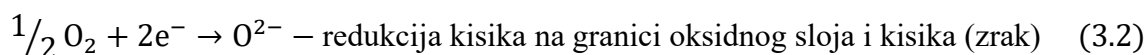
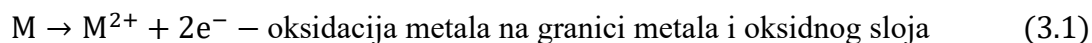
1. kemijsku koroziju u neelektrolitima poput vrućih suhih plinova ili para ( $O_2$ ,  $S_2$  (para),  $H_2S$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $NO_x$ ,  $H_2$ ), bezvodnih organskih tekućina (nafte i njezini derivata),
2. elektrokemijsku koroziju u elektrolitima poput prirodnih voda (slatka, morska ili tehnička), vodenih otopina kiselina, lužina i soli, vlažnog tla, sokova biološkog porijekla, taljevina soli, oksida i hidroksida te atmosfere (uz oborine ili u vodenom kondenzatu na površini metala).

### 3. KEMIJSKA KOROZIJA

U sažetom obliku, Hanza [14] navodi da kemijska korozija nastaje reakcijom atoma metala s električki nevodljivom okolinom na povišenoj temperaturi, pri čemu se direktno stvaraju molekule spoja (najčešće oksidi i sulfidi). Iako se temperature veće od približno 90 ili 150 °C ponekad smatraju visokim, ovdje se prvenstveno odnosi na temperature od 450-650 °C i višim, što je u biti užareno stanje metala koje se često ilustrira crvenom bojom.

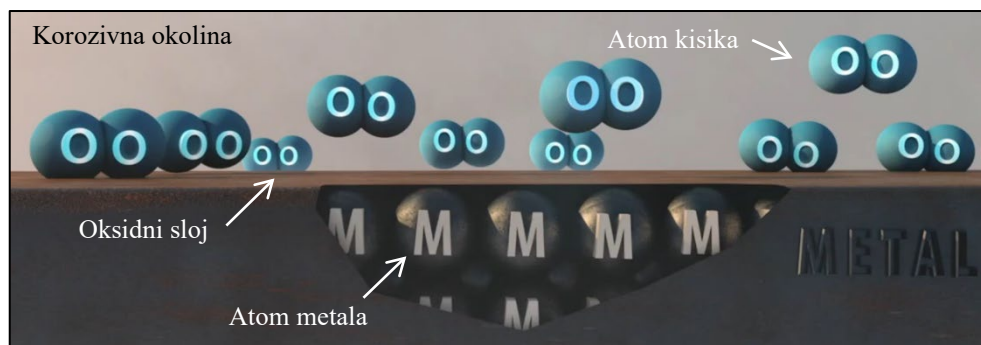
Revie i Uhlig [4] tvrde da kada je metal izložen na sobnoj ili povišenoj temperaturi oksidacijskim plinovima, poput kisika, sumpora ili halogena, može doći do korozije u odsustvu tekućeg elektrolita. To se ponekad naziva „suhom“ korozijom, za razliku od „mokre“ korozije, koja se javlja kada je metal izložen vodi ili vlažnom tlu. U suhoj koroziji korozijski produkti mogu biti čvrsti slojevi, tekućine ili hlapljivi spojevi. Ovaj mehanizam se temelji na Wagner-ovoj teoriji kemijske korozije.

Fontana [2] ističe kako je oksidacija, kao kod korozije s prisustvom elektrolita, elektrokemijski proces. To nije samo kemijsko vezivanje metala i kisika na molekularnoj razini, primjerice  $M + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MO$ , već se sastoji od dva prostorno odvojena procesa (Slika 3.1). Jednadžbe kemijske reakcije jesu [2]:



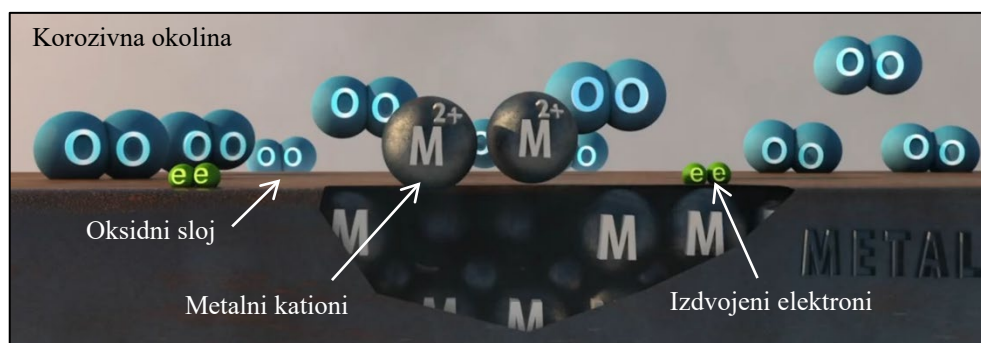
Slika 3.1. Shematska ilustracija elektrokemijskog procesa tijekom oksidacije kisikom [2]

Kako bi proces korozije oksidacijom bio što jasniji, umjesto jedne ilustracije procesa, u nastavku su prikazani pojedini koraci u detaljnijem obliku. Proces oksidacije počinje na površini metala izloženoj korozivnoj okolini i visokoj temperaturi (Slika 3.2). Na slici su vidljivi atomi metala označeni lopticama „M“ i molekule kisika u paru lopticama „O“.



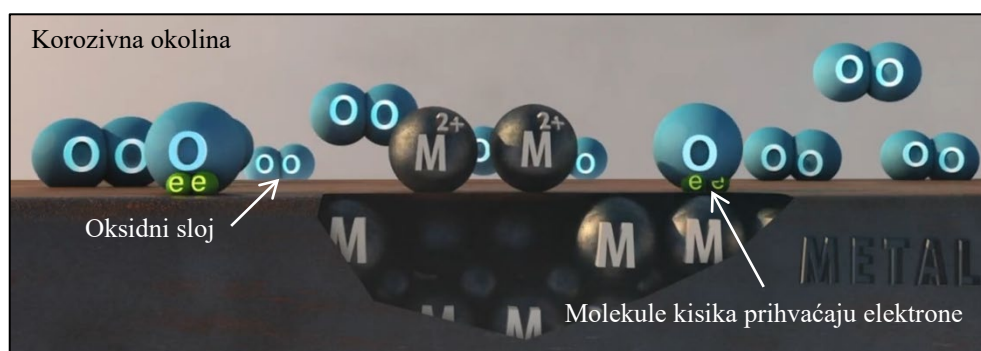
Slika 3.2. Površina metala izložena korozivnoj okolini [17]

Na početku atomi metala gube elektrone iz vanjske ljuske i mijenjaju se u metalne ione  $M^{2+}$  – katione (Slika 3.3). Izdvojeni elektroni označeni su zelenim lopticama i malim slovom „e“. Jednadžba kemijske reakcije je jednadžba 3.1.



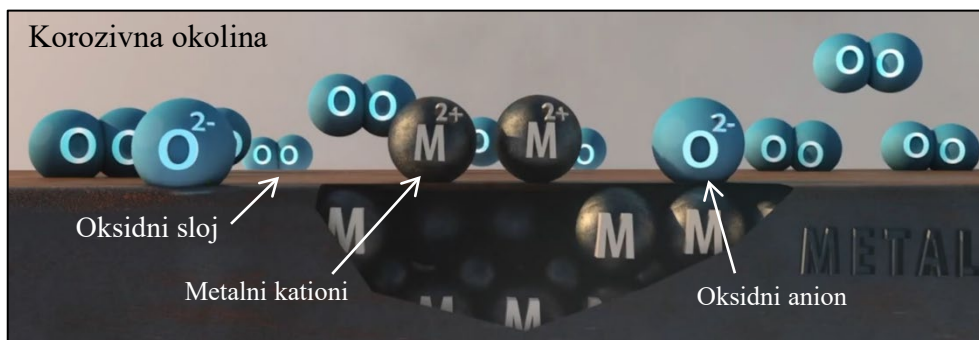
Slika 3.3. Izdvajanje elektrona iz vanjske ljuske atoma metala [17]

Molekule kisika prihvaćaju elektrone izdvojene iz vanjske ljuske atoma metala (Slika 3.4).



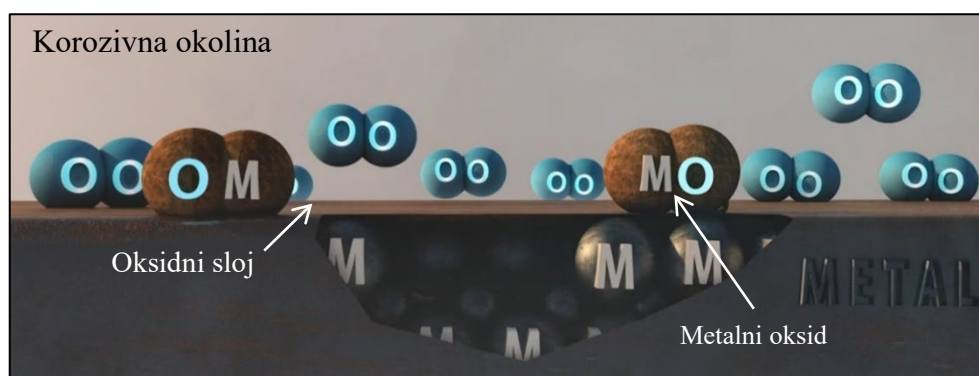
Slika 3.4. Izdvajanje elektrona iz vanjske ljuske atoma metala [17]

Zatim se molekule kisika  $O_2$  pretvaraju u anione, tj. negativno nabijene atome oksida  $O^{2-}$  (Slika 3.5). Jednadžba kemijske reakcije je jednadžba 3.2.



Slika 3.5. Pretvaranje molekula kisika u oksidne anione [17]

Na posljertku se molekule metalnih kationa  $M^{2+}$  i oksidnog aniona  $O^{2-}$  vežu te se formira kemijski spoj metalnog oksida (Slika 3.6). Jednadžba kemijske reakcije je jednadžba 3.3.



Slika 3.6. Formiranje spoja metalnog oksida [17]

Visokotemperaturna oksidacija samo je jedna vrsta visokotemperaturne korozije, ali je najčešća i najvažnija. U većini industrijskih okruženja oksidacija često sudjeluje u reakcijama korozije na visokim temperaturama, bez obzira na prevladavajući način korozije nekim drugim kemijskim spojevima. Legure se često oslanjaju na reakciju oksidacije kako bi razvile zaštitni sloj koja će se oduprijeti korozivnoj okolini poput sulfidacije, karbonizacije i drugih tijekom visokih temperatura.

Općenito, nazivi mehanizama korozije određeni su najzastupljenijim produktima korozije. Na primjer, oksidacija podrazumijeva okside, sulfidacija podrazumijeva sulfide, sulfidacija/oksidacija podrazumijeva sulfide i okside, a karbonizacija podrazumijeva karbide. Primjeri korozivskih produkata jesu: crni željezni oksid ( $Fe_3O_4$ ), glinica ( $Al_2O_3$ ), kromov oksid ( $Cr_2O_3$ ), silicijev dioksid ( $SiO_2$ ), u reakciji čelika sa sumporovodikom ( $H_2S$ ) nastaje željezni sulfid ( $FeS$ ), itd. Tijekom stvaranja i zadebljanja oksidnog (zaštitnog) sloja mogu se razviti defekti poput mikropukotina, makropukotina i poroznosti. Takve greške ne čine oksidni sloj zaštitnim slojem jer kroz njega kisik može lako doći do osnovnog metala i uzrokovati daljnju oksidaciju.

**Brzina kemijske korozije** ovisna je o sljedećim čimbenicima:

1. metalu koji korodira - njegov kemijski sastav, karakteristike mikrostrukture, stanje površine poput površinske hrapavosti tj. stvarne površine,
2. kemijskom sastavu i koncentraciji korozivne okoline (vrući plinovi),
3. naprezanjima u metalnom uzorku ili konstrukcijskom elementu,
4. karakteristikama difuzije iona kroz korozijske produkte,
5. temperaturi (mobilnost iona) i transport elektrona,
6. parcijalni tlak kisika za okside,
7. kvaliteta sloja korozijskog produkta.

U literaturi se spominju dvije vrste otpora koroziji koje smanjuju brzinu korozije:

1. kinetički (aktivacijski) otpor koroziji – smanjivanje energije kemijskih reakcija između reaktanata snižavanjem temperature,
2. difuzijski (transportni) otpor koroziji – usporavanje prijenosa reaktanata iz korozivne okoline do osnovnog metala pomoću stvaranja zaštitnog sloja.

Kako bi se uvjeti korozije mogli kvantificirati, predvidjeti ili odrediti njihov smjer, u većini stručne literature koriste se dva parametra: promjena Gibbsove slobodne energije i Pilling – Bedworthov omjer.

**Gibbsova slobodna energija** – tj. promjena Gibbsove slobodne energije  $\Delta G$  je kemijska potencijalna energija za nastajanjem bilo koje kemijske reakcije, što uključuje reakciju metala s korozivnom okolinom. Može se shvatiti kao termodinamički potencijal koji se može koristiti za izračunavanje maksimalnog reverzibilnog rada kojeg termodinamički sustav može izvoditi pri određenim uvjetima (temperatura i tlak) [4]. Termodinamički uvjeti za nastajanje korozije jesu:

1. što je vrijednost  $\Delta G$  negativnija veća je tendencija da će se reakcija dogoditi –  $\Delta G < 0$ ,
2. ako je vrijednost  $\Delta G$  nula vrijedi termodinamička ravnoteža –  $\Delta G = 0$ ,
3. ako je slobodna energija pozitivna to ukazuje da reakcija uopće neće nastati –  $\Delta G > 0$ , npr. zlato (Au).

S obzirom na elektrokemijske mehanizme korozije, tendencija koroziji metala može se izraziti i elektromotornom silom  $E_{MF}$  (engl. *electromotive force*) korozijskih članaka koje su dio procesa korozije (detaljnije u potpoglavlju 2.4.1.).

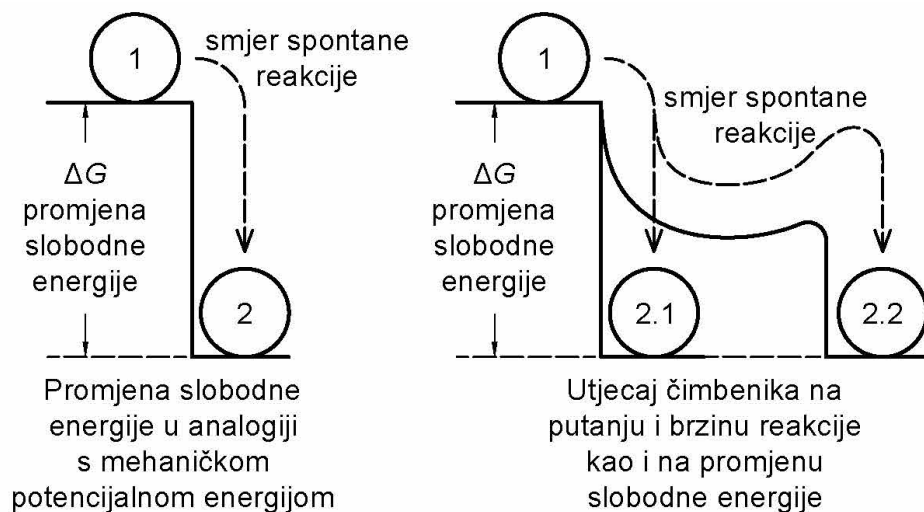
Električna energija [J] izražava se kao umnožak napona [V] i električnoj naboja [C], pa je odnos između  $\Delta G$  u [J] i  $E_{MF}$  u [V],  $E$ , definiran kao [16]:

$$\Delta G = -n \times F \times E \quad (3.4)$$

Gdje je:

- $n$  - broj elektrona ili kemijskih ekvivalenta, uobičajeno u [mol]
- $F$  - Faradayeva konstanta ( $96485 \frac{C}{mol}$ )

Sukladno tome, što je veća vrijednost  $E$  za bilo koji članak, to je veća tendencija odvijanja reakcije članka. Treba naglasiti da tendencija koroziji, promjena Gibbsove slobodne energije  $\Delta G$ , nije mjera za predviđanje brzine kemijske korozije, već samo smjer spontane reakcije korozije (Slika 3.7). Veliki negativni  $\Delta G$  može ili ne mora biti popraćen visokom brzinom korozije. Ali kada je  $\Delta G$  pozitivan može se sa sigurnošću utvrditi da reakcija uopće neće nastati u određenim uvjetima. Ako je  $\Delta G$  negativan, brzina reakcije može biti brza ili spora i ovisi o raznim čimbenicima.



Slika 3.7. Smjer spontane reakcije i promjena slobodne energija  $\Delta G$  [2]

**Pilling – Bedworthov omjer** je omjer volumena nastalog oksida (korozijskog produkta) i volumena korodiranog metala, on je važan je parametar u predviđanju razine zaštite koji pruža oksidni sloj [16], označava se kraticom PB. U nastavku je prikazana jednadžba za izračunavanje njegove vrijednosti [16]:

$$PB = \frac{\text{volumen korozijskog produkta}}{\text{volumen korodiranog metala}} = \frac{V_{KP}}{V_m} = \frac{M_{KP} \times \rho_m}{n \times M_m \times \rho_{KP}} \quad (3.5)$$

Gdje je:

- $V_{KP}$  - volumen korozijskog produkta (oksida) i  $V_m$  - volumen korodiranog metala [ $m^3$ ]
- $M_{KP}$  - masa korozijskog produkta (oksida) i  $M_m$  - masa korodiranog metala [ $m^3$ ]
- $n$  – broj atoma metala u molekuli oksida
- $\rho_m$  – gustoća metala [ $kg/m^3$ ] i  $\rho_{KP}$  – gustoća oksida [ $kg/m^3$ ]

Ako je volumen stvorenog oksida nizak u odnosu na volumen korodiranog metala, tj. prema Pillingu i Bedworthu [18] volumni omjer manji od 1, stvara se nedovoljno oksida da se pokrije osnovni metal. Vlačna naprezanja tada mogu oštetiti oksidne slojeve pa takvi slojevi sadrže pukotine i pore te ne pružaju zaštitu osnovnom metalu. Oksidi, koji u osnovi predstavljaju lomljivu keramiku, posebno su osjetljivi na lom i pucanje pod takvim vlačnim naprezanjima. Ako je odnos volumena oksida i volumena korodiranog metala vrlo velik, tj. mnogo veći od 1 (autori spominju odnos 2-3), stvorit će se tlačna naprezanja koja mogu dovesti do prestanka prijanjanja oksida za osnovni metal.

Za visoki stupanj zaštite utvrđuje se da bi volumen nastalog oksida trebao biti sličan volumenu korodiranog metala, odnosno njihov idealan omjer trebao bi biti oko 1. Tada se stvara kompaktni oksidni sloj koji zaštićuje osnovni metal od daljnjeg oštećivanja oksidacijom, vanjskim mehaničkim udarcima, kemijskim oštećivanjem i slično (ovisno o sastavu i mehaničkim karakteristikama zaštitnog sloja).

U nastavku je sažeti prikaz navedenih uvjeta za stvaranje oksidnog sloja:

1.  $PB < 1$  – nedovoljno oksida, vlačna naprezanja, pukotine i pore – nema zaštite,
2.  $1 < PB < 2-3$  – kompaktni oksidni sloj – zaštita,
3.  $PB > 1$  – tlačna naprezanja, problem prijanjanja sloja, ljuštenje ili bubrenje – nema zaštite.

U praksi je utvrđeno da predviđanja svojstava zaštitnih oksidnih slojeva PB omjerima ne prate stvarno stanje. Neki od razloga odstupanja od stvarnog stanja jesu [16]:

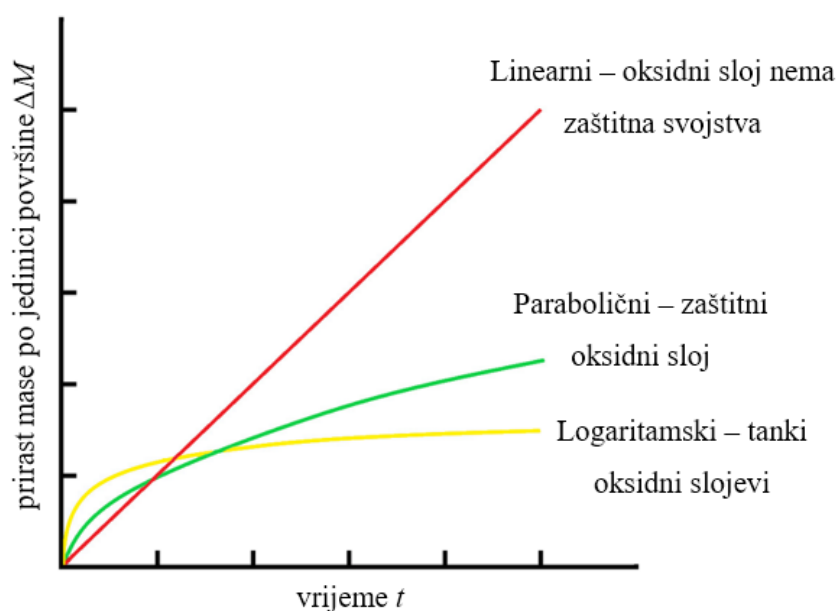
1. neki se oksidi u stvarnosti stvaraju na granici između oksida i zraka, za razliku od uobičajenog stvaranja na granici metala i oksida,
2. geometrija uzoraka ili konstrukcijskih elemenata može utjecati na raspodjelu naprezanja u oksidnim slojevima,
3. pronalaze se kompaktni zaštitni oksidni slojevi iako je  $PB < 1$ ,
4. pukotine i poroznosti mogu biti „samozacjeljujuće“ tijekom napredovanja oksidacije,
5. poroznost oksida nije točno predviđena omjerom PB,
6. oksidi mogu biti vrlo hlapljivi pri visokim temperaturama, što dovodi do slojeva oksida koji nemaju zaštitnih svojstava iako omjer PB predviđa suprotno.

Tablica 3.1 prikazuje PB omjere za neke od odabranih metala.

Tablica 3.1. PB omjeri odabranih metala [2]

Oksidni slojevi koji ne zaštićuju		Zaštitni oksidni slojevi	
Li - 0.57	Mo - 3.40	Be - 1.59	Fe - 1.77
Na - 0.57	Cb - 2.61	Cu - 1.68	Co - 1.99
K - 0.45	Sb - 2.35	Al - 1.28	Ni - 1.52
Ag - 1.59	W - 3.40	Si - 2.27	Pd - 1.60
Cd - 1.21	Ta - 2.33	Cr - 1.99	Pb - 1.40
Ti - 1.95	U - 3.05	Mn - 1.79	Ce - 1.16

Tri osnovna kinetička zakona korištena su za karakterizaciju oksidacije čistih metala: linearni, parabolični i logaritamski (Slika 3.8). Bitno je istaknuti da se ovi zakoni temelje na relativno jednostavnim modelima oksidacije, kao što su prethodno prikazani.



Slika 3.8. Tri osnovna kinetička zakona za rast oksidnog sloja

S inženjerskog gledišta najvažniji parametar oksidacije metala je brzina oksidacije [2]. Budući da se produkt reakcije oksida općenito zadržava na metalnoj površini, brzina oksidacije obično se mjeri i izražava kao prirast mase po jedinici površine. Najjednostavniji empirijski odnos je linearni zakon u nastavku [2]:

$$\Delta M = k_L \times t \quad (3.6)$$

Gdje je  $M$  prirast mase po jedinici površine,  $k_L$  linearna konstanta rasta i  $t$  vrijeme.

Linearna oksidacija karakteristična je za metale kod kojih nastaje porozni ili ispucali oksidni sloj koji ne predstavlja barijeru između dva reaktanta, tj. nema zaštitna svojstva. Primjerice natrij, kalij i magnezij oksidiraju linearno i imaju PB omjer manji od 1. Tantal i niobij oksidiraju linearno i



imaju PB omjer manji oko 2,5. Oksidacija čistih metala kontrolirana idealnom ionskom difuzijom trebala bi slijediti zakon o paraboličnoj oksidaciji [2]:

$$\Delta M^2 = k_p \times t + C \quad (3.7)$$

Gdje je:

- $\Delta M$  – prirast mase po jedinici površine,
- $k_p$  – parabolična konstanta rasta,
- $t$  – vrijeme,
- $C$  – konstanta

Za oksidaciju Fe, Co, Ni i Cu, gdje su zadovoljeni traženi uvjeti, izračunate i eksperimentalno promatrane konstante parabolične brzine dobro se poklapaju. Stope kontrolirane usporenim elektroničkim transportom primjećuju se samo u reakcijama metala i halogena. Općenito, zakoni brzine gotovo parabolične prirode prilično su česti i obično su povezani s gustim, koherentnim i kompaktnim oksidima. Međutim, neuspjeh eksperimentalnih podataka da zadovolje točnu ovisnost parabolične brzine za debeli i koherentni sloj vjerojatno samo ukazuje na to da morfološke komplikacije (poput praznina u oksidnom sloju) sprečavaju zadržavanje idealnih paraboličnih uvjeta. Ionska difuzija u sloju oksida može uglavnom kontrolirati ili ograničiti oksidaciju.

Zakon o logaritamskoj stopi oksidacije je empirijski izraz koji nema utemeljen mehanizam oksidacije. Primjenjuje se na tanke oksidne slojeve nastale na relativno niskim temperaturama i stoga je rijetko primjenjiv na tehničke probleme visokih temperatura. Zakon slijedi [2]:

$$\Delta M = k_e \times \log(C \times t + A) \quad (3.8)$$

Gdje je:

- $\Delta M$  – prirast mase po jedinici površine,
- $k_e$  – parabolična konstanta rasta,
- $t$  – vrijeme,
- $C$  – konstanta i  $A$  – konstanta

Utvrđuje se da je linearna brzina oksidacije najmanje poželjna, jer debljanje raste konstantnom brzinom. Parabolična i logaritamska brzina oksidacije poželjnije su za legure koje se koriste u visokotemperaturnim oksidacijskim okruženjima. Materijali koji oksidiraju logaritamski dosežu određenu graničnu debljinu filma. Primjerice, aluminij oksidira u zraku na sobnoj temperaturi prema zakonu o logaritamskoj brzini, i kao posljedica toga, rast filma prestaje nakon nekoliko dana izlaganja atmosferi. To je jedan od razloga zašto aluminij ima vrhunsku otpornost na atmosfersku oksidaciju, on stvara zaštitni oksidni sloj i vrlo sporo korodira u većini okruženja.

Visokotemperaturna korozija je problem u raznim industrijama poput proizvodnje električne energije, zrakoplovstva i plinskih turbina, toplinske obrade, prerade minerala i metalurgije, kemijske obrade, rafiniranja i petrokemije, autoindustrije, obradi celuloze i papira te spaljivanje otpada. Budući da povećanje temperature većine visoko temperaturnih procesa rezultira povećanom učinkovitošću, inženjerima je veliki prioritet povećati temperaturu procesa, ne samo da bi povećali učinkovitost, već i smanjili emisije, pomažući pritom postizanju održivosti poslovanja u ekonomskom smislu. Primjerice, djelomična izolacija komore za izgaranje u dizelskom motoru povećala je temperaturu na površini klipa s 450 °C na 900 °C, a povećala je i učinkovitost izgaranja (smanjena potrošnja goriva) za 20 % i smanjila emisiju neizgorelih ugljikovodika [19].

Zbog sadašnjeg trenda povećanja procesnih temperatura, važnije je nego ikada da inženjeri shvate principe visokotemperaturne korozije, ograničenja materijala i metode koje se koriste za poboljšanje karakteristika inženjerskih materijala na visokim temperaturama. Poboljšanje svojstava visokotemperaturnih oksidnih slojeva, poput njihove termodinamičke stabilnosti i mikro te makro strukture, igraju presudnu ulogu u otpornosti metala na oksidaciju u određenoj korozivnoj okolini.

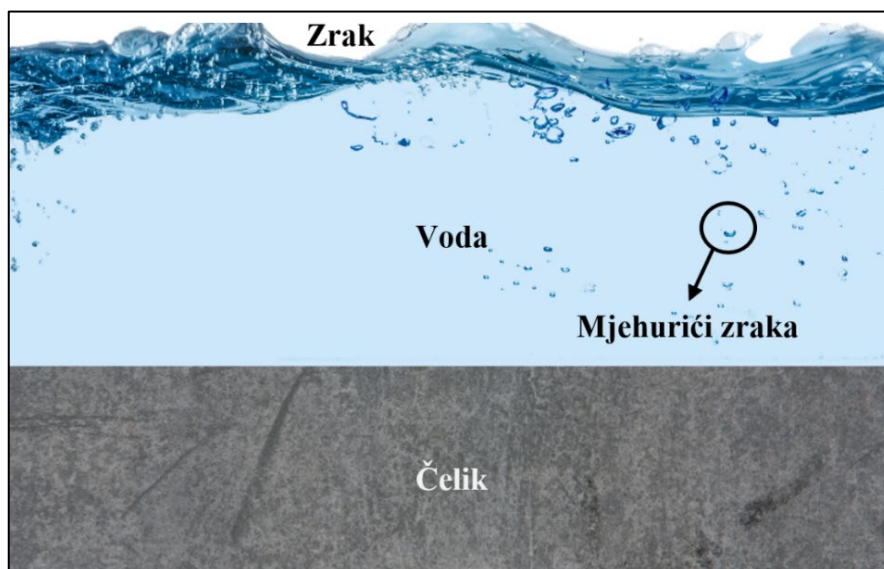
## 4. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA

Elektrokemijska korozija odnosi se na koroziju uz prisustvo elektrolita. Neki ju autori u svojim klasifikacijama nazivaju i mokrom korozijom, eng. *wet corrosion*. Ona obično uključuje vodene otopine ili elektrolite i čini najveći udio u razaranju metala korozijom (Slika 4.1).



Slika 4.1. Korozija uz prisustvo elektrolita

Kako se u većini industrije najviše koristi čelik i ostale željezne legure, najviše će se pažnje obratiti na reakcije željeza (Fe), vode ( $H_2O$ ) kao elektrolita i zraka kao atmosfere s kisikom (Slika 4.2).



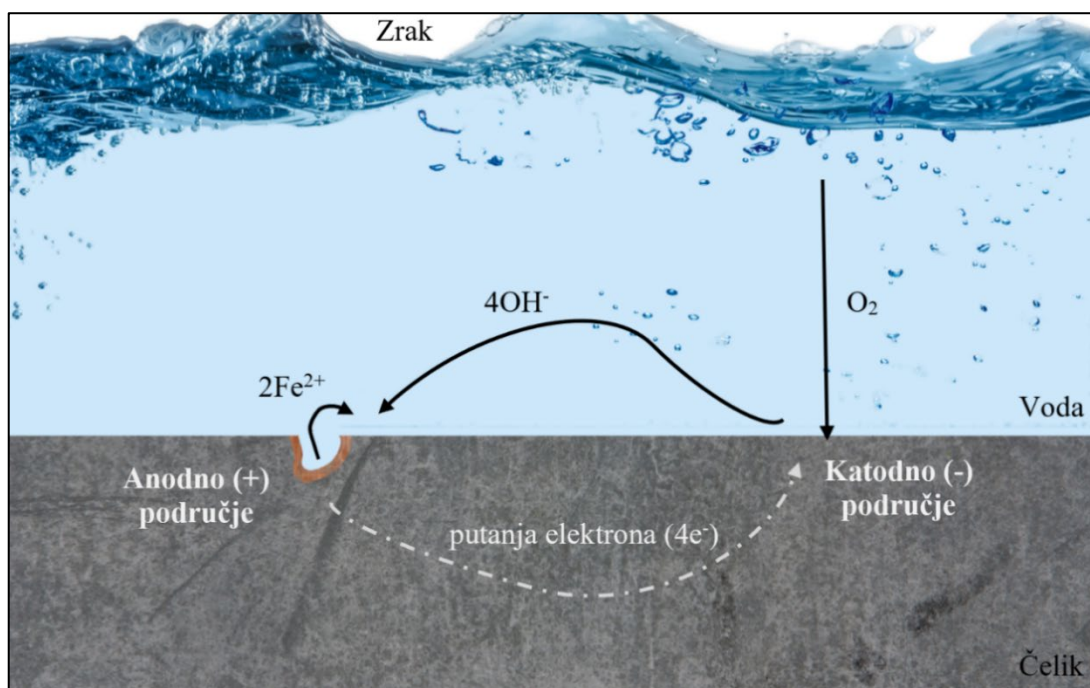
Slika 4.2. Sučelje između čelika i vode

Svaki komercijalni metal ima nečistoće ili nepravilnosti različitih vrsta i oblika nastalih tijekom proizvodnje ili eksploatacije (uključine, pore, dislokacije i slično). Područja s nepravilnostima imaju različite vrijednosti električnog potencijala i nastaju anodna i katodna područja (detaljnije u potpoglavlju 2.4.3.). Postojanjem anodnih i katodnih područja stvaraju se mikro ili makro galvanski članci na površini metala. S obzirom na to da ti galvanski članci nisu u službi proizvodnje električne energije, već rezultiraju samo korozijom, nazivaju se korozijski članci.

Prvi korak u procesu elektrokemijske korozije je gubitak valentnih elektrona, tj. ionizacijom atoma metala čime se stvaraju ioni metala  $Me^{n+}$ . Putanja elektrona je unutarnja (kroz metal), no može biti i vanjska preko žice, direktnim kontaktom ili drugim načinom spajanja metalnih dijelova. Atom metala se u ovom slučaju može nazvati reducensom, odnosno elektron donorom jer daje elektrone i oksidira. Gubitak elektrona definira anodnu reakciju, odnosno oksidaciju, koja se odvija na anodnom području površine metala. Jednadžba reakcije je sljedeća [16]:



Slika 4.3 grafički prikazuje početni dio procesa elektrokemijske korozije. Jednadžba anodne reakcije pri koroziji željeza i njegovih legura je sljedeća [4]:



Slika 4.3. Anodna i katodna reakcija željeza u vodi s otopljenim kisikom - 1

Voda u većini slučajeva sadrži zrak koji u trenucima potpuno obavlja površinu metala ili u manjoj količini u obliku mjehurića. Uslijed anodne kemijske reakcije elektroni oksidiranog atoma željeza

putuju do površine metala katodnog područja, gdje se nalaze molekule kisika u mjehurićima zraka i predstavljaju oksidans. Procesom redukcije molekule kisika primaju elektrone od atoma željeza i apsorbiraju molekule vode što rezultira stvaranjem iona hidroksida. Ovaj se proces još naziva depolarizacija i ona je osnovni katodni proces pri koroziji metala, tj. promjeni električnog naboja iona iz elektrolita pomoću viška elektrona s anode. Tako se molekule kisika u ovom slučaju može nazvati depolarizatorom, oksidansom ili elektron akceptorom jer primaju elektrone i reduciraju se.

Postoji nekoliko različitih katodnih reakcija koje se često pojavljuju u metalnoj koroziji [2], a najčešći su:

1. vodikova redukcija ili depolarizacija (eng. *hydrogen evolution*) u kiselim otopinama – mjehurići plinovitog vodika izlaze na površinu:



2. kisikova redukcija ili depolarizacija (eng. *oxygen reduction*) u kiselim otopinama s otopljenim kisikom:



3. kisikova redukcija ili depolarizacija (eng. *oxygen reduction*) u neutralnoj ili lužnatoj otopini s otopljenim kisikom:



Redukcija metalnih iona i taloženje metala rjeđe su reakcije i najčešće se događaju u opremi poput cijevi i spremnika tijekom kemijskih procesa u procesnoj industriji. Sve gore navedene reakcije prilično su slične - troše elektrone.

1. redukcija metalnih iona u kiselim otopinama s nečistoćama (npr.  $\text{Fe}^{3+}$  u kiselini HCl) i otopljenim kisikom:

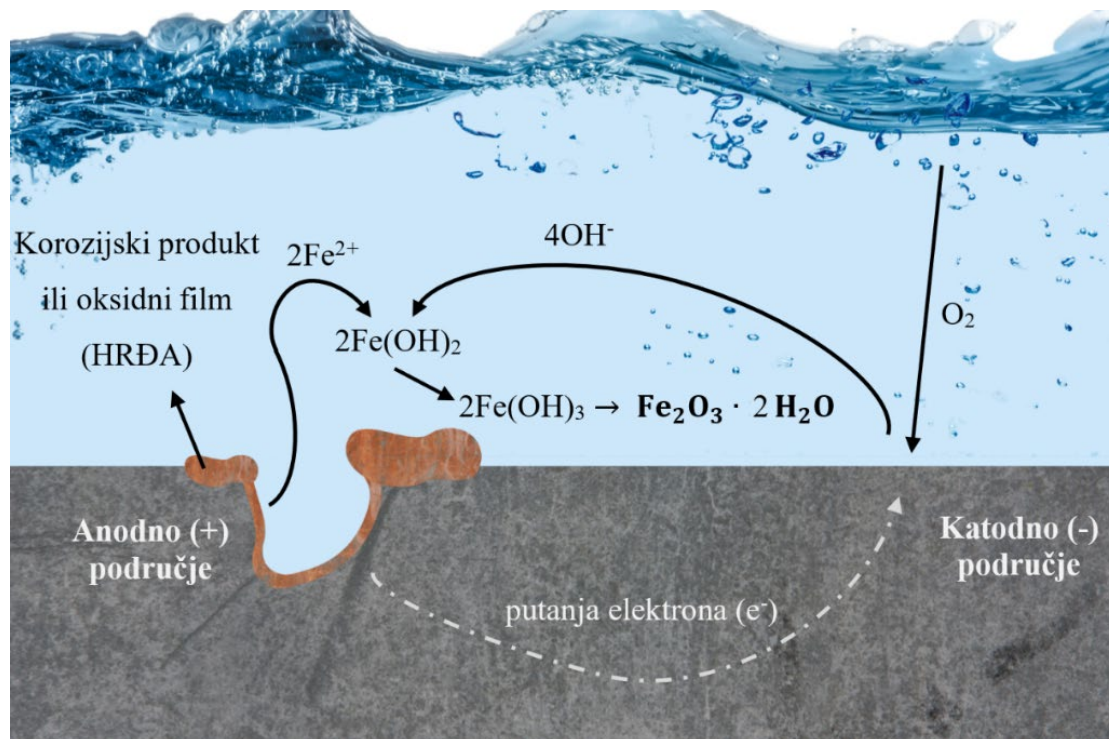


2. taloženje metala



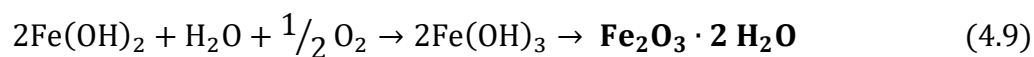
Anodne i katodne reakcije su parcijalne reakcije: oksidacija i redukcija, tj. obje se moraju odvijati istodobno i istom brzinom na površini metala. Da to ne vrijedi, metal bi spontano postao električno nabijen, što je nemoguće. To dovodi do jednog od najvažnijih osnovnih načela korozije: tijekom korozije metala brzina oksidacije jednaka je stopi redukcije (u smislu proizvodnje i potrošnje elektrona). Proces elektrokemijske korozije nastavlja se reakcijom iona metala, u ovom slučaju željeza ( $2\text{Fe}^{2+}$ ), s anodnog područja i hidroksida ( $4\text{OH}^-$ ) s katodnog područja, čime nastaje

željezni hidroksid ( $2\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) koji se taloži na površini (Slika 4.4). Boja  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  je bijela kada je tvar čista, no uobičajeno je zelena ili zelenkasto-crna zbog naknadne oksidacije. Jednadžba reakcije je sljedeća [16]:



Slika 4.4. Anodna i katodna reakcija željeza u vodi s otopljenim kisikom - 2

Željezni hidroksid ( $2\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) je reaktivan i nestabilan u vodi zasićenoj kisikom te oksidira. Reakcijom nastaje željezov (III) oksid koji je poznatije poznat kao hrđa. Jednadžba reakcije je u nastavku [4]:



Željezov (III) oksid je narančaste do crveno-smeđe boje i čini većinu hrđe. Postoji kao nemagnetni  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit) ili kao magnetni  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , oblik koji ima veću termodinamičku stabilnost. Zasićeni  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ima gotovo neutralni pH. Magnetski vodeni željezni ferit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , često tvori crni međusloj između  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{FeO}$ . Stoga se hrđavi slojevi obično sastoje od tri sloja željeznih oksida u različitim oksidacijskim stanjima. [16]

#### 4.1.1. Tendencija elektrokemijske korozije

**Standardni elektrodni potencijal metala**, oznake  $E_0$ , može se definirati kao električni potencijal galvanskog članka u kojoj je ispitivana elektroda spojena kao anoda, a standardna elektroda kao katoda u standardni uvjetima. Polučlanak je dio galvanskog članka u kojem dolazi do oksidacije (anoda) ili do redukcije (katoda). Za krute ili tekuće spojeve standardni uvjeti su čisti spojevi ili

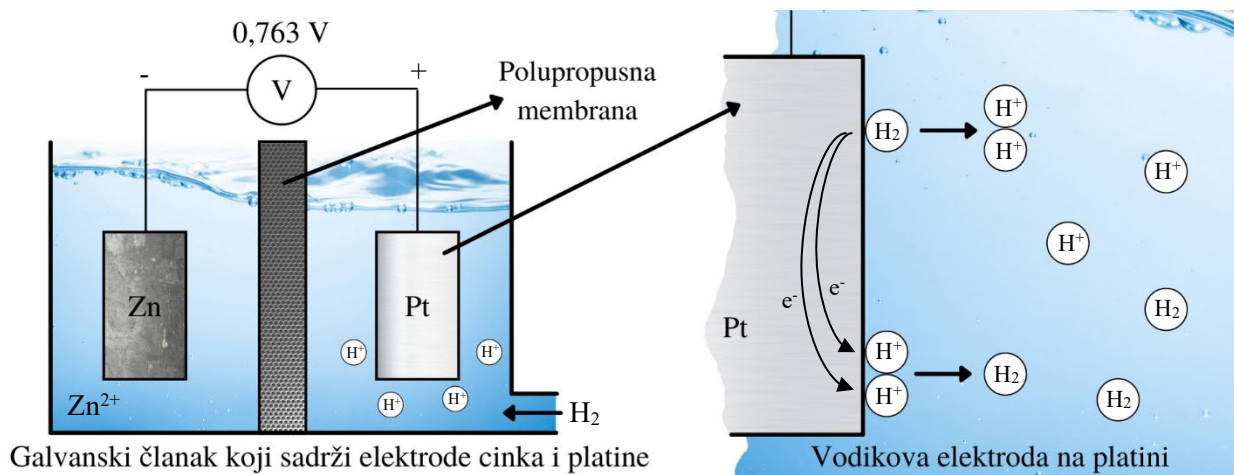
elementi (nekontaminirani), za plinove su tlak od 1 atm, a za otopine idealna je koncentracija  $M = 1$  mol/l. Tablice standardnih potencijala elektroda mogu se dobiti ako je bilo koja elektroda, koja radi pod standardnim uvjetima, označena kao standardna referentna elektroda s kojom će se usporediti sve ostale elektrode. Iako se može koristiti bilo koja elektroda, najčešće se koristi vodikova elektroda koja se naziva standardna vodikova elektroda, skraćeno SHE,  $E_0 = 0$  V (eng. *standard hydrogen electrode*). Ako i ova druga elektroda radi pod standardnim uvjetima tlaka i koncentracije otopine, razlika potencijala u galvanskom članku je standardni potencijal elektrode  $E_0$  te elektrode. Za primjer je u nastavku prikazana reakcija cinka i vodikovih iona [2]:



Može se podijeliti u dvije reakcije polučlanka (eng. *half-cell*) [16]:



Slika 4.5 označava grafički prikaz galvanskog članka u svrsi ispitivanja standardnog elektrodnog potencijala cinka.



Slika 4.5. Galvanski članak cinka i standardne vodikove elektrode (platina)

Budući da nije moguće napraviti elektrodu od plina (vodik), koristi se inertna elektroda poput platinske elektrode. Mnogi metali funkcioniraju kao vodikove elektrode, no platina je obično poželjna zbog svoje inertnosti i lakoće s kojom se prenose elektroni na njezinoj površini. Galvanski članak između cinka i njegovih iona te vodikovog plina i vodikovih iona uspostavlja se pomoću cinkovih i platinskih elektroda. Na nasumičnim područjima platinske elektrode, vodikovi ioni ( $\text{H}^+$ ) se reduciraju u vodikov plin ( $\text{H}_2$ ), a vodikov plin oksidira ( $\text{H}_2$ ) u vodikove ione ( $\text{H}^+$ ), pri čemu dolazi do prijenosa elektrona između ovih područja. Važno je napomenuti da platinska elektroda ne sudjeluje u ovoj reakciji, već samo služi kao čvrsto sučelje na kojem se ta reakcija može odvijati.

Koncentracija vodikovih iona održava se na jednakoj mjeri aktivnosti s drugom elektrodom, a otopina je zasićena vodikovim plinom pri tlaku od 1 atm. U mnogim praktičnim mjerenjima elektrodnih potencijala standardna vodikova elektroda ne može se koristiti jer vodik reagira s drugim tvarima u članku ili zato što druge tvari u članku reagiraju s površinom platinske elektrode na kojoj je uspostavljen potencijal  $H^+/H_2$ . Često je zbog jednostavnosti rada prikladnije koristiti alternativne elektrode čiji su potencijali točno poznati u odnosu na SHE, poput zasićene kalomel elektrode SCE,  $E_0 = 0,244$  V (eng. *saturated calomel electrode*) ili bakar-sulfatne elektrode CSE,  $E_0 = 0,337$  V (eng. *copper sulfate electrode*).

Tablica 4.1. navodi primjere standardnih elektrodnih potencijala za neke elektrokemijske reakcije. Ova se tablica često naziva galvanska serija ili niz,  $E_{MF}$  serija, oksidacijsko - redukcijski ili redoks potencijali. Važno je napomenuti da se u svim slučajevima ti potencijali odnose na elektrode u kojima su svi reaktanti u jednakom aktivitetu vodene otopine  $M$ , na  $25$  °C i pri tlaku od 1 atm.

Tablica 4.1. Galvanski niz standardnih elektrodnih potencijala metala [4]

Redni broj	Reakcije metala na anodi (oksidacija)	Standardni elektrodni potencijal $E_0$ [V] $\vartheta = 25$ °C   $p = 1$ atm	
1.	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1.50	Plemeniti metali (ne korodiraju)
2.	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	~1.2	
3.	$Ag^+ + e^- = Ag$	0.800	
4.	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0.342	
5.	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000	
6.	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0.126	Neplemeniti metali (povećanje tendencije koroziji)
7.	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0.136	
8.	$Mo^{3+} + 3e^- = Mo$	~ -0.2	
9.	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0.250	
10.	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0.277	
11.	$Tl^+ + e^- = Tl$	-0.336	
12.	$In^{3+} + 3e^- = In$	-0.342	
13.	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0.403	
14.	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.440	
15.	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0.74	
16.	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.763	
17.	$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$	-0.91	
18.	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1.18	
19.	$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	-1.53	
20.	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	-1.63	
21.	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.66	
22.	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2.37	
23.	$Na^+ + e^- = Na$	-2.71	
24.	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2.87	
25.	$K^+ + e^- = K$	-2.93	
26.	$Li^+ + e^- = Li$	-3.05	



Elektromotorna sila  $E_{MF}$  stvara se prilikom redoks reakcije u galvanskom članku ( $\Delta G < 0$ ). Izračunava se na sljedećom jednadžbom:

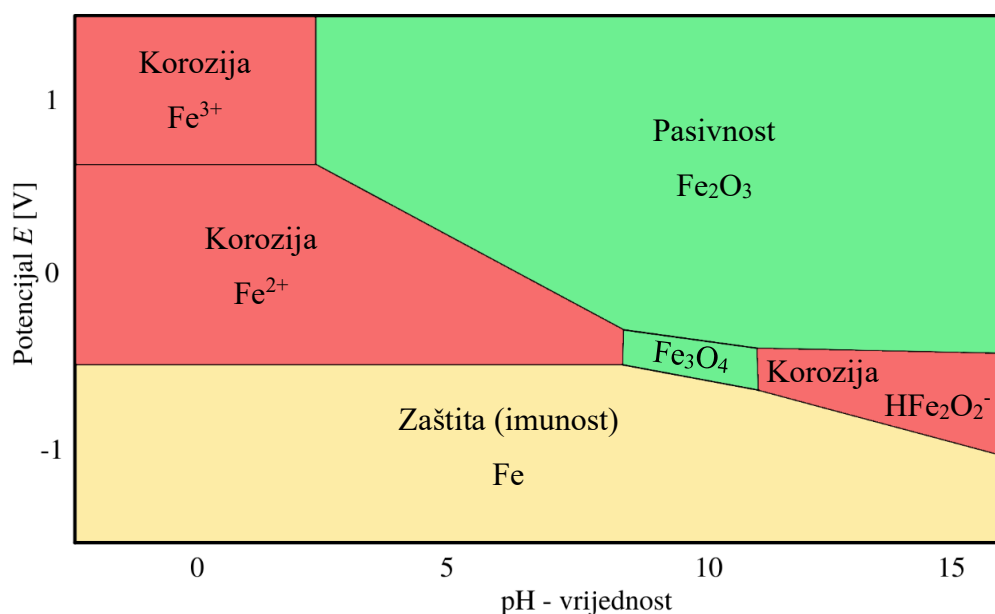
$$E_{MF} = E_K - E_A \quad (4.13)$$

Gdje je:

- $E_K$  – katoda, tj. metal pozitivnijeg standardnog elektrodnog potencijala,
- $E_A$  – anoda, tj. metal negativnijeg standardnog elektrodnog potencijala.

**Pourbaix-ovi dijagrami**, tj. dijagrami elektrodnog potencijala  $E$  i pH - vrijednosti, su praktičan način prikazivanja termodinamičke stabilnosti kemijskih spojeva u okolini s elektrolitom. Potencijal  $E$  – pH dijagrami tipično se iscrtavaju za različite ravnoteže na normalnim kartezijskim koordinatama s potencijalom ( $E$ ) kao ordinatom (os  $y$ ) i pH kao apscisom (os  $x$ ).

Prikladan su način sažimanja termodinamičkih podataka i koristan su način za predviđanje elektrokemijskih i kemijskih procesa koji bi se potencijalno mogli pojaviti u određenim uvjetima tlaka, temperature i kemijskog sastava. Koriste se za određivanje smjera reakcija i čine temelj za predviđanje sastava korozijskog produkta za određene kombinacije potencijala i pH-vrijednosti. Također, njima se može odrediti koja kombinacija potencijala i pH-vrijednosti povećava ili smanjuje koroziju. Slika 4.6. prikazuje Pourbaix-ov dijagram za čisto željezo.



Slika 4.6. Pourbaix-ov dijagram za čisto željezo

Pourbaix-ovi dijagrami daju informacije o tri stanja stabilnosti metala, a to su:

1. korozija – aktivno stanje,
2. pasivnost – stvaranje oksidnih slojeva koji sprječavaju daljnju koroziju,
3. zaštita (imunost) – termodinamička stabilnost.

Vodoravne crte na dijagramu predstavljaju reakcije prijenosa elektrona. One su neovisne o pH-vrijednosti, ali ovise o potencijalu. Okomite crte neovisne su o potencijalu, ali ovise o pH-vrijednosti i nisu popraćene prijenosom elektrona. Nagnute ravne linije daju redoks potencijale otopine u ravnoteži. Ova ravnoteža označava prijenos elektrona, kao i pH. Valjanost dijagrama ograničena je na reakcije između čistih metala i vode u određenim uvjetima.

#### 4.1.2. Okoline elektrokemijske korozije metala

Okoline su u većoj ili manjoj mjeri korozivne, no u nekim slučajevima blaga korozivna sredstva mogu uzrokovati ozbiljne probleme u određenim uvjetima.

**Atmosferska korozija** - osnovni zahtjev za elektrokemijske procese korozije je prisutnost elektrolita. Na metalnim površinama u stvara se tanki sloj elektrolita prilikom izlaganja atmosferi i nakon postizanja određene razine vlažnosti. U prisutnosti tankih slojeva elektrolita, atmosferska korozija odvija se prethodno opisanim anodnim i katodnim reakcijama. Reakcija anodne oksidacije uključuje ioniziranje atoma metala, dok je katodna reakcija redukcija kisika iz atmosfere (koji se lako dovodi u elektrolit) i vode iz tankog sloja elektrolita. Opasne su osobito u uvjetima naizmjeničnog vlaženja i sušenja.

Prema međunarodnom standardu ISO 9223:2012 [20], ključni faktori korozije metala u atmosferi su vrijeme mokre površine i razine zagađenosti zraka sumpornim dioksidom i soli (klorid). Najvažnija tablica u standardu je tablica klasifikacije korozivnosti na temelju mjerenja brzina korozije u prvoj godini izlaganja atmosferi (Tablica 4.2). Simbol  $r_{\text{corr}}$  označava korozijski omjer za prvu godinu izlaganja različitih metala atmosferama.

Tablica 4.2. Brzine korodiranja za prvu godinu izlaganja različitih metala atmosferama [20]

Kategorija korozivnosti atmosfere	Ugljični čelik	Cink	Bakar	Aluminij	Mjerna jedinica
C1 – vrlo niska	$r_{\text{corr}} \leq 10$ $r_{\text{corr}} \leq 1,3$	$r_{\text{corr}} \leq 0,7$ $r_{\text{corr}} \leq 0,1$	$r_{\text{corr}} \leq 0,9$ $r_{\text{corr}} \leq 0,1$	Zanemarivo -	$\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{a})$ $\mu\text{m}/\text{a}$
C2 – niska	$10 < r_{\text{corr}} \leq 200$ $1,3 < r_{\text{corr}} \leq 25$	$0,7 < r_{\text{corr}} \leq 5$ $0,1 < r_{\text{corr}} \leq 0,7$	$0,9 < r_{\text{corr}} \leq 5$ $0,1 < r_{\text{corr}} \leq 0,6$	$r_{\text{corr}} \leq 0,6$ -	$\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{a})$ $\mu\text{m}/\text{a}$
C3 – srednja	$200 < r_{\text{corr}} \leq 400$ $25 < r_{\text{corr}} \leq 50$	$5 < r_{\text{corr}} \leq 15$ $0,7 < r_{\text{corr}} \leq 2,1$	$5 < r_{\text{corr}} \leq 12$ $0,6 < r_{\text{corr}} \leq 1,3$	$0,6 < r_{\text{corr}} \leq 2$ -	$\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{a})$ $\mu\text{m}/\text{a}$
C4 – visoka	$400 < r_{\text{corr}} \leq 650$ $50 < r_{\text{corr}} \leq 80$	$15 < r_{\text{corr}} \leq 30$ $2,1 < r_{\text{corr}} \leq 4,2$	$12 < r_{\text{corr}} \leq 25$ $1,3 < r_{\text{corr}} \leq 2,8$	$2 < r_{\text{corr}} \leq 5$ -	$\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{a})$ $\mu\text{m}/\text{a}$
C5 – vrlo visoka	$650 < r_{\text{corr}} \leq 1500$ $80 < r_{\text{corr}} \leq 200$	$30 < r_{\text{corr}} \leq 60$ $4,2 < r_{\text{corr}} \leq 8,4$	$25 < r_{\text{corr}} \leq 50$ $2,8 < r_{\text{corr}} \leq 5,8$	$5 < r_{\text{corr}} \leq 10$ -	$\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{a})$ $\mu\text{m}/\text{a}$

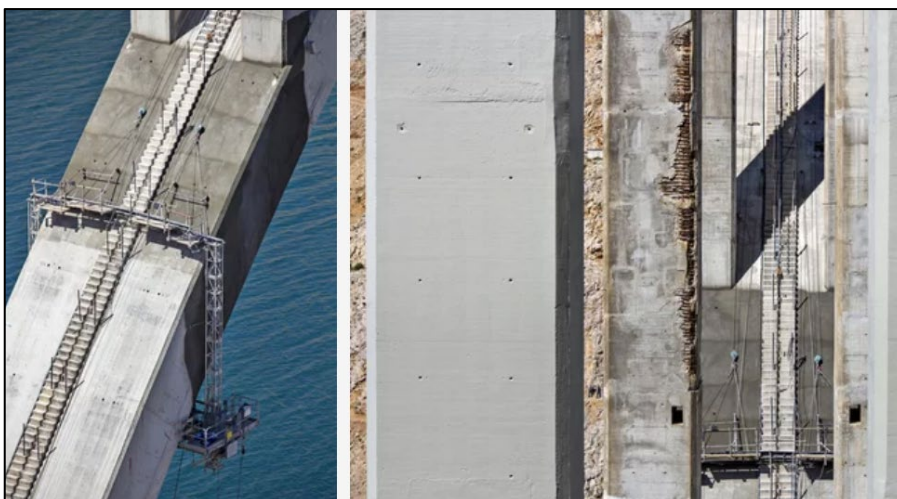
Korozija u atmosferi rezultira najvećim troškovima (po toni korozivnog produkta) od bilo koje druge korozivne okoline, prvenstveno je posljedica vlage i kisika, ali je pojačana zagađivačima poput spojeva sumpora, dušika i klora. Vrste atmosfera jesu: morska, industrijska, gradska i ruralna. [16]

**Morska atmosfera** – neposredna blizina mora, karakteriziraju ju fine čestice klorida koje nosi vjetar. Ova okolina obično je vrlo korozivna i ovisi o udaljenosti od obale te smjeru i brzini vjetra. Slično korozivno okruženje stvara se upotrebom soli za odmrzavanje cesta zimi. Za usporedbu, rezultat korodiranja čelika u morskoj okolini je 400-500 puta veći od korodiranja u uvjetima niske vlage poput pustinje. Čelični uzorci 25 metara od obale korodirali su 12 puta brže od onih udaljenih 250 metara od obale [2]. Slika 4.7. prikazuje lansirnu stanicu Torpedo u Rijeci.



*Slika 4.7. Korozija konstrukcije lansirne stanice Torpedo u morskoj atmosferi*

Konstrukcije uz neposrednu blizinu mora zahtijevaju češće i intenzivnije intervale održavanja. Slika 4.8. prikazuje održavanje armirano-betonskih elemenata mosta Maslenica.



*Slika 4.8. Održavanje armirano-betonskih elemenata mosta Maslenica [21]*

**Industrijska atmosfera** – blizina industrijskih zona, korozivnija je od ruralne, prvenstveno zbog sumpornih plinova nastalih sagorijevanjem goriva (Slika 4.9). Sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ) u prisutnosti vlage tvori sumporastu ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) i sumpornu kiselinu ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Povezane s teškim industrijskim postrojenjima za preradu mogu sadržavati i koncentracije klorida, fosfata i nitrata.



*Slika 4.9. Korozija postrojenja u industrijskoj atmosferi [22]*

**Gradska atmosfera** – blizina velikih gradova, slična je ruralnoj po tome što ima malo industrijske aktivnosti. Dodatni zagađivači su sumporovi i dušični oksidi iz emisija motornih vozila i goriva za grijanje zimi (Slika 4.10).



*Slika 4.10. Korozija automobila u gradskoj atmosferi [23]*

**Ruralna (seoska) atmosfera** – udaljena od industrijskih zona, velikih gradova i morskih područja, općenito je najmanje korozivna i normalno ne sadrži kemijske zagađivače, ali sadrži organske i anorganske čestice (Slika 4.11). Svodi se na koroziju utjecajem kisika i vlage. Suhe (pustinjske) i vlažne (tropske) atmosfere ekstremni su slučajevi u ruralnoj kategoriji.

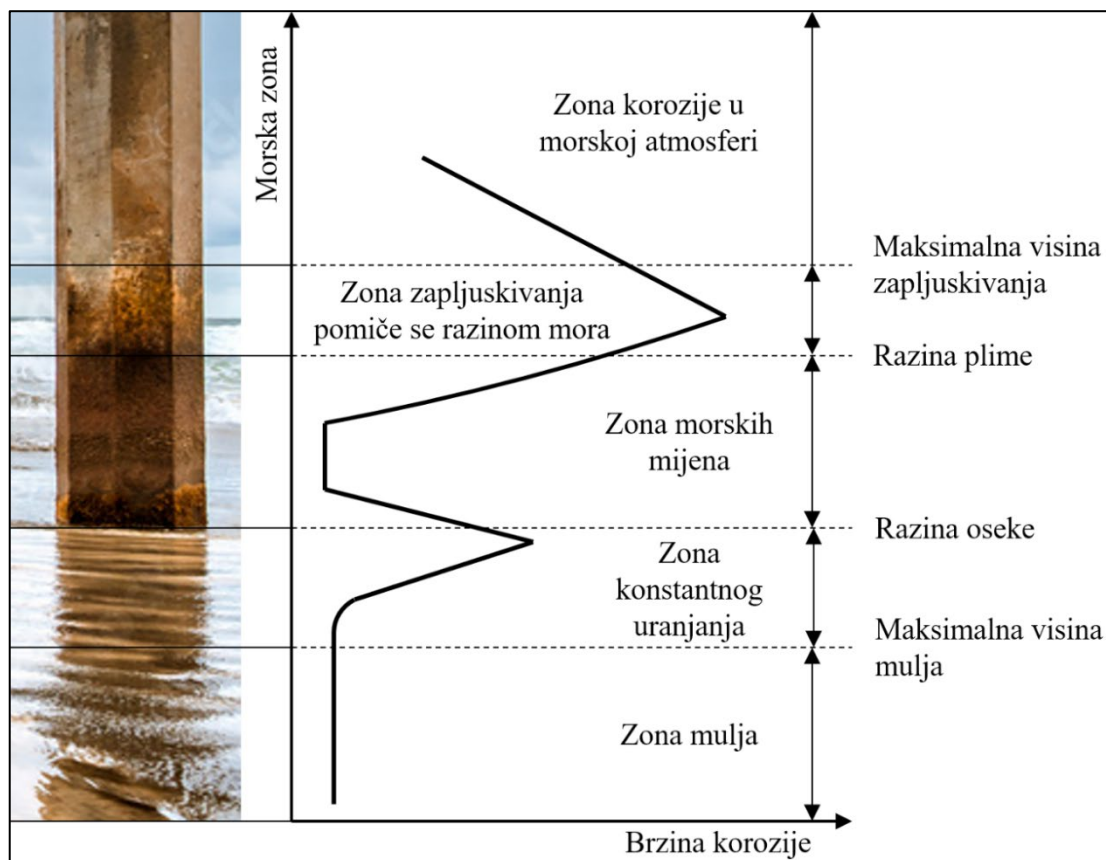


*Slika 4.11. Korozija traktora u ruralnoj atmosferi [24]*

Posljedica ispuštanja plinova ugljičnih, sumporovih i dušičnih oksida iz motornih vozila, industrijskih postrojenja ili vulkana rezultira stvaranjem kiselih spojeva. Dušična ( $\text{HNO}_3$ ) i sumporna ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kiselina jedne su od kiselih spojeva koje padaju iz atmosfere u mokrim i suhim oblicima (kisele kiše, snijeg, magla, tuča i u suhom obliku kao prašina ili plinovi). Normalna kiša ima pH - vrijednost između 5,4 i 5,6 dok kisele kiše između 4,2 i 4,4. S vremenom dolazi do oštećenja površina niza materijala, primjerice čeličnih konstrukcija i mramornih spomenika.

**Korozija u morskoj vodi** - Morska voda sadrži visoku koncentraciju soli, u najvećem je udjelu to natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ). Koncentracija soli ili salinitet označava se slovom  $S$  te iznosi između 32 i 35 ‰ (3,2 i 3,5 ‰). Zbog otopljenih soli dolazi do disocijacije molekula soli na njene konstituente – ione elemenata (najviše  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$ ), što rezultira visokom električnom vodljivosti. Lužnata je (pH 8) i ima vrlo konstantne omjere konstituenata po cijelom svijetu. Ima svojstvo topivosti plinova u vodi, osobito kisika koji je važan u kontekstu korozije. Bogata je organskim spojevima i sadrži znakove biološkog života u obliku mikroobrasanja (ljepljive smjese bakterija i drugih mikroorganizama) i makroobrasanja (morska trava, priljepci te ostale biljke i životinje). Neki su od navedenih čimbenika međusobno povezani i ovise o fizičkim, kemijskim i biološkim varijablama, poput dubine, temperature, intenziteta svjetlosti i dostupnosti hranjivih tvari. Glavna karakteristika morske vode je njezin salinitet. Slika 4.12. prikazuje brzinu korozije stupa od

ugljičnog čelika u morskoj vodi za karakteristične zone. Najintenzivnija reakcija korozije odvija se u zoni morskih mijena i zapljuskivanja vode zbog naizmjeničnog vlaženja, sušenja i diferencijalne aeracije. Korozijski članak diferencijalne aeracije nastaje zbog razlike u koncentraciji kisika na površini metala u elektrolitu. Područja s većom koncentracijom kisika su katode gdje se odvija reakcija redukcije, dok su mjesta manje koncentracije kisika anode.

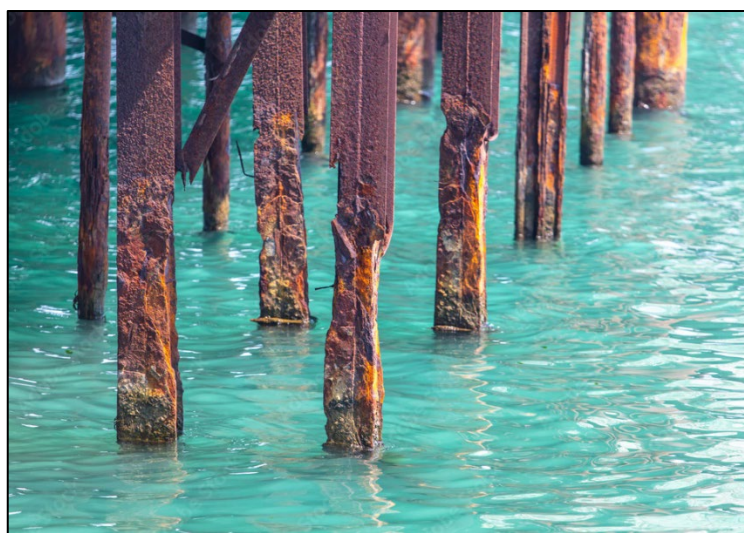


Slika 4.12 Brzina korozije ugljičnog čelika u morskoj vodi za karakteristične zone

Kako je kisik važan u kontekstu korozije, važno je objasniti njegovu topivost u morskoj vodi. Primarni izvor otapanja kisika u morskoj vodi je sučelje između zraka i mora, što skoro dovodi do zasićenja od 5 %. Međutim, uglavnom zbog bioloških procesa, s godišnjim dobima mogu se pojaviti odstupanja, primjerice u proljeće kada se razvije značajna fotosinteza može se pronaći razina prezasićenja do 200 %. Još jedan uzrok prezasićenja morske vode kisikom je ulazak mjehurića zraka kao rezultat valova i miješanja, što rezultira vrijednostima prezasićenja do 10 %. Ispod površine mora zbog nedostatka valova i miješanja, uz niže temperature, pronalaze se niže koncentracije kisika pa se može očekivati smanjenje brzine korozije običnih čelika. Na još većim dubinama koncentracije kisika mogu se ponovno povećati kao rezultat miješanja s slatkom vodom bogatom kisikom u podzemnim spremnicima. U cjevovodima za hlađenje elektrana morskom vodom točnim se namještanjem protoka, tj. brzine strujanja vode može održati pasivan sloj oksida na stijenkama cijevi. Za primjer se može uzeti nehrđajući čelik koji se ponaša zadovoljavajuće u

uvjetima nepromjenjivog protoka (izbjegavanje nastanka korozijskih članaka diferencijalne aeracije). Visoke vrijednosti protoka mogu dovesti do mehaničkih oštećenja i ubrzati proces korozije, posebice na mjestima poput polu-zatvorenih ventila, netočno postavljenih prirubnica, kutnih spojeva cijevi malog radijusa i slično.

Slika 4.13. prikazuje korodirane čelične stupove mola u morskoj vodi. Na slici su vidljiva razgraničenja između karakterističnih zona koje korodiraju različitim brzinama. Očito je da je najveće oštećenje stupa upravo u zonama morskih mijena i zapljuskivanja vode. Ovakva oštećenja mogla su se izbjeći redovitim održavanjem antikorozivne zaštite ili odabirom odgovarajućeg materijala. U ovom stanju mol predstavlja opasnost za ljude i stvari ispod i na molu.



Slika 4.13. Korodirani čelični stupovi mola u morskoj vodi [25]

Morsko biološko obrastanje, eng. *Marine biofouling*, uobičajeno je u otvorenim vodama, estuarijima i rijekama. Obično se nalazi na morskim konstrukcijama poput stupova, priobalnih platformi i trupova brodova, no isto tako može nastati unutar cjevovoda, kondenzatora i izmjenjivača topline (Slika 4.14). Obrastanje je obično najraširenije u toplim uvjetima i u morskoj vodi male brzine strujanja (1 m/s). Iznad 1 m/s, većina organizama koji bi inače obrastali konstrukcije imaju poteškoća s pričvršćivanjem na površine. Postoje različite vrste organizama koji obrastaju: biljke (alge), morske mahovine, školjke, moruzgve i mekušci (npr. školjke). [16]

U pomorskim konstrukcijama od čelika, polimera i betona, biološko obrastanje može biti štetno i redovito rezultira neželjenim stvaranjem otpora na konstrukcijama i plovilima (trenje pri plovidbi) ili uzrokuje začepljenje cijevnih sustava. Potrebno je redovito čišćenje konstrukcija mehaničkim i kemijskim sredstvima koja su često skupa i uzrokuju zastoje. Alternativno tome, koriste se metode sprječavanja obrastanja, koje uključuju kloriranje cijevnih sustava i premazivanje posebnim sredstvima protiv obrastanja na konstrukcijama. Morski organizmi vežu se za neke metale i slitine

lakše nego za druge. Biološko obrastanje je izraženo na čeliku, titanij i aluminiju, no legure na bazi bakra, uključujući i bakra-nikla, imaju vrlo dobru otpornost na bio obrastanje pa se to svojstvo koristi s velikom prednošću. Bakar-nikal koristi se za minimiziranje obrastanja biljaka na usisnim košarama, cijevima, kutijama za vodu, oblaganjem stupova i mrežastim kavezima u uzgoju ribe.



*Slika 4.14. Biološko obrastanje na cijevima u moru [26]*

Brodovi ovise o morskoj vodi po kojoj putuju iz različitih razloga. Jedna od primarnih funkcija morske vode je hlađenje motora i ostalih dijelova broda tijekom rada. Iskorištena morska voda se na kraju ispušta natrag u more i crpi se nova, čime se stvara kontinuirani protok izmjene morske vode između broda i mora. Unatoč svojim prednostima, nedostatak toga je što morska voda sadrži morske organizme (makro i mikro), neki su vidljivi golim okom, dok većina nije. Dok morska voda prolazi kroz različite cijevi i dijelove brodskog motora, morski se organizmi talože na njihove površine. S vremenom se talog nakuplja, smanjujući učinkovitost brodskog motora, u teškim slučajevima može doći do gušenja cijelog sustava brodskog motora, što bi na kraju moglo dovesti do katastrofalnog kvara (Slika 4.15).

Korozija se može ubrzati na dva načina. Prisutnost biološkog obrastanja na metalnoj površini dovodi do smanjene koncentracije kisika ispod sloja obrastanja. Ovo područje postaje anodno kada je izloženo morskoj vodi s otopljenim kisikom, što rezultira korozijom ispod naslaga obrastanja. Drugi uzrok korozije su bakterije, sulfatreducirajuće i željezne bakterije dobro su poznati primjeri mikroorganizama čija biološka aktivnost ili metabolički produkti mogu uzrokovati koroziju. Ove bakterije žive u područjima s niskom koncentracijom kisika, na primjer ispod sloja aerobnih organizama koji stvaraju sloj prljavštine ili samo obrastanje, ili u vodi bez otopljenog kisika poput one koja se nalazi u spremnicima za skladištenje nafte. Učinkovita kontrola obrastanja rezultira

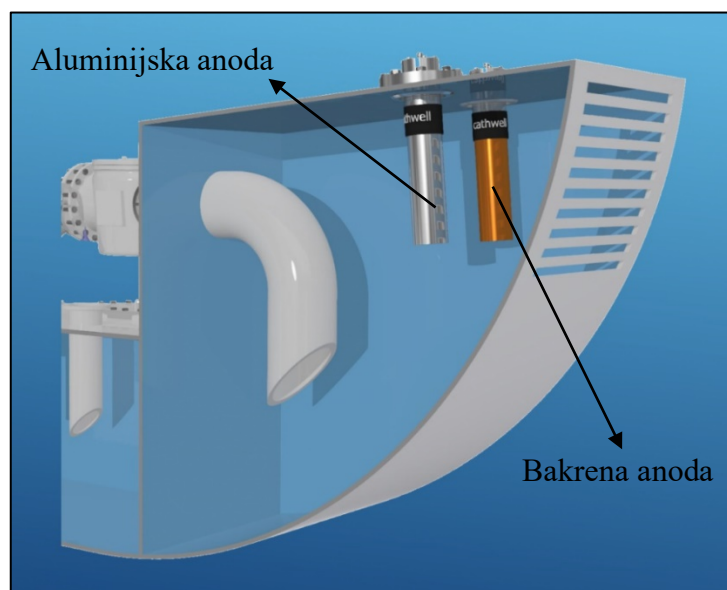


smanjenjem korozije, primjer MGPS (engl. *Marine Growth Prevention System*) što bi značilo sustav za sprječavanje morskog obrastanja – sustav katodne zaštite.



Slika 4.15. Biološko obrastanje u cijevnim sustavima broda [27]

Bakrene anode stvaraju ione bakra koji se transportiraju pomoću morske vode po cijelom cjevovodu broda. Oni sprječavaju nakupljanje i obrastanje cijevi biološkim organizmima. Aluminijske anode stvaraju ione aluminija koji se isto tako transportiraju po cjevovodu broda i stvaraju antikorozivni sloj na unutarnjim stijenkama cijevi. Tako sustav ima dvostruko djelovanje, žrtvovanjem anoda štiti se cjevovode morske vode od biološkog obrastanja i korozije (Slika 4.16).



Slika 4.16. Bakrena i aluminijska anoda za sprječavanje biološkog obrastanja [27]

**Korozija metala u slatkoj vodi** - odnosi se koroziju u kanalima, lokvama, barama, jezerima, umjetnim spremnicima, potocima, rijekama, raznim sustavima cjevovoda i kućnih vodoinstalacija. Najviše ovisi o otopljenom kisiku u vodi, tvrdoći vode (minerali), kloru i sumporu. Sastav vode se

uvelike razlikuje od jednog do drugog crpilišta ili izvora pa je nekada teško donijeti općenita pravila, zato treba dobro proučiti lokalni sastav vode prilikom izrade ozbiljnih i skupih konstrukcija. Na primjer, čelični spremnik sustava grijanja u nekim područjima može trajati 20 puta duže zbog niza čimbenika u vodi iz vodovoda koji utječu na njegovo korodiranje. Slatka voda može biti tvrda ili meka, ovisno o otopljenim mineralima. [2]

U tvrdoj vodi karbonati se talože na metalnoj površini i nekada je mogu štiti (kompaktan sloj karbonata), ali većinom dolazi do korodiranja nezaštićenog metala jer je sloj karbonata nepotpun ili porozan. Tvrda voda ima otopljene ione, većinom kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ) i magnezija ( $\text{Mg}^{2+}$ ), zbog ovih i drugih metalnih iona koji su prisutni u tvrdoj vodi ona u nekoj mjeri provodi električnu struju, što pospješuje korozijske procese. Meke vode obično su korozivnije u smislu jer se ne stvaraju takve zaštitne slojeve i imaju manju pH vrijednost (kiselije vode) ali za razliku od tvrdih voda imaju manje otopljenih iona i time manju električnu vodljivost.

Slika 4.17. prikazuje unutrašnjost čeličnog plinskog bojlera zaštićenim slojem emajla. Tijekom intervala grijanja i hlađenja, tj. širenja i skupljanja metala, emajl lak s vremenom puca i voda dopire do čelika. Stvaraju se korozijski članci i korozija se dalje potiče otopljenim kisikom u vodi.



Slika 4.17. Korozija unutrašnjosti plinskog bojlera

Lijeivano željezo, čelik i pocinčani čelik najrašireniji su materijali prilikom izrade konstrukcija slatkom vodom, što su većinom vodoinstalacije i drugi sistemi cjevovoda. Danas se za kućne svrhe oni sve manje koriste, sve više se koriste bakar, mesing, aluminij, neki nehrđajući čelici i PVC (do 90 °C) tamo gdje su glavni čimbenici temperatura, razna onečišćenja ili duži vijek trajanja sustava.

**Korozija metala u tlu** - tlo je skup minerala, organskih tvari, vode i plinova (uglavnom zrak). Nastaje kombiniranim djelovanjem vjetra i vode te organskim raspadanjem. Sastavu tla saznaje se pomoću testova i varira u različitim tipovima tla. Na primjer, humus ima vrlo visok sadržaj organske tvari, dok je organski sadržaj pijeska na plaži praktički nula. Provođenje takvih testova dobivaju se podaci koji su općenito primjenjivi samo na tom mjestu testiranja i traju nekoliko godina.

Korozija metala u tlu je veoma zabrinjavajuća i ozbiljna tema, prvenstveno iz razloga jer je većina komunalne infrastrukture upravo zakopana u tlu. O ponašanju elemenata komunalne infrastrukture treba voditi pažnju prije i poslije ugradnje kako bi usluge korisnicima uvijek bile dostupne, a još važnije od toga sigurne za okolinu. Trenutno je u Republici Hrvatskoj komunalna infrastruktura relativno mlada, no jedino primjerenim programima održavanja ona može biti dostupna i sigurna za buduće korištenje. Slika 4.18. prikazuje korodiranu vodovodnu cijev od lijevanog željeza, čiji je teoretski vijek trajanja od 50 do 75 godina, no u nekim slučajevima je to duplo manje zbog sastava tla (slana i vlažna tla uz more).



*Slika 4.18. Korodirana vodovodna cijev od lijevanog željeza*

Čimbenici koji utječu na korozivnost tla jesu: vlažnost tla, kisik (stupanj aeracije tla), pH vrijednost, soli, lutajuće struje i biološki organizmi. [16]

Većina čimbenika utječe na električnu vodljivost, što je dobra mjera korozivnosti. Vlažnost tla, tj. voda u tlu, predstavlja osnovni elektrolit potreban za odvijanje elektrokemijske korozije. Zbog toga suha tla niske električne vodljivosti općenito nisu jako korozivna. Sposobnost zadržavanja vode u tlu jako ovisi o njegovoj teksturi. Grubi pijesak zadržava vrlo malo vode, dok fino glineno tlo može dugo zadržavati vodu. Sastav i tekstura tla se po dubini može razlikovati (Slika 4.19).



*Slika 4.19. Geološki slojevi tla – utjecaj sastava i teksture*

Kisik u tlu ima najveći utjecaj uz vlažnost pri koroziji u tlu. Njegovu koncentraciju može se opisati kao stupanj aeracije tla zrakom. Odnosi se na koncentraciju kisika koja utječe na brzinu korozije kao rezultat katodne reakcije – redukcije. Transport kisika je brži u tlima grube teksture i manje vlažnosti u odnosu na suha i tla fine teksture. Koncentracija kisika opada s povećanjem dubine tla, pa tako i korozijski procesi. No u prisustvu određenih mikroorganizama poput sulfatreducirajuće bakterije, brzina korozije može vrlo visoka, čak i u anaerobnim uvjetima (bez zraka). Prilikom polaganja cijevi u tlo potrebni su zemljani radovi kopanja kanala. Tlo je tijekom godina postalo kompaktno i samim kopanjem kanala ta se kompaktnost gubi, zemlja postaje rahla i većeg stupnja aeracije, što na kraju uzrokuje veću brzinu korozije.

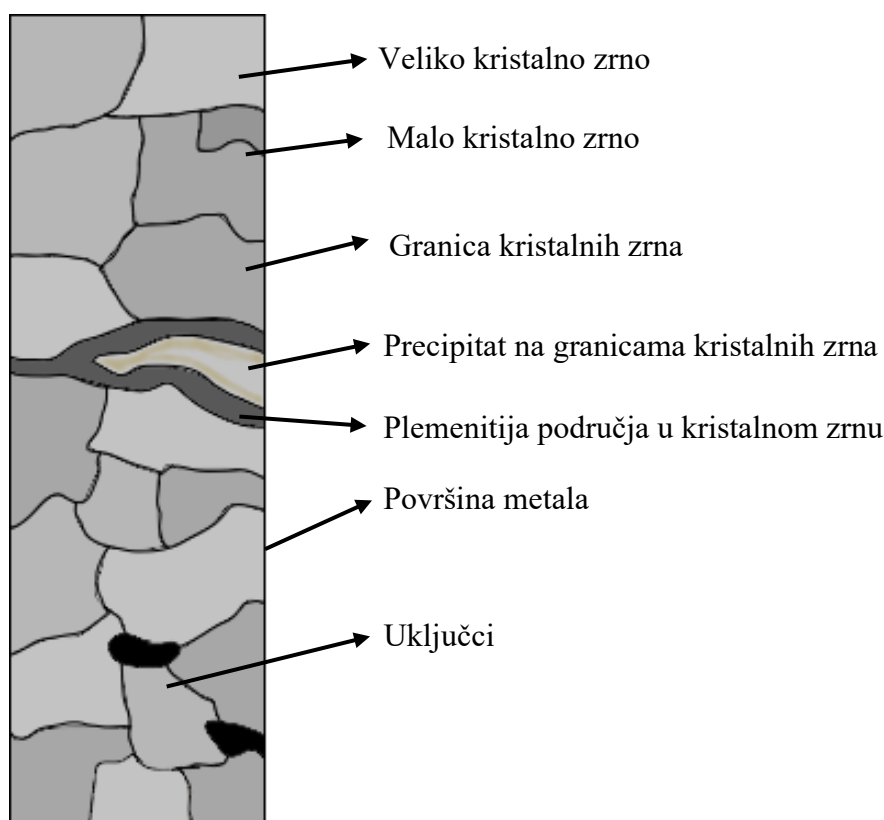
Kisela tla predstavljaju rizik za konstrukcijske čelike, željezni ljev i pocinčane slojeve na metalima. No pH-vrijednosti se ne smatraju glavnim parametrom koji utječe na brzinu korozije. Kiselost tla se redovito povećava razgradnjom organskih tvari poput lišća drveća, kiselim kišama, kiselim industrijskim otpadom i nekim biološkim aktivnostima. Lužnata tla često imaju visok udio minerala, pored ostalih minerala magnezij i kalcij mogu stvoriti zaštitne slojeve na konstrukcijama i smanjiti brzinu korozije.

Na nekim lokalitetima tla, ne računajući tla uz more, izražene su koncentracije klorida koji direktno utječu na koroziju metala. Izvor klorida mogu biti geološki džepovi soli na kopnu davnim povlačenjem mora (npr. solana Tuzla i centralna Azija), podzemne vode gdje se miješa morska i slatka voda ili iz umjetnih razloga – posipavanje cesta u zimskim mjesecima.

### 4.1.3. Unutarnji i vanjski čimbenici elektrokemijske korozije

Kao što je prije u tekstu rada navedeno, svaki komercijalni metal ima nečistoće ili nepravilnosti različitih vrsta i oblika nastalih tijekom proizvodnje ili eksploatacije. Time se pogotovo misli na unutarnje greške u metalu (mikrostrukтури) koje se, osim toplinskom obradom, kasnije teško mogu mijenjati – poboljšati. Vanjske greške u metalu lakše je prepoznati, kao i vanjske uvjete u kojima se on nalazi. Zbog toga je jednostavnije utjecati na vanjske greške naknadnim obrađivanjem i uvjete metala promjenom okoline. Čimbenike elektrokemijske korozije može se podijeliti na unutrašnje i vanjske čimbenike koji respektivno uzrokuju mikrogalvanske i makrogalvanske članke [14]. Neki od čimbenika spomenuti su prethodno u tekstu, posebice vanjski čimbenici, no zbog preglednosti i svrhe sažimanja uzroka oni se opet navode.

**Unutrašnji čimbenici – mikrogalvanski članci.** Hlađenjem (skrućivanjem) metala nakon lijevanja, atomi metala (u tekućem stanju nasumično raspoređeni), stvaraju kristalnu strukturu. Ovaj proces skrućivanja i stvaranja kristalnih rešetki obično počinje na više mjesta u tekućem metalu, a kako se te kristalne rešetke ili zrna susreću, dolazi do neslaganja na njihovoj granici. Kad se metal skruti i ohladi, dolazi do brojnih područja neslaganja između zrna - granicama kristalnih zrna. Slika 4.20. prikazuje unutarnje čimbenike i nepravilnosti sa svrhom lakšeg praćenja teksta u nastavku.



Slika 4.20. Unutrašnji čimbenici - nepravilnosti

Najstabilnija konfiguracija metala je jedna kristalna rešetka ili zrno, granice kristalnih zrna su područja više energije i kemijski su aktivnija. Zbog toga su granice kristalnih zrna obično anode i korodiraju brže od unutrašnjosti kristalnog zrna.

Legure metala su mješavine više metala ili elemenata i mogu se podijeliti na homogene i heterogene legure. Homogene legure su jednofazni metali, tj. komponente koje čine leguru su potpuno topive jedna u drugoj – primjer nehrđajući čelici. Heterogene legure su mješavine dvije ili više faza i komponente takvih legura nisu međusobno potpuno topive – primjer niskouglični čelik. Homogene legure otpornije su na koroziju jer se ne uspostavljaju mikrogalvanski članci između različitih faza u metalu zbog različitih elektrodnih potencijala.

Fontana [2] legure metala uspoređuje s vodenim otopinama i navodi kako se neke tvari mogu otopiti, dok su ostale netopljive pri visokim temperaturama. Cementit ili željezov karbid je dio tehničkog čelika i potpuno je topiv pri visokim temperaturama, pa se može reći da je tada i tehnički čelik. Precipitacija faza može nastati iz prezasićenih krutih otopina, kao što se događa u slučaju vodenih otopina, a u čeliku je to najčešće cementit. Kao što je gore napomenuto, granice zrna su područja visoke energije, pa precipitacija često počinje na granicama zrna. Precipitacijom se stvaraju područja različitog elektrodnog potencijala (mikrogalvanski članci), u čemu su precipitati anode. Raznim uključcima u metalu stvaraju se mikrogalvanski članci te ovisno o njihovom elektrodnom potencijalu (plemenitosti) ovisi jesu li katode ili anode, ukoliko su manje plemeniti onda su anode i korodiraju.

Kristalna zrna relativno manje veličine popraćena su velikom dužinom granica kristalnih zrna i očekuje se da će biti aktivnija u korozivnom mediju od većih kristalnih zrna s manjim volumenom granica zrna. Manje kristalno zrno korodira i predstavlja anodu, dok veće kristalno zrno predstavlja katodu. Brzina korozije hladno valjanih i zatim žarenih uzoraka čistog željeza blago se smanjuje sa smanjenjem veličine zrna i smanjenjem raspodjele veličina zrna. Uzorak od čistog željeza koji ima najmanju prosječnu veličinu zrna i užu raspodjelu veličina zrna ima najmanju brzinu korozije, dok uzorak s najvećom prosječnom veličinom zrna i širom raspodjelom veličine zrna ima najveću brzinu korozije [28]. Ukoliko postoje plemenitija područja u kristalnom zrnu ona će biti katode [14].

**Vanjski čimbenici – makrogalvanski članci.** U slučaju različitih koncentracija tvari (kisik, vodik, klorid, itd.) u elektrolitu na površini metala može doći do stvaranja makrogalvanskih članaka. U ovom slučaju to se još može nazvati koncentracijski članak, tj. korozija koncentracijskim člankom (eng. *Concentration Cell Corrosion*). Korozija koncentracijskim člancima je razaranje dijelova metalnih površina različitom brzinom, zbog dijelova površine koji dolaze u kontakt s različitim

koncentracijama tvari u istom elektrolitu [29]. Različite koncentracije tvari u elektrolitu rezultiraju time da neki dijelovi metala imaju različite elektrodne potencijale. Takva područja postaju anode u odnosu na ostale dijelove metalne površine i korodiraju. U praksi koncentracijski članci nastaju npr. na zemljom zatrpanim metalima kao posljedica njihovog kontakta s tlima različitog kemijskog sastava, sadržajem vode ili stupnjevima aeracije. Razlika u stupnju aeracije, tj. razlika u koncentracijama kisika na površini metala i ispod oksidnog sloja dovodi do stvaranja koncentracijskog članka – nazvan i članak diferencijalne aeracije.

PH-vrijednost. Isto tako, kod razlike u pH-vrijednosti istog elektrolita mogu se uspostaviti makrogalvanski članci. U tom slučaju anode su ona područja gdje je  $\text{pH} < 7$ . [29]

Naprezanja. Ima više teorija kako naprezanja utječu na stvaranje makrogalvanskih članaka. Jedna od njih je tvrdnja da pukotine napreduju uz elektrokemijske mehanizme korozije. Deformirani metal gdje je veća vrijednost naprezanja djeluje kao anoda, dok nedeformirani metal s manjom vrijednosti naprezanja djeluje kao katoda, pa stoga nastaje galvanski članak koji osigurava napredovanje pukotine korodiranjem. Mjesta koja stvaraju makrogalvanske članke aktivna su zbog korozivne okoline i korodiranje se pojačava plastičnom deformacijom. [30]

Temperatura povećava brzinu gotovo svih kemijskih reakcija. Temperaturni članci, tj. korozija temperaturnim člankom (eng. *Temperature Corrosion Cells*) su dvije elektrode od istog metala, ali se jedna održava na višoj temperaturi od druge nekim vanjskim sredstvom. U većini slučajeva elektroda na višoj temperaturi postaje anoda koja uzrokuje ono što se naziva termogalvanska korozija. Za čelik uronjen u razrijeđene aerirane otopine klorida (npr. morska voda), toplije je područje anodno prema hladnijem području, ali kako reakcija napreduje, polaritet se ponekad mijenja, ovisno o aeraciji, brzini strujanja otopine na površini metala i drugim čimbenicima. Termogalvanska korozija javlja se najčešće u opremi za prijenos topline i cjevovodima, gdje postoje značajne temperaturne razlike između ulaznih i izlaznih dijelova izloženih istom elektrolitu [31]. Kad je korozija praćena vodikovom redukcijom, brzina se dvostruko povećava za svaki porast temperature od 30 °C. Na primjer, brzina korozije željeza u solnoj kiselini (HCl) približno se udvostručuje pri svakom porastu temperature od 10 °C. [4]

Mehaničke greške. U slučaju postojanja grešaka u obliku poroznosti ili pukotina oksidnog zaštitnog sloja elektrolit ima direktan kontakt s osnovnim metalom. Kada su susjedna područja zaštićena oksidnim slojem tada je područje s greškama anoda i oksidira. Stanje površine, tj. površinska hrapavost ima utjecaj na brzinu korozije. Uzorci s većom površinskom hrapavosti

imaju veću stvarnu površinu kontakta s elektrolitom, što utječe na elektrokemijski i mehaničko ponašanje površine. Mogu se stvoriti makrogalvanski članci gdje su površine s većom površinskom hrapavosti anode. [32]

Brzina strujanja. U prirodnoj slatkoj vodi pH-vrijednost je obično previsoka da bi vodikova redukcija imala utjecaja, a strujanje vode najprije povećava brzinu korozije donoseći više kisika na površinu. Pri dovoljno velikim brzinama, dovoljno kisika može doseći površinu da izazove djelomičnu pasivnost. Ako se to dogodi, brzina korozije se nakon početnog povećanja brzine strujanja smanjuje. Ukoliko se brzina strujanja još poveća, mehanička erozija pasivnih ili slojeva korozijskih produkata opet povećava brzinu korozije. Područja na metalu gdje je brzina strujanja elektrolita veća su anode. [2]

#### 4.1.4. Određivanje brzine elektrokemijske korozije

Ispitivanje korozije jedna je od najvažnijih odgovornosti inženjera. Zapravo bez predviđanja korozije, ublažavanje ili izbjegavanje korozije u bilo kojoj industriji gotovo je nemoguće. Ponekad je u procesu odabira materijala za industrijsku primjenu potrebna procjena različitih vrsta materijala u istoj korozivnoj okolini. Često se određuje brzina korozije kod nove vrste legure u različitim korozivnim okolinama za usporedbu s postojećim legurama. Koristi se i za procjenu učinkovitosti inhibitora u svrhu smanjenja brzine korozije metala. Jedan od važnih razloga ispitivanja je i razumijevanje mehanizma korozije jer, kao u medicini, kada se ustanovi uzrok lakše je liječiti posljedice.

Korozijska ispitivanja obično se dijele u dvije glavne kategorije: laboratorijska ispitivanja i terenska ispitivanja, od kojih svaka ima svoje prednosti i nedostatke u određenim okolinama. Na primjer, uvjeti u okolini prisutni u stvarnim okolinama različiti su od onih u laboratorijskim okolinama. Stoga je teško prenijeti rezultate laboratorijskih ispitivanja na industrijske uvjete. Dok s druge strane, u laboratorijskim ispitivanjima moguće je ubrzati korozivnost okoline zbog bržeg dobivanja rezultata. No u svakom slučaju, ispitivanja koja su sistematski odrađena i redovito praćena polučit će neke rezultate. Ti rezultati neće možda biti primjenjivi u stvarnom okruženju, ali na temelju vrijednosti između uzoraka može se doći do nekih zanimljivih zaključaka.

Yari [33] navodi osam metoda ispitivanja korozije koja inženjerima pomaže pri izbjegavanju ili ublažavanju korozije. Laboratorijska ispitivanja korozije jesu: ispitivanje uranjanjem (gravimetrijska metoda ispitivanja), vizualni pregled, ispitivanje u slanoj komori, ispitivanje trajnosti ili trošenja i elektrokemijsko ispitivanje korozije. Terenska ispitivanja korozije jesu: korozijski kuponi i ultrazvučno praćenje debljine elemenata.



**Gravimetrijska metoda ispitivanja korozije** ili ispitivanje uranjanjem, eng. *Immersion testing*, najčešća je i najjednostavnija metoda u laboratorijskim ispitivanjima korozije. Masa osušenih uzoraka za ispitivanje mjeri se preciznim laboratorijskim vagama (Slika 4.21) prije i nakon izlaganja korozivnoj okolini u određenom razdoblju eksperimenta. Ove se laboratorijske vage zbog točnosti koriste i u draguljarnicama, a mogu koštati preko 2200\$ [34]. Prije i nakon vaganja potrebno je ukloniti bilo kakve korozivne produkte ili nakupine. Otpornost uzoraka na koroziju temelji se na gubitku mase ili prodiranju korozije u određenom razdoblju. Općenito, gravimetrijska metoda ispitivanja može se podijeliti u sljedeće kategorije: ispitivanje naizmjeničnim uranjanjem (stotinjak ciklusa uranjanja i sušenja) te ispitivanje jednim uranjanjem (uzorci se uranjanju jednom u određenom razdoblju).



Slika 4.21. Precizna laboratorijska vaga Mettler Toledo NewClassic MF JP703C

Prema standardu ASTM G31–72 (2004) – eng. *Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*, tj. hrv. *Standardni vodič za laboratorijsko uranjanje korozivskih ispitivanja metala* [35], koji prethodi najnovijem standardu ASTM G31–21, izračun brzine korozije  $v_{kor}$  zahtijeva nekoliko podataka i nekoliko pretpostavki. Korištenje brzina korozije podrazumijeva da je sav gubitak mase posljedica opće korozije, a ne lokalizirane korozije poput rupičaste ili interkristalne korozije područja na zavarenim uzorcima. Lokalizirana korozija izvještava se posebno. Korištenje brzine korozije također implicira da materijal nije iznutra napadnut decinkacijom ili interkristalnom korozijom. Korodiranje uzorka iznutra može se izraziti kao brzina korozije, no tada se izračuni ne smiju temeljiti na gubitku mase, već na korodiranim

područjima koji pokazuju dubinu korozije. Pod pretpostavkom da lokalna ili unutarnja korozija nije prisutna ili se zasebno bilježi u izvješću, prosječna brzina korozije (dalje PBK) može se izračunati sljedećom jednadžbom [35]:

$$\text{brzina korozije} = v_{kor} = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (4.14)$$

Gdje je:

- $K$  – konstanta za pretvaranje brzine korozije u ostale mjerne jedinice,
- $T$  – vrijeme izlaganja u satima [h], zaokruženo na dvije decimale,
- $A$  – površina u [cm<sup>2</sup>], zaokruženo na dvije decimale,
- $W$  – gubitak mase u [g], zaokruženo na tri decimale ili [mg],
- $D$  – gustoća u [g/cm<sup>3</sup>], ne uvrštava se u slučaju izračuna prodiranja korozije.

Tablica 4.3. prikazuje mnogo različitih mjernih jedinica za izražavanje brzine korozije i pripadajuće konstante  $K$  za pretvaranje brzine korozije u ostale mjerne jedinice.

Tablica 4.3. Mjerne jedinice za izražavanje brzine korozije [35]

Mjerne jedinice brzine korozije	Konstanta $K$ u jednadžbi za brzinu korozije
mils na godinu (mpy – najkorištenije u SAD-u [2])	$3,45 \times 10^6$
inča na godinu (in/god.)	$3,45 \times 10^3$
inča na mjesec (in/mj.)	$2,87 \times 10^2$
milimetara na godinu (mm/god.)	$8,76 \times 10^4$
mikrometara na godinu (μm/god.)	$8,76 \times 10^7$
pikometara na godinu (pm/god.)	$2,78 \times 10^6$
grama po metru kvadratnom na sat (g/m <sup>2</sup> h)	$1 \times 10^4 \times D^*$
miligrama po decimetru kvadratnom na dan (mg/dm <sup>2</sup> d (d-24h), mdd)	$2,4 \times 10^6 \times D^*$
mikrograma po metru kvadratnom po sekundi (μg/m <sup>2</sup> s)	$2,78 \times 10^6 \times D^*$

\*Za izračun brzine korozije u konstanti  $K$  nije potrebno uvrstiti gustoću  $D$ . Gustoća  $D$  u konstanti  $K$  poništava gustoću u jednadžbi brzine korozije.

Gravimetrijska metoda ispitivanja korozije je najpouzdanija, najjednostavnija i najekonomičnija metoda za određivanje brzine korozije, odgovarajućeg materijala i metode zaštite od korozije u određenim korozivnim okolinama.

**Vizualni pregled** predlaže se za procjenu lokalizirane korozije poput rupičaste korozije ili eksfolijacije. Korištenje optičkih i elektronskih mikroskopa korisne su tehnike za precizniju procjenu korodirane površine i korozijskih produkata. Dvije su važne metode za procjenu rupičaste

korozije: određivanje gustoće rupica (broj rupica na određenoj površini) ili faktor rupičaste korozije, eng. *Pitting factor*. Dubina rupica mjeri se finim dubinomjerima ili alatima za mjerenje profila rupica.

**Ispitivanje u solnoj komori.** Neki su ispitni uzorci i postupci osmišljeni su za procjenu specifičnih oblika korozije, poput korozije u procijepu, napetosne korozije ili erozijske korozije. Atmosferska korozija uzoraka može se ispitati raspršivanjem soli ili magle. Ovdje se otopina od 5 % NaCl raspršuje u komori na temperaturi podešenoj na 35 °C . Za razumijevanje trajnosti ispitnog uzorka u obzir se uzima oštećenje od korozije u određenom razdoblju. Korozivna okolina koja se postiže u testu raspršivanja soli neka je vrsta ubrzane morske atmosfere. Autor navodi da se ovi rezultati mogu ekstrapolirati na druge atmosferske okoline. [33]

**Ispitivanje trajnosti ili trošenja** uzoraka premazanih antikoroziivnom zaštitom vrši se izlaganjem UV svjetlu te cikličkom hlađenju i zagrijavanju u korozivnoj okolini.

**Elektrokemijska ispitivanja korozije** mogu pružiti vrijedne informacije o elektrokemijskim reakcijama korozije i mehanizmima koji stoje iza njih. Za izvođenje ove vrste testa obično se koristi instrument potenciostat (Slika 4.22). Obično se koriste sustavi s tri elektrode, koje uključuju: radnu elektrodu (ispitni uzorak), referentnu elektrodu (elektroda poznatog potencijala - zasićena kalomel elektroda potencijala  $E_{SCE} = +0,242$  V) i pomoćne elektrode (dvije grafitne protuelektrode). Potencijal, struja i vrijeme tri su važna parametra u elektrokemijskim ispitivanjima. U tim se ispitivanjima uspostavlja određeni potencijal na radnoj elektrodi i mjeri se struja odziva sustava.

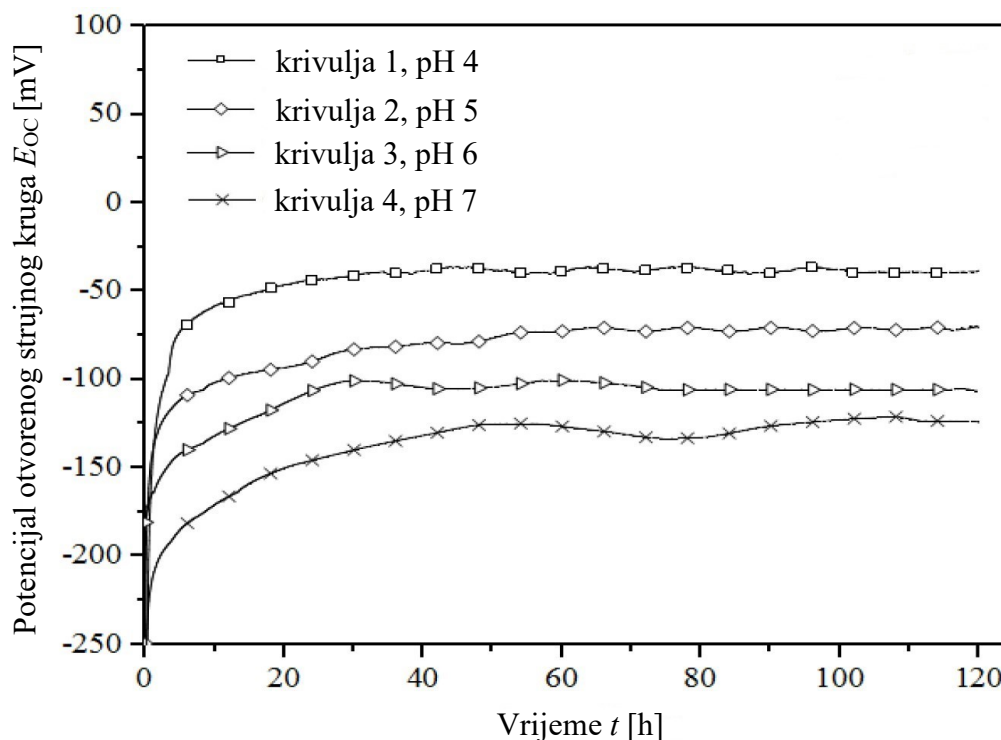


Slika 4.22. Potenciostat [36]

Uzorci za ispitivanje elektrokemijske korozije moraju biti električni vodiči i biti dovoljno mali da stanu u ispitnu ćeliju. Komponente se mogu testirati u cjelini ili kao posebno pripremljeni manji dijelovi za ispitivanje. Najčešće metode elektrokemijskog ispitivanja korozije su: dobivanje krivulje potencijala otvorenog strujnog kruga (ovisno o vremenu) i Tafelove krivulje (krivulje anodne i katodne polarizacije). Obje metode daju sliku korozijskog ponašanja materijala i mogućnost usporedbe s drugim materijalima i okolinama.

Krivulja potencijala otvorenog strujnog kruga (ovisno o vremenu), eng. *open circuit potential* (OCP), dobiva se nadziranjem promjene stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{OC}$  u vremenu  $t$ . OCP je potencijal radne elektrode (uzorka) u odnosu na referentnu elektrodu, kada se na korozijski sustav ne primjenjuje nikakav potencijal ili struja. Općenito, OCP elektrode je termodinamički parametar koji govori o termodinamičkoj sklonosti tih metala da sudjeluju u reakcijama elektrokemijske korozije s korozivnom okolinom. Metali s plemenitijim OCP-om su termodinamički stabilniji od materijala s manje plemenitim OCP-om. Dakle, potencijal ispod OCP-a je termodinamički stabilniji (pokazuje manju sklonost sudjelovanju u reakcijama korozije), dok se potencijal iznad OCP-a smatra termodinamički nestabilnim i osjetljivim na koroziju.

Slika 4.23. prikazuje potencijal otvorenog kruga nehrđajućeg čelika AISI 304 u otopini od 3,5 % NaCl pri različitim razinama pH tijekom 120 sati ispitivanja.



Slika 4.23. Potencijal otvorenog kruga nehrđajućeg čelika AISI 304 [37]

Unutar 120 sati na površini nehrđajućeg čelika počelo je stvaranje pasivnog filma. Nakon razdoblja od 1-2 sata otkriveno je da su krivulje gotovo vodoravno iscrtane i lako se razlikuju. Krivulje pokazuju da pH-vrijednost otopine ima značajnu ulogu u određivanju OCP-a nehrđajućeg čelika AISI 304. Utvrđeno je da se OCP vrijednosti za nehrđajući čelik AISI 304 uredno smanjuju s povećanjem pH otopine NaCl. Jasno pokazuje da je niski pH zabilježio pozitivniji OCP, dok visoki pH smanjuje OCP. Iz dokazanog slijedi da u slučaju rasta OCP-a dolazi do pasivacije površine metala, što donosi stabilnost i imunitet uzorka u elektrolitu. U slučaju da OCP opada dolazi do korozije uzorka. [37]

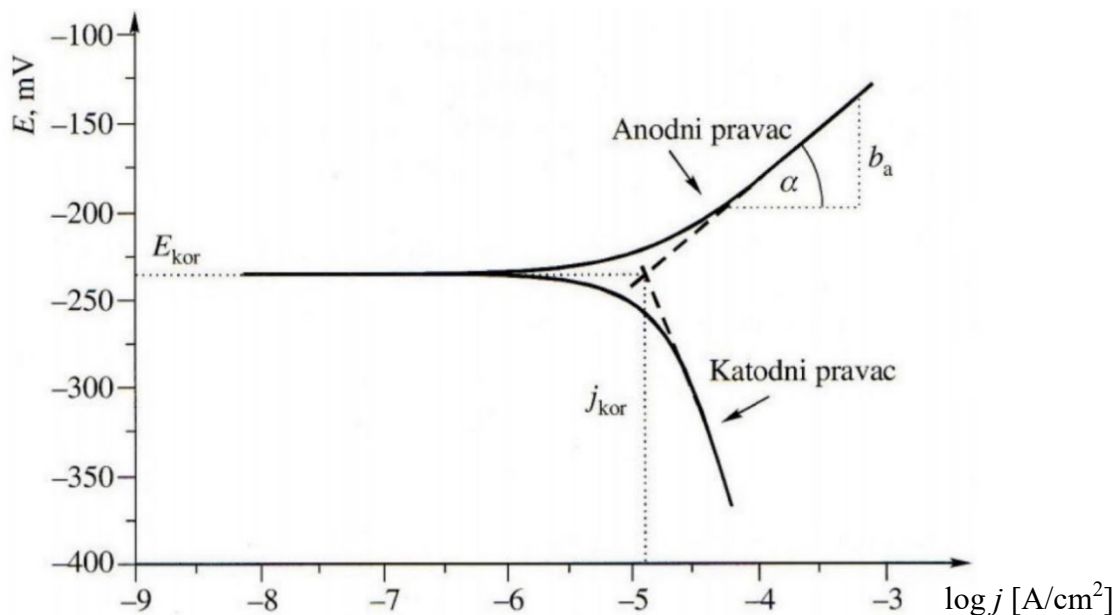
Tafelova krivulja je krivulja anodne i katodne polarizacije (Slika 4.24). Rezultati koji se dobivaju na temelju anodne i katodne polarizacije prikazane su u grafičkom obliku ( $E - \log j$ ). Pomoću sjecišta ekstrapoliranih Tafelovih pravaca (anodni i katodni pravci) određuju se vrijednosti korozijskog potencijala  $E_{kor}$  i gustoće korozijske struje  $j_{kor}$ . Brzina korozija se tada izračunava na temelju vrijednosti gustoće korozijske struje  $j_{kor}$  [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ], ekvivalentne mase  $EW$  [g] i gustoće,  $\rho$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] [14]:

$$\text{brzina korozije} = v_{kor} = \frac{0,0033 \times j_{kor} \times EW}{\rho} \text{ [mm/god.]} \quad (4.15)$$

Ekvivalentna masa je ona masa tvari koja troši 1 mol elektrona u redoks procesu [14]:

$$EW = \sum_{i=1} \frac{f_i \times M_{ri}}{n_i} \text{ [g]} \quad (4.16)$$

Gdje je  $f_i$  – maseni udio  $i$ -tog elementa,  $M_{ri}$  – relativna atomska masa  $i$ -tog elementa i  $n_i$  – broj otpuštenih elektrona.



Slika 4.24. Tafelova krivulja

**Ispitivanje korozije korozijskim kuponima** vrlo je jednostavna i uobičajena metoda za praćenje korozije u cjevovodima, izmjenjivačima topline i spremnicima. Kuponi se obično postavljaju na mjesta gdje se očekuje ozbiljna korozija. Promjena mase i veličine te vizualni pregled bit će uzeti u obzir nakon vađenja kupona iz primjerice cjevovoda. Nedostatak ove metode je što je nemoguće ubrzati uvjete korozivne okoline kako bi se postigli brži rezultati. Slika 4.25. prikazuje primjere korozijskih kupona različitih metala koji su postavljeni u vlažno i pješčano tlo na 190 dana. Daljnja analiza korozijskih kupona obavlja se gravimetrijskim metodama.



Slika 4.25. Korozijski kuponi različitih materijala u korozivnim okolinama [38]

**Ultrazvučno praćenje debljine** elemenata jedan je od instrumenata koji se koristi za praćenje unutarnje korozije cjevovoda, spremnika i posuda pod tlakom. Ultrazvučni val, koji proizvodi ultrazvučni pretvarač, prelazi na stražnju stijenku i reflektira se natrag do izvora, što omogućuje izračunavanje debljine metala mjerenjem vremena refleksije uzimajući u obzir brzinu zvučnih valova u ispitivanom metalu. Ovaj postupak mjerenja koristan je kada nema pristupa s obje strane uzorka. Ima nedostatke kao i ispitivanje korozije korozijskim kuponima. Slika 4.26. prikazuje ultrazvučno ispitivanje korozije koljena cjevovoda koje je spojeno na mrežne sustave održavanja (eng. *online maintenance systems*), karakteristično mjesto gdje se pojavljuje erozijska korozija.



Slika 4.26. Mrežno ultrazvučno ispitivanje korozije na koljenu cjevovoda [39]

## 5. OBLICI KOROZIJE SVOJSTVENE ČELICIMA

Uzroke kvarova u modernim proizvodnim sustavima potrebno je sistematski istražiti i utvrditi mehanizme njihovog nastanka. Na taj je način u budućnosti moguće spriječiti ponovne kvarove, smanjiti troškove održavanja i zastoja proizvodnje ili potpune zamjene proizvoda. Zanemarivanje temeljnih uzroka kvarova korozije i poduzimanje korektivnih mjera može dovesti tvrtku u pravne probleme, odgovornosti i gubitak povjerenja kupaca i javnosti u svoje proizvode. Takvi su rizici neprihvatljivi u modernom poslovnom okruženju.

Koroziju je poželjno podijeliti na oblike oštećenja koji nastaju nakon korodiranja ili prema mehanizmu korodiranja. Često je temelj za podjelu izgled korodiranog metala. Svaki se oblik može identificirati vizualnim pregledom, što je u većini slučajeva golim okom dovoljno, ali ponekad je potrebno i povećanje. Pregled prije čišćenja korozijskog produkta posebno je važan i poželjan. Vrijedne informacije za rješavanje uzroka korozije često se može dobiti promatranjem korodiranih uzoraka koji su postavljeni u svrhu ispitivanja ili same korodirane opreme unutar pogona. [2]

Kako bi se kvarovi ili oštećenja uzrokovani korozijom mogli razlikovati po jednostavnosti uočavanja i identificiranja, Dillon [40] ih je podijelio u sljedeće tri grupe identificiranja oblika korozije:

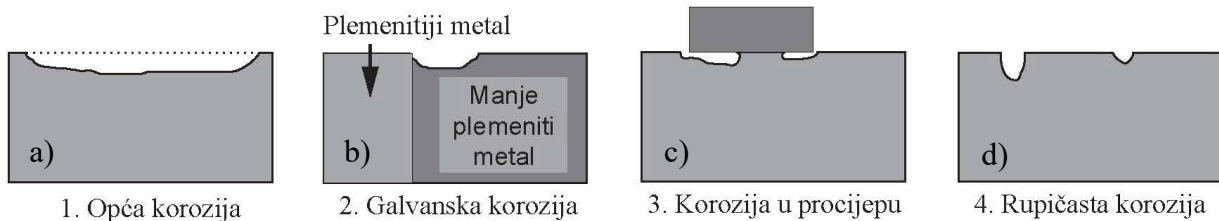
- grupa 1: Oblici korozije koji se lako prepoznaju običnim vizualnim pregledom,
- grupa 2: Za određivanje oblika korozije potrebni su dodatni alati za ispitivanje,
- grupa 3: Za određivanje oblika korozije obično je potrebna provjera mikroskopom (optički, elektronski, itd.).

Fontana [2] navodi osam oblika korozije i tvrdi kako se međusobno razlikuju ali su usko povezani:

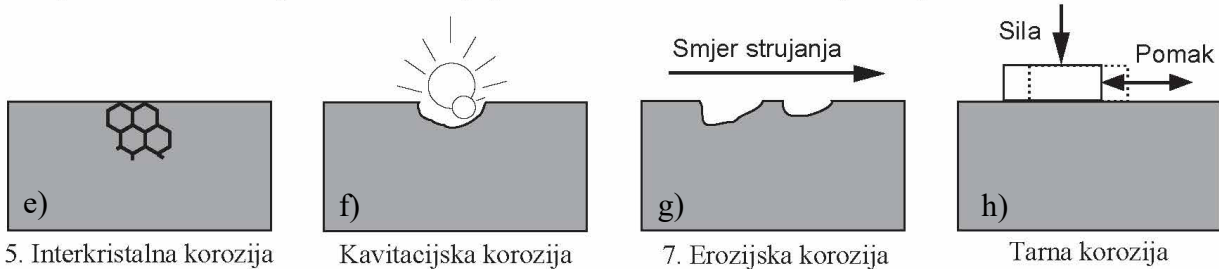
1. opća korozija, eng. *Uniform / General attack*,
2. galvanska korozija, eng. *Galvanic corrosion*,
3. korozija u procijepu, eng. *Crevice corrosion*,
4. rupičasta korozija, eng. *Pitting corrosion*,
5. interkristalna korozija, eng. *Intergranular corrosion*,
6. selektivna korozija, eng. *Selective leaching / Dealloying*,
7. erozijska korozija, eng. *Erosion corrosion*,
8. napetosna korozija, eng. *Stress corrosion*.

Slika 5.1. prikazuje kako je Roberge [16] proširio Fontanine [2] oblike korozije i podijelio ih u Dillonove [40] grupe identificiranja oblika korozije. Brojevi uz oblike korozije prikazuju podjelu po Fontani, dok slova služe za navođenje u tekstu.

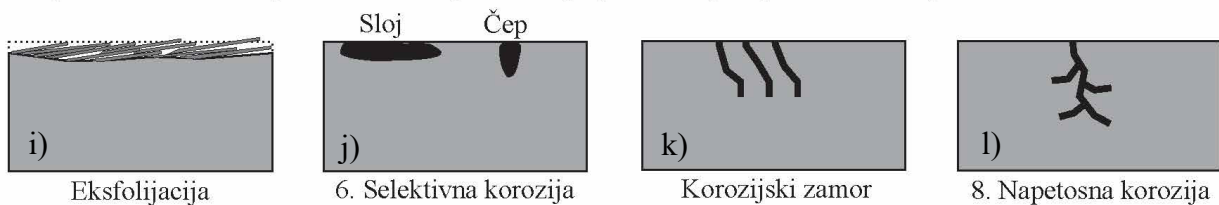
#### Grupa 1: Oblici korozije koji se lako prepoznaju običnim vizualnim pregledom



#### Grupa 2: Za određivanje oblika korozije potrebni su dodatni alati za ispitivanje



#### Grupa 3: Za određivanje oblika korozije obično je potrebna provjera mikroskopom



Slika 5.1. Identifikacija vrsta korozije [16]

### 5.1. Opća korozija

Opća korozija, eng. *Uniform corrosion*, je najčešći oblik korozije koji ravnomjerno ili neravnomjerno razara materijal po većem dijelu ili po cijeloj površini metala (Slika 5.1.a)). Kemijskim ili elektrokemijskim mehanizmima korozije metal postaje sve tanji i kada dostigne kritičnu debljinu presjeka dolazi do loma. U smislu stvaranja korozijskih produkata ovaj ih oblik korozije stvara više od svih ostalih (po masi u tonama). Kao što je prije u tekstu navedeno, korozija u atmosferi stvara najviše korozijskog produkta (po masi u tonama) i usko se veže uz pojam opća korozija. Identificiranje, mjerenje i predviđanje opće korozije je relativno lako u odnosu na ostale, pa su katastrofalni kvarovi relativno rijetki. Većina drugih oblika korozije destruktivnije su prirode i znatno ih je teže predvidjeti. Također su i lokalizirani, pa je razaranje metala ograničeno na određena područja ili dijelove proizvoda. Posljedica toga je da uzrokuju neočekivane ili prerane kvarove na postrojenjima, strojevima ili alatima. Primjer opće korozije su stari pocinčani limovi na krovovima štala ili industrijskih hala (Slika 5.2). Oni su neprestano pod djelovanjem atmosferskih utjecaja poput vlaženja kišom i sušenja, hlađenja i zagrijavanja, kiselih kiša, vjetra i

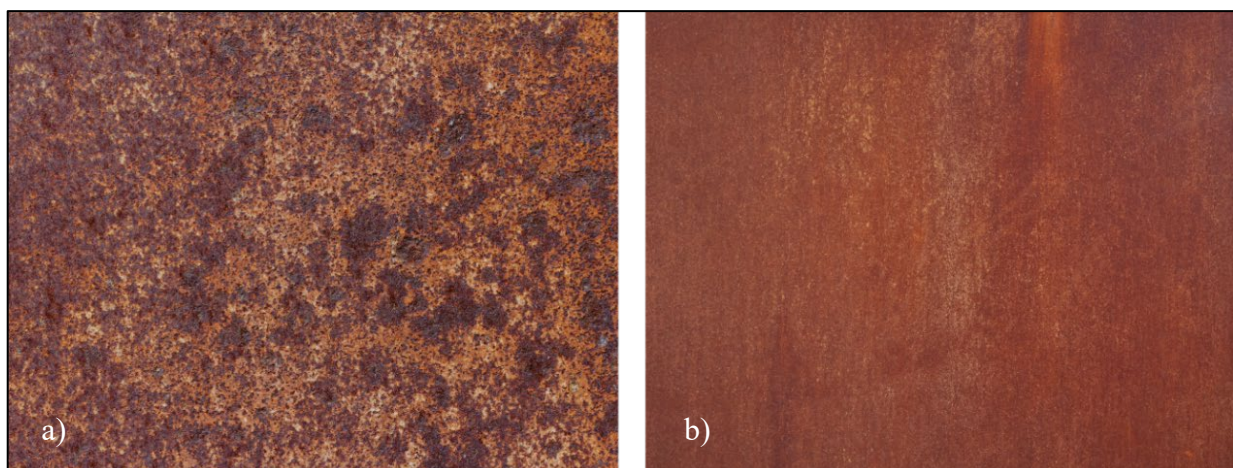


drugih utjecaja. Korozija pocinčanih limova posebno je izražena nakon što se sloj cinka istroši (žrtvovana anoda u katodnoj zaštiti). Danas se pocinčane limove dodatno zaštićuje antikorozivnim premazima ili plastifikacijom u različitim bojama.



*Slika 5.2. Opća korozija pocinčanih limova na krovovima*

Slika 5.3. prikazuje razliku u općoj koroziji. Iz velike daljine reklo bi se da je lim na slici a) ravnomjerno korodiran, no u usporedbi s limom na slici b) vidi se velika razlika. Vidljivo je da lim na slici a) ima područja gdje je brzina korozijskog prodiranja neravnomjerna, tj. tamnija područja označavaju mjesta gdje je korozijsko prodiranje brže/dublje. Neravnomjernu opću koroziju je moguće zamijeniti sa širokom i plitkom rupičastom korozijom, pa ju je potrebno bolje istražiti prilikom dijagnosticiranja jer bi inače predviđanja o koroziji mogla biti kriva, a to bi rezultiralo nekim kvarom ili nesrećom.



*Slika 5.3. Usporedba neravnomjerne i ravnomjerne korozije*

Neravnomjerna korozija može biti posljedica nehomogenosti strukture, sastava korodirajućeg materijala ili nehomogenosti okoliša. Važno je spomenuti da neravnomjerna opća korozija nije lokalizirana korozija kao što su rupičasta ili interkristalna korozija.

## 5.2. Galvanska korozija

Galvanska korozija, eng. *Galvanic corrosion*, prouzročena je spajanjem dva metala različitih elektrodnih potencijala unutar elektrolita (Slika 5.1.b)). Direktni spoj metala (ili neki drugi električki spoj) omogućuje prijenos elektrona s anode na katodu, što omogućava upravo razliku u standardnom elektrodnom potencijalu metala. Metal koji ima pozitivniji elektrodni potencijal često se naziva plemenitijim ili na eng. *noble*, dok je onaj nižeg elektrodnog potencijala manje plemenit, aktivan ili na eng. *less noble*.

Odabir materijala je važan u fazi konstruiranja i izrade metalnih konstrukcija, jer ako se kombinira materijale bitno različitih elektrodnih potencijala korozijski procesi mogu biti intenzivni. Razlike standardnih elektrodnih potencijala temeljenih na galvanskom nizu čistih metala pomoću standardne vodikove elektrode (SHE) mogu biti od velike koristi ako još ne postoje eksperimenti u određenom elektrolitu. No danas postoje galvanski nizovi metala i legura za određene elektrolite, čime se predviđanja galvanske korozije mogu točnije izvršiti, npr. galvanski niz metala i legura u morskoj vodi (Tablica 5.1).

Tablica 5.1. Galvanski niz metala i legura u morskoj vodi [2]

Plemeniti metali (katode)	Platina
	Zlato
	Titanij
	Srebro
	18-8 Mo nehrđajući čelik (pasiviziran)
	18-8 nehrđajući čelik (pasiviziran)
	Kromirani čelik >11 % Cr (pasiviziran)
	Bronce
	Bakar
	Mjed
	18-8 Mo nehrđajući čelik (nepasiviziran)
	18-8 nehrđajući čelik (nepasiviziran)
	Kromirani čelik >11 % Cr (nepasiviziran)
	Lijeivano željezo
	Čelik ili željezo
Tehnički čisti aluminij	
Aktivni metali (anode)	Cink
	Magnezij i njegove legure

Elektrodni potencijal se može tijekom vremena mijenjati. Pasivnost metala utječe na ponašanje galvanske korozije, pa je u prethodnoj tablici vidljivo da pasivirani nehrđajući čelici zauzimaju plemenitiji položaj u usporedbi s nepasiviranim nehrđajućim čelicima. Kako galvanska korozija napreduje, korozijski produkti mogu se nakupljati na anodi, katodi ili oboje, čime se smanjuje brzina korozije zbog sprječavanja protoka elektrona (struje) u korozijskom procesu. Taj se proces naziva polarizacija i može biti anodna ili katodna.

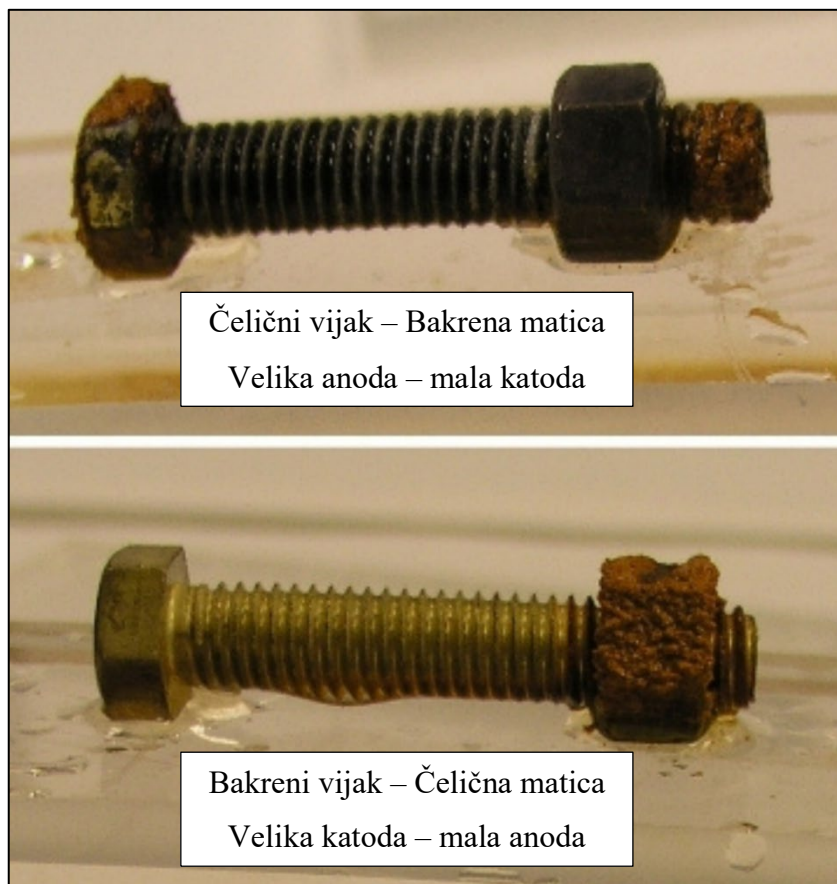
Slika 5.4. prikazuje primjer galvanske korozije u nepravilno izvedenim vodoinstalacijama. Sklop elemenata na slici napravljen je od četiri različita materijala: PPR (polipropilen) koljeno sa spojnicom od mjedi, pocinčana čelična cijev, T-komad i slavina od legure bakra (mjed ili nešto slično). Cink na pocinčanoj čeličnoj cijevi je najaktivniji metal u korozijskom članku, zatim je željezo u pocinčanoj čeličnoj cijevi. Dolazi do značajne razlike u elektrodnim potencijalima metala što aktivira korozijski članak. Ovaj se problem korozije može riješiti izbjegavanjem korištenja različitih metala ili dielektričnih spojnica.



*Slika 5.4. Galvanska korozija pocinčane čelične cijevi [41]*

Slika 5.5. prikazuje utjecaj površine metala na galvansku koroziju dvije kombinacije vijčanih spojeva. Prva kombinacija su čelični vijak i bakrena matica. U galvanskom nizu standardnih elektrodnih potencijala metala vidljivo je kako elektrodni potencijal željeza  $-0,440$  V dok je bakra  $0,342$  V. Čelični vijak je tada anoda i ima veću površinu kontakta s elektrolitom dok je bakrena matica katoda. Nema intenzivne korozije u vijčanom spoju upravo zbog odnosa veličine anode i katode. Katoda je mala u odnosu anodu i na nju ima mali utjecaj. Navedeno proizlazi zato što je površina katode relativno mala i ne omogućuje redukciju i prijenos elektrona (korozijske struje) u mjeri kako je kod jednakih površina katode i anode. Korozija anodnog područja može biti 100 ili 1000 puta veća nego da su anodna i katodna područja jednake veličine [2].

U drugoj kombinaciji su bakreni vijak i čelična matica. Čelična matica je anoda i ima manju površinu kontakta s elektrolitom dok je bakreni vijak katoda. Vidljiva je intenzivna korozija čelične matice.



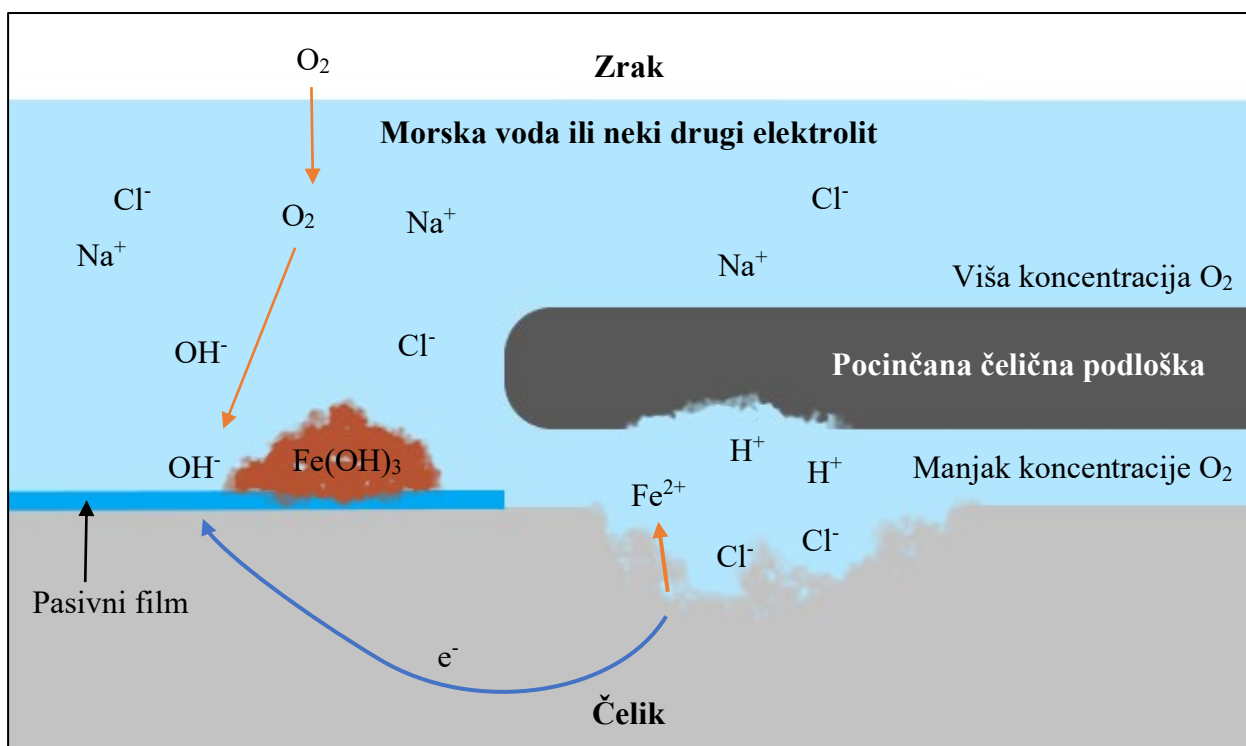
Slika 5.5. Galvanska korozija vijka i matice [42]

Fontana [2] navodi osam praksi minimiziranja galvanske korozije:

1. kombiniranje metala koji su što bliže u galvanskom nizu,
2. izbjegavanje utjecaja površine elektroda, tj. male anode i velike katode,
3. izoliranje različitih materijala kada god je moguće,
4. pažljivo izvođenje i održavanje premaza,
5. dodavanje inhibitora za postizanje povoljnije okoline,
6. izbjegavanje zavarenih i vijčanih spojeva metala s velikom razlikom u elektrodnom potencijalu,
7. konstruirati laku promjenu anodnih dijelova ili njihovo zadebljanje u svrhu duže trajnosti,
8. postavljanje trećeg metala koji je anoda ostalim metalima u korozijskom članku.

### 5.3. Korozija u procijepu

Korozija u procijepu, eng. *Crevice corrosion*, je lokalizirani oblik korozije koji se obično povezuje uz okoline s relativno težom difuzijom kisika poput pukotina, procijepa, preklopnih spojeva te ispod brtvi, podložaka, glava vijaka i zakovica ili nekih izolacija (Slika 5.1.c)). Budući da je difuzija kisika u pukotinama ograničena, stvara se koncentracijski članak (diferencijalni aeracijski članak) između pukotine (manjak kisika) i vanjske površine (više kisika). Reakcija katodne redukcije kisika ne može se održati u području pukotine, dajući joj anodni karakter u koncentracijskom članku. Stvaranje anodnog područja u pukotini može dovesti do korozivnih uvjeta u procijepu, pogodnih za razaranje metala.



Slika 5.6. Korozija u procijepu

Kontakt između metalnih i nemetalnih površina može uzrokovati koroziju u procijepu kao u slučaju gumene brtve između dvije prirubnice. Korozija u procijepu započinje u području gdje se metal i gumena brtva dodiruju. Da bi korozijski proces bio aktivan, pukotina ili otvor mora biti dovoljno širok da dopušta ulazak elektrolita, ali dovoljno uska da zadrži okolinu s težom difuzijom kisika. Iz tog se razloga korozija u procijepu obično javlja kod otvora širine nekoliko tisućinki inča ili manje [2]. Nehrdajući čelik treba imati slobodan pristup kisiku kako bi formirao pasivni sloj oksida. U uskim pukotinama nije uvijek moguće da kisik dođe do površine nehrđajućeg čelika. To onemogućuje daljnje stvaranje pasivnog sloja oksida i time nehrđajući čelik postane osjetljiv na koroziju. Česta je korozija uz kiseli elektrolit  $\text{pH} < 7$  koji nastaje ako su u njemu prisutni kloridi uz smanjenu koncentraciju kisika, što stvara vrlo korozivnu okolinu.

Slika 5.7. prikazuje posljedice korozije prirubnica s brtvom.



*Slika 5.7. Korozija prirubnica s brtvom [43]*

Slika 5.8. prikazuje posljedice korozije otvora za rashladnu tekućinu u bloku motora.



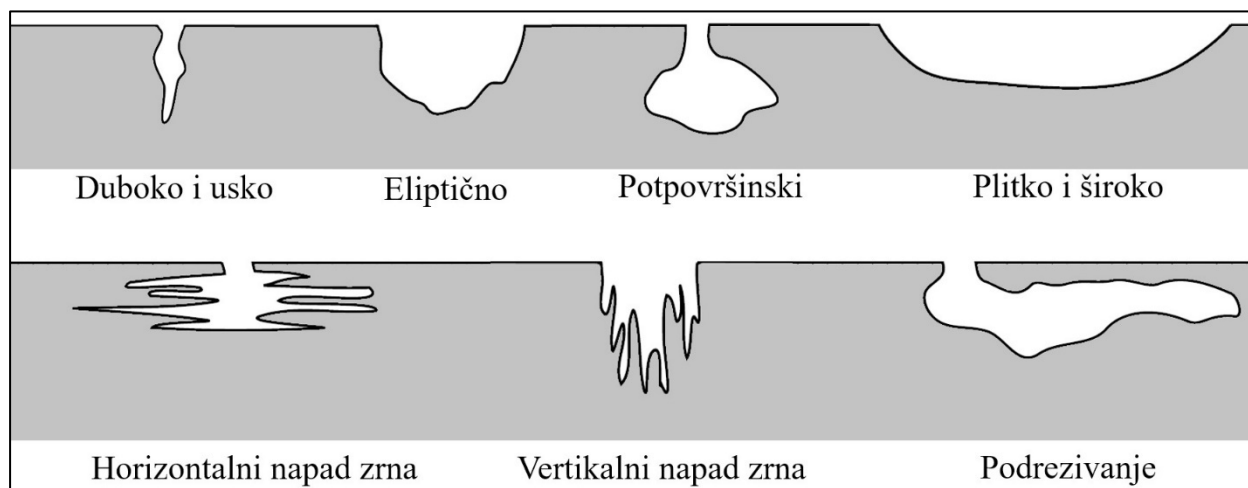
*Slika 5.8. Korozija otvora za rashladnu tekućinu u bloku motora*

Fontana [2] navodi devet praksi minimiziranja korozije u procijepu:

1. spajanje elemenata zavaravanjem umjesto vijcima i zakovicama,
2. zatvaranje procijepa na preklopnim spojevima zavarivanjem, brtvljenjem ili lemljenjem,
3. konstrukcije moraju biti konstruirane tako da ne postoje mjesta za skupljanje vode,
4. redovito pregledavanje i čišćenje opreme,
5. odstranjivanje čvrstih tvari iz otopina na početku procesa kako bi se izbjegla začepljenja,
6. odstranjivanje vlažnog i kompaktnog materijala tijekom dužih zastoja,
7. omogućiti okoline istih karakteristika,
8. koristiti čvrste i neporozne brtve kad god je moguće (teflon),
9. zavarivanje umjesto uprešavanje cilindričnih elemenata.

#### 5.4. Rupičasta korozija

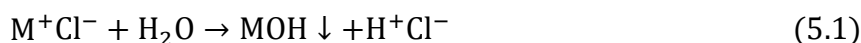
Rupičasta korozija, eng. *Pitting corrosion*, je lokalizirani oblik korozije kojim nastaju šupljine ili „rupice“ u materijalu (Slika 5.1.d)). Rupičasta korozija opasnija je od opće korozije jer ju je teže otkriti i predvidjeti, a slična je koroziji u procijepu. Korozijski produkti koji nastaju često prekrivaju jame. Mala, uska rupica s minimalnim gubitkom metala može dovesti do katastrofalnog kvara. Slika 5.9. prikazuje oblike koje rupičasta korozija može poprimiti.



Slika 5.9. Oblici rupičaste korozije [16]

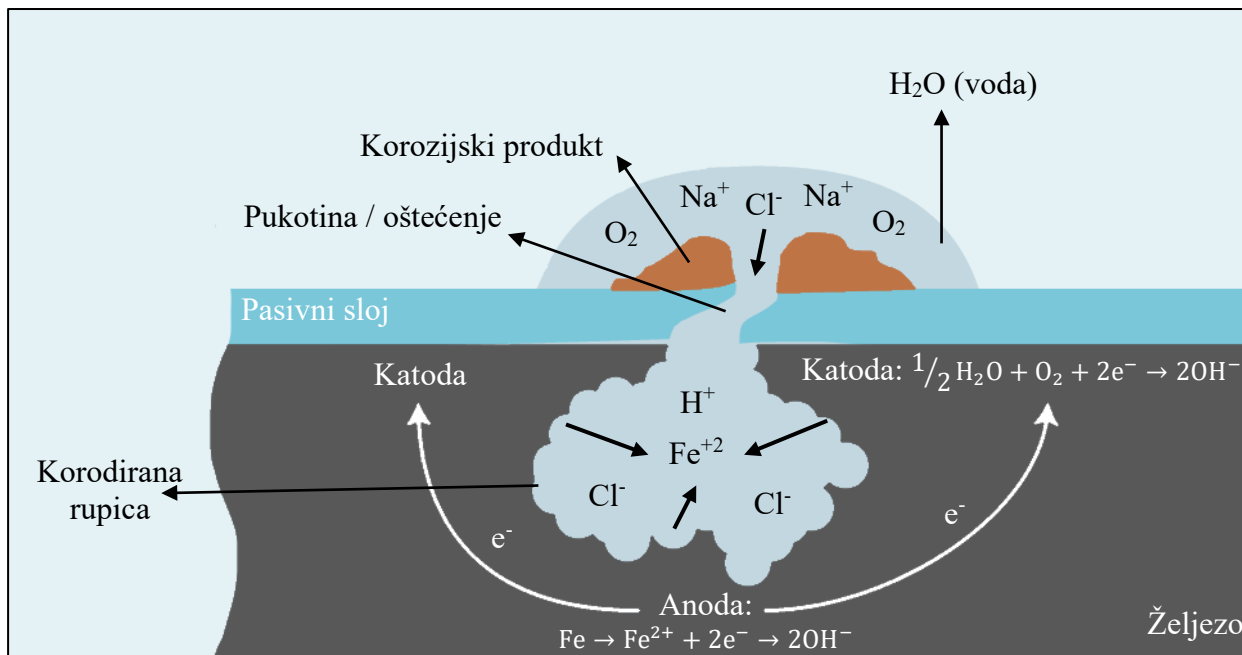
Kao i kod korozije u procijepu, rupičasta korozija najčešće nastaje u elektrolitima s kloridima ( $\text{Cl}^-$ ) koji razaraju pasivni film. Korozijska rupica jedinstven je oblik korozije, tj. rezultat anodne reakcije. Ima svojstva autokatalitičkog procesa, tj. produkti anodne reakcije mogu biti katalizatori za istu i vezanu kemijsku reakciju. Tada korozijski procesi unutar rupice stvaraju uvjete koji su stimulirajući i potrebni za nastavak korodiranja.

Unutar rupice dolazi do brzog razaranja, dok se na površinama uz nju odvija reakcija redukcije kisika. Brzo razaranje metala unutar rupice ima tendenciju stvaranja viška pozitivnog naboja, što rezultira migracijom iona klorida zbog održavanja neutralnosti. Dakle, u rupici postoji visoka koncentracija  $\text{MCl}$  ( $\text{M}$  – metal) i vodikovih iona ( $\text{H}^+$ ) zbog hidrolize. Jednadžba reakcije hidrolize prikazana je u nastavku [2]:



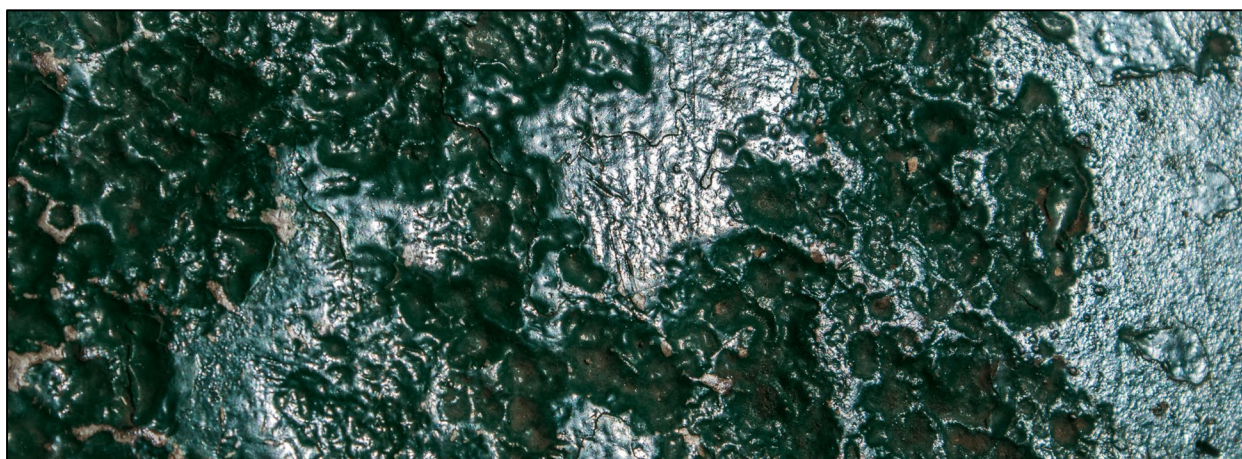
Vodikovi i kloridni ioni potiču razaranje većine metala i legura, a s vremenom se cijeli proces ubrzava. Budući da je topljivost kisika praktički nula u koncentriranim otopinama, u rupici se ne odvija reakcija redukcije kisika. Katodna redukcija kisika na površinama uz rupicu ograničava koroziju, pa u određenom smislu, rupice pružaju katodnu zaštitu ostatku metalne površine. Slika 5.10. prikazuje proces rupičaste korozije u željezu, elektrolit je otopina natrijevog klorida (morske

vode). Kod rupičaste korozije određena područja na materijalu korodiraju velikom brzinom, dok većina susjednih područja ostaje gotovo neoštećena. Rupice obično napreduju u smjeru gravitacije, tj. prema dolje. Rijetki su slučajevi rupičaste korozije na okomitim površinama, a samo rijetko rupice napreduju prema gore, tj. suprotno smjeru gravitacije.



Slika 5.10. Rupičasta korozija

Rupičastoj koroziji obično treba duže vrijeme do početka pojavljivanja vidljivih rupica. To se razdoblje može mjeriti u mjesecima ili godinama, ovisno o određenom metalu i korozivnoj okolini. Osim lokaliziranog gubitka debljine, koruzijske rupice mogu biti i opasne po pitanju koncentracije naprezanja. Često na dnu korodiranih rupica započinju koruzijski zamor i napetosna koruzija. Faktor rupičaste koruzije, eng. *Pitting factor*, može se opisati kao omjer između dubine najdublje koruzijske rupice i prosjeka dubina rupica. Slika 5.11. prikazuje rupičastu koruziju na brodu. Korodirana površina je zaštićena antikorozivnim premazom kako bi se zaustavila daljnja koruzija.



Slika 5.11. Rupičasta koruzija na brodu



Nehrđajući čelici su posebno podložni rupičastoj koroziji prilikom zavarivanja. Tijekom zavarivanja nehrđajućeg čelika naizgled se stvara obojeni sloj oksida koji se zbog karakterističnog izgleda naziva zona obojenosti. Ustvari to je ZUT - zona utjecaja topline (eng. *HAZ - heat affected zone*) koja mijenja boju u ovisnosti o temperaturi prilikom zavarivanja. Obojeni sloj oksida je sloj kromovog oksida s mješavinom željeza, nikla i drugih metalnih oksida. [44]

Kada se stvori obojeni sloj oksida, krom difundira van osnovnog metala u toj zoni zagrijanoj zavarivanjem. Zona obojenosti se širi do granice povišene temperature koja dopušta pojavu difuzije kroma. Difuzija kroma iz osnovnog metala u obojeni oksidni sloj ostavlja tanki sloj s manjom koncentracijom kroma odmah ispod obojenog sloja oksida. Ovaj tanki sloj ima manje kroma, presudnog elementa koji nehrđajućem čeliku daje dobru otpornost na koroziju.

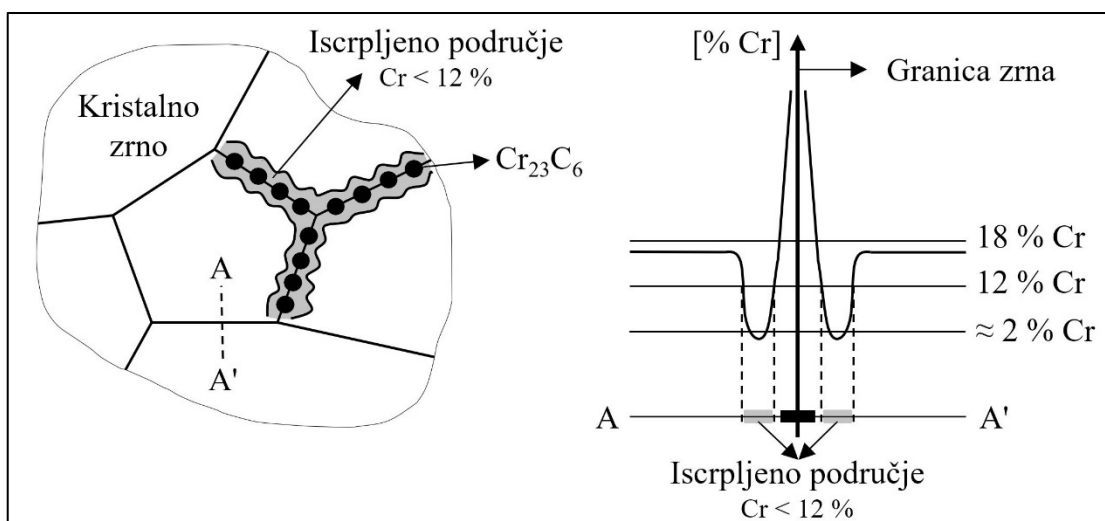


*Slika 5.12. Rupičasta korozija nehrđajućeg čelika AISI 304L prilikom zavarivanja [14]*

Korozija koja se ne bi dogodila drugdje može se pokrenuti u ZUT-u ako se ne ukloni obojeni sloj oksida i ispod njega tanki sloj osiromašen kromom. Uklanjanjem oksida brusnim diskom, jetkanjem (često se kaže „bajcanje“ nehrđajućeg čelika) ili poliranjem ovo se područje lako vraća u prijašnje stanje. Tada je omogućena repasivacija površine i stvaranje zaštitnog sloja koja nehrđajućem čeliku daje poznatu otpornost na koroziju. Prakse za minimiziranje korozije u procijepu općenito se mogu primijeniti i za rupičastu koroziju.

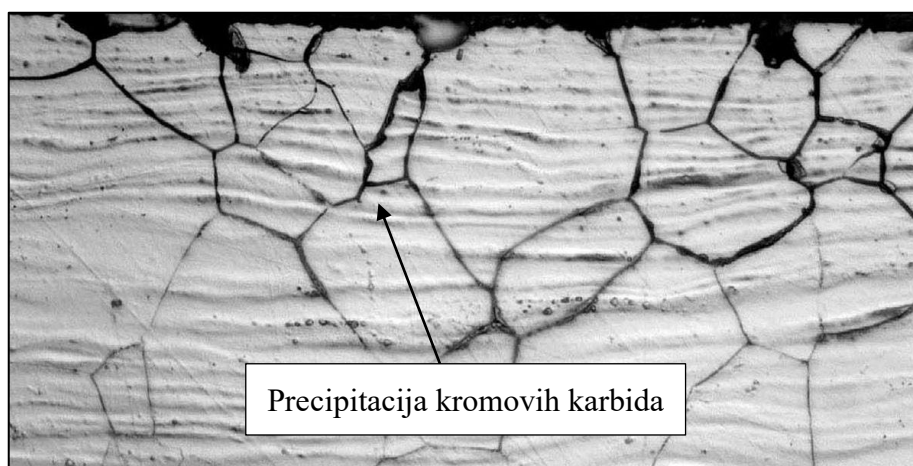
### 5.5. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija, eng. *Intergranular corrosion*, je lokalizirano razaranje metala uzduž granice zrna, dok je najveći dio zrna ostaje bez oštećenja (Slika 5.1.e)). Mikrostruktura metala i legura sastavljena je od kristalnih zrna koji se odvajaju granicama zrna. Uobičajeno je povezan s precipitacijom ili kemijskim odvajanjem (nečistoće imaju tendenciju precipitacije na granicama zrna) ili fazama taloženim uz granice zrna. Takvi precipitati mogu stvoriti područja sa smanjenom otpornošću na koroziju. Precipitacija kroma na granicama zrna dovodi do lokalnog iscrpljivanja kroma iz metala neposredno uz te precipitate, ostavljajući ta područja metala osjetljiva na korozivno djelovanje određenih elektrolita. Ovaj proces se naziva i senzibilizacija.



Slika 5.13. Udio kroma uz granice kristalnih zrna metala

Klasičan primjer je senzibilizacija austenitnih nehrđajućih čelika (18 % kroma i 8 % nikla) prilikom zavarivanja, tj. zagrijavanja na visoku temperaturu (510 do 790 °C [2]). Problem se često očituje u ZUT, gdje je toplinski utjecaj zavarivanja proizveo senzibiliziranu strukturu čelika (Cr < 12 %). Slika 5.14. prikazuje interkristalnu koroziju nehrđajućeg čelika.



Slika 5.14. Interkristalna korozija nehrđajućeg čelika [45]

Napad kao s nožem, eng. *Knife-Line Attack*, je specifičan mehanizam interkristalne korozije stabiliziranih nehrđajućih čelika nakon zagrijavanja na visoke temperature. Razlog takvom nazivu je što površina korozije podsjeća na presijecanje nožem kroz metal, tj. uska i duboka pukotina. Razlikuje se od interkristalne korozije zbog zavarivanja po tome što je korozija (pukotina) uz sam rub zavara. Za stabilizirane nehrđajuće čelike ugljik je vezan stabilizatorima (Titanij - Ti ili Niobij - Nb) i tijekom zavarivanja u zoni utjecaja topline ne dolazi do interkristalne korozije uzrokovane zavarivanjem. No u slučaju naknadnih toplinskih obrada ili zavarivanja, moguća je precipitacija kromovog karbida, što ostavlja uski pojas osjetljiv na interkristalnu koroziju. Može se izbjeći ponovnom stabilizacijom, tj. toplinskom obradom u određenom vremenu na 1065 °C. [46]

Eksfolijacija je oblik interkristalne korozije koja se širi granicama zrna paralelno površini, posebice aluminijskih legura visoke čvrstoće (Slika 5.1.i)). Legure koje su proizvedene ekstruzijom ili nekim drugim načinom obrade (velika plastična deformacija), s mikrostrukturom izduženih, spljoštenih zrna, posebno su sklone ovom oštećenju (anizotropna struktura). Anizotropna struktura zrna tipična je za kovane aluminijske legure. Proizvodi korozije koji se nakupljaju duž ovih granica zrna sve više vrše pritisak između zrna, a rezultat je podizanje ili listanje. Oštećenja često započinju na krajevima zrna koja se nađu na obrađenim rubovima (Slika 5.15), rupama ili utorima, a kasnije mogu napredovati kroz cijeli presjek elementa.



Slika 5.15. Eksfolijacija aluminija na zrakoplovu [47]

### 5.6. Selektivna korozija

Selektivna korozija, eng. *Selective leaching* (doslovno prevedeno: selektivno ispiranje) odnosi se na uklanjanje jednog elementa iz legure korozijskim procesima. Slični se procesi događaju i drugim legurama u kojima se uklanja aluminij, željezo, kobalt, krom i drugi elementi. Selektivnom korozijom stvara se krhak metal koji je podložan lomu.

**Decinkacija.** Čest primjer je decinkacija mjedi (mesinga) u vodi i tlu, pri čemu nastaje oslabljena, porozna struktura bakra. Uobičajeno se žuta mjed sastoji se od približno 30% cinka i 70% bakra.. Selektivno uklanjanje cinka može se odvijati ujednačeno kao sloj ili lokalizirano kao čep (Slika 5.1.j)). Decinkacija se lako promatra golim okom jer legura poprima crvenu ili bakrenu boju koja je u kontrastu s izvornom žutom. Slika 5.16. prikazuje koroziju i lom mjedenog koljena u moru.

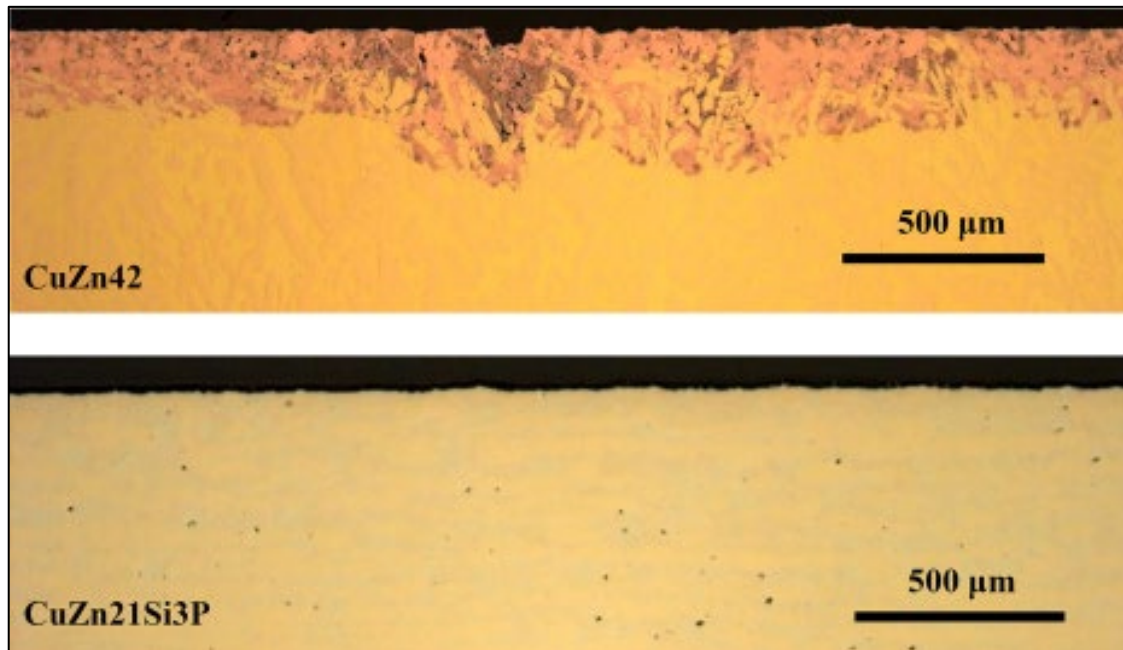


Slika 5.16. Mjedeno koljeno u morskoj vodi [48]

Postoje dvije teorije mehanizma decinkacije. Jedna teorija navodi da se cink otapa, ostavljajući slobodna mjesta u strukturi od mjedene rešetke (nije dokazana). Uobičajeno prihvaćeni mehanizam sastoji se od tri koraka [2]:

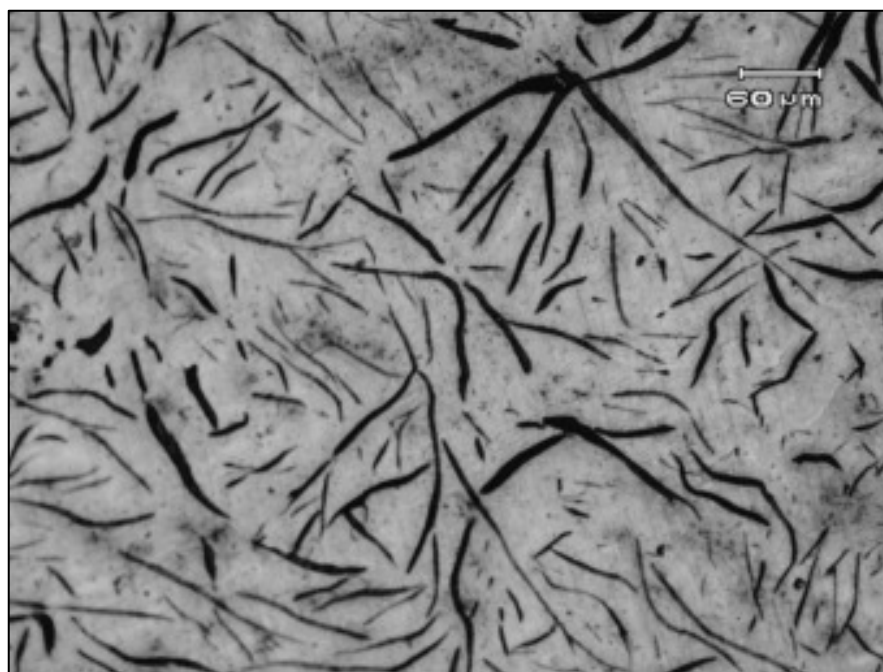
1. otapanje mjedi,
2. ioni cinka ostaju u otopini – elektrolitu,
3. bakar se taloži nazad na leguru (galvanski - bakar je plemenitiji od cinka)

Decinkacija mjedi može biti minimizirana smanjenjem cinka u leguri. Slika 5.17. prikazuje razliku u decinkaciji dviju legura mjedi. Legura CuZn42 ima 42 % cinka i izraženu decinkaciju, dok legura CuZn21Si3P s 21 % cinka nema.



Slika 5.17. Razlika u decinkaciji dviju legura mjedi [49]

**Grafitizacija** sivog lijeva, pri čemu ostaje krhki grafitni kostur nakon razaranja željeza, još je jedan primjer selektivne korozije. Grafit je katodan željezu i stvara se galvanski članak. Željezo se razara, ostavljajući poroznu masu koja se sastoji od grafita, šupljina i hrđe. Željezo gubi čvrstoću i svoja metalna svojstva. Mogu se razviti opasne situacije bez otkrivanja jer se promjene dimenzija se ne događaju što je sam proces grafitizacije spor. Slika 5.18. prikazuje grafitizaciju sivog lijeva.



Slika 5.18. Grafitizacija sivog lijeva [50]

### 5.7. Erozijska korozija

Erozijska korozija, eng. *Erosion corrosion*, je oštećenje metala uzrokovano reakcijama elektrokemijske korozije i mehaničkim učincima gibanja između elektrolita i korodirajuće površine (Slika 5.1.g)). Zbog gibanja elektrolita razaranje metala je ubrzano, brzine strujanja su obično velike s mehaničkim učincima trošenja. Zbog toga se oštećuje pasivni sloj i metal je tada izložen djelovanju korozije. Ovaj oblik oštećenja na površini karakteriziraju utori, žljebovi, zaobljeni rubovi i valovi koji obično prikazuju smjer toka elektrolita.

Erozijska korozija prisutna je u sustavima kao što su cjevovodi (posebno zavoji, koljena i spojevi), ventili, pumpe, mlaznice, izmjenjivači topline, lopatice turbina, pregrade i mlinovi. Udarne i kavitacijske korozije oblici su erozijske korozije. Slika 5.19. prikazuje erozijsku koroziju bakrene cijevi u smjeru protoka fluida.



Slika 5.19. Erozijska korozija bakrene cijevi [51]

Oštećenja erozijskom korozijom ovise o nizu parametara koji uključuju ispitni materijal (tvrdoća, sastav metala, modul elastičnosti, mikrostruktura, toplinska obrada), čestice raspršene u tekućini (brzina, veličina, oblik, gustoća, kut udarca, tvrdoća, čvrstoća i modul elastičnosti), uvjeti protoka (brzina, režim protoka) i tekućina u kojoj su raspršene čestice (pH, prisutnost klorida, viskoznost, tlak, temperatura) [51].

Ugljični čelici podložni su erozijskoj jer stvaraju debele zaštitne slojeve koji slabo prijanjaju. Isto tako, meke legure poput bakra i njegovih legura podložne su erozijskoj koroziji zbog niske čvrstoće.

**Udarne korozija**, eng. *Impingement corrosion*, je oblik erozijske korozije općenito povezan s lokaliziranim oštećenjima zbog velike brzine tekućine koja teče o čvrstu površinu (Slika 5.20). Kao i kod erozijske korozije vidljiva je usmjerenost toka elektrolita i karakterističan uzorak lokaliziranih oštećenja. [52]



Slika 5.20. Udarne korozija [52]

**Kavitacijska korozija**, eng. *Cavitation corrosion*, uzrokovana je mjehurićima pare koji izazivaju površinska oštećenja (Slika 5.1.f)). Do oštećenja kavitacijom dolazi u hidrauličkim turbinama, brodskim propelerima, rotorima pumpi i površinama na kojima dolazi do promjene tlaka i brzine strujanja. Ako se tlak tekućine poput vode dovoljno smanji, ona vrije na sobnoj temperaturi. Cilindar pun vode ima klip koji je u dodiru s vodom. Ako se klip podigne od vode, tlak se smanjuje i voda isparava, što stvara mjehuriće. Ako se klip nakon toga gurne prema vodi, tlak se povećava, a mjehurići se kondenziraju ili implodiraju. Ponavljanje ovog procesa velikom brzinom, primjerice u slučaju pumpe za vodu, stvaraju se mjehurići vodene pare i brzo implodiraju uz površinu rotora pumpe [2]. Implodizacija mjehurića uz površinu metala stvara eksplozivni udar koji prelazi granicu razvlačenja metala, čime nastaju oštećenja i postupni gubitak metala (Slika 5.21).



Slika 5.21. Kavitacijska korozija rotora pumpe [53]

**Tarna korozija.** Roberge [16] i Fontana [2] u ovaj oblik korozije uključuju i tarnu koroziju koja se odnosi na oštećenja uzrokovana trenjem i abrazijskim djelovanjem. Tarna korozija nastaje pod opterećenjem i u prisutnosti ponavljajućeg gibanja površine uzrokovano vibracijama i klizanjem u korozivnoj okolini (Slika 5.1.h)). Oštećenja karakteriziraju rupice, utori i ostaci korozijskog produkta na pogođenim površinama. Obično se pronalazi u strojevima, primjerice dosjedima sklopova i ležajeva. Kontaktne površine izložene vibracijama tijekom dugog transporta također su izložene opasnosti od korozije.

Slika 5.22. prikazuje tarnu koroziju unutarnjeg prstena jednorednog kugličnog ležaja. NSK Europe [54] tvrdi da je uzrok ove tarne korozije vibracija.



*Slika 5.22. Tarna korozija unutarnjeg prstena jednorednog kugličnog ležaja [54]*

Neki od mogućih uzroka tarne korozije jesu [54]:

1. nedovoljno podmazivanje,
2. vibracije s malim amplitudama,
3. nedovoljni čvrsti dosjed – pomicanje.

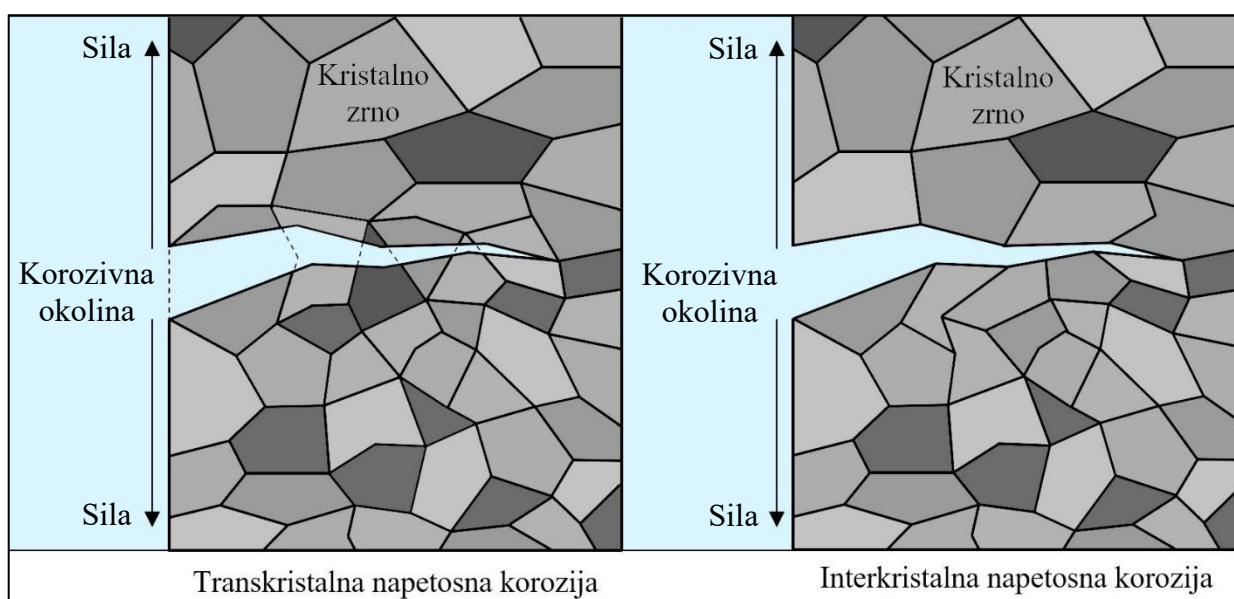
Neki od mogućih mjera protiv tarne korozije jesu [54]:

1. korištenje odgovarajućeg lubrikanta,
2. postavljanje predopterećenja,
3. provjera čvrstog dosjeda,
4. podmazivanje dosjedne površine.



### 5.8. Napetosna korozija

Napetosna korozija, eng. *Stress corrosion* ili *Stress-corrosion cracking* (SCC), odnosi se na lom uzrokovan prisutnošću vlačnog naprežanja i korozivne okoline (Slika 5.1.1)). Tijekom napetosne korozije površina metala je praktički nekorodirana, dok kroz nju napreduju uske pukotine (može se nastavljati na rupičastu koroziju). Važni parametri koji utječu na lom od napetosne korozije su temperatura, sastav elektrolita, sastav metala, naprežanja i metalna struktura. Pukotine daju izgled krhkog mehaničkog loma, a zapravo su posljedica lokalnih korozivskih procesa. Međutim, iako pucanje pod naprežanjem i korozijom nije strogo mehanički proces, ipak je prikladno označiti proces i opće značajke kao pukotinu. Interkristalno pucanje nastavlja se duž granica zrna, dok transkristalno pucanje napreduje bez sklonosti granicama, tj. kroz kristalna zrna (Slika 5.23).



Slika 5.23. Interkristalna i transkristalna napetosna korozija

Napetosna korozija (SCC) se obično javlja u određenim specifičnim kombinacijama između materijala, korozivne okoline, i naprežanja – tri faktora koja utječu na SCC (Slika 5.24). Pokazalo se da je za legure aluminija napetosna korozija vrlo ovisna o orijentaciji zrna. [2]



Slika 5.24. Tri faktora koja utječu na napetosnu koroziju (SCC)

SCC fenomen ima četiri ključne faze [55]:

1. inicijacija korozijskih pukotina uzrokovane naprezanjem,
2. spori rast pukotina,
3. srašćivanje pukotina,
4. širenje pukotina i lom.

Slika 5.25. prikazuje oštećenje napetosnom korozijom pored zavora. Razlog su visoka zaostala naprezanja u blizini zavora uz djelovanje korozivne okoline.



Slika 5.25. Oštećenje napetosnom korozijom pored zavora [56]

Fontana [2] navodi sedam praksi minimiziranja napetosne korozije:

1. smanjenje naprezanja žarenjem, povećanjem presjeka ili smanjenjem opterećenja,
2. eliminacija glavnog čimbenika korozivne okoline,
3. promjena sastava legure,
4. dodavanje katodne zaštite – izbjegavanje stvaranja rupice (koncentratora naprezanja),
5. dodavanje inhibitora u korozivnu okolinu,
6. premazivanje,
7. sačmarenje zbog utvrđivanja površine.

**Korozijski zamor**, eng. *Corrosion fatigue*, je poseban slučaj napetosne korozije. Zamor se definira kao sklonost metala lomu pri cikličkim naprezanjima. Korozijski zamor definira se kao smanjenje otpornosti na zamor pri cikličkim naprezanjima u prisutnosti korozivne okoline, čija

posljedica može biti lom (Slika 5.1.k)). Dakle, korozijski zamor nije definiran u smislu izgleda loma, već u smislu mehaničkih svojstava. Otpornost na korozijski zamor mijenja se s korozivnom okolinom, pa je u literaturi navedeno kako agresivniji elektroliti ubrzavaju korozijske procese pa tako i korozijski zamor. Vezano uz prethodnu rečenicu, može se reći da je granica korozijskog zamora viša u zraku nego li je u morskoj vodi. Slika 5.26. prikazuje lom vratila od nehrđajućeg čelika uzrokovan korozijskim zamorom u morskoj vodi.



*Slika 5.26. Lom vratila uzrokovan korozijskim zamorom [57]*

### **5.9. Biološka korozija**

Biološka korozija, reakcija bioorganizama s korozijskim procesima, složena je tema koja obuhvaća nekoliko disciplina, od kemije i površinskih znanosti do mikrobiologije i bakteriologije. Može se razdvojiti na dva glavna aspekta - koroziju i obrastanje površina bioorganizmima. Reakcije ovise o prisutnosti vode i mogu poprimiti sljedeće oblike [58]:

1. Mehanički utjecaj naprezanja nastalih uslijed prilijepljenih organizama ili mehaničkih oštećenja zaštitnih površinskih slojeva,
2. Učinci fizičke barijere poticanjem lokalizirane korozije odvajanjem anodnih i katodnih reakcijskih mjesta ili stvaranjem uvjeti tipa pukotina,
3. Biokemijske reakcije u kojima se komponente okoliša metaboliziraju kako bi se proizvele potencijalno korozivne tvari poput organskih kiselina ili sumporovodika.

Biološka korozija nije vrsta korozije već razaranje metala korozijskim procesima koji se javljaju kao posljedica izravnoj ili neizravnoj aktivnosti živih organizama. Ti organizmi uključuju mikro oblike poput bakterija i makro tipove poput algi i školjki. Uočeno je da mikroskopski i

makroskopski organizmi žive i razmnožavaju se u medijima s pH vrijednostima između 0 i 11, temperaturama između -1 i 80 °C i pod tlakom do 1000 bar. Najpoznatiji primjer je sulfatreducirajuća bakterija (SRB) koja za svoj metabolizam koristi kisik iz sulfatnog iona ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) te reducira sulfate do sulfida ( $\text{S}^{2-}$ ). Biološka aktivnost može utjecati na koroziju u različitim okruženjima, uključujući tlo, slatku vodu i morsku vodu, naftne derivate i tekućine za rezanje (emulzije ulja). Živi se organizmi održavaju kemijskim reakcijama iz elemenata u okolini i unose reaktante ili hranu te eliminiraju otpadne tvari. Ovi procesi mogu utjecati na ponašanje korozije na sljedeće načine [2]:

1. izravnim utjecajem na anodne i katodne reakcije,
2. utjecajem na zaštitne površinske slojeve,
3. stvaranjem korozivnih uvjeta,
4. proizvodnjom depozita.

Slika 5.27. prikazuje biološka koroziju nehrđajućeg čelika. Nakon što je pasivni sloj oštećen, korozija se može širiti kroz nezaštićeni metal. To dovodi do gubitka materijala, rupa u cijevi, limu ili u krajnjem slučaju lomu.



Iznutra



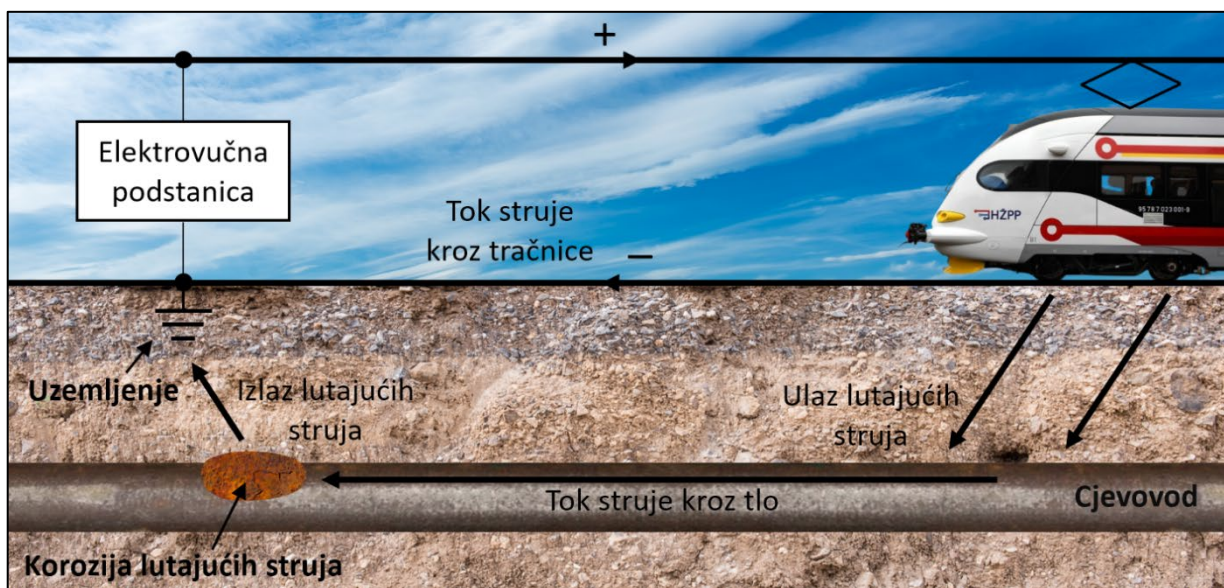
Izvana

Slika 5.27. Biološka korozija nehrđajućeg čelika [59]

### 5.10. Korozija djelovanjem lutajućih struja

Zalutala struja odnosi se na struju koja ne teče duž predviđenog strujnog kruga i može biti istosmjerna ili izmjenična. Izvori istosmjernih lutajućih struja obično su električne željeznice (Slika 5.28), uzemljeni električni vodovi istosmjerne struje, električni strojevi za zavarivanje, sustavi katodne zaštite i postrojenja za galvanizaciju. Izvori lutajućih izmjeničnih struja obično su

uzemljeni izmjenični vodiči ili struje inducirane u cjevovodu paralelnim dalekovodima (magnetski). Korozija lutajuće struje važan je uzrok korozije i propuštanja podzemnih metalnih cjevovoda.



Slika 5.28. Putanja lutajućih struja

Zbog velike razlike u električnoj vodljivosti metalnih cjevovoda u zemlji i manje vodljivog okruženja poput tračnica ili tla, lutajuća struja teče kroz stijenke cjevovoda i stvara korozijski članak. Tamo gdje lutajuća struja izlazi iz cjevovoda dolazi do ozbiljne korozije, intenzivnije od korozije tla u normalnim uvjetima. Slika 5.29. prikazuje tipičan primjer korozije lutajućih struja, one mogu imati katastrofalne posljedice u jako lokaliziranom području. Primjer sa slike prikazuje koroziju koja se odvila u tri do pet godina.



Slika 5.29. Tipičan primjer korozije lutajućih struja [60]

## 6. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

U početku rada prikazane su opasnosti i troškovi koje se vežu uz koroziju objekata, konstrukcija i elemenata. Zato je važno obratiti pozornost na prevenciju nepoželjne korozije. Korozija metala se u gotovo svim situacijama može usporiti, upravljati ili čak zaustaviti primjenom odgovarajućih tehnika. Preventivne metode dostupne su u mnogim oblicima, a primjenjuju se ovisno o materijalu, korozivnoj okolini i uvjetima eksploatacije konstrukcije koju se želi zaštititi. Korozija obavezno utječe na mehanička svojstva metala zbog smanjenja poprečnog presjeka elementa. Zato su oblici korozije koji dublje penetriraju u površinu metala opasniji. U tom kontekstu opća korozija ima zanemariv utjecaj na mehanička svojstva, dok interkristalna i napetosna korozija značajan utjecaj.

Načela metoda zaštite od korozije jesu [14]:

1. smanjenje ili poništenje pokretačke sile, tj. uzroka oštećivanja,
2. povećanje otpora koji se opiru djelovanju te pokretačke sile,
3. promjenom unutrašnjih čimbenika oštećivanja, tj. obilježja konstrukcijskog materijala,
4. promjenom vanjskih čimbenika oštećivanja, tj. obilježja medija i fizikalnih okolnosti,
5. odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija.

Fontana [2] i Roberge [16] u svojim knjigama metode zaštite od korozije dijele na odabir odgovarajućeg materijala, promjenu korozivne okoline i zaštitom od korozije inhibitorima, primjerenim konstrukcijskim rješenjima, katodnom i anodnom zaštitom te zaštitom od korozije premazivanjem.

### 6.1. Primjena korozijski postojanih materijala

U mnogim slučajevima odgovor na probleme korozije bila bi upotreba materijala otpornijih na koroziju – korozijski postojanih materijala. Ovaj pristup je često ekonomična alternativa drugim metodama zaštite od korozije. Otpornost na koroziju nije jedino svojstvo koje treba uzeti u obzir pri odabiru materijala, ali je od velike važnosti.

Odabir materijala se uobičajeno sastoji od tri faze [16]:

1. određivanje zahtjeva materijala,
2. odabir i ocjena odabranih materijala,
3. odabir najekonomičnijeg materijala.

Mehanička svojstva metala uobičajeno su prva kvaliteta prema kojem se materijal odabire. Želja svakog konstruktora jest da jedan materijal zadovolji sve kvalitete koje su poželjne ili potrebne. Nažalost, optimalna svojstva povezana sa svakim kriterijem odabira materijala rijetko se mogu pronaći u jednom materijalu, osobito kada stvarni radni uvjeti postanu korozivni. Stoga se često moraju napraviti kompromisi kako bi se postigla najbolje iskorištenje odabranog materijala.

Obradivost materijala je važan faktor koji utječe na odabir materijala. Postoje materijali koji imaju izvrsna svojstva, ali se ne mogu obrađivati ili lako popravljati (naknadna zavarivanja) nakon izlaganja radnim uvjetima. Isto tako, raspoloživost materijala projektirane kvalitete od velike je važnosti. Kada se zahtjeva hitan popravak, često se odabiru alternativni materijali jer materijal projektirane kvalitete nije dostupan (opasnost od različitog korozijskog ponašanja materijala). Cijena materijala je značajan faktor pri odabiru materijala. Obično je mnogo isplativije koristiti materijal koji će osigurati dug vijek trajanja, osobito na mjestima gdje je popravak otežan ili u komponentama koje bi uzrokovale zastoje u slučaju kvara. U tim situacijama izvorni trošak materijala može biti beznačajan u usporedbi s gubitkom proizvodnje uzrokovanim upotrebom jeftinijeg, ali manje učinkovitog materijala. U svim navedenim slučajevima je jako bitno istražiti korozijsko ponašanje materijala za određenu korozivnu okolinu.

U procesnoj industriji, za izradu spremnika, cijevi, spojnice i ventila, najkorišteniji su uobičajeni ugljični čelici. Oni se često koriste do temperature od 516 °C, no većina njihove uporabe je ograničena na temperature do 343 °C zbog gubitka čvrstoće i osjetljivosti na oksidaciju i druge oblike korozije na višim temperaturama. Feritne legure, s dodacima kroma (0,5 do 9%) i molibdena (0,5 do 1%), najčešće se koriste na temperaturama do 650 °C. On je tada optimalan materijal zbog njihove cijene, veće čvrstoće te otpornosti na oksidaciju i sulfidaciju. Međutim, ti niskolegirani čelici imaju neodgovarajuću otpornost na koroziju u drugim okolinama s povišenim temperaturama. Kada ugljični ili niskolegirani čelici nisu prikladni, najčešći odabir su nehrđajući čelici. Nehrđajući čelici imaju minimalni udio kroma u leguri više od 12 %, to ih čini korozijski postojanim. [16]

Legiranjem se sprječava korozija na principu kombiniranja nekoliko metala ili elemenata koji međusobno djeluju i tvore zaštitni sloj na površini metala. Utjecaj legirajućih elemenata na koroziju metala je sljedeći [61], [2] i [16]:

1. aluminij (Al): poboljšava otpornost na oksidaciju i povišene temperature,
2. bakar (Cu): poboljšava otpornost na vodikovu redukciju u kiselinama (neairirana sumporna i fluorovodična kiselina te soli),

3. dušik (N): povećava čvrstoću na visokim temperaturama, metaluršku stabilnost, otpornost na karbonizaciju i sulfidaciju, vlačnu čvrstoću te otpornost na koroziju u procijepu i rupičastu koroziju,
4. krom (Cr): povećava otpornost na oksidirajuće korozivne tvari, oksidaciju na visokim temperaturama, sulfidaciju, otpornost na koroziju u procijepu i rupičastu koroziju. Pasivni sloj se formira oko 10,5 % Cr, dok od 25 do 30 % Cr postiže najveću pasivnost i otpornost na visoke temperature je maksimizirana,
5. molibden (Mo): poboljšanje otpornosti na reducirajuće kiselina, rupičastu koroziju i koroziju u procijepu u okruženjima koja sadrže kloride. Povećava čvrstoću pri visokim temperaturama,
6. nikal (Ni): stvara pasivni sloj i jako je učinkovit u repasivaciji, pogotovo u uvjetima kiselih okolina. Povećanjem nikla u leguri preko 10 % Ni povećava se otpornost na napetosnu koroziju,
7. niobij (Nb): karbidotvorac jer se spaja s ugljikom, čime se povećava otpornost prema interkristalnoj koroziji uzrokovanoj precipitatima kromovog karbida (zavarivanje ili toplinska obrada). Povećava čvrstoću pri visokim temperaturama. Poboljšana otpornost na koroziju u procijepu i rupičastu koroziju.
8. titanij (Ti): karbidotvorac kao i niobij,
9. ugljik (C) – stvara karbide što uzrokuje interkristalnu koroziju, poželjno je smanjiti ispod 0,03 % C,
10. volfram (W): poboljšana otpornost na reducirajuće kiselina, lokaliziranu koroziju, zavarljivost i povećana čvrstoća.

## 6.2. Konstrukcijske i tehnološke mjere

### 6.2.1. Tehnološke mjere zaštite od korozije promjenom okoline

Promjenom okoline u kojoj se metal nalazi njegovo se razaranje može trenutno zaustaviti ili usporiti. Promjene u okolini moraju se odraditi pažljivo, jer se u nekim slučajevima korozivnost okoline za određeni materijal može povećati. To može biti jednostavno poput zaštite metala od kontakta s kišom ili morskome vodom skladištenjem u zatvorenom prostoru ili u obliku izravne manipulacije okolinom koja utječe na metal.

Fontana [2] navodi četiri tipične promjene okoline: snižavanje temperature, smanjenje brzine strujanja, uklanjanje kisika i promjena koncentracije korozivnog sredstva.



Snižavanjem temperature obično se uzrokuje usporavanje korozije, no u nekim uvjetima taj postupak nema učinka. Povećanjem temperature vode do vrenja smanjuje se brzina korozije. Razlog tome je što topivost kisika s rastom temperature opada, pa slijedi tvrdnja da je vrela voda manje korozivna nego vruća voda.

Smanjenjem brzine strujanja obično se smanjuje i brzina korozije. Ima slučajeva gdje to uvijek ne vrijedi, poput metala i legura koji stvaraju pasivne slojeve (npr. nehrđajući čelik). Nehrđajući čelik ima bolju otpornost na koroziju u uvjetima strujanja medija jer u medijima koji stoje nema dovoljno otopljenog kisika kako bi se pasivni sloj održao. Visoke brzine strujanja treba uvijek izbjegavati zbog moguće erozijske korozije.

Uklanjanje kisika je stara tehnika kojom se korozija može kontrolirati. Budući da se kisik otapa u vodi, u uvjetima visoke temperature, tlaka i elektrolita brzo dolazi do elektrokemijske korozije, a posljedice su ozbiljne. Nekada se deaeracija vode koja ulazi u industrijske bojlere obavljala prolaskom kroz velike količine čeličnog škarta. Na taj se način jedan dio kisika u vodi trošio na koroziju čeličnog škarta, što je za daljnje dijelove sustava povoljno u smislu korozije. Danas se izvodi vakuumsko otplinjavanje, no postoje još metode kemijskog i termalnog otplinjavanja. [62]

Povećanjem koncentracije korozivnog sredstva, brzina korozije se također povećava. To je prvenstveno zbog činjenice da se količina vodikovih iona povećava s povećanjem koncentracije kiseline. Međutim, kako se koncentracija kiseline dodatno povećava, brzina korozije doseže svoj maksimum i zatim se smanjuje. To je posljedica činjenice da se pri vrlo visokim koncentracijama kiselina ionizacija smanjuje. Zbog toga su mnoge uobičajene kiseline poput sumporne, octene, fluorovodične i druge praktički inertne u 100% koncentraciji, i pri umjerenim temperaturama. [2]

### **6.2.2. Konstrukcijske mjere zaštite od korozije**

Prilikom odabira metode zaštite od korozije bitno je voditi računa o cijelom životnom vijeku konstrukcije i njenim tehničkim zahtjevima. Prvi korak u životu konstrukcije je njezino koncipiranje, zatim projektiranje i konstrukcijska razrada, sve do proizvodnje i montaže. Nakon montaže dolazi održavanje konstrukcije, ako je ona od velikog značaja, vrijednosti ili je po njenim tehničkim zahtjevima to potrebno. Agresivne tekućine, plinovi, vlaga i voda izazivaju koroziju koja je jedan od najvažnijih uzroka razaranja konstrukcija, pa je tako potrebno odabrati odgovarajuću metodu zaštite i ukomponirati je u tehnološke procese proizvodnog sustava i obrnuto. Primjer: spremnike za stlačeni zrak neće se poslati na vruće pocinčavanje kada su već postavljene brtve i priključci za cijevi, već će biti poslani nakon završnih bravarskih radova (zavarivanja i brušenja).

Tehnički zahtjevi uključuju i funkcionalnu ispravnost proizvoda, pa se tako metode zaštite moraju prilagoditi toplinskim opterećenjima konstrukcije, kemijskim opterećenjima, zaštiti okoliša, sigurnosti i slično. Primjer kako korozija svakodnevno utječe na sigurnost ljudi, iako većina toga nije svjesna, su čestice bakra i olova koji dopijevaju u ljudski organizam preko vode iz slavine (stare i nove cijevi, uzrokuju niz psihičkih i fizičkih problema [63]). Osim tehničkih zahtjeva, metode zaštite od korozije potrebno je prilagoditi i zahtjevima ekonomičnosti. Potrebno je minimizirati troškove tijekom postavljanja i održavanja određene metode zaštite proizvoda (cijena antikorozivnog premaza, vrijeme do ponovnog premazivanja, itd.).

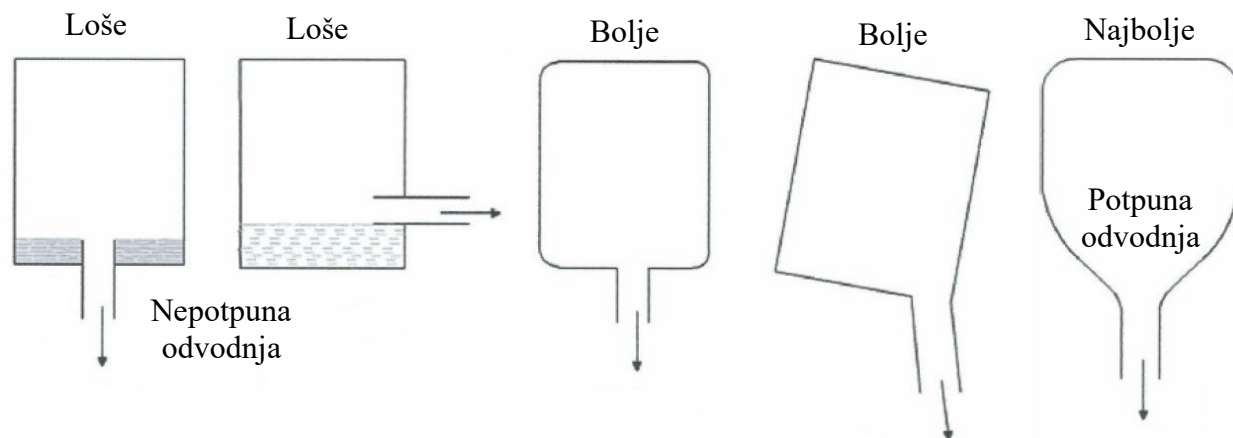
Ako konstrukcija ne izgleda lijepo, a zaštićena je od korozije za sljedećih sto godina, proizvod možda neće ostvariti željenu prodaju. Zbog toga se metode zaštite od korozije moraju dobro povezati sa zahtjevima tržišta i ponuditi estetski dobre metode zaštite (boja, tekstura, sjaj, itd.) po prihvatljivoj cijeni. Kao što treba cijeli proizvod izvesti na optimalan način, tako treba i odabrati optimalnu metodu zaštite od korozije.

Fontana [2] tvrdi kako je dizajn i inženjering objekta ili konstrukcijskog elementa često jednako važan kao i izbor materijala. U svim slučajevima, mehanički dizajn komponente trebao bi se temeljiti na materijalu izrade. To je važno prepoznati, budući da se česti materijali koji se koriste za postizanje korozivne postojanosti konstrukcije uvelike razlikuju po svojim svojstvima.

Konstrukcije jednostavne geometrije imaju niz prednosti. Omogućavaju lakše čišćenje površina od ostataka bravarskih radova te brže i kvalitetnije izvođenje zaštitnih premaza. Otvoreni presjeci konstrukcija primjereni su za pocinčavanje. U slučaju da konstrukcija sadrži šuplje i zavarene presjeke, poput cijevi, potrebno je izraditi rupe za dovod i odvod rastopljenog cinka te izlaz plinova iz šupljina.

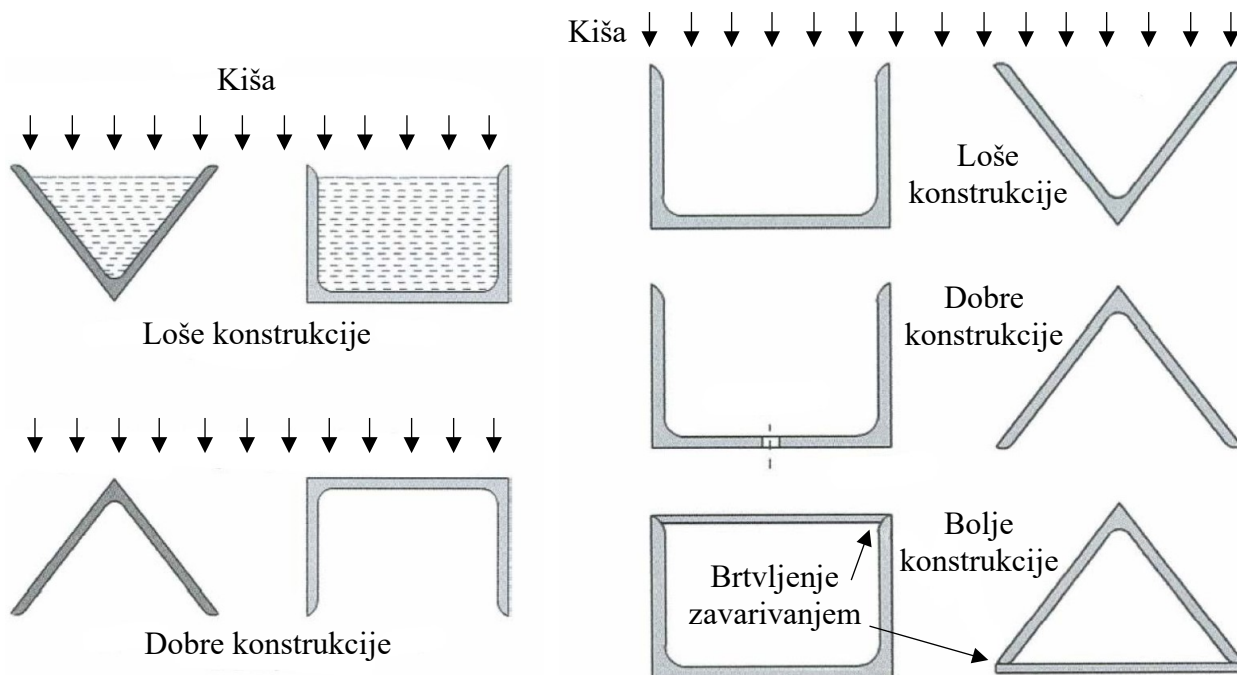
Debljina stijenke elemenata mora najprije zadovoljiti mehaničke zahtjeve čvrstoće. Kako korozija kontinuirano razara metal ona smanjuje njegovu debljinu. Stoga se pri konstruiranju treba ostaviti dopuštenje za gubitak debljine stijenke korozijom metala – dopuštenje za koroziju (cijevi, spremnici, nosači i slično). Debljina stijenke se često konstruira dvostruko većom od potrebne za željeni vijek trajanja konstrukcije. Ovo opće pravilo korištenja dvostruke debljine stijenke povećava cijenu i masu. Zato je za ozbiljne projekte potrebno napraviti detaljne financijske usporedbe kako bi se odabralo idealno dopuštenje za koroziju. Ovo pravilo ne mora se poštivati ako postoje pouzdani podaci o koroziji i učinkoviti sustavi nadzora korozije (Slika 4.26).

Potrebno je osigurati odgovarajuću odvodnju i spriječiti nagomilavanje elektrolita (Slika 6.1). Spremnici za skladištenje tekućina trebaju biti projektirani tako da se mogu lako isprazniti i očistiti. Svi prijelazi trebaju biti glatki, a otvori za pražnjenje trebaju biti smješteni tako da se spremnik može potpuno isprazniti.



Slika 6.1. Principi konstruiranja odvodnje spremnika [64]

Ako se površina slobodno isušuje ili strujanje zraka omogućuje brzo sušenje vode, oštećenja od korozije bit će smanjena. Intenzivnija korozija često se odvija na površinama gdje je ventilacija konstrukcije smanjena ili ne postoji. Svi konstrukcijski elementi trebali bi slobodno odvoditi vodu. Slika 6.2. prikazuje dobre i loše konstrukcije u odvodnji elektrolita.

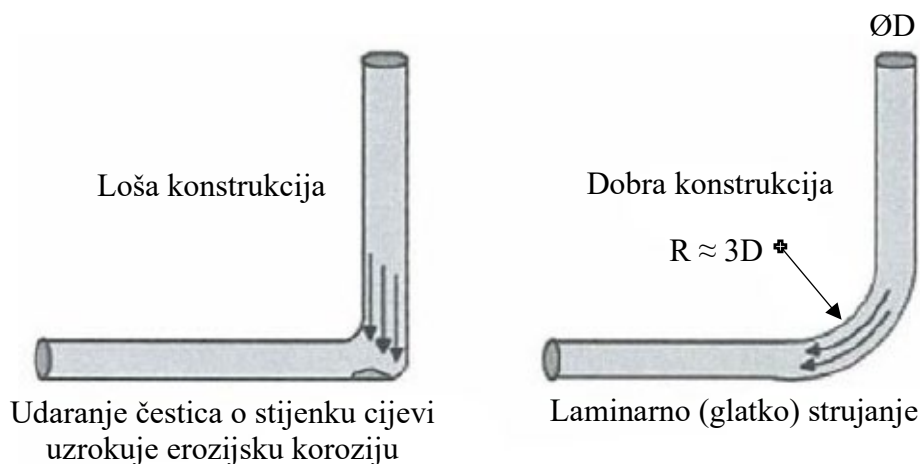


Slika 6.2. Dobre i loše konstrukcije u odvodnji elektrolita [64]

Nastanak galvanskih članaka zbog različitih metala u konstrukciji može se izbjeći korištenjem istog ili sličnog metala te izoliranjem različitih metala (izbjegavanje električnog kontakta). One

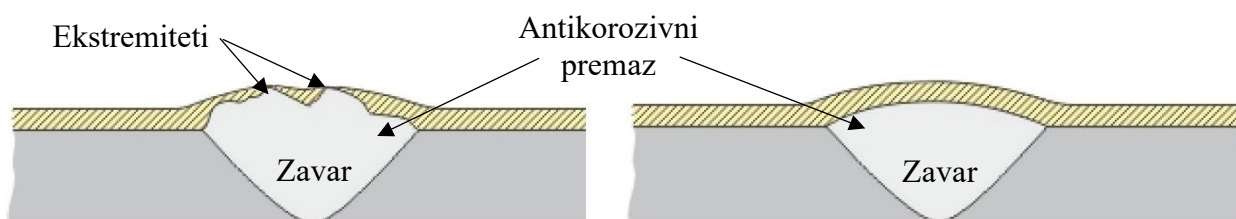
komponente koje su sklonije koroziji trebale bi se lako zamijeniti (anode). Kako bi se izbjegla korozija u procijepu, treba koristiti brtve i prilagoditi tlak na brtvama kako bi se spriječilo prodiranje tekućine unutar procijepa. Na taj je način moguće izbjeći stajaćih elektrolita u procijepima i uskim pukotinama. Zbog toga je poželjno konstrukcije spajati zavarivanjem, a ne vijčanim ili zakovičnim spojevima, jer zavareni spojevi smanjuju opasnost od korozije u procijepu. Ovim se praksama izbjegava nastajanje članaka diferencijalne aeracije.

Oprema u procesnoj industriji trpi visoke temperature, naprezanja i brzine strujanja fluida. Ta oprema treba biti projektirana tako da je površinska temperatura što manja i da se temperatura što manje mijenja. Treba izbjegavati nastanak hladnih i vrućih područja u sustavima. Pregrijana mjesta nekad su sklonija koroziji, a hladna područja mogu pojačati kondenzaciju, što dovodi do korozije. U cjevovodima treba izbjegavati oštre zavoje jer turbulencije i udarci čestica o stijenku negativno utječu stanje na površine jer dovode do erozijske korozije. Povećanje radijusa zavoja i promjera cijevi pridonosi smanjenju brzine strujanja i smanjenja brzine korozije (Slika 6.3).



Slika 6.3. Utjecaj radijusa zavoja cijevi na koroziju

Završni bravarski radovi posebno su bitni jer predstavljaju zadnju ili predzadnju fazu u izradi konstrukcija prije nanošenja metalnih i nemetalnih prevlaka. Npr. lice zavara je potrebno bravarski obraditi tako da nema ekstremnih uzvišenja. Inače postoji mogućnost da je na tom mjestu sloj antikorozivnog premaza izrazito tanak ili viri izvan premaza, što ne zaštićuje metal (Slika 6.4).



Slika 6.4. Bravarska obrada lica zavara [14]

### 6.1. Zaštita inhibitorima korozije

Inhibitori korozije su kemikalije koje reagiraju s površinom metala i/ili plinovima iz okoliša te prekidaju kemijske reakcije koje uzrokuju koroziju. Inhibitori se apsorbiraju u metalnu površinu i stvaraju zaštitni film. Mogu se primijeniti kao otopina ili kao zaštitni premaz. Koriste se u preradi nafte, istraživanju nafte i plina, kemijskoj proizvodnji i postrojenjima za pročišćavanje vode. Prednost inhibitora je što se mogu primijeniti na terenu kao korektivno djelovanje protiv korozije.

Postupak usporavanja korozije inhibitorima ovisi o [65]: promjeni ponašanja anodne ili katodne polarizacije, smanjenjem kretanja i difuzije iona na površini metala te povećanjem električnog otpora metalne površine.

Inhibitore korozije može se podijeliti na temelju njihovog funkcioniranja [16]: pasivirajući (anodni), katodni, organski (anodni i katodni), precipitacijski (anodni i katodni) i hlapljivi inhibitori korozije.

**Pasivirajući (anodni) inhibitori** uzrokuju veliki pomak anodnog korozijskog potencijala, tjerajući metalnu površinu u pasivno stanje. Postoje dvije vrste pasivirajućih inhibitora: oksidirajući anioni (soli kromata, nitrita i nitrata) koji mogu pasivirati čelik u nedostatku kisika, te neoksidirajući ioni, poput fosfata, volframata i molibdata, koji zahtijevaju prisutnost kisika za pasivaciju čelik. Ti su inhibitori najučinkovitiji, pa se stoga i najčešće koriste. **Katodni inhibitori** ili usporavaju samu katodnu reakciju ili se talože na katodnim područjima kako bi povećali površinsku impedanciju i ograničili širenje reducirajućih elemenata na ta područja.

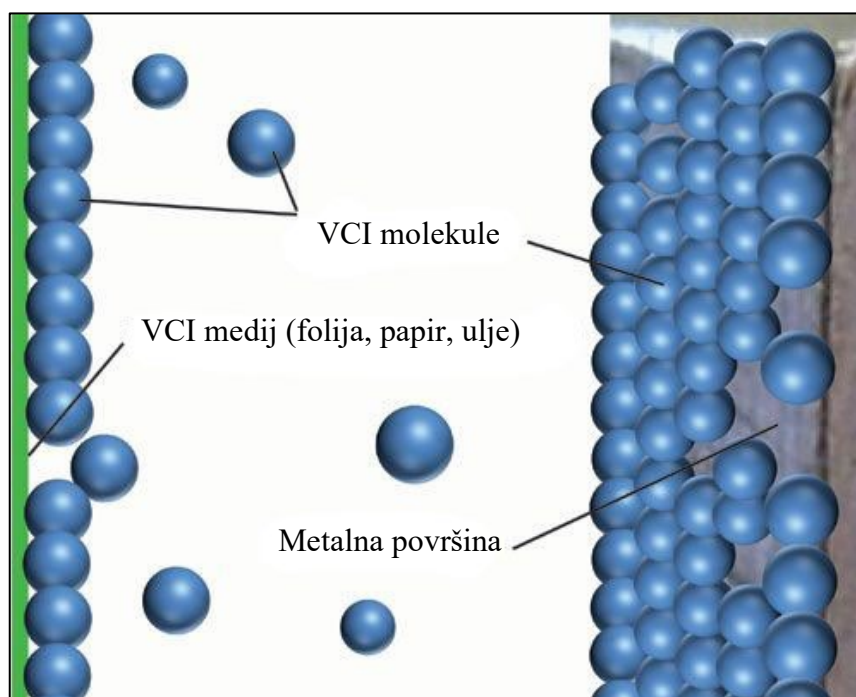
**Organski inhibitori** imaju učinke na anodni i katodi, ali općenito je pravilo da organski inhibitori utječu na cijelu površinu korodirajućeg metala ako su prisutni u dovoljnoj koncentraciji. Organski inhibitori, obično tvore zaštitne slojeve i štite metal stvaranjem hidrofobnog sloja (odbija vodu) na površini metala. Njihova učinkovitost ovisi o kemijskom sastavu, molekularnoj strukturi i njihovom afinitetu prema površini metala. Ovi materijali stvaraju zaštitni film od apsorbiranih molekula na površini metala, koji predstavlja prepreku razaranju metala u elektrolitu.

**Precipitacijski inhibitori** izazivaju taloženje i stvaranje zaštitnog sloja na metalnoj površini, posredno blokirajući anodna i katodna mjesta. Tvrda voda bogata kalcijem i magnezijem manje je korozivna od meke vode zbog tendencije soli u tvrdoj vodi da se taloži na površini metala i tvori zaštitni film. Najčešći inhibitori ove kategorije su silikati i fosfati. Tretiranje vode polifosfatima

omogućuje rješavanje problema kamenca i njegovog taloženja na jednostavan, djelotvoran i ekonomičan način [66]. Polifosfat koji se otapa u vodi nastoji spriječiti nakupljanje kamenca, pomaže razbiti postojeće naslage i stvara zaštitni sloj štiteći vodoinstalacije od daljnje korozije.

**Hlapljivi inhibitori korozije**, eng. *Vapor corrosion inhibitors* (VCI), tvari su koje polako oslobađaju spojeve koji sprječavaju koroziju u zatvorenom prostoru, učinkovito štiteći izložene metalne površine. VCI se često koriste u situacijama kada je nepraktično ili nepoželjno koristiti tekućine za sprječavanje hrđe ili druge površinske tretmane. Spojevi koje VCI ispuštaju u zračni prostor aktivno sprječavaju koroziju stvaranjem jakih veza s metalnom površinom, stvarajući i održavajući pasivni oksidni sloj na metalu. VCI sloj koji se formira je nevidljiv, suh i ne utječe na fizička svojstva ili funkcionalnost metala. Zaštićeni metal se poslije može lakirati. [67]

VCI su kemijski spojevi koji se mogu upotrijebiti za sprječavanje atmosferske korozije metala bez stavljanja u izravan dodir s metalnom površinom. Tijekom uporabe takvi se inhibitori postavljaju u blizini metala koji se štiti, a sublimacijom i kondenzacijom prenose se na metalnu površinu. Zerust® nudi takve inhibitore u raznim oblicima i pakiranjima, to su: VCI plastične folije, VCI vrećice, VCI papir za pakiranje, VCI difuzori i proizvodi u tekućem obliku. Kad su metali omotani ili pakirani u VCI ambalažu, kemikalije u ambalaži isparavaju, tvoreći zaštitni molekularni sloj na površini metala. Molekule VCI ulaze u udubljenja i teško dostupna područja, čak i na najsloženijim oblicima. Slika 6.5. prikazuje mehanizam oslobađanja VCI molekula s papira ili nekog drugog medija. [67]



Slika 6.5. Mehanizam oslobađanja VCI molekula s papira ili nekog drugog medija [68]

Slika 6.6. prikazuje zaštitu žice za zavarivanje pomoći VCI molekula u foliji.



*Slika 6.6. Zaštita žice za zavarivanje pomoći VCI molekula u foliji [67]*

## **6.2. Elektrokemijske metode zaštite od korozije**

Galvanska korozija nastaje kada su dva metala različitih elektrodnih potencijala smještena zajedno u elektrolitu. Ovo je uobičajen problem za metale koji su zajedno uronjeni u morsku vodu ili u blizini vlažnog tla. Galvanska korozija često napada trupove brodova, platforme na moru, naftovode i plinovode, no mehanizam galvanskog članka može se koristiti kao metoda zaštite tih konstrukcija od korozije. Elektrokemijske metode zaštite od korozije dijele se na katodne i anodne metode zaštite.

### **6.2.1. Katodna zaštita**

Katodna zaštita djeluje pretvaranjem neželjenih anodnih (aktivnih) područja na površini metala u katodna (pasivna). Privođenjem elektrona lokalnim anodama na metalu one se polariziraju na potencijal lokalnih katoda. Ta se struja elektrona postiže snižavanjem potencijala metala ili dovođenjem metala nižeg elektrodnog potencijala u okolinu. Katodna zaštita može imati dva oblika: zaštita žrtvovanim anodama i zaštita vanjskim izvorom struje.

Prva metoda katodne zaštite, katodna zaštita žrtvovanim anodama ili pasivna katodna zaštita, koristi metalne anode. One se postavljaju na određenu poziciju u elektrolitu da se žrtvuju (korodiraju) kako bi zaštitile katodu. Mehanizam ovog sustava je da metalni ioni prelaze s anode

na katodu, što dovodi do korozije anode koja je u ovom slučaju poželjna. Katodna zaštita često se primjenjuje na konstrukcije s antikorozivnim premazom, pri čemu premaz pruža primarni oblik zaštite od korozije. Struje pasivne katodne zaštite za sustave bez premaza obično ne pružaju odgovarajuću zaštitu. Žrtvovane anode za čelike izrađene su od cinka, aluminija ili magnezija, tj. metala koji imaju najniži elektrodni potencijal, dok su za bakar anode od željeza. Anoda se mora redovito mijenjati, a intervali ovise o zaštitnoj površini, njezinoj veličini i sastavu. [65]

Prethodno u radu prikazana je žrtvovana magnezijeva anoda u bojleru (Slika 4.17). Ona se troši umjesto čelika plašta bojlera zbog negativnijeg elektrodnog potencijala magnezija od željeza u čeliku. Slika 6.7. prikazuje katodnu zaštitu čelične armature u armiranom betonu. Zaštita se ostvaruje cinkovim polugama koje se vežu na armaturu (cink ima negativniji potencijal od željeza).



*Slika 6.7. Katodna zaštita čelične armature u armiranom betonu cinkovim polugama [69]*

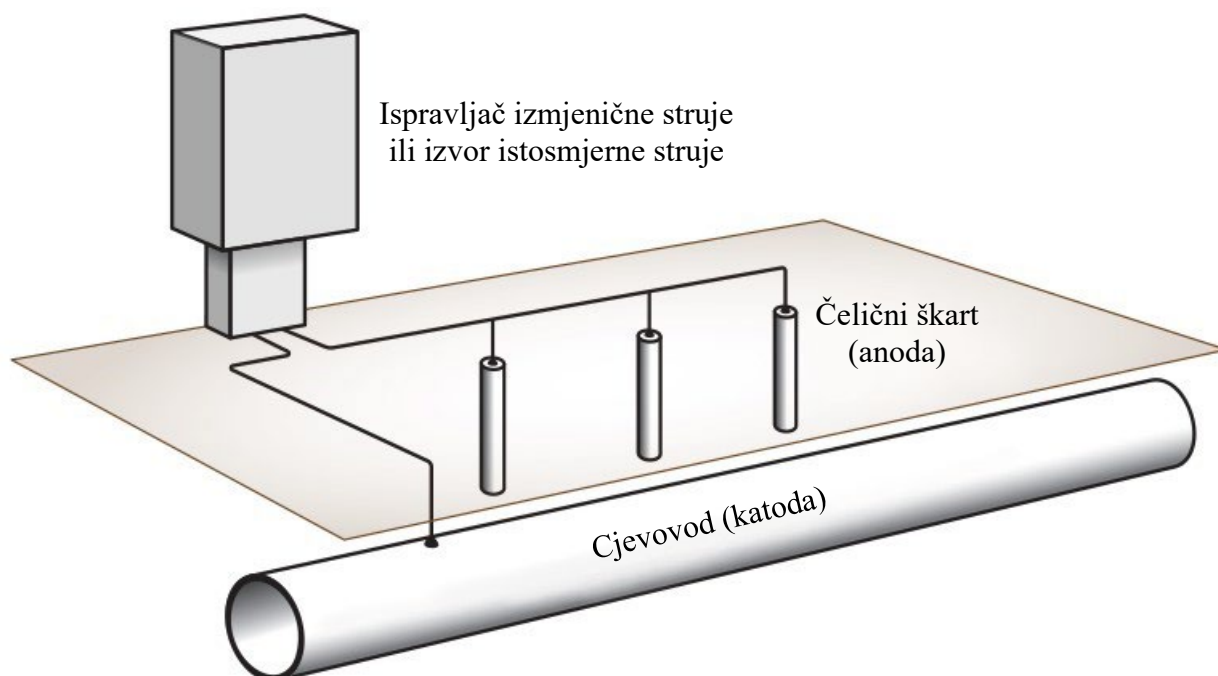
Slika 6.8. prikazuje katodnu zaštitu trupa, kormila i elise broda.



*Slika 6.8. Katodna zaštita trupa, kormila i elise broda [70]*



Druga metoda katodne zaštite je vanjskim izvorima istosmjerne struje. Kod velikih konstrukcija možda nije moguće koristiti metode pasivne katodne zaštite. Broj žrtvovanih anoda potrebnih za isporuku dovoljne struje za odgovarajuću pasivnu zaštitu tada može biti nerealan ili preskup. Da bi se to riješilo, koristi se vanjski izvor istosmjerne struje koji pomaže u pokretanju elektrokemijskih reakcija. Negativni pol izvora struje spojen je na metal, dok je pozitivni terminal spojen na pomoćnu anodu, koja se dodaje kako bi se zatvorio električni krug. Za razliku od sustava žrtvovanim anodama, ovdje se anoda ne žrtvuje. Ovi sustavi su idealni za zaštitu dugih konstrukcija, poput podzemnih cjevovoda i brodskih trupova (Slika 6.9).

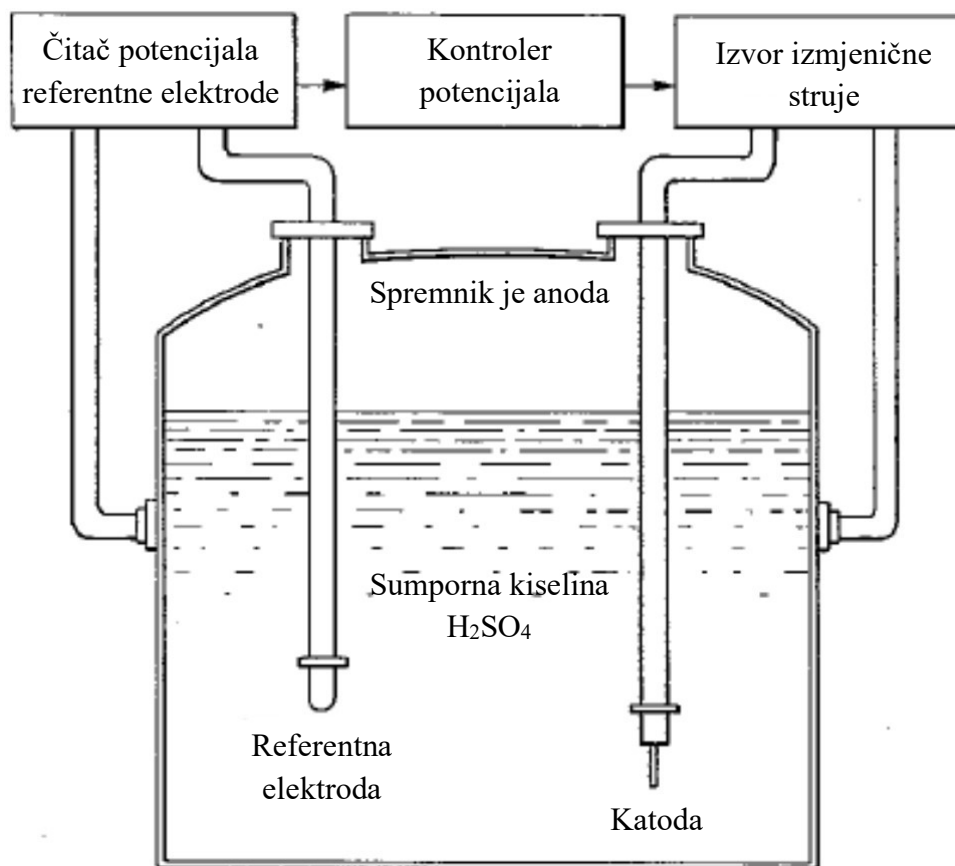


Slika 6.9. Katodna zaštita vanjskim izvorima istosmjerne struje [71]

### 6.2.2. Anodna zaštita

Anodna zaštita je vrlo slična katodnoj zaštiti, no ključna razlika je u tome što je ovdje konstrukcija anoda. Koristi se u spremnicima sumporne kiseline i općenito u visoko korozivnim okruženjima koja su ili previše kisela ili previše lužnata za metale. Negativni pol ispravljača izmjenične struje spojen je na potopljenu katodu, obično šipke ili cijevi izrađene od metala (jeftini čelični škart). Najveća prednost korištenja anodne zaštite sustava je to što omogućuje smanjenje kapitalnih troškova izgradnjom posuda od relativno jeftinog niskougličnog čelika. Sustav funkcionira tako da napaja konstrukciju s dovoljno struje tako da na njezinoj površini nastaje tanak i stabilan pasivni sloj. Struja može povećati ili smanjiti debljinu zaštitnog pasivnog sloja, zato ne smije biti premala ni prevelika. Važno je održavati referentni potencijal metala konstrukcije u zoni pasivacije, pa ova metoda ima direktnu mogućnost praćenja brzine korozije. U nekim sustavima anodne zaštite dolazi do smanjenja brzine korozije za 100 tisuća puta [16].

Slika 6.10. prikazuje koncept anodne zaštite spremnika sumporne kiseline.



Slika 6.10. Koncept anodne zaštite spremnika sumporne kiseline [72]

### 6.3. Zaštita prevlačenjem

Zaštitne prevlake najkorišteniji su proizvodi za zaštitu od korozije. Koriste se za dugoročnu zaštitu u širokom rasponu korozivnih uvjeta, od atmosferske izloženosti do najzahtjevnijih uvjeta kemijske obrade. Poboljšavaju korozivnu postojanost metala jer je glavna funkcija zaštitnih prevlaka izoliranje reaktivnih elemenata iz korozivnih okolina. Zaštitne prevlake uobičajeno ne povećavaju čvrstoću konstrukcije (ili u jakoj maloj mjeri) jer zauzimaju vrlo mali dio ukupnog volumena sustava, no mogu utjecati na tvrdoću i čvrstoću njene površine. Prevlake moraju osigurati kontinuiranu barijeru od korozivne okoline jer svaki nedostatak ili oštećenje može postati mjesto razaranja metala - korozije. Ostale funkcije prevlaka su zaštita od mehaničkog trošenja i estetske funkcije.

U smislu korozije, prevlake se ocjenjuju prema otpornosti koroziji u određenoj korozivnoj okolini, a budući da postoje mnoge varijable u okolini, postoji i širok asortiman prevlaka za zaštitu od korozije. Prevlake se općenito mogu podijeliti na metalne i nemetalne, dok se nemetalne prevlake još mogu podijeliti na anorganske i organske prevlake [16]. Odgovarajuća priprema površine važan je preduvjet za osiguranje kvalitete i dugovječnosti metalnih prevlaka. Bez odgovarajuće

pripreme, čak i najnaprednije tehnologije prevlačenja metala neće uspjeti zaštititi metalnu površinu u potpunosti. Ima puno metoda pripreme površine, no općenito ih se može podijeliti na mehaničke i kemijske pripreme.

Prije uporabe bilo koje metode pripreme površine, nužno je provesti visokotlačno čišćenje vodom. Ono je potrebno za uklanjanje soli, prljavštine, labave boje i drugih zagađivača. Kemijsko čišćenje uključuje uklanjanje prljavštine, ulja, masti i drugih stranih materijala odmašćivačima ili deterdžentima. Mehaničko čišćenje alatima uključuje čišćenja ručnim ili električnim alatom. Labavi slojevi metala, korozivni produkti i stari premazi mogu se ukloniti s čelika ručnim četkanjem, brušenjem, struganjem i usitnjavanjem. Električni alati uključuju rotacijske žičane četke, diskove za brušenje i pneumatske igle. Međutim, ove metode nisu temeljite jer uvijek ostavljaju sloj čvrsto prijanjajuće hrđe na površini čelika. Pjeskarenje se temelji na principu abrazivnog mlaza čestica u struji komprimiranog zraka koji udara o površinu, uklanjajući nečistoće, naslage kamenca, hrđu i stare premaze. Čišćenje abrazivnim pjeskarenjem najtemeljitija je i široko korištena metoda pripreme površine. [73]

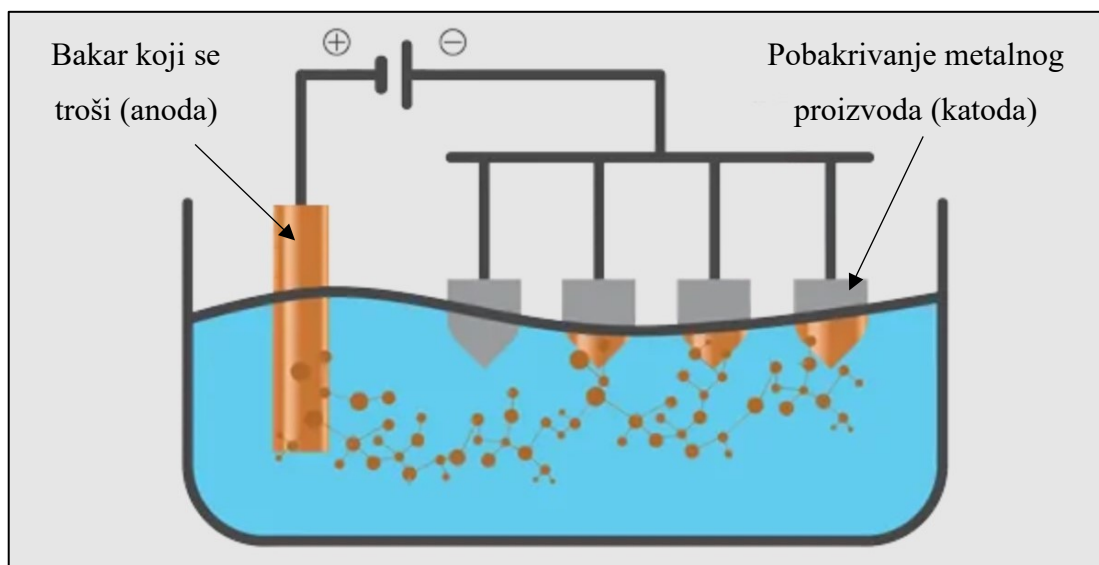
### 6.3.1. Metalne prevlake

Metalne prevlake stvaraju sloj koji mijenja površinska svojstva osnovnog metala proizvoda onim svojstvima metala kojeg se nanosi. Proizvod tako u jednom smislu postaje kompozitni materijal koji pokazuje svojstva koja općenito nije moguće dobiti ni jednim ni drugim materijalom ako se koristi sami. Prevlake pružaju izdržljiv sloj otporan na koroziju, dok osnovni metal osigurava nosivost konstrukcije.

**Galvanizacija** ili elektroplatanje, eng. *Electroplating*, se postiže prolaskom električne struje kroz otopinu koja sadrži otopljene metalne ione i sam metalni proizvod koji se želi galvanizirati. Metalni proizvod je postavljen kao katoda u galvanskom članku i privlači metalne ione iz otopine. Galvanizacija nudi izvrsnu otpornost na koroziju i može poboljšati neka mehanička svojstva metala. Također stvara se estetski ugodnu površinu zbog čega se u tolikoj mjeri koristi za prevlačenje nakita. Međutim, galvaniziranje može proizvesti neujednačene debljine premaza, što ga čini neprikladnim za primjene visoke preciznosti. Također, sam proces ima brojne zahtjeve i preskup je za upotrebu u industrijskim razmjerima [74].

Željezni i neželjezni metalni proizvodi galvaniziraju se nizom metala, a to su: aluminij, mjed, bronca, kadmij, bakar, krom, željezo, olovo, nikal, kositar, cink i plemeniti metali poput zlata, platine i srebra. [16]

Slika 6.11. prikazuje mehanizam pobakrivanja metalnog proizvoda. Kad se pusti električna struja, bakrena anoda se ionizira. Elektrolit tada dopušta pozitivno nabijenim atomima bakra da prilaze do negativno nabijenog metala, gdje se talože na površini i stvaraju učinkovitu prevlaku od bakra.



Slika 6.11. Pobakrivanje metalnog proizvoda [75]

Slika 6.12. prikazuje proizvode zaštićene galvaniziranjem.



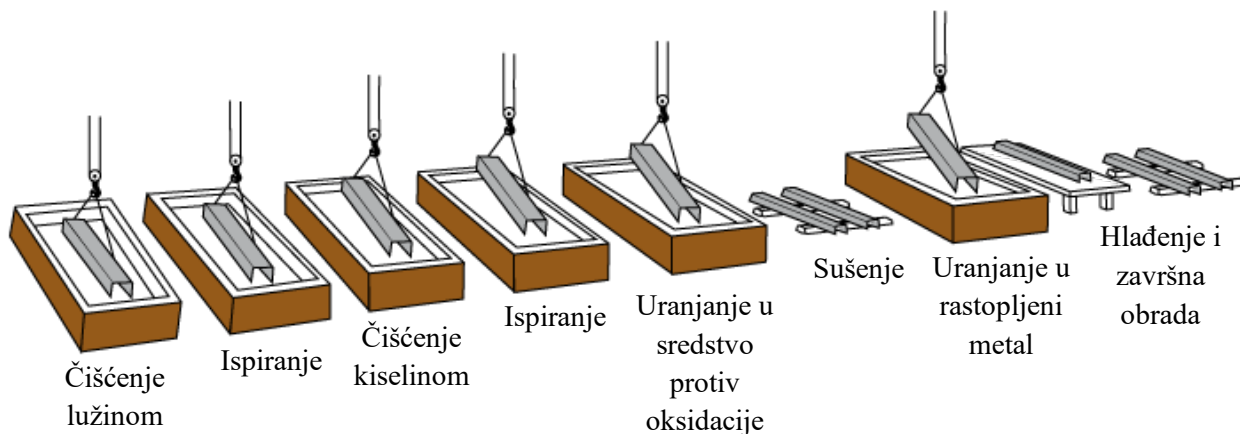
Slika 6.12. Proizvodi zaštićeni galvaniziranjem [75]

**Vrućim uranjanjem** se na metalne proizvode nanose prevlake procesom uranjanja u kadu rastopljenog metala s nižim talištem, uglavnom cinka, kositra, olova i aluminija. Vruće uranjanje jedna je od najstarijih metoda prevlačenja metalom. Pocinčani čelik najpopularniji je primjer. Debljina prevlake je puno veća od galvanizacije ili elektropliranja jer je vrlo teško proizvesti vrlo tanke prevlake. [2]

Pocinčavanje je poznato po svojoj galvanskoj zaštiti. Galvanska (elektrokemijska) zaštita čelika prevlakama od cinka važan je element u učinkovitosti pocinčanih prevlaka u zaštiti čelika od korozije. Pocinčani proizvodi oslanjaju se na katodnu zaštitu koju pruža cink kako bi se spriječila korozija čelika zbog ogrebotina, posjekotina ili udubljenja, cinkova prevlaka ponašat će se kao

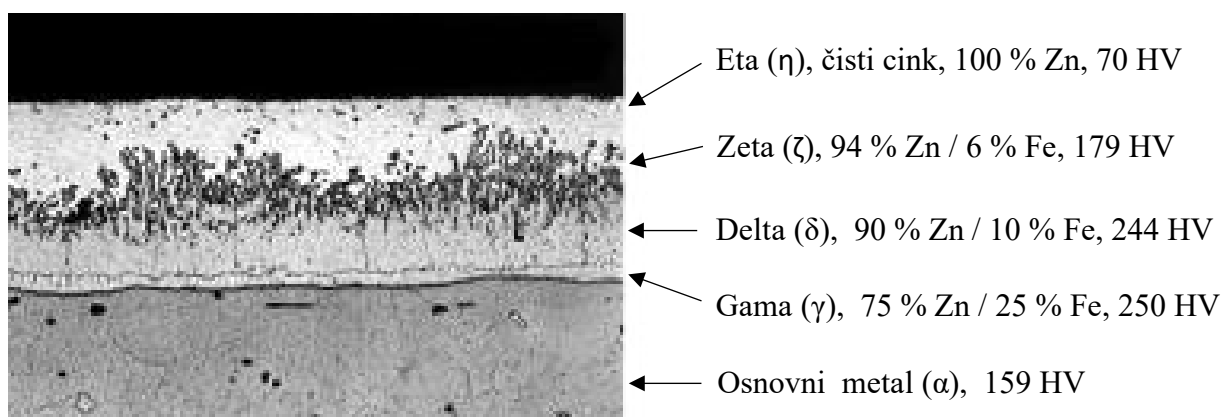
žrtvovana anoda. Najveći nedostatak postupka pocinčavanja je njegova cijena. Iako vruće pocinčavanje može biti jeftinije za prevlačenje velikih čeličnih konstrukcija, ono može biti manje isplativo za manje komade poput matica. Osim toga, pocinčane površine imaju industrijski sivi izgled koji možda nije estetski primjeren u nekim slučajevima.

Proces galvanizacije vrućim uranjanjem sastoji se od nekoliko koraka: prvi pregled proizvoda za galvaniziranje, čišćenje i odmašćivanje, uranjanje u sredstvo za sprječavanje oksidacije metala, uranjanje u rastopljeni metal, hlađenje i završna obrada (Slika 6.13.).



Slika 6.13. Koraci u procesu galvanizacije vrućim uranjanjem [76]

Tijekom pocinčavanja rastopljeni cink reagira sa željezom u čeliku i tvori niz slojeva legura željeza i cinka. Slika 6.14. prikazuje poprečni presjek površine pocinčanog čelika koja se sastoji od tri sloja legure i sloja čistog cinka. Prikazane su i približne tvrdoće slojeva HV po Vickersu.



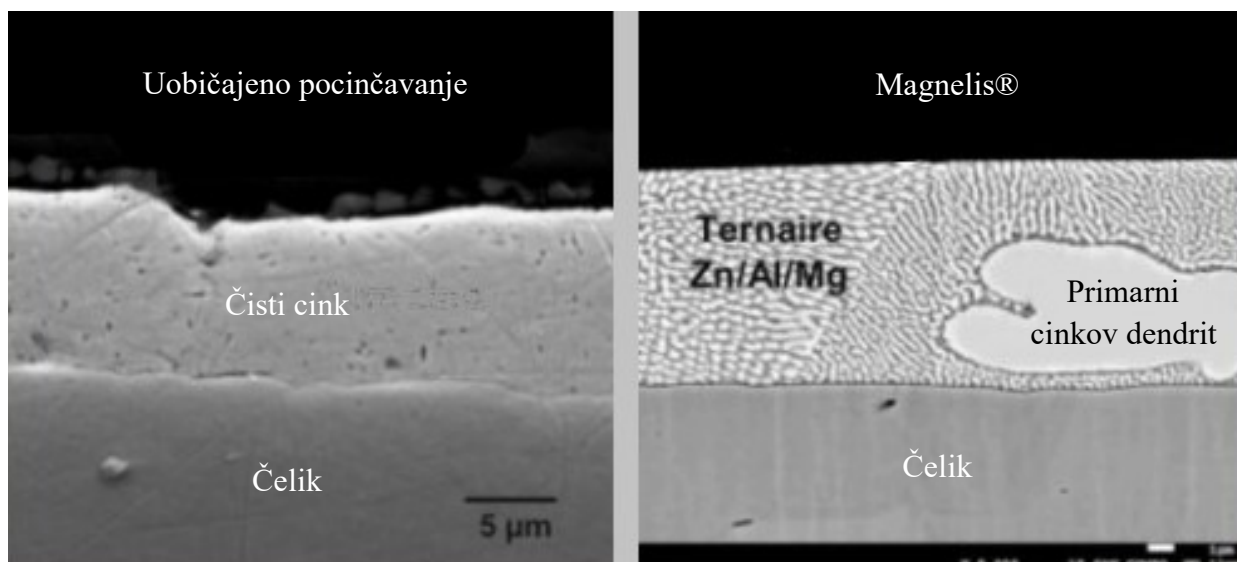
Slika 6.14. Slojevi legura cinka i željeza na površini pocinčanog čelika [77]

Galfan® je metalna prevlaka s 95 % Zn i 5 % Al, koja u usporedbi s uobičajeno pocinčanim čelikom ima bolju otpornost na koroziju. Tanki sloj cink-aluminija poboljšava zavarljivost materijala jer smanjena debljina zaštitnog sloja omogućuje veći prodor zavara i manji ulaz cinka u zavar. Galfan čelik također ima poboljšanu deformabilnost u odnosu na čelik pocinčan vrućim uranjanjem, povećavajući duktilnost prevlake uz istu mjeru otpornosti na koroziju kao i prevlake

od čistog cinka. Galfan® je skuplji od uobičajenog pocinčavanja vrućim uranjanjem pa se koristi u raznim aplikacijama gdje su troškovi opravdani. [78]

ArcelorMittal je vodeća svjetska tvrtka za proizvodnju čelika i rudarstvo. Njihove posebne metalne prevlake temelje se na istim principima no nazivaju se ovisno o vrsti poluproizvoda. Limovi za metalnu prevlaku koriste naziv Magnelis® dok žice naziv Crapal® (više u potpoglavlju 7.2.). Magnelis® osigurava iskorak u zaštiti od korozije nad normalnim pocinčavanjem limova (Slika 6.15). Specifičan sastav Magnelisa® (3 % Mg i 3,5 % Al) ključan je jer dovodi do stvaranja vrlo gustog, stabilnog i izdržljivog zaštitnog sloja. Kompaktni sloj Magnelisa® djeluje kao prepreka koroziji, sprječavajući da čelik dođe u dodir s okolinom. Magnelis® se nanosi na čeličnu traku u kontinuiranim proizvodnim linijama prolaskom kroz kadu rastaljenog cinka i dodataka. [79]

Zahvaljujući sadržaju aluminijsa i magnezija, Magnelis® omogućuje „samozacjeljivanje“ na odrezanim rubovima poluproizvoda i najbolju otpornost na koroziju u kloridnim atmosferama u odnosu na sve druge metalne prevlake. On je tanji premaz u odnosu na uobičajeno pocinčavanje, smanjuje masu materijala i olakšava zavarivanje. Proizvođači mogu odabrati deblji premaz kako bi poboljšali zaštitu od korozije u korozivnijim okolinama.. Sastav prevlake bogat cinkom osigurava da se isti uobičajeni postupci obrade koji se koriste sa standardnim vruće pocinčanim čelikom mogu koristiti s Magnelis® prevlakom. Ove operacije uključuju: savijanje, profiliranje, štancanje, zavarivanje i slično. Magnelis® sadrži cinkove dendrite okružene ternarnim fazama cinka, aluminijsa i intermetalnog  $Zn_2Mg$ . Zbog  $Zn_2Mg$  koji je elektronegativniji u galvanskoj seriji od čistog Zn, potencijal Magnelisa® je oko 40 mV negativniji od potencijala cinka, uzrokujući koroziju. U suštini, ova prevlaka se intenzivnije žrtvuje kao anoda u usporedbi s cinkom. [79]



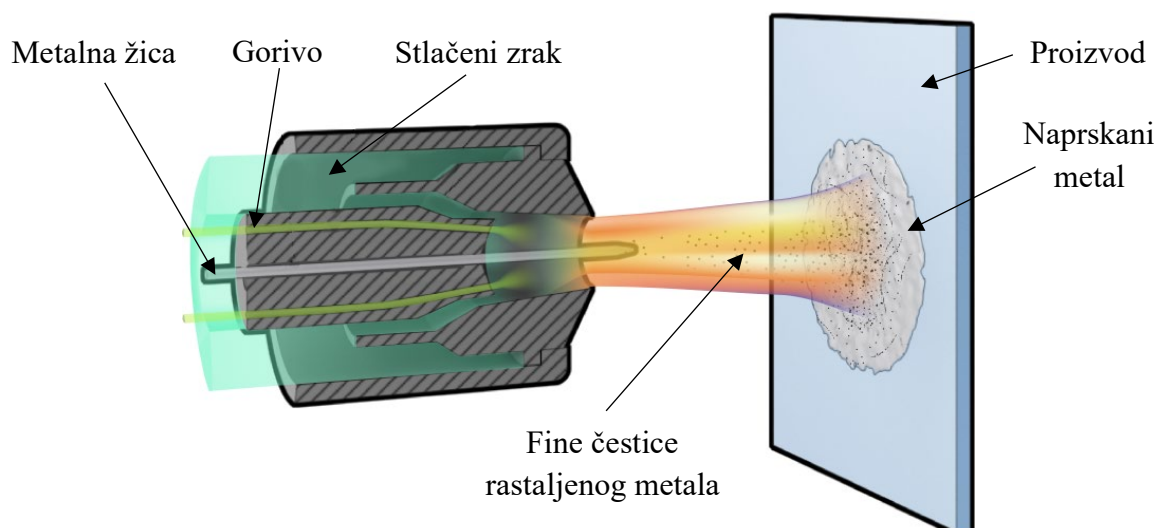
Slika 6.15. Magnelis® metalna prevlaka [79]

Slika 6.16. prikazuje primjer pocinčanih proizvoda procesom galvanizacije vrućim uranjanjem.



Slika 6.16. Pocinčane odbojne i zaštite ograde te pristupni limovi na SOS proširenju [11]

**Vruće prskanje**, eng. *Flame spraying* ili *Thermal spraying*, je proces koji se sastoji od dodavanja metalne žice ili praha u plamen ili plazmu, kako bi se metal rastopio u fine tekuće čestice i naneo na površinu koju se želi zaštititi (Slika 6.17). Ove prevlake su obično porozne i ne zaštićuju metal u veoma vlažnim korozivnim uvjetima. Općenito se poroznost smanjuje s talištem metala kojeg se nanosi: cink, kositar i olovo su u ovom smislu bolji od čelika ili nehrđajućeg čelika. Površina koja se prska prije se mora pjeskariti kako bi se dobila kvalitetna mehanička veza. Ponekad se na naprskani metal nanose antikorozivni premazi kako bi se ispunile praznine i osigurala bolja barijera s korozivnom okolinom. Čine dobru podlogu za antikorozivne premaze.



Slika 6.17. Vruće prskanje plamenom [80]

Slika 6.18. prikazuje vruće prskanje aluminija na cjevovod. Idealno je prikladan za razne primjene u moru, atmosferi, podmorju i visokim temperaturama. Ostvaruju se značajne uštede u postavljanju zaštite i dugoročnim troškovima održavanja jer se smanjuje potreba za žrtvovanim anodama te popravak premaza nije potreban.



*Slika 6.18. Vruće prskanje aluminija na cjevovod [81]*

### 6.3.2. Anorganske prevlake

Anorganske prevlake mogu se nanositi kemijskim ili fizičkim postupcima. Kemijskim postupcima stvaraju se oksidne, kromatne, fosfatne i nitritne prevlake (razlika je u kiselinama ili kemijskim sredstvima procesa), gdje se površinski sloj metala mijenja u sloj metalnog oksida ili drugog spoja koji ima bolju otpornost na koroziju od prirodnog oksidnog sloja. Najviše se prevlače čelik, aluminij, cink, bakar, magnezij i titanij. Fizičkim se postupcima na metal nanose betonski slojevi i slojevi stakla – emajla.

**Eloksiranje** ili anodizacija aluminija je najpoznatiji postupak, često korišten u dekorativne svrhe. To je kemijski postupak koji uključuje elektrokemijsku oksidaciju površine kako bi se dobio čvrsto prijanajući oksidni sloj koji je deblji od sloja kod prirodne oksidacije. Eloksiranje je elektrokemijski proces tijekom kojeg je aluminij anoda. Električna struja koja prolazi kroz elektrolit stvara na površini oksidni sloj aluminija. Razlika između galvanizacije i eloksiranja je u tome što je oksidna prevlaka integrirana s metalnom podlogom, a ne nataloženi sloj. Oksidirana površina je tvrda i otporna na habanje te pruža određeni stupanj otpornosti na koroziju iako je porozne teksture. [16]

**Bruniranje**, eng. *blackening*, je proces pasivacije čelika, a ime je dobio po plavo-crnim izgledu zaštitnog oksidnog sloja. To je proces stvaranja prevlake magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), crnog željeznog oksida, koja nastaje oksidacijom željeza zagrijanog u zraku ili toploj vodi. Magnetit sam po sebi ne pruža zadovoljavajuću zaštitu od korozije jer je porozan, već se stvara samo zbog estetskih



razloga. Brunirane proizvode potrebno je odmah nakon zagrijavanja tretirati uljima, voscima ili inhibitorima hrđe [2]. Slika 6.19. prikazuje brunirane vijke i matice.



*Slika 6.19. Brunirani vijci i matice*

**Betonske prevlake** koriste se kao barijera između čelika i korozivne okoline. Cement kao dio betona se sastoji od kalcijevog oksida i male količine iona kalija i natrija. Tijekom proizvodnje cijevi kada se voda doda u mješavinu cementa i pijeska stvaraju se kalcij, kalij i natrijev hidroksid. Ova hidratacija stvara okruženje visokog pH, nekad veće od 12,5. Na tim razinama čelik se pasivira i ne korodira. Difuzija vode i kisika kroz žbuku ne smanjuje pasivaciju čelika [82]. Betonske prevlake se još koriste zbog otpornosti na plamen. Slika 6.20. prikazuje postavljanje betonske prevlake na unutarnju stranu cjevovoda.



*Slika 6.20. Postavljanje betonske prevlake na unutarnju stranu cjevovoda [83]*

**Emajliranje** je postupak nanošenja mljevenog stakla na metalnu površinu te pečenja u pećima na visokim temperaturama. Emajl se odnosi na staklastu i obično neprozirnu tvar koja se koristi kao zaštitna ili ukrasna prevlaka na metalnim, staklenim ili keramičkim proizvodima. Nakon sušenja i hlađenja emajl proizvodi tvrdu, glatku i sjajnu površinu koja se lako čisti te je otporna na visoke temperature. Stvara kompaktni zaštitni sloj na površini metala i štiti ga od korozije. Emajl još postoji u obliku antikorozivnih premaza, koji se ne peču na visokim temperaturama već se samim sušenjem stvara tvrdi zaštitni sloj (Slika 6.21). [84]



Slika 6.21. Restauracija kade od lijevanog željeza emajliranjem [85]

### 6.3.3. Organske prevlake

Organske prevlake su većinom premazi čiji je osnovni sastav izveden iz biljnih ili životinjske tvari ili iz bogatih spojeva ugljikom. Mogu se nanositi kao jedan, dva ili više slojeva. Organske prevlake djeluju kao barijera protiv korozije i oksidacije. To su izdržljivi premazi koji se nanose na metal zbog svojih dekorativnih ili tehničkih svojstava. Organski premazi ovise prvenstveno o njihovoj kemijskoj inertnosti i nepropusnosti. U industrijske svrhe dostupne su različite vrste organskih premaza, koji se često dijele na temeljne premaze, međupremaze i završne premaze. [16]

Na prethodno pripremljene površine, organski premazi lako se nanose uz pomoć kistova, sprejeva, valjaka, umakanja ili elektrostatičkim putem. Nanošenje kistom je spor i dugotrajan postupak pa se danas organske prevlake pretežito nanose pneumatskim pištoljima ili bezzračnim i elektrostatskim prskalicama. Premaz se stvrdnjava ili suši isparavanjem ili gubitkom otapala, polimerizacijom i oksidacijom [86].

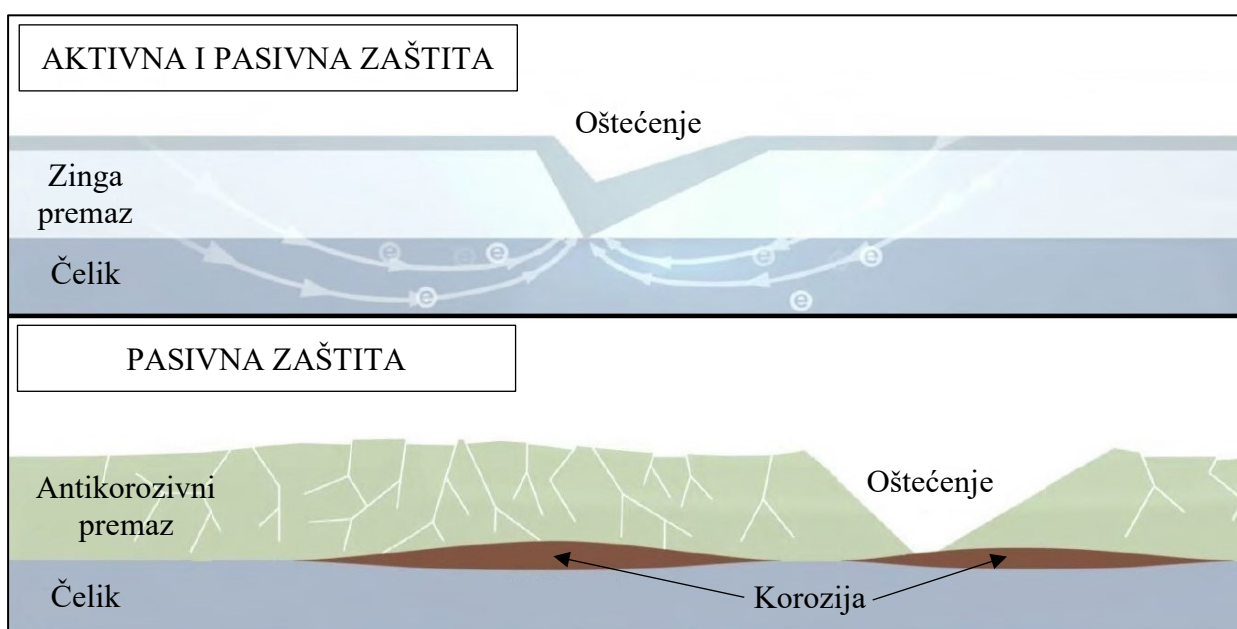
Slika 6.22. prikazuje palete za skladištenje specijalnih vijaka za miniranje. Antikorozivna zaštita se sastoji od temeljnog i završnog premaza. Temeljni premaz je *Normaali Norecoat FD Primer* dvokomponentni epoksidni temeljni premaz, dok je završni premaz *Normaali Normadur 65 HS*

fleksibilni poliuretanski premaz sa sredstvom za polimeriziranje (može biti i temeljno-završni premaz). Ima visoku koncentraciju krutih tvari i sadrži pigmente koji sprječavaju hrđu. [87]



Slika 6.22. Zaštita paleta za skladištenje specijalnih vijaka antikorozivnim premazima [11]

Sustav za pocinčavanje na hladno, Zinga premaz, izgleda kao svaki drugi antikorozivni premaz ali sadrži 96 % cinka u suhom sloju i osigurava katodnu zaštitu željeznih metala. Ostalih 4 % u Zinga premazu su vezivna sredstva koji ujedno djeluju kao inhibitori korozije. Cink u Zinga premazu ostvaruje katodnu zaštitu jer postaje žrtvena anoda (Slika 6.23). To omogućuje Zinga premazu da zaštiti nezaštićeni metal 3 do 5 mm od mjesta gdje premaz završava. Može se koristiti kao alternativa pocinčavanju vrućim uranjanjem ili galvanizaciji, kao temeljni premaz u dupleks sustavu (aktivno zbog cinka + pasivno zbog cinkovih soli) ili kao sustav za zaštitu oštećenih slojeva poslije vrućeg pocinčavanja ili galvanizacije. Može se nanositi četkanjem, valjanjem ili raspršivanjem na čistu i hrapavu podlogu. [88]



Slika 6.23. Princip zaštite Zinga premaza [88]

Bitumenizacija premazivanjem ili trakama koristi se za izradu paronepropusnog i fleksibilnog zaštitnog sloja. Najčešće primjene bitumenske zaštite uključuju mokra područja. Izvrstan je zaštitni premaz i hidroizolacijsko sredstvo, osobito na površinama poput betonskih temelja, cjevovoda i spremnika. Gotovo svi bitumenski premazi spremni su za upotrebu i bez otapala. Oni su otporni na kemikalije i UV zrake, što ih čini pouzdanim zaštitnim premazima protiv trošenja i korozije. Može se nanositi različitim metodama pomoću valjka, četke ili raspršivača. Bitumenske trake postavljaju se pomoću neke metode zagrijavanja, većinom ručnim plamenicima [89]. Slika 6.24. prikazuje proces bitumenizacije zavarenog spoja plinovoda pomoću bitumenske trake i ručnih plamenika.



*Slika 6.24. Bitumenizacija zavarenog spoja plinovoda [90]*

Sve metode zaštite metala od korozije, ako se pravilno koriste, mogu biti učinkovite u produljenju vijeka trajanja metalnih proizvoda. Međutim, važno je zapamtiti da su sve zaštite metala podložne specifičnim kvarovima ili oštećenjima. Stoga je važno razumjeti prednosti i nedostatke svake metode zaštite metala kako bi se odabrala ona koja je optimalna za određenu primjenu. Stvaranje zaštitne metalne prevlake pocinčavanjem ili zaštita organskim premazima predstavlja dva uporišta današnje zaštite metala.

## 7. POCINČANA ČELIČNA KONSTRUKCIJA GABIONA

Riječ „gabion“ dolazi od talijanske riječi *gabbione*, što znači „veliki kavez“. Prije otprilike 7000 godina, pletene košare trske ispunjene kamenom štatile su obale rijeke Nil. U srednjem vijeku gabioni su se koristili kao vojne utvrde. U ranijoj povijesti građevinski inženjeri su opsežno koristili gabione za stabilizaciju riječnih i morskih obala i kontrolu erozije padina. Od obala rijeke Nil, gdje su nastali, pa do danas, gabionski zidovi pogoduju krajoliku u funkcionalnom ili estetskom smislu. Koristi se tisućama godina kao gravitacijska potporna konstrukcija (odupire se svojom masom) i čini atraktivan, učinkovit i jeftin zidni sustav (Slika 7.1). Unutarnja stabilnost gabiona uglavnom ovisi o slaganju i povezivanju kamenja. Gabioni su naizgled porozne strukture zbog čega im se izgled može nadograditi ugradnjom zemlje i sadnjom vegetacije. [91]



*Slika 7.1. Utvrda za bataljone od pletene košare od trske ispunjene kamenjem [91]*

Slike iz povijesti često prikazuju okrugle pletene košare od trske ispunjene kamenom za utvrđivanje bataljona i skloništa za bombe prekrivene vegetacijom. S vremenom bi se ove košare raspale zbog vremenskih utjecaja i razgradnje. Danas su gabioni izrađeni od mreža žice kvalitetnih čelika koje su zaštićene suvremenim metalnim prevlakama, što im osigurava dug vijek trajanja u funkcionalnom i estetskom smislu. Tehnička svojstva ga čine vrlo dobrim rješenjem za uporabu kao barijeru protiv buke i vjetra (isprekidane zračne praznine - porozna struktura). Gabion je proizvod koji je omogućio poboljšanje građevinskih tehnika jer omogućuje vrlo brzu proizvodnju nasipa, zidova od buke i svih vrsta velikih radova na riprapu (nasipi uz riječne i morske obalne strukture). Danas se sve više koristi, ne samo zbog svoje praktične koristi, već i zbog svojih dekorativnih aspekata (ukrasni zidovi oko vila, kao nosivi zidovi nadstrešnica, može se postaviti kamenje različitih veličina, oblika i boja, kao rešetke za postavljanje biljaka, LED svjetla, itd.).

Neke od prednosti gabiona su sljedeće: lakoća rukovanja i transporta, brzina izgradnje, fleksibilnost (gabioni podnose pomicanje tla), propusnost za vodu (dobra drenaža), gabioni nude jednostavnu metodu za smanjenje brzine vode u rijekama i zaštitu padina od erozije. Slika 7.2. prikazuje potporni zid od gabiona s pletenom čeličnom mrežom na Istarskom ipsilonu – čvor Ivoli. Odluka projekatana pala je na potporni zid od gabiona umjesto zidova od armiranog betona. Može biti više razloga za takvu odluku, no zasigurno je na to utjecao višak lomljenog kamena koji se stvarao tijekom iskopavanja trase autoceste u blizini, a trebalo ga je na neki način zbrinuti.



*Slika 7.2. Potporni zid od gabiona s pletenom čeličnom mrežom – Istarski ipsilon – Ivoli [92]*

Slika 7.3. prikazuje potporni zid od gabiona s pletenom čeličnom mrežom na Istarskom ipsilonu – Mrzlići. Vidljivo je kako su gabioni primjereni i za potporne zidove većih visina.



*Slika 7.3. Potporni zid od gabiona s pletenom čeličnom mrežom – Istarski ipsilon – Mrzlići [93]*

Slika 7.4. prikazuje izradu velikih odvodnih kanala pomoću gabiona. Pogodni su za ovu primjenu jer stabiliziraju kanal te raspršuju energiju vode zbog nepravilnog i poroznog oblika.



*Slika 7.4. Odvodni kanali stabilizirani pomoću gabiona [94]*

Danas su gabioni u trendu i sve se više koriste kao moderne dekorativne ograde (Slika 7.5).



*Slika 7.5. Ograda u kombinaciji gabiona i lima od COR-TEN® čelika [95]*

Jedna od mana gabiona je što ih se ponekad kritizira kao ružne zamjene za betonske ili kamene zidove (subjektivna mišljenja). Gabioni se mogu učiniti atraktivnijima upotrebom atraktivnog kamena okrenutog prema prednjoj strani zida i stvaranjem vegetacije u prostorima između kamena.

Gabioni su skuplji od zemljanih padina ili riprpa (kamenje uz obalu) ali jeftiniji od armirano betonskih zidova. Žičane košare, tj. pocinčane čelične konstrukcije koje se koriste za gabione mogu biti podložne velikom trošenju zbog habanja žice kretanjem vodenih strujama velikom brzinom (ovisno o sastavu struje vode).

### 7.1. Vrste konstrukcija gabiona

Gabione se u smislu punjenja kamena dijele na gabione s punjenjem kamena na terenu i gabione koji su prethodno napunjeni u tvornici. Konstrukcije gabiona dijele se u suštini po debljini njihove žice što dovodi do različitih tehnoloških procesa punjenja kamena i montaže na terenu. Posebno je važno naglasiti da su obje vrste gabiona izrađeni od čelične žice iste kvalitete (S235 ili S275) koja je pocinčana prije zavarivanja i savijanja. Danas postoje standardi koji reguliraju kvalitetu žice gabiona: ASTM A975-11 i EN 10223-3. Prva vrsta konstrukcije gabiona s pletenom čeličnom mrežom ima debljinu žice do maksimalno 3 mm. Tijekom pletenja mreže žice se jedna oko druge obavijaju minimalno dva puta kako se mreža ne bi rasplela u slučaju pucanja jedne žice (Slika 7.6).



*Slika 7.6. Višestruko pletena mreža gabiona [96]*

Debljina do 3 mm omogućava fleksibilnost, lakše rukovanje i transport te slaganje više komada sklopljenih konstrukcija gabiona na jednu paletu (Slika 7.7). Gabioni s pletenom mrežom se lako sastavljaju povezivanjem svih okomitih i vertikalnih rubova žicom spiralnog oblika. Prazni gabioni postavljaju se na željeno mjesto i spajaju se žicom sa susjednim gabionima. Zatim se gabioni pune kamenjem promjera 80 - 150 mm do jedne trećine njihove dubine. Spojne žice unutar gabiona, postavljene vodoravno i pod kutom od 45°, podupiru suprotne strane gabiona i



sprječavaju da se gabionske košare izboče dok se pune. Ova se operacija ponavlja sve dok se gabion ne napuni. Nakon punjenja, gornji dio se preklopi i spoji sve preostale rubove. Tijekom punjenja, među kamenje se može postaviti zemlja i biljke s plitkim korijenjem, poput vrbe.



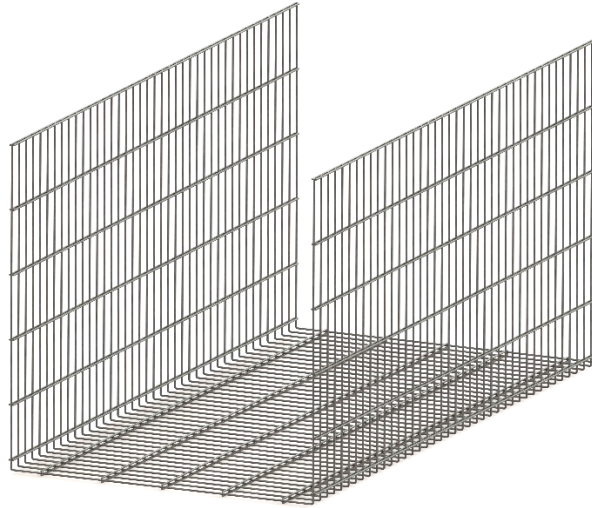
*Slika 7.7. Više komada sklopljenih konstrukcija gabiona na jednoj paleti [97]*

Druga vrsta konstrukcije gabiona izrađena je od elektrootporno zavarivane i zatim savijane čelične mreže. Debljina žice je od 4,5 do čak 6 mm, što čini konstrukciju gabiona robusnijom (Slika 7.8), dimenzijski preciznijom i estetski ljepšom nego od gabiona s pletenom čeličnom mrežom.



*Slika 7.8. Robusna konstrukcija gabiona od elektrootporno zavarivane i savijane mreže [98]*

Osim debljine žice koja osigurava krutost i robusnost konstrukcije, savijanjem čelične mreže u oblik slova U predstavlja veliko povećanje krutosti u usporedbi s pletenom čeličnom mrežom (Slika 7.9). Uobičajeno, navedeni dio je sastavljen od tri posebna dijela, što stvara slabe točke.



*Slika 7.9. Dio gabiona oblika slova U*

Robusna i kruta konstrukcija ove vrste gabiona pruža mogućnost postavljanja čeličnih sajli na dno gabiona kako bi se on mogao podizati i transportirati teleskopskim viličarima ili kamionskim dizalicama (Slika 7.10). Time se potreba za punjenjem na terenu poništava pa se također smanjuje broj radnika i potrebnih strojeva i opreme. Za razliku od gabiona s pletenom mrežom, dijelovi ovoga gabiona se spajaju posebnim C-prstenima koji imaju vlačnu čvrstoću oko  $1800 \text{ N/mm}^2$ . Ovaj je gabion sastavljen, napunjen i vibriran u kamenolomu ili uz neko skladište kamena. Ovaj modularni i prenosivi gabion omogućuje brzo izvođenje gradnje, bez otpada, uz potpunu sigurnost i uz održivost rada. Žica mreže je promjera 5,5 mm dok su C-prstenovi promjera 3 mm, oboje su zaštićeni Crapal® Premium metalnom prevlakom. ArcelorMittal tvrdi da Crapal® Premium metalna prevlaka traje osam puta duže od uobičajenog pocinčavanja.



*Slika 7.10. Gabion od elektrootporno zavarivane i savijane mreže sa sajlama za podizanje [98]*

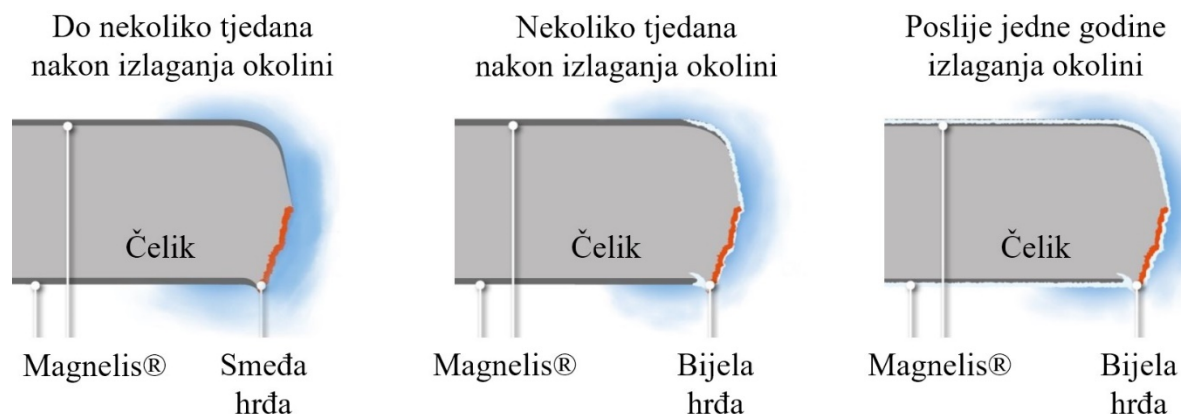
## 7.2. Princip izrade konstrukcije gabiona i utjecaj na metalnu prevlaku

Mreža gabiona se izrađuje od čelične žice promjera 5,5 mm koja od proizvođača poput ArcelorMittal dolazi u kolutima namotane žice. Žica u kolutu se prije rezanja na određene dužine mora ravnati pomoću posebnog stroja kako bi kasnije mreže bile ispravno izrađene, ravne i jednakih dimenzija. Postupak ravnanja žice najmanje utječe na metalnu prevlaku u smislu oštećenja koje bi moglo dovesti do korozije. Slika 7.11. prikazuje stroj za ravnanje žice i žicu u kolutima na lijevoj strani slike.



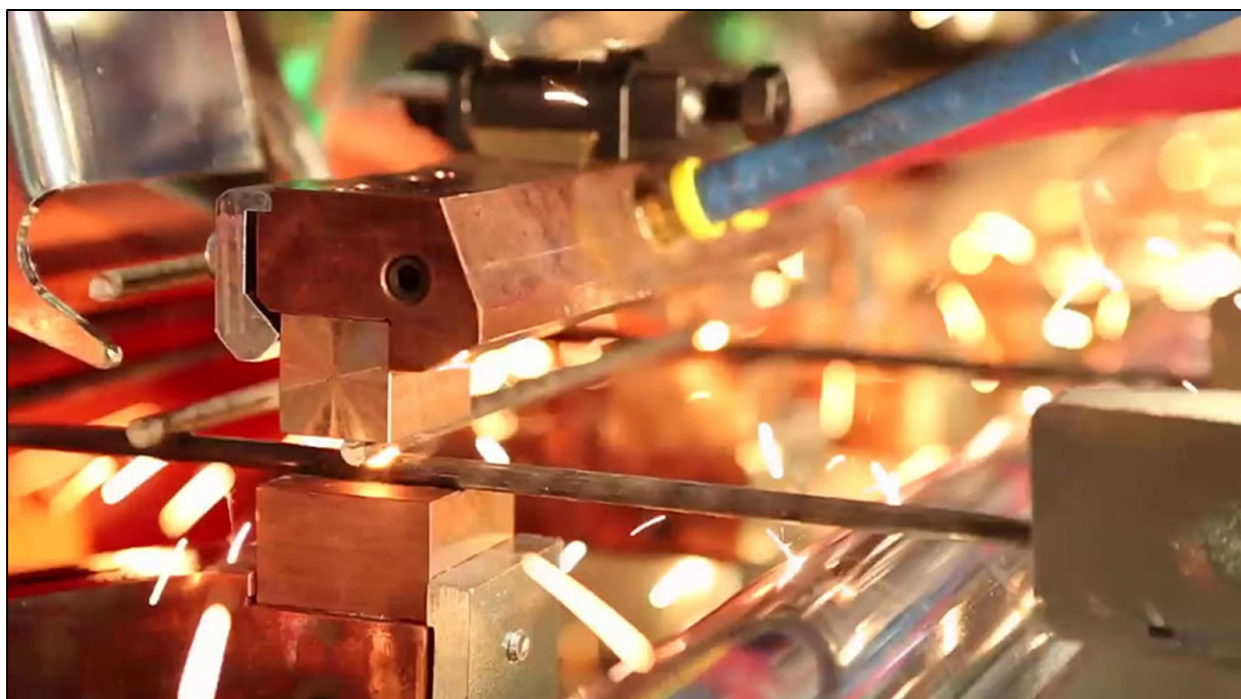
Slika 7.11. Stroj za ravnanje žice u kolutu [99]

Rezanje žice na određene duljine predstavlja stvaranje prve slabe točke konstrukcije gabiona. Žica se reže posebnim automatiziranim strojem koji funkcioniše na principu škara, što je pozitivna stvar jer se prilikom rezanja ne unosi toplina u materijal kao primjerice kod rezanja abrazivnim reznim pločama. Utjecaj prevelike topline na žicu ne samo da bi oštetio metalnu prevlaku na mjestu rezanja, već i područje oko mjesta rezanja, nešto kao ZUT kod zavarivanja. Mjesto rezanja škarama se plastično deformira i smanjuje se poprečni presjek žice koji nije zaštićen metalnom prevlakom. Crapal® Premium metalna prevlaka kao i Magnelis®, zahvaljujući sastavu metalne prevlake, ima svojstva samozacjeljivanja (Slika 7.12.). Prevlaka stvara kompaktan i stabilan zaštitni oksidni sloj na čeličnoj površini (prekriva hrđu). Ako se čelik reže, perforira ili ogrebe, Crapal® Premium i Magnelis® proizvode zaštitni sloj koji postupno prekriva zahvaćeno područje. Na vrijeme inicijacije i trajanja procesa samozacjeljivanja utječe korozivnost okoline.



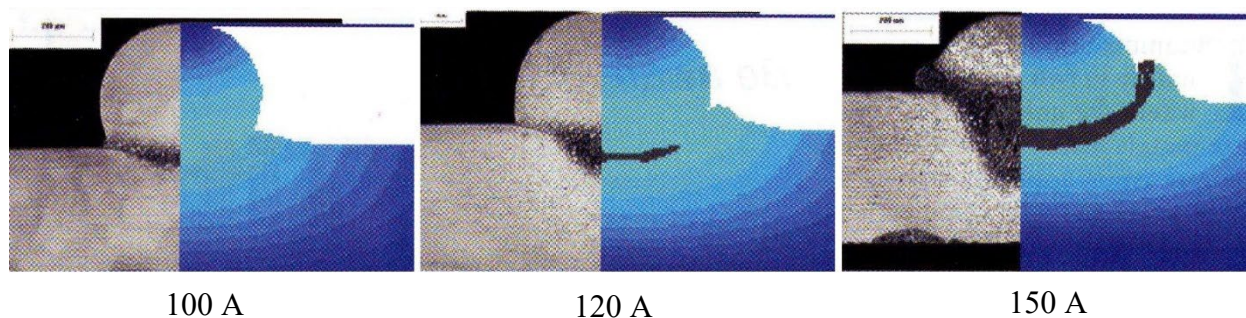
Slika 7.12. Tri glavne faze samozacjeljivanja Magnelis® metalne prevlake [79]

Međusobno zavarivanje žica u svrhu stvaranja mreže predstavlja drugu slabu točku korozijske postojanosti konstrukcije gabiona. Žice se slažu u svojevrsne dozatore u uzdužnom i poprečnom smjeru. Dozatori ispuštaju komad poprečno postavljene žice nad uzdužno postavljenim žicama, a ispuštanje i pozicioniranje žice ovisi o dimenziji otvora mreže. Nakon pozicioniranja, bakrene elektrode stižu jednu žicu o drugu i započinje proces elektrootpornog zavarivanja - proces koji se ponavlja velikom brzinom (Slika 7.13). Elektrootporno zavarivanje postupak je zavarivanja koji trajno spaja metalne dijelove u čvrstom kontaktu zagrijavanjem i topljenjem na spoju pomoću električne struje. Struja je često u rasponu 1000–100000 A, dok je frekvencija od 400 do 450 kHz [100]. Struja visoke frekvencije lako probija oksidni film i stvara tanki ZUT.



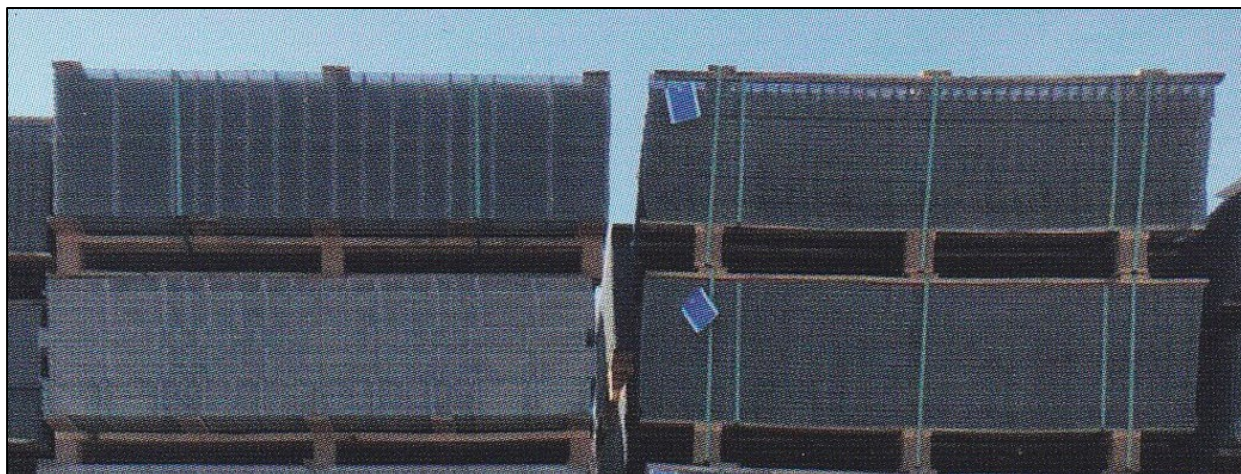
*Slika 7.13. Elektrootporno zavarivanje čelične mreže [101]*

Posebno je važno obratiti pažnju na parametre zavarivanja poput struje elektrootpornog zavarivanja, vremena zavarivanja i frekvencije. Slika 7.14. prikazuje aproksimaciju i stvarni presjek metala pri promjeni struje zavarivanja na prodiranje zavara u materijal i ZUT.



*Slika 7.14. Utjecaj struje elektrootpornog zavarivanja na prodiranje i ZUT [102]*

Vidljivo je kako se povećanjem struje elektrootpornog zavarivanja povećava prodiranje i ZUT. Kako bi se osigurala funkcionalnost i trajnost metalne prevlake bolje je koristiti manju struju zavarivanja ali ipak dovoljno veliku da osigura kvalitetni zavareni spoj koji zadovoljava mehanička opterećenja konstrukcije gabiona. Spoj zavaren strujom od 150 A s prethodne slike neće biti korozijski zaštićen kao onaj zavaren strujom od 100 A [102]. Veliki unos topline u spoj oštećuje metalnu prevlaku na širokom području preko granice „zacjeljivanja“ zaštitnog oksidnog sloja i mogućnosti katodne zaštite. Gotove se mreže nakon elektrootpornog zavarivanja skladište na palete do procesa savijanja (Slika 7.15). One većinom stoje u vanjskim uvjetima pa do samog procesa savijanja stvore zaštitni oksidni sloj.



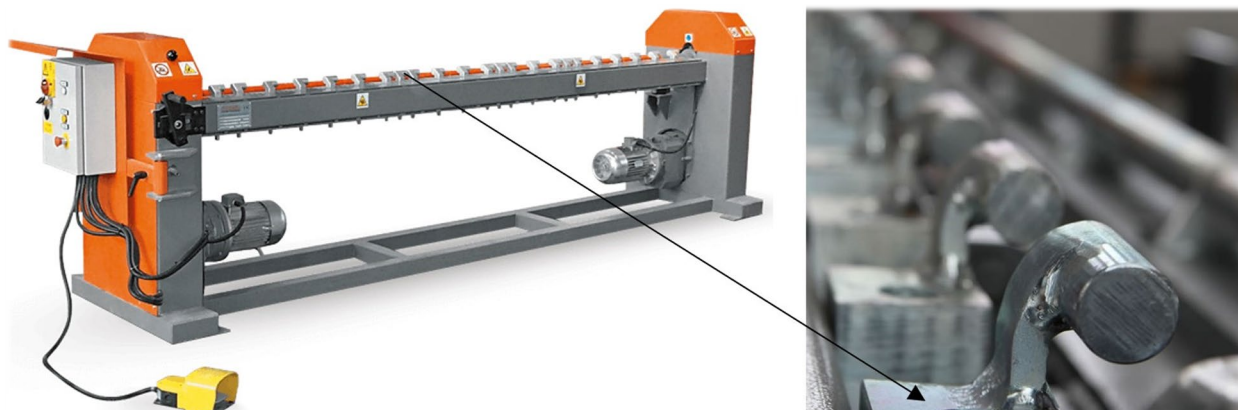
*Slika 7.15. Gotove mreže za savijanje [98]*

Treću slabu točku konstrukcije gabiona predstavljaju točke savijanja u oblik slova U. Tijekom savijanja pod  $90^\circ$  dolazi do plastične deformacije koja može uzrokovati oštećenja osnovnog metala, pa tako i metalne navlake na njemu. Čelik s Magnelis® prevlakom lako se deformira i omogućuje proizvođačima da deformiraju čelik upotrebljavanja maziva. Testiranja trenja pokazuju da se lakše deformira u radu od vruće pocinčanog čelika. Zahvaljujući dobroj prionjivosti metalne prevlake i samih duktilnih svojstava cinka i aluminija, prevlaka zadržava visoku razinu zaštite nakon deformiranja. [79]



*Slika 7.16. Savijanje čelične mreže pod  $90^\circ$*

Slika 7.17. prikazuje poseban stroj za savijanje metalnih mreža, posebice građevinske armature. Stroj savija mreže oko okruglih elemenata na brz i jednostavan način. Okrugle elemente je moguće mijenjati, pa tako i njihov promjer, čime se može utjecati na naprezanja i plastičnu deformaciju mjestu savijanja. Većim radijusom smanjuje se negativni učinak deformiranja na metalnu prevlaku.



*Slika 7.17. Stroj za savijanje čeličnih mreža*

Četvrta slaba točka procesa izrade gabiona odnosi se na punjenje i vibriranje kamena u gabionu (Slika 7.18). Tijekom punjenja i vibriranja dolazi do jakih udaraca kamena o žicu konstrukcije gabiona, što uzrokuje savijanje žice i oštećenja poput ogrebotina. Nekada se gabione puni s relativno visoke visine što nije povoljno za konstrukciju. Važno je spomenuti da masa napunjenog gabiona u dimenziji 2 x 1 x 1 m iznosi 3,2 tone. Za žicu u smislu naprezanja to nije problem, no sva ta težina kamena opterećuje žicu na donjem dijelu gabiona i ukoliko postoje značajni koncentratori naprezanja (oštar i tvrd kamen) može se lako oštetiti metalna prevlaka.



*Slika 7.18. Punjenje i vibriranje kamena u gabion na vibratoru*

Peta i zadnja slaba točka procesa izrade gabiona odnosi se na transport gabiona pomoću sajli ili hvataljki (Slika 7.19). Cijela težina gabiona oslanja se na dvije točke preko sajli, one su na dnu gabiona povezane dodatnim čeličnim šipkama promjera 10 mm kako bi rasporedile sile. Ako ne

dolazi do značajnih poskakivanja ili udaranja gabiona tijekom transporta i postavljanja, ova slaba točka ne utječe toliko na metalne prevlake i korozijsku postojanost konstrukcije gabiona.



*Slika 7.19. Podizanje i transport gotovog gabiona iz kalupa vibratora*

Potrebno je pažljivo prilagoditi svaki zahvat u operacijama izrade gabiona kako bi se postigao što duži vijek trajanja metalne prevlake. Vijek trajanja metalnih prevlaka ovisi o vrsti atmosfere u kojoj se zaštićeni proizvod nalazi. Rotocoat [103] navodi kako je vijek trajanja pocinčanog sloja metala, debljine 50  $\mu\text{m}$  u uvjetima agresivne industrijske okoline, oko deset godina. U usporedbi s prije navedenim, vijek trajanja pocinčanog sloja metala debljine 50  $\mu\text{m}$  u uvjetima ruralne okoline je više od sto godina. ArcelorMittal [79] tvrdi da njihova metalna prevlaka Crapal® Premium na žicama ima osam puta duži vijek trajanja od debelo pocinčane čelične žice prema standardu EN 10244-2. To je dobra značajka ove određene čelične konstrukcije gabiona, no treba ispitati njezino korozijsko ponašanje nakon svih operacija izrade i montaže koje utječu na osnovni metal i njegovu metalnu prevlaku.

Unaprijed izrađeni gabioni pružaju brzu i jednostavnu izradu zidova, gdje je u nekim slučajevima potrebna samo dizalica, lopata i libela. Manja cijena i jednostavnost ugradnje zidova od gabiona preuzimati će udio tržišta armiranim betonskim zidovima jer omogućuje građevinskim tvrtkama da smanje cijenu svojih proizvoda i usluga unatoč nedostatku stručne radne snage u građevini. Međunarodnom standardizacijom cjelokupnog procesa izrade i montaže gabiona ubrzati će se njihova primjena i smanjiti cijena. Zidovima koji se sastoje od unaprijed izrađenih gabiona sa sajlama za podizanje omogućena je demontaža ili premještanje. Nakon 50 do 70 godina, u slučaju da je čelična konstrukcija gabiona oštećena ali ispravna, omogućeno je vađenje napunjenog kamena iz gabiona i ponovno pocinčavanje konstrukcije. Na novo pocinčana konstrukcija gabiona ponovno se puni kamenom i montira na pripadajuće mjesto, što čini gabione održivima.

## 8. GRAVIMETRIJSKO ISPITIVANJE POCINČANE ČELIČNE ŽICE

Kako bi se utvrdilo korozijsko ponašanje pocinčane čelične žice konstrukcije gabiona, provedeno je gravimetrijsko ispitivanje pocinčane čelične žice u područjima savijanja i područjima gdje je žica elektrootporno zavarena. Gravimetrijska ispitivanja uranjanjem ili postavljanjem uzoraka u neki medij su relativno dugi procesi, no daju najtočnije rezultate ponašanja materijala i brzine korozije u zadanoj korozivnoj okolini. Na kraju eksperimenta očekivala se promjena mase i izgleda uzoraka, ponajviše izgleda područja slabih točaka pri izradi i montaži gabiona. U teoriji, uzimajući u obzir sve karakteristike metalne prevlake Crapal®, pretpostavka je bila da žica neće intenzivno korodirati u ovom relativno kratkom razdoblju eksperimentiranja. Nabava čelične konstrukcije gabiona i medija za ispitivanje izvršena je početkom ožujka 2021. godine, početak eksperimenta je 15.04.2021, a kraj eksperimenta 24.08.2021. godine.

Eksperiment se temeljio na tri vrste uzoraka odrezane pocinčane žice i osam medija koji simuliraju korozivne okoline konstrukcije gabiona u stvarnim uvjetima (četiri zemlje Istre i četiri tekućine). Uzorci žice odrezani su s originalne konstrukcije gabiona ručnim škarama za armaturu, čime se pratio princip rezanja u stvarnom procesu izrade mreža gabiona (Slika 8.1).



*Slika 8.1. Škare za armaturu*

Vrste uzoraka žice nazvane su (veliko prvo slovo zbog lakšeg razumijevanja u tekstu):

1. Savijeni dio (S) – dio žice koji se savija pod  $90^\circ$ ,
2. Križni zavareni spoj (K) – okomiti spoj dvaju žica elektrootpornim zavarivanjem,
3. Križni zavareni spoj + savijeni dio (K+S) - okomiti spoj dvaju žica elektrootpornim zavarivanjem i neposredno savijanje žice, uzorak je s drugog tipa konstrukcije gabiona no zaštićen je istom metalnom prevlakom Crapal®.



Slika 8.2. prikazuje Savijeni dio.



*Slika 8.2. Savijeni dio*

Slika 8.3. prikazuje Križni zavareni spoj.



*Slika 8.3. Križni zavareni spoj*

Slika 8.4. prikazuje Križni zavareni spoj + savijeni dio.



*Slika 8.4. Križni zavareni spoj + savijeni dio*

Tablica 8.1. sadrži popis medija u kojima su uzorci ispitivani.

*Tablica 8.1. Mediji za ispitivanje uzoraka*

Redni broj	Medij	Makrolokacija	Mikrolokacija
1.	Crvena zemlja	Mrgani	ravnica
2.	Crna zemlja	Brtonigla - Verteneglio	padina uz lokalnu cestu
3.	Bijela zemlja	Bijele Zemlje - Terre Bianche	padina uz lokalnu cestu
4.	Siva zemlja	Sandalji	umole (dine)
5.	Morska voda	Poreč	Materada - obala
6.	Voda iz bare	Borut	bara Borut
7.	Voda iz tekućice	Kotle	slapovi Kotli
8.	Destilirana voda	supermarket Plodine – Dix destilirana voda	

Zemlje su iskopane lopaticom i spremljene u najlonske vrećice (Slika 8.5).



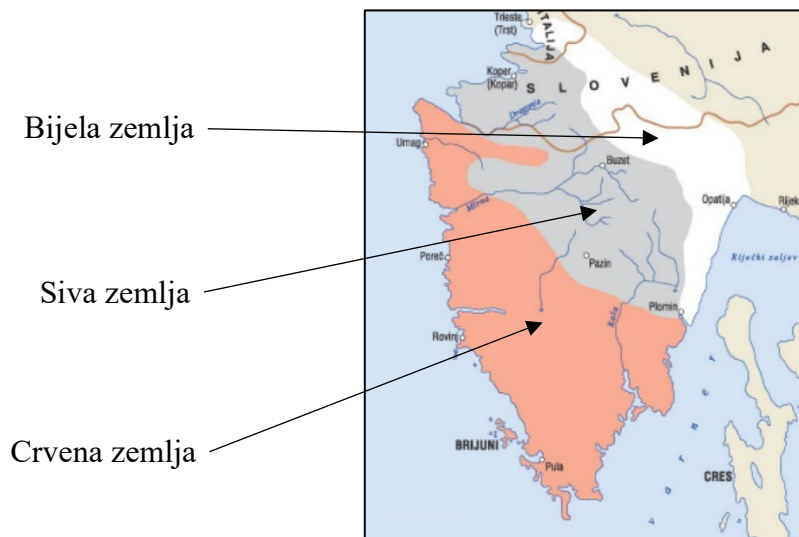
*Slika 8.5. Prikupljena zemlja za eksperiment*

Morska voda, voda iz bare i voda iz tekućice prikupljala se u prazne boce, dok je destilirana voda kupljena u supermarketu Plodine (Slika 8.6)



*Slika 8.6. Prikupljena voda za eksperiment*

Istra se u smislu tipa tla uobičajeno dijeli na tri dijela: crvenu, sivu i bijelu (Slika 8.7.). Na zapadu je crvena Istra gdje prevladava zemlja crveno-smeđe boje, još nazvana crljenica. U središnjem dijelu poluotoka je siva Istra zbog sivog glinastog tla. Na padinama Učke i istočnom dijelu poluotoka je bijela Istra zbog kamenitog tla. Crna zemlja ne navodi se često u podjelama, iako je prisutna. Zemlje su različite po kemijskom sastavu, teksturi i pH vrijednost, što su veoma važni faktori u smislu korozivnosti okoline u kojoj se konstrukcija gabiona nalazi. [104]



Slika 8.7. Tipovi tla u Istri [104]

Slika 8.8. prikazuje četiri zemlje Istre.



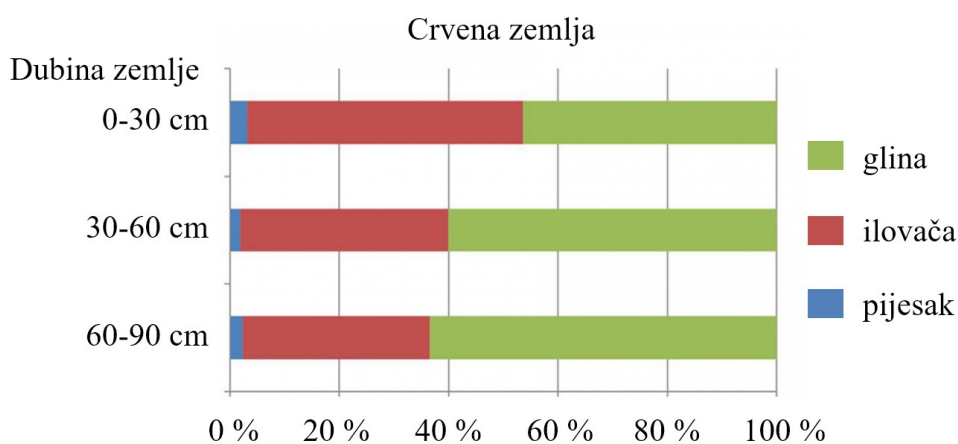
Slika 8.8. Četiri zemlje Istre

Definiranje svojstava tla može na kraju eksperimenta pomoći pri razjašnjavanju rezultata. Crvena zemlja je prema kemijskim svojstvima kiselo tlo i slabo je opskrbljeno humusom (organskim tvarima). Sadržava okside željeza i aluminija koji joj daju posebnu crvenu boju (Slika 8.9.). [105]



Slika 8.9. Crvena zemlja

Ova tla imaju težak mehanički sastav (kemijski elementi), velik postotak gline i praha, slabu propusnost vode i vrlo mali kapacitet tla za zrak (Slika 8.10.). Ove karakteristike utječu na to da crvena zemlja dugo zadržava vodu. [105]



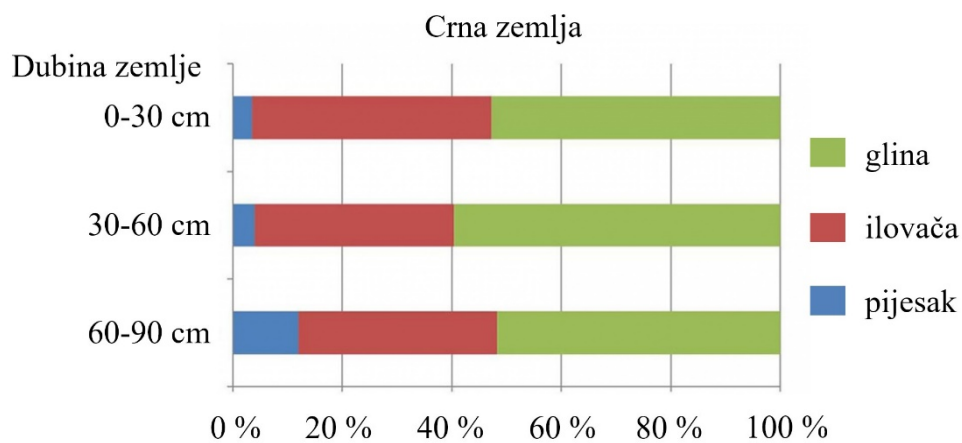
Slika 8.10. Frakcije tla crvene zemlje [105]

Crna zemlja je neutralne pH vrijednosti (neutralne reakcije) i dominiraju čestice gline i praha (Slika 8.11.). [105]



Slika 8.11. Crna zemlja

Ova tla imaju težak mehanički sastav (elementi), ova tla visok udio čestica praha i gline čini slabo propusnim, pa su time sklona zbijanju i slabo prozračna (Slika 8.12.). [105]



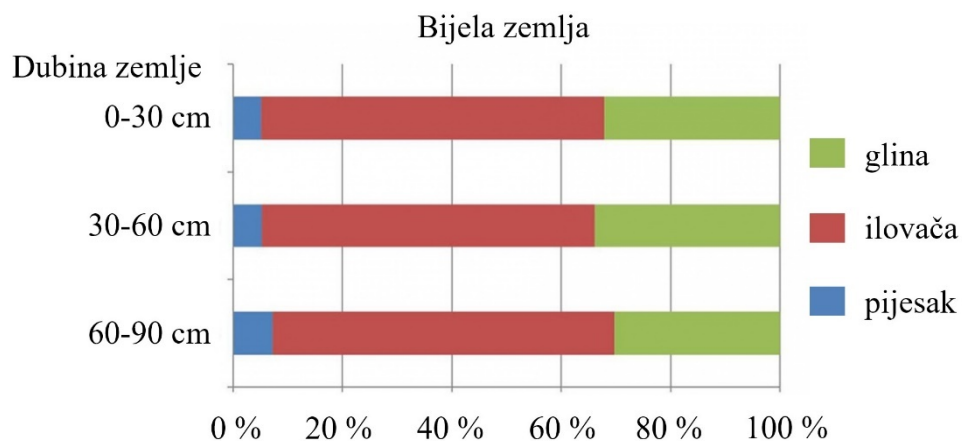
Slika 8.12. Frakcije tla crne zemlje [105]

Bijela zemlja je praškasto-glinasto do praškasto-glinasto-ilovaste teksture, jako karbonatna. Prema kemijskim svojstvima je slabo lužnato tlo koje je slabo opskrbljeno humusom (Slika 8.13). [105]



Slika 8.13. Bijela zemlja

Visoki udio čestica gline čini ova tla slabo propusnim, sklonim zbijanju, a time i slabo prozračnim (Slika 8.14). Uslijed zbijanja tla dolazi do smanjenja kapaciteta tla za zrak, a time i do smanjene difuzije plinova i smanjenja hidrodinamičke propusnosti tla za zrak. [105]



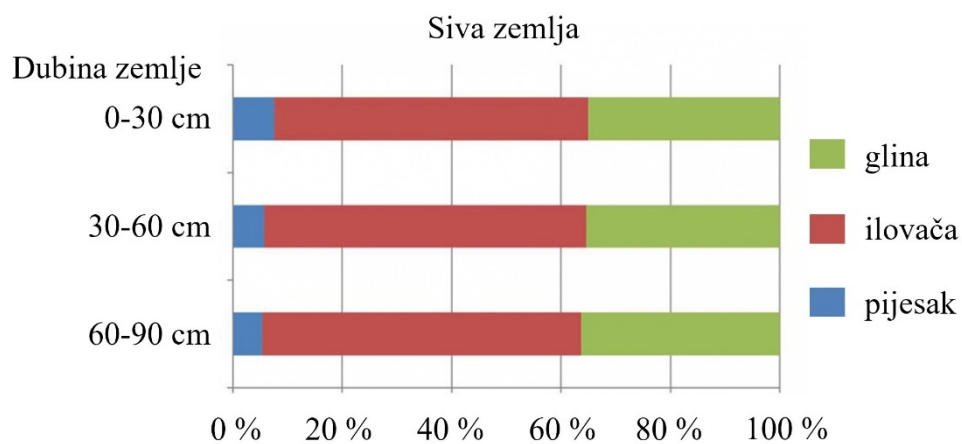
Slika 8.14. Frakcije tla bijele zemlje [105]

Siva zemlja je praškasto karbonatno tlo koje je prema kemijskim svojstvima lužnato i slabo opskrbljeno humusom (Slika 8.15.). [105]



Slika 8.15. Siva zemlja

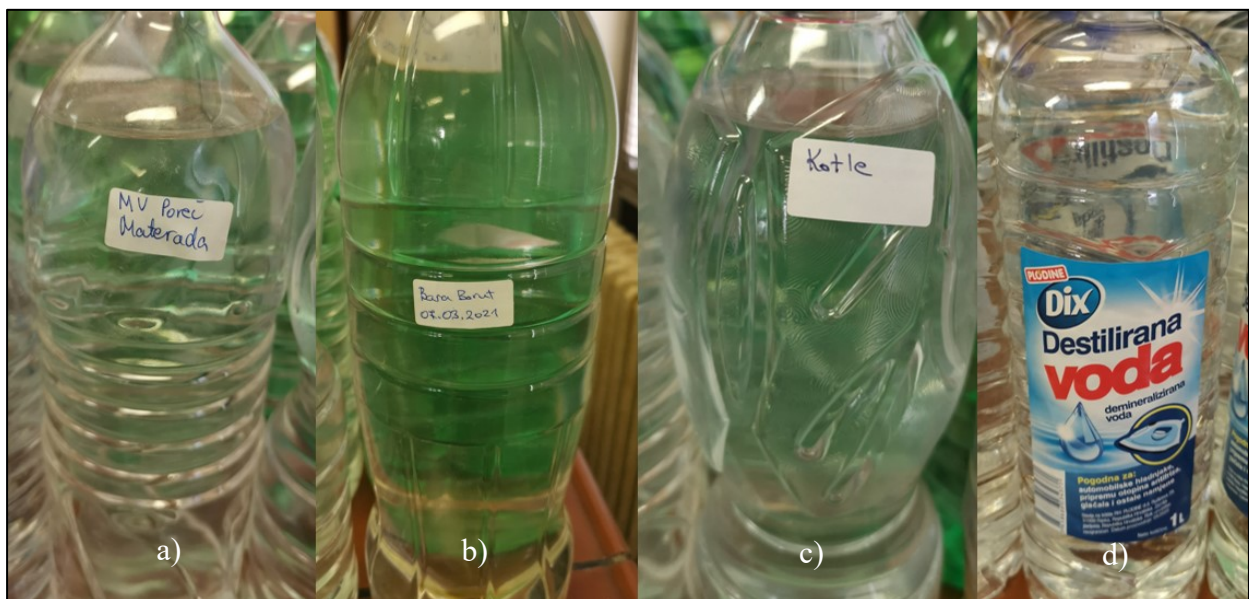
Ova tla imaju visoki postotak frakcije praha i gline. To su tla koja su sklona zbijanju, slabo su propusna i slabo prozračna. Ove karakteristike utječu na to da siva zemlja dugo zadržava vodu. (Slika 8.16). [105]



Slika 8.16. Frakcije tla sive zemlje [105]

Mediji u obliku tekućina predstavljaju stvarne uvjete u kojima bi se gabioni mogli nalaziti. Korištenjem gabiona na obalama ima puno prednosti nad betonskim zidovima (erozija betona). Zbog fleksibilnosti i poroznosti gabioni mogu apsorbirati značajne udare valova i vjetrova. Bistre vode karakteriziraju niske koncentracije otopljenih čestica tla i/ili algi, dok su zamućene vode obilježene visokim razinama otopljenih čestica. Primarni uzrok korozije čelika u morskoj vodi je otopljeni kisik. Prisutnost otopljenih klorida također je važan faktor jer je to glavni izvor otopljenih iona koji omogućavaju visoku vodljivost morske vode koja je potrebna za odvijanje korozije. Deaeracijom morske vode na nisku razinu ona postaje nekorozivna za čelik. Morska voda je bistra i sadrži manju količinu organskih tvari (Slika 8.17.a)).

Slatka voda iz stajaćica (jezera, bara ili lokvi) i tekućica (potoci i rijeke) može uzrokovati koroziju i najviše ovisi o otopljenom kisiku u vodi. Osim toga ovisi o postojanju krutih čestica u vodi (tekućica), brzini strujanja, temperaturi i prisutnosti organizama. U stajaćicama je često izražena zamućena voda žućkaste boje zbog velike prisutnosti organskih tvari (Slika 8.17.b)), dok su tekućice bistre (Slika 8.17.c)). U destiliranoj vodi uklonjene su mnoge nečistoće, čime se dobiva voda vrhunske čistoće (Slika 8.17.d)). Koristi se u industriji gdje je čistoća vode bitna jer naslage minerala mogu uzrokovati koroziju i oštećenja u kotlu. Ova voda idealno ne bi trebala biti ništa drugo nego molekule vodika i kisika, s razinom pH 7, bez dodatnih plinova, minerala ili zagađivača.



Slika 8.17. Čistoća voda za eksperiment

Kako je otopljen kisik u vodi važan faktor korozije, neki laboratoriji imaju razne načine aeracije i nadopunjavanja medija pri gravimetrijskom testiranju. Na taj se način dobivaju rezultati koji realnije prate uvjete okoline konstrukcije gabiona. U ovom eksperimentu to nije slučaj, što je jedan



od nedostataka, već se uzorci uranjanju u otopinu i ne diraju do kraja razdoblja eksperimenta. Na temelju toga se može zaključiti da će aktivnosti korozije uzoraka žice u ovom slučaju biti smanjene.

### 8.1. Postavljanje eksperimenta – 15.04.2021.

U eksperimentu su postojale tri vrste utoraka žice, dok je broj medija za ispitivanje bio osam. Kako bi rezultati gravimetrijskog ispitivanja i dobivanja prosječne brzine korozije bili točniji, za eksperiment su se postavljale po dvije staklene laboratorijske čaše (dalje u tekstu: čaše) iste kombinacije uzorka i medija (aritmetička sredina brzine korozije). Primjer bi bio postavljanje dvije čaše Savijenog dijela u crvenoj zemlji koja je natopljena destiliranom vodom. Ukupni broj čaša za ispitivanje bio je sljedeći:

$$\text{broj čaša} = \text{broj uzoraka} \times \text{broj medija} \times 2 = 3 \times 8 \times 2 = 48 \quad (8.1)$$

Broj potrebnih čaša bio je 48, a poželjno je bilo da su sve veličine iste kako bi uvjeti ispitivanja bili slični. U laboratoriju nije bilo toliko čaša iste veličine pa se nastojalo postaviti svaku vrstu uzorka žice u čaše iste veličine. Slika 8.18. prikazuje prazne čaše.



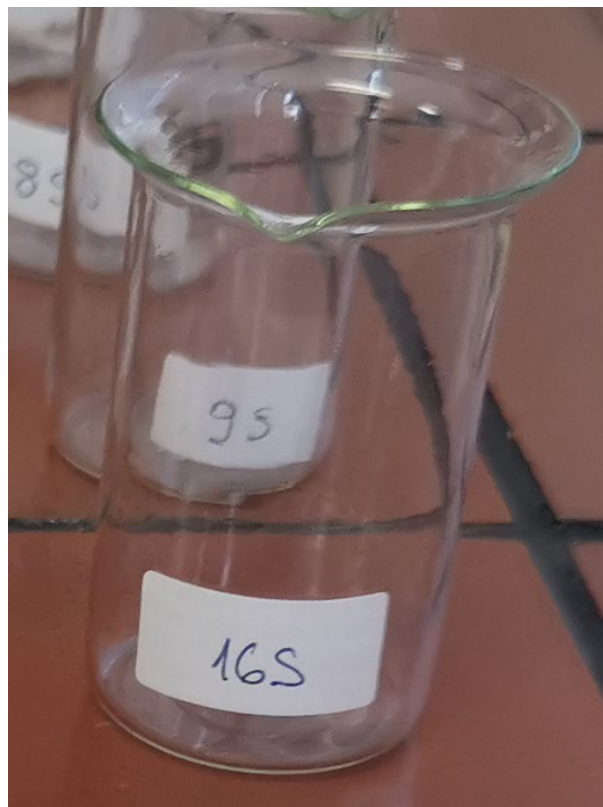
Slika 8.18. Prazne staklene laboratorijske čaše

Uzorci su se prije postavljanja u čaše označili brojevima pomoću vodootpornog markera, kako bi se kasnije u slučaju pogreške mogli vratiti na odgovarajuće mjesto (Slika 8.19). Brojevi označavaju vrstu medija u kojem se uzorak nalazi. Nije bilo potrebno pisati kratice S, K i K+S jer je vizualno očito o kojoj se vrsti uzorka radi.



*Slika 8.19. Označavanja uzoraka*

Na čaše se postavljala naljepnica koja je označavala broj uzorka i vrstu uzorka kraticama S, K i K+S (Slika 8.20). Pisanje kratica bilo je poželjno jer se dio uzorka postavljao u zemlju pa se na kraju eksperimenta ne bi mogli lako identificirati.



*Slika 8.20. Označavanje čaša*

Prije postavljanja uzoraka u čaše potrebno je bilo izmjeriti sve varijable potrebne za računski dio eksperimenta. Izračun brzine korozije obavljao se na temelju jednadžbe 4.14 (standard ASTM G31-21), no za svrhe ovog eksperimenta jednadžbu se prilagodilo mjernim jedinicama SI sustava. Slijedi modificirana jednadžba za izračun prosječne brzine korozije uzoraka [14]:

$$PBK = v_{kor} = \frac{\Delta m}{A \times t} \left[ \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \times \text{s}} \right] \quad (8.2)$$

Gdje je:

- $\Delta m$  – gubitak mase metala [g].
- $A$  – površina metala koja se troši [m<sup>2</sup>],
- $t$  – vrijeme izlaganja agresivnoj okolini [s].

Gubitak mase metala  $\Delta m$  dobiva se izračunom razlike početne mase uzoraka i mase uzoraka na kraju eksperimenta sa čišćenjem korozijskih produkata. Jednadžba slijedi:

$$\text{Gubitak mase metala} = \Delta m = m_1 - m_3 \text{ [g]} \quad (8.3)$$

Gdje je:

- $m_1$  – početna masa uzoraka [g],
- $m_3$  – masa uzorka na kraju eksperimenta sa čišćenjem korozijskih produkata [g].

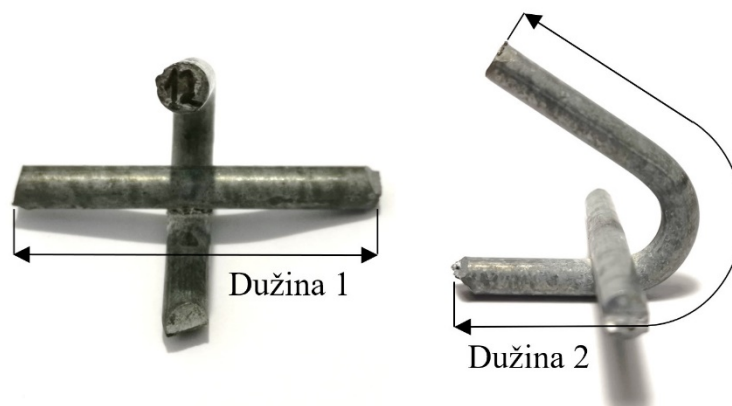
Vrijeme izlaganja agresivnoj okolini  $t$  određeno je vremenom trajanja eksperimenta. Kako je prije navedeno, početak eksperimenta bio je 15.04.2021, a kraj eksperimenta 24.08.2021. godine. Između ta dva datuma je 130 dana. Vrijeme za potrebe računanja trebalo je pretvoriti u sekunde, slijedi jednadžba:

$$t = 130 \text{ [dana]} \times 24 \text{ [h]} \times 60 \text{ [min]} \times 60 \text{ [s]} = 11232 \times 10^3 \text{ [s]} \quad (8.4)$$

Površinu žice uzorka bilo bi teško dobiti nekom direktnom metodom mjerenja ili je taj način mjerenja bio nedostupan u laboratoriju. Vrijednosti površine metala uzoraka žice određivale su se računski, preko poznatog promjera žice i mjerenjem duljine žice svakog pojedinog uzorka. Duljine žice mjerile su se čeličnim fleksibilnim metrom kako bi što vjernije pratio krivulju savijene žice, a time i duljinu žice. Savijeni dio činio je jedan komad žice, dok su Križni zavareni spoj i Križni zavareni spoj + savijeni dio činile dvije žice.

U ovom koraku, vrijednosti mjerenja nisu mogle biti precizne, no s obzirom da nema drugog načina mjerenja zadovoljavajuće su u svrhu eksperimenta. Podaci o svim vrijednostima vezanim eksperiment pisale su se ručno u tablice i zatim unosile u Microsoft Excel. Ovaj način spremanja vrijednosti na kraju eksperimenta je omogućio jednostavan i sažet pregled podataka te

izračunavanje površina uzoraka žice, gubitka mase i prosječne brzine korozije. Slika 8.21. prikazuje princip mjerenja duljine žice uzorka na uzorku 12K+S.



Slika 8.21. Mjerenje duljine žice uzorka 12K+S

Tablica 8.2. sadrži vrijednosti duljina žica uzoraka.

Tablica 8.2. Duljine žice uzoraka

Duljine žice uzoraka					
Uzorak broj	Savijeni dio	Križni zavareni spoj		Križni zavareni spoj + savijeni dio	
	Duljina 1 [mm]	Duljina 1 [mm]	Duljina 2 [mm]	Duljina 1 [mm]	Duljina 2 [mm]
1.	69	52	51,5	55	84
2.	51	51	54	55	95
3.	51,5	52	51,5	52	85
4.	53	51,5	54	54	92,5
5.	63	55	51	42	88,5
6.	60	52	55	46	97
7.	58,5	52	53	53	90
8.	60,5	53	48	52	86
9.	61	55	56	47	83
10.	54	58	55	45	90
11.	58	50	54	55	82
12.	60	48	57	47	83
13.	66	52	52	53	94
14.	56,5	47	55	54	85
15.	56	58,5	54	53	84
16.	58	53	57,5	48	92
		52,50	53,66	50,69	88,19
Prosjek	58,5	53,08		69,44	

Promjer pocinčane čelične žice gabiona bio je  $d = 5,5 \text{ mm} = 0,0055 \text{ m}$ . Za izračunavanje površine žice uzoraka  $P$  bio je potreban opseg žice  $O$ . Slijedi jednačina za opseg:

$$O = d \times \pi = 5,5 \times 3,14 = 17,2788 \text{ [mm]} = 0,0172788 \text{ [m]} \quad (8.5)$$

Broj mjesta rezanja žice za Savijeni dio bio je 2 a za Križni zavareni spoj i Križni zavareni spoj + savijeni dio bio je 4. Duljina svih žica odnosila se na Križni zavareni spoj i Križni zavareni spoj + savijeni dio, gdje se zbrajala duljina 1 i duljina 2, dok se za Savijeni dio uzimala jedina duljina 1. Duljine i opseg uvrštavali su se u metrima. Površinu žice uzoraka računalo se na sljedeći način:

$$\text{Površina} = P = \text{opseg žice} \times \text{duljina svih žica} + \text{broj mjesta rezanja} \times \left(\frac{d^2\pi}{4}\right) \text{ [m}^2\text{]} \quad (8.6)$$

Primjer računanja površine žice uzorka 12K+S je u nastavku:

$$P_{12K+S} = 0,0172788 \times (0,047 + 0,083) + 4 \times \left(\frac{0,0055^2\pi}{4}\right) = 2,34 \times 10^{-3} \text{ [m}^2\text{]} \quad (8.7)$$

Tablica 8.3. sadrži izračunate vrijednosti površina žica uzoraka.

Tablica 8.3. Površine žice uzoraka

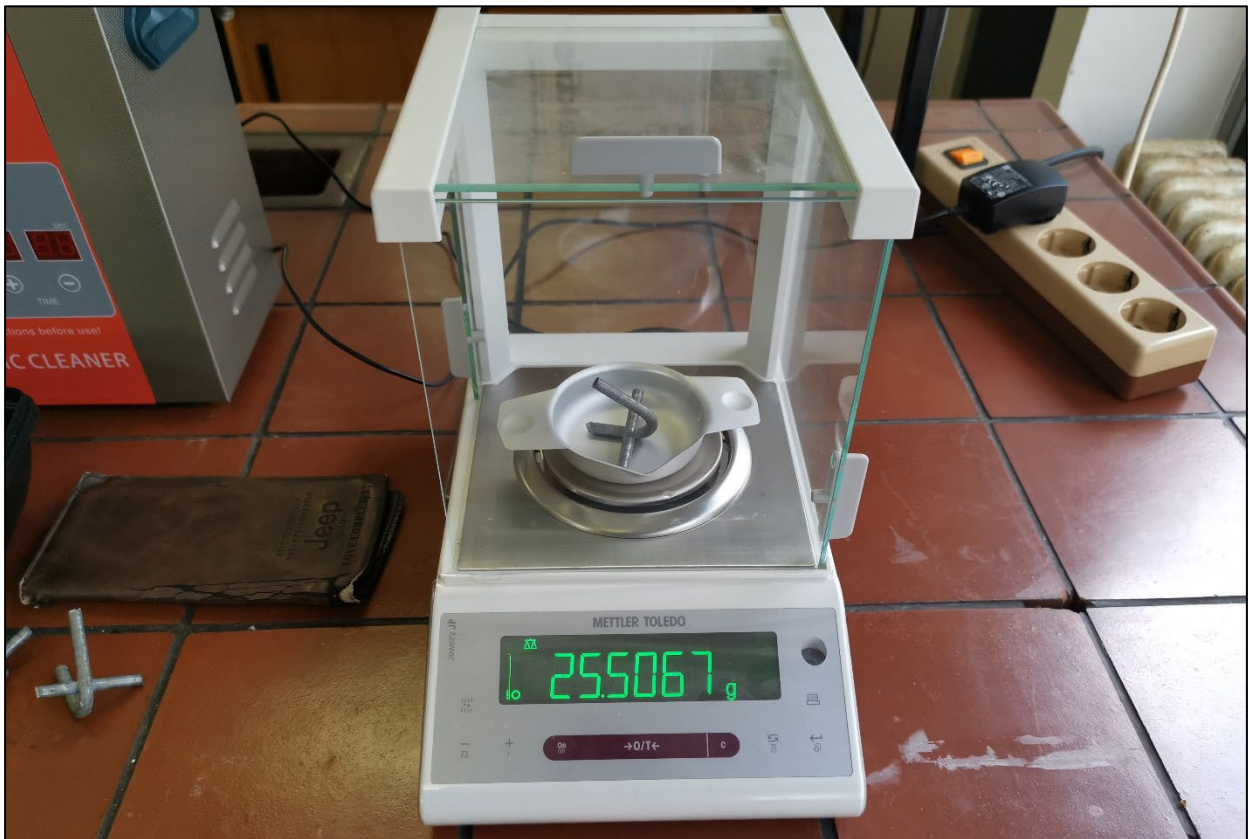
Površine žice uzoraka A [m <sup>2</sup> ]			
Uzorak broj	Savijeni dio	Križni zavareni spoj	Križni zavareni spoj + savijeni dio
1	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,88 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^{-3}$
2	$9,29 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-3}$
3	$9,37 \times 10^{-4}$	$1,88 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^{-3}$
4	$9,63 \times 10^{-4}$	$1,92 \times 10^{-3}$	$2,63 \times 10^{-3}$
5	$1,14 \times 10^{-3}$	$1,93 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-3}$
6	$1,08 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-3}$	$2,57 \times 10^{-3}$
7	$1,06 \times 10^{-3}$	$1,91 \times 10^{-3}$	$2,57 \times 10^{-3}$
8	$1,09 \times 10^{-3}$	$1,84 \times 10^{-3}$	$2,48 \times 10^{-3}$
9	$1,10 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-3}$
10	$9,81 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-3}$	$2,43 \times 10^{-3}$
11	$1,05 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^{-3}$
12	$1,08 \times 10^{-3}$	$1,91 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-3}$
13	$1,19 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-3}$	$2,64 \times 10^{-3}$
14	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^{-3}$
15	$1,02 \times 10^{-3}$	$2,04 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^{-3}$
16	$1,05 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,51 \times 10^{-3}$
Prosjeck	$1,06 \times 10^{-3}$	$1,93 \times 10^{-3}$	$2,49 \times 10^{-3}$

Zadnji korak pred postavljanje uzoraka žice u čaše bio je mjerenje njihove početne mase  $m_1$ . Mjerenje mase izvodilo se na preciznoj laboratorijskoj vagi *Mettler Toledo* (Slika 8.22.). Radilo se o izrazito preciznoj vagi i prije mjerenja ju je bilo potrebno kalibrirati.



*Slika 8.22. Mjerenje početne mase uzoraka žice i ručni unos u tablice*

Slika 8.23. prikazuje mjerenje mase uzorka 15K+S.



*Slika 8.23. Mjerenje početne mase uzorka 15K+S*

Tablica 8.4. sadrži izmjerene vrijednosti početne mase uzoraka  $m_1$ .

Tablica 8.4. Početne mase uzoraka  $m_1$

Početna masa uzoraka $m_1$ [g]			
Uzorak broj	Savijeni dio	Križni zavareni spoj	Križni zavareni spoj + savijeni dio
1	12,6319	20,1769	26,0103
2	9,0790	20,7341	28,2981
3	10,0705	21,1456	25,9853
4	9,5984	20,8682	27,6212
5	11,5085	20,8951	25,8260
6	10,7372	21,2186	27,1772
7	10,5459	20,7271	27,5570
8	11,1775	19,8761	25,8073
9	11,3803	22,1094	24,3697
10	9,7622	22,3959	25,3581
11	10,6024	20,6638	25,6451
12	10,9216	20,8999	24,3314
13	12,0645	20,5988	27,5323
14	10,4988	20,2230	26,0195
15	10,1684	22,3837	25,5067
16	10,7345	21,8773	26,3033
Prosjek	10,7176	21,0484	26,2093

Slika 8.24. prikazuje posložene čaše u laboratoriju prije punjenja medijem.



Slika 8.24. Posložene čaše u laboratoriju prije punjenja medijem

Tablica 8.5. prikazuje brojeve uzoraka žica i njihove pripadajuće medije ispitivanja.

Tablica 8.5. Broj uzorka i pripadajući medij ispitivanja

Uzorak broj	Medij	Uzorak broj	Medij
1	Crvena zemlja	9	Morska voda
2	Crvena zemlja	10	Morska voda
3	Crna zemlja	11	Voda iz bare
4	Crna zemlja	12	Voda iz bare
5	Bijela zemlja	13	Tekućica
6	Bijela zemlja	14	Tekućica
7	Siva zemlja	15	Destilirana voda
8	Siva zemlja	16	Destilirana voda

Sljedeći korak bilo je postavljanje uzorka žice u čaše. Kao primjer, kombinacija 3K+S sadržavala je uzorak žice Križni zavareni spoj + savijeni dio i kao medij crnu zemlju. Zemlja se postavljala u čašu prije uzorka žice kako ona kasnije ne bi dirala stijenku stakla (Slika 8.25).



Slika 8.25. Postavljanje uzorka 3K+S u čašu



Nakon postavljanja uzorka žice u čašu on se cijeli prekrio zemljom (Slika 8.26).



*Slika 8.26. Pokrivanje uzorka 3K+S sa zemljom*

U čašu uzoraka žice sa zemljom kao medijem ispitivanja dodavala se destilirana voda u svrhu simuliranja stvarnih uvjeta u zemlji (Slika 8.27).



*Slika 8.27. Dodavanje destilirane vode u uzorak 3K+S*

Kao primjer uzoraka žice s vodom kao medijem ispitivanja uzet je uzorak 9K+S (Slika 8.28). Uzorak žice postavljao se na sredini čaše da dira samo donju stijenku stakla te ga se cijelog pokriva s morskom vodom.



Slika 8.28. Postavljanje uzorka 3K+S u čašu

Slika 8.29. prikazuje neke od napunjenih čaša.



Slika 8.29. Napunjene čaše

Slika 8.30. prikazuje neke od napunjenih čaša s gornje strane.



*Slika 8.30. Napunjene čaše s gornje strane*

Slika 8.31. prikazuje sve napunjene čaše prije stavljanja laboratorijskog filma Parafilm®.



*Slika 8.31. Napunjene čaše prije stavljanja laboratorijskog filma Parafilm®*

Čaše je, nakon postavljanja uzoraka žice, bilo potrebno zabrtviti laboratorijskim filmom. Parafilm® je poluprozirni, fleksibilni laboratorijski film sastavljen od mješavine voskova i poliolefina (Slika 8.32). To je duktilna, savitljiva, netoksična i samobrtvljujuća termoplastika koja nema okusa i mirisa. Ima nevjerojatnu sposobnost rastezanja na više od 200 % svoje izvorne duljine. Može brtviti i držati se na posudama gotovo bilo kojeg oblika i materijala. Parafilm® na

propušta vlagu, ali ima propusnost plina, što je vrlo važno kako voda u eksperimentu ne bi isparila i ostavila uzorke suhima [106].



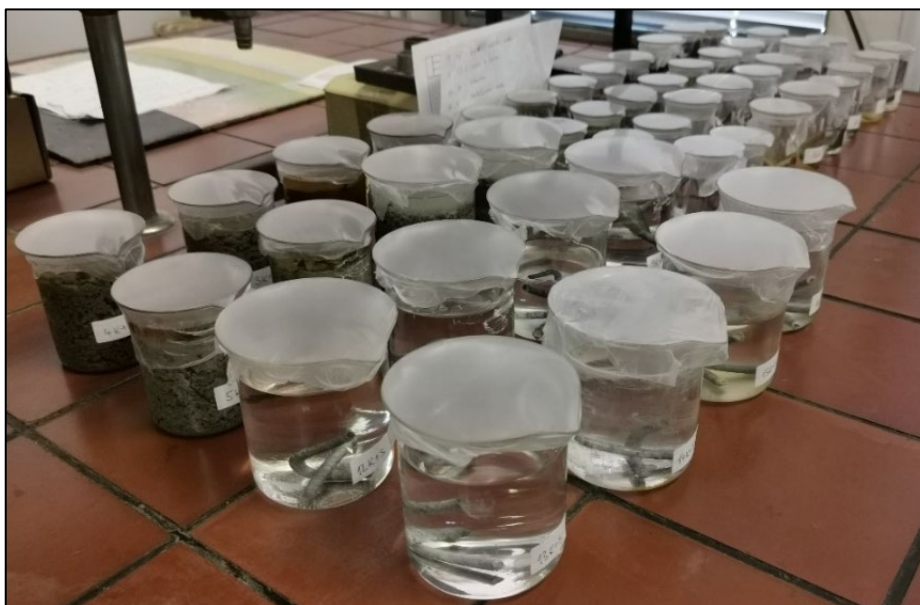
*Slika 8.32. Parafilm®*

Slika 8.33. prikazuje postavljeni Parafilm® na čašama.



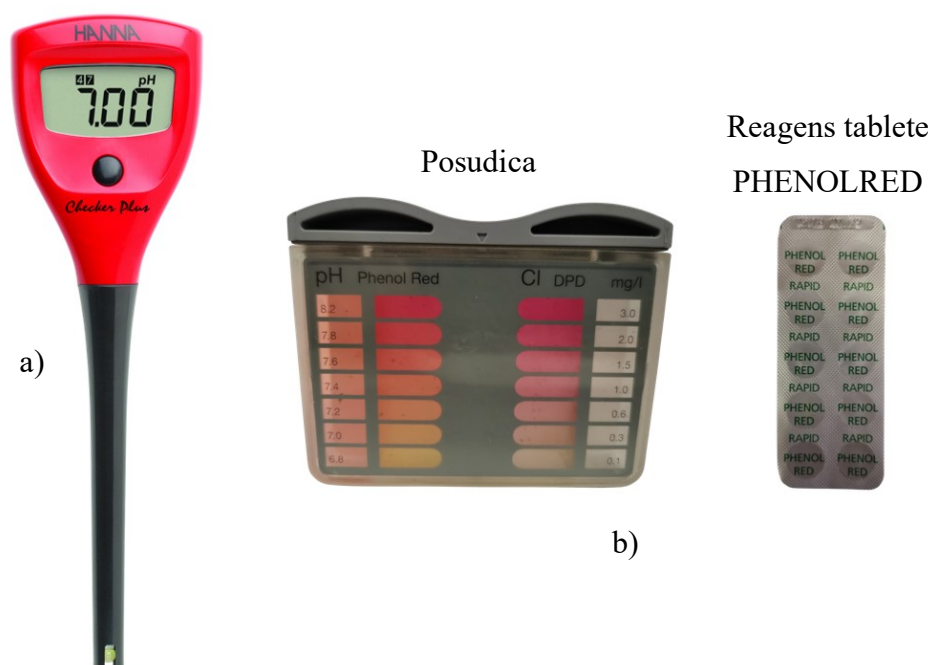
*Slika 8.33. Postavljeni Parafilm® na čašama*

Slika 8.34. prikazuje pripremljene i posložene čaše u laboratoriju.



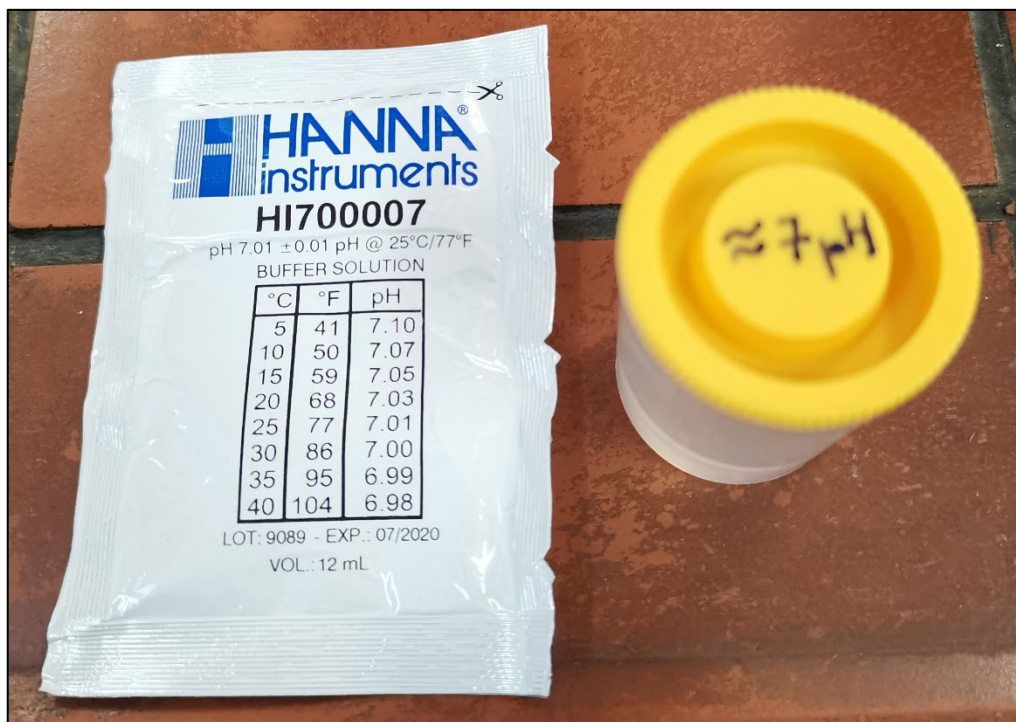
Slika 8.34. Pripremljene i posložene čaše u laboratoriju

Kako bi se na kraju eksperimenta lakše i točnije došlo do zaključaka o koroziji uzoraka žice mjerila se pH-vrijednost medija. Mjerenje pH-vrijednosti zemlje kao medija ispitivanja pripremalo se na sljedeći način: zemlja se u čaši miješala s destiliranom vodom i zatim pustila određeno vrijeme da se krute čestice slegnu, na kraju je ostala suspenzija vode i zemlje kojoj se odmah mjerila pH-vrijednost. Tekućinama se pH-vrijednost mjerila direktno. Mjerenje pH-vrijednosti provodilo se na dva načina, digitalnim pH mjerачem Hanna® Checker® Plus (Slika 8.35. a)) i reagens tabletama PHENOLRED za mjerenje pH-vrijednosti bazenske vode (Slika 8.35. b)).



Slika 8.35. Mjerači pH-vrijednosti

Prije mjerenja pH-vrijednosti digitalni pH mjerač Hanna® Checker® Plus bilo je potrebno kalibrirati, za što je služila tekućina nazvana pufer koja ima pH-vrijednost 7,01 (Slika 8.36). Donji se dio mjerača uronio u pufer i dalje se pratio postupak kalibracije na mjeraču.



Slika 8.36. Pufer HI700007 – pH 7,01

Nakon kalibracije mjerača potrebno je bilo pripremiti medije ispitivanja za mjerenje pH-vrijednosti, tj. suspenzije zemlje u vodi i ostale vode (Slika 8.37).



Slika 8.37. Priprema suspenzije zemlje u vodi i tekućine za mjerenje pH-vrijednosti

Odmah nakon pripremanja suspenzije zemlje počelo se sa mjerenjem pH-vrijednosti i ručnim unosom podataka u tablice. Za točnija mjerenja bilo je potrebno između svakog mjerenja medija isprati vrh mjerača, osušiti ga i ponovno kalibrirati.

Slika 8.38. prikazuje primjer mjerenja pH-vrijednosti vode pH mjerачem Hanna® Checker® Plus.



Slika 8.38. Mjerenje pH-vrijednosti vode pH mjerачem Hanna® Checker® Plus

Tablica 8.6. sadrži izmjerene pH-vrijednosti pH mjerачem Hanna® Checker® Plus nakon 5 sekundi uranjanja u suspenziju zemlje ili vodu.

Tablica 8.6. Izmjerene pH-vrijednosti pH mjerачem Hanna® Checker® Plus

pH mjerач Hanna® Checker® Plus		
Uzorak broj	Medij	pH
1	Crvena zemlja + destilirana voda	8,06
2	Crna zemlja + destilirana voda	8,5
3	Bijela zemlja + destilirana voda	8,15
4	Siva zemlja + destilirana voda	8,4
5	Morska voda	7,95
6	Voda iz bare	8,04
7	Tekućica	8,09
8	Destilirana voda	6,83

Mjerenje pH-vrijednosti reagens tabletama PHENOLRED za mjerenje pH-vrijednosti bazenske vode obavljalo se na sljedeći način: tekućina se dodavala u lijevu stranu posudice (pH Phenol Red) i u nju se ubacivala reagens tableta PHENOLRED, tada se posudica začepila i izmiješala. PH-

vrijednost se očitavala na skali pH-vrijednosti posudice uspoređivanjem boje. Ovo nije precizna metoda mjerenja pH-vrijednosti. Slika 8.39. prikazuje mjerenje pH-vrijednosti destilirane vode.



Slika 8.39. Mjerenje pH-vrijednosti destilirane vode reagens tabletama PHENOLRED

Tablica 8.6. sadrži izmjerene pH-vrijednosti reagens tabletama PHENOLRED za mjerenje pH-vrijednosti bazenske vode. Suspenzije zemlje u vodi nisu mjerene ovom metodom. Primjećuje se da rezultati mjerenja pH-vrijednosti nisu isti, osim destilirane vode.

Tablica 8.7. Izmjerene pH-vrijednosti reagens tabletama PHENOLRED

pH mjerač za bazene - reagens tablete PHENOLRED		
Uzorak broj	Medij	pH
1	Crvena zemlja + destilirana voda	/
2	Crna zemlja + destilirana voda	/
3	Bijela zemlja + destilirana voda	/
4	Siva zemlja + destilirana voda	/
5	Morska voda	8,2
6	Voda iz bare	7,4
7	Tekućica	7,6
8	Destilirana voda	6,8

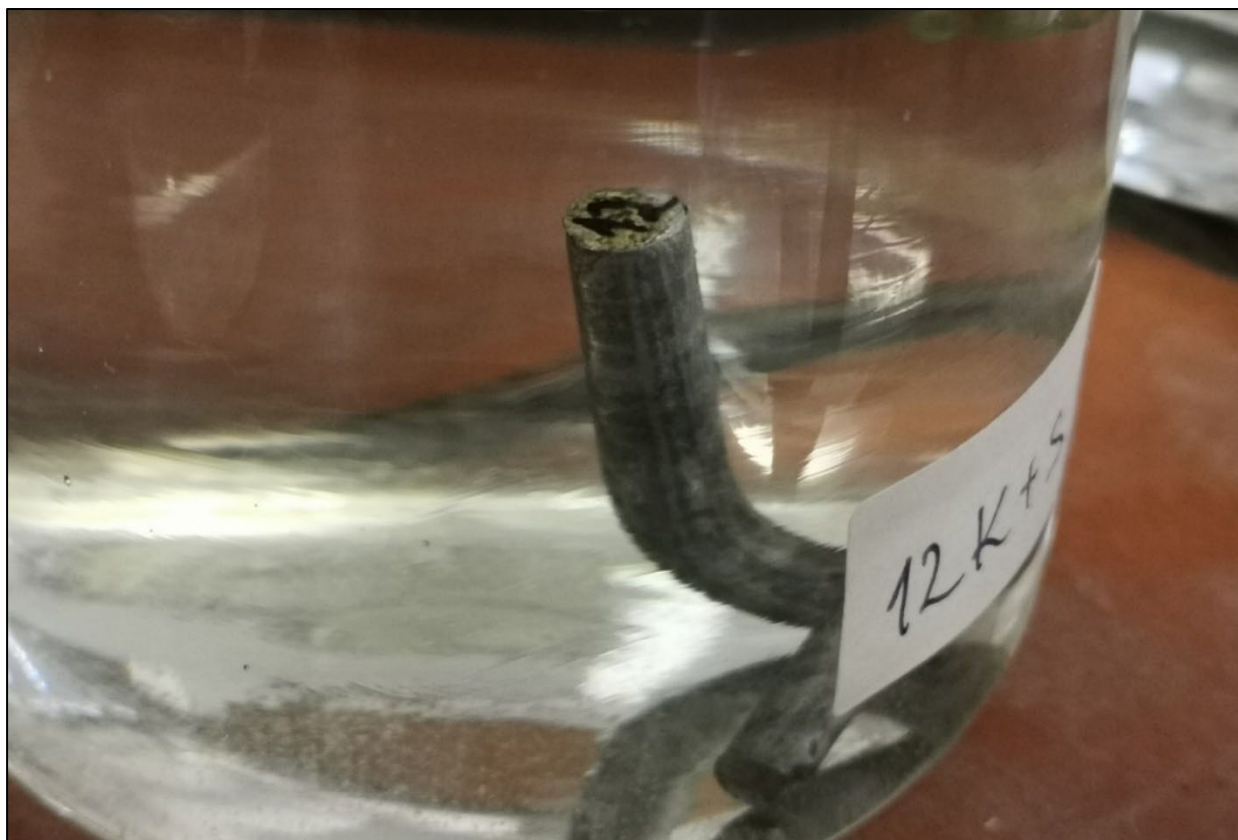
## 8.2. Pregledi tijekom trajanja eksperimenta

Tijekom trajanja eksperimenta bilo je potrebno pregledati čaše u slučaju pucanja laboratorijskog filma što bi uzrokovalo isparavanje tekućine. Provjeravalo se korozijsko ponašanje svih slabih točaka na uzorcima žice što se dokumentiralo fotografiranjem. Dokumentirali su se samo oni uzorci koji su prikazivali neke značajne pojave korozijskih ili drugih produkata.



### 8.2.1. Prvi pregled - 28.04.2021.

Prvi pregled bio je dva tjedna nakon postavljanja eksperimenta. Nije bilo popucalih laboratorijskih filmova i svi su uzorci bili napunjeni vodom. Na uzorku 12K+S primjećivali su se slabi znakovi korozije pored označenog broja 12, tj. na rubu žice (Slika 8.40).



*Slika 8.40. Prvi pregled – 12K+S – slabi znakovi korozije na rubu žice*

Uzorak 16S prikazivao je bijele precipitate na žici. Precipitati su se stvarali na mjestima gdje je žica savijana i oštećena klizanjem pri proizvodnji mreža za gabione (Slika 8.41). Ova vrsta bijele korozije nastaje kada površine cinka nemaju dovoljno vremena da u potpunosti razviju zaštitni karbonatni sloj, što je u destiliranoj vodi jako izraženo jer je demineralizirana. Korodiranje je intenzivnije nego u većini voda tekućica i stajaćica koje sadrže određene soli i stvaraju kamenac. U ovom slučaju je stvaranje zaštitnog sloja bilo još više otežano jer nema aeracije vode. Umjesto toga, površina je ostala sa slojem cinkovog hidroksida, koji ima bijeli, praškasti izgled. To se obično događa zbog nedostatka zraka (kisika) na površini cinka [107].

Zaključilo se da je bijeli precipitat u stvarnosti bijeli korozijski produkt cinka, cinkov hidroksid, koji se još naziva bijela korozija. Bijelu koroziju obično se može ukloniti izlaganjem naslaga korozije zraku ili svjetlu. [108]

Uzorak žice 16S prikazivao je bijelu koroziju cinka na slabim točkama žice (Slika 8.41).



*Slika 8.41. Prvi pregled – 16S - bijela korozija cinka na slabim točka žice*

Uzorak žice 15S prikazivao je veće količine bijele korozije (Slika 8.42).



*Slika 8.42. Prvi pregled – 15S - bijela korozija cinka*

### 8.2.2. Drugi pregled - 20.05.2021.

Drugi pregled bio je pet tjedana nakon postavljanja eksperimenta. Na uzorku 15S primjećivali su se znakovi bijele korozije cinka na mjestu savijanja žice (Slika 8.43).



*Slika 8.43. Drugi pregled – 15S – znakovi bijele korozije cinka na mjestu savijanja žice*

Uzorak žice 15K prikazivao je veće količine bijele precipitacije (Slika 8.44).



*Slika 8.44. Drugi pregled – 15K – veće količine bijele korozije*

Uzorak žice 9K prikazivao je slabe znakove korozije pored elektrootporno zavarenog spoja (Slika 8.45).



*Slika 8.45. Drugi pregled – 9K – slabi znakove korozije pored zavarenog spoja*

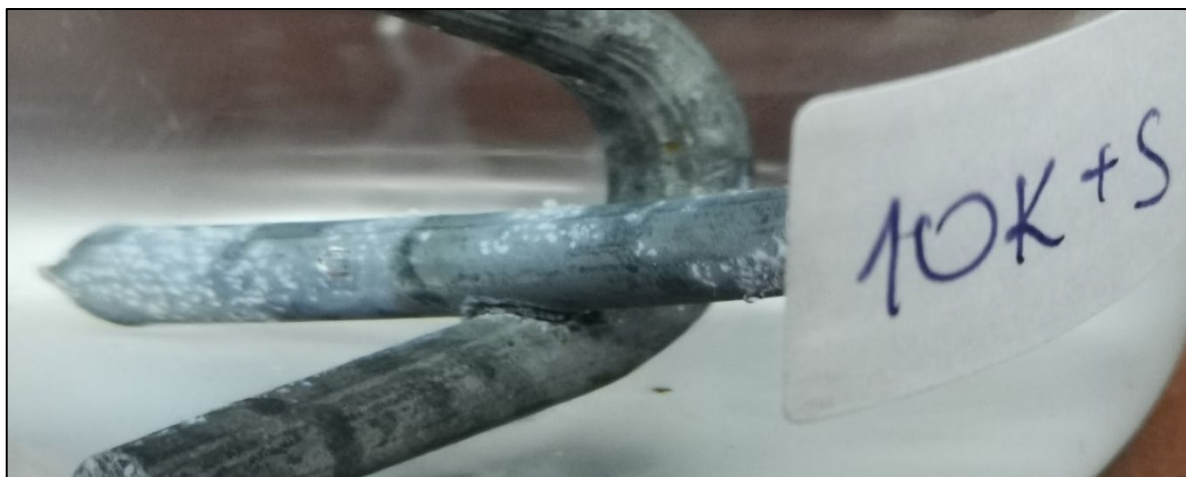
Uzorak žice 12S nije prikazivao nikakve znakove korozije na mjestu savijanja (Slika 8.46).



*Slika 8.46. Drugi pregled – 12S – nema znakova korozije na mjestu savijanja*

### 8.2.3. Treći pregled - 10.06.2021.

Treći pregled bio je osam tjedana nakon postavljanja eksperimenta. Na uzorku 10K+S primjećivali su se znakovi kristalizacije morske soli na površini žice i slabi točkasti znakovi korozije (Slika 8.47).



*Slika 8.47. Treći pregled – 10K+S – znakovi kristalizacije morske soli na površini žice*

Uzorak žice 16K na mjestu rezanja škarama dodirivao je stijenku staklene čaše i pokazivao znakove korozije (Slika 8.48). Voda je dobila narančastu nijansu zbog oksida željeza nastalih korozijom na rubovima žice.



*Slika 8.48. Treći pregled – 16K – korozija na mjestu dodira žice i stijenke čaše*

Neki su od laboratorijskih filmova na čašama popucali, zamijenilo ih se novima i nadodana je voda u slučaju kada je nedostajala.

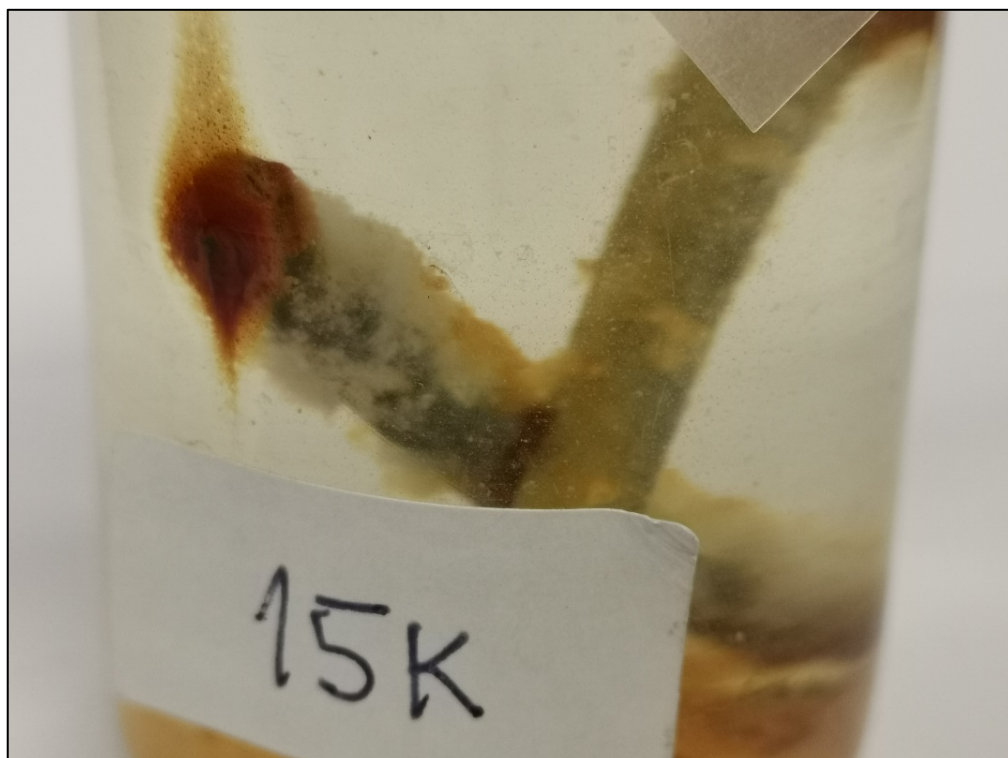
#### 8.2.4. Četvrti pregled - 11.07.2021.

Četvrti pregled bio je dvanaest tjedana nakon postavljanja eksperimenta. Na uzorku 2K+S došlo je do pucanja laboratorijskog filma, no nije isparila sva voda pa su zemlja i uzorak žice još bili natopljeni vodom. Pucanje laboratorijskog filma dalo je mjesta skromnom rastu vegetacije na crvenici (Slika 8.49). Zamijenio se laboratorijski film i nadolilo malo destilirane vode.



*Slika 8.49. Četvrti pregled – 2K+S – skroman rast vegetacije na crvenici*

Uzorak žice 15K prikazuje veće količine bijele precipitacije i korozijske na rubu žice (Slika 8.50).



*Slika 8.50. Četvrti pregled – 15K – veće količine bijele precipitacije*

Na uzorku 16S primijećeni su se znakovi bijele korozije cinka na mjestu savijanja žice (Slika 8.51).



*Slika 8.51. Četvrti pregled – 16S – znakovi bijele korozije cinka na mjestu savijanja žice*

Na uzorku 15K+S primjećivali su se znakovi korozije na mjestu gdje je žica prethodno oštećena brusnom pločom (Slika 8.52).



*Slika 8.52. Četvrti pregled – 15K+S – korozija zbog oštećenja brusnom pločom*

Na uzorku 10K+S primijetili su se povećani znakovi kristalizacije morske soli na površini žice, dok su slabi točkasti znakovi korozije nestali (Slika 8.53).



*Slika 8.53. Četvrti pregled – 10K+S – nastavak kristalizacije morske soli na površini žice*

To je bio zadnji pregled uzoraka žice i slijedi kraj eksperimenta 23.08.2021., do kojeg je bilo još 6 tjedana. Velik je broj laboratorijskih filmova na čašama popucao ili se otpustio, zato je trebalo sve sumnjive filmove zamijeniti novima kako bi izdržali još 6 tjedana do kraja eksperimenta po ljetnim vrućinama (Slika 8.54).



*Slika 8.54. Završetak četvrtog pregleda i zamjena laboratorijskih filmova*

### **8.3. Kraj eksperimenta – 23.08.2021.**

Kraj eksperimenta bio je osamnaest tjedana nakon postavljanja eksperimenta. Puno je laboratorijskih filmova puklo pa je u tim čašama voda djelomično ili potpuno isparila (Slika 8.55.).



*Slika 8.55. Zatečene čaše na kraju eksperimenta*



### 8.3.1. Izgled čaša na kraju eksperimenta

Slika 8.56. prikazuje slike čaša Savijenog dijela na kraju eksperimenta. Uzorci 15 i 16S se ističu jer je voda bila narančaste nijanse zbog oksida željeza, oba su uzorka bila u destiliranoj vodi.



Slika 8.56. Čaše Savijenog dijela na kraju eksperimenta

Slika 8.57. prikazuje slike čaša Križnog zavarenog spoja na kraju eksperimenta. Uzorci 15 i 16K opet su se isticali zbog oksida željeza u destiliranoj vodi.



Slika 8.57. Čaše Križnog zavarenog spoja na kraju eksperimenta

Slika 8.58. prikazuje slike čaša Križnog zavarenog spoja + savijenog dijela na kraju eksperimenta. Uzorci 15 i 16K+S opet su se isticali zbog oksida željeza u destiliranoj vodi. Ovi uzorci su bili postavljeni u veće čaše pa je laboratorijski film lakše pucao. Uzorci 8K+S, 12K+S i 15K+S su se zbog pucanja laboratorijskog filma u potpunosti osušili, dok su uzorci 3K+S, 4K+S i 10K+S bili djelomično osušeni.



Slika 8.58. Čaše Križnog zavarenog spoja + savijeni dio na kraju eksperimenta

Uzorci u destiliranoj vodi imali su najviše korozijske aktivnosti i korozijskog produkta, dok je od svih uzoraka u destiliranoj vodi uzorak 15K imao najviše korozijskog produkta (Slika 8.59.).



*Slika 8.59. Uzorak 15K na kraju eksperimenta*

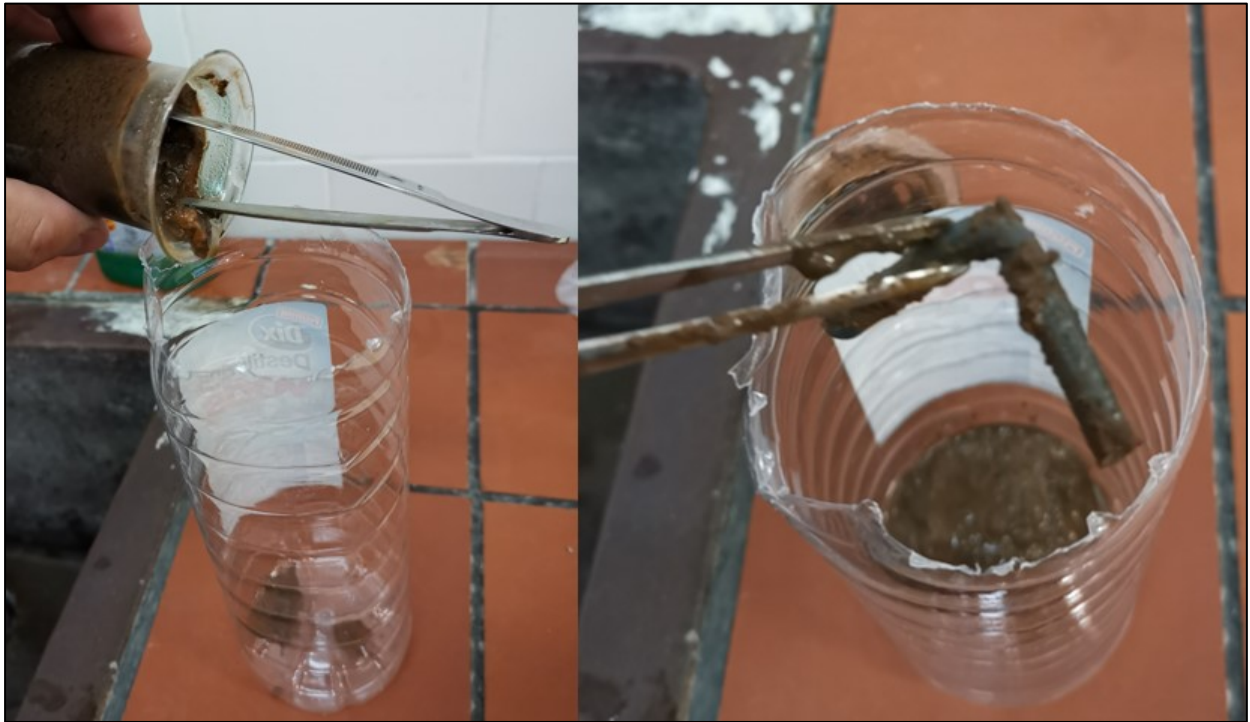
### 8.3.2. Vađenje uzoraka iz čaša, lagano ispiranje i sušenje

Prvi korak u vađenju uzoraka žice iz čaše bio je odstranjivanje laboratorijskog filma i pražnjenje vode (Slika 8.60).



*Slika 8.60. Odstranjivanje laboratorijskog filma i pražnjenje vode iz čaše*

Drugi korak je bio izvlačenje uzoraka žice iz zemlje pomoću pincete i zbrinjavanje zemlje u prazne boce (Slika 8.61).



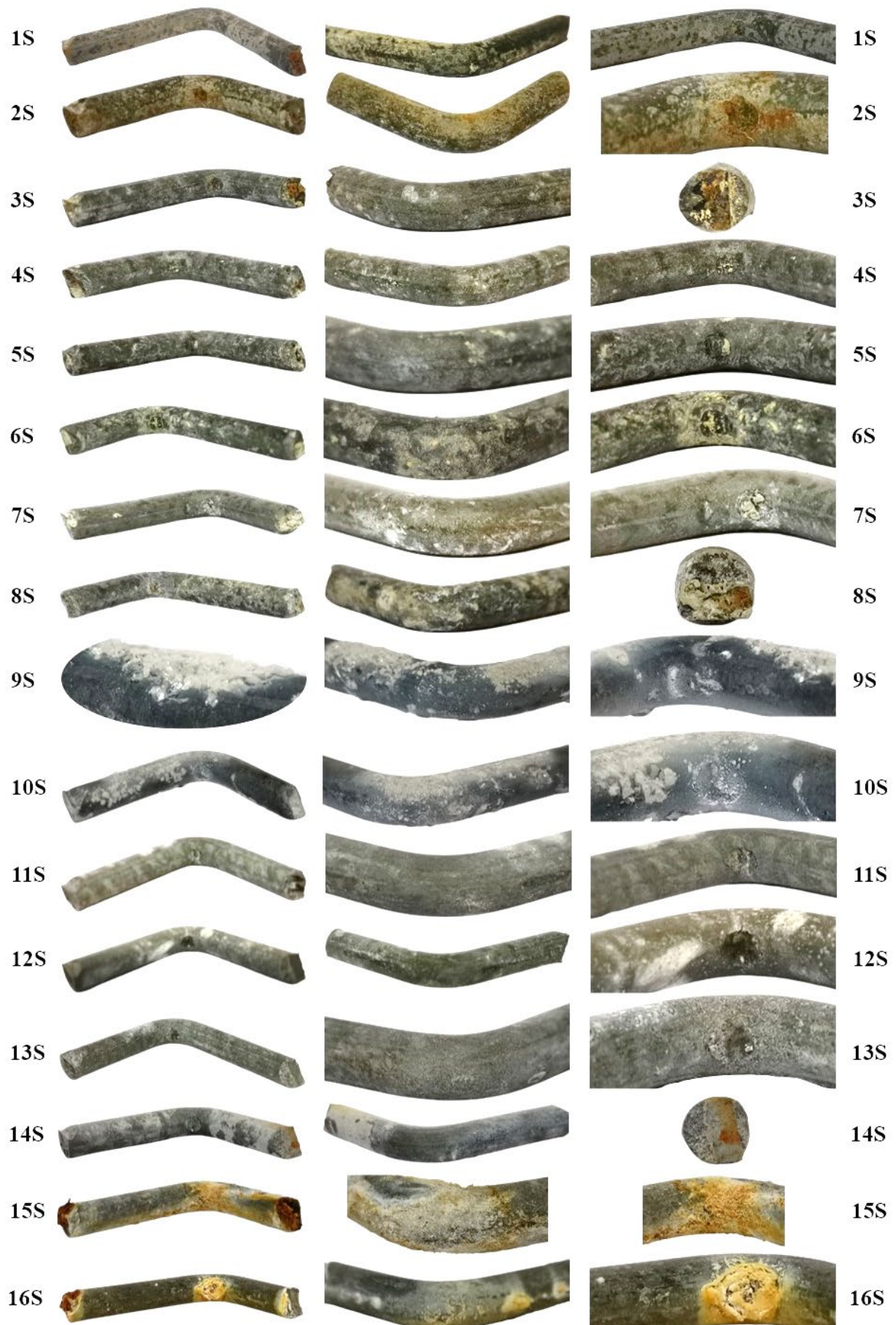
*Slika 8.61. Izvlačenje uzoraka žice i zbrinjavanje zemlje*

Treći korak je bio lagano ispiranje uzoraka žice kako bi se što manje utjecalo na stvorene korozijske produkte prije mjerenja mase. Isprane uzorke žice postavljalo se na krpu dok se potpuno nisu osušili (Slika 8.62).



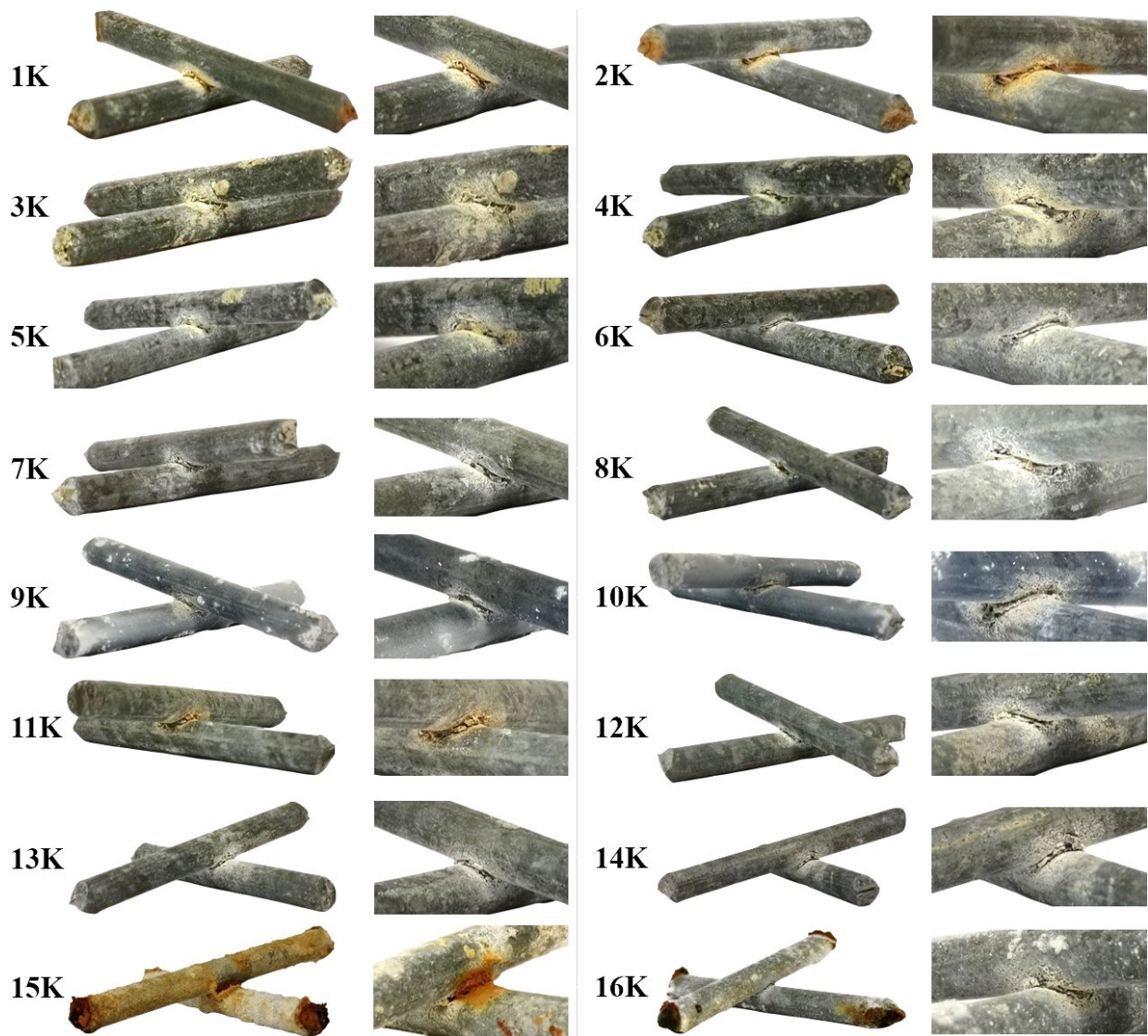
*Slika 8.62. Sušenje uzoraka žice Savijenog dijela*

Slika 8.63. prikazuje osušene Savijene dijelove na kraju eksperimenta.



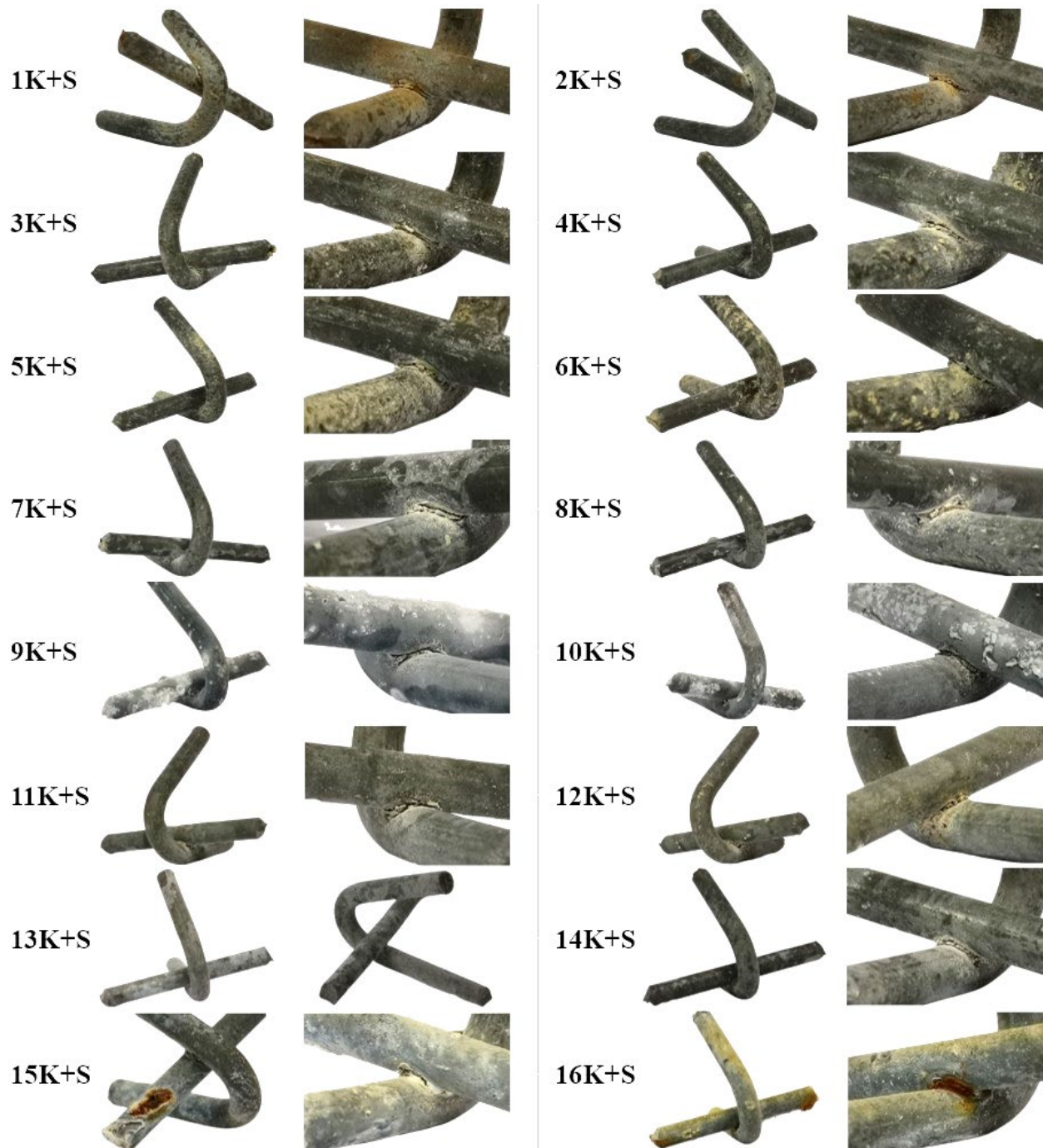
*Slika 8.63. Savijeni dijelovi na kraju eksperimenta*

Slika 8.64. prikazuje osušene Križne zavarene spojeve na kraju eksperimenta.



*Slika 8.64. Križni zavareni spojevi na kraju eksperimenta*

Slika 8.65. prikazuje osušene Križne zavarene spojeve + savijeni dio na kraju eksperimenta.



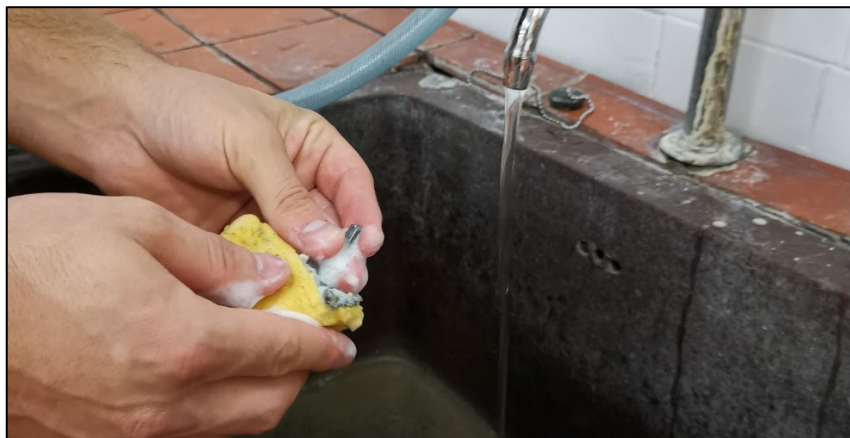
Slika 8.65. Križni zavareni spojevi + savijeni dijelovi na kraju eksperimenta

Osim na uzorcima u destiliranoj vodi, ni na kojem uzorku na području gdje je on elektrootporno zavaren nije se primjećivala značajna korozija. Može se zaključiti da Crapal prevlaka dobro radi svoj posao, naravno uz točne parametre zavarivanja.



### 8.3.3. Mjerenje mase uzoraka žice na kraju eksperimenta

Masa uzoraka mjerila se prije i nakon skidanja korozivskih produkata ili nataloženih tvari na površini žice. Skidanje korozivskih produkata obavljalo se deterdžentom i grubom spužvom ispod mlaza vode (Slika 8.66). Ovo možda nije bila najbolja metoda ali je najjednostavnija. Korištenjem ultrazvučnog čistača ili odgovarajućeg čistača korozije dobili bi se točniji rezultati.



Slika 8.66. Skidanje korozivskog produkta s uzoraka žice

Tablica 8.8. sadrži mase uzoraka sa i bez korozivskih produkata Savijenog dijela.

Tablica 8.8. Mase uzoraka sa i bez korozivskih produkata Savijenog dijela

Uzorak	Početna masa $m_1$ [g]	Masa sa korozivskim produktima $m_2$ [g]	Masa bez korozivskih produkata $m_3$ [g]
1S	12,6319	12,6268	12,6200
2S	9,0790	9,0903	9,0844
3S	10,0705	10,0545	10,0513
4S	9,5984	9,5669	9,5656
5S	11,5085	11,4740	11,4701
6S	10,7372	10,6976	10,6920
7S	10,5459	10,5464	10,5429
8S	11,1775	11,1891	11,1737
9S	11,3803	11,3998	11,3804
10S	9,7622	9,7821	9,7640
11S	10,6024	10,6144	10,6132
12S	10,9216	10,9396	10,9357
13S	12,0645	12,0824	12,0762
14S	10,4988	10,5202	10,5164
15S	10,1684	10,1635	10,1420
16S	10,7345	10,7422	10,7264
Prosjek	10,7176	10,7181	10,7096

Tablica 8.9. sadrži mase uzoraka K i K+S sa i bez korozivskih produkata.

Tablica 8.9. Mase uzoraka K i K+S sa i bez korozivskih produkata

Uzorak	Početna masa $m_1$ [g]	Masa sa korozivskim produktima $m_2$ [g]	Masa bez korozivskih produkata $m_3$ [g]
1K	20,1769	20,1575	20,1436
2K	20,7530	20,7341	20,7168
3K	21,1942	21,1456	21,1154
4K	20,9097	20,8682	20,8400
5K	20,9529	20,8951	20,8853
6K	22,0778	21,2186	21,2085
7K	20,7257	20,7271	20,7177
8K	19,8749	19,8761	19,8626
9K	21,2810	22,1094	22,0762
10K	22,3623	22,3959	22,3616
11K	20,6511	20,6638	20,6591
12K	20,8743	20,8999	20,8878
13K	20,5749	20,5988	20,5899
14K	20,2021	20,2230	20,2152
15K	22,3923	22,3837	22,2992
16K	21,8983	21,8773	21,8249
Prosjek	21,0563	21,0484	21,0252
Uzorak	Početna masa $m_1$ [g]	Masa sa korozivskim produktima $m_2$ [g]	Masa bez korozivskih produkata $m_3$ [g]
1K+S	26,0103	26,0202	26,0049
2K+S	28,2981	28,2505	28,2408
3K+S	25,9853	25,9358	25,9094
4K+S	27,6212	27,5307	27,5145
5K+S	25,8260	25,7474	25,7162
6K+S	27,1772	27,0990	27,0590
7K+S	27,5570	27,5624	27,5426
8K+S	25,8073	25,8097	25,7941
9K+S	24,3697	24,4118	24,3868
10K+S	25,3581	25,4229	25,3771
11K+S	25,6451	25,6696	25,6597
12K+S	24,3314	24,3554	24,3484
13K+S	27,5323	27,5890	27,5688
14K+S	26,0195	26,0433	26,0369
15K+S	25,5067	25,5210	25,4888
16K+S	26,3033	26,3103	26,2808
Prosjek	26,2093	26,2049	26,1831

#### 8.4. Analiza masa i prosječnih brzina korozije uzoraka žice

Primijetilo se da su mase nekih uzoraka žice veće na kraju eksperimenta nego na samom početku. To može biti zbog taloženja tvari na uzorku žice koje se nisu odstranile deterdžentom i grubom spužvom ili zbog neke pogreške u procesu mjerenja mase. Na temelju izmjerenih vrijednosti mase uzoraka žice izračunavao se PBK prema izrazu 8.2. Odlučeno je da će negativne vrijednosti PBK označavati pad mase uzorka žice zbog korozije, dok pozitivne vrijednosti PBK označavaju povećanje mase uzorka, na ovaj je način lakše pratiti tablicu. Rang lista počinje od uzorka žice koji je najviše izgubio mase (Rang broj 1) do onoga koji je najmanje izgubio ili čak dobio na masi (Rang 16). Tablica 8.10. sadrži izračunate prosječne brzine korozije Savijenog dijela.

Tablica 8.10. PBK Savijenog dijela

Uzorak	Početna masa $m_1$ [g]	Masa bez korozijskih produkata $m_3$ [g]	PBK $v_{kor}$ [ $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]	Rang	Medij
1S	12,6319	12,6200	$-8,55 \times 10^{-7}$	6	Crvena zemlja
2S	9,0790	9,0844	$+5,18 \times 10^{-7}$	12	Crvena zemlja
3S	10,0705	10,0513	$-1,82 \times 10^{-6}$	5	Crna zemlja
4S	9,5984	9,5656	$-3,03 \times 10^{-6}$	2	Crna zemlja
5S	11,5085	11,4701	$-3,01 \times 10^{-6}$	3	Bijela zemlja
6S	10,7372	10,6920	$-3,71 \times 10^{-6}$	1	Bijela zemlja
7S	10,5459	10,5429	$-2,52 \times 10^{-7}$	9	Siva zemlja
8S	11,1775	11,1737	$-3,10 \times 10^{-7}$	8	Siva zemlja
9S	11,3803	11,3804	$+8,08 \times 10^{-9}$	10	Morska voda
10S	9,7622	9,7640	$+1,63 \times 10^{-7}$	11	Morska voda
11S	10,6024	10,6132	$+9,16 \times 10^{-7}$	14	Voda iz bare
12S	10,9216	10,9357	$+1,16 \times 10^{-6}$	15	Voda iz bare
13S	12,0645	12,0762	$+8,77 \times 10^{-7}$	13	Tekućica
14S	10,4988	10,5164	$+1,53 \times 10^{-6}$	16	Tekućica
15S	10,1684	10,1420	$-2,32 \times 10^{-6}$	4	Destilirana voda
16S	10,7345	10,7264	$-6,87 \times 10^{-7}$	7	Destilirana voda

Najviše mase kod Savijenih dijelova izgubio je uzorak 6S u bijeloj zemlji, dok je uzorak 14S u tekućici dobio najviše mase. Uzorci Savijenih dijelova općenito imaju najveću prosječnu brzinu korozije u crnoj i bijeloj zemlji te destiliranoj vodi. Najmanje prosječne brzine korozije općenito se očituju u morskoj vodi, vodi iz bare i tekućici.

Tablica 8.11. sadrži izračunate prosječne brzine korozije uzoraka K i K+S.

Tablica 8.11. PBK uzoraka K i K+S

Uzorak	Početa masa $m_1$ [g]	Masa bez korozijskih produkata $m_3$ [g]	PBK $v_{kor}$ [ $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]	Rang	Medij
1K	20,1769	20,1436	$-1,57 \times 10^{-6}$	8	Crvena zemlja
2K	20,7530	20,7168	$-1,69 \times 10^{-6}$	7	Crvena zemlja
3K	21,1942	21,1154	$-3,73 \times 10^{-6}$	3	Crna zemlja
4K	20,9097	20,8400	$-3,24 \times 10^{-6}$	5	Crna zemlja
5K	20,9529	20,8853	$-3,12 \times 10^{-6}$	6	Bijela zemlja
6K	22,0778	21,2085	$-3,98 \times 10^{-5}$	1	Bijela zemlja
7K	20,7257	20,7177	$-3,73 \times 10^{-7}$	10	Siva zemlja
8K	19,8749	19,8626	$-5,95 \times 10^{-7}$	9	Siva zemlja
9K	21,2810	22,0762	$+3,52 \times 10^{-5}$	16	Morska voda
10K	22,3623	22,3616	$-3,04 \times 10^{-8}$	11	Morska voda
11K	20,6511	20,6591	$+3,76 \times 10^{-7}$	12	Voda iz bare
12K	20,8743	20,8878	$+6,30 \times 10^{-7}$	14	Voda iz bare
13K	20,5749	20,5899	$+7,06 \times 10^{-7}$	15	Tekućica
14K	20,2021	20,2152	$+6,28 \times 10^{-7}$	13	Tekućica
15K	22,3923	22,2992	$-4,07 \times 10^{-6}$	2	Destilirana voda
16K	21,8983	21,8249	$-3,26 \times 10^{-6}$	4	Destilirana voda
Uzorak	Početa masa $m_1$ [g]	Masa bez korozijskih produkata $m_3$ [g]	PBK $v_{kor}$ [ $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]	Rang	Medij
1K+S	26,0103	26,0049	$-1,93 \times 10^{-7}$	10	Crvena zemlja
2K+S	28,2981	28,2408	$-1,90 \times 10^{-6}$	5	Crvena zemlja
3K+S	25,9853	25,9094	$-2,74 \times 10^{-6}$	4	Crna zemlja
4K+S	27,6212	27,5145	$-3,62 \times 10^{-6}$	3	Crna zemlja
5K+S	25,8260	25,7162	$-4,16 \times 10^{-6}$	1	Bijela zemlja
6K+S	27,1772	27,0590	$-4,10 \times 10^{-6}$	2	Bijela zemlja
7K+S	27,5570	27,5426	$-5,00 \times 10^{-7}$	8	Siva zemlja
8K+S	25,8073	25,7941	$-4,74 \times 10^{-7}$	9	Siva zemlja
9K+S	24,3697	24,3868	$+6,50 \times 10^{-7}$	14	Morska voda
10K+S	25,3581	25,3771	$+6,97 \times 10^{-7}$	15	Morska voda
11K+S	25,6451	25,6597	$+5,28 \times 10^{-7}$	11	Voda iz bare
12K+S	24,3314	24,3484	$+6,46 \times 10^{-7}$	13	Voda iz bare
13K+S	27,5323	27,5688	$+1,23 \times 10^{-6}$	16	Tekućica
14K+S	26,0195	26,0369	$+6,20 \times 10^{-7}$	12	Tekućica
15K+S	25,5067	25,4888	$-6,47 \times 10^{-7}$	7	Destilirana voda
16K+S	26,3033	26,2808	$-7,97 \times 10^{-7}$	6	Destilirana voda

Najviše mase kod Križnih zavarenih spojeva (K) izgubio je uzorak 6K, dok je uzorak 9K dobio najviše mase. Zanimljiv je podatak da kao i kod Savijenih dijelova, Križni zavareni spojevi općenito imaju najveću prosječnu brzinu korozije u crnoj i bijeloj zemlji te destiliranoj vodi. Kao i kod Savijenih dijelova, najmanje prosječne brzine korozije općenito se očituju u morskoj vodi, vodi iz bare i tekućici. Uzrok povećanja mase na uzorku 9K najvjerojatnije je kristalizacija soli na površini žice koja nije u potpunosti očišćena u prethodnom koraku.

Najviše mase kod Križnih zavarenih spojeva + savijeni dio (K+S) izgubio je uzorak 5K+S, dok je uzorak 13K+S dobio najviše mase. Kao i kod prošlih uzoraka žice, Križni zavareni spojevi + savijeni dijelovi općenito imaju najveću prosječnu brzinu korozije u crnoj, bijeloj i crvenoj zemlji te destiliranoj vodi. Kao i kod prošlih uzoraka, najmanje prosječne brzine korozije općenito se očituju u morskoj vodi, vodi iz bare i tekućici.

Kako bi se mogla ocijeniti korozivnost medija ispitivanja na uzorke žice, računao se prosjek rangova PBK za pojedini medij (Tablica 8.10. i Tablica 8.11.) i zatim su se ti prosjeci stavljali u rang listu kao ocjene korozivnosti medija na uzorke žice gabiona. Za crvenu zemlju izračun prosjeka ranga PBK bio bi sljedeći:

$$\text{Prosječni rang PBK crvene zemlje} = \frac{6 + 12 + 8 + 7 + 10 + 5}{6} = 8 \quad (8.8)$$

Tablica 8.12. prikazuje ocjene korozivnosti medija na uzorke žice gabiona.

Tablica 8.12. Ocjena korozivnosti medija na uzorke žice gabiona

Uzorak broj	Mediji	Prosječni rang PBK	Ocjena korozivnosti medija
1 i 2	Crvena zemlja	8	4
3 i 4	Crna zemlja	3,67	2
5 i 6	Bijela zemlja	2,33	1
7 i 8	Siva zemlja	8,5	5
9 i 10	Morska voda	12,83	6
11 i 12	Voda iz bare	13,17	7
13 i 14	Tekućica	14,17	8
15 i 16	Destilirana voda	5	3

### 8.5. Diskusija rezultata

Pregledom fotografija ustanovljava se da je većina uzoraka prikazivala neku korozivnu aktivnost na površinama žice. Korozija se na nekim uzorcima do kraja eksperimenta nije vidjela, a na ostalim se smanjivala s vremenom zbog stvaranja zaštitnih slojeva – iznimka uzorci u destiliranoj vodi. PBK je za sve uzorke vrlo mala i zanemariva, što čini ove konstrukcije postojanim i upotrebljivim za dug životni vijek. Analizom masa i prosječnih brzina korozije uzoraka žice utvrdila se povezanosti korozivnosti medija za sve vrste uzoraka. Bijela zemlja općenito prikazuje najveće gubitke mase, dok tekućica najveća povećanja mase. Svi uzorci u vodi kao mediju ispitivanja prikazuju povećanje mase osim uzorka 10K. Ocjenjivanjem korozivnosti medija daje se sažetak računskih rezultata eksperimenta. Funkcijom rangiranja bojama prepoznaje se određeni stupanj korelacije i mogućnost grupiranja između korozivnih medija.

Prilikom pregleda u toku eksperimenta i vizualne analize površina uzoraka predviđalo se da će uzorci u destiliranoj vodi imati najveću PBK. Uzorci 15S, 16S, 15K, 16K, 15K+S i 16K+S tijekom eksperimenta vizualno su prikazivali najveću vizualnu korozivnu aktivnost i precipitaciju određenih tvari na svojoj površini. Zaključuje se da je uzorak 6K imao najveću PBK od svih uzoraka. Slika 8.67. prikazuje vizualnu usporedbu uzoraka 6K i 15K. Uzorak 6K ima veću PBK od uzorka 15K, no naizgled ne prikazuje nikakve znakove korozije, tj. crvenkasto-smeđe hrđe. Istovremeno, uzorak 15K prikazuje očite znakove korozije.



Slika 8.67. Usporedba uzoraka 6K i 15K na kraju eksperimenta

Tijekom čišćenja i sušenja uzorka 6K primijetilo se da je površina hrapavija nego prilikom postavljanja uzorka u čašu. To znači da je zaštitna prevlaka žice nekim mehanizmom reagirala s bijelom zemljom, što je možda uzrokovalo njeno razaranje i smanjenje mase. U zemlji treba posebno obratiti pažnju na biološku koroziju, tj. biološke faktore poput mikro i makro organizama, za što bi trebala detaljna fizička i kemijska ispitivanja zemlje. U ovom eksperimentu to nije istraženo a može biti uzrok korozije.

Eksperiment je moguće poboljšati na više načina kako bi se dobili točniji rezultati. Prvo poboljšanje bilo bi korištenje ultrazvučnog čistača koji bi prije i poslije eksperimenta temeljito odstranio sve nečistoće s površine uzoraka žice, na taj bi se način izbjegao problem povećanja mase uzoraka na kraju eksperimenta. Drugo poboljšanje bila bi automatska aeracija i nadolijevanje tekućina u čaše, što bi simuliralo stvarne uvjete okoline konstrukcije gabiona. Zadnje uočeno poboljšanje bilo bi zaštićivanje rezanih krajeva uzoraka žice Zinga premazom ili cink sprejom, kako bi i na tom mjestu žica bila katodno zaštićena, iako nije primijećena intenzivna korozija.

## 9. ZAKLJUČAK

U teorijskom dijelu rada utvrđeno je kako je korozija metala nezaobilazan dio svakog tehničkog sustava poput čeličnih konstrukcija mostova, dijelova kamiona i ostalih metalnih proizvoda. Posljedice koje korozija može uzorkovati nadilaze sve troškove upravljanja korozijom pa tako danas upravljanje korozijom postaje dio svakog održavanja tehničkog sustava i suvremenog proizvoda. Poznavanjem elektrokemijskih mehanizama i oblika korozije daje se mogućnost lakšeg dijagnosticiranja uzorka.

Utvrđeno je da su glavni načini upravljanja korozijom metode zaštite od korozije. Istraživanja o ponašanju i brzini korozije proizvoda simuliraju stvarne uvjete korodiranja proizvoda čime pomažu pri odabiru odgovarajuće metode zaštite od korozije. Poznavanjem metoda zaštita od korozije omogućuje ekonomičniju i efektivniju zaštitu proizvoda, tj. duži vijek trajanja. Prepoznaju se mehanizmi zaštite metalnih prevlaka cinka i organskih premaza te njihove kvalitete što ih danas čini najkorištenijim metodama zaštite od korozije.

Istraživanjem o gabionima utvrđena je njihova fleksibilnost, jednostavnost, održivost i niz drugih prednosti u različitim primjenama gabiona, što pruža građevinskim tvrtkama rasterećenje u organizacijskom i troškovnom pogledu. Standardizacija konstrukcija gabiona ubrzala bi primjenu gabiona što bi uzrokovalo smanjenje cijene.

Rezultati eksperimenta otkrivaju da tehnološki proces izrade gabiona, koji se sastoji od rezanja pocinčane žice, elektrootpornog zavarivanja žice pri izradi mreža, savijanja u oblik slova U, punjenja i vibriranja kamena te montaže, utječe na korozijsku postojanost pocinčane čelične konstrukcije gabiona. Korozijski slaba područja savijanja i elektrootpornog zavarivanja prikazuju korozijsku aktivnost, ali je ona po svojem intenzitetu zanemariva i vremenom se smanjuje zbog stvaranja zaštitnih slojeva. Na temelju rezultata eksperimenta zaključuje se da pocinčana čelična konstrukcija gabiona svojim korozijskim ponašanjem u slabim točkama savijanja i elektrootpornog zavarivanja osigurava dug vijek trajanja konstrukcije i sigurnu okolinu.



**POPIS LITERATURE**

- [1] Cathwell: „What is Corrosion?“, s Interneta, <https://cathwell.com/what-is-corrosion>, 15.07.2021.
- [2] M. G. Fontana: „Corrosion Engineering“, Singapore, McGraw-Hill, 1987.
- [3] ISO 8044:2020: „Corrosion of metals and alloys — Vocabulary“, 2020.
- [4] R. W. Revie, H. H. Uhlig: „Corrosion and Corrosion Control - An Introduction to Corrosion“, Hoboken, New Jersey, SAD, John Wiley & Sons, 2008.
- [5] Z. Gulišija i Č. Lačnjevac, Korozija i zaštita materijala, Beograd, Hadar, 2012.
- [6] I. Esih i Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I., Zagreb, Školska knjiga, 1990.
- [7] School of Materials Science and Engineering, „Dry & Wet Corrosion“, s Interneta, [https://www.materials.unsw.edu.au/sites/default/files/styles/massive/public/images/Metallic-Corrosion\\_0.jpg?itok=618Ey5kb](https://www.materials.unsw.edu.au/sites/default/files/styles/massive/public/images/Metallic-Corrosion_0.jpg?itok=618Ey5kb), 15.07.2021.
- [8] G. Cukor: „Nekonvencionalni postupci obrade odvajanjem čestica“, Rijeka, Tehnički fakultet Rijeka, 2011.
- [9] SSAB: „COR-TEN® Steel - A Natural Beauty“, s Interneta, <https://www.ssab.com/brands-and-products/cor-ten>, 15.07.2021.
- [10] G. H. Koch i dr.: „IMPACT (International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study)“, Houston, NACE International, 2016.
- [11] obrt Istra-Tim: „*Arhiva obrta Istra-Tim*“, Borut, 2021..
- [12] Idvia: „REASONS FOR THE COLLAPSE OF A BRIDGE: MORANDI BRIDGE“, s Interneta, <https://www.idvia.es/en/reasons-for-the-collapse-of-a-bridge-morandi-bridge>, 15.07.2021
- [13] u/WiseCynic, s Interneta, <https://external-preview.redd.it/gpKYR8Q7qgFpjpjjoQZXeil49RiaoEwVcR9MHan5r-E.jpg?width=960&crop=smart&auto=webp&s=553fc05f70d820095810ba07575eb7536f13ee7a>, 15.07.2021.
- [14] S. S. Hanza: „Zaštita materijala - materijali s predavanja“, Rijeka, Tehnički fakultet Rijeka, 2020.
- [15] S. M. Mahdi: „CLASSIFICATION OF CORROSION“, Mustansiriya University: 2017., s Interneta, [https://uomustansiriyah.edu.iq/media/lectures/5/5\\_2017\\_02\\_16!10\\_07\\_16\\_PM.pdf](https://uomustansiriyah.edu.iq/media/lectures/5/5_2017_02_16!10_07_16_PM.pdf), 15.07.2021.
- [16] P. R. Roberge: “Handbook of Corrosion Engineering”, Martinsburg, McGraw-Hill, 1999.



- [32] R. B. A. Nor Asma, P. A. Yuli i C. I. Mokhtar: „Study on the Effect of Surface Finish on Corrosion of Carbon Steel in CO<sub>2</sub> Environment“, Journal of Applied Sciences, svez. 11, br. 11, pp. 2053-2057, 2011.
- [33] Corrosionpedia, Mehdi Yari: „Corrosion Assessment: 8 Corrosion Tests That Help Engineers Mitigate Corrosion“, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/corrosion-assessment-8-corrosion-tests-that-help-engineers-mitigate-corrosion/2/1389>, 20.08.2021.
- [34] H&C WEIGHING SYSTEMS: „Mettler Toledo® - JP703C - Carat Scale“, s Interneta, <https://www.affordablescales.com/mettler-toledo/jp-c/jp703c.asp#>, 20.08.2021.
- [35] ASTM G31-21: „Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals“, 2021.
- [36] CORRTTEST: „Single channel potentiostat galvanostat model CS310“, s Interneta, <https://www.corrttest.com.cn/plus/view.php?aid=675>, 20.08.2021.
- [37] M. S. Sanusi i dr.: „Electrochemical Corrosion Behaviours of AISI 304 Austenitic Stainless Steel in NaCl Solutions at Different pH“, AIP Conference Proceedings, studeni 2018.
- [38] K. O. Oparaodu i G. C. Okpokwasili: „Comparison of Percentage Weight Loss and Corrosion Rate Trends in Different Metal Coupons from two Soil Environments“, International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation, br. 5, pp. 243-249, 2014.
- [39] ZKWell: „Pipeline on-line ultrasonic thickness measurement system“, s Interneta, [zkwell.net/en/product/166.html](http://zkwell.net/en/product/166.html), 22.08.2021.
- [40] C. P. Dillon: „Forms of Corrosion: Recognition and Prevention“, South Creek Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1982.
- [41] DIYfail: „An example of galvanic corrosion, in this case a copper alloy fitting mated with a galvanized iron fitting“, s Interneta, <https://www.reddit.com/r/DIYfail>, 20.08.2021.
- [42] I. S. Hussaini: „Lab Experiment to Demonstrate Galvanic Corrosion“, s Interneta, <https://faculty.kfupm.edu.sa/me/hussaini/corrosion%20engineering/model-03.htm>, 20.08.2021.
- [43] T. N. Le: „Why Stainless steel rust / corrosion? – Part 2 – Crevice corrosion & Other corrosion?“, s Interneta, <https://shipbuildingknowledge.wordpress.com/2017/10/25/why-stainless-steel-rust-corrosion-part-2-other-corrosion>, 20.08.2021.
- [44] A. H. Tuthill i R. E. Avery: „Heat Tints on Stainless Steel Can Cause Corrosion Problems“, Materials Performance, br. 14050, pp. 1-2, 1999.

- [45] M. R. Gómez i S. G. Laufgang: „Corrosión intergranular en aceros austeníticos“, s Interneta, <https://www.sacome.com/evitar-corrosion-intergranular>, 20.08.2021.
- [46] Corrosion Clinic: „Intergranular Corrosion: Knife-Line Attack (KLA)“, s Interneta, [https://www.corrosionclinic.com/types\\_of\\_corrosion/weld\\_decay\\_knife\\_line\\_attack.htm](https://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/weld_decay_knife_line_attack.htm), 20.08.2021.
- [47] H. C. Laboratory: „Photos of Corrosion“, s Interneta, <http://hawaiiicorrosionlab.org/photos/photos.html>, 20.08.2021.
- [48] S. D. Antonio: „Know your Underwater Alloys“, s Interneta, <https://stevedmarineconsulting.com/know-your-underwater-alloys>, 20.08.2021.
- [49] P. Zhou i dr.: „An in situ kinetic study of brass dezincification and corrosion“, *Electrochimica Acta*, br. 229, pp. 141-154, 2017.
- [50] E. E. T., E. L. Sawy, M. R. El-Hebeary i I. El Mallawi: „Effect of manganese, silicon and chromium additions on microstructure and wear characteristics of grey cast iron for sugar industries applications“, *Wear*, br. 390–391, pp. 113-124, 2017.
- [51] Nitty-Gritty: „Corrosion – Erosion“, s Interneta, <https://www.nitty-gritty.it/en/corrosion-erosion>, 22.08.2021.
- [52] Corrosion Clinic: „Impingement Corrosion“, s Interneta, [https://www.corrosionclinic.com/types\\_of\\_corrosion/What-is-impingement-corrosion.htm](https://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/What-is-impingement-corrosion.htm), 22.08.2021.
- [53] R. P. International: „Pump Cavitation What Happens and What Causes It?“, s Interneta, <https://fluidhandlingpro.com/pump-cavitation-what-happens-and-what-causes-it>, 22.08.2021.
- [54] NSK Europe: „Fretting“, s Interneta, <https://www.nskeurope.com/en/bearings/services/troubleshooting/damage-by-type/fretting.html>, 21.08.2021.
- [55] Corrosionpedia: „Stress Corrosion Cracking (SCC)“, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/definition/1036/stress-corrosion-cracking-scc>, 22.08.2021.
- [56] US Corrosion Services: „Accelerated Stress Corrosion Cracking Testing“, s Interneta, <https://uscorrosion.com/index.php/accelerated-stress-corrosion-cracking-testing>, 20.08.2021.
- [57] Lbrumf2: „Failed 1.5“ 17-4 PH stainless steel pump shafts in salt water service“, s Interneta, <https://www.shutterstock.com/da/image-photo/failed-15-174-ph-stainless-steel-1435756370>, 20.08.2021.
- [58] R. G. Edyvean i H. A. Videla: „Biological Corrosion“, *Interdisciplinary Science Reviews*, 1991.

- [59] Unified Alloys: „How Tiny Bacteria can Create Big Problems: Microbial Corrosion Explained“, s Interneta, <https://www.unifiedalloys.com/blog/microbial-corrosion>, 22.08.2021.
- [60] G. Parker: „Formal PCM Training Program - The ABC to XYZ of PCM“, s Interneta, <https://slidetodoc.com/formal-pcm-training-program-the-abc-to-xyz>, 20.08.2021.
- [61] Neonickel: „Neonickel Guide to Corrosion: What is Metal Corrosion & How Do You Prevent It?“, s Interneta, <https://www.neonickel.com/neonickel-news/using-metal-alloys-to-prevent-corrosion-2>, 25.08.2021.
- [62] C. Yu: „Water Treatment Technology Guide - Application of Industrial Boiler Water Treatment Technology“, s Interneta, <https://www.linkedin.com/pulse/water-treatment-technology-guide-application-boiler-connie>, 23.08.2021.
- [63] M. L. McFarland, T. L. Provin i D. E. Boellstorff: „Drinking Water Problems: Corrosion“, s Interneta, <https://agriflifeextension.tamu.edu/library/water/drinking-water-problems-corrosion>, 24.08.2021.
- [64] University of Babylon: „CORROSION CONTROL BY DESIGN“, s Interneta, [http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication\\_12\\_18403\\_228.pdf](http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_12_18403_228.pdf), 24.08.2021.
- [65] T. Bell: „Corrosion Prevention for Metals“, s Interneta, <https://www.thoughtco.com/corrosion-prevention-2340000>, 22.08.2021.
- [66] Aquaphor: „Uložak s kristalima polifosfata HA 10 SX-TS“, s Interneta, <https://www.aquaphor.com.hr/shop/filteri-za-vodu/ulozak-s-kristalima-polifosfata-ha-10-sx-ts>, 23.08.2021.
- [67] Zerust: „Vapor Corrosion Inhibitor Technology“, s Interneta, <https://www.zerust.com/leaders-in-vci/vapor-corrosion-inhibitor>, 23.08.2021.
- [68] Australian Inhibitor: „VAPOUR CORROSION INHIBITOR“, s Interneta, <https://www.australianinhibitor.com.au/vci-corrosion-inhibitor>, 24.08.2021.
- [69] Vector Corrosion Technologies: „Cathodic Protection & Concrete Corrosion Prevention“, s Interneta, <https://www.vector-corrosion.com/blog/cathodic-protection-concrete-corrosion-prevention>, 25.08.2021.
- [70] Monkeygsun06472, s Interneta, [https://www.reddit.com/r/interestingasfuck/comments/j8nc6c/a\\_ships\\_hull\\_is\\_studded\\_with\\_metal\\_bars](https://www.reddit.com/r/interestingasfuck/comments/j8nc6c/a_ships_hull_is_studded_with_metal_bars), 25.08.2021.
- [71] EasyPower: „Cathodic Protection“, s Interneta, <https://www.easypower.com/resources/article/cathodic-protection>, 25.08.2021.

- [72] H. Chagas: „Anodic Protection Systems: Corrosion Protection for Sulfuric Acid tanks“, s Interneta, <http://h2so4.com.br/downloads/COBRAS-2013/COBRAS-2013-CLARKKOC-H-APSforSulfuricAcidStorageTanks.pdf>, 25.08.2021.
- [73] Corrosionpedia: „Surface Preparation“, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/definition/1054/surface-preparation-corrosion>, 25.08.2021.
- [74] Corrosionpedia: „J. Debbrecht - Electroplating“, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/introduction-to-electroplating-interview-with-jane-debbrecht/2/1736>, 23.09.2020.
- [75] V. Ryan: „Resistant Materials“, s Interneta, [https://technologystudent.com/joints\\_flsh/metal8.html](https://technologystudent.com/joints_flsh/metal8.html), 25.08.2021.
- [76] Galvanisation Quebec: „Galvanizing process“, s Interneta, <https://www.galvanisationquebec.com/eg/galvanizing-process.php>, 25.08.2021.
- [77] Corrosion Doctors: „Galvanizing“, s Interneta, <https://corrosion-doctors.org/Definitions/Galvanizing.htm>, 25.08.2021.
- [78] Galfan Technology Centre: „Galfan“, s Interneta, <http://galfan.com/home.html>, 27.08.2021.
- [79] ArcelorMittal: „Steels with zinc-aluminium-magnesium coating Magnelis®“, s Interneta, [https://industry.arcelormittal.com/products-solutions/productdocumentcentre?id\\_product=138](https://industry.arcelormittal.com/products-solutions/productdocumentcentre?id_product=138), 26.08.2021.
- [80] Manufacturingguide.com: „Flame spraying“, s Interneta, <https://www.manufacturingguide.com/en/flame-spraying>, 25.08.2021.
- [81] Dalco: „TSA Corrosion Protection System“, s Interneta, <https://dalco.ca/thermal-sprayed-aluminum-metalizing>, 25.08.2021.
- [82] S. C. Hall: „Corrosion Protection Provided by Mortar Lining in Large Diameter Water Pipelines After Many Years of Service“, Pipelines, pp. 100-112, 2013.
- [83] Mannesmann Line Pipe: „Cement mortar lining“, s Interneta, <https://www.mannesmann-linepipe.com/en/processes/cm-lining.html>, 25.08.2021.
- [84] Corrosionpedia: „Enamel“, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/definition/456/enamel>, 25.08.2021.
- [85] R. Weir: „How to Refinish a Cast Iron Tub“, s Interneta, <https://www.thisoldhouse.com/bathrooms/21015122/refinish-your-cast-iron-tub>, 25.08.2021.
- [86] Corrosionpedia: „Organic Coating“, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/definition/5743/organic-coating>, 26.08.2021.

- [87] Normaali: „Industrial coating“, s Interneta, <https://www.nor-maali.fi/en/product/norecoat-fd-primer>, 26.08.2021.
- [88] C. Verbrugghe i D. Topalov: „ZINGAMETALL“, s Interneta, [http://www.greengrey.qa/uploads/downloads/4.-Zinga\\_1\\_.pdf](http://www.greengrey.qa/uploads/downloads/4.-Zinga_1_.pdf), 26.08.2021.
- [89] Corrosionpedia: „Bituminous Coating“, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/definition/1283/bituminous-coating>, 26.08.2021.
- [90] Universal Corrosion Coatings: „Pipeline coating: is poor application costing you?“, s Interneta, <https://www.unicc.com.au/pipeline-coating-is-poor-application-costing-you>, 26.08.2021.
- [91] Gabion Baskets: „Gabions Through Ages“, s Interneta, <https://www.gabionbaskets.co.za/gabions-through-the-ages>, 27.08.2021.
- [92] OpusGEO d.o.o.: „ISTARSKI IPSILON A8“, s Interneta, <https://opusgeo.hr/hr/novost/istarski-ipsilon-a8-23>, 26.08.2021.
- [93] D. Marušić: „Radovi na istočnom kraku Istarskog ipsilona“, s Interneta, <https://lokalni.vecernji.hr/zupanije/radovi-na-istocnom-kraku-istarskog-ipsilona-19544>, 27.08.2021.
- [94] Anping County Zhuoda Hardware Mesh Co., Ltd.: „Superior Galvanized Gabion Basket From China for River Bank Protection“, s Interneta, <https://gabion.en.made-in-china.com/product/ZCpxIzDlfMWs/China-Superior-Galvanized-Gabion-Basket-From-China-for-River-Bank-Protection.html>, 27.08.2021.
- [95] ICC consulting d.o.o., s Interneta, <https://www.facebook.com/iccconsultingstoneoutdoor/photos/134057328418895>, 27.08.2021.
- [96] Garden decor galore: „DIY Gabions“, s Interneta, <https://hr.gardendecorgalore.com/6849936-diy-gabions>, 27.08.2021.
- [97] Anping Shengsen metal wire mesh products: „Welded wire mesh gabions“, s Interneta, <https://www.apshengsen.com/galvanized-gabion-mesh/57559824.html>, 27.08.2021.
- [98] SETP: „STONEBOX“, s Interneta, <https://www.setp.fr/stonebox>, 27.08.2021.
- [99] Schnell S.p.a.: „WIRE STRAIGHTENING AND CUTTING MACHINE“, s Interneta, <https://www.schnellgroup.com/en/Products/Wire-straightening-and-cutting-machine-Reta-13-SUPER>, 28.08.2021.
- [100] WORKSHOP INSIDER: „Insider’s Guide To Electric Resistance Welding (ERW)“, s Interneta, <https://workshopinsider.com/insiders-guide-to-electric-resistance-welding-erw>, 28.08.2021.

- [101] Schnell S.p.a.: „MESH WELDING“, s Interneta, <https://www.schnellgroup.com/en/Products/mesh-welding-machines>, 28.08.2021.
- [102] N. Scotchmer: „The Other Resistance Process: Cross Wire Welding“, WELDING JOURNAL, pp. 36-39, 12 2007.
- [103] Rotocoat: „Lifetime expectancy for zinc coatings“, s Interneta, <https://rotocoat.com/hot-dip-galvanising/technical-information/lifetime-expectancy-for-zinc-coatings>, 29 08 2021.
- [104] N. Lončar: „Geomorfologija Istre“, s Interneta, <http://istra.lzmk.hr/clanak.aspx?id=957>, 29.08.2021.
- [105] Razvojna agencija Brtonigla i dr.: „PROJEKT „ČETIRI ZEMLJE““, s Interneta, <https://www.rabrtonigla.hr/hr/projekt-cetiri-zemlje>, 30.08.2021.
- [106] Camlab: „Parafilm“, s Interneta, <https://camlab.info/parafilm-frequently-asked-questions>, 30.08.2021.
- [107] Corrosionpedia, K. Nanan: „Does zinc rust?“, s Interneta, <https://www.corrosionpedia.com/does-zinc-rust/7/7030>, 02.09.2021.
- [108] Metal Supermarkets: „WHAT IS WHITE RUST?“, s Interneta, <https://www.metalsupermarkets.com/what-is-white-rust>, 30.08.2021.



## POPIS OZNAKA I SKRAĆENICA

- AISI - eng. *American Iron and Steel Institute*
- ASTM - eng. *American Society for Testing and Materials*
- eng. - engleski
- hrv. - hrvatski
- HV - tvrdoća po Vickersu
- ISO - eng. *International Organization for Standardization*
- OCP - eng. *Open Circuit Potential*
- PBK - prosječna brzina korozije
- pH - eng. *potential of Hydrogen*, označava koncentraciju iona vodika u otopini
- SCC - eng. *Stress-corrosion cracking*
- SCE - eng. *Saturated Calomel Electrode*, zasićena kalomel elektroda.
- SHE - eng. *Standard Hydrogen Electrode*, standardna vodikova elektroda.
- VCI - eng. *Volatile Corrosion Inhibitor*
- ZUT - zona utjecaja topline

**POPIS TABLICA**

Tablica 2.1. Globalni troškovi korozije po regijama i sektorima.....	5
Tablica 3.1. PB omjeri odabranih metala.....	16
Tablica 4.1. Galvanski niz standardnih elektrodnih potencijala metala.....	24
Tablica 4.2. Brzine korodiranja za prvu godinu izlaganja različitih metala atmosferama.....	26
Tablica 4.3. Mjerne jedinice za izražavanje brzine korozije.....	42
Tablica 5.1. Galvanski niz metala i legura u morskoj vodi.....	50
Tablica 8.1. Mediji za ispitivanje uzoraka .....	106
Tablica 8.2. Duljine žice uzoraka.....	116
Tablica 8.3. Površine žice uzoraka.....	117
Tablica 8.4. Početne mase uzoraka $m_1$ .....	119
Tablica 8.5. Broj uzorka i pripadajući medij ispitivanja.....	120
Tablica 8.6. Izmjerene pH-vrijednosti pH mjerачem Hanna® Checker® Plus .....	127
Tablica 8.7. Izmjerene pH-vrijednosti reagens tabletama PHENOLRED.....	128
Tablica 8.8. Mase uzoraka sa i bez korozivskih produkata Savijenog dijela.....	145
Tablica 8.9. Mase uzoraka K i K+S sa i bez korozivskih produkata .....	146
Tablica 8.10. PBK Savijenog dijela .....	147
Tablica 8.11. PBK uzoraka K i K+S .....	148
Tablica 8.12. Ocjena korozivnosti medija na uzorke žice gabiona.....	149

**POPIS SLIKA**

Slika 2.1. Korozija čelika kao ekstraktivna metalurgija u suprotnom smjeru.....	2
Slika 2.2. Korozija spoja dviju PEHD (alkaten) cijevi.....	3
Slika 2.3. COR-TEN® čelik na kući u Amsterdamu .....	4
Slika 2.4. Korodirani dijelovi stranice dostavnog vozila .....	7
Slika 2.5. Rušenje vijadukta Polcevera (poznat i kao most Morandi u Genovi).....	8
Slika 3.1. Shematska ilustracija elektrokemijskog procesa tijekom oksidacije kisikom .....	10
Slika 3.2. Površina metala izložena korozivnoj okolini .....	11
Slika 3.3. Izdvajanje elektrona iz vanjske ljuske atoma metala .....	11
Slika 3.4. Izdvajanje elektrona iz vanjske ljuske atoma metala .....	11
Slika 3.5. Pretvaranje molekula kisika u oksidne anione .....	12
Slika 3.6. Formiranje spoja metalnog oksida .....	12
Slika 3.7. Smjer spontane reakcije i promjena slobodne energija $\Delta G$ .....	14
Slika 3.8. Tri osnovna kinetička zakona za rast oksidnog sloja.....	16
Slika 4.1. Korozija uz prisustvo elektrolita .....	19
Slika 4.2. Sučelje između čelika i vode.....	19
Slika 4.3. Anodna i katodna reakcija željeza u vodi s otopljenim kisikom - 1 .....	20
Slika 4.4. Anodna i katodna reakcija željeza u vodi s otopljenim kisikom - 2 .....	22
Slika 4.5. Galvanski članak cinka i standardne vodikove elektrode (platina).....	23
Slika 4.6. Pourbaix-ov dijagram za čisto željezo .....	25
Slika 4.7. Korozija konstrukcije lansirne stanice Torpedo u morskoj atmosferi .....	27
Slika 4.8. Održavanje armirano-betonskih elemenata mosta Maslenica.....	27
Slika 4.9. Korozija postrojenja u industrijskoj atmosferi.....	28
Slika 4.10. Korozija automobila u gradskoj atmosferi.....	28
Slika 4.11. Korozija traktora u ruralnoj atmosferi.....	29
Slika 4.12 Brzina korozije ugljičnog čelika u morskoj vodi za karakteristične zone .....	30
Slika 4.13. Korodirani čelični stupovi mola u morskoj vodi .....	31
Slika 4.14. Biološko obrastanje na cijevima u moru.....	32
Slika 4.15. Biološko obrastanje u cijevnim sustavima broda.....	33
Slika 4.16. Bakrena i aluminijska anoda za sprječavanje biološkog obrastanja .....	33
Slika 4.17. Korozija unutrašnjosti plinskog bojlera .....	34
Slika 4.18. Korodirana vodovodna cijev od lijevanog željeza.....	35
Slika 4.19. Geološki slojevi tla – utjecaj sastava i teksture.....	36
Slika 4.20. Unutrašnji čimbenici - nepravilnosti.....	37

Slika 4.21. Precizna laboratorijska vaga Mettler Toledo NewClassic MF JP703C .....	41
Slika 4.22. Potenciostat .....	43
Slika 4.23. Potencijal otvorenog kruga nehrđajućeg čelika AISI 304.....	44
Slika 4.24. Tafelova krivlja .....	45
Slika 4.25. Korozijski kuponi različitih materijala u korozivnim okolinama .....	46
Slika 4.26. Mrežno ultrazvučno ispitivanje korozije na koljenu cjevovoda .....	46
Slika 5.1. Identifikacija vrsta korozije.....	48
Slika 5.2. Opća korozija pocinčanih limova na krovovima .....	49
Slika 5.3. Usporedba neravnomjerne i ravnomjerne korozije .....	49
Slika 5.4. Galvanska korozija pocinčane čelične cijevi .....	51
Slika 5.5. Galvanska korozija vijka i matice .....	52
Slika 5.6. Korozija u procijepu.....	53
Slika 5.7. Korozija prirubnica s brtvom .....	54
Slika 5.8. Korozija otvora za rashladnu tekućinu u bloku motora .....	54
Slika 5.9. Oblici rupičaste korozije .....	55
Slika 5.10. Rupičasta korozija.....	56
Slika 5.11. Rupičasta korozija na brodu.....	56
Slika 5.12. Rupičasta korozija nehrđajućeg čelika AISI 304L prilikom zavarivanja .....	57
Slika 5.13. Udio kroma uz granice kristalnih zrna metala .....	58
Slika 5.14. Interkristalna korozija nehrđajućeg čelika .....	58
Slika 5.15. Eksfolijacija aluminija na zrakoplovu.....	59
Slika 5.16. Mjedeno koljeno u morskoj vodi .....	60
Slika 5.17. Razlika u decinkaciji dviju legura mjedi.....	61
Slika 5.18. Grafitizacija sivog lijeva .....	61
Slika 5.19. Erozijska korozija bakrene cijevi .....	62
Slika 5.20. Udarne korozije.....	63
Slika 5.21. Kavitacijska korozija rotora pumpe .....	63
Slika 5.22. Tarna korozija unutarnjeg prstena jednorednog kugličnog ležaja .....	64
Slika 5.23. Interkristalna i transkristalna napetosna korozija.....	65
Slika 5.24. Tri faktora koja utječu na napetosnu koroziju (SCC) .....	65
Slika 5.25. Oštećenje napetosnom korozijom pored zavara.....	66
Slika 5.26. Lom vratila uzrokovan korozijskim zamorom.....	67
Slika 5.27. Biološka korozija nehrđajućeg čelika .....	68
Slika 5.28. Putanja lutajućih struja.....	69
Slika 5.29. Tipičan primjer korozije lutajućih struja.....	69

Slika 6.1. Principi konstruiranja odvodnje spremnika .....	75
Slika 6.2. Dobre i loše konstrukcije u odvodnji elektrolita.....	75
Slika 6.3. Utjecaj radijusa zavoja cijevi na koroziju .....	76
Slika 6.4. Bravarska obrada lica zavara .....	76
Slika 6.5. Mehanizam oslobađanja VCI molekula s papira ili nekog drugog medija .....	78
Slika 6.6. Zaštita žice za zavarivanje pomoći VCI molekula u foliji.....	79
Slika 6.7. Katodna zaštita čelične armature u armiranom betonu cinkovim polugama .....	80
Slika 6.8. Katodna zaštita trupa, krmila i elise broda.....	80
Slika 6.9. Katodna zaštita vanjskim izvorima istosmjerne struje.....	81
Slika 6.10. Koncept anodne zaštite spremnika sumporne kiseline .....	82
Slika 6.11. Pobakrivanje metalnog proizvoda.....	84
Slika 6.12. Proizvodi zaštićeni galvaniziranjem .....	84
Slika 6.13. Koraci u procesu galvanizacije vrućim uranjanjem.....	85
Slika 6.14. Slojevi legura cinka i željeza na površini pocinčanog čelika.....	85
Slika 6.15. Magnelis® metalna prevlaka .....	86
Slika 6.16. Pocinčane odbojne i zaštite ograde te pristupni limovi na SOS proširenju .....	87
Slika 6.17. Vruće prskanje plamenom.....	87
Slika 6.18. Vruće prskanje aluminija na cjevovod.....	88
Slika 6.19. Brunirani vijci i matice .....	89
Slika 6.20. Postavljanje betonske prevlake na unutarnju stranu cjevovoda.....	89
Slika 6.21. Restauracija kade od lijevanog željeza emajliranjem .....	90
Slika 6.22. Zaštita paleta za skladištenje specijalnih vijaka antikorozivnim premazima.....	91
Slika 6.23. Princip zaštite Zinga premaza .....	91
Slika 6.24. Bitumenizacija zavarenog spoja plinovoda.....	92
Slika 7.1. Utvrda za bataljone od pletene košare od trske ispunjene kamenjem.....	93
Slika 7.2. Potporni zid od gabiona s pletenom čeličnom mrežom – Istarski ipsilon – Ivoli .....	94
Slika 7.3. Potporni zid od gabiona s pletenom čeličnom mrežom – Istarski ipsilon – Mrzlići.....	94
Slika 7.4. Odvodni kanali stabilizirani pomoću gabiona.....	95
Slika 7.5. Ograda u kombinaciji gabiona i lima od COR-TEN® čelika .....	95
Slika 7.6. Višestruko pletena mreža gabiona .....	96
Slika 7.7. Više komada sklopljenih konstrukcija gabiona na jednoj paleti.....	97
Slika 7.8. Robusna konstrukcija gabiona od elektrootporno zavarivane i savijane mreže .....	97
Slika 7.9. Dio gabiona oblika slova U.....	98
Slika 7.10. Gabion od elektrootporno zavarivane i savijane mreže sa sajlama za podizanje .....	98
Slika 7.11. Stroj za ravnanje žice u kolutu.....	99

Slika 7.12. Tri glavne faze samozacjeljivanja Magnelis® metalne prevlake .....	99
Slika 7.13. Elektrootporno zavarivanje čelične mreže .....	100
Slika 7.14. Utjecaj struje elektrootpornog zavarivanja na prodiranje i ZUT .....	100
Slika 7.15. Gotove mreže za savijanje .....	101
Slika 7.16. Savijanje čelične mreže pod 90° .....	101
Slika 7.17. Stroj za savijanje čeličnih mreža.....	102
Slika 7.18. Punjenje i vibriranje kamena u gabion na vibratoru .....	102
Slika 7.19. Podizanje i transport gotovog gabiona iz kalupa vibratora.....	103
Slika 8.1. Škare za armaturu.....	104
Slika 8.2. Savijeni dio .....	105
Slika 8.3. Križni zavareni spoj .....	105
Slika 8.4. Križni zavareni spoj + savijeni dio .....	105
Slika 8.5. Prikupljena zemlja za eksperiment.....	106
Slika 8.6. Prikupljena voda za eksperiment .....	106
Slika 8.7. Tipovi tla u Istri.....	107
Slika 8.8. Četiri zemlje Istre.....	107
Slika 8.9. Crvena zemlja .....	108
Slika 8.10. Frakcije tla crvene zemlje .....	108
Slika 8.11. Crna zemlja .....	109
Slika 8.12. Frakcije tla crne zemlje .....	109
Slika 8.13. Bijela zemlja .....	110
Slika 8.14. Frakcije tla bijele zemlje .....	110
Slika 8.15. Siva zemlja.....	111
Slika 8.16. Frakcije tla sive zemlje.....	111
Slika 8.17. Čistoća voda za eksperiment.....	112
Slika 8.18. Prazne čaše.....	113
Slika 8.19. Označavanje uzoraka .....	114
Slika 8.20. Označavanje čaša .....	114
Slika 8.21. Mjerenje duljine žice uzorka 12K+S .....	116
Slika 8.22. Mjerenje početne mase uzorka žice i ručni unos u tablice.....	118
Slika 8.23. Mjerenje početne mase uzorka 15K+S .....	118
Slika 8.24. Posložene čaše u laboratoriju prije punjenja medijem.....	119
Slika 8.25. Postavljanje uzorka 3K+S u čašu.....	120
Slika 8.26. Pokrivanje uzorka 3K+S sa zemljom.....	121
Slika 8.27. Dodavanje destilirane vodu u uzorak 3K+S .....	121

Slika 8.28. Postavljanje uzorka 3K+S u čašu.....	122
Slika 8.29. Napunjene čaše.....	122
Slika 8.30. Napunjene čaše s gornje strane .....	123
Slika 8.31. Napunjene čaše prije stavljanja laboratorijskog filma Parafilm® .....	123
Slika 8.32. Parafilm® .....	124
Slika 8.33. Postavljeni Parafilm® na čašama.....	124
Slika 8.34. Pripremljene i posložene čaše u laboratoriju .....	125
Slika 8.35. Mjerači pH-vrijednosti .....	125
Slika 8.36. Pufer HI700007 – ph 7,01 .....	126
Slika 8.37. Priprema suspenzije zemlje u vodi i tekućine za mjerenje pH-vrijednosti .....	126
Slika 8.38. Mjerenje pH-vrijednosti vode pH mjerачem Hanna® Checker® Plus.....	127
Slika 8.39. Mjerenje pH-vrijednosti destilirane vode reagens tabletama PHENOLRED .....	128
Slika 8.40. Prvi pregled – 12K+S – slabi znakovi korozije na rubu žice.....	129
Slika 8.41. Prvi pregled – 16S - bijela korozija cinka na slabim točka žice .....	130
Slika 8.42. Prvi pregled – 15S – bijela korozija cinka .....	130
Slika 8.43. Drugi pregled – 15S – znakovi bijele korozije cinka na mjestu savijanja žice.....	131
Slika 8.44. Drugi pregled – 15K – veće količine bijele korozije .....	131
Slika 8.45. Drugi pregled – 9K – slabi znakove korozije pored zavarenog spoja.....	132
Slika 8.46. Drugi pregled – 12S – nema znakova korozije na mjestu savijanja .....	132
Slika 8.47. Treći pregled – 10K+S – znakovi kristalizacije morske soli na površini žice.....	133
Slika 8.48. Treći pregled – 16K – korozija na mjestu dodira žice i stijenke čaše.....	133
Slika 8.49. Četvrti pregled – 2K+S – skroman rast vegetacije na crvenici.....	134
Slika 8.50. Četvrti pregled – 15K – veće količine bijele precipitacije.....	134
Slika 8.51. Četvrti pregled – 16S – znakovi bijele korozije cinka na mjestu savijanja žice.....	135
Slika 8.52. Četvrti pregled – 15K+S – korozija zbog oštećenja brusnom pločom.....	135
Slika 8.53. Četvrti pregled – 10K+S – nastavak kristalizacije morske soli na površini žice.....	135
Slika 8.54. Završetak četvrtog pregleda i zamjena laboratorijskih filmova.....	136
Slika 8.55. Zatečene čaše na kraju eksperimenta .....	136
Slika 8.56. Čaše Savijenog dijela na kraju eksperimenta.....	137
Slika 8.57. Čaše Križnog zavarenog spoja na kraju eksperimenta.....	138
Slika 8.58. Čaše Križnog zavarenog spoja + savijeni dio na kraju eksperimenta.....	139
Slika 8.59. Uzorak 15K na kraju eksperimenta.....	140
Slika 8.60. Odstranjivanje laboratorijskog filma i pražnjenje vode iz čaše .....	140
Slika 8.61. Izvlačenje uzoraka žice i zbrinjavanje zemlje.....	141
Slika 8.62. Sušenje uzoraka žice Savijenog dijela .....	141

---

Slika 8.63. Savijeni dijelovi na kraju eksperimenta .....	142
Slika 8.64. Križni zavareni spojevi na kraju eksperimenta .....	143
Slika 8.65. Križni zavareni spojevi + savijeni dijelovi na kraju eksperimenta .....	144
Slika 8.66. Skidanje korozivnog produkta s uzoraka žice .....	145
Slika 8.67. Usporedba uzoraka 6K i 15K na kraju eksperimenta.....	150



## SAŽETAK

Gabioni su u posljednjem desetljeću sve prisutniji u području građevine i hobističkog uređenja okućnica. Gabioni od mreža debele žice savijenih u oblik slova U omogućuju punjenje i vibriranje kamena u tvornici te prijevoz na teren gdje se dizalicama slažu na pripadajuće mjesto. Područja savijanja i elektrootpornog zavarivanja na ovim gabionima mogu postati slabe točke konstrukcije gabiona u smislu otpornosti na koroziju. U svrhu analize korozijskog ponašanja slabih točaka na konstrukciji gabiona, provodi se gravimetrijsko ispitivanje uzoraka pocinčane čelične žice u različitim medijima - četiri zemlje i vode. Cilj eksperimenta je utvrditi može li pocinčana čelična konstrukcija gabiona u korozijskim slabim točkama prikazati korozijsko ponašanje koje osigurava dugotrajnost i sigurnost svih namjena gabiona. Rezultati eksperimenata otkrivaju da korozijski slaba područja savijanja i elektrootpornog zavarivanja prikazuju korozijsku aktivnost, ali je ona po svom intenzitetu zanemariva i vremenom se smanjuje zbog stvaranja zaštitnih slojeva. Na temelju rezultata eksperimenta zaključuje se da pocinčana čelična konstrukcija gabiona svojim korozijskim ponašanjem u slabim točkama savijanja i elektrootpornog zavarivanja osigurava dug vijek trajanja konstrukcije i sigurnu okolinu.

## KLJUČNE RIJEČI

Gabioni, korozija, katodna zaštita, pocinčana čelična žica i gravimetrijsko ispitivanje.

## **SUMMARY**

In the last decade, gabions have become more and more present in the field of construction and hobby landscaping. Gabions made of thick wire mesh bent in the shape of the letter U enable the filling and vibration of the stone in the factory and transport to the construction site, where the cranes stack them in their appropriate place. Areas of bending and electric resistance welding on these gabions can become weak points of the gabion construction in terms of corrosion resistance. To analyze the corrosion behavior of the weak points on the gabion construction, immersion testing of galvanized steel wire samples is introduced in different media - four soils and waters. The purpose of the experiment is to determine whether the galvanized steel construction of gabions, in its corrosion-weak points, shows the corrosion behavior that ensures the longevity and safety for all purposes of gabions. The results of the experiment reveal that the corrosion-weak areas of bending and electric resistance welding show some corrosion activity, but it is negligible in its intensity and decreases over time due to the formation of protective layers. The experiment results show that the galvanized steel construction of gabions, in its corrosion-weak points of bending and electric resistance welding, ensures a long service life of the construction and a safe environment.

## **KEYWORDS**

Gabions, corrosion, cathodic protection, galvanized wire corrosion and immersion testing.